

과형전류전해에 의한 은-주석합금 전착층의 조성 및 현미경조직

예길촌, 김용웅, 김진수

영남대학교 공과대학 금속공학과

The Composition and the Microstructure of Pulse current electrodeposits of Silver-Tin alloys

G. C. Ye, Y. W. Kim, and G. S. Kim

Dept. Metallurgical Eng., Yeung-Nam Univ., 713-749, Korea

Abstract

The effects of pulse current electrolysis conditions on the composition and the microstructure of Ag-Sn alloy were studied by using a pyrophosphate bath. Both cathode current efficiency and throwing power of alloy deposits formed under pulse plating conditions, decreased with increasing mean current density, and lower than those under D. C. electrolysis condition. Tin content of Ag-Sn alloy decreased noticeably with increasing the mean current density, while it increased with the increase of On-time from 1 to 10 ms. The preferred orientation of Ag-Sn alloy changed with increasing cathode overpotential in the sequence of (100)→(100)+(111)→(111) at 20°C and (110)→(111)→(111)+(100) at 30°C. The effective crystal grain size of the alloy was decreased by decreasing temperature from 30°C to 20°C and the surface structure of them was related to the preferred orientation.

1. 서 론

Ag-Sn합금도금은 Ag도금에 비하여 경도 및 내마모성이 향상되고 변색이 억제되는 효과가 있어서 전기접점재료로서 그 활용이 기대되고 있으나^{1~3)} 도금욕의 관리에 어려움이 있어 도금욕의 안정화에 대한 연구가 수행되어 왔다.⁴⁾ Puippe¹⁾ 및 Kubota 등^{2, 3)}은 피로 인산염을 사용하여 전해액의 특성(전류효율, 균일전착성 등)과 Ag-Sn합금층의 성질(내식성, 기계적성질 등)에 대하여 연구한 바 있으며 Ye 등⁵⁾은 D. C. 전해조건에서 전해조건의 변화에 따른 Ag-Sn합금의 조성 및 미세조직을 조사

하였다. 또한 Leidheiser 등⁶⁾은 시안화염욕을 사용하여 과형전류전해에 의한 Ag-Sn합금도금층에 대하여 합금조성과 내식성 등을 조사한 바 Ag₂Sn 조성인 경우 연성과 내식성이 양호함을 발표하였다. 그러나 피로 인산염욕을 사용한 Ag-Sn합금도금층에 대하여 과형 전류 전해법이 합금층의 조성과 조직특성에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 이루어진 바 없다. 따라서 본 연구에서는 피로 인산염욕을 사용한 Ag-Sn합금층의 조성, 균일전착성 및 조직특성에 미치는 과형 전류 전해조건의 영향에 대하여 연구하고 선행 연구인 D. C. 전해조건의 결과⁵⁾와 비교 검토함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

Ag-Sn합금 전해액의 조성 및 전해조건은 Table 1과 같다. 평균전류밀도(i_m)는 1~10mA/cm²범위에서 변화시키고 On-time(t_{on}) 및 Off-time(t_{off})를 각각 1~10ms 및 1~90ms 범위에서 변화시킴으로써 최고전류밀도(i_p)는 1.1~100mA/cm²의 범위에서 변화시켰다. 전해온도는 20°C 및 30°C의 두 조건으로 정하였으며 일정 교반속도(200rpm)로 전해액을 교반하였다. 음극은 동박판(3×3cm)을 탈지 및 산세하여 사용하였으며 양극은 고순도(99.9%)의 은박판(3×4cm)을 소모전극으로 사용하였다. 파형전류인자 및 온도의 변화에 따른 음극전류효율, 음극과전압 및 균일전착성은 선행연구²⁾와 동일한 방법으로 측정하고 합금조성은 A.A.분석법 및 I.C.P.(유도결합플라즈마법)를 이용하여 분석하였다. 합금층의 표면조직과 우선배향의 결정은 선행연구³⁾와 동일한 방법으로 시행하였다.

Table 1. Bath Composition and Electrolysis Condition

Composition	Conc.(g/l)	Electrolysis Condition
KAg(CN) ₂	18.51	Temperature : 20°C, 30°C Bath volume : 500ml pH : 10 Mean current density : 1,3,6,10 mA/cm ² Stirring : 200rpm T _{on} : 1,10ms T _{off} : 1,7,20,90 ms Anode : 99.99% Ag sheet (3×4cm) Cathode : Copper sheet (3×3cm)
Sn ₂ P ₂ O ₇	51.68	
K ₄ P ₂ O ₇	198.21	
KCN	15	
NaBO ₃	10	
H ₂ O ₂	2ml	

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 음극전류효율, 음극과전압 및 균일전착성

음극전류효율은 평균전류밀도(i_m)가 1.0~10 mA/cm²범위에서 증가함에 따라서 Fig. 1(a-b)의 결과와 같이 87~66%범위에서 감소되었다. 따라

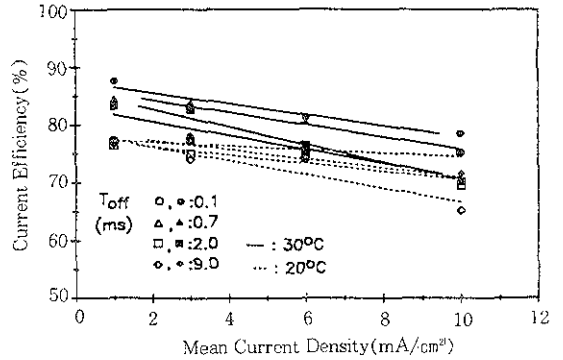


Fig. 1(a). Current efficiency vs electrolysis conditions at T_{on} = 1ms.

