

## 온도 및 전류밀도 변화에 따른 Pd도금막 특성변화 연구

배인경 · 최광진\* · 김주희 · 김영대 · 심상준 · 우경자 · 조영상

한국과학기술연구원 청정기술연구센터

### Effects of Temperature and Current Density on the Characteristics of Electroplated Pd Films

In K. Bae, Guang. J. Choi\*, Ju H. Kim, Young D. Kim, Sang J. Sim, Kyoungja Woo and Young S. Cho

Clean Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650

\*Corresponding author; gjchoi@kist.re.kr

(1999년 4월 24일 받음, 1999년 6월 12일 최종수정본 받음)

**초 록** 균일하고 치밀한 미세구조를 갖는 Pd박막이  $PdCl_2$ 를 사용하는 전기도금방법으로 제조되었다. 본 연구에서는 도금온도와 전류밀도가 주요 공정변수로서 고려되었고 이에 따른 음극효율 및 제조된 Pd도금막의 결정성, 형상 및 경도 등의 특성이 측정되었고, 이들간의 상호관계성이 검토되었다. 연구결과에 따르면,  $PdCl_2$ 를 사용하는 본 Pd전기도금 시스템에서는  $50^\circ C$  와  $5mA/cm^2$ 의 조건이 도금막의 형상으로 볼 때, 최적의 도금조건이라고 간주된다. 최적 조건에서 제조된 Pd도금막의 경도는 약  $600kg/mm^2$ 이었다. 변수 및 특성간의 관계성 검토 결과, Pd막의 경도는 미세구조에 의해 큰 영향을 받지만, 결정의 배향성과의 연관성은 작은 것으로 해석되었다.

**Abstract** Palladium thin films of uniform and highly dense microstructure were prepared by the electroplating method using novel  $PdCl_2$ -based plating bath. Principal variables taken into account in this study were the plating temperature and the current density. Electroplated Pd films were characterized for crystalline orientation, morphology and hardness. The optimal temperature and current density were found to be  $50^\circ C$  and  $5mA/cm^2$ , respectively. The measured hardness value for the Pd films when prepared under the optimal condition was as high as  $600kg/mm^2$ . A correlation study between variables and properties seems to indicate that the hardness was significantly affected by the microstructure, but not by crystallite orientation.

## 1. 서 론

주조 Pd 및 Pd/Ag 합금은 1950~60년대에 전자부품의 접점으로 사용되었으나 경질 Au 도금기술이 발달함에 따라 이들 접점부품에 현재까지 경질 Au 도금이 가장 널리 사용되고 있다. 경질 Au 도금의 합금 성분은 대부분의 경우 Co(0.1~0.5%)가 사용되고 있고, 일부 Ni이 사용되기도 한다. 이러한 경질 Au 도금액은 주로 시안(CN-) 계가 사용되고 있고, 비시안계는 거의 사용되고 있지 않다. 그러나 Au 가격의 상승과 Au 가격 불안정성으로 인해 70년대 말부터 가격이 싸고 접점특성이 우수한 Au 대체소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup> 또한 최근 부각되고 있는 환경문제(Au 도금으로부터의 시안함유 폐수문제)와 고출력 및 고성능을 요구하는 정보통신 시스템 기술의 급속적인 발전에 따라서 선진국을 중심으로 Au 도금 대체재의 개발에 많은 노력이 경주되고 있다. Au 대체재로는 Ag, Pd, Rh, Ru, Sn 등과 이들 금속들의 합금이 연구되고 있다.<sup>4~6)</sup>

이중 Pd나 Pd 합금(Pd/Ni, Pd/Ag, Pd/Co 등)은 경질 Au에 비해 가격이 저렴하고, 낮은 비중, 높은 경도, 내마모성 및 높은 전기전도도 등의 우수한 화학적, 물리적, 전기적 특성을 가지고 있다.<sup>7, 8)</sup> 뿐만 아니라, Pd 도금은 시

안욕을 사용하지 않으므로, Au 도금 공정에서 유발되는 시안 함유 폐수에 의한 오염을 원천적으로 방지할 수 있다는 장점도 가지고 있다. 이러한 Pd 및 Pd 합금 도금은 주로 separable connector, PWB fingers 등에 사용되어 왔고, 현재는 edge-card connector, 스위치, 플라스틱 IC 패키지의 lead frame, solderable connector, PWB의 etch resist, 유리/금속의 sealed contacts, 배터리 음극 등으로 사용범위가 점차 확대되어 가고 있다.<sup>2, 9, 10)</sup>

Pd 도금용액은 크게 ammonia 시스템, acid 시스템, chelate 시스템 등의 3가지로 분류될 수 있는데,<sup>11~13)</sup> 이중에서 ammonia 시스템과 acid 시스템의 Pd 도금 용액은 Cu나 Cu 합금과 같은 기판소재와 화학적 반응을 일으키는 경향이 있기 때문에 Pd 도금에 앞서 얇은 Au 도금(Au 스트라이크)을 필요로 한다. 그러나 chelate 시스템의 경우에는 이러한 화학적 반응성이 매우 작기 때문에 Au 스트라이크를 필요로 하지 않는다.<sup>12)</sup> 또한, Pd 금속의 원료물질로서 경제적이거나 환경적인 측면에서도  $PdCl_2$ 를 이용한 도금용액이 가장 유리하다.<sup>3)</sup>

본 연구에서는 통신용 switch 접점부품의 경질 Au 도금을 대체하기 위해 여러 금속 중에서 화학적, 물리적, 전기적으로 우수한 특성을 가지고 있는 Pd 도금을 선택하였다. 그리고 여러 가지 Pd 도금용액 중 화학적으로 안정하고 경

제작이나 환경적인 면에서도 우수한  $\text{PdCl}_2$ 를 이용한 도금 용액을 선택하여 도금온도 및 전류밀도 변화에 따른 Pd 도금층의 물성을 평가함으로써 접점부품의 도금 물질로 사용하기 위한 최적 조건을 찾고자 하였다.

