

팔라듐-니켈 합금전착층의 조성 및 조직에 미치는 파형전류인자의 영향

예길촌, 오유청

영남대학교 금속공학과

The effect of pulse parameters on the composition and the structure of Palladium-Nickel alloy electrodeposits

G. C. Ye and Y. C. Oh

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

Abstract

The effects of pulse current parameters on the composition and the microstructure of Pd-Ni alloy electrodeposits were studied. The cathode current efficiency of p. c. electrolysis conditions decreased with increasing both mean and peak current density and was lower than those under D.C. electrolysis condition. Palladium content of Pd-Ni alloy increased with increasing both peak current density and on-time, while it decreased with increasing mean current density and duty cycle. The preferred orientation of Pd-Ni alloys changed with increasing mean current density in the sequence of (111)+(110)·(100) or (110)→(111)→(100) or random distribution of crystal structure. The surface morphology of Pd-Ni alloy changed mainly according to the mean current density and was related to the preferred orientation.

1. 서 론

Pd-Ni 합금도금은 전기접점재료로서 금도금의 대체 재료로서 활용되고 있다.¹⁻⁵⁾ 선행 연구에서는 직류(D.C) 전해조건의 변화에 따라서 합금 조성이 변화되고 Pd-Ni합금의 Ni조성이 20~25%일 때 가장 양호한 접점재료의 특성을 나타냄을 조사하였다.

한편 파형전류(P.C) 전해조건의 변화가 합금도금층의 조성 및 조직에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다.⁶⁾ Fukutomo 등⁷⁾은 Palladium amine chloride-nickel sulfate욕을

사용한 Pd-Ni 합금의 조성 및 조직에 미치는 파형인자(peak current density 및 duty cycle)의 영향을 조사한 바 높은 과전압의 조건에서 평활한 광택도금층을 얻을 수 있음을 발표하였다. 그러나 다양한 파형인자의 변화에 따른 Pd-Ni 합금도금층의 조성 및 조직의 변화에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 파형인자(mean and peak current density, t_{on} , t_{off})가 Pd-Ni 합금의 조성 및 조직에 미치는 영향을 조사 검토하고 D.C 전해조건의 결과와 비교함으로써 P.C 전해법의 효과를 연구함을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Pd-Ni 합금전해액은 Pd ($(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NiSO_4 및 NH_4OH 를 각각 20, 50, 50(g/l) 및 50(cc/l)으로 용해하여 준비하였으며 전해액의 pH 및 온도는 각각 8.5 및 30 °C로 유지하였다. 전해조는 300ml용량의 아크릴조를 사용하였으며 음극기지 및 양극은 각각 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 크기의 동박 및 흑연판을 사용하고 교반막대를 이용하여 200rpm 정속도로 전해액을 교반하였다. P.C전해조건은 Table 1과 같이 평균 및 최고전류밀도(i_m 및 i_p)와 t_{on} 및 t_{off} 값을 변화시켰으며 D.C 전해시 전류밀도는 0.2~2.0A/dm² 범위에서 변화시켰다. Pd-Ni 합금의 조성분석은 원자흡광분석법을 사용하였으며 음극전류효율은 일정 전해시간에 대한 전착층의 무게와 조성분석치를 측정하여 계산하였다. 합금전착층의 우선배향은 X-선 회절장치(D/Max-3c, Rigaku, Cuk α)를 사용하여 측정하고 집합조직계수로 환산하여 결정하였다.⁸⁾

Table 1. Pulse Parameters of P. C Electrolysis.

i_m (A/dm ²)	i_p (A/dm ²)	$t_{on} + t_{off}$ (ms)		Duty cycle(%)
		$t_{on}=1$	$t_{on}=0.1$	
0.2	1.2	6	0.6	17
	2.0	10	1	10
	5.0	25	2.5	4
	10.0	50	5.0	2
0.5	3	6	0.6	17
	5	10	1	10
	12.5	25	2.5	4
	25	50	5.0	2
1.0	6	6	0.6	17
	10	10	1.0	10
	25	25	2.5	4
	50	50	5.0	2
2.0	12	6	0.6	17
	20	10	1.0	10
	50	25	2.5	4
	100	50	5.0	2