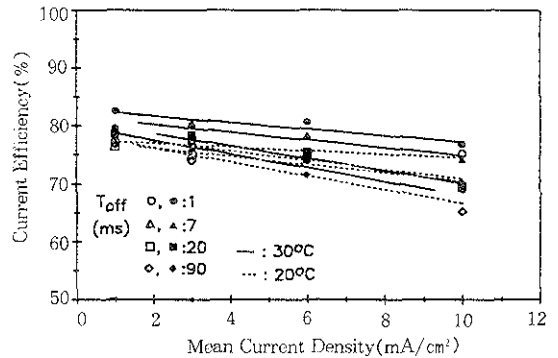


Fig. 1(b). Current efficiency vs electrolysis conditions at T_{on} = 10ms.

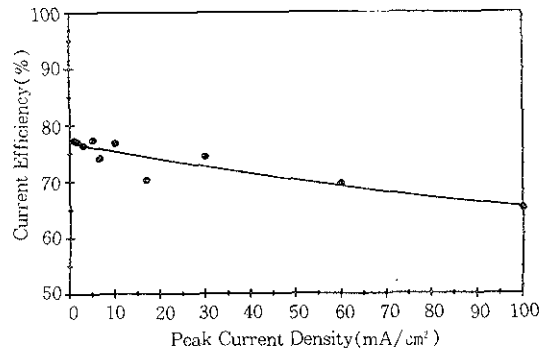


Fig. 1(c). The change of the current efficiency of Ag-Sn alloy deposits according to the peak current density at 20°C.

서 본 P.C. 전해의 경우 전류밀도의 증가에 따른 전류효율의 감소는 D.C. 전해조건에 결과⁵⁾와 동일한 변화경향을 나타내었으나 P.C. 전해의 전류효율이 D.C. 조건의 효율(91~79%)에 비교하여

전반적으로 저하됨을 알 수 있었다. Puipe 등^{9,10)}은 Au-Co 및 Au-Fe합금전해에서 P.C. 전해법이 D.C. 전해조건에 비하여 전류효율이 보다 저하됨을 조사하였으며 이 결과는 P.C. 전해시에 Off-time 동안에 음극표면에 흡착된 수소가 제거되고 On-time 동안에 수소의 환원이 촉진된데 기인한 것으로 해석하였다. Ye 등⁷⁾도 Pb-Sn합금전해에서 P.C. 전해조건에 전류효율이 D.C. 전해의 경우보다 저하됨을 조사한 바 있다. 또한 최고 전류밀도(i_p , 또는 T_{off} 값)가 증가됨에 따라서 전류효율은 Fig. 1(c)와 같이 감소됨을 알 수 있었다. 이 결과도 i_p 값이 증가함에 따라서 펄스구간(pulse duration)의 t_{off} 값이 증가되고 따라서 그 효율이 저하된 것으로 생각된다. 그러나 t_{on} 값이 1ms에서 10ms로 증가됨에 따라서 그 효율은 미소하게 감소되었다. Fukumoto 등¹¹⁾은 Pd-Ni합금의 경우 i_p 및 t_{on} 값이 증가함에 따라서 전류효율이 감소됨을 발표한 바 본 결과와 유사한 변화 경향을 나타내었다. 반면에 전해온도가 20°C에서 30°C로 증가됨에 따라서 전류효율은 증가되었으며 이 결과는 온도증가에 따른 금속이온의 확산이 촉진된 때문이라 판단된다. 음극과전압은 Fig. 2의 결과와 같이 On-time이 1ms에서 10ms로 증가하거나 평균 및 최고 전류밀도(i_m 및 i_p)가 증가함에 따라서 뚜렷하게 증가되었으나 전해온도가 20°C에서 30°C로 상승됨에 따라서 그 값은 감소되었다. 이 결과는 전류밀도 및 t_{on} 값이 증가되거나 온도가 낮아짐에 따라서 농도과전압이 증가되기 때문이라 생각된다. Ye⁷⁾ 및 Fukumoto 등¹¹⁾은 Pb-Sn 및 Pb-Ni합금에 대한 P.C. 전해의 경우 파형인자의 변화에 따라서 음극과전압이 본 결과와 유사하게 변화됨을 조사하였다. Ag-Sn합금전해시 균일전착성은 Fig. 3의 결과와 같이 평균전류밀도 및 t_{off} 값(또는 i_p 값)이 증가함에 따라서 51~28% 범위에서 뚜렷이 감소됨을 알 수 있었다. 따라서 동일한 전류밀도범위에서 D.C. 전해된 Ag-Sn합금의 경우 (T.P 값: 66~36%)와 비교하면 P.C. 전해조건에 균일전착성이 보다 감소됨을 알 수 있었다. Puipe 등¹²⁾은 P.C. 전해조건에 균일전착성이 D.C. 조건의 경우보다 감소됨을 이론적 전류분포특성을 검토하여 해석한 바 있다. 또한 온도 및 t_{on} 값의 증가는 T.P 값을 다소 증가시켰으나 그 영향이 적음을 알 수 있었다.