## 2. 실험 방법

Pd도금을 시행하기 위한 기판으로는 Cu-Be합금판이 사용되었는데, 두께가 0.5mm인 Cu/Be 합금판을  $1.5 \times 1.5\text{cm}^2$ 의 크기로 절단한 후 사포(# 2000) 및  $1\mu\text{m}$ ,  $0.05\mu\text{m}$ 의 알루미나 분말을 사용하여 경면 연마하였다. 경면 연마 후 아세톤 탈지, 초음파 탈지, 음극 전해 탈지(DC 3 V)를 통하여 기판의 표면을 처리하였다. 초음파 탈지 및 전해 탈지는 시판되는 OP283용액( $30\text{g/l}$ )을 사용하여 각각 10분간 행하였다. 이후 산화 피막을 제거하기 위해 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서 30초간 화학 연마를 하였다. 도금기판의 전처리 후 본 연구의 협력기업(플라텍)에서 생산되는 접점부품의 도금공정과 같은 조건으로 도금하기 위해 무전해 도금 방법을 사용하여 약  $3\mu\text{m}$  두께의 Ni/P 하지도금을 하였다.<sup>[14]</sup>

Pd도금 장치는 도금조와 직류 전원으로 구성되어 있다. 도금조는 PVC로 자체 제작되었으며, 기본 전류밀도 시험을 시중에서 판매되는 hull-cell을 사용하여 시행하였다. 도금과정에서 전극 근처의 농도 분극 현상을 방지하기 위해 자석 교반기를 사용하여 도금액을 교반시켰다. 양극은 백금이 도금된 티타늄망(현대 티타늄, 5-10 mesh)을 사용하였고, 양극과 음극사이의 간격은 10cm로 고정하였다. 그리고 음극의 전류 분포를 균일하게 하기 위해 음극의 한쪽 면은 절연테이프를 부착하여 격리하였다. 도금온도는 전기가 열기로 가열되는 수조를 사용하여 30, 40, 50°C로 변화시켰으며, 각 온도 조건에서 직류 전원(Keithley 228A)을 사용하여 전류밀도를 2.5, 5, 7.5,  $10\text{mA/cm}^2$ 으로 변화시켜 20분간 Pd 전기도금을 행하였다. Pd 도금액 조성 및 도금 조건은 표 1과 같다.

제조된 Pd 도금막은 우선 육안으로 도금막 표면의 색과 형상을 관찰하였다. 이에 따라 Pd 도금막 표면의 색을 bright gray, gray, dark gray의 세 가지로 분류하여 기록하였다. 그리고 표면형상은 도금이 전체 면적에 균일하게 시행되었는지의 여부로 판단되었다. 도금막의 미세구조는

Table 1. Bath composition and condition for Pd electroplating process.

Bath Composition & Condition	
$\text{PdCl}_2$	3 g/l
Ethylenediamine	0.1 M
Phosphate	50-100 g/l
Ammonium salt	50-100 g/l
Brightener	2-5 mL/l
Current Density	$2.5-10\text{ mA/cm}^2$
Plating Time	20 min
Plating Temperature	30-50°C

FE-SEM (Hitachi S-4100)을 사용하여 가속전압 15kV의 조건에서 관찰하였고 Pd 도금막의 결정구조는 XRD (Rigaku Miniflex)를 사용하여 측정하였다. XRD 측정은  $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여  $20^\circ \sim 100^\circ$ 의 범위에서  $5^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 시행하였다. 음극효율은 정밀한 화학저울을 사용하여 Pd 도금 전후의 무게를 측정하고 이들의 차이를 계산하여 Pd 도금막만의 무게를 산정한 후 이를 Faraday식에 의해 계산된 이론적 도금양으로 나누어 계산하였다. 전극반응에서 물질과 전하량과의 관계는 Faraday 법칙을 따른다. Pd의 경우에는 전해질 내에서 +2가로 전착된다고 알려져 있고, 따라서 한 개의 Pd 이온이 전착되기 위해서는 2개의 전자가 필요하게 되므로 다음의 식 (1)과 같이 훌륭 총 전하량으로 Pd의 이론적인 도금 무게를 계산할 수 있다.<sup>[15]</sup>

$$\text{C.E. (\%)} = \frac{W}{I \times t \times m} \times 100 \quad (1)$$

단, C.E.는 음극효율(%), W는 Pd 도금막 무게(g), I는 전류(A), t는 도금시간(sec), m은 Pd의 분자량, z는 Pd의 전자가, 그리고 F는 Faraday 상수(96500C)를 의미한다.

