

펄스 전해법에 의한 금속재료의 피복기술
개선에 대한 연구(Ⅱ)

A Study on the Improvement of the Coating Technology of
Metal by the Pulse Current Electroplating Method(Ⅱ)

연구기관
한국과학기술원

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 “펄스 전해법에 의한 금속재료의 피복기술 개선에 대한 연구(Ⅱ)”의 최종보고서로 제출합니다.

1989년 5월 일

연구기관명: 한국과학기술원

총괄연구책임자: 변수일 (재료공학과 교수)

연구원: 송락현 (재료공학과 박사과정)

김창하 (재료공학과 박사과정)

요 약 문

I. 제 목

펄스 전해법에 의한 금속재료의 피복기술 개선에 대한 연구(Ⅲ)

Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

본 연구는 종래의 직류도금 방법에 의하여 얻어지는 전착층 물성치의 한계를 펄스 전해법을 도입함으로써 전착층 특성을 향상시키고, 펄스 전해법의 전반적인 기술을 개발하기 위한 연구이다. 그 일환으로 현재 광범위하게 사용되고 있는 팔라듐 도금에 펄스 전해법을 도입함으로써 팔라듐 도금에 대한 펄스 전해법의 적용 가능성을 검토하고 향후 다른 전기 도금계에 이 방법을 적용하는데 필요한 기본 기술을 개발하는데 그 목적이 있다.

펄스 전해법은 귀금속 및 합금 도금 등을 중심으로 광범위하게 연구가 진행되어 활용되고 있으며 최근에는 전자 재료 등의 신소재 개발에 많이 응용되고 있다. 또한 이 방법의 활용 범위를 일반적인 전기도금에 까지 확장하기 위한 국제적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 국내에서는 이 분야의 기술이 낙후되고 기초연구 마저 미비한 실정이다. 이의 원인으로서는 국내 도금 산업이 영세하고 기술 수준이 낮기 때문이다. 최근 국내에 전자, 자동차 산업의 급속한 발달과 품질 고급화를 이루기 위한 기초 단계로 이 분야에 관한 기술 수준의 전반적인 향상이 시급히 요청되고

있다.

이와같은 시점에서 팔라듐 도금에 대한 펄스 전해법 연구를 수행함은 국내 도금업체의 기술개발, 향후 연구의 기초자료 축적, 다른 직류 도금에 대한 응용 가능성 제시, 일반적인 전기화학 기술 및 표면처리 분야의 기술수준 향상을 가할 수 있을 것이다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 펄스 도금 전반에 대한 조사 연구 및 팔라듐 도금을 행하였다. 이때 도금 조건은 다음과 같다.

1. 온 도 : 40, 50, 65, 80 °C
2. 전류밀도 : 1, 2, 3 mA/cm²
3. Duty Cycle : 20, 40, 60, 80, 100 %
4. Pulse Period : 10 ms

위의 변수들에 따른 음극전류효율, 도금층의 두께, 수소 흡수량, 전착층의 표면 morphology 및 우선 방위의 변화, 부식속도, 하전 전달 저항등을 관찰 및 측정하여 최적의 팔라듐 도금조건을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 펄스 전해법에 의한 팔라듐 도금의 최적조건은 도금욕 온도가 65 °C, 평균전류밀도가 2 mA/cm², duty cycle 이 40, 60 %일때 였다.
2. 팔라듐 도금층내에 장입된 수소량은 duty cycle 이 감소함에 따라 감소하였으며 도금시, 팔라듐 도금층의 두께가 증가하더라도 재료내에 장입되는 수소량은 감소하지 않았다.

3. 펄스전류를 이용하여 팔라듐을 도금하게 되면 도금층 내에 장입된 수소량이 감소하게 되며 이로 인하여 부식속도와 하전 전달저항이 감소하였다.

이상의 결과로 높은 음극전류효율, 수소흡장량의 감소, 내식성과 전기화학 성질들이 개선된 팔라듐 전착층을 얻을 수 있었다.

본 연구의 연구 결과로부터 다음과 같은 논문이 발표되었다.

1. J.S.Kim, R.H. Song, S.I. Pyun and H.C. Kim,
“Corrosion and Wear Characteristics of Pulse-Plated Chromium Deposits”, J. Mat. Sci. in Press(1989).
2. R.H. Song, J.S.Kim and S.I. Pyun, “ A Recent Developement on the Amorphous Plating”, J.Met. Finish. Soc. Korea, 20, 154(1987).
3. J.S.Kim, R.H. Song and S.I. Pyun, “ The Principle and Practice of Pulse Plating”, ibid, 21, 19(1988).

SUMMARY

The purpose of this study is to improve the quality of palladium coating layer on copper made by the Pulse Current Electroplating Method (PCEM) rather than the DC method (DCM) which has many limitations in its applications. For this purpose we vary the pulse current electroplating parameters such as duty cycle, average current density and bath temperature to obtain a optimum quality of coating layer.

The PCEM is mainly used for the platings of noble and precious metals. In recent, the PCEM is widely employed in the manufacturing electronic materials owing to renovative method of electroplating. In the near future most electroplating will be performed with the pulse current electroplating method.

The development of the PCEM in Korea, however, has been retarded due mainly to the insufficient capitals and low technical levels. This research project for palladium plating includes the elucidation of the pulse current plating mechanism and the improvement of the deposit. The results of this project will give a great impulse not only to the general electrochemical technology and the surface treatment technology, but also to the technical development of domestic electroplating industries.

In this work, various palladium platings on copper have been

carried out by using the PCEM. The plating conditions are as follow;

1. Temperature: 40, 50, 65 and 80°C
2. Current Density: 1, 2 and 3 mA/cm²
3. Duty Cycle: 20, 40, 60, 80% and DC (100%)
4. Pulse period: 10 ms

Properties and behaviors of the Pd-coated copper, such as cathodic current efficiency, thickness of deposits, hydrogen content, surface morphology, preferred orientation, corrosion rate, charge transfer resistance have been examined to obtain a optimum condition of palladium plating.

The main result of this study are as follows:

1. The optimum pulse current plating conditions were found out to be the duty cycle of 40 and 60%, the bath temperature of 65°C and the average current density of 2 mA/cm² for palladium coating on copper.
2. The amount of absorbed hydrogen in the palladium deposit decreased with decreasing duty cycle. Also, in - situ hydrogen permeation tests indicated that the palladium deposit does not act as a barrier material for the hydrogen entry into the base metal.

3. The corrosion rate and the charge transfer resistance of the palladium deposit decreased with decreasing duty cycle. This is due to the decrease of absorbed hydrogen in the deposit.

An excellent palladium coating layer of high cathodic current efficiency, low hydrogen content, and good corrosion resistance and electrochemical properties was obtained using the PCEM.

The following papers have been published in the course of this project.

1. J.S. Kim, R.H. Song, S.I. Pyun and H.C. Kim "Corrosion and Wear Characteristics of Pulse - Plated Chromium Deposits", J. Mat. Sci., in press (1989).
2. R.H. Song, J.S. Kim and S.I. Pyun, "A Recent Development on the Amorphous Plating", J. Met. Finish. Soc. Korea, 20, 154 (1987).
3. J.S. Kim, R.H. Song and S.I. Pyun, "The Principle and Practice of Pulse Plating", *ibid*, 21, 19 (1988).

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	15
Chapter 2. Literature Survey	19
Section 1. Contact Materials	19
Section 2. AC Impedance Measurement	26
Section 3. Characteristics and Prospects of Pulse Plating	40
Chapter 3. Experimental Procedure	46
Section 1. Palladium Deposition by DC and PC	46
1. Preparation of Specimen	46
2. Experimental Apparatus	46
3. Experimental Conditions	48
Section 2. Properties characterization	49
1. Cathodic Current Efficiency	49
2. X-Ray Diffraction Pattern	49
3. Morphology of Electrodeposit	50
4. Hydrogen Content	50
5. Measurement of Corrosion Rate	54
6. Measurement of AC Impedance	55

Chapter 4. Results and Discussion	57
Section 1. Effects of PC on Cathodic Current	
Efficiency	57
Section 2. Thickness of Deposits	68
Section 3. Variation of Crystal Structure and	
Morphology of Electrodeposit	70
Section 4. Effects of PC on Hydrogen Content	78
Section 5. Variation of Corrosion Rate	86
Section 6. Impedance Measurement	91
 Chapter 5. Conclusions	 104
 References	 107

목 차

제 1 장 서 론	15
제 2 장 문헌조사	19
제 1 절 접점재료	19
제 2 절 교류 임피던스 측정	26
제 3 절 펄스도금의 특성 및 앞으로 전망	40
제 3 장 실험방법	46
제 1 절 직류 및 펄스 팔라듐 도금	46
1. 시편준비	46
2. 실험장치	46
3. 실험조건	48
제 2 절 특성조사	49
1. 음극전류 효율	49
2. X-선 회절 양상	49
3. 전착층의 표면 morphology	50
4. 수소 흡장량	50
5. 부식속도 측정	54
6. 임피던스 측정	55

제 4 장 실험결과 및 고찰	57
제 1 절 펄스전류가 음극전류 효율에 미치는 영향	57
제 2 절 도금층의 두께	68
제 3 절 전착층의 결정학적 특성 및 표면 morphology 변화...	70
제 4 절 펄스전류가 수소 흡장량에 미치는 영향	78
제 5 절 부식속도의 변화	86
제 6 절 임피던스 측정	91
제 5 장 결 론	104
참 고 문 헌	107

제 1 장 서 론

자동차, 항공기, 접점재료를 포함한 전자산업, 베어링, 공작기계 등이 기계공업 및 신소재 산업등 전반적인 산업 분야에서 재료의 표면에 특수한 성질을 부여하는 방법으로 vapor evaporation, sputtering, CVD 및 전기도금 방법 등 여러가지가 있다. 이 중에서 전기도금에 의한 피복층 제조는 가장 경제적이고 장치가 간단하며 작업이 용이하다는 장점을 갖고 있기 때문에 널리 사용되고 있으며 그 차지하는 영역이 더욱 확대되고 있다.

일반적으로 전기도금은 사용 목적에 따라서 장식용, 방식용 및 공업용 특수 도금 등으로 구분된다. 이 중에서 팔라듐 도금은 전자공업에서 중요한 위치를 차지하고 있는 접점재료 등 고 부가가치 산업에 주로 이용되고 있다. 1970년대까지는 접점 재료로서 주로 nickel 이나 cobalt 로 강화된 금합금을 사용하여 왔지만 최근들어 금가격의 폭등으로 새로운 대체 재료의 개발이 요구되고 있다. 이러한 목적으로 적합한 재료로는 팔라듐과 그 합금들이다 (1). 비록 팔라듐 가격이 금에 비하여 저렴하지만 그 자체가 고가금속이기 때문에 팔라듐을 최소로 사용하면서 기존의 성질들을 갖는 도금층의 개발이 요구되고 있다. 이러한 성질들을 얻기 위하여 합금 원소를 첨가한다든지 전착 방법을 개선하는등 다방면에 연구가 진행되고 있다.

최근들어 전기 도금층의 물성 및 전류 효율을 향상시키기

위하여 일반적인 직류전원 이외에 전원파형을 사용하는 주기법 (cycle plating) 이 개발되고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 그중에서도 pulse current 를 사용하는 도금 기술이 최근의 전기 및 전자산업의 급속한 발달에 따라 고용량의 펄스 전류를 다양하고 정밀하게 제어할 수 있게 됨에 따라 활발히 연구되고 있다 (2-4).

현재까지 다양한 도금 system 에 대하여 보고되고 있는 펄스 도금 방법의 실제적인 장점으로서는 (1) 전착속도의 증가 (2) 평활하고 미세한 결정립상의 전착물 형성 (3) 조밀하고 기공이 적음 (4) 높은 전기 전도도 (5) 첨가제가 적은 도금욕의 사용 (6) 고순도의 전착물 형성 (7) 전류 효율의 증가 (8) 수소 취성의 감소 (9) 경도와 연성과 같은 기계적 성질의 개선 (10) 비정질 전착층 형성 (11) 내부 응력 및 균열이 적은 전착층 형성 등이 있으며 이와 같은 이유로 공정상 또는 제품상 고도의 제한성과 복잡성이 요구되는 전자산업, 기계 및 소재산업 등에 널리 응용되고 있으며, 일반적인 전기 도금에 까지 점차 그 적용 범위를 확대하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

펄스도금은 특히 전기 및 전자산업에 필요한 접점 재료에 이용될 경우, 많은 장점을 얻을 수 있다. 이러한 접점 재료의 구비 조건으로는(5)

- (1) 방전에 의한 변형이 적을 것
- (2) 접촉면에서의 접촉 저항이 적고, 또한 이 값이 사용시간과 함께 증가하지 않을 것.

(3) 재료의 용착, 전이가 일어나지 않을 것

(4) 경도, 가공성, 내마모성 등의 기계적 성질이 적당할 것.

등인데, 한 종류의 재료로 이 조건들을 모두 만족하는 재료는 있을 수 없다. 다만 소전류용으로 사용될 때에는 특히 접촉 저항이 낮은 것이 요망되므로 산화에 안정한 백금, 은, 금, 팔라듐 등이 주로 사용된다. 이러한 재료들은 직류 도금보다는 펄스도금 방식을 이용하여 도금하게 되면 위에서 언급한 접점재료의 성질들이 크게 향상된다고 보고되고 있다(6-8).

현 시점에서는 접점재료로써 금 합금을 대체하기 위한 재료 중에 가장 적합한 것은 팔라듐이다. 팔라듐은 금보다 가격이 낮고 접점 재료가 갖추어야 하는 많은 구비 조건을 갖고 있다(1). 또한 팔라듐은 전기화학 반응의 전극 재료로써 뿐만 아니라 최근들어 상온 핵융합 반응에 응용 가능성으로 인하여 다양한 연구와 응용 범위가 점점 확대되고 있다. 이와같은 팔라듐의 많은 장점들과 응용분야에도 불구하고 커다란 수소 흡장량으로 인하여 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 전기적 성질도 크게 약화된다고 보고되고 있다. 팔라듐 도금에 펄스 전류가 사용되면 도금층에 수소 흡장량은 크게 감소하게 되고 음극전류효율은 오히려 증가하게 되어 전반적인 도금층의 성질이 크게 향상되어 진다. 그러나 팔라듐 도금층에서 수소의 거동이나 전기화학 반응에 미치는 수소의 역할 등에는 아직까지도 확실히 알려져 있지 않고 있다. 또한 펄스 전해법의 기구가 명확하게 밝혀져 있지 않으며, 그로 인하여 펄스 전해법의 여러가지 변수가 팔라듐 도금층의 성질에 미치는 영향도 정

립되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 직류 및 펄스 전해법을 이용하여, 평균 전류 밀도, 도금액 온도 및 duty cycle 등을 변화시키면서 팔라듐 도금을 행하였으며, 이때 얻어진 전착층에 대한 SEM, X-ray diffractometer, 전류효율, 도금층 두께 조사, 부식속도, 수소 흡장량 및 AC impedance 측정 등의 각종 특성조사를 통하여 펄스 전해법이 팔라듐 도금층의 물리적, 전기 화학적 성질 개선에 미치는 영향을 조사하였다. 이러한 결과를 토대로 펄스 팔라듐 도금의 최적 조건을 조사하고 대체 접점재료와 전극 재료로써 팔라듐의 이용 가능성을 제시하고자 하며, 또한 펄스 도금의 기구 규명 및 기술개발에 대한 연구를 수행하였다.

제 2 장 문 헌 조 사

제 1 절 접점재료 (Contact Material)

전기 및 전자기기 등에는 회로를 개폐하는 부분등 접촉지점들이 상당히 많이 있다. 일반적으로 회로가 개폐되는 부분을 총칭하여 접점이라고 한다. 두종류의 도체가 기계적으로 접촉되어 있는 부분에 전류가 흐르게 되면 그 접촉면에서는 다른 부분보다 커다란 전기저항이 나타나는 수가 있다. 이 저항을 접촉저항이라고 하며 다음과 같은 집중저항과 경계저항의 직렬합성저항이라고 볼 수 있다.

1. 집중저항

전류의 통로가 작은 접촉면에 모여짐으로써 생기는 저항을 집중저항이라고 한다. 접촉점의 면적이나 수는 접촉압력이나 재료의 탄성한도에 영향을 준다.

2. 경계저항

보통 금속표면에는 깨끗하게 세척하여도 주위의 가스, 물, 기름 따위가 흡착되거나 또는 금속 산화물, 그외의 얇은 절연성 피막들이 덮혀있는 경우가 상당히 많다. 이 피막의 두께가 수십 Å 이하인 경우는, tunnelling 효과로 전자는 피막을 통과하여 다

른 금속 부분으로 이동하게되어 경계의 저항을 무시할 수 있지만 수십 Å 이상이 되면 이 저항성분은 상당히 증가하게 된다. 이와같은 저항을 경계저항이라고 한다.

일반적으로 사용되는 접점재료는 다음과 같은 성질들을 만족하여야 한다.

- 1) 접촉면의 용착에 의하여 개폐가 방해되지 않아야 한다.
- 2) 방전이 속히 소멸되어야 한다.
- 3) 기계적 성질(마모성질 등)이 적절하여야 한다.
- 4) 재료의 소모가 적어야 한다.
- 5) 접촉상태가 양호하고 안정해야 한다.

이러한 성질들이 만족되며 지금까지 널리 이용되는 접점재료들은 cobalt 나 nickel 등에 의하여 강화된 금합금 들이다 (9, 10). 그러나 1970년대 들어와서 금가격이 폭등하게 되어 접점재료로 이용될 수 있는 새로운 대체재료의 개발이 요망되어지고 있다. 참고로 영국내에서 공업용으로 이용되어지는 금 사용량을 Table.1에 나타내었다. 금의 여러 응용분야 중에도 접점재료 분야가 가장 큰 비중을 차지하고 있기 때문에 금 사용량을 획기적으로 줄이기 위해서는 금 합금 이외의 새로운 재료를 이용한 접점재료의 개발이 선행되어야 한다.

(1) 금합금 (Gold Alloys)

순수한 금은 자체 경도가 상당히 낮기 때문에 실제로 접점재료로 응용이 불가능하다. 지금까지는 금에 cobalt 나 nickel

Table 1. Gold Consumption in the U.S. Electronics Industry,

troy oz

Application	1980	1981
Connections/Contacts	475,830	430,820
Printed Circuits	186,474	192,904
Semiconductors	250,775	221,840
Electron Tubes	38,580	35,366
Relays & Switches	64,301	54,656
Thin Films	70,732	70,732
Thick Films	83,592	77,162
Other	70,732	64,301
Total	1,241,016	1,147,781

등을 첨가시켜 현실적으로 이용이 가능한 접점 저항과 마모 저항성을 얻고 있다. 그러나 금에 첨가된 cobalt나 nickel 등은 재료의 solderability와 고온 안정성을 크게 악화시킨다고 보고되고있다.

금 합금에 첨가되는 합금원소로써 cobalt와 nickel 대신 훨씬 재료가격이 낮은 철을 이용하려는 연구도 진행되고 있다 (11). 이 재료는 마모 저항성이나 접촉저항이 우수하며 cobalt에 의하여 강화된 금합금보다 내부응력 (internal stress)이 40%정도 낮게 나타나는 것으로 알려져 있다.

철 이외에 phosphorous(12)가 첨가되어지는 경우에도 cobalt에 의하여 강화된 금보다 열적 안정성과 연성 그리고 마

모 저항성이 상당히 우수하게 나타난다.

금을 기지로 한 접점재료 들은 그 자체로써 우수한 성질들을 갖고 있는 반면 상당히 높은 재료 가격으로 인하여 새로운 대체재료의 개발이 요망되고 있다.

(2) Rhodium

Rhodium은 특히 고온에서 atmospheric 부식에 대한 우수한 저항성으로 인하여 통신장비나 고속 컴퓨터의 switch에 널리 이용되고 있다. 이러한 좋은 성질에도 불구하고 rhodium은 재료가 고가이기 때문에 두께가 감소하더라도 기존의 성질을 모두 갖춘 도금층을 얻을 수 있는 도금 기술의 개발이 요망 되고있다. 이러한 문제는 펄스 전류를 이용하여 도금하게되면 상당한 부분이 해결된다. 펄스 도금시에는 직류에 비하여 음극전류효율과 경도가 상승하고 전착층의 기공과 접점 저항이 상당히 낮아진다고 보고되고 있다 (13).

(3) Palladium

금 합금을 대체하기 위한 접점재료로써 가장 유망한 것은 팔라듐이다. Table.2 에는 팔라듐의 일반적인 물성을 나타내었다. 팔라듐은 표면에 산화피막이 거의 생기지 않고 금보다 높은 경도와 낮은 재료가격을 갖고 있다. 그러나 재료 자체가 다량의 수소를 포함하는 성질로 인하여 도금시 전극 근처에서 형성되는 수소가 전착층 내로 상당량이 장입되어 도금층의 연성이나 전기적 성

Table 2. Physical properties of palladium

Atomic weight	106.7
Crystal Structure	F.C.C.
Ionic Radius (10^{-8} cm)	0.65
Density (gm/cm^3)	12.02
Melting Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	1552
Thermal Expansion Coefficient ($\text{cm/cm}^{\circ}\text{C}$)	11.7
Thermal Conductivity ($\text{cal cm/cm}^2 \text{ sec } ^{\circ}\text{C}$)	0.17
Specific Heat ($\text{cal/gm}^{\circ}\text{C}$)	0.058
Young's Modulus (10^6 psi)	16.3

을 크게 약화 시키게 된다. 결국 팔라듐 도금의 실제 응용에 있어서 전착층의 수소 흡장량을 최소화시키는 문제는 최우선으로 해결되어야 한다.

팔라듐 도금층의 수소흡장량을 줄이면서 재료의 전반적인 성질들을 향상시키기 위해서 펄스전류를 이용하여 도금시키는 방법이 최근들어 크게 주목 받고 있다. Sato 등(14)은 펄스전류를 이용하여 팔라듐을 도금시키게 되면 음극전류효율이 상당히 상승하며 동시에 도금층의 수소 흡장량도 감소된다고 보고하였다. Hayashi 등(15)은 여러 펄스도금 조건에서 결정 구조등의 변화를 관찰하여 팔라듐의 물리적 성질과 도금 조건의 상호관계에 대하여 고찰하였다.

팔라듐의 접점재료 성질을 향상시키기 위하여 팔라듐 도금층 위에 금을 overplate 시키는 경우도 있다. 이러한 경우에는 마모 성질 뿐만 아니라 부식성질도 크게 향상된다.

(4) Palladium-Silver

지난 30년 동안 주조후, 가공된 palladium-silver 합금들은 전화통신 분야의 switch 재료로 많이 이용되어져 왔다. 그러나 이러한 방법으로 합금이 제조되면 제조단가가 상당히 높게 되어 얇은 필름 형태로 제조하는 방법이 최근들어 각광을 받고있다. Pd-Ag를 전기도금으로 전착시키면 얇고 pore가 거의 없는 필름을 제조할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

Cohen 등(16)은 acidic chloride 용액에서 palladium-silver 합금을 전기도금하게 되면 접촉저항은 상당히 낮아지고 높은 부식 저항성이 나타난다고 보고하였다. 그러나 전해질이 심한 부식 분위기이기 때문에 base 금속을 보호하기 위하여 nickel 등을 underplate 시켜야 하는 단점이 있다. 최근에는 이러한 문제들을 해결할 수 있는 새로운 도금층이 개발되어 Pd-Ag 도금의 이용 분야가 확대되고 있다 (17).

현재까지 palladium-silver 합금은 기존의 접점재료들인 cobalt와 nickel-hardened gold, Pd, Pd-Ni에 비하여 접점재료로써 전반적인 성질이 나쁘기 때문에 실제 응용함에 있어서 해결해야 하는 문제들이 산재하여 있다.

(5) Palladium-Nickel

Palladium-nickel 도금은 금합금을 대체하기 위한 최적의 재료로써 크게 각광을 받고있다 (15). 비록 마모 저항성이 cobalt 에 의하여 강화된 금 합금에 비하여 낮다고 보고되고 있지만 금을 overplate 시켜 이러한 성질을 크게 향상시키고 있다. 또한 Pd-Ni 도금층은 팔라듐 도금층에 비하여 낮은 porosity, 좋은 연성과 마모 저항성을 갖고 있다고 알려져 있다. Table.3은 지금까지 연구되어진 팔라듐계 접점재료의 여러가지 성질들을 비교하여 나타내었다.

Table 3. Characteristics of Contact Material of Pd and Pd Alloys

	Palladium	Palladium - Nickel	Palladium - Silver
Hardness (kg/mm ²)	250	450	235
Density (g/cm ³)	12.0	10.8	11.1
Elongation (%)	> 6.0	> 6.0	3.5
Contact Resistance (mohms)	1.1 ~ 1.4	1.5 ~ 1.8	1.6 ~ 1.9

제 2 절 교류 임피던스 측정 (AC Impedance Measurement)

전기화학 반응 연구에 교류 임피던스 측정이 적용되면 이 반응에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있으므로 교류 임피던스 측정은 부식 (19, 20), 반도체 전극 (21), 축전지 (22) 와 전기 도금층 (23, 24)에 대한 연구에 널리 이용되고 있다.

전기화학 반응에 교류 임피던스 측정이 적용되면 많은 장점들을 얻을 수 있다. 첫째, 교류 임피던스 측정 방법에는 5 내지 10 mv의 작은 진폭을 갖는 전압이 전기화학 cell에 가해지므로 potential에 따른 전기화학 계의 변화는 거의 나타나지 않게 된다. 그러므로 전기화학 계에 임피던스 측정을 이용하게 되면 측정 장치에 기인한 error를 최소로 줄일 수 있다. 둘째, 교류 임피던스 측정은 전극의 전기용량 (capacitance)과 charge transfer kinetics에 대한 정보를 직접적으로 제공해 주므로 여러 전기화학 반응기구를 이해하는데 크게 도움을 준다. 셋째, 이 방법은 potential scanning이 필요하지 않기 때문에 직류 technique에 의해 커다란 error가 유발될 수 있는 낮은 전도도를 갖는 용액내에서도 정확한 측정이 가능하다.

비록 교류 임피던스 측정은 전기화학 반응에 대한 많은 유용한 정보를 제공해 주지만 data를 해석하고 의미있는 결과를 끄집어 내기 위해서는 임피던스에 대한 상당한 지식이 필요하게 된다. 또한 교류 임피던스 측정 방법에 대한 정확한 이해는 재료의 물성 연구나 전기화학 반응의 기구규명에 필수 불가결하다.