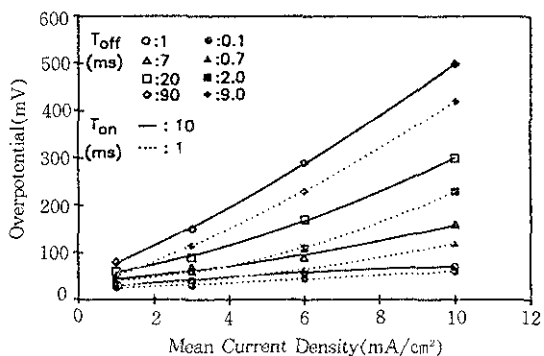


Fig. 2(a). The change of the cathode overpotential of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions at 20°C.

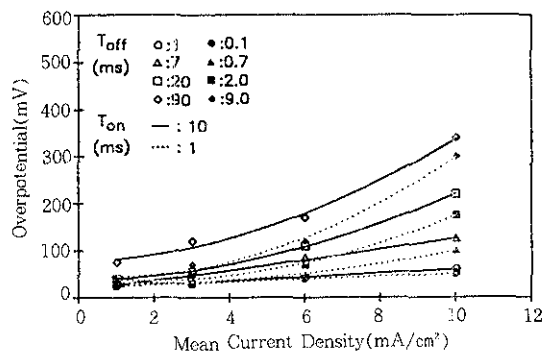


Fig. 2(b). The change of the cathode overpotential of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions at 30°C.

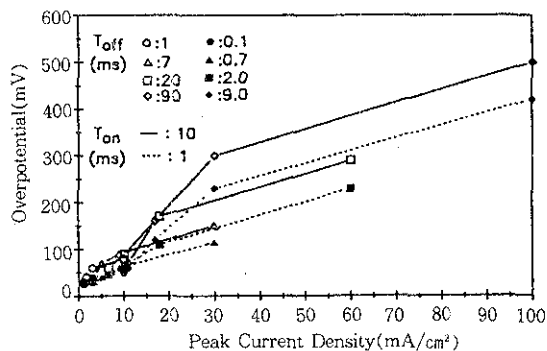


Fig. 2(c). The change of the cathode overpotential of Ag-Sn alloy deposits according to the peak current density at 20°C.

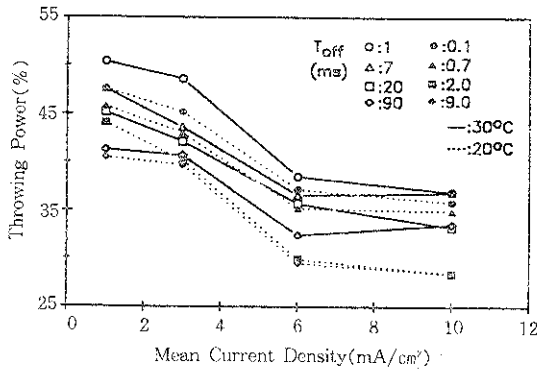


Fig. 3(a). The change of the throwing power of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions at $T_{on} = 1ms$.

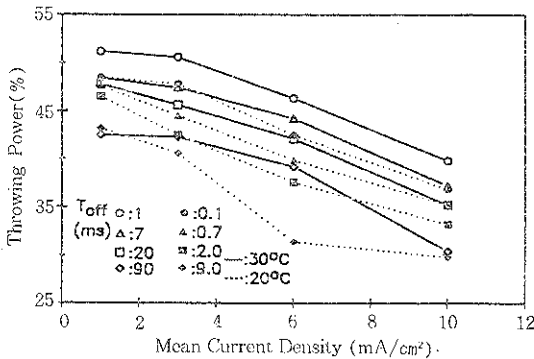


Fig. 3(b). The change of the throwing power of Ag-Sn alloy deposits according to the electrolysis conditions at $T_{on} = 10ms$.

3. 2. 합금층의 조성

Ag-Sn합금층의 주석 함량은 Table 2 및 Fig. 4의 결과와 같이 i_m 값이 1.0~10mA/cm²범위에서 증가함에 따라서 현저히 감소되었으며 이 결과는 본 합금에 대한 D.C. 전해조건⁵⁾의 경우와 동일한 경향을 나타내었다. 평균전류밀도(i_m)의 증가에 따라서 합금의 석출전위가 주석의 경우보다는 은(Ag)의 석출전위에 보다 근접함으로써³⁾ 합금전착시에 보다 귀한 은이온이 우선적으로 석출된 때문이라 판단된다. 통상 확산제어되는 정상형 합금전해의 경우는 전류밀도의 증가에 따라서 보다 비한(base) 금속의 조성이 증가되나¹³⁾ 본 실험결과는 보다 귀한 금속성분이 보다 증가되어 합금전해기구가 음극석출전위에 의하여 제어되는 비정

Table 2. Tin content of Ag-Sn alloys according to the P.C. electrolysis condition at 20°C