Ni/P 및 Pd 도금막의 두께는 XRF(Veeco XRF-4100)을 사용하여 한 시편에 대해 10군데를 각각 15초동안 측정하고 이 값의 평균치를 산정하여 사용하였고 Pd 도금막의 정밀 성분분석과 depth profile은 AES (Perkin-Elmer PHI-670)을 사용하여 측정하였다. 끝으로, Pd 도금막의 경도는 nano-indentation (MTS nanoindenter II)을 사용하여 최대 하중 3mN의 조건에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

표 2는 육안으로 관찰된 Pd 도금막의 표면형상을 정리한 것이다. 전류밀도에 관계없이 도금온도가 높아질수록, 또한 전류밀도가 5나  $7.5\text{mA/cm}^2$ 인 경우가 2.5나  $10\text{mA/cm}^2$ 인 경우에 비해 도금 표면이 더욱 균일하고 광택이 있는 도금막 표면을 형성함을 알 수 있다. 따라서 도금막의 표면형상은 온도나 전류밀도에 의해서 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 특히 전류밀도가  $2.5\text{mA/cm}^2$ 인 경우에는 대부분 불균일한 도금층이 형성되는데, 이는 전류의 양이 용해되어 있는 금속이온을 운반하여 전극근처에 충분히 공급할 정도에 이르지 못하기 때문이라고 추측되는데, 도금온도가 낮은 경우에 이러한 현상이 더욱 심하게 나타났다. 전류밀도가  $10\text{mA/cm}^2$ 인 경우에는 dark gray 혹은 gray색의 도금층이 형성되었는데 이것은 전류밀도가 너무 높아서 Pd 도금막에 부분적으로 탄화반응이 일어났기 때문이라고 판단된다.

그림 1은 Pd 도금을 시행하기에 앞서 하지도금인 Ni/P 무전해도금후 표면을 SEM으로 관찰한 사진을 보여준 것이다. Ni/P 도금막 표면을 관찰한 것은 Pd 도금막의 미세구조가 하지 도금인 Ni/P 도금막의 미세구조에 의해서 영향을 받을 수도 있기 때문이었다. 무전해 Ni/P 도금막은 약

Table 2. Color, morphology and thickness of Pd films at various temperatures and current densities.

Temp. (°C)	Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Morphology	Color	Thickness (μm)
30	2.5	non-uniform	gray	1.30
	5	uniform	"	2.20
	7.5	"	"	2.39
	10	"	dark gray	2.92
40	2.5	non-uniform	bright gray	1.44
	5	uniform	"	2.38
	7.5	"	"	3.92
	10	"	dark gray	3.90
50	2.5	"	bright gray	1.32
	5	"	"	2.73
	7.5	"	"	3.46
	10	"	gray	5.03

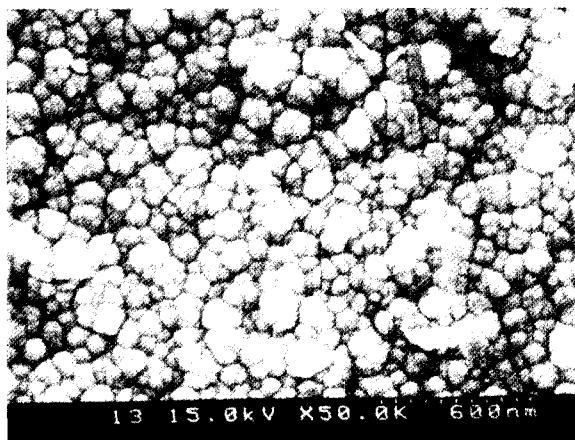


Fig. 1. SEM micrograph of Ni/P underplate surface.

60~180nm 정도의 매우 작은 구형 입자로 구성되어 있는 균일하고 치밀한 미세구조를 갖는 표면을 가짐을 알 수 있었다.

그림 2, 3, 4는 각각의 온도 및 전류밀도 조건에서의 Pd 도금막 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 정리한 것이다. 전류밀도가 10mA/cm<sup>2</sup>인 경우에는 도금온도와는 무관하게 Pd 도금막이 과대하게 성장한 분말형태로 제조됨을 알 수 있다. 이와 같이 Pd 입자가 과대 성장하는 이유는 전류밀도가 높아질수록 전극 계면의 확산층이 증가하고, 입자들이 이 계면의 불록한 면에 집중되기 때문이라고 보고되었는데,<sup>16)</sup> 과도한 전류조건에서는 다수의 핵이 생성되어 서서히 성장하기보다는 일부 핵 생성 후 이들 핵의 표면에서 집중적으로 결정성장이 이루어지는 메커니즘이 지배적임을 알 수 있다.

30 및 40°C의 온도에서 전류밀도가 2.5~7.5mA/cm<sup>2</sup>인 경우에는 Pd 도금막의 표면에서 다수의 균열이 관찰되었다. 이러한 균열은 각 온도조건에서 전류밀도가 높아짐에 따라

더욱 심화되었는데, 이는 Pd 도금막의 형성과 동시에 일어나는 수소의 발생 및 Pd내 흡수에 따른 수소취성 현상에 기인한 것이라고 해석되었다. Pd도금 과정에서 많은 양의 수소가 도금막에 흡수되어  $\beta$ -Pd/H상을 형성하므로서 Pd 격자구조를 팽창시키고, 흡수된 수소는 나중에 상온에서 다시 방출되어 Pd 격자를 수축시킨다. 이러한 일련의 팽창-수축 사이클은 내부응력을 유발하여 Pd 도금막에 균열을 야기시키는데,<sup>3)</sup> 이러한 수소흡수의 정도는 전류밀도가 높아짐에 따라 증가한다고 알려져 있다.<sup>17)</sup>