1. 기본 이론

전기화학 반응은 간단하게 capacitor 나 resistor 등, 완전한 전자공학적 요소들로 구성된 회로로 표현할 수 있다. 결국 임피던스 측정을 통한 전기화학 반응의 해석은 먼저 이 계를 전자공학적 등가회로로 재 구성하여 각 성분들을 분해해야 한다.

직류 회로 (주파수가 0 인 상태) 에서 저항은 ohm 법칙을 따른다.

$$E = IR \quad \dots\dots\dots (1)$$

즉 회로에 직류 전압 (E, volts) 을 가하여 전류 (I, amps) 를 측정하면 회로 저항 (R, ohms) 을 얻을 수 있다.

교류 회로에서는 주파수가 zero가 아니며 R 대신 Z (임피던스) 로 저항 성분을 대신하게 된다.

$$E = IZ \quad \dots\dots\dots (2)$$

이 식에서 E와 I는 potential 과 전류의 진폭이며 Z는 교류의 저항성분인 임피던스를 가리킨다.

임피던스란 회로에서 전하 흐름의 방해물을 통틀어 가리킨다. 직류 회로에서는 단지 resistor 성분 만이 이러한 역할을 하지만 교류회로에서는 resistor 성분 뿐만 아니라 capacitor, inductor 성분 역시 전하의 흐름을 방해한다. 전자회로에서는 이러한 요소들이 교류파형의 진폭과 위상 차를 발생시킨다.

Figure 1. 은 주어진 회로에 가해지는 voltage sine

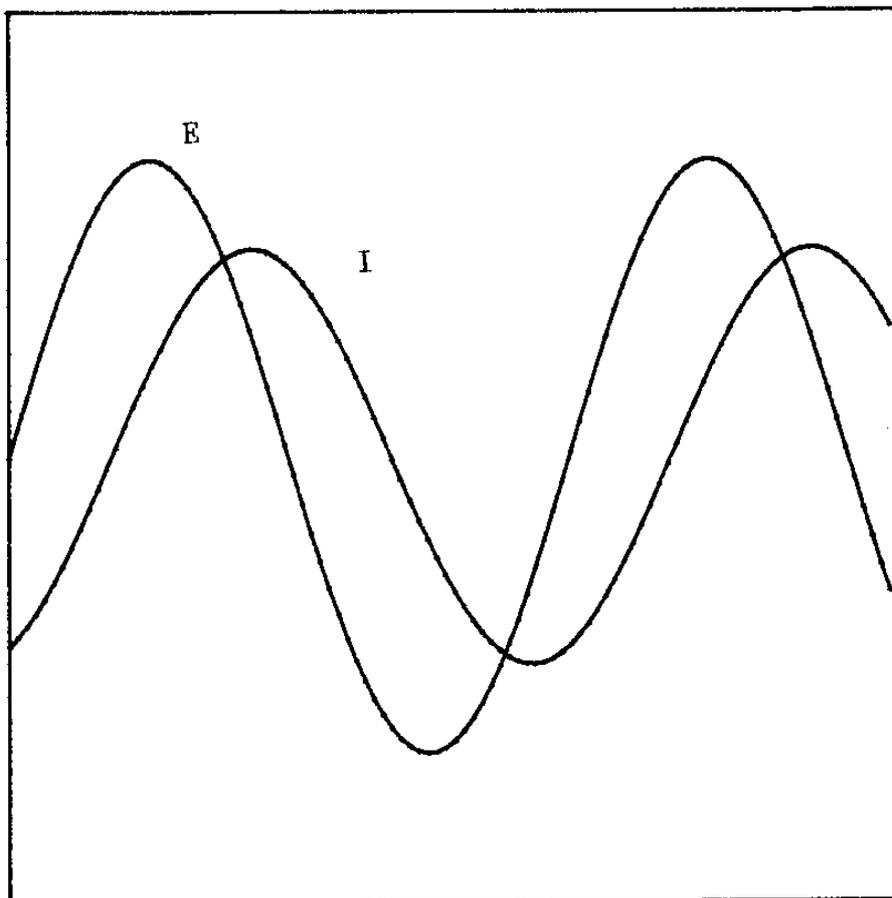


Fig. 1 AC waveforms of applied potential and resultant current.

wave(E)와 이로 인하여 발생하는 교류전류 파형을 나타내었다. 이들간에는 진폭차 뿐만아니라 위상차도 발생함을 알 수 있다. 사인파 형태의 전류는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I = A \sin(\omega t + \theta) \dots\dots\dots (3)$$

여기서

- I = instantaneous current
- w = frequency in radians/sec
- f = frequency in Hz
- A = maximum amplitude, and
- θ = phase shift in radians

Vector 성분은 교류파형을 이해하는데 편리한 방법이며 파형을 진폭과 위상 특성으로 구분하여 나타낼 수 있다. Figure 2는 Fig.1의 전류 파형을 vector 형태로 나타낸 그림이다. 이러한 convention에서는 교류 전류 성분을 real과 imaginary 성분의 합으로 정의할 수 있다.

$$I_{total} = I' + jI'' \dots\dots\dots (4)$$

교류전압 벡터도 위와 같은 형태로 표현할 수 있다.

$$E_{total} = E' + jE'' \dots\dots\dots (5)$$

그러므로 교류회로의 임피던스는 다음과 같은 형태가 된다.

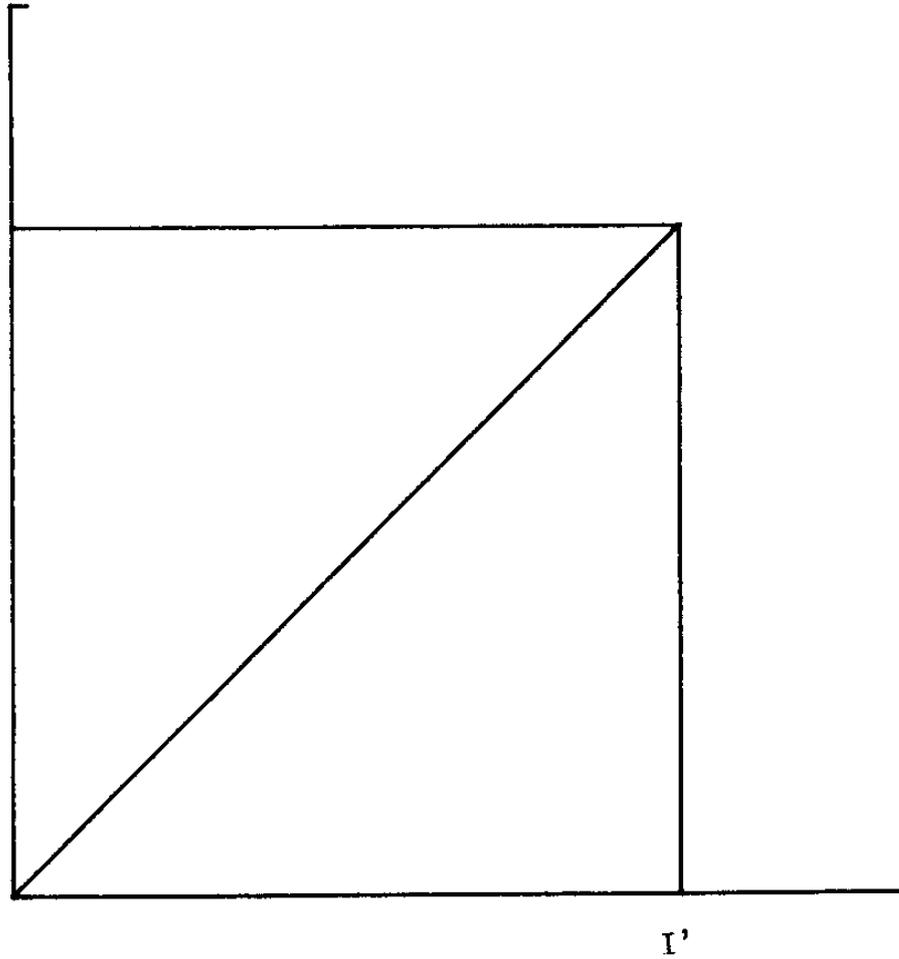


Fig. 2 Vector in terms of (a) X and Y coordinate. (b) angle, θ and magnitude, I . (c) Coordinate of real (I') and imaginary (I'').

$$Z_{total} = \frac{E' + jE''}{I' + jI''} \dots\dots\dots (6)$$

또한 임피던스 역시 벡터 성분으로 나타낼 수 있다.

$$Z_{total} = Z' + jZ'' \dots\dots\dots (7)$$

임피던스의 기하학적인 면으로 부터 임피던스의 절대값과 위상차는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \dots\dots\dots (8)$$

$$\tan\theta = Z''/Z' \dots\dots\dots (9)$$

2. 전기화학반응에서 임피던스 응용

일반적인 전기화학 반응에서 발생하는 모든 전류는 Figure 3(a)에서 처럼 faradaic process(i_f)와 double layer charging(i_c)에 의한 기여분의 합으로 나타낼 수 있다. Double layer charging에 기여하는 성분은 거의 완전한 전기용량 성분으로 이루어져 있기 때문에 double layer capacitance(C_{dl})로 표시할 수 있다. 그러나 faradaic 임피던스는 Fig.3(d)에서 처럼 여러가지 방법으로 나누어 생각해 볼 수 있다. Faradaic 임피던스를 가장 간단하게 표현하는 방법은 저항(R_s)과 pseudo capacitance(C_s)가 서로 직렬 연결되었다고 보는 것이다. 또 한가지는 charge transfer resistance(R_{ct})와 물질전달(mass transfer)에 의하여 생기는 저항성분인 Warburg 임피던

스 성분으로 나타내는 것이다. 거의 이상적인 성분인 전해질의 저항 (R_{el})과 double layer capacitance(C_{dl})와는 달리 faradaic 임피던스 성분은 주파수에 크게 의존한다.

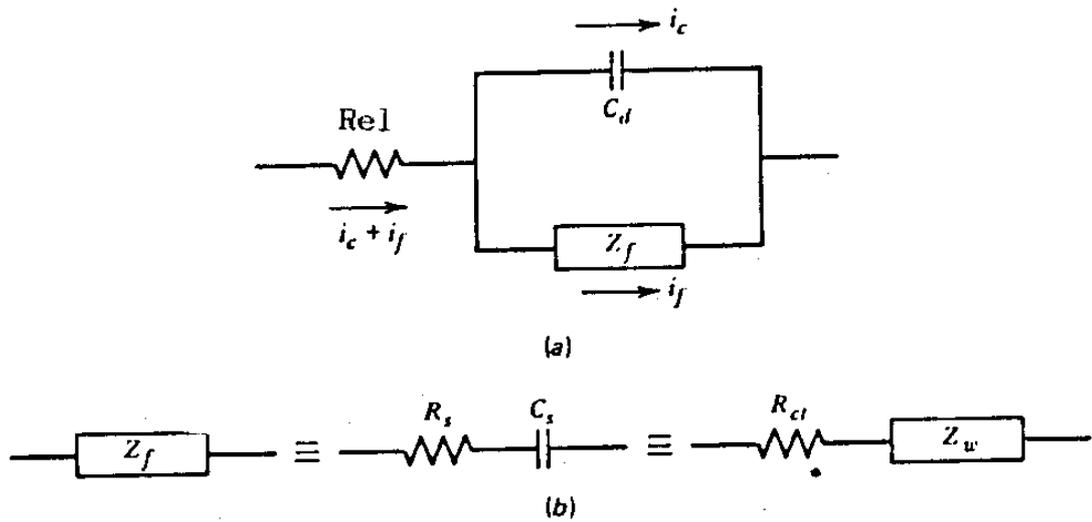


Fig. 3 (a) Equivalent circuit of an electrochemical cell. (b) Subdivision of Z_f into R_s and C_s or into R_{ct} and Z_w .

Faradaic 임피던스의 주파수 의존성은 전기화학 반응의 여러 성질들을 이해하는데 상당히 중요한 역할을 한다.(25). Faradaic 임피던스가 R_s 와 C_s 로 서로 직렬 연결되어 있고 회로에 sinusoidal 형태의 전류가 흐른다고 가정하게 되면 전기화학 반응의 total voltage drop은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = iR_s + \frac{q}{C_s} \dots\dots\dots (10)$$

(10) 식을 시간으로 미분하면

$$\frac{dE}{dt} = R_s \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \dots\dots\dots (11)$$

만일 전류가 사인파인 경우에는

$$i = I \sin \omega t \dots\dots\dots (12)$$

(12)를 (11) 식에 대입하면

$$\frac{dE}{dt} = (R_s I \omega) \cos \omega t + \left(\frac{I}{C_s}\right) \sin \omega t \dots\dots\dots (13)$$

일반적인 산화 환원반응인 $O + ne = R$ 에서 voltage drop 은 전류와 농도의 함수이기 때문에

$$E = E[i, C_o(o, t), C_r(o, t)] \dots\dots\dots (14)$$

이러한 관계에서는

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right) \frac{di}{dt} + \left[\frac{\partial E}{\partial C_o(o, t)}\right] \frac{dC_o(o, t)}{dt} + \\ & \left[\frac{\partial E}{\partial C_r(o, t)}\right] \frac{dC_r(o, t)}{dt} \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

또는

$$\frac{dE}{dt} = R_{ct} \frac{di}{dt} + \beta_o \frac{dC_o(o, t)}{dt} + \beta_r \frac{dC_r(o, t)}{dt} \dots\dots (16)$$

여기서

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial i}\right) C_o(o, t), C_r(o, t) \dots\dots\dots (17)$$

$$\beta_o = \left[\frac{\partial E}{\partial C_o(o, t)} \right]_{t, C_r(o, t)} \dots\dots\dots (18)$$

$$\beta_r = \left[\frac{\partial E}{\partial C_r(o, t)} \right]_{t, C_o(o, t)} \dots\dots\dots (19)$$

또한 전극근처에서 전해질 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dC_o(o, t)}{dt} = \frac{I}{nFA} \left(\frac{w}{2D_o} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin wt + \cos wt) \dots\dots (20)$$

$$\frac{dC_r(o, t)}{dt} = - \frac{I}{nFA} \left(\frac{w}{2D_r} \right)^{\frac{1}{2}} (\sin wt + \cos wt) \dots\dots (21)$$

여기서 F는 Faraday 상수이며 D는 전해질의 확산계수를 가리킨다.

식(20)과 (21)을 (15)식에 대입하면

$$\frac{dE}{dt} = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{W^{1/2}} \right) Iw \cos wt + I\sigma w^{1/2} \sin wt \dots\dots (22)$$

여기서

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_o}{D_o^{1/2}} - \frac{\beta_r}{D_r^{1/2}} \right) \dots\dots\dots (23)$$

위에서 얻은 관계를 종합하게 되면

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{W^{1/2}} \dots\dots\dots (24)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma W^{1/2}} \dots\dots\dots (25)$$

R_s 와 C_s 를 정확하게 계산하기 위해서는 R_{ct} , ω , 와 r 간 의 관계를 정확하게 이해하여야 한다. 일반적인 전기화학반응에서 charge transfer resistance는 주로 heterogeneous charge transfer kinetics에 의존하며 $1/\omega^{1/2}$ 항은 전해질 내에서 mass transfer에 의하여 결정된다. 결국 임피던스 측정에 의하여 구해지는 charge transfer resistance와 Warburg impedance는 전기화학 반응정도를 이해하는데 상당히 중요한 요소가 된다.

전기화학반응에서 측정된 total 임피던스를 R_B 와 C_B 의 직렬연결로 표현하게 되면 이러한 요소들은 임피던스의 real과 imaginary 성분을 제공하여 준다. 이때 $Z_{re} = R_B$ 이며 $Z_{im} = 1/\omega C_B$ 가 된다. 전기화학 반응의 real 임피던스 성분에 반응 항목을 집어 넣으면

$$Z_{re} = R_B = R_{e1} + \frac{R_s}{A^2 + B^2} \dots\dots\dots (26)$$

여기서 $A = (C_d/C_s) + 1$ 과 $B = \omega R_s C_d$ 이다.

같은 형태로

$$Z_{im} = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{\frac{B^2}{\omega C_d} + \frac{A^2}{\omega C_s}}{A^2 + B^2} \dots\dots\dots (27)$$

이런 상태에서

$$Z_{re} = R_{e1} + \frac{R_{ct} + \sigma W^{-1/2}}{(C_d \sigma W^{1/2} + 1)^2 + W^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma W^{-1/2})^2} \dots\dots\dots (28)$$

$$Z_{im} = \frac{W C_d (R_{ct} + \sigma W^{-1/2})^2 + \sigma W^{-1/2} (W^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d \sigma W^{1/2} + 1)^2 + W^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma W^{-1/2})^2} \dots\dots\dots (29)$$

(28)과 (29)식을 주파수 영역으로 나누어 나타내면 간단하게 표현할 수 있다.

(a) Low-Frequency Limit

주파수가 zero 에 가까워짐에 따라

$$Z_{re} = R_{e1} + R_{ct} + \sigma W^{-1/2} \dots\dots\dots (30)$$

$$Z_{im} = \sigma W^{-1/2} + 2 \sigma^2 C_d \dots\dots\dots (31)$$

이 두 관계에서 주파수 항을 제거하면

$$Z_{im} = Z_{re} - R_{e1} - R_{ct} + 2 \sigma^2 C_d \dots\dots\dots (32)$$

이때 Z_{re} 와 Z_{im} 은 Fig.4에서 처럼 unit slope을 갖으며 직선부분이 나타난다. 실축과 교차하는 지점은 $R_{e1} + R_{ct}$ 이 된다.

이 지역에서 주파수 의존성은 확산과정에서 유발되는 Warburg 임피던스의 영향 때문이다. 주파수가 점점 증가함에 따라 Warburg 임피던스 효과는 거의 나타나지 않고 charge transfer 저항과 double layer capacitance가 중요한 역할을 하게 된다.

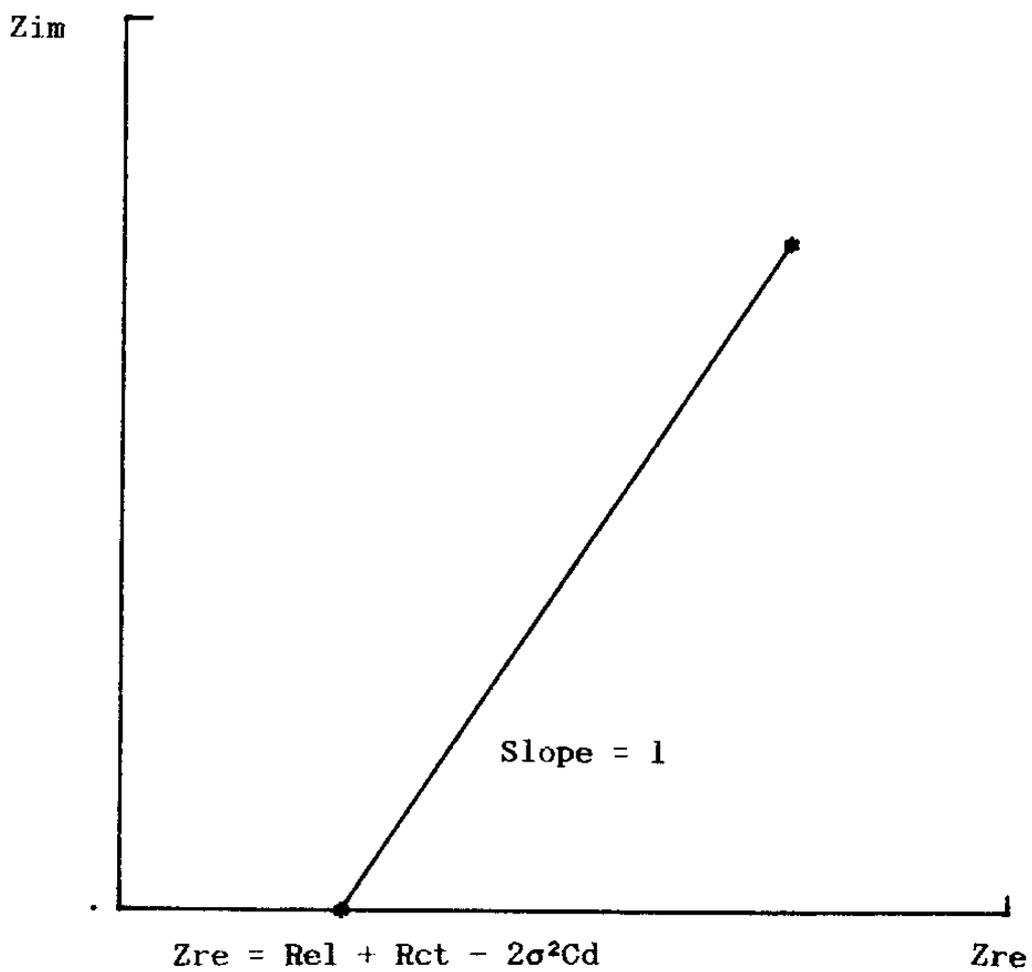


Fig. 4 Impedance plane plot in the low frequency range.

(b) High-Frequency Limit

매우 높은 주파수 영역에서는 charge transfer 저항이 전기화학 반응에 커다란 영향을 준다. 이러한 상황에서 임피던스는 다음과 같은 관계를 갖게 된다.

$$Z = R_{e1} - j \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct}C_d\omega - j} \right) \dots\dots\dots (33)$$

각 성분을 나누어 표현하게 되면

$$Z_{re} = R_{e1} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \dots\dots\dots (34)$$

$$Z_{im} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \dots\dots\dots (35)$$

각각에서 주파수 항이 제거되면

$$\left(Z_{re} - R_{e1} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{im}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \dots\dots\dots (36)$$

Warburg 임피던스가 거의 나타나지 않는 주파수 영역에서 Z_{re} 와 Z_{im} 은 Fig.5에서 처럼 반지름이 $R_{ct}/2$ 이며 중심이 $(R_{e1} + R_{ct}/2)$ 인 반원 형태가 된다. 이때 전기화학 반응의 등가회로는 Fig.6에 나타낸 것과 같은 형태가 된다.

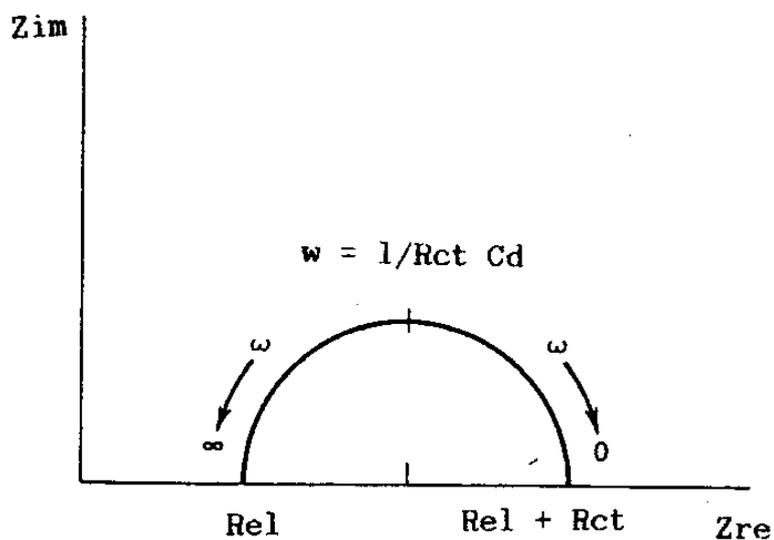


Fig. 5 Impedance plane plot for the kinetically controlled electrochemical system.

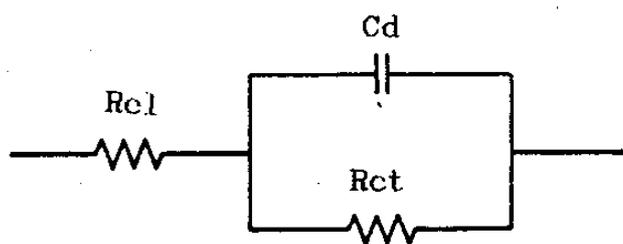


Fig. 6 Equivalent circuit of an electrochemical cell in the high frequency range.

제 3 절 펄스도금의 특성 및 앞으로 전망

종래의 직류도금에 비하여 펄스도금은 다음과 같은 장점들을 갖고 있다.

1. Grain의 미세화

펄스도금은 항상 전착되지 않고 duty cycle에 따라 전착되는 부분과 전착되지 않는 부분이 확실히 구별되기 때문에 직류도금에 비하여 핵생성 기회가 많아진다. 이러한 결과로 인하여 grain들이 미세화되며 큰 입자나 columnar 입자를 갖는 전착층이 제거되며 전착층의 기공 (porosity)도 감소한다.

2. 밀착력 개선

펄스 도금에서는 peak current density가 부동태 피막의 파괴전위 (breakdown potential) 이상으로 걸리게 되어 재료 표면에 덮혀있는 부동태 피막은 자동적으로 제거된다. 이로 인하여 실제로 도금되는 과정에서 부동태 피막이 항상 끼여 있는 stainless steel에서도 직접 도금이 가능하며 피막에 의한 밀착력 감소를 최소화 시킬 수 있다.

3. 두께 감소 효과

가격이 상당히 높은 귀금속을 도금하는 경우, 얇은 두께에서 기존의 성질을 모두 만족하는 전착층을 얻는 것은 경제적인 관점

에서 상당히 중요하게 된다. 이러한 성질은 Au(6, 8), Ag(7), Rh(13) 등의 귀금속에서 펄스도금을 이용하게 되면 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.

4. 균일한 도금층

펄스 도금에서는 직류도금에 비하여 더욱 평활한 도금층을 얻을 수 있다. 펄스 도금은 전위가 항상 고정되어 있지 않아서 전착층 근처의 전압 구배가 항상 동적이며 직류 도금시 자주 발생하는 농도분극 (concentration polarization) 에 기인한 전압의 불균일성을 억제하여 균일한 도금층을 얻을 수 있다.

5. 균일한 합금도금의 조성

최근들어 합금 도금은 실제 응용분야의 증가로 인하여 많은 연구가 진행되고 있는 분야이다. 그러나 기존의 직류도금 방법으로 도금하게 되면 전해질의 심한 농도 분극으로 인하여 전착층의 두께에 따라 심한 조성의 불균일 현상이 일어나게 된다. 펄스도금에서는 on-time 과 off-time 의 변화를 가하게 되면 도금욕의 농도분극을 최소화 시킬 수 있다. 결국 이 도금방법이 실제로 이용되면 직류 도금 방법보다 농도분극이 감소하게 되어 균일한 전착층의 조성을 얻을 수 있다.