I_m (mA/cm ²)	T_{off} (ms)	$T_{on}=10$ ms Sn Content(%)	T_{off} (ms)	$T_{on}=1$ ms Sn Content(%)
1	1	18.6	0.1	18.0
	7	18.5	0.7	17.1
	20	17.4	2.0	17.7
	90	16.1	9.0	15.4
3	1	14.0	0.1	12.2
	7	13.6	0.7	13.7
	20	14.6	2.0	12.3
	90	13.4	9.0	13.2
6	1	10.1	0.1	8.9
	7	9.1	0.7	8.5
	20	9.6	2.0	7.0
	90	9.0	9.0	7.0
10	1	8.6	0.1	7.6
	7	8.7	0.7	7.6
	20	8.0	2.0	6.3
	90	8.0	9.0	6.3

상형 전해의 형태임을 알 수 있었다. 반면에 On-time이 1ms에서 10ms로 증가됨에 따라서 합금층의 주석함량은 증가하였으며 특히 전해온도가 30°C로 상승된 조건에서 그 증가 경향은 보다 현저하였다. 이 결과는 On-time이 증가함에 따라서 Off-time을 포함한 pulse period가 증가됨으로써 음극 표면에 보다 비한 주석이온의 확산이 촉진되기 때문이라 판단된다. Leidheiser⁶⁾ 및 Ye⁷⁾ 등은 Ag-Sn 및 Pb-Sn합금전해의 경우 On-time이 증가함에 따라서 보다 비한 성분인 주석의 함량이 증가됨을 조사한 바 있다. 또한 전해온도가 20°C에서 30°C로 상승됨에 따라서 주석함량은 미소하게 감소되었으며 이 결과는 D.C. 전해조건의 결과⁵⁾와 유사한 경향임을 알 수 있었다. 한편 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 P.C. 전해시 30°C 온도조건의 경우는 D.C. 전해조건의 경우⁵⁾와 같이 Ag-Sn합금층은 α 상상 조직인데 비하여 P.C. 전해된 20°C의 저온조건에서는 합금층은 Table 4와 같이 α 상(Ag rich phase)기지에 Ag₃Sn상이 혼성됨을 알 수 있었다. 특히 합금층 격자면의 적분강도를 비

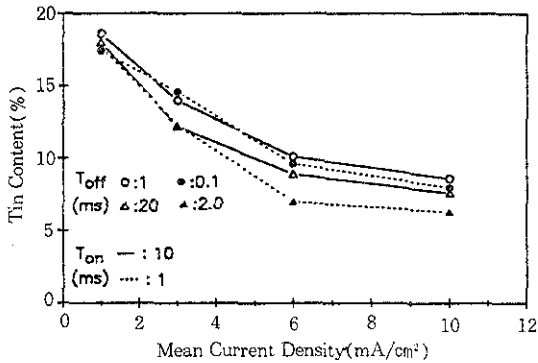


Fig. 4(a). Tin contents of Ag-Sn alloy according to the P.C. electrolysis condition at 20°C.

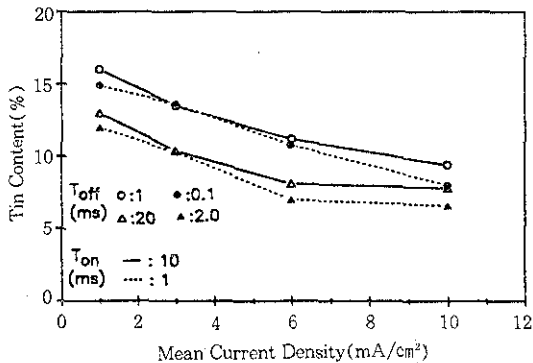


Fig. 4(b). Tin contents of Ag-Sn alloy according to the P.C. electrolysis condition at 30°C.

교하면 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 이하의 전류밀도에서 Ag_3Sn 상이 보다 현저히 형성됨을 알 수 있었다. Leidheiser 등⁶⁾은 P.C. 전해법이 D.C. 전해법에 비교하여 Ag-Sn 합금층에 Ag_3Sn 금속간 화합물의 형성을 현저히 촉진시킴을 발표한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 20°C 저온조건에 파형전류전해시에 Ag_3Sn 상이 혼성되었는 바 이 결과는 20°C의 저전류밀도 조건에서 합금층의 주석함량이 증가되고 동시에 원자의 표면확산이 저하된데 기인한 것으로 판단되나 자세한 형성기구는 더 조사할 과제라 생각된다.

3. 3. 우선배향 및 현미경조직

P.C. 전해조건의 경우 Ag-Sn 합금층의 우선배향은 Table 3~4의 결과와 같이 온도조건의 변화에 따라서 다소 상이한 변화경향을 나타내었다. 30°C의 전해온도에서는 전류밀도(i_m , 및 i_b)가 증가됨