표면 균열은 Pd 도금온도를 30°C에서 40°C로 증가시킴에 따라 감소하였고, Pd 도금온도가 50°C인 경우에는 균열이 거의 관찰되지 않았을 뿐 아니라 비교적 작은 구형의 입자로 이루어진 치밀한 미세구조의 도금막을 형성함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 동일한 전류밀도의 경우, 도금온도가 높아짐에 따라 금속이온의 이동도가 증가하는 반면 수소의 흡수정도가 감소하게 되어 수소취성에 의한 균열이 감소한다는 사항에 기인한다고 보여진다. 그러나 본 연구에서 제조된 Pd 도금막에서는 pin hole과 같은 거대한 크기의 기공은 어떠한 조건에서도 관찰되지 않았다.

이와 같이 Pd 도금막의 미세구조는 그림 1에서 보여진 Ni/P 도금막에 비해 비교적 큰 입자로 이루어져 있었고, 일부 도금 조건에서는 균열이 생성되거나 입자 형태로 과대하게 성장되어 있었다. 따라서 Pd 도금막은 Ni/P의 미세구조에 의해서 큰 영향을 받지 않는다고 보여진다.

그림 5는 각 도금온도 및 전류밀도 조건에서의 시편의 결정구조를 XRD로 관찰한 결과를 비교한 회절패턴이다. 우선 하지도금층인 Ni/P 결정에 해당하는 peak는 관찰할 수 없었는데, 이는 무전해도금에 의해서 제조되는 Ni/P 도금막은 거의 대부분 비정질 형태를 띠기 때문이다. 모든 도금 조건에서 Pd 도금층은 fcc구조를 가지고 있었다. 본 실험의 대부분의 조건에서 제조된 Pd 도금막은 (111)면 배향성을 가지므로서 일반적인 powder의 XRD패턴과 유사하

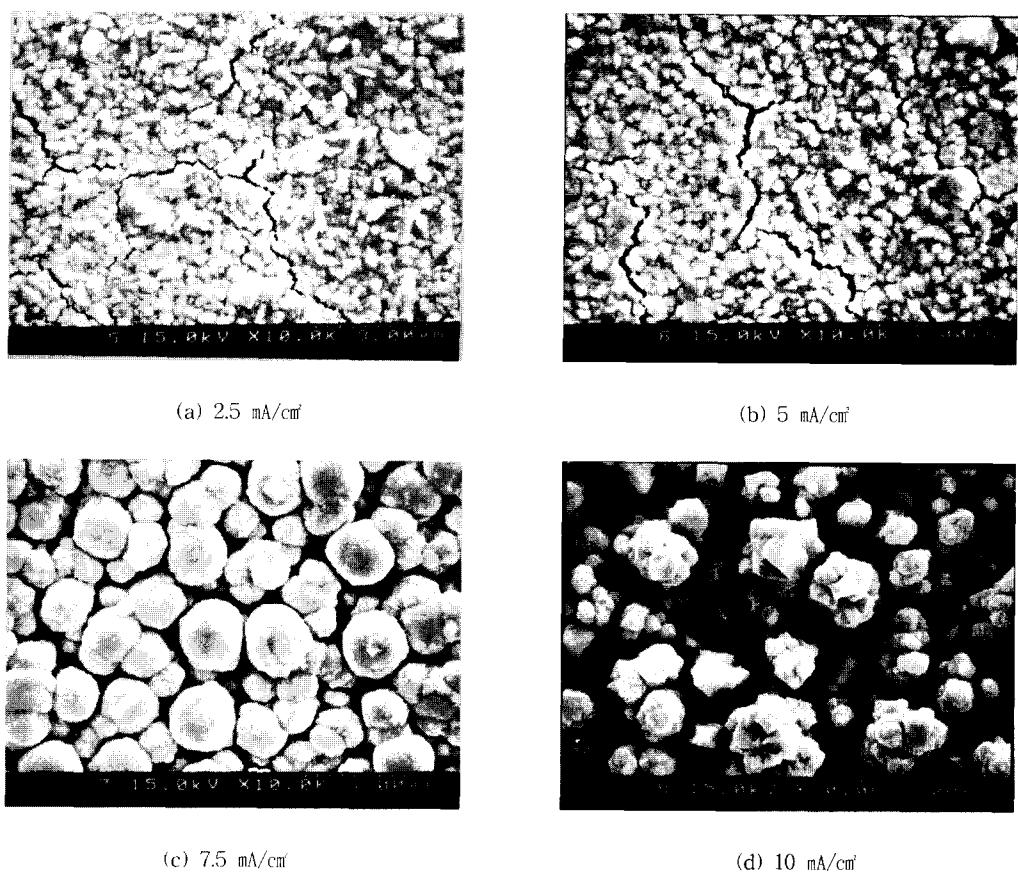


Fig. 2. SEM micrographs of Pd films electroplated at 30°C and at various current densities.