6. 수소 흡장량의 감소

일반적으로 수소가 과다하게 금속내로 장입되면 수소 취성 등

기계적 성질과 전기적 성질 등 금속의 전반적인 성질이 약화되는 것으로 알려져 있다 (26). 특히 전기도금 과정에서 음극 반응으로 금속의 전착과 동시에 필연적으로 수소가 발생하게 되어 도금층 내로 장입되면 도금층 성질에 커다란 악영향을 미치게 된다 (27). 이러한 도금층의 문제를 해결하기 위하여 펄스도금 방식이 이용되고 있다. On-time에서는 수소가 발생하게 되지만 off-time에서는 표면에 흡착되어 있는 수소가 전해질 쪽으로 확산되어 나오므로 실제 도금층내에 장입되는 수소량은 크게 감소하게 된다.

7. 내부 응력의 감소

도금 과정에서는 수소나 도금액 중에 포함되어 있는 불순물들이 전착층내로 함유된다. 이러한 불순물들 중에서 일부는 전착층의 성질을 크게 약화시키기 때문에 가능한 최소화 시킬 수 있는 방법을 이용하여 원하는 금속을 도금해야 한다. 펄스 도금 방식이 적용되면 도금층내에 수소나 불순물들이 적게 포함되어 도금층의 내부 응력을 크게 완화시키게 된다.

8. 음극 전류 효율

펄스도금 방식으로 도금하게 되면 전극 근처의 전해질에서 농도분극이 감소하게 되어 Au(6), Ag(7), Pd(14) 등에서는 음극전류효율이 크게 증가하지만 Cr(28) 등에서는 도리어 감소하게 된다는 보고도 있다.

9. 비정질 전착층 형성

PC를 이용하여 도금하는 경우에는 on-과 off-time의 순간적인 변화로 인하여 핵성장 보다는 핵생성이 촉진되어 전착층이 우선방위를 갖기 보다는 equiaxed 형태로 grain들의 형성되며 이러한 grain들이 어느 크기 이하로 감소하게 되면 비정질 형태가 나타나게 된다 (29).

10. 물리적 성질 향상

위에서 언급한 펄스 도금의 장점들로 인하여 도금층의 전반적인 물리적 성질들이 크게 향상된다.

- a) 전착층의 밀도 증가
- b) 경도 및 내마모성 증가
- c) 전기적 성질의 향상

이와같은 장점들과 함께 펄스 도금에서는 단점들도 나타난다. 펄스 도금장치는 직류도금 장치에 비하여 장치제작의 복잡성과 함께 상당히 비싸다. 또한 펄스 도금조건이 직류를 이용하는 경우보다 상당히 복잡하고 다양하기 때문에 최적 도금 조건을 얻는데 상당한 시행 착오를 겪어야 한다.

펄스 도금은 종래의 직류도금 방식에 비하여 전반적으로 물리적 성질이 우수하고 다양한 성질을 갖는 도금층을 얻을 수 있다. 펄스도금에 대한 연구는 실제적인 면에서 다양한 도금계에 활용하기 위한 도금조건 및 물성 연구가 진행되어 왔고 이론적인 측면에서도 상당한 진전이 있어왔다. 현재까지 펄스 도금 종류의 예

를 간략하게 Table 4에 나타내었다.

펄스도금은 자체에 많은 장점들을 갖고있기 때문에 고가금속의 도금이나 전자산업에 필수 불가결하게 된다.

Table 4. Example of pulse plating system

plating system	reference	plating system	reference
Cr	28,30,31	Pb-Sn	40
Au	6, 8	Pd-Ni	18
Ni	32-34	Pd-Ag	16, 17
Cu	35, 36	Ni-P	29, 41
Pd	14, 15	Cd	42
Sn	37		
Rh	13		
Zn	38		
Ag	39		

(1) Connectors and contact material

펄스도금은 electronic connector와 switch contacts의 금도금에 널리 이용되고 있다. 그러나 1970년대 이후에 금 가격의 폭등으로 인하여 전착층의 두께를 줄이는 문제도 큰 관심을 끌고 있다. 이러한 문제의 해결책도 펄스 도금에서 찾을 수 있다. 펄스 도금에서 변수를 적절히 바꾸어 주게되면 기존 두께의 1/2나 1/3 정도로 원하는 성질을 거의 얻을 수 있다. 또한 이 방

법으로 도금하게 되면 치밀하고 불순물들이 적게 함유된 도금층들을 얻을 수 있으므로 전자산업에 이용이 필수 불가결 하게 된다.

(2) Lead frames

반도체에 사용되는 lead frame과 wire의 결합 신뢰성과 전착속도를 증가시키기 위하여 펄스 도금을 이용하여 왔다.

(3) Fine patterns

정밀전자 산업에서는 고밀도의 회로를 만드는 곳에 펄스 도금을 이용한다. 복잡한 형태를 도금하려고 하면 직류로는 균일한 도금층을 얻기가 힘들고 단지 펄스 전류로 도금하는 경우에만 가능하게 된다.

(4) Decorative work

Au, Rh, Ag 등의 귀금속 도금에 펄스 전류가 이용되면 평활한 도금층을 얻을 수 있으며 후미진 곳의 전착도 가능하게 된다.

펄스 도금의 미래는 특수 공업용 분야, 특히 합금 도금층의 성질 개선에 중점을 두게 될 전망이다. 현재 Ag-Cd, Cr-Mo, Ni-P, Ni-B 등 다양한 합금 도금에 대한 적용이 시도되고 있다. 또한 멀지않아 펄스도금의 이용 범위는 상당히 증대 되리라 여겨진다.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 직류 및 펄스팔라듐 도금

1. 시편 준비

본 팔라듐 전기도금 연구에서는 기판으로 두께가 0.5mm 인 상용동판을 사용하였으며 시편의 면적은 3cm × 3cm로 하였다. 기판은 아세톤으로 탈지한 후, 기판 위에 얇게 덮혀있는 산화 피막을 제거하기 위하여 음극을 동판으로 하여 증류수 300ml와 phosphoric acid 700ml를 혼합시킨 용액에서 DC를 1.7V로 10분 동안 유지하여 전해연마시켰다. 이러한 과정을 거친 시편을 전기도금 시, 음극으로 사용하였다.

2. 실험장치

본 연구에 사용된 펄스 도금장치는 Fig.7에 나타낸 것처럼 도금조, temperature controller, pulse current power supply (PCPS, LWD Scientific, PULSIR 1210R)로 구성 되어있다. 도금조는 500ml 비이커를 사용하였으며 temperature controller는 도금시 도금욕의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 설치하였다. 또한 도금하는 동안 전극 근처의 도금욕에서 발생하는 농도분극 현상을 제거하기 위하여 mechanical stirrer를 이용하여 도금욕을 교반 시켰다.

PCPS는 펄스 파형의 전류를 공급하기 위하여 사용되었으며

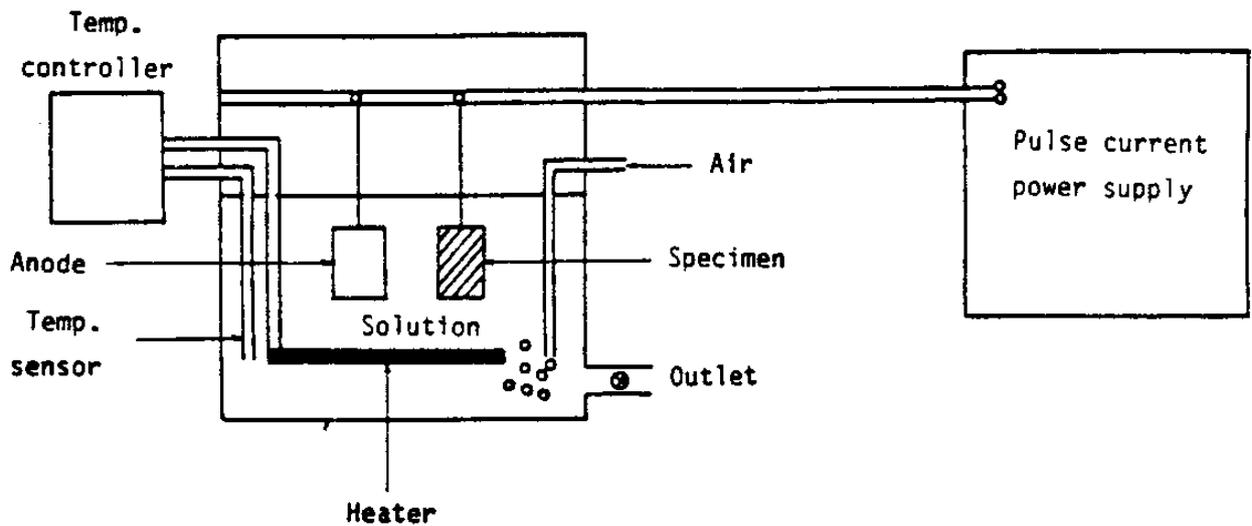


Fig. 7 Schematic diagram of electroplating system.

PCPS의 일반적인 block diagram은 Fig.8에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 PCPS의 pulse period 변화는 0.1ms에서 10sec까지 가능하며 최대 전류는 10A이다. 또한 이 장치는 pulse off 시간을 zero로 두면 직류 도금이 가능하다.

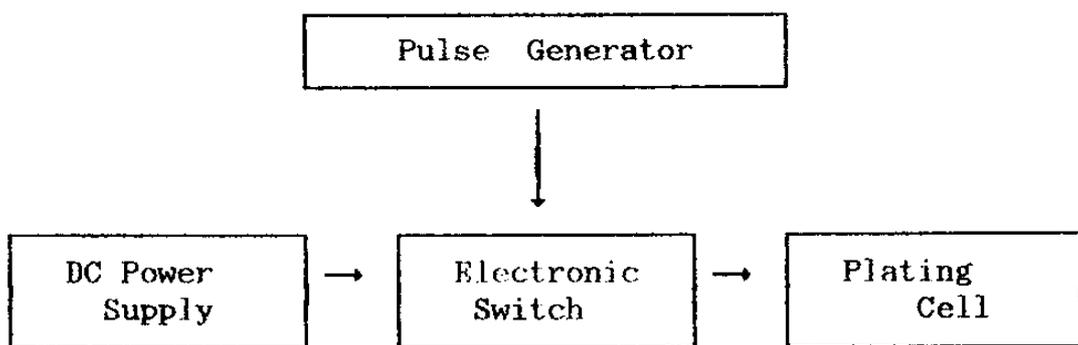


Fig. 8 Block diagram of the equipment used to produce a pulsed current.

3. 실험조건

본 연구에서 사용된 도금욕의 조성은 Table 5에 나타내었다. 양극으로는 백금 전극이, 음극으로는 상용 동판이 사용되었다. 그리고 이 두 전극의 간격은 5cm로 하였으며 도금시 음극의 전류분포를 균일하게 하기 위하여, 음극의 한 면을 polymer tape 으로 절연하고 다른면에만 도금 하였다.

Table. 5 Bath conditions for palladium plating

PdCl ₂	1 g
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	111.24 g
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O	14.99 g
C ₆ H ₅ COOH	0.7 g
NH ₄ OH	to make pH = 11
H ₂ O	132.77 g
Plating time	5 min
Plating temperature	65 °C

펄스 도금시 많은 변수가 있지만 이 가운데 전착층의 물성에 커다란 영향을 주는 pulse-on time과 pulse period의 비인 duty cycle과 평균 전류밀도와 온도를 택하였다. 실험을 행한 펄스 폭은 10msec이었으며 duty cycle을 100, 80, 60, 40, 20%, 평균 전류밀도는 1, 2, 3mA/cm²로 각각 변화시켰다. 또한 도금욕의 온도는 40, 50, 65, 80°C를 선택 하였으며 도금 시간은 5분이었다.

제 2 절 특 성 조 사

1. 음극전류효율 (Cathodic Current Efficiency)

전해질 내에서 팔라듐은 +2가로 전착된다고 알려져 있다(43). 따라서 한개의 팔라듐 이온이 전착되기 위해서는 2개의 전자가 필요하게 되므로 팔라듐 전착에 쓰인 전하량을 흘러준 총 전하량으로 나누어주면 음극전류효율 (Cathodic Current Efficiency) 을 구할 수 있다.

$$C.E (\%) = \frac{\text{Weight (in grams) of Pd}}{\frac{I \times t \times M}{z \times F}} \times 100 \quad \dots\dots(37)$$

I : 평균전류밀도 (average current density)

t : 도금시간

M : 도금층의 질량

z : 전자가

F : Faraday constant (= 96500 coul)

여기서 전착층의 무게는 balance를 사용하여 10^{-5} g 까지 측정하였다.

2. X-선 회절 양상

전착층의 결정구조 와 우선방위를 조사하기 위하여 X-Ray Diffractometer (Rikaku D-Max III)를 사용하였다. 구리 target 과 graphite monochromator를 사용하여 30kV, 15mA의 tube

전압 및 전류를 가하여 시편의 X-Ray peak을 관찰 하였다.

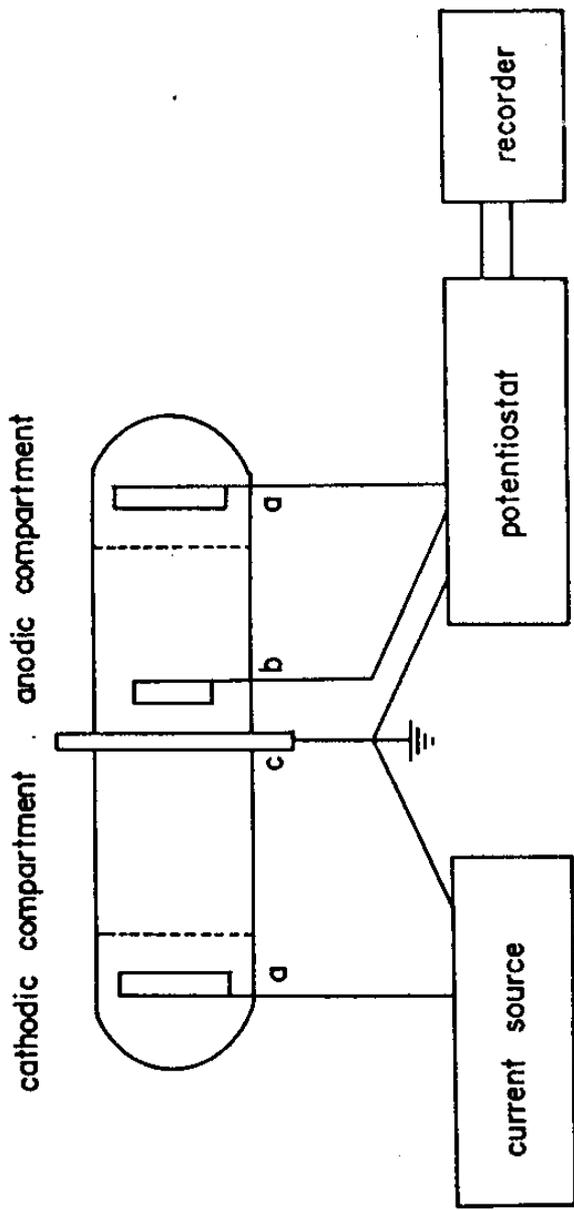
3. 전착층 표면의 morphology

직류와 펄스를 이용하여 각 조건에서 전착 시킨 시편은 아세톤으로 세척한 후에 Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하여 1000 배의 배율로 전착층의 surface morphology를 관찰하였다.

4. 수소 흡장량

전기화학 방법에 의한 재료 내의 수소량 측정 방법은 Devanathan과 Stachurski(44)가 처음 소개한 이래 금속 내에서 수소의 거동을 연구하는데 광범위하게 이용 되었다. 전기화학적 측정 방법의 민감도는 매우 소량의 수소 flux(10^{-14} atom/m² sec)까지도 감지할 수 있어 저온에서 낮은 수소 용해도(solubility)를 갖는 system에 적용된다.(45). 이 방법은 금속 박막의 음극 쪽에서 수소를 장입하며, 빠져나오는 수소는 반대편 위치(anodic cell)에서 산화된다. 산화되는 수소는 수소 flux로 바꿀 수 있으며, 시간에 대하여 방출되는 수소량을 적분하면 수소 흡장량을 대략 계산할 수 있다.

팔라듐 도금시, in-situ한 방법으로 수소 흡장량을 조사하기 위한 장치도를 Fig.9에 개략적으로 나타내었다. 음극 부분에서는 팔라듐이 직접 도금되는 부분이며 사용된 시편은 수소확산계수가 10^{-5} cm²/sec 정도인 두께가 0.1mm인 순철이었다. 도금욕의 조성은 Table 5에 나타낸 조성과 같으며 도금욕의 온도는 65℃로 일정



- a: Pt counter electrode
- b: saturated calomel electrode
- c: specimen

Fig. 9 Schematic diagram of the experimental apparatus for the measurement of absorbed hydrogen by in - suit method.

하게 유지시켰다. 도금하기 위한 평균전류밀도는 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었으며 duty cycle은 20, 40, 60, 80, 100 %를 택하였고 도금 시간은 5분 이었다. 도금과 동시에 시편 내로 장입되는 수소의 flux는 potentiostat(WENKING LT-78)를 사용하여 $200\text{mV}_{\text{SHE}}$ 표준수소전극의 양극전위 (anodic potential)를 걸어 주어 측정하였다. Anodic cell 내의 전해질은 0.1 NaOH 수용액을 사용하였으며 output쪽에서 일어날 수 있는 수소 산화반응 이외의 다른 양극 반응을 억제하기 위하여 시편의 양극 부분을 팔라듐으로 얇게 도금하였다 (46, 47). 이때 도금되는 팔라듐도 Table 5에 나타낸 것과 같은 조성을 따르며 65°C 에서 직류를 가하여 1 - 2분동안 도금 시켰다. 팔라듐을 직접 도금하며 수소의 거동을 조사하기 전에 순철 시편에 존재하는 수소량을 제거하기 위하여 24시간 동안 $200\text{mV}_{\text{SHE}}$ 의 양극전위를 가하였다. 수소의 산화에 기인한 모든 전류 변화는 strip chart recorder (SOLTEC, Model 1246)로 기록하여 환산 측정하였다.

또한 팔라듐 전착층에 장입된 수소량은 펄스 도금 후에 ex-situ한 방법으로도 측정해 보았다. 이때 이용된 측정 장치도는 Fig. 10에 개략적으로 나타내었다. 각각의 도금 조건에서 팔라듐을 도금한 후에 팔라듐 전착층을 수소 permeation cell에 연결하여 장입된 수소를 산화시키며 수소 산화전류를 측정하였다. 이때는 수소를 산화시킬 수 있는 양극 부분만이 필요하게 되며 수소 추출 조건은 in-situ한 방법과 일치하였다.

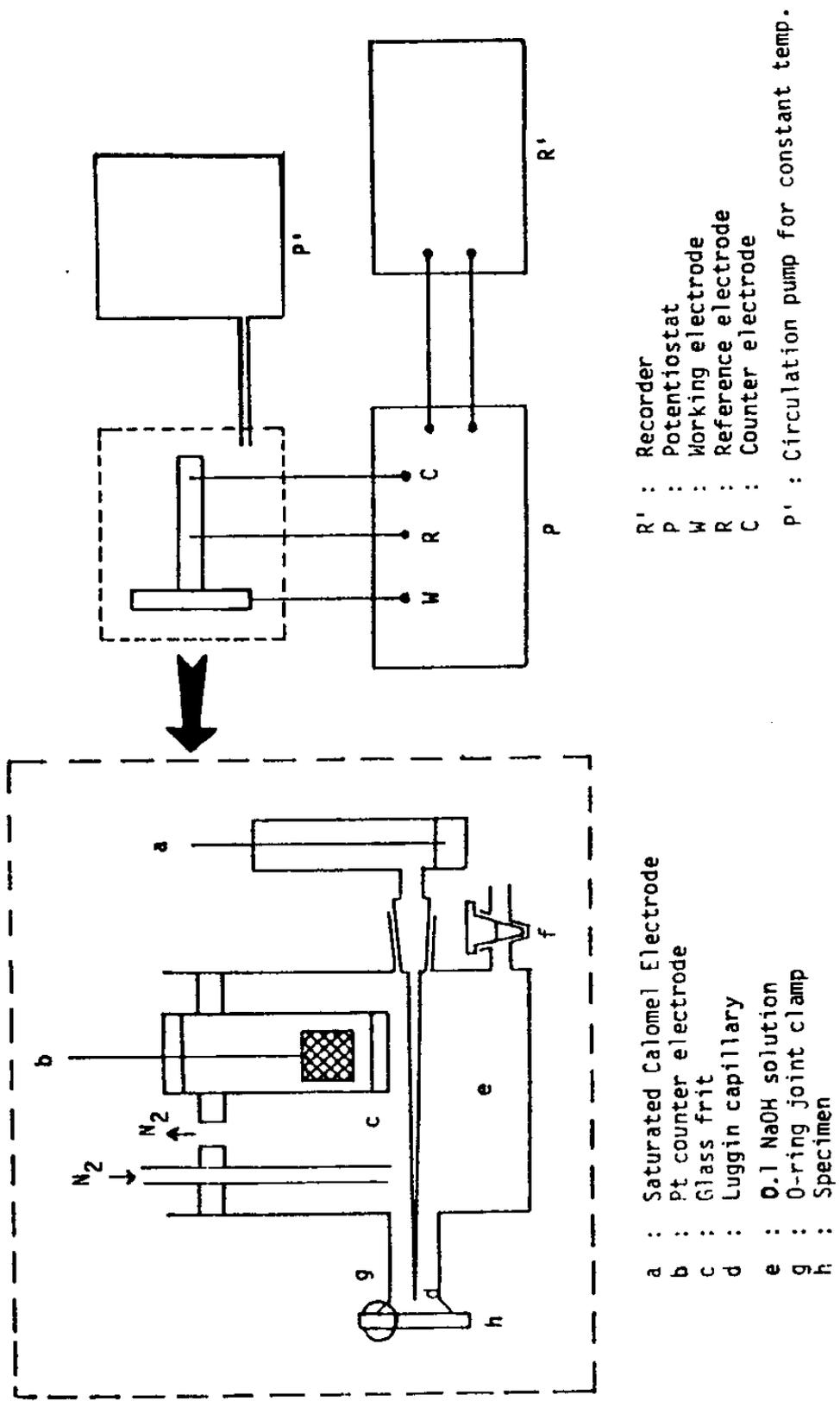


Fig. 10 Schematic diagram of electroplating and electrochemical detecting system for the measurement of absorbed hydrogen by ex-situ method.

5. 부식속도 측정

전착층의 부식 실험에 사용된 전해질은 1N H₂SO₄ 용액이었으며 양극으로는 팔라듐 도금층을, 그리고 보조전극 (counter electrode) 으로는 백금망을 사용하였다. 부식실험 온도는 298 K로 유지시켰다. 부식 시편은 duty cycle 을 변화시키면서 얻은 도금층이었으며 부식되지 않는 부위를 polymer tape 으로 절연하였다.

부식속도를 측정하는데 이용되는 전자장비로는 EG&G 273 potentiostat 를 이용하여 0.2mV/sec 의 scanning rate 로 potential 을 변화시키면서 부식전류를 측정하였다. 본 연구에 이용된 부식 cell 은 Fig.11 에 개략적으로 나타내었다.

황산 용액에서 팔라듐은 부동태 피막의 효과가 거의 나타나지 않으므로 도금층은 국부부식 되지않고 전 도금층에서 부식이 균일하게 일어나게 된다. 이러한 부식 조건에서는 tafel extrapolation 방법보다는 linear polarization 방법으로 부식속도를 측

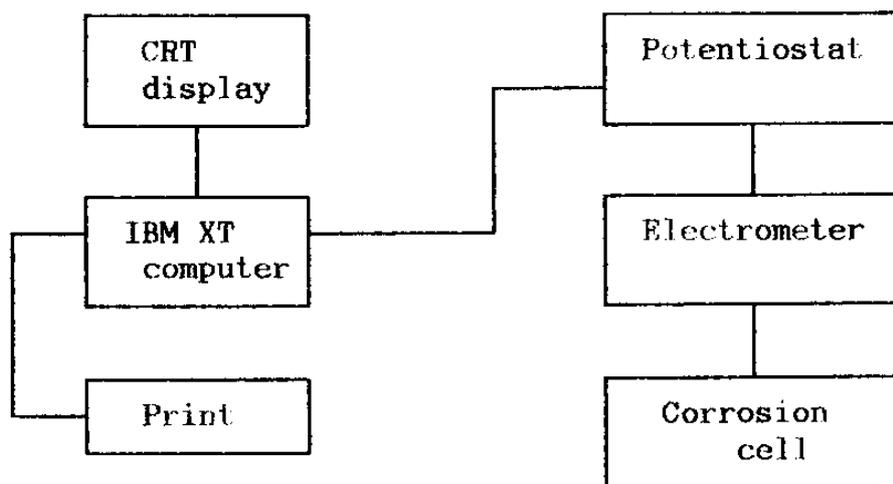


Fig. 11 Block diagram of the electrochemical corrosion system.

정하는 것이 훨씬 정확하게 되고 본 연구에서도 이 방법을 이용하여 부식속도가 측정되어졌다.

6. 임피던스 측정 (Impedance Measurement)

임피던스 측정은 0.1N NaOH 용액에서 행하였으며 working 전극은 팔라듐 도금층이었으며 보조전극으로 백금전극을 사용하였다. 측정 potential의 기준이 되는 reference 전극은 calomel 전극을 사용하였다.

임피던스 측정에 사용된 전자장비는 potentiostat/Galvanostat(EG&G, 273)와 Lock-in amplifier(EG&G, 5208)이었다. 가해주는 교류전압의 최대진폭은 5mV였고 5에서 100000Hz까지 주파수를 변화시키면서 전기화학 cell의 임피던스 값을 측정하였으며 실험장치의 개략도를 Fig.12에 나타내었다.

팔라듐 도금층과 전해질 간의 전기화학 반응을 조사하기 위하여 전혀 외부에서 전압을 가해주지 않은 상태인 평형 전위에서 모든 실험을 행하였다.