전착층 표면조직은 SEM을 사용하여 2000배의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

3. 1. 음극 전류 효율

P.C.전해시 파형인자의 변화에 따른 음극 전류 효율은 Fig. 1의 결과와 같이 평균전류밀도(i_m), 최고전류밀도(i_p) 및 On-time(t_{on})의 증가에 따라서 감소되는 경향을 나타내었다.

i_p 값이 1.2A/dm²에서 100A/dm²으로 증가됨에 따라서 음극전류효율은 96~86% 범위에서 감소되었다. 또한 i_m 값이 0.2A/dm²에서 2A/dm²으로 증가됨에 따라서 t_{on} 값이 0.1ms 및 1.0ms 조건에서 전류효율은 각각 96~88% 및 92~86% 범위에서 감소되는 결과를 나타내었으며 동시에 일정한 i_p 의 조건에서 t_{on} 값이 0.1ms에서 1.0ms로 증가됨에 따라서 전류효율은 다소 낮아짐을 알 수 있었

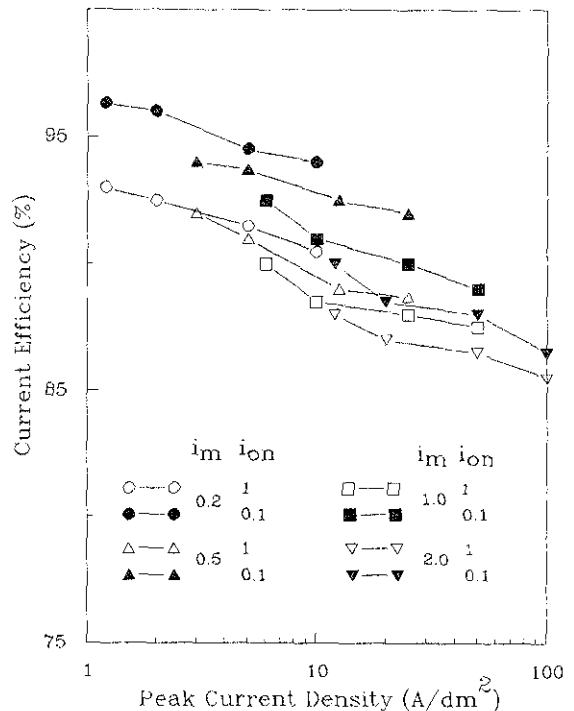


Fig. 1. Cathode current efficiency of Pd-Ni alloys deposits vs. Pulse parameters.

다. 한편 D.C 전해조건의 경우 Table. 2와 같이 전류 밀도가 0.2A/dm²에서 2A/dm²으로 증가됨에 따라서 97~94.5% 범위의 양호한 전류효율을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 P.C.전해조건의 전류효율이 D.C.전해경우에 비하여 더 낮아짐을 알 수 있었다. Puippe⁹⁾ 및 Knoedler¹⁰⁾들은 Au-Co 및 Au-Fe합금 도금에서 P.C.전해조건이 D.C.전해법에 비하여 음극전류효율이 더 낮아짐을 조사하고 이 결과는 P.C.전해시 전착층표면에 흡착된 수소가 off-time 동안 제거되고 따라서 수소환원 및 흡착이 이루어지는 활성점들이 증가됨으로서 on-time동안 수소흡착이 촉진하는데 기인한 것으로 해석하였다. 본 P.C.전해조건에서도 i_p 및 t_{on} 값이 증가됨에 따라서 Table. 1과 같이 off-time이 증가됨으로써 Puippe⁹⁾의 해석과 같이 음극전류효율이 감소된 것으로 판단된다. 또한 동일한 i_p 값의 조건에서 i_m 값이 증가됨에 따라서 전류효율이 감소된 결과는 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 i_m 값이 증가됨에 따라서 일정한 t_{on} 조건에서 t_{off} 값이 감소되나 짧은 off-time으로 인하여 음극에 금속 이온의 보충이 보다 부족하게 됨으로써 전류 효율이 감소된 것으로 판단된다. Ye 등¹¹⁾은 Pb-Sn 합금의 P.C 전해에서 i_p 및 i_m 값이 증가됨에 따라서 음극 전류 효율이 저하됨을 발표한 바 있어 본 실험 결과도 이와 동일한 경향임을 알 수 있었다.