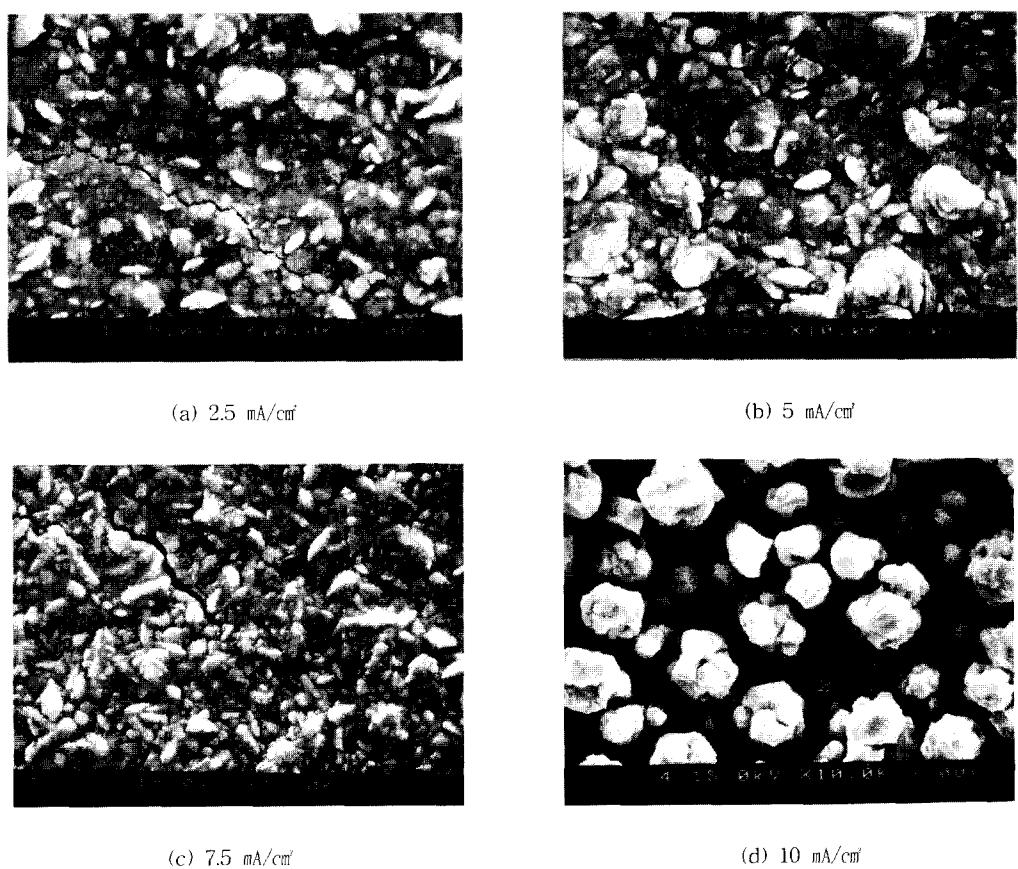


Fig. 3. SEM micrographs of Pd films electroplated at 40°C and at various current densities.

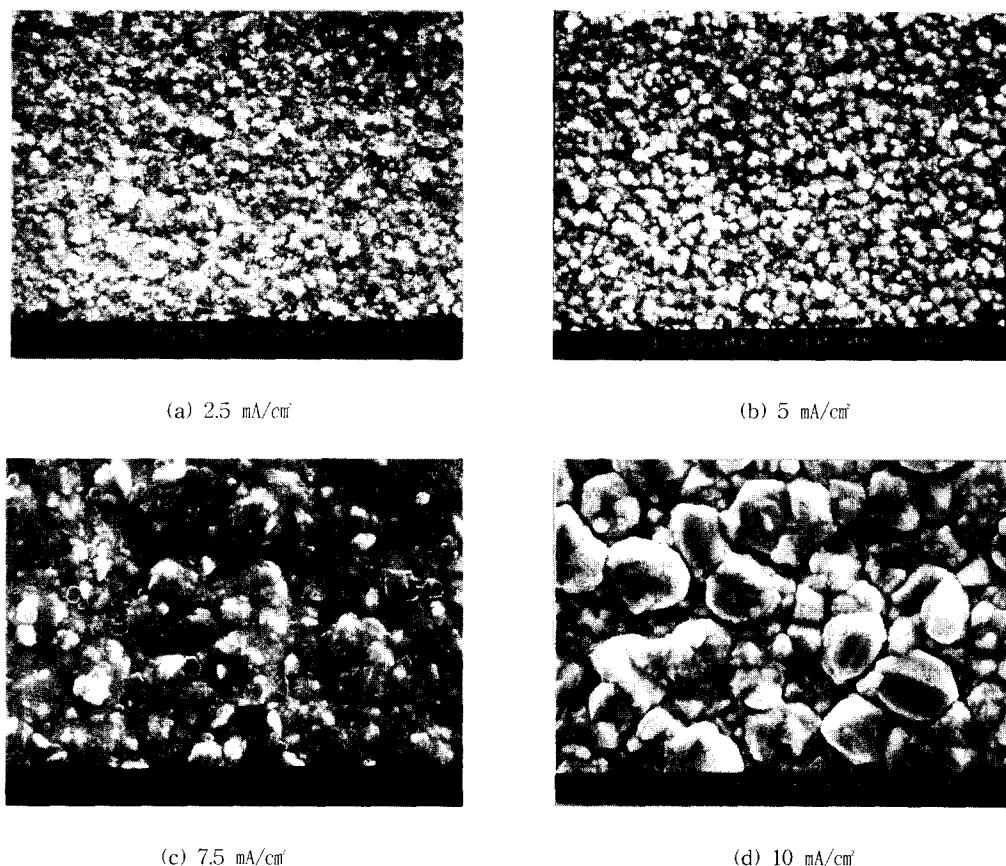


Fig. 4. SEM micrographs of Pd films electroplated at 50°C and at various current densities.