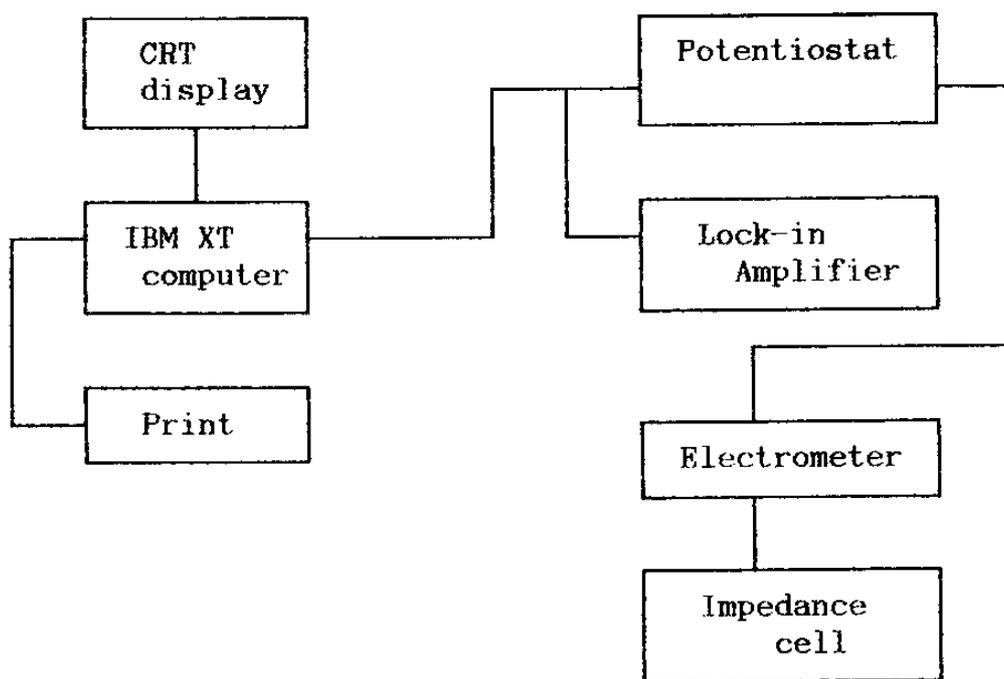


Fig. 12 Block diagram of the electrochemical impedance system.

제 3 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 펄스전류가 음극전류효율에 미치는 영향

전기도금 과정에서 음극전류효율은 외부에서 가해진 전하량과 금속이온을 전착시키는데 사용된 전하량의 비를 가리킨다. 이 효율은 전기도금 공정의 경제적인 측면에 직접 영향을 주기 때문에 가능한 음극전류효율을 증가 시켜야한다. 직류도금에서 음극전류효율은 도금조건인 평형 전류밀도나 도금욕의 온도 등에 크게 영향을 받지만 펄스도금에서는 직류도금 조건에다 펄스도금 변수들이 부과되므로 음극전류효율을 좌우하는 인자들이 직류도금에 비하여 훨씬 복잡하게 된다(3). 펄스도금에서 전착조건을 좌우하는 pulse-on time, pulse-off time, duty cycle, 평균전류밀도, peak current density 등을 Fig. 13 에 나타내었다. 직류도금에서는 전기적인 변수 중에 전류밀도 만을 변화시킬 수 있지만 펄스도금은 interrupted current 를 사용하므로 다음과 같은 세가지 변수들을 독립적으로 변화시켜 다양한 펄스도금 조건들을 얻을 수 있다.

- 1) Current-on 시의 time : t_{on} (pulse-on time)
- 2) Current-off 시의 time : t_{off} (pulse-off time)
- 3) 평균 전류 밀도 : i_a

T_{on} 은 펄스도금 과정에서 전류가 흐르는 시간을 가리키며 이때에만 음극에서 전착반응이 일어나게 된다. T_{off} 는 t_{on} 이후에 전원

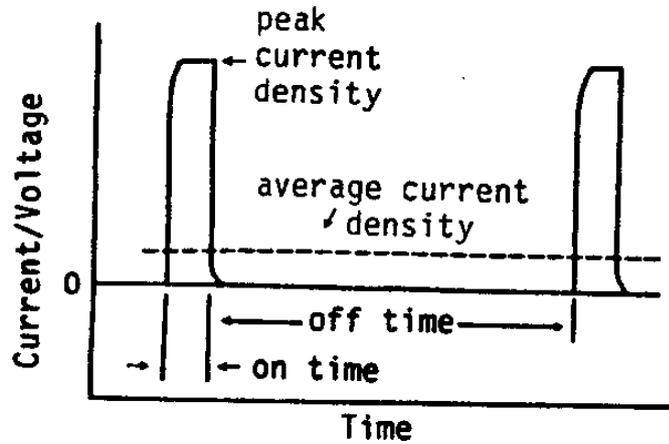


Fig. 13 Schematic diagram of applied current / voltage vs. time by oscilloscope trace.

을 끊어주어 음극반응이 억제되는 영역이다.

T_{on} 과 t_{off} 를 적절하게 변화시켜 주면 펄스도금 변수인 duty cycle을 변화시킬 수 있게 된다. 펄스도금 과정에서 도금변수로써 자주 이용되는 duty cycle은 펄스파형의 한 주기에 대한 pulse-on time의 비로써 나타낸다. Duty cycle이 100%가 되는 경우는 직류도금을 의미하며 20% duty cycle에서는 도금 과정에서 전류가 흐르는 부분이 20%이며 나머지는 전류가 전혀 흐르지 않는 영역이 된다.

펄스도금 과정에서 duty cycle이 변하게 되면 동시에 peak current density도 정해진 비율에 따라 변화한다. 도금시, 평균 전류밀도를 일정하게 유지하면서 duty cycle을 감소시키면 이에 상응하여 peak current density는 증가하게 된다. peak current density는 직류도금에 이용되는 전류밀도 보다 상당히 높기 때문

에 금속 표면에 덮혀있는 부동태 피막을 파괴시켜 전착층의 밀착력을 크게 향상 시키기도 한다.

펄스 도금에서는 전착 변수들이 직류도금 보다 훨씬 복잡하고 다양하므로 펄스변수에 따라 도금층의 물성이 현저하게 변화할 뿐만 아니라 음극전류효율도 직류도금 보다 증가하게 되는 경우도 여러종류의 금속에서 관찰되어지고 있다. 특히 귀금속인 Au, Ag, Pd 등에서 펄스전류를 이용하여 도금하게 되면 직류도금 보다 음극전류효율이 크게 향상된다고 보고되어지고 있다 (6 - 8).

본 연구에서 사용된 팔라듐 도금욕은 PdCl₂를 기초로 하여 제조된 알칼리 용액이기 때문에 음극에서는 다음과 같은 반응들이 일어나게 된다 (43).



이 두반응 중에서 수소 발생은 산용액에서와는 달리 음극에 공급되는 전자들에 의하여 물이 환원되어 수소가 발생하게 된다. 모든 도금조건에서 음극반응은 팔라듐 전착과 수소가 동시에 발생하므로 음극전류효율은 수소 발생 정도에 크게 의존하게 된다. 결국 전착 반응에서 필연적으로 생기는 수소는 전착층의 물성 뿐만 아니라 음극전류효율에도 직접적으로 영향을 주게된다.

Figure 14는 도금욕 온도가 65°C이며 펄스폭이 10ms인 경우에 평균전류밀도와 duty cycle에 따른 전착된 무게 변화를 나타내고 있다. Duty cycle이 100%인 직류도금에서는 평균전류밀도

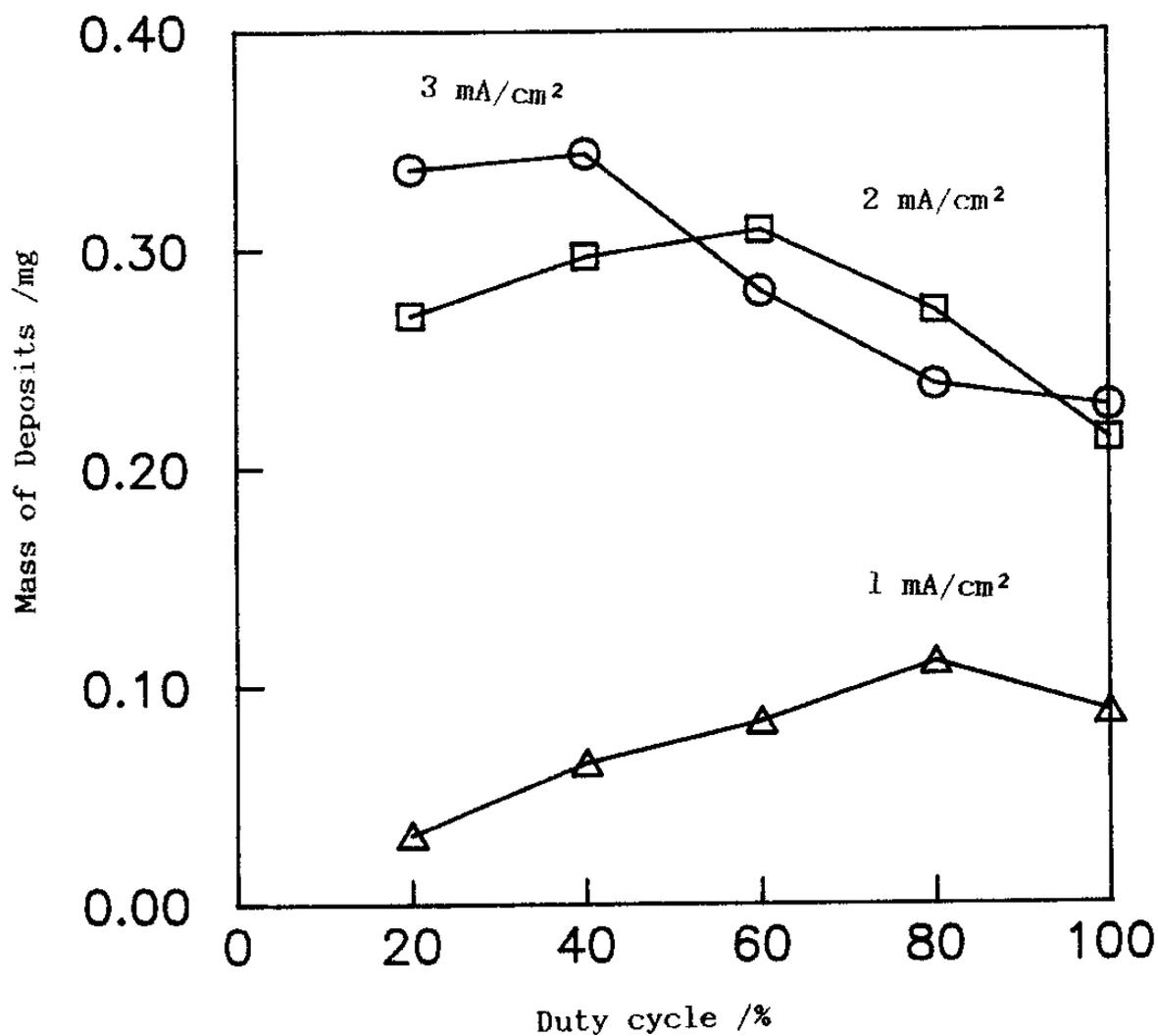


Fig. 14 Weight of palladium deposits vs. duty cycle of pulse period of 10 ms for various average current densities of 65 °C.

가 증가함에 따라 전착된 무게도 증가하였다. 그러나 펄스도금에서는 평균전류밀도가 2, 3mA/cm²이며 duty cycle 이 60, 80 % 에서는 전착량이 거의 유사하게 나타났지만 그 이외의 펄스도금 조건에서는 평균전류밀도가 증가함에 따라 전착량도 증가하였다. 특히 평균전류밀도가 2, 3mA/cm²에서는 전 duty cycle범위에서 직류도금 보다는 펄스도금에서 전착된 무게가 훨씬 증가하였다.

실제적인 도금 공정에서는 전착량 보다 음극전류효율이 각각의 도금 조건에서 도금정도를 비교 분석하는데 기준이 된다.

Figure 15에는 Fig.14에 나타낸 전착량을 (37)식을 이용하여 음극전류효율로 환산하여 나타내었다. 이 그림에서는 평균전류밀도의 변화에 따른 음극전류효율의 변화 양상이 전착량과는 상당한 차이를 보여준다. 전착량은 평균전류밀도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었지만 음극전류효율은 전 duty cycle 구간에서 평균 밀도가 2mA/cm²에서 최대가 되었다. 각각의 평균전류밀도에서 가장 높은 음극전류효율은 각각 다른 duty cycle에서 나타났다. 평균전류밀도가 1mA/cm²에서는 duty cycle이 80 %, 2mA/cm²에서는 60 %, 3mA/cm²에서는 40%에서 가장 높은 음극 전류효율이 나타났다. 특히 2와 3mA/cm²에서는 직류도금 보다 펄스도금이 전 duty cycle 영역에서 음극전류효율이 향상되었으며 가장 높은 음극전류효율이 나타난 이후에 전류효율의 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나 직류도금에서는 음극전류효율이 전착량과는 달리 2, 1 3mA/cm² 순으로 나타났다.

직류나 펄스도금에 상관없이 음극전류효율은 팔라듐 이나 수소이온들이 음극근처에서의 물질전달 정도에 크게 영향을 받게 된

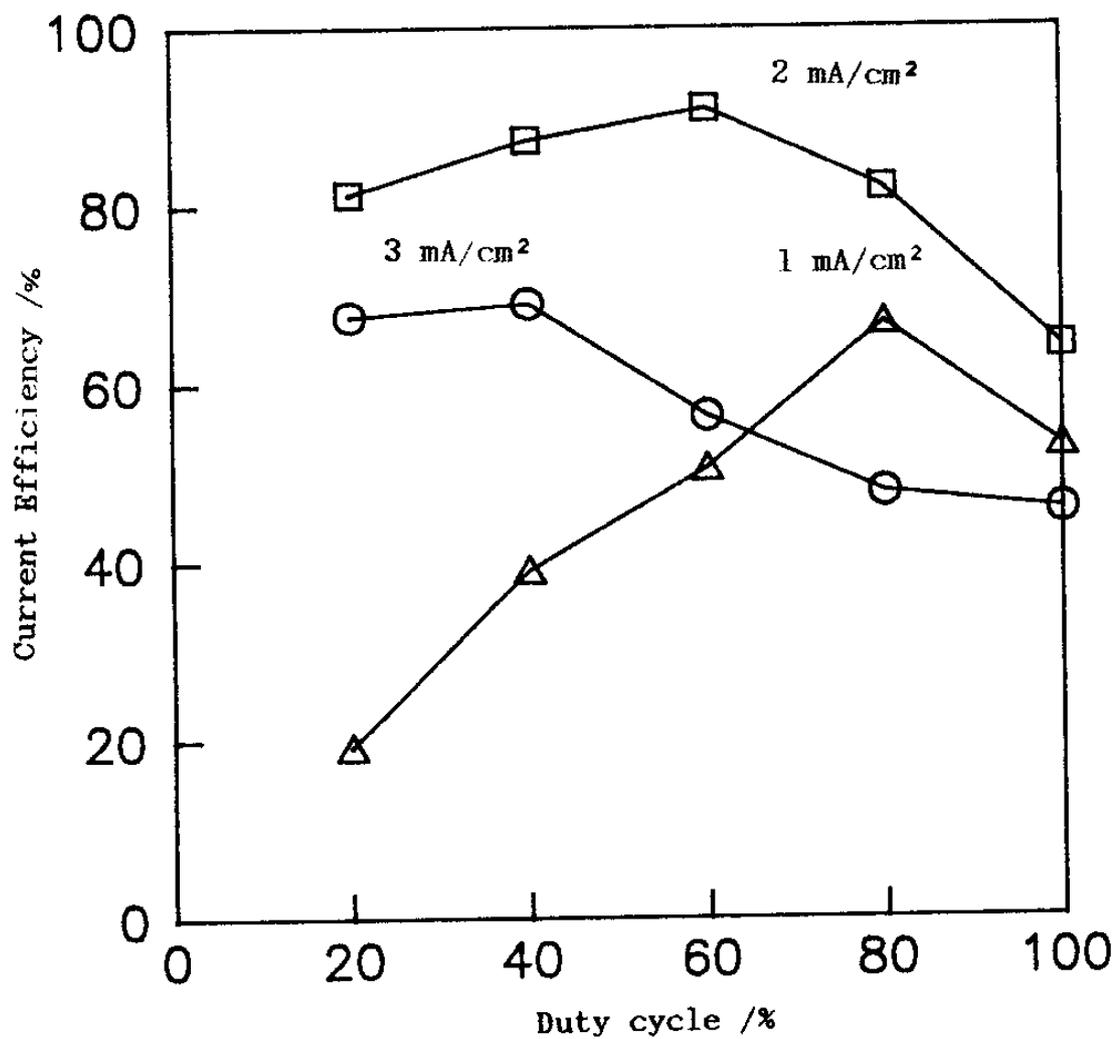


Fig. 15 Current efficiency of palladium vs. duty cycle of pulse period of 10 ms for various average current densities at 65 °C.

다. 그런데 모든 도금조건에서 음극전류효율은 50% 이상 이므로 팔라듐의 전착 반응은 수소 보다는 팔라듐 이온의 환원반응에 의하여 주로 결정되게 된다.

직류 도금시, 평균전류밀도가 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우에는 외부에서 가해지는 전하량이 음극 근처에 있는 팔라듐 이온들을 모두 전착시키지 못하기 때문에 음극전류효율은 상당히 낮아지게 된다. 이에 반하여 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 음극 근처에 존재하는 팔라듐 이온들을 전착시키는데 최적의 전류밀도이기 때문에 음극전류효율은 가장 높게 나타난다. 평균전류밀도가 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우에는 도금이 진행됨에 따라 팔라듐 이온의 고갈층이 증가되어 음극전류효율은 도리어 낮아지게 된다.

평균전류밀도가 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 음극전류효율은 직류도금에서 가장 낮았으며 duty cycle이 감소함에 따라 크게 증가하다가 60%에서 가장 높은 효율이 나타났고 이 보다 작은 duty cycle에서는 완만하게 감소하는 경향이 나타났다. 이 결과는 펄스전류로 팔라듐을 도금하게 되면 음극전류효율은 직류보다 크게 향상되고 있음을 지적해 준다.

팔라듐 도금에서 음극전류효율이 duty cycle에 심하게 의존한다는 사실은 음극 근처에서 팔라듐 이온의 물질전달로써 설명이 가능하다. $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 평균전류밀도로 팔라듐을 펄스 도금하는 경우에, 음극전류효율은 70-90% 정도가 되므로 전류효율은 수소 이온 보다는 팔라듐 이온의 물질전달에 의하여 주로 영향을 받게된다. 전기도금이 진행됨에 따라 음극 근처에서 팔라듐 이온의 고갈층이 형성되며 이 층의 넓이는 팔라듐 이온의 음극 전류효율에 직접적

으로 관여하게 된다. 직류 도금 과정에서는 도금이 계속 진행됨에 따라 팔라듐 이온의 고갈층이 계속 성장하게 되지만 펄스 도금에서는 on-time에서만 도금되고 off-time에서는 전혀 전착반응이 일어나지 않으므로, 전해질 쪽에서 고갈층으로 팔라듐 이온의 재공급되어 고갈층의 넓이가 상당히 감소하게 된다. 결국 이러한 도금 상황은 펄스도금이 직류 도금 보다 음극전류효율을 크게 향상시키는데 가장 중요한 역할을 하게 된다.

펄스 전류를 이용하여 금속을 도금하는 경우, 평균전류밀도가 일정하더라도 duty cycle에 따라 peak current density는 Fig. 16에서 처럼 현저하게 변화하게 된다. peak current density는 펄스도금층의 물성이나 음극전류효율에 크게 영향을 미치므로 펄스도금 과정에서는 항상 이 전류밀도를 고려해 주어야 한다.

그러므로 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 경우, 가장 높은 음극전류효율이 나타난 후에 duty cycle이 감소함에 따라 전류효율이 완만하게 감소한 것은 duty cycle이 20, 40%에서 팔라듐 이온의 고갈층에 의한 효과는 거의 나타나지 않게되고 peak current density의 증가로 수소 환원반응이 더욱 증가하였기 때문이라 여겨진다.

전해질 내에서 팔라듐 이온의 물질전달과 전극 근처에서 수소 발생이 음극전류효율의 변화에 직접적으로 영향을 준다는 사실은 평균전류밀도와 duty cycle에 따른 전류효율의 변화로부터 더욱 확실해진다. 평균전류밀도가 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 duty cycle이 80%에서, $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 60%, $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서는 40%에서 가장 높은 음극전류효율이 나타났다. 이러한 결과 역시 전극 근처에서 고갈층의 넓이 변화로써 설명이 가능하게 된다. 일반적으로 팔라듐 이

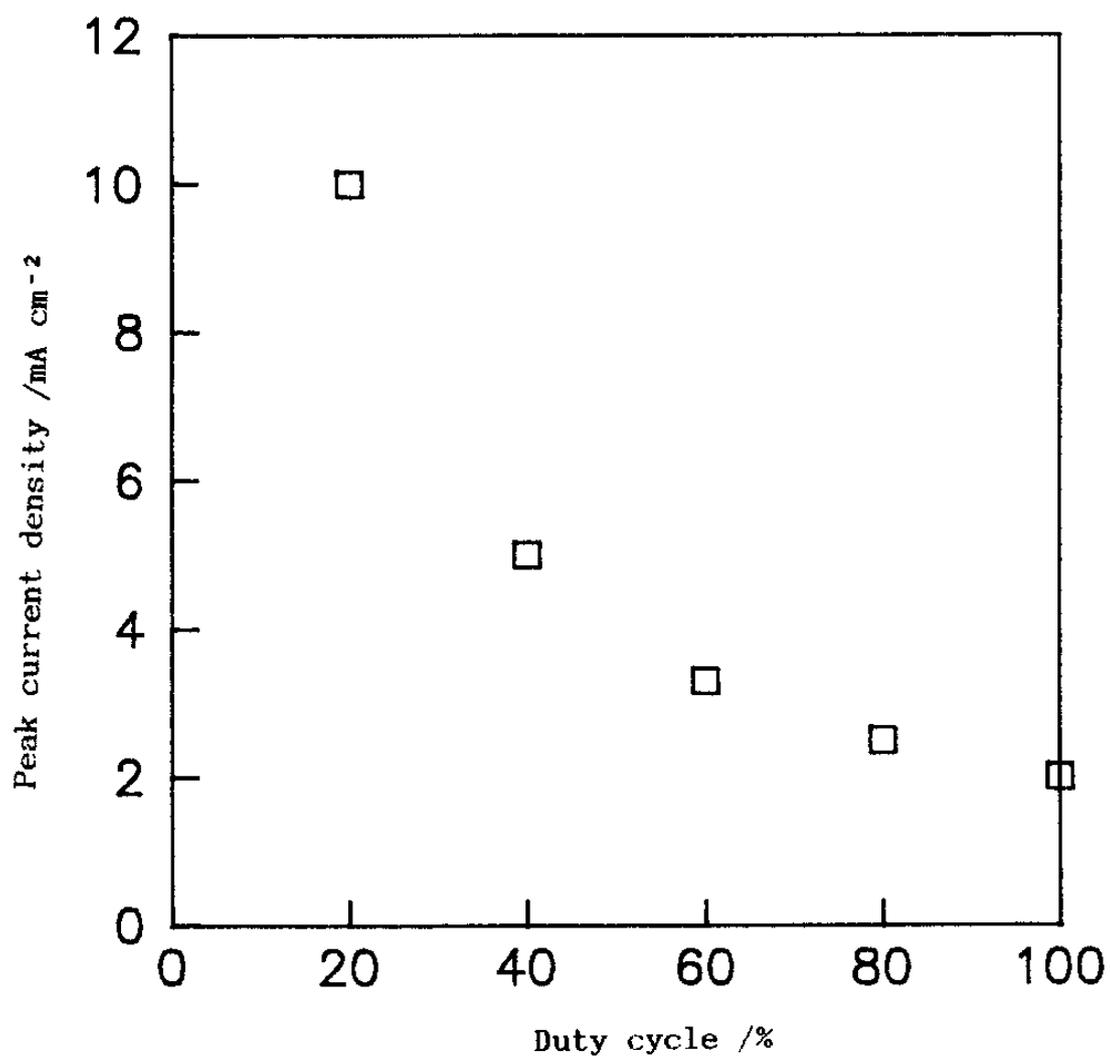


Fig. 16 Peak current density vs. duty cycle at average current density of 2 mA/cm².

온의 고갈층 범위는 평균전류밀도에 비례하여 증가하게 되며 pulse-off time 시 전해질 농도를 균일화 시키는데 필요한 시간도 증가하게 된다. 결과로써 평균전류밀도가 증가함에 따라 가장 높은 음극전류효율이 나타나는 duty cycle은 낮아지게 된다.

Figure 17은 평균전류밀도가 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 이며 펄스폭이 10ms 일때 도금욕 온도와 duty cycle에 따른 음극전류효율의 변화를 나타내었다. 도금욕 온도는 40, 50, 65, 80°C 를 택하였고 duty cycle도 20, 40, 60, 80, 100%이었다. 이러한 경우에 가장 높은 음극전류효율은 도금온도가 65°C 에서 나타났으며 duty cycle이 60%인 경우에는 음극전류효율이 65, 50, 40, 80°C 순으로 나타났다.

가장 높은 음극전류효율은 duty cycle이 60%에서 나타났으며 이 cycle은 온도 변화에 상관없이 일정하였다. 이는 팔라듐 이온의 물질전달 정도는 도금욕온도 보다는 평균전류밀도에 민감하게 변화함을 지적해 준다.

