

유기산을 이용한 주석 전기도금 Tin Electroplating From Organic Acid

장종관^a, 홍석표^a, 이강^a, 박광자^a, 염희택^b
^a(주) 화백엔지니어링 부설 기술연구소, ^b한국표면처리연구소

1. 서론

선진국에서는 환경유해 물질의 사용을 엄격하게 규제하고 있으며, EU지령에 의해 2006년 7월 부터는 전자부품에서 Pb의 사용을 전면 억제하고 있다. 이러한 이유로 인해 전자부품에 사용되는 Sn-Pb를 대체하기 위한 솔더 및 표면처리의 연구가 일본 및 선진국의 위주로 빠르게 진행되어 오고 있다. 그 중 대표적인 것이 주석 및 주석합금 도금이다.

주석 도금은 첨가제 및 전해질의 종류에 따라 다른 특성을 보이고 있다. 일반적으로 황산을 사용하면, 결정이 크고 거친 도금이 이루어지며, 붕불산을 사용할 경우에는 황산보다도 입자가 미세하고 균일한 도금이 되며 넓은 전류밀도 범위에서 피막성이 우수한 도금을 얻을 수 있어 전자 부품에 많이 이용되어져 왔으나 환경규제 물질로서 불소의 사용을 규제하고 있어 이의 대체가 필요한 실정이다.(1,2)

Methanesulfonic Acid (MSA)는 환원성이 큰 강산으로서 주석의 산화를 억제하고 높은 용해도를 가지고 있다. 또한 높은 전도도를 가지고 있을 뿐만 아니라 낮은 환경유해성 및 생분해성이 강하여 전자부품의 도금 용 전해질로서 매우 높은 관심을 가지고 있다.(3,4)

따라서, 본 연구에서는 MSA를 전해질로 활용하여 주석도금을 수행하였다. MSA의 농도 및 각종 첨가제와 주석 농도를 변화하여 상온에서 도금이 가능한 조건을 선택하고 얻어진 조건을 활용하여 주석도금의 특성을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 유기산으로는 MSA, 주석염으로는 Tin Methanesulfonate를 사용하였다. 사용한 원료약품은 모두 시약급이다.

도금욕의 조건은 아래의 표와 같다.

표1. 도금욕의 조건

	A	B	C	D	E	F
CH ₃ SO ₃ H	○	○	○	○	○	○
(CH ₃ SO ₃) ₂ Sn	○	○	○	○	○	○
첨가제 1	×	×	×	○	○	○
첨가제 2	×	×	○	○	×	○
첨가제 3	×	○	○	×	×	×
첨가제 4	○	○	○	○	○	○

도금조건은 최적화하기 위해 Hull Cell 시험을 실시하였고, 도금 조건에 따른 피막 성장속도, 피막구조 및 Solderability를 측정하였다.

Hull Cell 시험은 전전류 1A, 2A에서 온도를 상온 40, 50, 60 °C로 변화시키고 기계식 왕복 이동에 의한 교

반을 실시하면서 시험하였다.

Hull Cell 시험결과 도금범위가 넓고 피막이 균일한 도금욕을 선택하여 2 L 비이커 테스트용 도금조에서 소규모 도금시험을 실시하였다. 전류밀도를 0.5 에서 4 ASD로 변화시키고 도금시간을 30초에서 15분간 일정간격을 두어 실시하였다. 비이커 시험에서 도금조건별로 얻은 도금시편의 표면조직은 전자 현미경 (SEM)으로, 도금두께는 XRF로 측정하였고 Resca 5100을 이용하여 Solderability를 측정하였다.

3. 결과

가. Hull Cell 시험

주성분 비율과 첨가제를 변화시키며 행한 주석도금의 Hull Cell 시험결과는 다음과 같다.

도금표면은 백색에 가까운 무광택 피막이었으며 $0.2A/dm^2$ 이하의 저전류 부위에서는 피복되지 않았으며 $5A/dm^2$ 이상의 고 전류부위에서는 검고 거친 피막이 얻어졌다.