Table 3. Texture Coefficients of Ag-Sn alloy electrodeposited at 30°C

I_m (mA/cm ²)	T_{on} (ms)	T_{off} (ms)	Ag-Rich Phase				
			(111)	(220)	(220)	(311)	(222)
0.1	10	1	1.1	0.6	1.7	0.8	0.7
		7	1.1	0.8	1.5	0.9	0.7
		20	1.1	1.1	1.3	0.9	0.6
		90	1.2	0.9	1.2	0.9	0.8
	1	0.1	1.2	0.7	1.5	0.9	0.7
		0.7	1.2	0.8	1.3	0.9	0.8
		2.0	1.1	0.7	1.6	1.0	0.7
		9.0	1.5	0.8	0.8	0.9	1.1
0.3	10	1	1.2	0.8	1.2	1.0	0.8
		7	1.2	0.8	1.1	1.0	0.8
		20	1.5	0.8	0.9	0.8	1.0
		90	1.9	0.6	0.5	0.8	1.1
	1	0.1	1.5	0.6	1.3	0.9	0.8
		0.7	1.1	0.4	1.7	0.9	0.9
		2.0	1.0	0.3	1.5	1.2	1.1
		9.0	1.0	1.0	1.3	1.0	0.6
0.6	10	1	3.3	0.3	0	0.2	1.3
		7	2.8	0.5	0.1	0.4	1.2
		20	2.5	0.7	0.1	0.5	1.2
		90	2.1	1.3	0.2	0.6	0.8
	1	0.1	2.0	1.5	0.1	0.6	0.9
		0.7	2.9	0.4	0.1	0.4	1.3
		2.0	2.5	0.9	0.1	0.5	1.0
		9.0	3.1	0.1	0.1	0.3	1.4
1.0	10	1	1.3	1.6	0.6	0.8	0.7
		7	1.3	1.2	0.8	0.9	0.8
		20	1.6	1.2	0.6	0.8	0.7
		90	1.7	0.1	0.7	0.7	0.9
	1	0.1	1.8	1.3	0.4	0.7	0.8
		0.7	1.8	0.9	0.3	1.0	0.9
		2.0	1.9	1.0	0.2	0.9	1.0
		9.0	1.7	1.3	0.5	0.9	0.8

에 따라서 우선배향은 (110) 격자면의 형성이 우세한 (110) + (111) 혼합배향에서 (110) + (111) + (100) 혼합조직 → (111) 우선배향 → (111) + (100) 혼합조직의 순서로 변화되어 D.C. 전해된 Ag-Sn 합금의 경우⁵⁾와 유사한 변화경향을 나타내었다. 따라서 높은 전류밀도의 조건에서 합금층은 (111) + (100) 혼합배향조직을 나타내어 (100) 격자면의 결정이 혼성된 결과는 Lee의 이론¹⁴⁾에 부합되지 않았다.

반면에 전해온도가 20°C로 저하된 조건에서는 전류밀도의 증가에 따라서 우선배향은 (110) → (100) + (111) → (111) 우선배향의 순서로 변화되

Table 4(a). Texture coefficients of Ag-Sn alloy electroplated at 20°C

I_m	T_{on} (ms)	α -Phase(Ag-Rich Phase)					Ag ₃ Sn Phase		
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(100)	(101)	(201)
1 mA/cm ²	0.1	0.66	0	4.34	0	0			
	0.7	0.83	0	4.17	0	0			
	2.0	0.83	0	4.17	0	0			
	9.0	0.90	0	3.97	0	0			
☆		35/49	0	47/56	0	0	82/105	80/106	23/30
3 mA/cm ²	0.1	0.51	0	4.49	0	0			
	0.7	0.61	0	4.39	0	0			
	2.0	0.49	0	4.51	0	0			
	9.0	0.48	0	4.52	0	0			
☆		40/49	0	69/114	0	0	122/190	61/125	23/28
6 mA/cm ²	0.1	1.87	2.59	0.54	0	0			
	0.7	2.47	2.53	0	0	0			
	2.0	1.45	1.53	0.63	0	0			
	9.0	3.34	0	1.66	0	0			
☆		145/302	127/221	15/180	0	0	15/43	85/147	34/169
10 mA/cm ²	0.1	2.96	0	0.69	1.35	0			
	0.7	3.20	0	0.72	1.08	0			
	2.0	3.84	0	0.33	0.82	0			
	9.0	4.36	0	0	0.64	0			
☆		353/1434	0	0/32	37/51	0	79/234	98/324	73/98

(☆ : Integral Intensity of (hkl), cps)

Table 4(b). Texture coefficients of Ag-Sn alloy electroplated at 20°C

I_m	T_{on} (ms)	α -Phase(Ag-Rich Phase)					Ag ₃ Sn Phase		
		(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(100)	(101)	(201)
1 mA/cm ²	1	0.75	0	3.36	0.89	0			
	7	0.76	0	3.34	0.91	0			
	20	0.68	0	3.49	0.82	0			
	90	0.31	0	4.13	0.46	0			
☆		75/160	—	142/256	30/50	—	196/380	75/120	39/64
3 mA/cm ²	1	0.88	1.09	1.87	1.05	0			
	7	0.86	0.66	2.51	0.99	0			
	20	1.32	1.05	1.83	0.79	0			
	90	1.24	0.96	1.77	1.03	0			
☆		342/1429	106/330	178/262	103/165	—	70/380	95/262	0/64
6 mA/cm ²	1	3.09	1.58	0.33	0	0			
	7	1.71	0.84	2.45	0	0			
	20	1.06	1.05	2.89	0	0			
	90	4.68	0.32	0	0	0			
☆		246/6972	90/304	0/167	—	—	50/420	50/349	101/129
10 mA/cm ²	1	2.82	1.16	0	1.00	0			
	7	2.57	1.65	0	0.78	0			
	20	3.29	0.89	0	0.82	0			
	90	4.94	0.06	0	0	0			
☆		1580/17200	80/462	0	0/150	—	87/100	58/150	0/85

(☆ : Integral Intensity of (hkl), cps)

었다. 따라서 20°C의 조건에서는 우선배향의 형성이 음극과전압과 결정격자면의 표면에너지의 대소에 의하여 결정됨으로써 FCC구조의 금속 경우에는 음극과전압의 증가에 따라서 우선배향이 (110)→(100)→(111)의 순서로 변화된다는 Lee의 이론¹⁴⁾에 대체로 부합됨을 알 수 있었다.