지금까지 평균전류밀도, 도금온도 와 duty cycle에 따른 음극전류효율의 변화로 부터 최적도금 조건은 도금욕 온도가 65°C 이며 평균전류밀도가 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고 duty cycle이 20, 40, 60%에서 나타났다. 이러한 결과들을 종합해 보면 팔라듐은 직류 보다는 펄스전류를 이용하여 도금하게 되면 훨씬 높은 음극전류효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

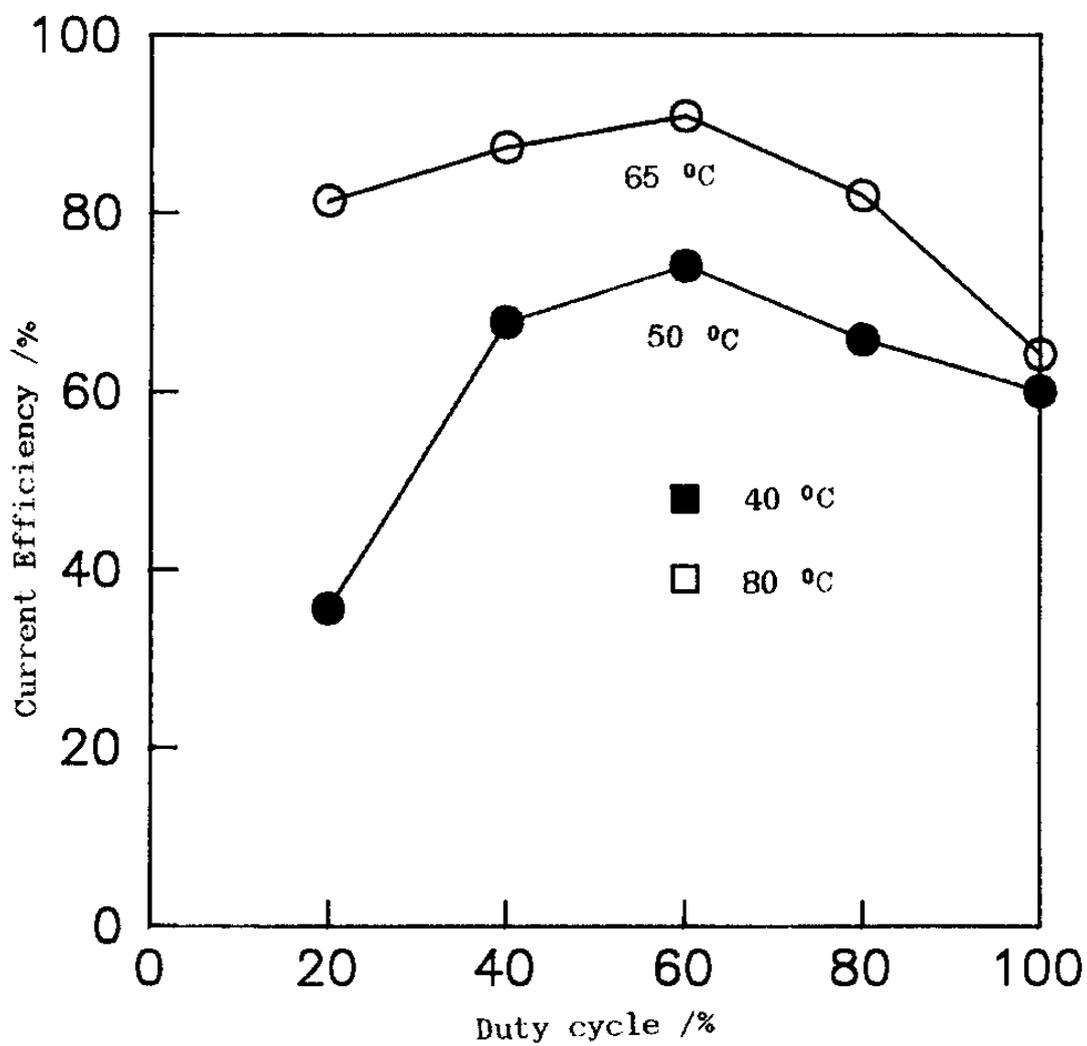


Fig. 17 Current efficiency of palladium vs. duty cycle of pulse period of 10 ms for various bath temperature at the average current density of 2 mA/cm².

제 2 절 도금층의 두께

팔라듐은 단독으로도 접점재료로써 이용이 가능하지만 금을 overplate시켜 사용하기도 한다. 이러한 경우에 팔라듐 도금층의 두께는 0.5um 이하로 상당히 얇게 도금시켜야 한다. 또한 재료 가격 측면에서도 도금층의 두께를 얇게 하면서 기존의 성질을 얻을 수 있는 도금방법 개발이 요구되고 있다. 이전 연구자들의 연구 결과를 비추어 보면 팔라듐을 펄스전류로 도금하게 되면 두께 및 물성들이 상당히 향상되어짐을 알 수 있다(3).

본 연구에서 이용된 도금 조건에서 팔라듐 도금층의 두께는 상당히 얇아서 광학현미경으로 두께를 정확히 측정할 수 없기 때문에 음극전류효율을 기초로 하여 이론적으로 계산하였다.

$$\text{도금층의 두께} = \frac{k(\text{CD})t(\text{CE})}{d} \dots\dots\dots(40)$$

CE = the current efficiency

CD = the average current density

k = the electrochemical equivalent of palladium

d = the density of palladium

여기서 팔라듐의 밀도는 bulk 상태의 값을 택하였다.

이와같은 관계로 부터 구해진 도금층 두께는 Fig.18에 나타내었다. 도금층의 이론적인 두께는 음극전류효율을 기초로 구하였기 때문에 곡선 개형은 전 절에 나타난 음극전류효율의 변화양상과 거의 일치하였다. 또한 도금층의 두께는 전착 조건에 따라

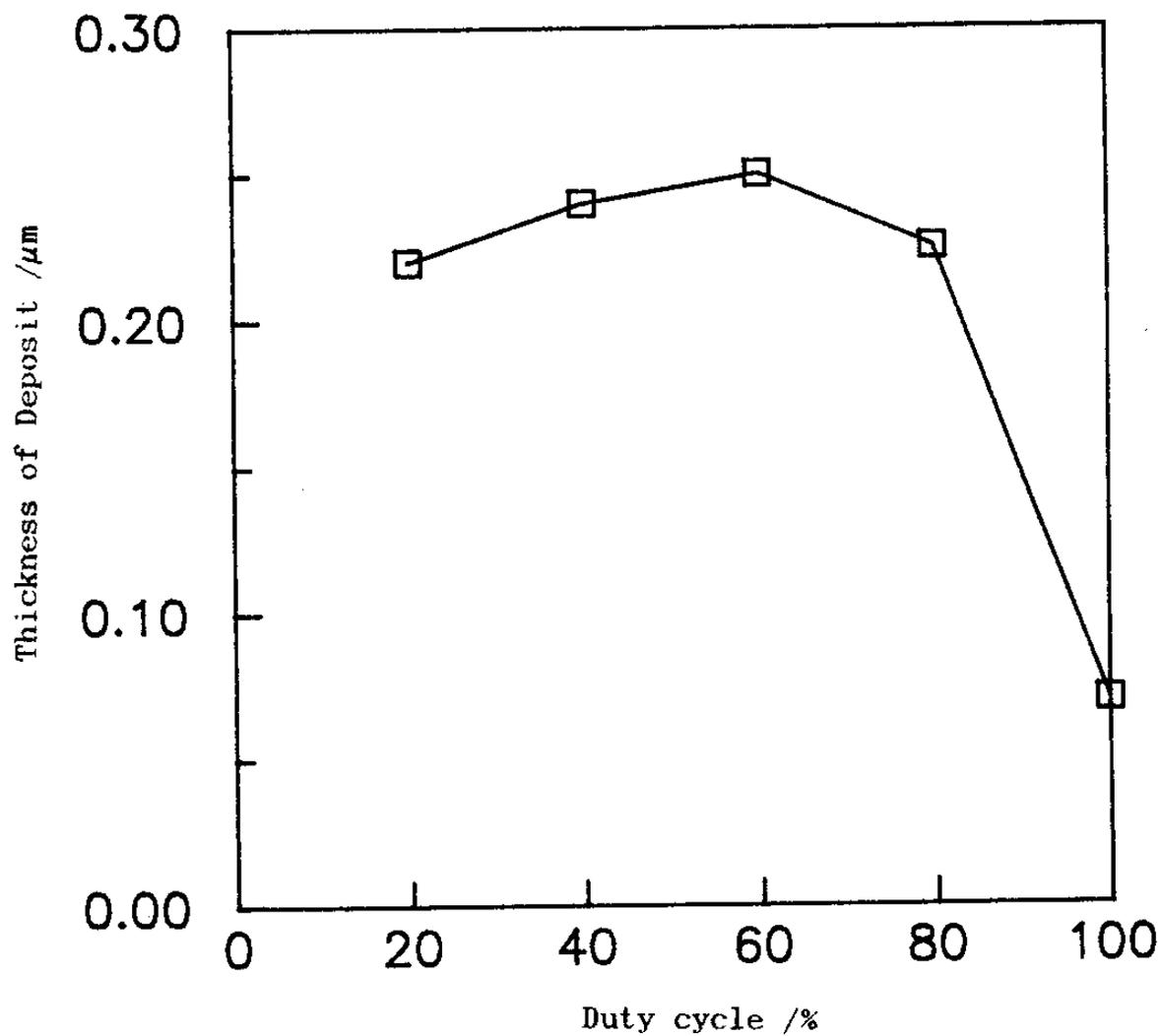


Fig. 18 Film thickness of palladium deposit electroplated at average current density of 2 mA/cm² and bath temperature of 65 °C.

0.15-0.3 μ m 정도로 변화였다.

제 3 절 전착층의 결정학적인 특성 및 표면 morphology 변화

펄스전류를 이용하여 팔라듐을 도금하게 되면 음극 근처에서 팔라듐 이온 고갈층이 펄스 변수에 따라 민감하게 변화되어 전착층의 결정구조와 표면 morphology에 크게 영향을 주게된다(41,42). 그러므로 도금 조건에 따라 결정구조 변화나 도금층의 표면 morphology가 현저하게 변화하게 되는 경우도 있다.

본 연구에서는 팔라듐 도금층을 X-ray 및 SEM을 이용하여 각각의 펄스 변수에 따른 도금층의 결정구조, 우선방위 및 표면 morphology 변화를 조사하여 전착층의 물성을 정확하게 이해하고자 한다.

1. 전착층의 결정학적인 특성

구리와 팔라듐 분말의 표준 X-ray 회절 pattern을 Table 6에 나타내었다. 이러한 X-ray 회절 pattern은 구리와 팔라듐이 FCC 결정 구조를 갖고 있음을 지적해 준다. 여러 조건에서 제조되어 응용되어지는 금속들은 분말 X-ray pattern과는 상당히 다른 양상을 보여주며 형성 조건에 따라 비정질이 나타나거나 특정방향으로 원자들이 배열되기도 한다.

본 연구에서는 팔라듐의 전착 반응에 상용 동판이 사용되었으며 이 재료의 X-ray pattern을 Fig.19에 나타내었다. 이 그림은 상용 동판이 확실히 {110} 방향의 우선 방위를 갖고

Table 6. X-ray diffraction patterns of Pd(a) and Cu(b)

(a)			(b)		
d (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
2.246	100	111	2.088	100	111
1.945	42	200	1.808	46	200
1.376	25	220	1.278	20	220
1.173	24	311	1.090	7	311
1.123	8	222	1.044	5	222
0.972	3	400	0.904	3	400
0.892	13	331	0.829	9	331
0.869	11	420	0.808	8	420

있음을 지적해 준다.

Figure 20 은 도금욕 온도가 65 °C이며 평균전류밀도가 2mA/cm² 이고 펄스폭이 10ms 일때 duty cycle에 따른 X-ray 회절 pattern을 나타내었다. 모든 도금조건에서 X-ray 회절 pattern은 확실히 FCC 결정 구조를 나타내고 있다. Duty cycle이 20% 근처에서는 { 111 }면이 { 100 }, { 110 }면들에 비하여 우세하게 나타났지만 직류쪽으로 duty cycle이 증가함에 따라 { 111 }면의 우선방위가 약해지면서 상대적으로 { 110 }면이 우세해지는 경향이 나타났다.

결정구조가 FCC인 경우에는 { 111 }면의 표면에너지가 다른 면들에 비하여 낮기 때문에 안정한 상태의 도금 조건에서 도금층은 이 면을 통하여 주로 성장하게 된다. 이에 반하여 { 100 }, { 110 }면들은 높은 표면에너지로 인하여 상당히 불안정한 도금 조건에서 형성 된다고 알려져 있다 (48).

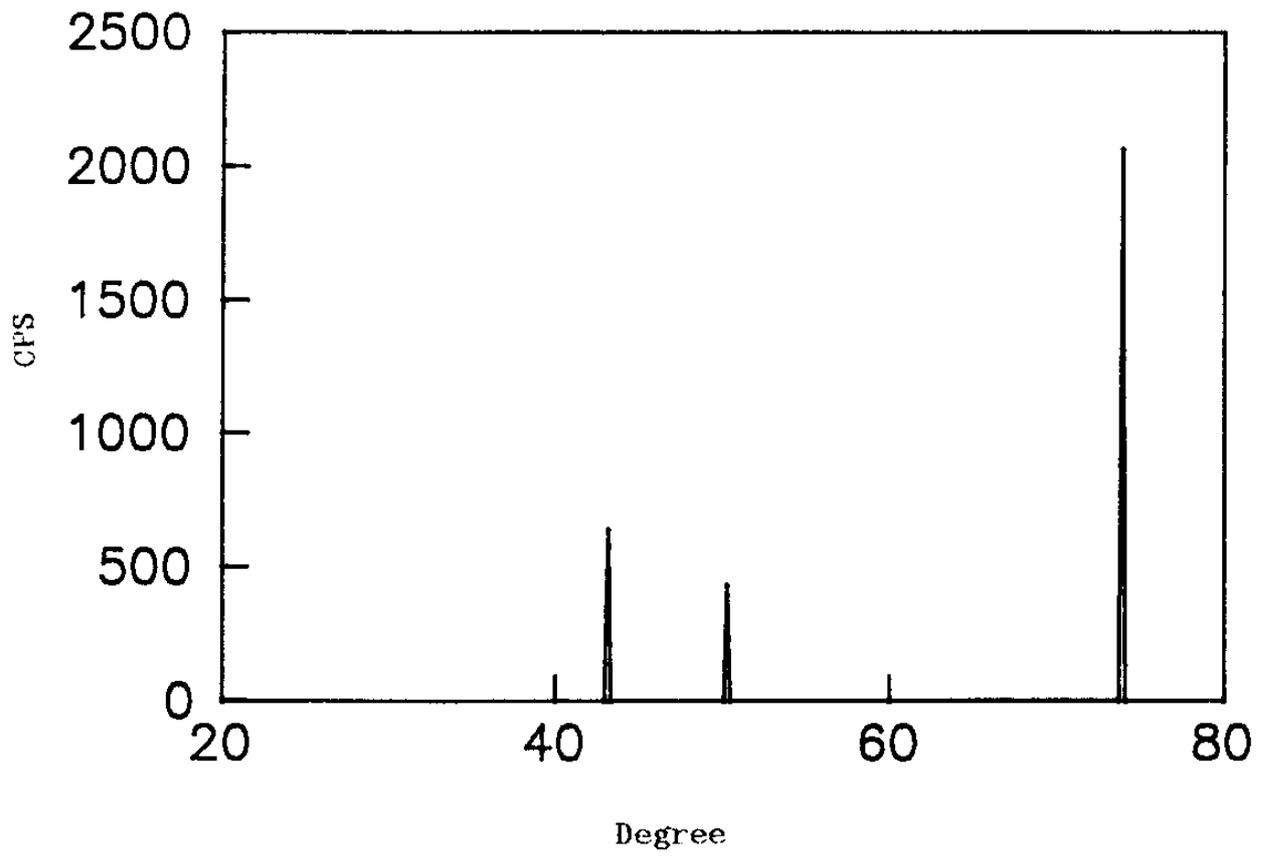
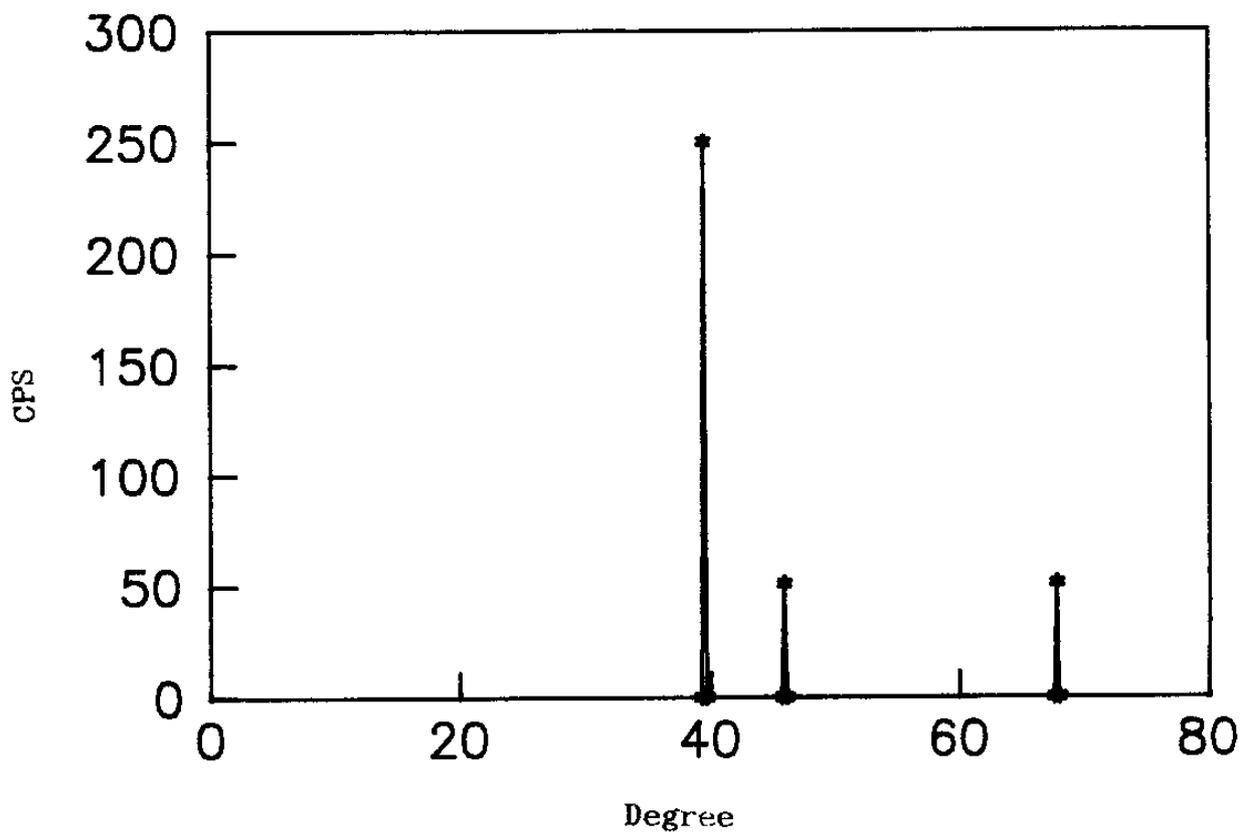
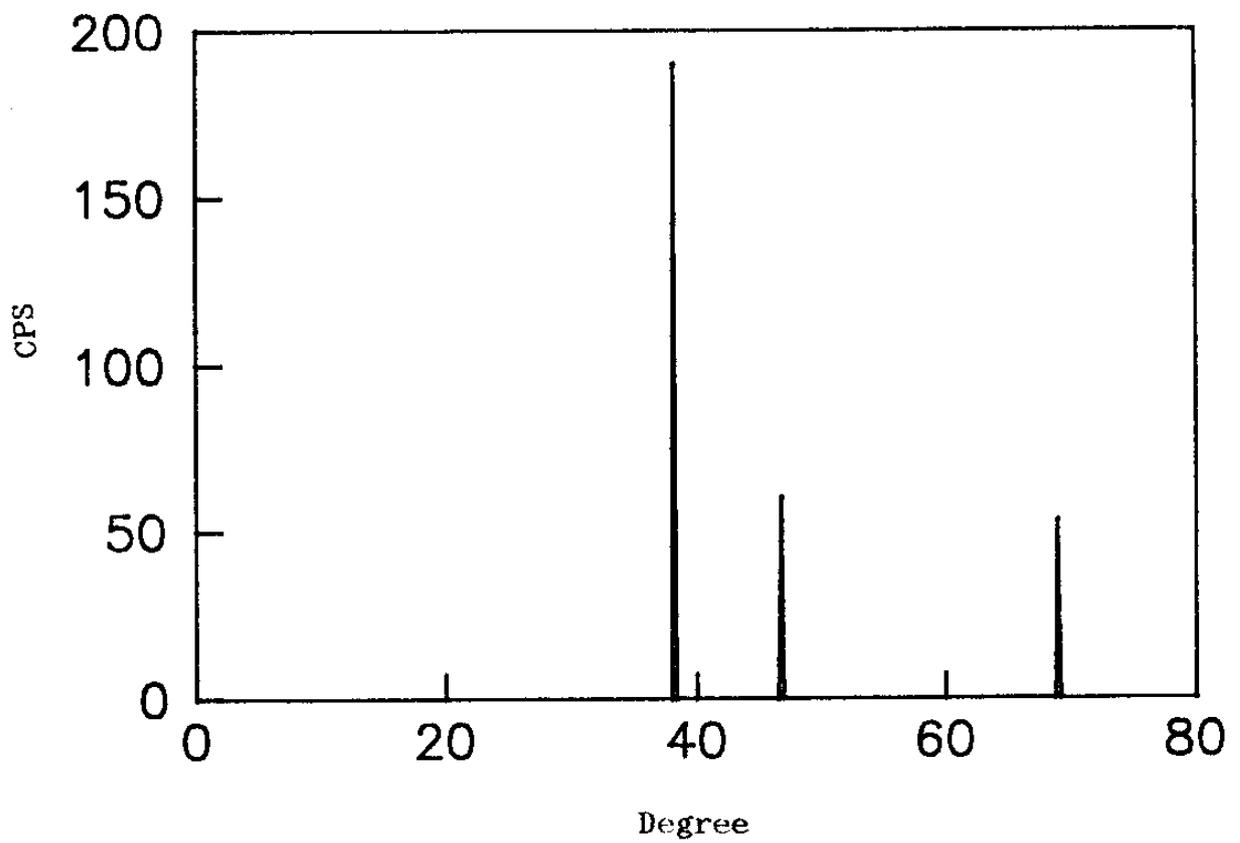


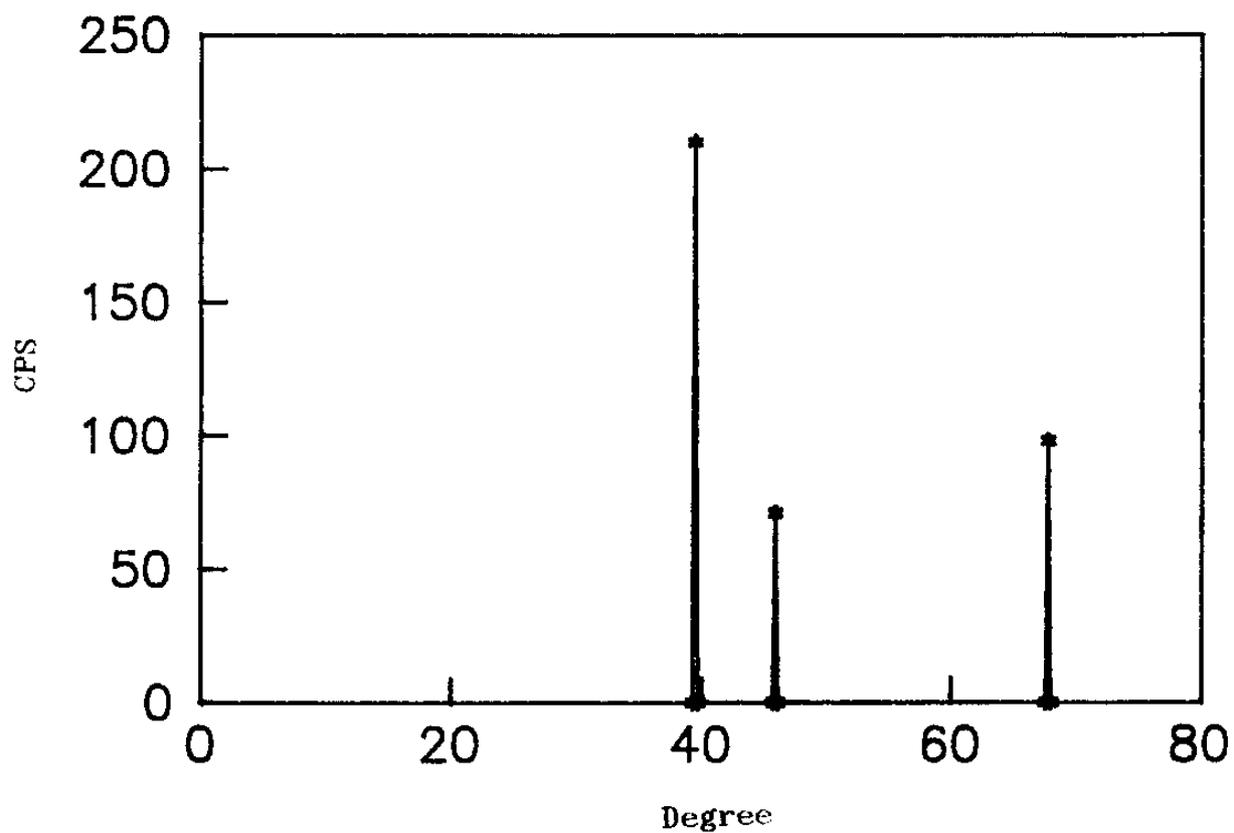
Fig. 19 X-ray diffraction pattern of Cu plate.