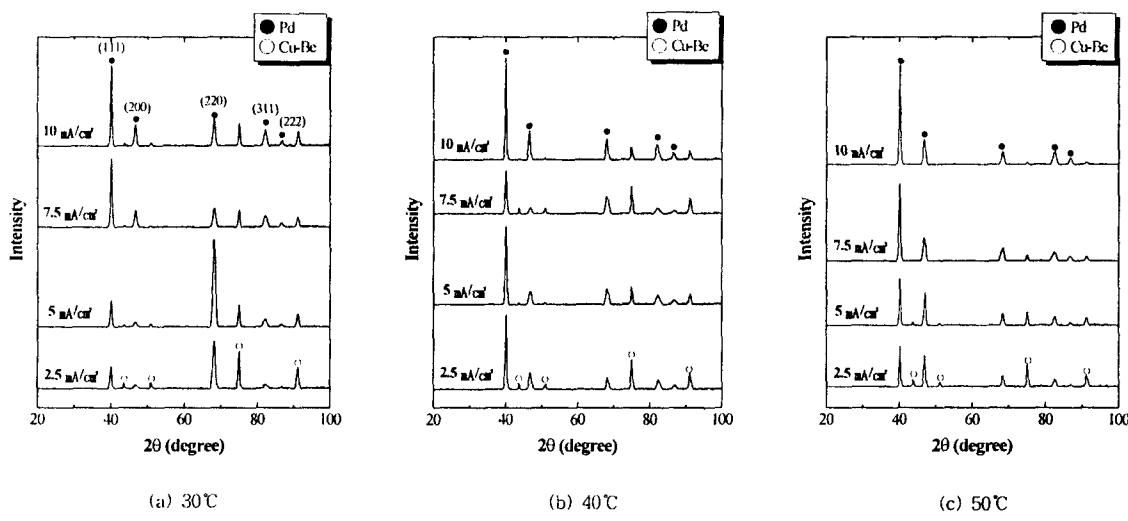


Fig. 5. XRD patterns of Pd films electroplated at various temperatures and current densities.

였지만, 도금온도가 30°C 일 때 전류밀도가 2.5, 5mA/cm<sup>2</sup>인 경우에는 결정구조가 특이하게도 (220)면의 배향성을 가짐을 알 수 있었다. XRD 패턴과 SEM 사진을 자세히 비교해 보면, Pd 도금막의 결정구조가 어느 면에 대해 배향성을 가지던지 도금막 표면의 미세구조와는 큰 연관성이 없는 것으로 사료된다.

JCPDS 문현에서 살펴본 Pd powder의 XRD 패턴은 주 peak가 (111) 면에서 나타난다.<sup>18)</sup> 이것은 결정구조가 fcc

인 경우에는 (111) 면을 형성하는 에너지가 가장 작기 때문에 (111) 면의 배향성을 갖기가 가장 쉽지만, 음극 근처의 금속이온 농도가 낮아지는 경우에는 (200) 혹은 (220) 면의 배향성을 가질 수도 있다고 보고되었다.<sup>17)</sup> 전기도금의 경우에는 음극 근처에서 금속이온의 고갈층이 형성되어 금속이온 농도가 떨어지는데 이러한 고갈층의 금속이온 농도가 균일해지는 상태는 도금온도나 전류밀도가 높거나 혹은 도금액의 적절한 교반에 의해 이루어질 수 있다.

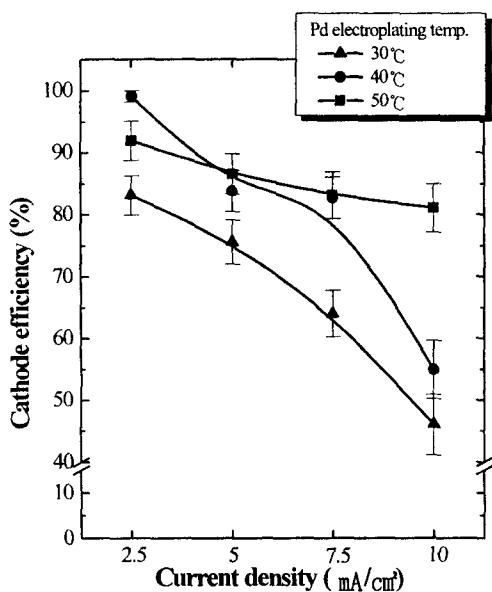


Fig. 6. Plots of cathode efficiency versus temperature and current density.

그림 6은 도금온도와 전류밀도에 따른 음극효율의 변화를 나타낸 것이다. 음극효율은 도금온도가 높아짐에 따라 증가하고, 전류밀도가 낮을수록 증가하는 경향을 보여주었다. 그리고 도금온도가 50°C인 경우에는 다른 온도조건과 비교할 때 전류밀도에 따른 음극효율의 변화정도가 줄어드는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 도금온도가 높아질수록 Pd 이온의 이동도가 증가하여서 음극 근처의 Pd 이온의 농도가 높아지기 때문에 수소의 발생보다는 Pd 결정의 석출량이 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.<sup>17)</sup> 이러한 결과는 앞에서 기술한 SEM 분석결과와 거의 일치함을 알 수 있다. 또한 Pd 도금온도와는 상관없이 전류밀도가 증가할 수록 음극효율은 감소하였는데 이는 전술한 바와 같이 전류밀도가 증가할수록 Pd의 석출보다는 수소의 발생이 용이해지기 때문이다.