특히 20°C의 조건에서는 30°C의 결과에 비교하여 저전류 및 고전류밀도의 영역에서 각각 (110) 및 (111) 우선배향이 보다 현저히 형성된 특징을 나타내었다. 이 결과는 20°C의 경우 합금조직이 α 상 기지에 Ag_3Sn 상이 혼성되고 있는 특징과 연관되고 있으나 그 연관성에 대해서는 더 조사되어야 될 것으로 생각된다.

반면에 Fukutomo¹⁵⁾ 등은 P.C. 전해된 은도금층의 우선배향이 평균전류밀도의 증가에 따라서 (111)→(110)→(311)의 순서로 변화됨을 조사한 바 본 Ag-Sn합금층의 우선배향의 변화경향과는 상이한 경향임을 알 수 있었다.

한편 Ag-Sn합금의 표면조직은 Fig. 5~6의 결과와 같이 전해온도 및 전류밀도의 변화에 따라서 다소 상이한 결정입도 및 형태를 나타내었다. α 단상조직인 30°C의 전해온도 조건에서는 전류밀도(i_m)가 1mA/cm²에서 3~6mA/cm²범위로 증가함에 따라서 표면조직은 다소 조대한 입상결정의 모양(Fig. 5(a~b))에서 뚜렷한 형태의 입상결정조직(Fig. 5(c~d))으로 변화되었으며 이에 상응한 전착층 등은 각각 (110)+(111) 혼합조직 및 (111) 집합조직을 형성하였다. 반면에 전류밀도가 10mA/cm²로 증가되어 (111)+(100)혼합조직이 형성된 전착층은 Fig. 5(e, f)와 같이 불규칙한 모양의 미세한 결정립으로 구성된 표면조직을 나타내었다. 위와 같이 (111)우선배향의 전착층은 단일격자면의 비교적 용이한 성장에 의해 뚜렷한 형태의 결정조직을 나타낸 반면에 전류밀도가 증가하며 (111)+(100)혼합배향이 형성된 전착층의 경우는 음극과전압이 보다 증가되고 음극전류효율이 가장 저하된 조건이므로 결정립이 보다 미세화되고 동시에 두 종류의 배향 가진 결정립들이 경쟁적으로 혼성됨으로써 불규칙한 형태의 결정립조직을 나타낸 것으로 판단된다. 전해온도가 20°C로 낮아진 조건에서는 합금층의 표면조직은 Fig. 6과 같이 30°C조건의 조직에 비교하여 결정립이 보다 미세화됨을 알 수 있었다. (110)우

선배향이 형성된 낮은 전류밀도의 조건에서 전착층은 미세한 이끼형태(mossy structure)의 조직(Fig. 6(a))이거나 불규칙한 미세결정의 표면조직(Fig. 6(b))을 나타내었다. 이 경우에는 합금조직이 α 상기지에 Ag_3Sn 상이 혼성된 조직으로써 (110)우선배향이 형성된 D.C. 전해조건의 전착층⁵⁾과 유사한 표면조직임을 알 수 있었다.

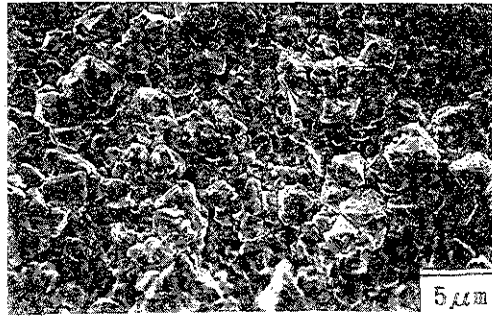
전류밀도가 증가하여 (111)+(100) 혼합조직이 형성된 전착층은 Fig. 6(c~d)와 같이 미세한 결정립의 다소 거친 표면조직으로써 얇은 crevice가 형성되어 colony형태의 특징을 나타내었다. Crevice경계의 형성은 저하된 음극전류효율에 따른 수소흡착 및 Ag_3Sn 상의 혼성에 기인한 것으로 판단된다. 반면에 전류밀도가 10mA/cm²로 증가되어 (111)우선배향이 형성된 전착층의 경우는 Fig. 6(e, f)와 같이 결정립이 매우 미세화되고 평활한 표면조직을 나타내어 30°C의 전해온도에서 형성된 (111)우선배향의 합금층조직이 뚜렷한 입상결정을 형성한 결과와는 상이하였다. 이 결과는 20°C~10mA/cm²의 전해조건에서 음극과전압이 가장 증가되고 동시에 제2상(Ag_3Sn)이 다소 혼성됨으로써 결정립이 미세화된 것으로 생각되며 (111)격자면의 결정이 전착층 표면에 나란히 성장함으로써 보다 평활한 표면조직이 형성된 것으로 판단된다.