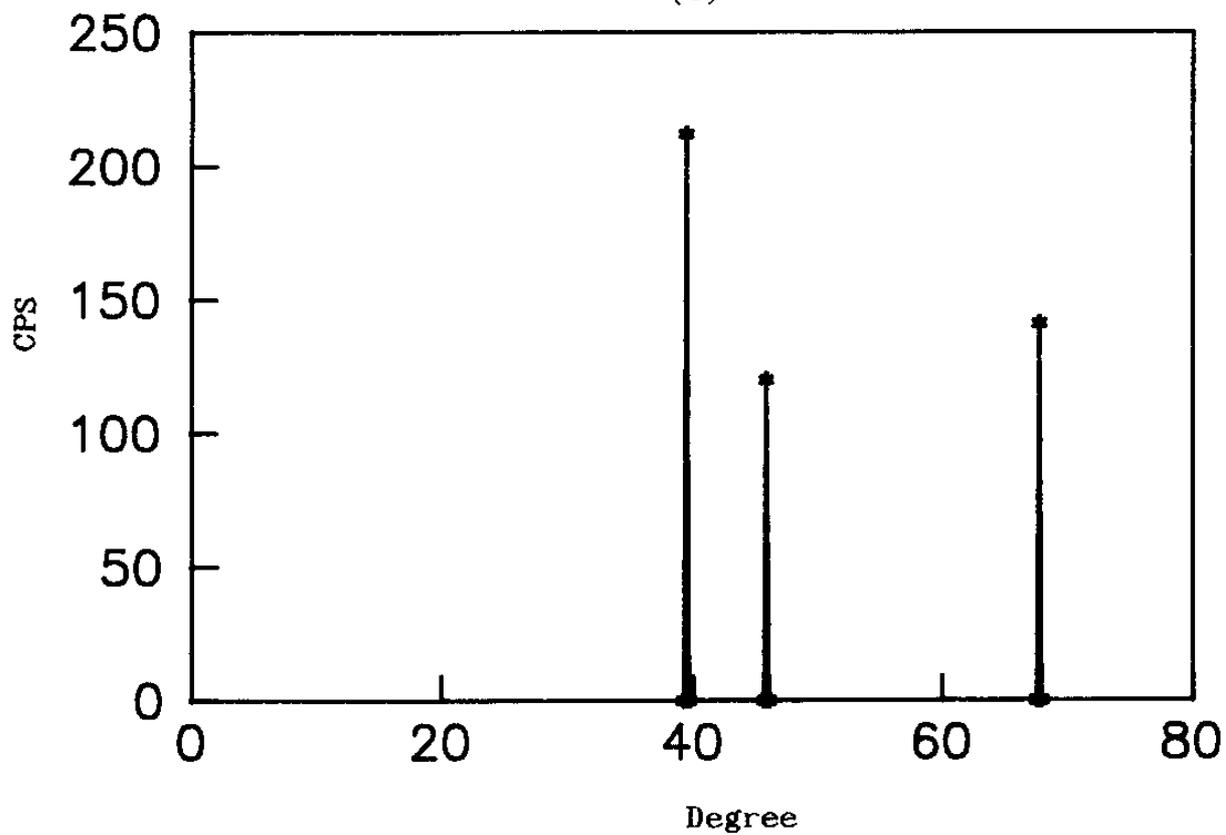
(a)



(b)



(c)



(d)

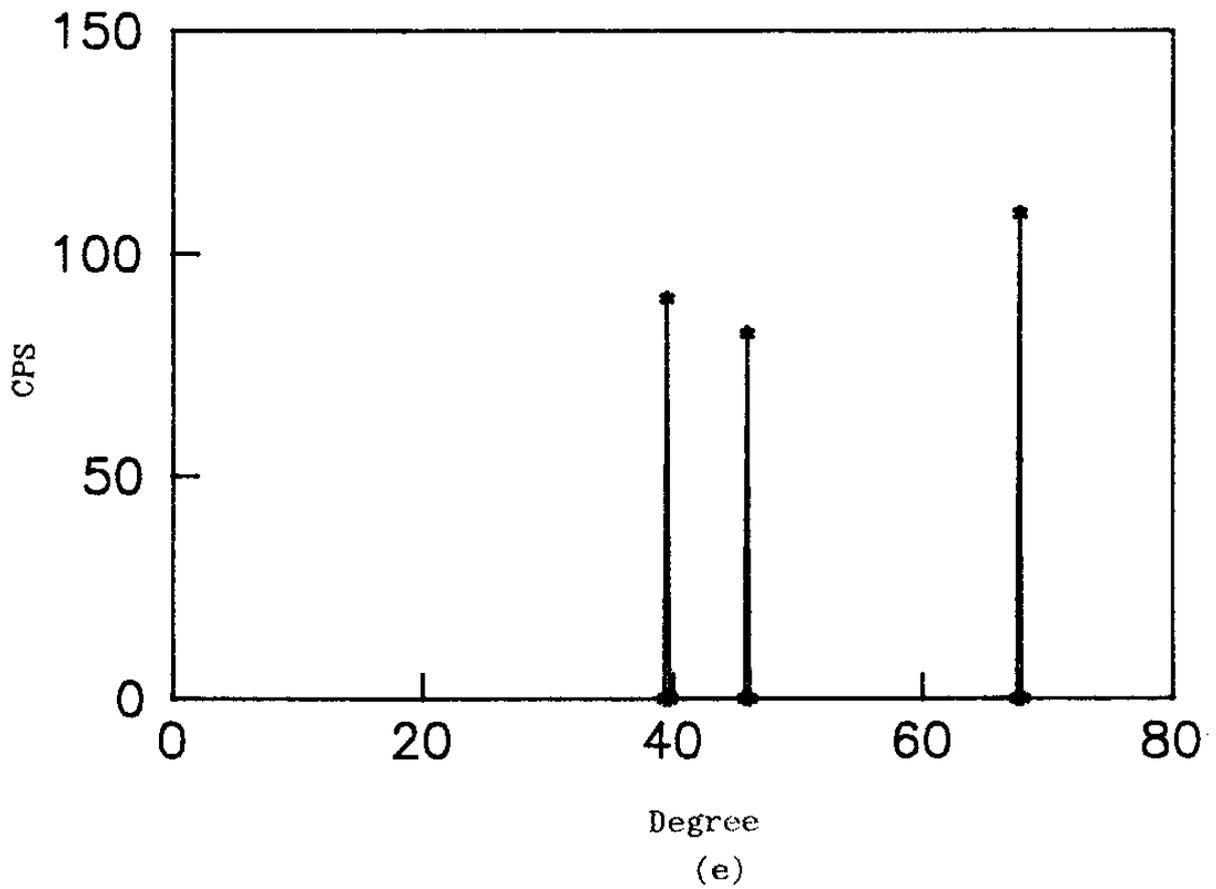


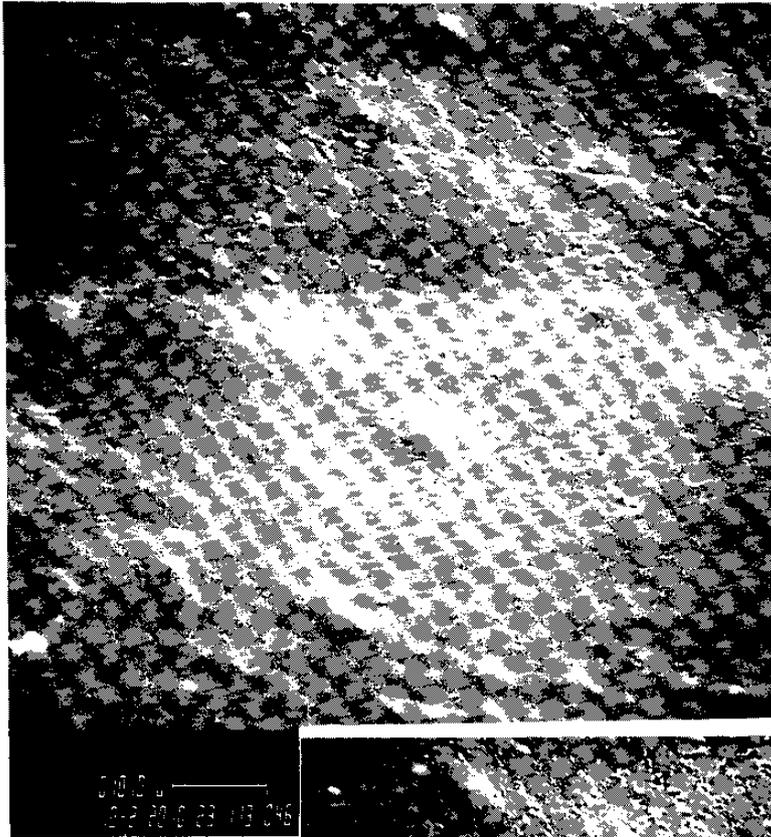
Fig. 20 X-ray diffraction patterns of palladium deposits at average current density of 2 mA/cm^2 and bath temperature of $65 \text{ }^\circ\text{C}$ and at duty cycle of (a) 20 % (b) 40 % (c) 60 % (e) 100 %.

팔라듐을 펄스 도금으로 전착시키게 되면 도금조건에 따라 우선방위 변화가 관찰되어졌는데 이는 음극 근처에서 팔라듐 이온의 물질전달 정도로써 설명이 가능해진다. Duty cycle이 20, 40, 60%의 조건들에서는 팔라듐 이온 고갈층이 전착층 성장에 크게 영향을 주지 않으므로 상당히 안정한 도금조건이 된다. 이런 조건에서는 팔라듐 원자들이 가장 안정한 자리를 찾아가는데 충분한 시간을 얻을 수 있으므로 표면에너지가 가장 낮은 { 111 } 면들이 도금층에서 우세하게 나타난다. 그러나 직류도금에서는 팔라듐 이온 고갈층이 넓은 범위에 걸쳐서 형성되며 상당히 불안정한 도금 조건이 형성되어 전착층은 표면에너지가 상당히 높은 { 110 } 면들이 우세하게 나타나게 된다.

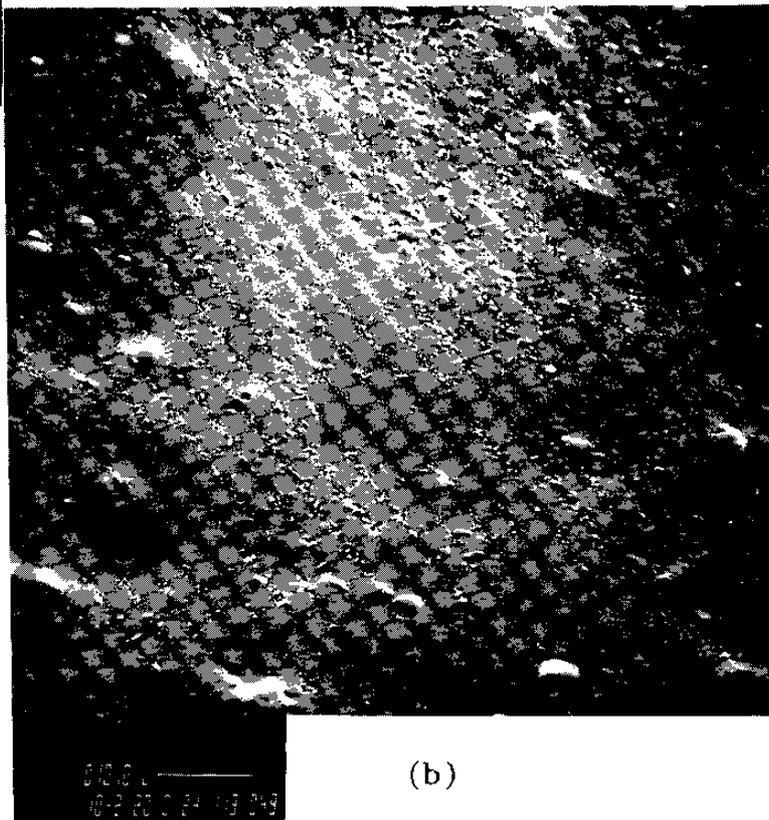
각각의 펄스 변수에 따른 도금층의 우선방위의 변화는 도금층의 물성에 커다란 영향을 주리라 여겨진다. 이러한 우선방위는 전해질에서 팔라듐 이온의 물질전달 현상과 관련이 있으며 펄스 도금 조건이 직류에 비하여 훨씬 안정한 결정상태를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

2. 전착층의 표면 morphology 변화

Figure 21는 도금욕 온도가 65°C이며 평균전류밀도가 2mA/cm² 이고 펄스폭이 10ms 일때 duty cycle에 따른 표면 morphology를 SEM을 이용하여 나타내었다. 전착층의 표면은 펄스 변수에 상관없이 상당히 평활한 면들이 나타났으며 전혀 grain의 형태가 관찰되지 않았다. 이러한 결과들은 도금층의 두께가 0.2-0.3um 정도로 상당히 얇아서 grain 형태로의 성장이 충분히 이루어지지 않았고 기지 (substrate) 에 대한 epitaxial growth를 하였기 때문이라 여겨진다.



(a)



(b)

Fig. 21 Scanning electron micrographs of surface morphology of palladium deposits average current density of 2 mA/cm^2 and bath temperature of $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) duty cycle of 60 % (b) duty cycle of 100 %.

제 4 절 펄스전류가 수소 흡장량에 미치는 영향

금속 내에 장입된 수소는 금속의 기계적 성질뿐만 아니라 전기적 성질도 크게 약화 시키므로 금속내로 수소장입을 최대한 억제 시켜야한다. 특히 전기도금 과정에서는 음극 반응으로 금속의 전착과 함께 수소가 필연적으로 발생하므로 수소에 기인한 도금층의 성질약화는 최근들어 도금층의 실제 응용에 있어서 큰 문제로 부각되고 있다 (27). 또한 이러한 과정에서 발생하는 수소는 도금층과 더불어 base 금속의 성질도 약화 시키기도 한다.

도금층이나 모재금속내에 장입된 수소를 줄이는 방법으로 재료의 온도를 어느 이상으로 유지시켜 수소를 빼내기도 하지만 (49) 이러한 방법이 항상 금속의 성질을 개선 시키는 것은 아니다. 모재 금속에 장입되는 수소를 줄이는 방법으로 수소 용해도가 낮은 금속을 모재위에 도금 시키기도 한다 (50, 51). 이러한 도금 금속으로는 Cd 이나 Sn 등이 이용되어 지고 있다. Figure 22 는 Cd 과 Sn 이 도금되는 과정에서 도금층과 모재내로 장입되는 수소의 거동을 Pickering 등의 연구결과 (52)를 인용하여 나타내었다. 도금 초반에는 permeation 속도가 급격히 증가하다가 두께가 두꺼워짐에 빠른 속도로 감소하였다. 이러한 결과로 부터 Cd와 Sn들과 같은 도금층은 수소 이동의 현저한 barrier 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

그러나 수소에 대한 barrier 역할은 팔라듐 도금층의 경우에는 나타나지 않았다. Figure 23은 전기도금 cell의 음극 부

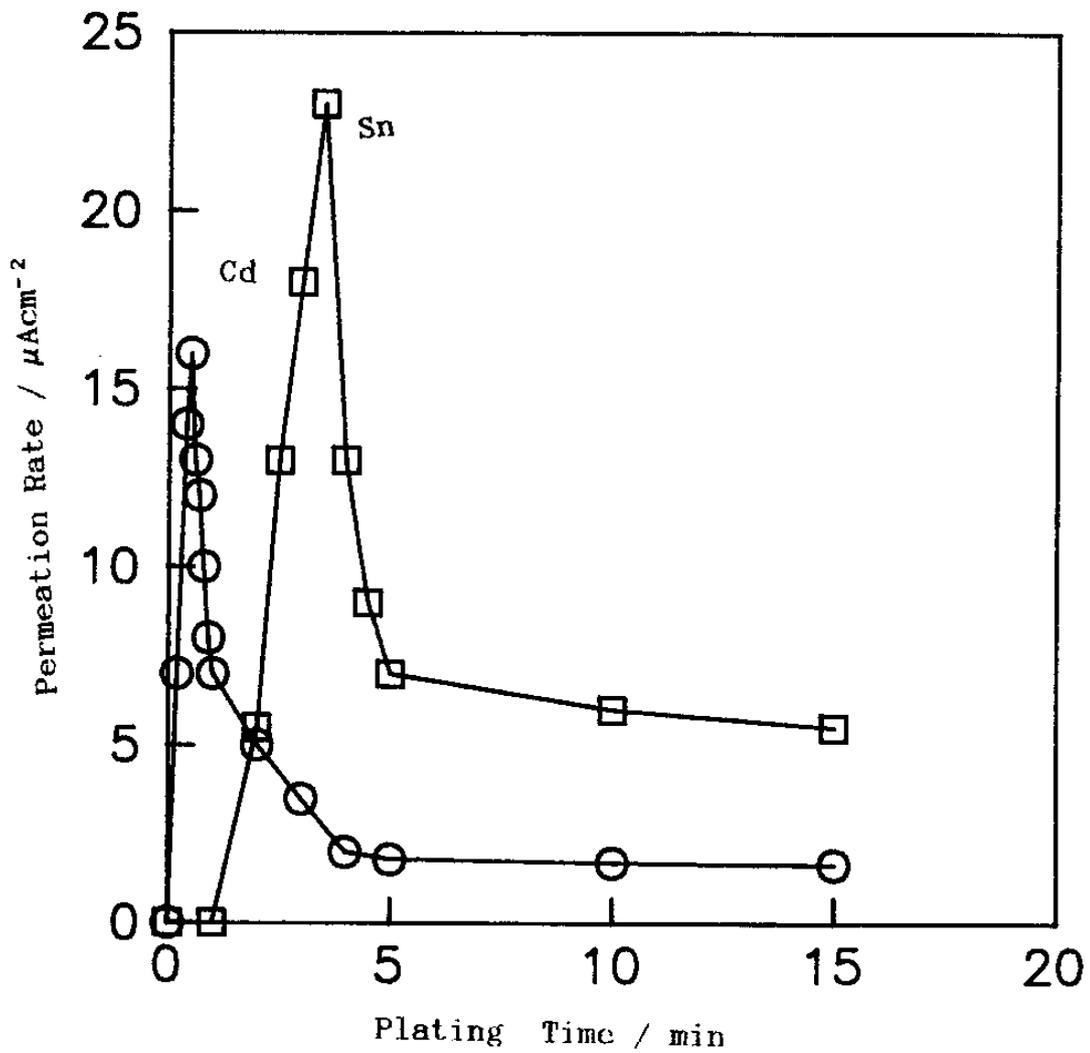


Fig. 22 Hydrogen permeation through Fe membranes during electrodeposition at Sn or Cd onto the Fe Surface (from Pickeling et al.).

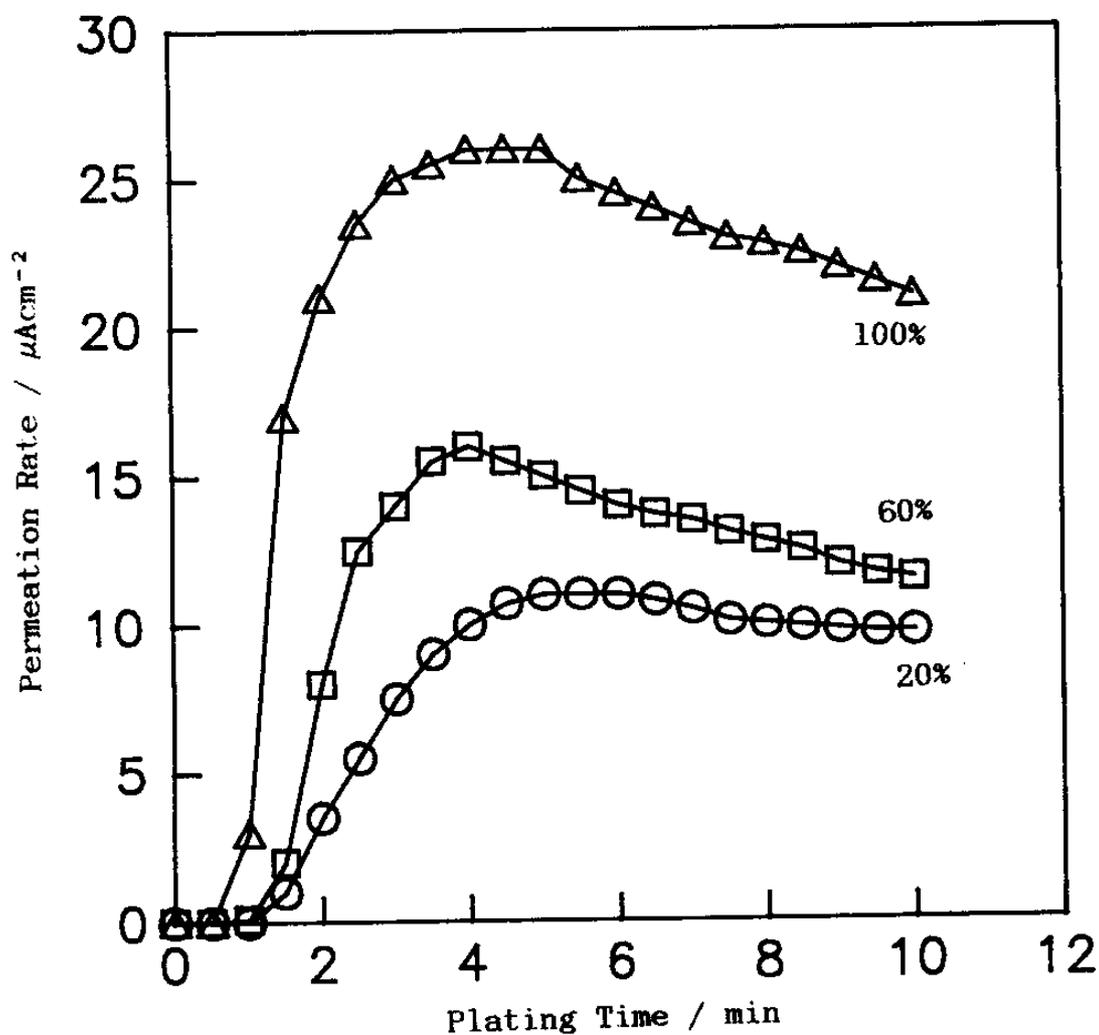


Fig. 23 Effect of duty cycle on the hydrogen permeation rate through Fe membranes during electrodeposition of palladium at the average current density of $2\text{mA}/\text{cm}^2$ and the bath temperature of 65°C .

분에서 순철위에 팔라듐을 직접 도금시키면서 양극 부분에서 수소 permeation 속도를 측정하여 나타내었다. 모재로 구리를 사용하지 않고 순철을 이용한 이유는 순철의 확산속도가 구리에 비하여 상당히 빠르기 때문에 도금과정에서 모재내로 장입되는 수소량을 빠르고 정확하게 측정할 수 있기 때문이다. 도금 초반에는 permeation 속도가 급격하게 증가하였으며 최고점 이후에도 Cd이나 Sn들과 같이 급격히 감소하지 않고 감소폭이 상당히 완만하게 나타났다. Duty cycle에 따른 permeation 속도의 변화도 현저하여 직류가 펄스도금에 비하여 크게 나타났다.

대부분 전기도금의 경우 도금과정에서 발생하는 수소는 수소 기체 형태로 bubbling 되어 대기 중으로 빠져 나가고 일부만 도금층으로 장입된다. 그러나 팔라듐 도금의 경우 높은 수소 용해도로 인하여 도금중에 발생한 수소는 팔라듐 도금층으로 장입된다. 팔라듐 도금과정에서 도금층 내로 장입되는 수소는 도금이 시작되고 나서 1분 이전에 양극 쪽에서 수소 산화에 의한 전류가 감지되며 이 전류는 도금 초반 부분에서 급격하게 증가하였다. 이는 도금 과정에서 전착 반응과 동시에 급격한 수소 발생이 생기며 이러한 수소들은 전착층 내부로 상당량이 장입됨을 지적해 준다. 초반에 급격한 permeation 속도의 증가로 부터 팔라듐은 전혀 수소이동의 barrier 역할을 하지 못함을 알 수 있다.

Permeation 속도가 최고가 되는 지점은 duty cycle에 따라 약간의 차이가 있었지만 3분 근처에서 나타났으며 이 후에는 도금층의 두께가 계속 증가하더라도 permeation 속도는 거의 변

화하지 않았다. 팔라듐이 철보다 수소 용해도가 작다면 도금시간이 증가함에 따라 permeation 속도는 급격히 감소해야 하지만 두께 변화에 따른 permeation 속도 변화가 거의 나타나지 않는다는 사실로부터 팔라듐은 철보다 수소 용해도가 훨씬 크다는 사실을 알 수 있다. 팔라듐이 다량의 수소를 포함할 수 있다는 사실은 장입된 수소에 의하여 팔라듐 도금층의 물성이 크게 변화할 수도 있음을 지적해 준다. 결국 수소에 대한 팔라듐 성질로 인하여 이 금속의 수소 문제는 재료 자체에서 해결하기 보다는 도금 공정에서 수소장입을 최대한 억제하여 해결할 수 있음을 알 수 있다.

이 부분에서는 펄스 도금 조건인 duty cycle을 변화 시키면서 도금과 동시에 장입되는 수소량의 변화를 조사하였다. Duty cycle에 따라 permeation 속도의 곡선 개형은 거의 변화하지 않은 반면 재료내에 장입된 수소의 절대량은 크게 변화하였다. 직류를 이용하여 팔라듐 금속을 도금하게 되면 펄스도금 보다도 도금시 장입되는 수소량이 훨씬 크게 나타났다.

Figure 15에 나타내었듯이 duty cycle에 따라 음극 전류효율은 크게 변화하였다. Duty cycle이 20%일때는 효율이 81%이었지만 60%에서는 90%로 증가하였다가 직류를 이용하여 도금하게 되면 도리어 64%로 크게 감소하였다. 팔라듐이 전착되는 경우에는 수소도 동시에 발생되기 때문에 음극 전류효율의 증가는 수소 발생의 감소를 의미하며 반대로 전류효율의 감소는 수소 발생이 크게 촉진됨을 가리킨다. 이는 duty cycle이 낮아지게 되

면 수소 발생이 감소하게 되어 도금층내로 장입되는 수소량도 감소하게 될 것이다. 또한 음극 근처에서 발생하는 모든 수소가 도금층 내로 장입되지는 않기 때문에 전극의 수소 흡착에 대한 duty cycle의 영향도 고려해야 한다.

펄스 도금 과정에서는 on-time 영역에서만 전착과 함께 수소가 발생하기 때문에 off-time에서는 음극 반응이 전혀 일어나지 않게 된다. Off-time 영역에서는 도금 중에 전극 근처에서 유발되는 농도분극을 줄여주고 표면에 흡착되어 있는 수소를 전해질 내로 재확산이 일어나게 된다. 이러한 과정을 거치게 되면 금속내로 장입되는 수소량을 최소로 줄일 수 있게 된다. 결국 팔라듐 도금 과정에 펄스 도금이 적용되면 재료내에 장입되는 수소량을 최소로 줄일 수 있음을 알 수 있다. 실제로 펄스 도금에 의하여 도금층내로 장입되는 수소량이 크게 감소함을 Fig. 24에서 알 수 있다. Duty cycle은 20, 40, 60, 100 %를 택하였으며 cycle이 증가함에 따라 permeation되어 나오는 수소량이 급격하게 증가하였다.

도금 후에 팔라듐 도금층내에 장입되어 있는 수소량을 알아보기 위하여 팔라듐을 동판 위에 먼저 도금시킨 후에 시편 내에 흡수되어 들어간 수소량을 정량적으로 측정하여 수소 방출시의 전류밀도-방출시간 형태로 Fig. 25에 나타내었다. 전류밀도와 방출시간이 나타나는 면적은 팔라듐 도금층 내에서 빠져나온 수소량을 나타내기 때문에 펄스 도금 조건에서 도금된 시편이 직류 도금의 경우보다 전착층에 잔류하고 있는 수소량이 훨씬 적다는 사실을 알 수 있다.