표 2. Hull Cell 조건별 전류밀도 범위는 다음과 같다. (상온 조건)

도금액 종류	음극 전류 밀도 범위 A/dm^2
Solution A	0.5 ~ 2
Solution B	0.1 ~ 3
Solution C	0.3 ~ 4
Solution D	0.5 ~ 5
Solution E	0.5 ~ 5
Solution F	0.5 ~ 5

나. 표면조직과 물성

상온에서 도금시간을 5분으로 고정시키고 전류밀도를 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 A/dm^2 으로 변화시킨 결과 전류밀도가 증가함에 따라 도금 입자가 균일해 지고 표면이 평활하게 됨을 알 수 있었다. 전류밀도를 2 A/dm^2 으로 고정시키고 도금시간을 30초 1분 2분 5분 10분 15분으로 변화한 결과 도금 시간이 경과함에 따라 입자 크기가 커지고 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다. 또한 온도를 상승시킴으로서 도금 조직이 미세해지고 균일하며 치밀해 지고 있음을 관찰 하였다. (그림 1.) 도금 두께는 도금시간과 전류의 변화에 따라 선형적으로 변화됨을 알 수 있었다. 그러나 온도의 변화에 의한 도금의 두께는 영향을 받지 않았지만, 같은 두께에서의 솔더링은 온도가 상승할수록 솔더링이 우수하였다. 이는 전자현미경에서의 관찰에서처럼, 도금조직이 치밀함으로 얻어진 결과라고 생각되며, 155 °C에서 4 시간이상 노화를 하여도 솔더링의 저하는 50 % 미만의 좋은 결과를 얻었다.

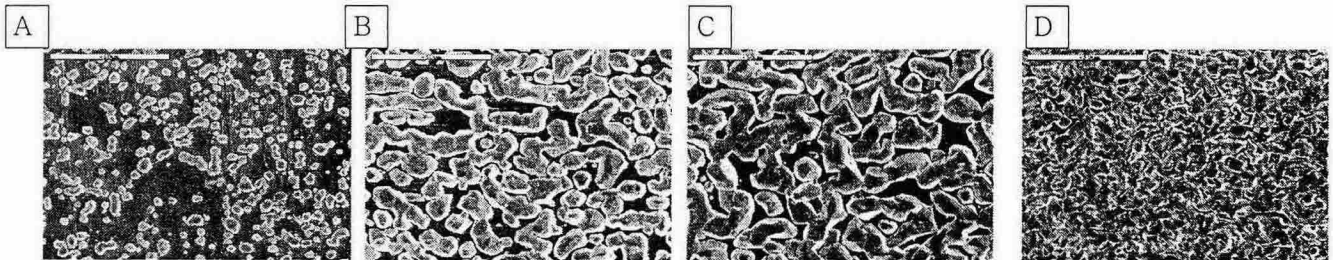


그림 1. 2 ASD에서 제조한 주석도금 피막의 전자 현미경 사진 (A: 상온 30 초, B: 상온 2분, C: 상온 5분, D: 60 °C 5분)

4. 결론

MSA를 이용한 주석도금에서 피막조직과 특성이 우수한 도금이 얻어졌으며, 주석도금의 두께가 두꺼우면 두꺼울수록 노화 후 솔더링이 우수하였다. 이는 도금의 두께가 상승함으로 순수 주석층의 두께가 두꺼워 얻어진 결과로 생각되어진다. 또한 상온에서도 우수한 솔더링을 가지는 주석도금이 가능하였다.

참고문헌

1. M. Jordan, The Electrodeposition of Tin and its Alloy, Eugen G. Leuze Publishers (1995)
2. G. I. Medvedev, N. A. Maqkrushin, Russian Journal of Applied Chemistry, 75(2002) 1234.
3. M. D. Germon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney, Green Chemistry, June(1999) 127.
4. N. M. Martyak, R. Seefeldt, Electrochemical Acta, 49(2004) 4304.