상기 온도 및 전류밀도에 따른 Pd 도금막 특성변화 연구를 통하여 가장 우수한 Pd 도금막을 제조할 수 있는 온도는 50°C였는데, 그림 7은 50°C에서 전류밀도 변화에 따른 Pd 도금막의 경도 측정 결과를 나타낸 것이다. Pd 도금막의 경도는 전류밀도가 5mA/cm<sup>2</sup>일 때 600kg/mm<sup>2</sup> 정도로 가장 높았고, 7.5mA/cm<sup>2</sup>일 때는 약 550kg/mm<sup>2</sup>, 2.5mA/cm<sup>2</sup>일 때는 420kg/mm<sup>2</sup> 정도로 나타났다. 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 도금을 시행하였을 때는 Pd 도금막의 경도가 340kg/mm<sup>2</sup> 정도로 매우 낮았다. 만약 본 실험에서의 경도 측정 조건에서 Pd 도금막의 경도가 Ni/P 하지도금층이나 Cu/Be 기판에 영향을 받는다면, 가장 Pd 도금막의 두께가 얇은 전류밀도가 2.5mA/cm<sup>2</sup>인 조건의 경도 측정치가 하지도금층인 Ni/P(약 700kg/mm<sup>2</sup>)의 경도에 영향을 가장 많이 받기 때문에 오히려 전류밀도가 5, 7.5mA/cm<sup>2</sup>인 경우보다 경도가 더 높아야한다. 따라서 본 실험에서의 경도 측정 조건에서는 순수한 Pd 도금막의 경도 측정치라고 추측된다.

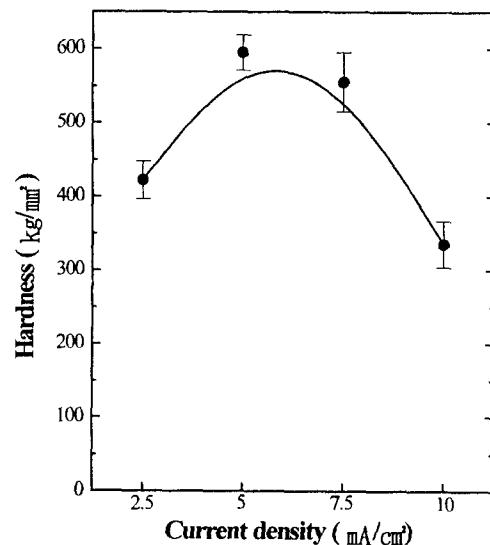


Fig. 7. Hardness of Pd films electroplated at various current densities and at 50°C.

Pd 도금막의 경도는 미세구조와 grain의 배향성에 의해 서 큰 영향을 받을 것으로 사료되는데, 후자의 경우 가장 안정된 (111)면의 배향성이 바람직할 것으로 추측되고,<sup>17)</sup> 최고의 경도를 가져올 수 있는 미세구조는 매우 미세한 grain으로 구성된 치밀한 결정구조일 것이다. 그림 4의 SEM 사진을 자세히 살펴보면, Pd 도금막의 미세구조는 전류밀도가 5mA/cm<sup>2</sup>일 때, 가장 치밀하고 평탄한 구조를 얻을 수 있으며, 2.5mA/cm<sup>2</sup>일 때에는 치밀한 grain구조를 갖고 있으나 표면 거칠도 측면에서는 5mA/cm<sup>2</sup>의 경우보다 약간 떨어지는 구조를 갖는다. 이와는 달리 전류밀도가 7.5mA/cm<sup>2</sup>일 때에는 치밀하기는 하지만 grain이 1μm 정도의 비교적 큰 입자로 성장한 형태의 구조를 갖고 있다.

그림 5에서 보면, 전류밀도가 7.5mA/cm<sup>2</sup>인 경우에는 (111)의 배향성이 크지만, 전류밀도가 감소할수록 (200)면의 배향성이 증가하는 경향을 보여준다. 이러한 결과를 종합하여 고찰해볼 때, 전류밀도가 2.5mA/cm<sup>2</sup>에서 제조된 Pd 도금막의 경도는 5mA/cm<sup>2</sup>에서 제조된 도금막의 그것과 비슷하여야 할 것으로 예측되지만, 실제의 측정치는 그렇지 못하다.

이러한 결과의 주원인은 그림 6에 나타난 음극효율의 측정결과에서 볼 수 있듯이, 전류밀도가 5mA/cm<sup>2</sup>에서 제조된 Pd 도금막의 경우가 전류밀도가 2.5mA/cm<sup>2</sup>인 경우에 비해 수소흡수량이 더 크기 때문이다. 문헌에<sup>19)</sup> 의하면 Pd 도금시 흡수되는 수소에 의해 Pd 도금막의 경도가 증가한다고 알려져 있다. 그러나 전류밀도가 7.5 또는 10mA/cm<sup>2</sup>로 높아질수록 전류밀도가 5mA/cm<sup>2</sup> 경우에 비해 경도가 감소하는 것은 수소흡수량은 더욱 많아지지만, Pd 도금막의 미세구조 관찰결과에서 알 수 있듯이 전류밀도가 증가할수록 Pd 입자가 크게 성장하고 치밀한 미세구조를 형성하지 못하기 때문으로 추측된다. 그러므로 Pd 도금막의 미세구조나 수소흡수량은 경도에 큰 영향을 미치지만, (111)과 (200)의

배향성 차이는 중요한 인자는 아닌 것으로 보여진다.