Table 2. Current Efficiency and composition of Pd-Ni alloy deposits plated in D.C.

C.D(A/dm ²)	0.2	0.5	1.0	2.0
C.E(%)	97	96	95.7	94.5
Pd(wt.%)	81	77	73	69

3. 2. 합금층의 조성

Pd-Ni 합금층의 Pd 함량은 Fig. 2의 결과와 같이 i_p 및 t_{on} 값이 각각 1.2~100A/dm² 범위에서 또는 0.1ms에서 1.0ms로 증가됨에 따라서 뚜렷이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 결과는 i_p 및 t_{on} 값이 증가됨에 따라서 음극과전압 및 off-time이 증가되고 따라서 음

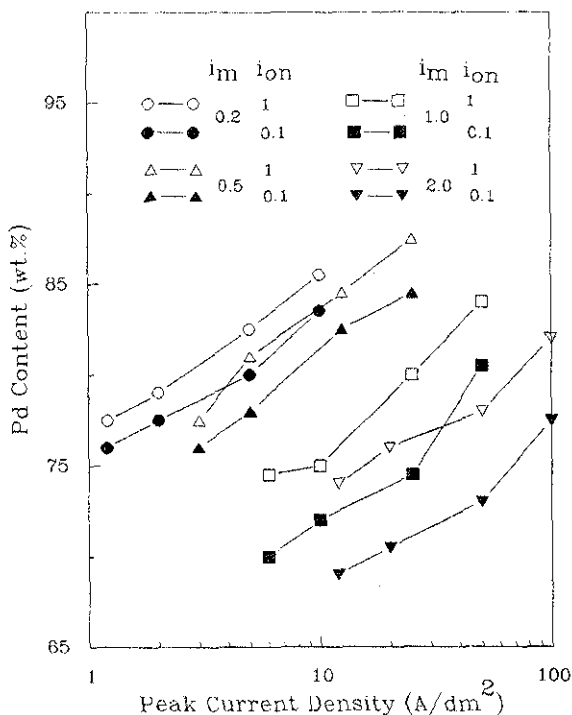


Fig. 2. Pd content of Pd-Ni alloys vs. Pulse parameters.

극에 보다 귀한 성분인 Pd 이온이 보충이 보다 용이하게 되는데 기인한 것¹²⁾으로 판단된다. Fukutomo등⁷⁾은 P.C.전해된 Pd-Ni합금에서 i_p 및 t_{on} 값이 증가함에 따라서 Pd함량이 증가됨을 발표한 바 본 실험결과도 이와 동일한 경향임을 알 수 있었다. 반면에 i_m 값이 0.2~2.0A/dm²의 범위에서 증가됨에 따라서 Pd함량은 현저히 감소하는 결과를 나타내었다. 이 결과 역시 동일한 i_p 조건에서 i_m 값이 증가됨에 따라서 off-time이 감소됨으로써 음극에 Pd이온의 공급이 부족하게 된 때문이라고 해석된다. 한편 Fig. 3과 같이 Duty-cycle이 2~17% 범위에서 증가됨에 따라서 Pd함량은 뚜렷이 감소하는 결과를 나타내었다. 이 결과는 Duty cycle이 증가됨에 따라서 Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 i_p 및 off-time이 감소하고 따라서 음극 과전압 및 off-time이 감소됨으로써 음극표면의 Pd이온 공급이 부족하게 된 때문이라 판단된다. Table 2는 D.C.전해조건에서 전류밀도가