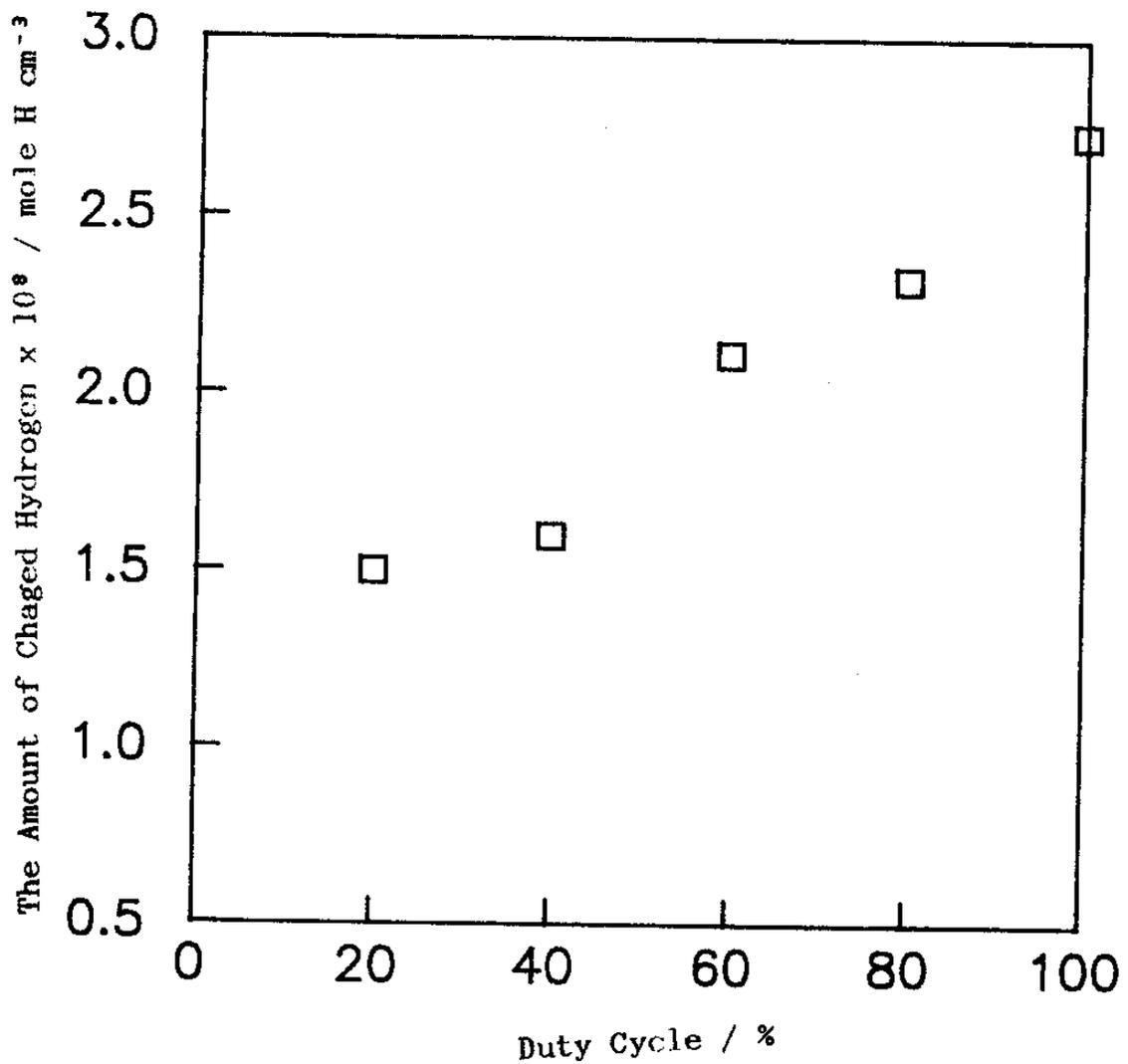


Fig. 24 Effect of duty cycle on the amount of charged hydrogen through Fe membranes during electrodeposition of palladium at the average current density of $2\text{mA}/\text{cm}^2$ and the bath temperature of 65°C .

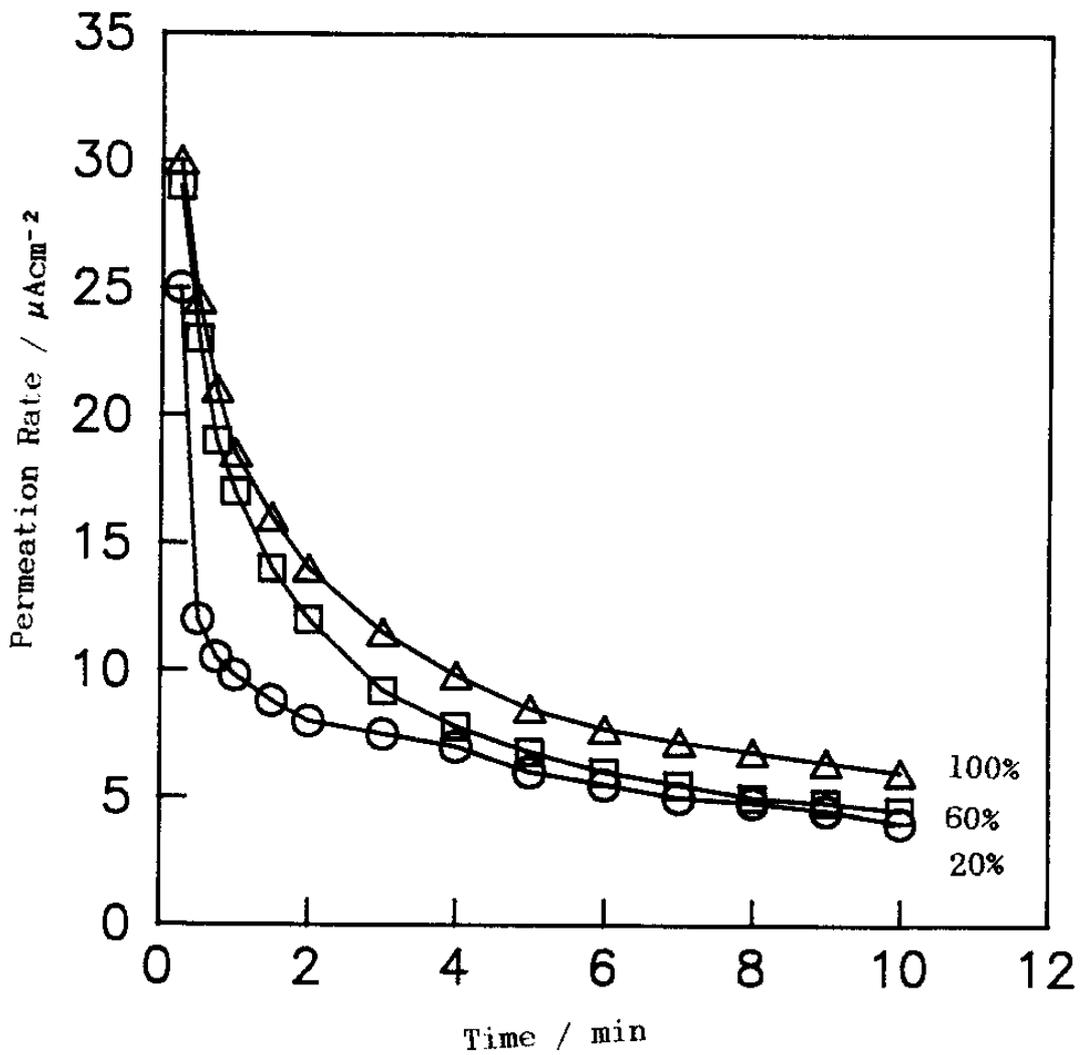


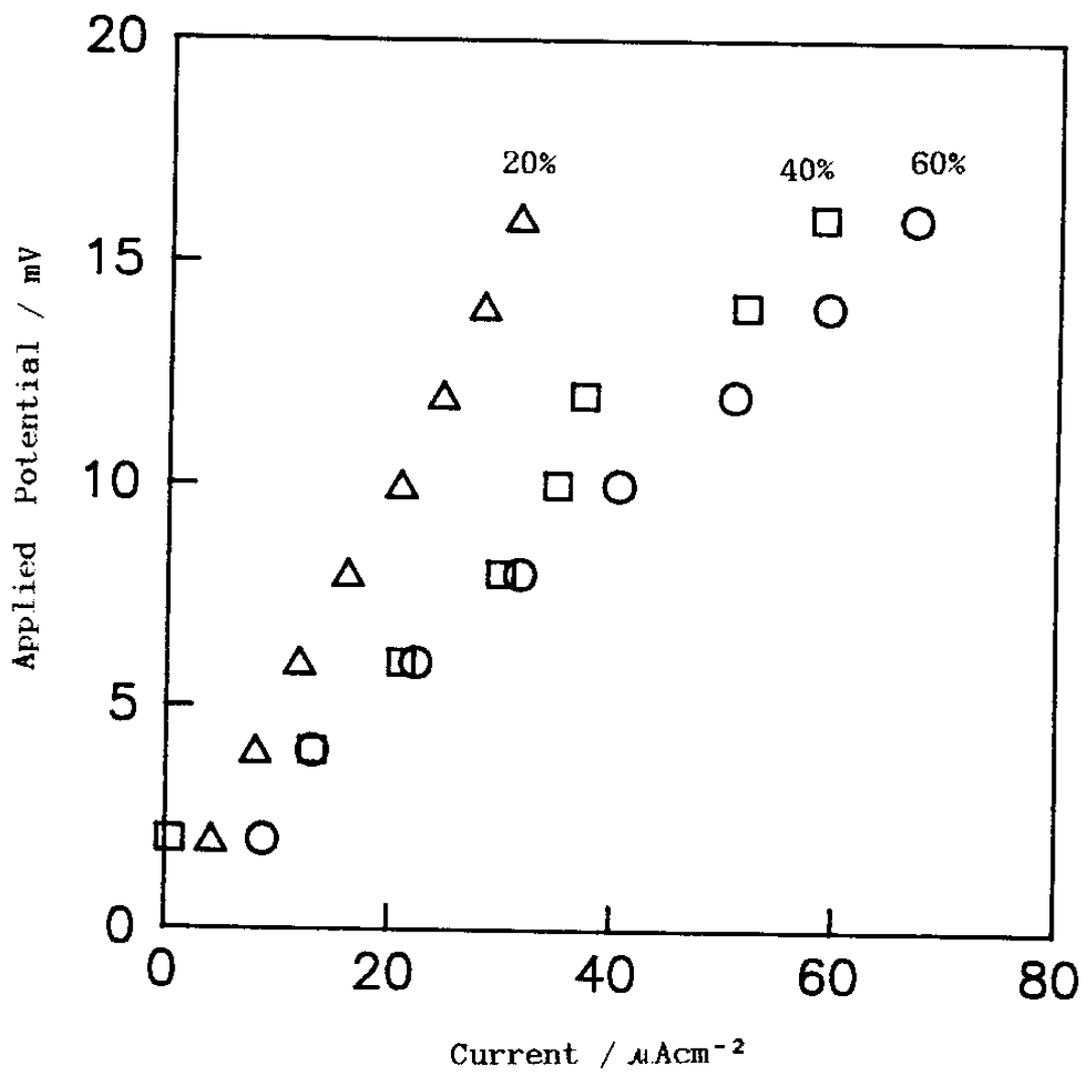
Fig. 25 Hydrogen evolution curve as a function of duty cycle at the plating conditions of average current density of $2\text{mA}/\text{cm}^2$, bath temperature of 65°C , and plating time of 5 min.

In-situ와 ex-situ한 방법으로 팔라듐 도금층에서 수소 거동을 살펴본 결과 재료내에 장입된 수소는 펄스를 이용하게 되면 크게 감소하게 됨을 알 수 있다. 결국 팔라듐 금속 자체가 다량의 수소를 함유하는 성질을 갖고 있기 때문에 수소에 기인한 팔라듐 도금층의 퇴화 현상을 줄이기 위해서는 펄스 도금 방법을 이용하는 것이 바람직 하게됨을 알 수 있다.

제 5 절 부식속도의 변화

전자공업에 주로 이용되는 접점이나 connector 재료들은 부식에 대한 높은 저항성이 있어야 한다. 팔라듐 역시 접점 재료로써 이용되고 있으며 좋은 접점 성질을 얻기 위하여 부식성질을 개선시켜야 한다. 팔라듐은 부동태 피막 효과가 거의 나타나지 않기 때문에 local 부식 보다는 전표면에서 균일한 부식이 일어나게 된다. 또한 팔라듐은 낮은 부식전류를 나타내기 때문에 Tafel extrapolization 방법보다 linear polarization 방법으로 훨씬 더 정확하게 부식속도를 측정할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 linear polarization 방법 (53)을 이용하여 팔라듐의 부식속도를 측정하였다.

Fig. 26에는 duty cycle을 변화시키면서 얻어진 도금층을 linear polarization방법에 의하여 potential에 따른 전류밀도의 변화를 나타내었다. Potential이 +20mV까지는 직선성이 나타났으며 duty cycle 이 증가함에 따라 기울기는 현저하게 낮



(a)

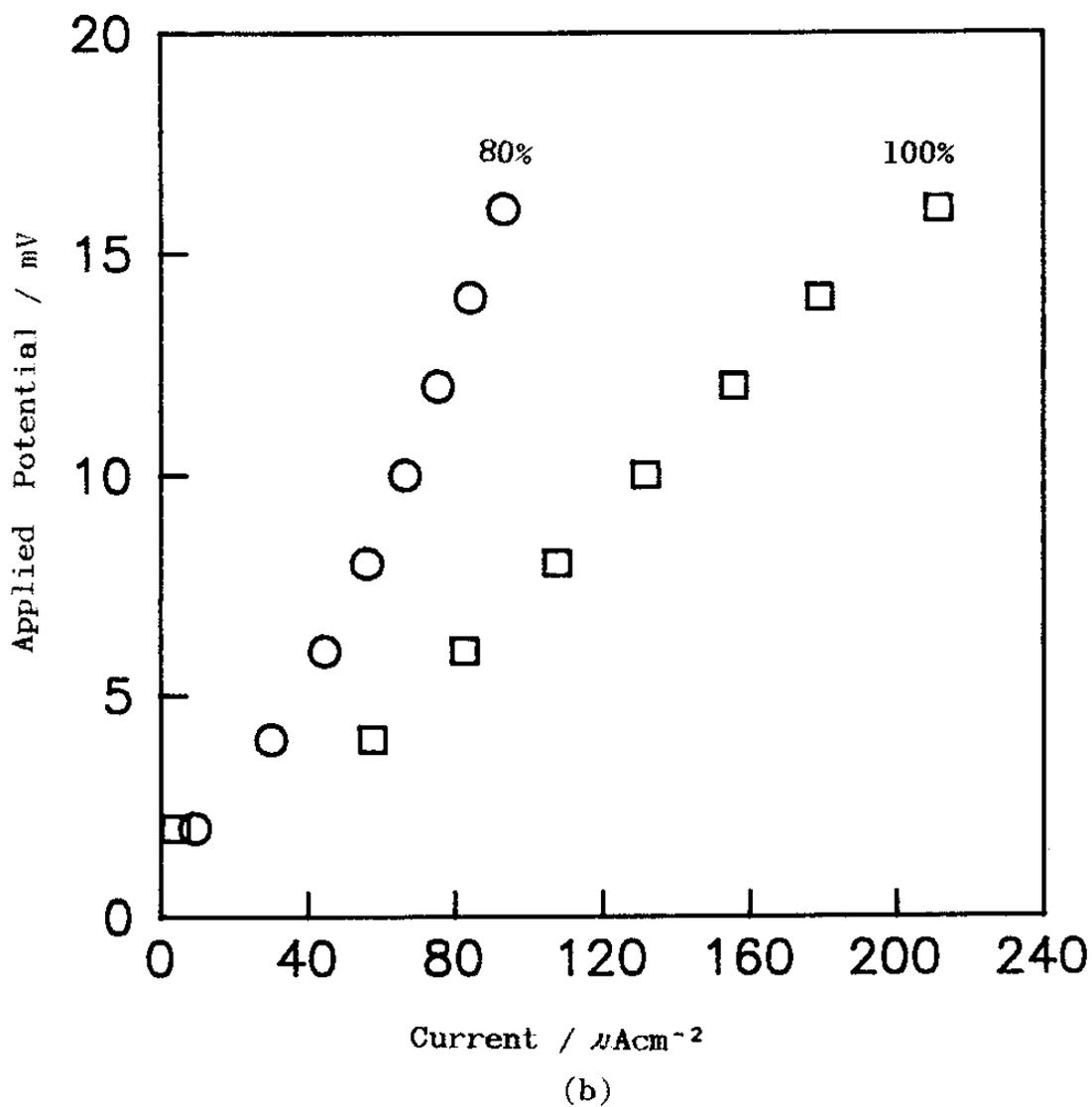


Fig. 26 Applied potential linear-polarization curve on palladium deposits electroplated at average current density of 2mA/cm^2 and bath temperature 65°C (a) duty cycles of 20%, 40% and 60% (b) duty cycles of 80% and 100%.

아졌다.

Linear polarization 방법에서 부식속도는 다음과 같은 관계로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{0.026}{i_{corr}} \dots\dots\dots (41)$$

여기서 ΔE 는 외부에서 가해주는 potential이며 i_{app} 는 potential의 변화에 의하여 나타나는 전류밀도이고 i_{corr} 는 부식속도를 가리킨다.

Figure 27은 위에서 언급한 방법으로 측정된 부식속도를 duty cycle에 따라 나타내었다. 부식속도는 확실히 직류보다 펄스조건에서 감소하였다. 도금층에서 부식은 도금층 내에 형성된 기공, grain의 크기, 불순물등에 의하여 크게 영향을 받게 된다. 본 연구에서 이용된 도금조건에서는 grain 형성단계가 아니므로 grain의 성장 형태를 갖고 부식속도를 판단하기는 힘들다. 그리고 기공정도 역시 현단계에서는 정확히 측정할 수 없기 때문에 이를 갖고 부식속도를 설명하기는 힘들다.

지금까지 얻어진 여러가지 상황을 비추어 보면 도금층의 부식성질에 가장 큰 영향을 줄 수 있는 인자는 도금층 내에 다량으로 장입되어있는 수소라고 여겨진다. 팔라듐 도금층 내로 수소가 장입되면 도금층은 상당히 불안정하게 되며 팔라듐 도금층의 부식속도는 수소에 민감하게 반응하게 된다. 도금층 내에 장입되는 수소는 duty cycle이 감소함에 따라 감소하였으며 같은 변화 양상은 부식속도에서도 나타났다. 이러한 결과들은 팔라듐 도금층

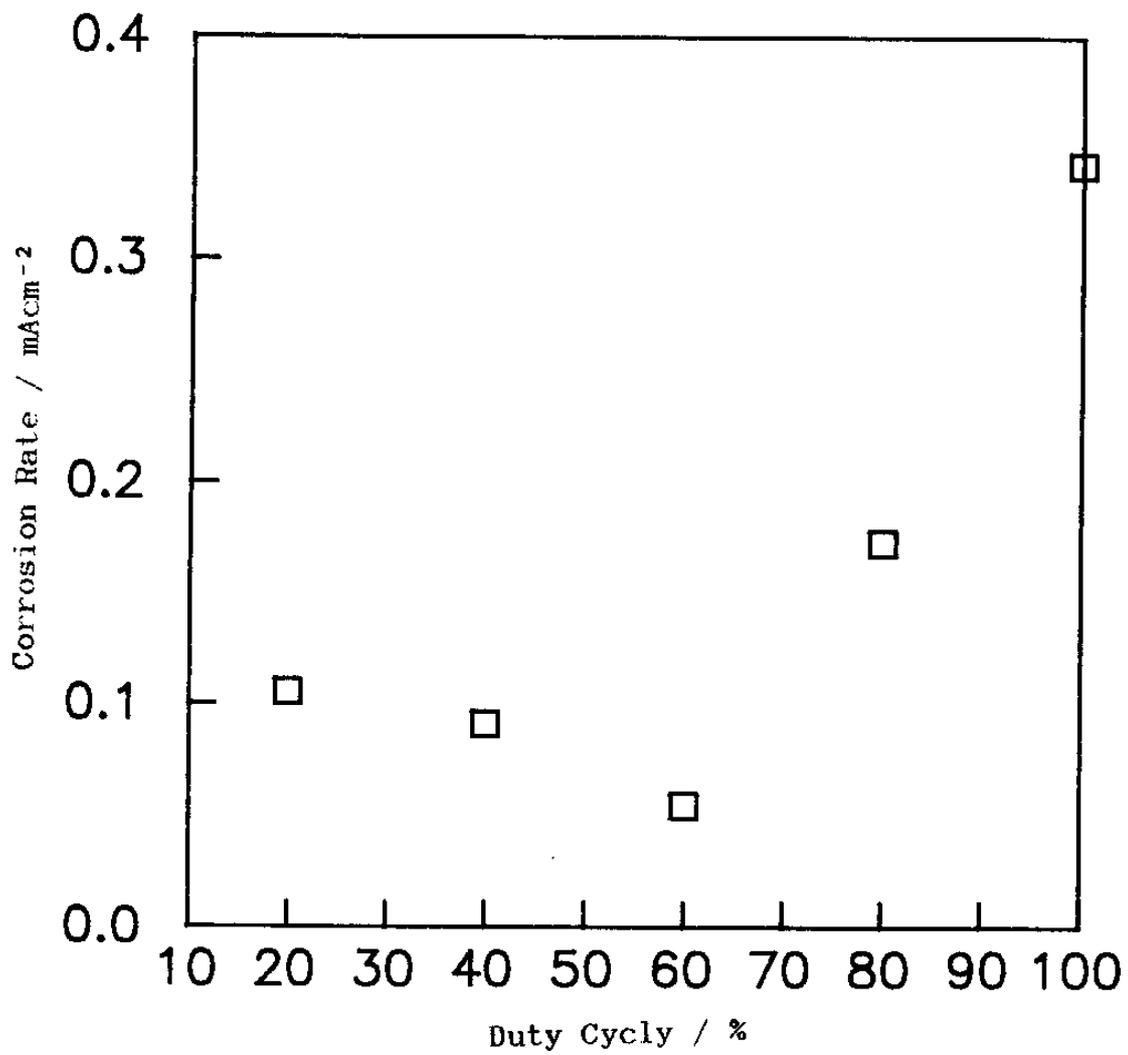


Fig. 27 Corrosion rates of palladium deposits vs. duty cycle electroplated at average current density of 2 mA/cm² and bath temperature of 65 C in an 1 N H₂SO₄ solution.

의 부식속도는 장입된 수소에 의하여 직접적으로 영향을 받고 있음을 지적해 준다.

제 6 절 임피던스 측정 (Impedance Measurement)

팔라듐은 접점재료로서 뿐만 아니라 전기화학 반응에서 전극 재료 (54, 55)로써 널리 이용되고 있으며 최근들어 상온 핵융합 반응을 위한 전극으로써 이용 가능성 때문에 지대한 관심과 함께 많은 연구가 진행되고 있는 재료이다.

특히 팔라듐은 수소와의 반응성이 상당히 크며 자체에 다량의 수소를 포함할 수 있고 임계값 이상의 수소가 팔라듐 내로 장입되면 hydride도 형성된다고 보고되고 있다 (56). 그러나 금속 내에 장입된 수소는 일반적으로 재료의 기계 및 전기적 성질을 약화시키게 된다. 이러한 수소 문제들에도 불구하고 지금까지는 팔라듐 내에서 수소거동에 대한 연구 뿐만 아니라 전기화학 성질에 미치는 수소의 역할도 확실히 밝혀져 있지 않은 실정이다.

본 연구에서는 임피던스 측정장비로 여러가지 전기화학 인자들을 측정하여 전극 재료로써 팔라듐의 이용 가능성을 제시하기 위하여 팔라듐과 전해질 간의 전기화학 반응 기구에 대한 수소의 영향을 규명 하고자 한다.

1. 하전 전달저항 (Charge Transfer Resistance)

Figure 28은 0.1 NaOH 용액내에서 팔라듐 전극과 전해질

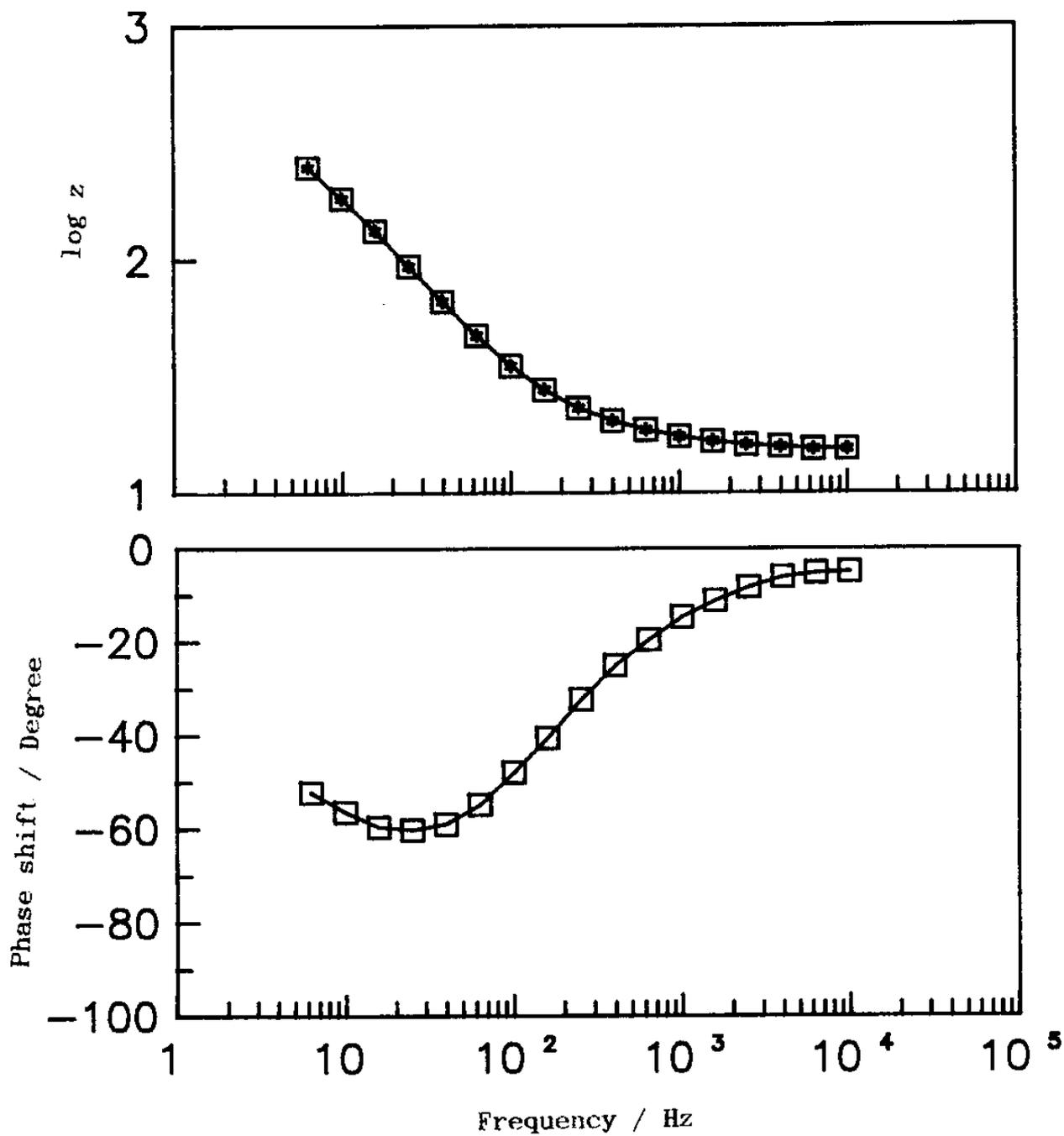


Fig. 28 Bode plot for palladium deposits in a 0.1N NaOH solution.