330~600kg/mm<sup>2</sup>의 경도는 경질 Au 도금막의 경도 측정치인 140~230 kg/mm<sup>2</sup>보다 2배 이상 높은 것으로 나타났고 Pd의 문헌치보다도 큰 것으로 판명되었다. 따라서 본 연구에서 제조된 Pd 도금막은 switch의 접점부품으로 사용할 경우 기존의 경질 Au나 Pd 도금막보다 더 우수한 내마모성을 갖출 수 있으리라 기대된다. 마지막으로 본 실험에서 제조한 Pd 도금층을 실제 참여기업의 switch부품 시험사양에 따른 접점시험결과 100만번 접촉 후의 접점저항이 기존의 경질 Au 도금이나 미국 Lucent사의 Pd 도금 시스템으로 제조된 Pd 접점과 비교할 때, 안정된 상태를 유지하였고 접속이 단락되는 빈도가 극히 낮았다. 따라서 본 연구를 통해서 개발된 Pd 도금막의 통신용 switch의 접점소재로서의 가능성은 매우 높으리라고 예측된다.

#### 4. 결 론

1) 온도 및 전류밀도 변화에 따른 Pd 도금막의 특성변화 연구를 통하여 50°C의 온도와 2.5~7.5mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 균열이 없는 치밀한 미세구조를 갖는 Pd 도금막을 제조할 수 있었다. 도금온도가 30~40°C이고 전류밀도가 2.5~7.5mA/cm<sup>2</sup>일 경우에는 수소 흡수에 의한 균열이 관찰되었고, 이러한 균열정도는 전류밀도가 높아짐에 따라 증가하였다.

2) Pd 도금막은 30°C와 2.5~5 mA/cm<sup>2</sup>의 조건에서 제조된 시편을 제외하고는 모두 (111)면의 배향성을 가지고 있었다. 또한 전류밀도가 낮아질수록 (200)면의 배향성이 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 배향성은 SEM 측정 결과와 비교 분석해 볼 때, 과대 성장된 grain이 높은 전류밀도의 조건에서 보여주는 특이한 grain의 방향상태에 불과할 뿐, 미세구조와는 무관함을 알 수 있었다.

3) 음극효율은 온도가 50°C일 경우에 가장 높았고, 전류밀도 증가에 따른 음극효율의 감소도 작았다. 이는 도금온도가 높아질수록 Pd 이온의 이동도가 증가하여 Pd 석출의 효율이 증가하였기 때문이라고 추측되었다.

4) Pd 도금막의 경도는 50°C에서 도금되었을 때 330~600kg/mm<sup>2</sup> 정도이었고, 전류밀도가 5.0mA/cm<sup>2</sup>일 때 최대치를 나타내었다. 여러 자료를 토대로 분석한 결과, Pd 도금막의 경도는 미세구조나 수소흡수량에 의해서 많은 영향을 받지만, 배향성과는 크게 연관되지 않는다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- M. Antler, *Plating & Surf. Finishing*, **78**(6), 58 (1991).
- J.A. Abys, *Plating & Surf. Finishing*, **82**(8), 67 (1995).
- C.J. Raub, ASM Handbook vol. 5: Surface Engineering, pp. 252, ASM International, (1994).
- R. Duva, *Plating & Surf. Finishing*, **77**(2), 42 (1990).
- A.H. Graham, M.J. Pike-Bieginski and S. W. Updegraff, *Plating & Surf. Finishing*, **70**(11), 52 (1983).
- E.J. Kudrak, J. A. Abys and F. Humiec, *Plating & Surf. Finishing*, **84**(1), 32 (1997).
- J.L. Martin and M. P. Toben, *Metal Finishing*, **88**(1), 39 (1990)
- H.M. Smith, *Metal Finishing*, **81**(3) 55 (1983).
- Z. Chen, K. Karasawa and K. Sawa, *IEEE Trans. Comp. Packaging Manufac. Technol.-Part A*, **18**(3), 693~700 (1995).
- E.J. Kudrak, J.A. Abys, I. Kadja and J. J. Maisano, *Plating & Surf. Finishing*, **78**(3), 57 (1991).
- C.K. Lai, Y.Y. Wang and C.C. Wan, *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 267 (1992).
- S. Jayakrishnan and S.R. Natarajan, *Metal Finishing*, **86**(2), 81 (1988).
- R.G. Baker and R. Duva, *Plating & Surf. Finishing*, **73**(6), 40 (1986).
- 최광진 외. 환경기술연구개발사업 제1차년도 연차보고서, 환경부, (1999).
- Canning, The Canning Handbook on Electroplating, pp. 279, W. Canning Limited, Birmingham, (1978).
- S. Yoshimura, S. Chida and E. Sato, *Metal Finishing*, **84**(10), 39 (1986).
- Y. Fukumoto, Y. Kawashima, K. Handa and Y. Hayashi, *Metal Finishing*, **82**(9), 77 (1984).
- International Centre for Diffraction Data, Powder Diffraction File, pp. 1062, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, (1997).
- C.A. Hampel, Rare metal handbook 2nd ed., pp. 317, Rienhold Pub. corp., New York, (1961).