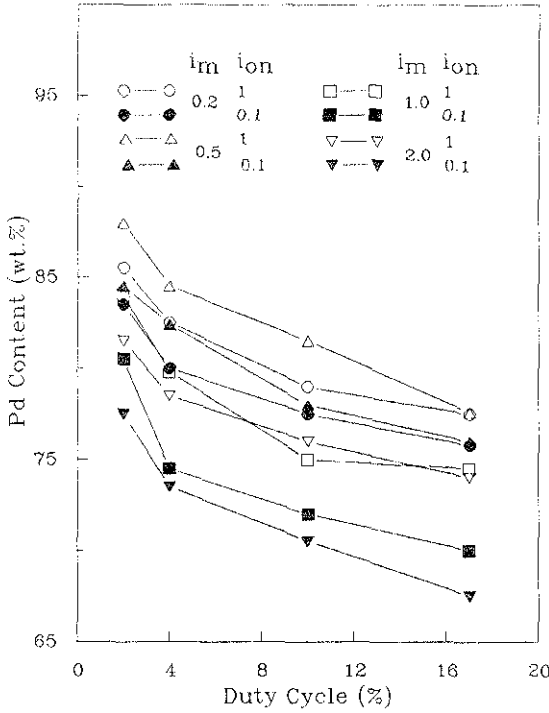


Fig. 3. Effect of Duty cycle on Pd content.

0.2~2.0A/dm² 범위에서 증가됨에 따라서 합금층의 Pd함량이 81~69% 범위에서 감소함을 나타내고 있으며 이 결과는 D.C. 전해된 Pd-Ni 합금에 대한 Wilkinson⁽²⁾의 결과와 동일한 경향이였다. 따라서 P.C.전해조건에서 i_m 값의 증가에 따른 Pd 함량의 감소경향은 D.C.전해의 경우와 동일한 경향을 나타내었으나 t_{on} 값이 0.1ms에서 1.0ms로 증가되어 off-time이 보다 증가한 P.C. 전해조건에서는 합금층의 Pd조성이 87.5~74.5% 범위로 되어 D.C.전해조건에 비하여 합금층의 Pd 함량이 보다 증가하는 결과를 알 수 있었다. 이 결과는 P.C. 전해의 경우 D.C. 전해조건에 비하여 음극과전압 및 off-time이 증가되어 음극에 Pd이온의 보충이 촉진된 때문이라 생각된다.⁷⁾

3. 3. 전착층의 우선배향 및 표면조직

P.C. 전해된 Pd-Ni 합금전착층의 우선배향은 Table 3의 결과와 같이 최고 전류밀도(i_p) 및 평

균전류밀도 (i_m)의 증가에 따라서 변화됨을 알 수 있었다. 최고전류밀도(i_p)가 1.2~10A/dm² 영역의 낮은 조건에서 10~20A/dm² 범위로 증가됨에 따라서 우선배향은 (111)조직이 우세한 (111)+(110)·(100)의 혼합조직 또는 (110)우선배향에서 (100)우선배향으로 변화되고 i_p 값이 50~100A/dm²의 높은 범위에서는 무질서배향의 조직

Table 3. Texture Coefficient of Pd-Ni alloy deposits.