4. 결 론

피로 인산염 전해액을 사용하여 전해한 은-주석 합금도금층에 대하여 파형전류(P.C.) 전해조건의 변화에 따른 합금층의 전류효율, 균일전착성, 조성 및 현미경조직의 변화를 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 파형전류 전해시 평균전류밀도(i_m)가 1.0~10mA/cm² 범위에서 증가함에 따라서 음극전류효율 및 균일전착성은 각각 87~67% 및 51~28% 범위에서 감소되었으며 P.C. 전해조건의 전류효율 및 균일전착성이 D.C. 전해조건에 비하여 감소되는 결과를 나타내었다.

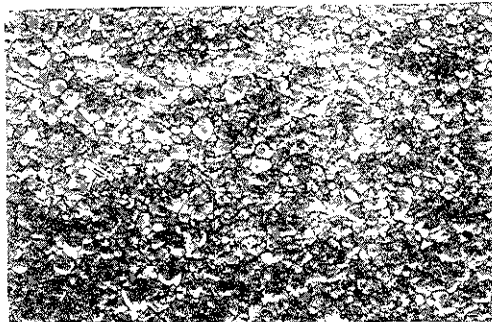
2) Ag-Sn합금층의 Sn함량은 i_m 값이 증가함에 따라서 현저히 감소되었으나 전해온도가 20°C에서 30°C로 증가됨에 따라서 Sn함량은 미소하게 감소되는 경향을 나타내었다. 이 결과는 D.C.



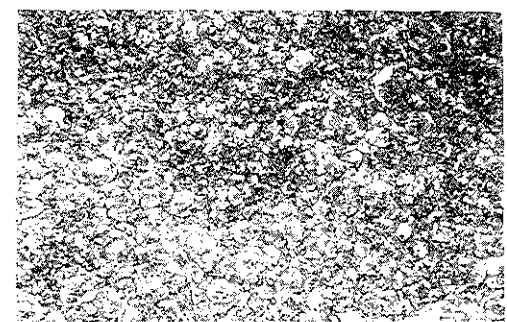
(a)



(b)



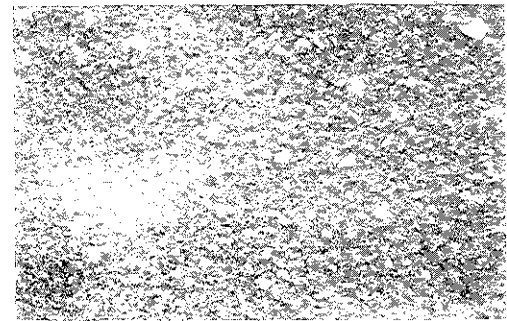
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 5. SEM Micrographs of the alloy deposits P, C, plated at 30°C.

(i_m : mA/cm², t_{on} , t_{off} : ms)

(a) i_m : 1, t_{on} : 10, t_{off} : 7

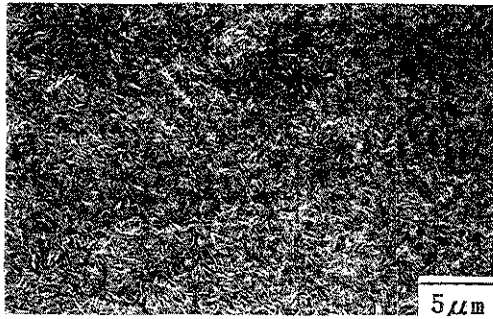
(b) i_m : 1, t_{on} : 1, t_{off} : 0.7

(c) i_m : 3, t_{on} : 1, t_{off} : 9

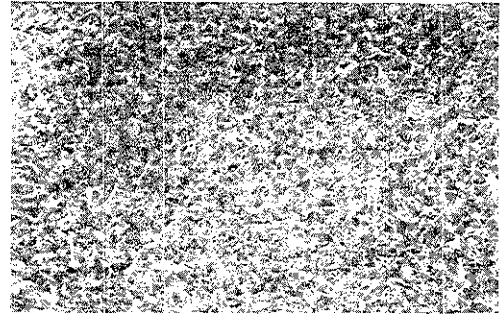
(d) i_m : 3, t_{on} : 10, t_{off} : 20

(e) i_m : 10, t_{on} : 10, t_{off} : 20

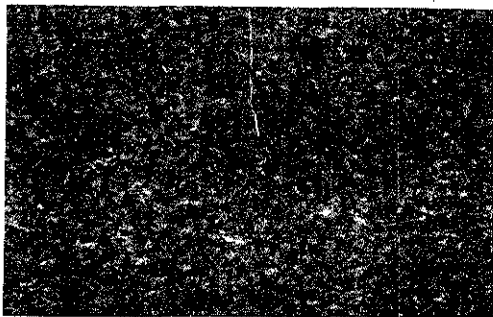
(f) i_m : 10, t_{on} : 1, t_{off} : 0.7



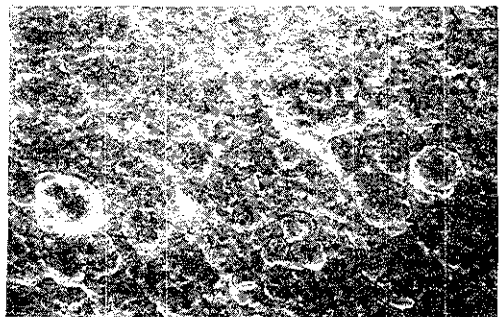
(a)