i_m (A/dm ²)	i_p (A/dm ²)	t_{on} (ms)	Pd-Ni			
			111	200	220	311
0.2	1.2	1	1.4	1.1	1.4	0
		0.1	1.7	1.1	1.1	0
	2	1	1.3	0.9	1.8	0
		0.1	1.7	1.1	1.2	0
5	1	0.4	0.7	2.4	0.6	
	0.1	1.7	1.1	1.2	0	
10	1	0.7	0.5	2.2	0.6	
	0.1	1.2	0.6	1.0	1.1	
0.5	3	1	3.2	0.9	0	0
		0.1	2.8	1.2	0	0
	5	1	1.1	0.7	1.5	0.6
		0.1	1.5	1.2	1.3	0
12.5	1	1.5	0.8	0.9	0.6	
	0.1	2.3	1.7	0	0	
25	1	0.7	0.4	2.4	0.5	
	0.1	2.8	1.2	0	0	
1	6	1	4	0	0	0
		0.1	3.2	0.8	0	0
	10	1	4	0	0	0
		0.1	4	0	0	0
25	1	4	0	0	0	
	0.1	2.8	1.2	0	0	
50	1	1.4	0.9	1.0	0.7	
	0.1	2.3	1.8	0	0	
2	12	1	0.5	3.5	0	0
		0.1	0.4	3.6	0	0
	20	1	0.8	3.1	0	0
		0.1	0.4	3.6	0	0
50	1	1.1	1.4	0.7	0.7	
	0.1	1.0	1.3	0.9	0.7	
100	1	1.2	0.8	1.2	0.8	
	0.1	1.1	0.8	1.2	0.8	

이 형성되었다. 그러나 (111)우선배향은 i_p 값이 3~50A/dm²의 넓은 범위에서 형성되는 특징을 나타내었다. 한편 평균전류밀도(i_m)가 0.2~2.0A/dm² 범위에서 증가됨에 따라서 우선배향은 대체로 (111)+(110)·(100)의 혼합조직 또는 (110)우선배향에서 (111)우선배향→(100)우선배향 또는 무질서배향(i_p 값이 50A/dm²이상인 조건)의 순서로 변화되었다. t_{on} 값의 변화가 우선배향에 미치는

영향은 적었으나 i_m 값이 0.2~0.5A/dm²로 낮은 조건에서 t_{on} 값이 0.1ms에서 1.0ms로 증가됨에 따라서 (111)조직이 우세한 집합조직에서 (110)조직이 우세한 집합조직으로 변화되는 경향을 나타내었다. Pangarov¹³⁾ 및 Lee¹⁴⁾등의 해석에 의하면 전착층의 우선배향은 음극과전압의 증가에 따라서 각각 (111)→(100)→(110) 또는 (110)→(100)→(111)→무질서배향의 순서로 변화되어

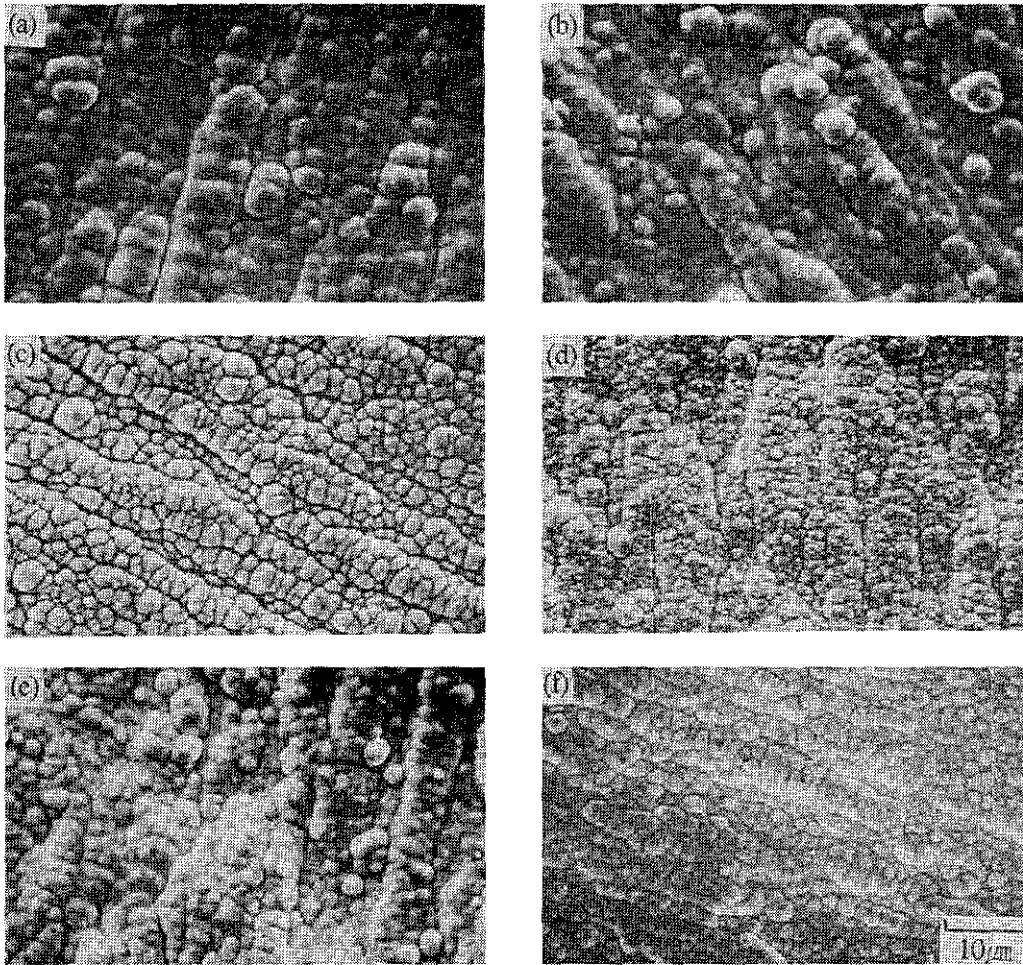


Fig. 4. SEM Micrographs of P.C. plated Pd-Ni alloy deposits.
 (a) $T_{on}=1.0ms, i_m=0.2A/dm^2, i_p=1.2(111)+(100)(100)$
 (b) $T_{on}=1.0ms, i_m=0.2A/dm^2, i_p=5.0(111)+(100)(100)$
 (c) $T_{on}=1.0ms, i_m=0.2A/dm^2, i_p=1.2(110)+(100)(100)$
 (d) $T_{on}=1.0ms, i_m=1.0A/dm^2, i_p=1.0(110)$
 (e) $T_{on}=1.0ms, i_m=1.0A/dm^2, i_p=10(111)$
 (f) $T_{on}=1.0ms, i_m=1.0A/dm^2, i_p=25(111)$

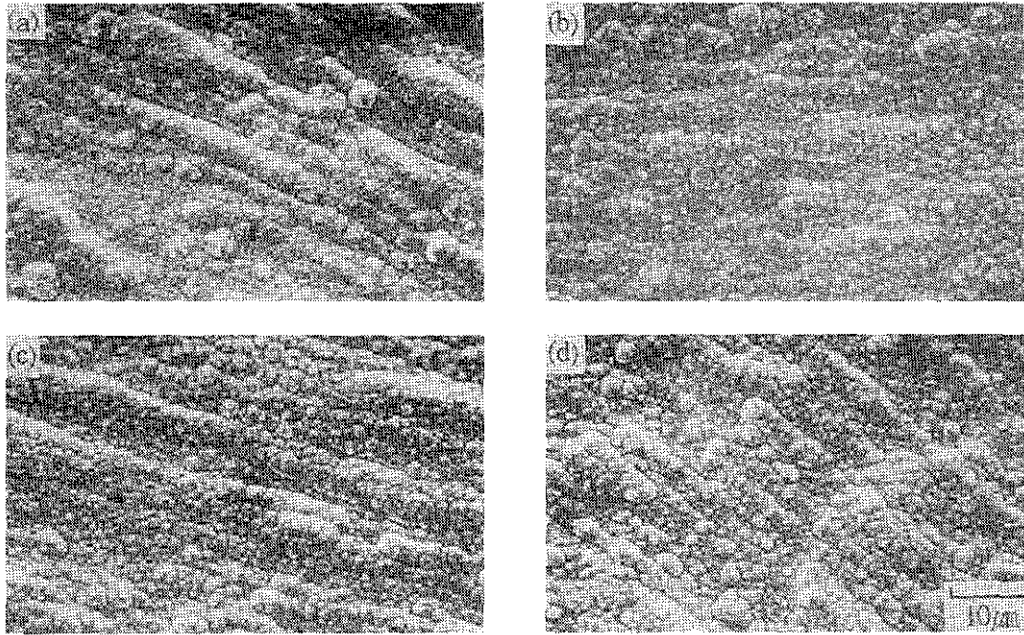


Fig. 5. SEM Micrographs of P.C. plated Pd-Ni alloy deposits.