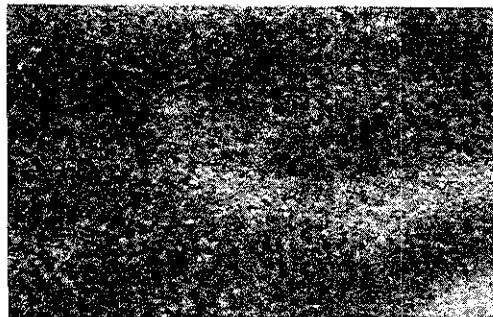
(b)



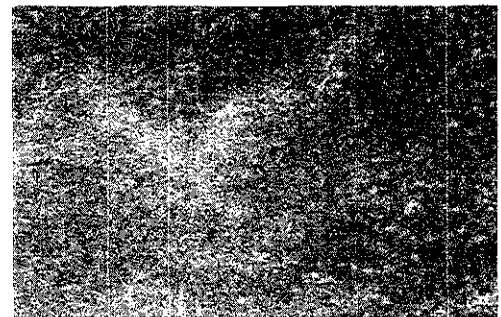
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 6. SEM Micrographs of the alloy deposits P. C. plated at 20°C.

(i_m : mA/cm², t_{on} , t_{off} : ms)

(a) i_m : 1, t_{on} : 1, t_{off} : 0.7

(b) i_m : 3, t_{on} : 10, t_{off} : 20

(c) i_m : 6, t_{on} : 1, t_{off} : 0.7

(d) i_m : 6, t_{on} : 10, t_{off} : 7

(e) i_m : 10, t_{on} : 0, t_{off} : 0.7

(f) i_m : 10, t_{on} : 1, t_{off} : 20

전해조건의 결과와 동일한 변화 경향임을 알 수 있었다. 반면에 On-time이 1ms에서 10ms로 증가됨에 따라서 Sn함량은 증가되었다.

3) 전해온도가 20°C의 조건에서는 전류밀도가 증가함에 따라서 Ag-Sn합금층의 우선배향은 (110)→(100)+(111)→(111)우선배향의 순서로 변화되어 보다 현저한 우선배향이 형성되었으며 Lee의 우선배향 형성이론에 부합되었다. 반면에 30°C의 증가된 온도 조건에서는 (110)+(111)혼합조직→(111)→(111)+(100)혼합조직의 순서로 변화되어 높은 전류밀도조건에서 우선배향은 20°C의 결과와 상이하였다. 특히 20°C의 온도조건에서는 합금층은 α상의 기지에 Ag₃Sn상이 혼성되었다.

4) Ag-Sn합금전착층의 표면조직은 전해온도가 30°C에서 20°C로 저하됨에 따라서 결정립이 보다 미세하게 되고 각각 상이한 특징을 나타내었다. 이 결과는 온도의 저하에 따른 음극과전압의 증가 및 제2상(Ag₃Sn)의 혼성에 연관된 것으로 생각된다. (110)우선배향의 전착층은 온도가 20°C에서 30°C로 증가됨에 따라서 미세결정립의 조직에서 다소 조대한 입상조직으로 변화되었다. (111)우선배향의 전착층 경우는 30°C 및 20°C온도에서 각각 뚜렷한 형태의 입상결정조직이거나 매우 미세한 결정립의 평활한 표면조직을 나타내었다.

후 기

이 연구는 1991년도 한국과학재단이 RET-CAM에 지원한 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Cl. Puipe and W. Fluehmann : *Plat. and Surf. Fin.*, 70 (1983) 46
2. N. Kubota and E. Sato : *Electrochem. Acta*, 30 (1985) 305
3. N. Kubota, T. Horiikoshi, and E. Sato : *J. Metal Finish. Soc. Jap.*, 34 (1983) 217
4. S. Matsushita : *J. Metal Finish. Soc. Jap.*, 22 (1971) 60
5. G. C. Ye, Y. U. Kim, and J. S. Kim : *J. Metal Finish. Soc. Korea*, 26 (1993) 143
6. H. Leidheiser and A. R. P. Ghuman : *J. Electrochem. Soc.*, 120 (1973) 484
7. G. C. Ye, S. J. Cho, and Y. U. Kim : *J. Metal Finish. Soc. Korea*, 22 (1989) 12, 62
8. B. F. Rothschild and S. Ander : *Plating*, 56 (1969) 1241
9. J. Cl. Puipe and H. Angerer : *Surface Technology*, 6 (1981) 278
10. A. Knödler : *Metalloberflaeche*, 38 (1984) 539
11. Y. Fukumoto, Y. Kawashina, and T. Hayashi : *Plat. and Surf. Finish.*, 73 (1986) 62
12. J. Cl. Puipe and F. Leaman : "Theory and Practice of Pulse Plating", AESF Soc., (1986) 73
13. A. Brenner : "Electrodeposition of Alloys", Academic Press, New York, (1963)
14. D. N. Lee and G. C. Ye : *Proceeding of Symp. by TMS-AIME*, Feb (1981) 490
15. Y. Fukumoto and T. Hayashi : *J. of Metal Fin. Soc., Japan* 32 (1981) 302