(a) $T_{on}=0.1ms$, $i_p=20(100)$

(b) $T_{on}=0.1ms$, $i_p=20(100)$

(c) $T_{on}=0.1ms$, $i_p=100$ Random orient.

(d) $T_{on}=0.1ms$, $i_p=50$ Random orient.

서로 상반되는 해석을 하고 있다. 이들 상이한 해석은 전착층의 우선배향이 각각 특정 결정격자면의 2차원핵형성 또는 결정성장에 의해서 지배된다는 상이한 관점에 기인하고 있다. 본 실험의 결과를 검토하면 최고전류밀도(i_p)가 증가함에 따라서 전착층의 우선배향은 대체로 Lee의 해석에 상응하는 변화경향을 나타내었으나 (111)우선배향이 3~50A/dm²의 넓은 영역의 i_p 조건에서 형성되고 있는 예외성이 나타남을 알 수 있었다. 반면에 평균전류밀도(i_m)가 증가됨에 따른 우선배향의 변화는 위의 두 해석에 부합되지 않는 결과를 나타내었다. Fukutomo⁷⁾ 등은 P.C.전착된 Pd-Ni 합금의 경우 i_m 값이 일정한 조건에서 i_p 값이 증가됨에 따라서 우선배향이 (100)에서 (110) 우선배향으로 변화됨을 조사한 바 있으나 본 실험결과가 이 결과와 상이한 다소 불규칙한 우선배향을 나타낼 수 있었다.

Pd-Ni합금 전착층의 표면조직은 Fig. 4~5와 같이 전해조건 및 우선배향과 연관되고 있음을 알

수 있었다. i_m 값이 낮은 조건($i_m=0.2A/dm^2$)에서 형성된 (111)+(110)·(100)의 혼합배향의 조직은 Fig. 4(a, b)와 같이 조대한 둥근모양의 결정립으로 구성된 표면조직을 형성하였으며 반면에 (110)우선배향의 전착층은 Fig. 4(c, d)와 같이 보다 미세한 결정립의 조직이 형성되었다. 또한 i_m 값이 증가하여 (111)우선배향이 형성된 전착층은 Fig. 4(e, f)와 같이 둥근모양의 미세한 결정립으로 이루어진 평활한 표면조직이 형성되었다. (111)조직이 우세한 (111)+(110)·(100)의 혼합배향의 경우는 (111)격자면의 결정이 전착층표면에 나란히 성장(lateral growth)함과 동시에 음극전류효율이 (110)우선배향이 형성된 조건에 비하여 보다 양호한 조건이므로 다소 큰 결정립이 혼성된 표면조직이 형성된 것으로 판단되었다. 반면에 (110)우선배향의 전착층은 결정립들이 전계방향으로 성장함(field oriented structure)으로써¹⁴⁾ 전자와 유사한 i_p (또는 음극과전압)조건임에도 불구하고 표면조직은 보다 미세한

결정립의 조직이 형성된 것으로 해석된다. 또한 (111)우선배향의 전착층은 (111)+(110)·(100)의 혼합배향의 경우에 비하여 i_m 값이 보다 증가되어 음극전류효율이 보다 저하되고 동시에 음극과전압이 증가된 조건이므로 결정립의 성장이 억제되어 보다 미세한 결정립의 표면조직을 형성한 것으로 판단된다. Fig. 5(a, b)는 (100)우선배향의 표면조직으로써 다소 불규칙한 모양의 미세한 결정립의 조직을 형성하였으며 이 경우는 i_m 값이 $2A/dm^2$ 으로 증가되어 전류효율이 저하된 조건에 상응하였다. 또한 무질서배향의 전착층은 Fig. 5(c, d)와 같이 매우 미세한 결정립의 평활한 표면조직을 나타내었다. 이 경우는 i_p 값이 $50\sim 100A/dm^2$ 범위로 크게 증가하여 음극과전압이 매우 증가되고 전류효율이 가장 저하된 조건이므로 결정핵생성속도가 높고 결정성장이 다소 억제된 때문이라 생각된다.

4. 결 론

Palladium amino chloride-nickel sulfate욕을 사용한 Pd-Ni합금전착층의 조성 및 조직에 미치는 파형전류인자의 영향은 다음과 같다.

1) P.C.전해에 의한 음극전류효율은 평균(i_m) 및 최고전류밀도(i_p)와 on-time(t_{on})의 증가에 따라서 감소되는 경향을 나타내었으며 D.C. 전해의 경우에 비하여 더 낮은점을 알 수 있었다.

2) Pd-Ni합금의 Pd함량은 i_p 및 t_{on} 의 증가에 따라서 증가되었으며 반면에 i_m 및 Duty cycle의 증가에 따라서는 감소되는 결과를 나타내었다. 이 결과는 음극과전압 및 off-time의 증감에 기인된 것으로 판단된다. 또한 P.C. 전해조건의 경우가 D.C. 전해 조건에 비하여 합금의 Pd 함량이 다소 증가되는 결과를 나타내었다.

3) Pd-Ni 합금의 우선 배향은 i_p 값이 증가됨에 따라서 (111)조직이 우세한 (111)+(110)·(100) 혼합배향 또는 (110)우선배향에서 (100)→무질서배향의 조직의 순서로 변화되었으나 (111)우선배향이 $3\sim 50A/dm^2$ 의 범위의 넓은 i_p 영역에서

형성되는 특징을 나타내었다. i_m 값이 $0.2\sim 2.0A/dm^2$ 의 범위에서 증가함에 따라서 전착층의 우선배향은 (111)+(110)·(100) 또는 (110)우선배향→(111)→(100) 또는 무질서배향의 순서로 변화되어 기존이론⁽¹³⁻¹⁴⁾의 해석에 부합되지 못한 불규칙한 결과를 나타내었다.

4) 전착층의 표면조직은 i_m 및 i_p 의 변화에 따른 우선배향과 연관성이 있었다. 낮은 i_m 조건에서 형성된 (111)+(110)·(100)혼합배향 및 (110)우선배향의 전착층조직은 각각 크거나 미세한 등근결정립의 조직을 나타내었으며 i_m 값이 증가함에 따라서 (111)우선배향에서 무질서배향으로 변화되고 결정립이 보다 미세화되었다.

참고문헌

1. R. G. Baker and T. A. Palumbo : Plat. and Surf. Fin., 70 (1983) 63
2. Ehrich, et al. : U. S. Pat. 4,299,(1981) 672
3. K. S. Berge : U. K. Pat. 2094347A, 1982
4. K. J. Whitlaw : Trans. IMF, 60 (1982) 141
5. M. J. Wild and A. Blair : Plat and Surf. Fin., 70 (1983) 3
6. J. C. Puipe and F. Leaman : "Theory and practice of pulse plating" AESF, 1986
7. Y. Fukutomo, Y. Kawashima and T. Hyashi: Plat. and surf. Fin., 73, (1986) 62
8. B. F. Rothschild and S. Ander : Plating, 56 (1969) 1241
9. H. C. Puipe and N. Ible : Plat. and Surf. Fin., 67 (1980) 68
10. A. Knoedler : Galvanotech., 68 (1977) 383
11. G. C. Ye and Y. U. Kim : J. of the Met. Fin. Soc. of Korea, 22 (4) (1989) 197
12. P. Wilkinson : Trans. IMF, 65 (1987) 33
13. N. A. Pangarov: Electrochem. Acta, 7(1962) 139
14. G. C. Ye and D. N. Lee : Proc. of a symposium by TMS-AIME, (1981) 493