간의 전기화학 반응에 의하여 생기는 임피던스와 위상차의 주파수의 의존성을 나타내었다. 임피던스는 주파수가 증가함에 따라 일정한 기울기로 감소하다가 1000Hz 이상에서는 거의 변화가 나타나지 않았다. 위상차의 경우, 높은 주파수에서 zero에 근접하던 위상차는 주파수가 낮아짐에 따라 빠른 속도로 증가하게 되며 20-30Hz 근처에서 가장 큰 위상차가 나타난 후에 다시 감소하는 경향이 나타났다.

이와 같은 임피던스와 위상차의 변화를 근거로 하여 구해진 등가회로를 Fig. 29에 나타내었다. 등가회로는 double layer capacitance와 faradaic 임피던스가 서로 병렬연결 되어 있으며 이 회로에 전해질 저항이 직렬로 연결되어 있는 형태로 나타내었다. 또한 faradaic 임피던스 값은 charge transfer resistance와 warburg 임피던스가 서로 직렬로 연결되어 있다고 볼 수 있다. 여기서 charge transfer resistance는 전극에서 전해질로 또는 역방향으로 전자들이 이동하는데 발생하는 저항을 의미하며 warburg 임피던스는 전해질에서 농도분극 (concentration polariztion)에 의하여 생기는 diffusion 저항을 가리킨다.

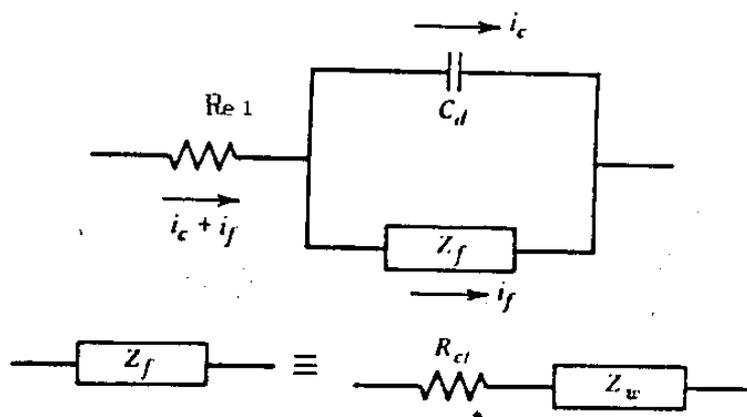


Fig. 29 Equivalent circuit for Fig. 28.

임피던스 측정을 통한 전극과 전해질 간의 전기화학 반응 연구에 있어서 전해질 저항은 실제적으로 중요한 역할을 못하기 때문에 전기화학 반응에서 측정된 임피던스 값에서 무시해 줄 수 있다. 이러한 전해질 저항은 매우 높은 주파수 영역에서 total 임피던스 값에 해당되기 때문에 10KHz 이상에서의 임피던스 값을 택하였다. 각각의 duty cycle에서 전기 도금된 팔라듐 전극을 0.1NaOH 용액에 담근 후에 임피던스를 측정하여 얻어진 전해질 저항을 Fig. 30에 나타내었다. 전해질 저항은 duty cycle에 상관 없이 일정하게 나타났다. 이러한 결과는 전기화학 반응에서 전극들은 전해질 저항에 거의 영향을 주지 못하고 있음을 지적해 준다.

Fig. 31에는 duty cycle을 달리하여 전착시킨 팔라듐 도금층에 대한 nyquist plot을 나타내었다. 도금 조건에 따라 임피던스의 real과 imaginary부분이 상당히 차이가 나타났으며 펄스 도금층이 직류 도금층에 비하여 전범위에서 임피던스 값이 낮게 나타났다. 이러한 결과로부터 펄스 전류로 도금된 도금층이 직류 도금층보다 전기화학 반응이 훨씬 수월하게 일어남을 알 수 있었다.

일반적인 전기화학 반응에서 전극반응의 용이성은 charge transfer resistance를 측정하여 쉽게 이해할 수 있다. 모든 전기화학 반응은 전극과 전해질 간의 charge transfer resistance 형태로 나타나는 kinetic control과 전해질 내에서 warburg 임피던스 형태로 나타나는 diffusion control 현상으로 구성되어 있다. 그러나 이 현상들은 전기화학 cell에 가해

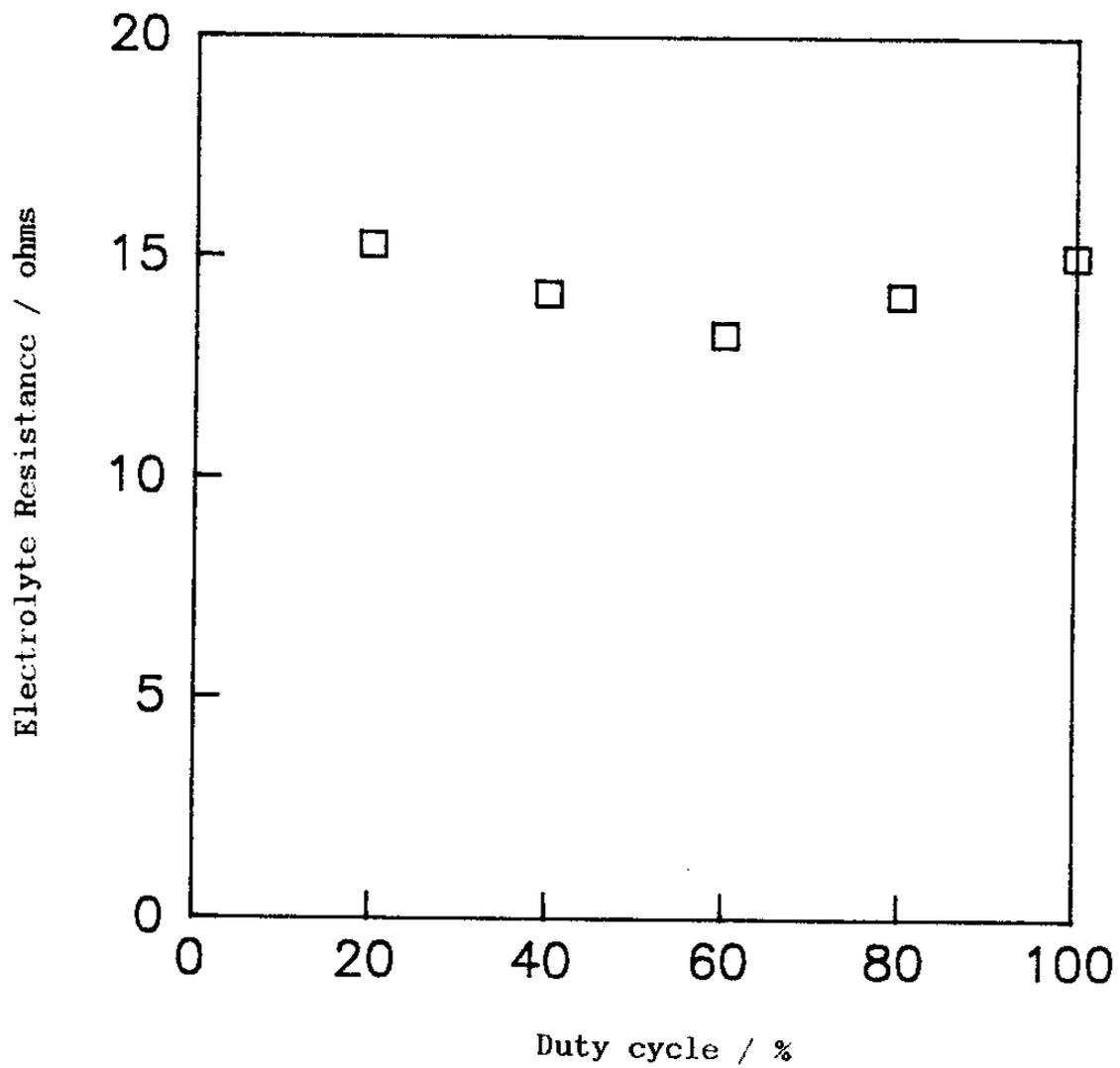


Fig. 30 Electrolyte resistance for the palladium electrode electroplated at the various duty cycles in a 0.1 N NaOH solution.

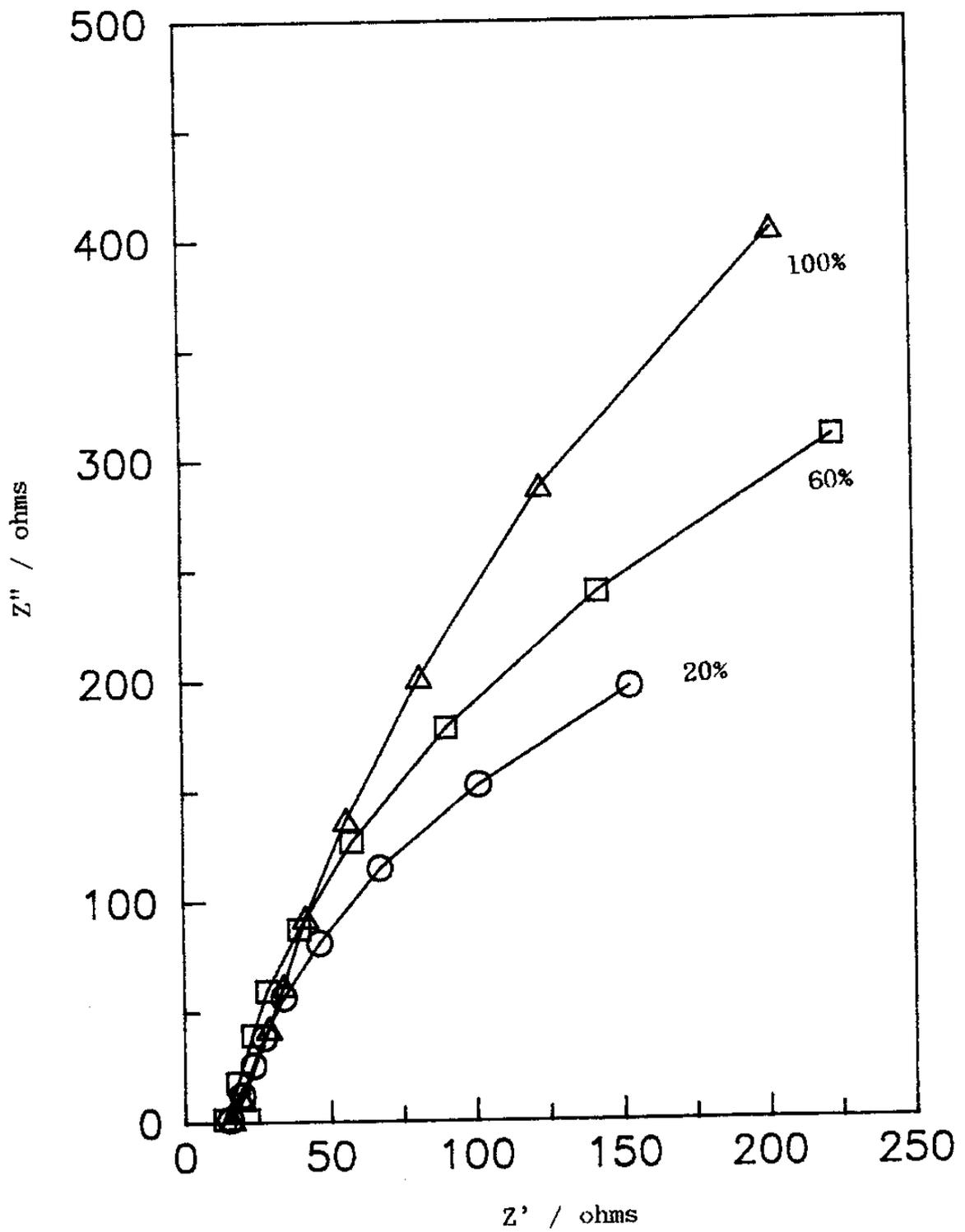


Fig. 31 Nyquist plot for palladium deposits in a 0.1 N NaOH solution.

지는 주파수에 크게 의존하게 된다. 낮은 주파수 영역에서 나타나는 임피던스는 주로 mass transfer에 의하여 생기지만 높은 주파수 영역에서는 kinetic control 현상이 두드러지게 된다. 결국 팔라듐 전극과 전해질간의 전기화학 반응에서 charge transfer resistance는 높은 주파수 영역에서 구해진 임피던스 값으로 부터 얻을 수 있다. 본 연구에서는 팔라듐의 charge transfer resistance를 구하기 위하여 전기화학 반응에서 고주파수에 해당하는 1KHz를 택하였다.

높은 주파수 영역에서는 전해질 내의 diffusion 저항 성분인 warburg 임피던스를 무시해 줄 수 있기 때문에 Fig.32에 나타난 것처럼 전기화학 반응의 등가회로는 warburg 저항성분이 전혀없이 charge transfer 저항성분만 나타나게 된다. 이러한

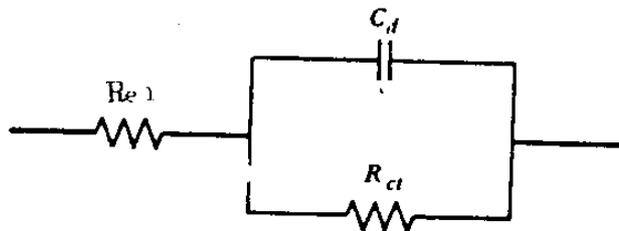


Fig. 32 Equivalent circuit for palladium deposits in a 1 N H₂SO₄ solution in the high frequency region.

경우, 임피던스 값은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 Z &= Z_{re} + jZ_{im} \\
 &= R_{e1} + \frac{R}{1 + W^2 C^2 R^2} - \frac{jWC R^2}{1 + W^2 C^2 R^2} \dots\dots\dots (42)
 \end{aligned}$$

$$Z_{re} = R_{e1} + \frac{R}{1 + W^2 C^2 R^2} \dots\dots\dots (43)$$

$$Z_{im} = - \frac{WCR^2}{1 + W^2 C^2 R^2} \dots\dots\dots (44)$$

여기서 Z_{er} 는 real 부분의 임피던스이며 Z_{im} 은 imaginary 부분의 임피던스를 가리킨다.

위에서 언급한 단계들을 거쳐 구해진 charge transfer 저항을 Fig.33 에 나타내었다. 팔라듐 전극의 charge transfer resistance 값은 duty cycle이 낮아짐에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 이러한 결과들로부터 펄스 도금조건을 달리 하여 얻어진 도금층 간의 전기화학 반응정도가 상당한 차이가 있으며 펄스 도금층이 직류 도금층에 비하여 전기화학 반응이 훨씬 용이하게 일어남을 알 수 있다.

전해질 내에서 duty cycle을 달리하여 전착시킨 도금층 간의 전기화학 반응을 고려할때, 전해질 농도는 항상 일정하게 유지되므로 전해질에 기인한 전기화학 반응의 변화는 무시해 줄 수 있다. 이러한 상황에서 전기화학 반응의 변화는 주로 전극의 물성에 의하여 크게 영향을 받게 된다. 지금까지 연구결과에 비추어 보게 되면 전극의 물성은 주로 전극내로 장입된 수소량에 크게 의존하게 된다. 또한 도금과정 동안 전착층 내로 장입되는 수소량과 charge transfer resistance의 변화 양상이 서로 일치한다는 사실로부터 팔라듐의 전기화학 반응 정도가 수소에 의하여 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 팔라듐 내에 장입된 수소는 금속의 전기적 성질에 크게 영향을 주게 되며 특히 전극 표면

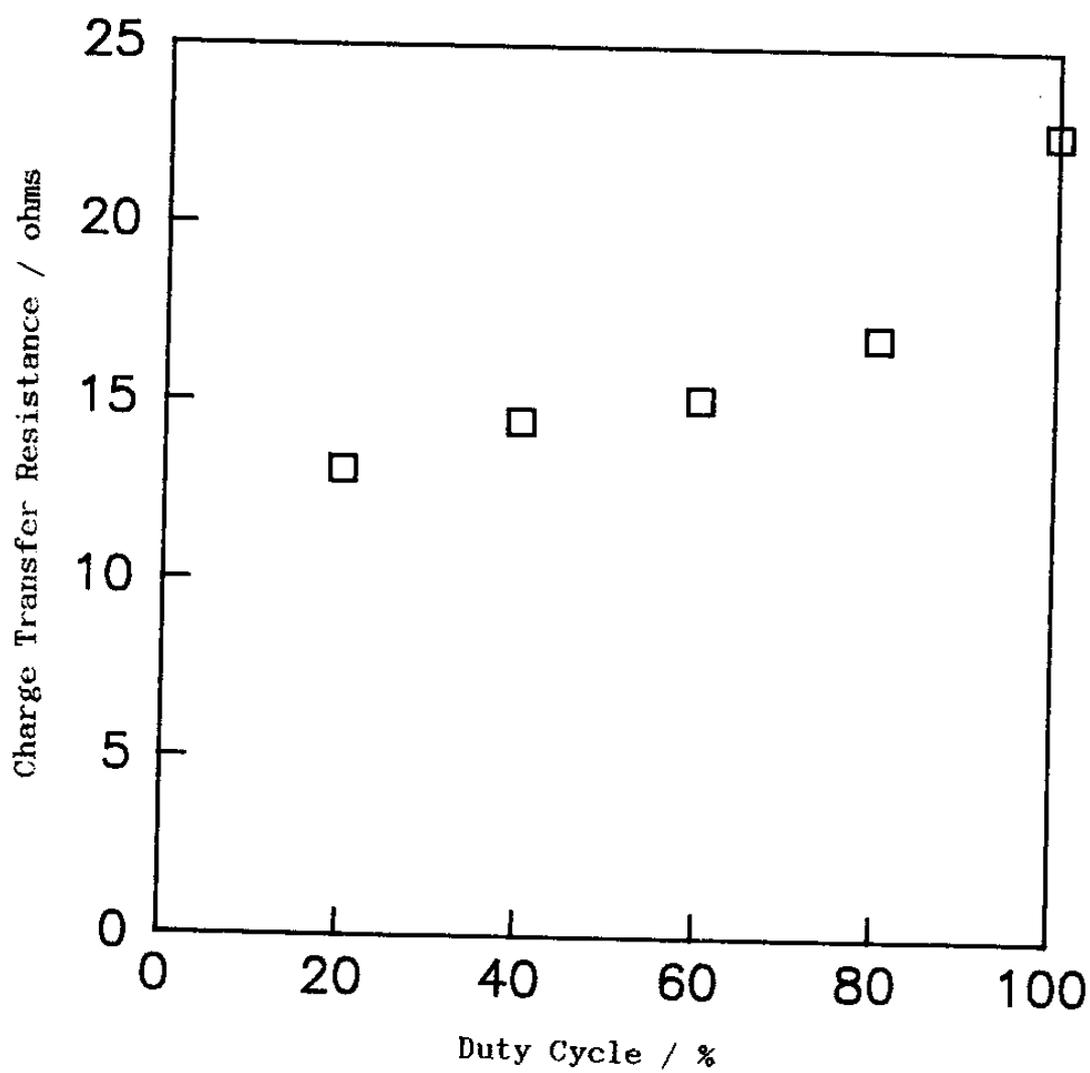


Fig. 33 Charge transfer resistance of palladium electroplated at average current density of 2 mA/cm^2 and bath temperature 65°C vs. duty cycle in a 0.1 N NaOH solution.

에 응집되어 있는 수소들은 한 금속에서 다른 상 (phase) 으로의 전하이동을 방해하게 된다. 이런 이유로부터 팔라듐 도금조건에 따른 charge transfer resistance의 변화는 주로 도금층 내에 장입되어 있는 수소량에 크게 영향을 받을 수 있다. 또한 팔라듐 전극의 계면에서 charge transfer resistance는 팔라듐이 접점재료로 이용될 경우 접촉 저항과 직접 관련이 있으므로, duty cycle의 감소에 따른 charge transfer resistance 감소는 접촉 저항의 감소를 의미하며, 이것은 펄스전해법이 팔라듐의 접촉저항을 크게 개선시킴을 의미한다.

2. Double Layer Capacitance

금속을 전해질 내에 담그게 되면 전극근처의 전해질 부분에 double layer가 형성되며 이 층은 전극의 전기화학 반응을 이해하는데 중요한 요소로서 작용하게 된다. 본 연구에서는 팔라듐 전극의 double layer capacitance를 admittance plot을 이용하여 구하였다. 팔라듐 전극의 admittance 변화 양상을 대략적으로 Fig.34에 나타내었다. Admittance 곡선에서 double layer capacitance는 그림에 나타낸 방식으로 Y'' 축에 extrapolation시켜 직접적으로 구하였다. 이러한 방법으로 구해진 double layer capacitance를 duty cycle에 따라 Fig.35에 나타내었다. Duty cycle이 증가함에 따라 double layer capacitance는 감소 하였는데 이러한 양상은 charge transfer resistance와는 정반대의 결과이다.

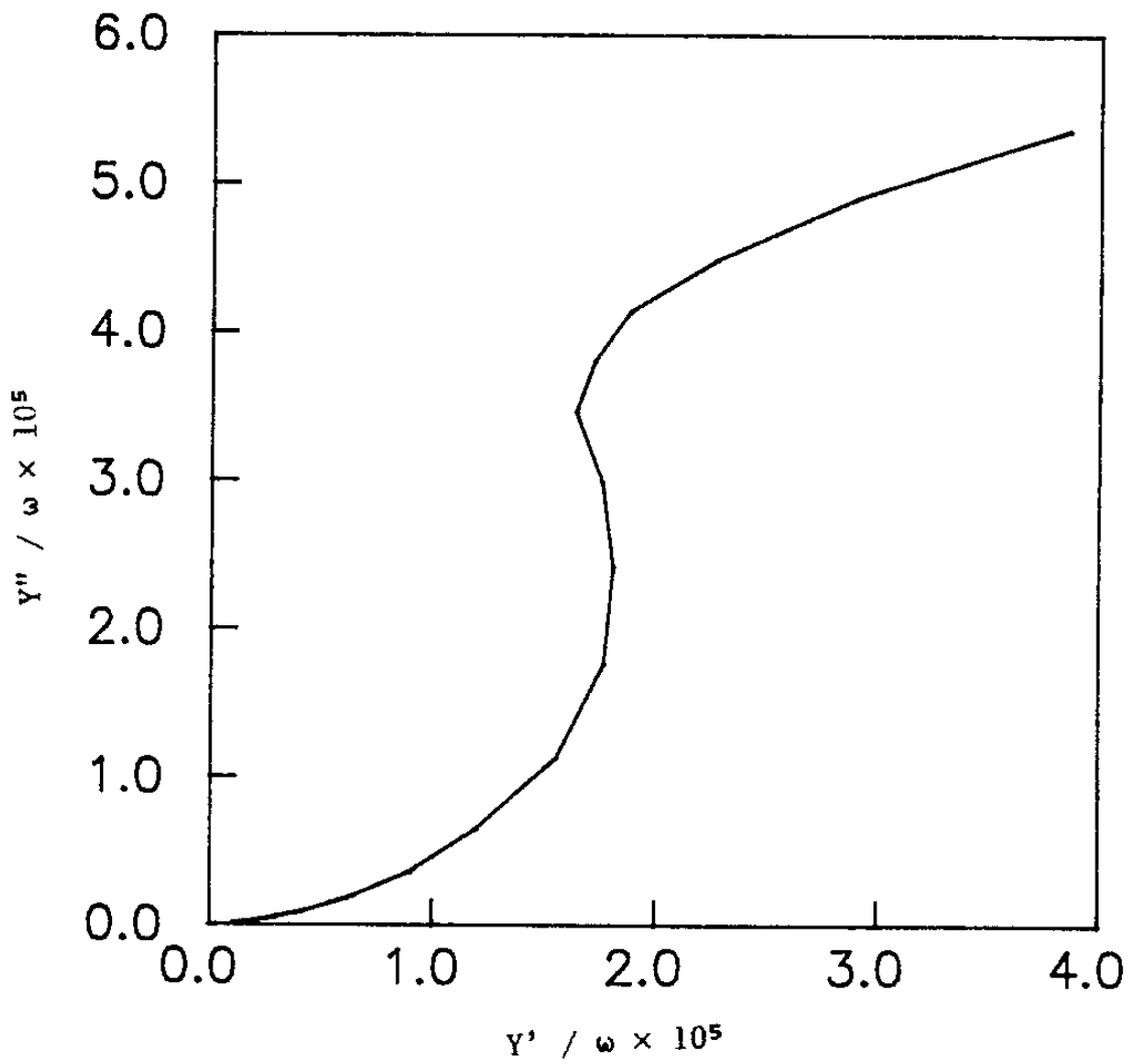


Fig. 34 Admittance plot of palladium deposits in a 0.1N NaOH solution.

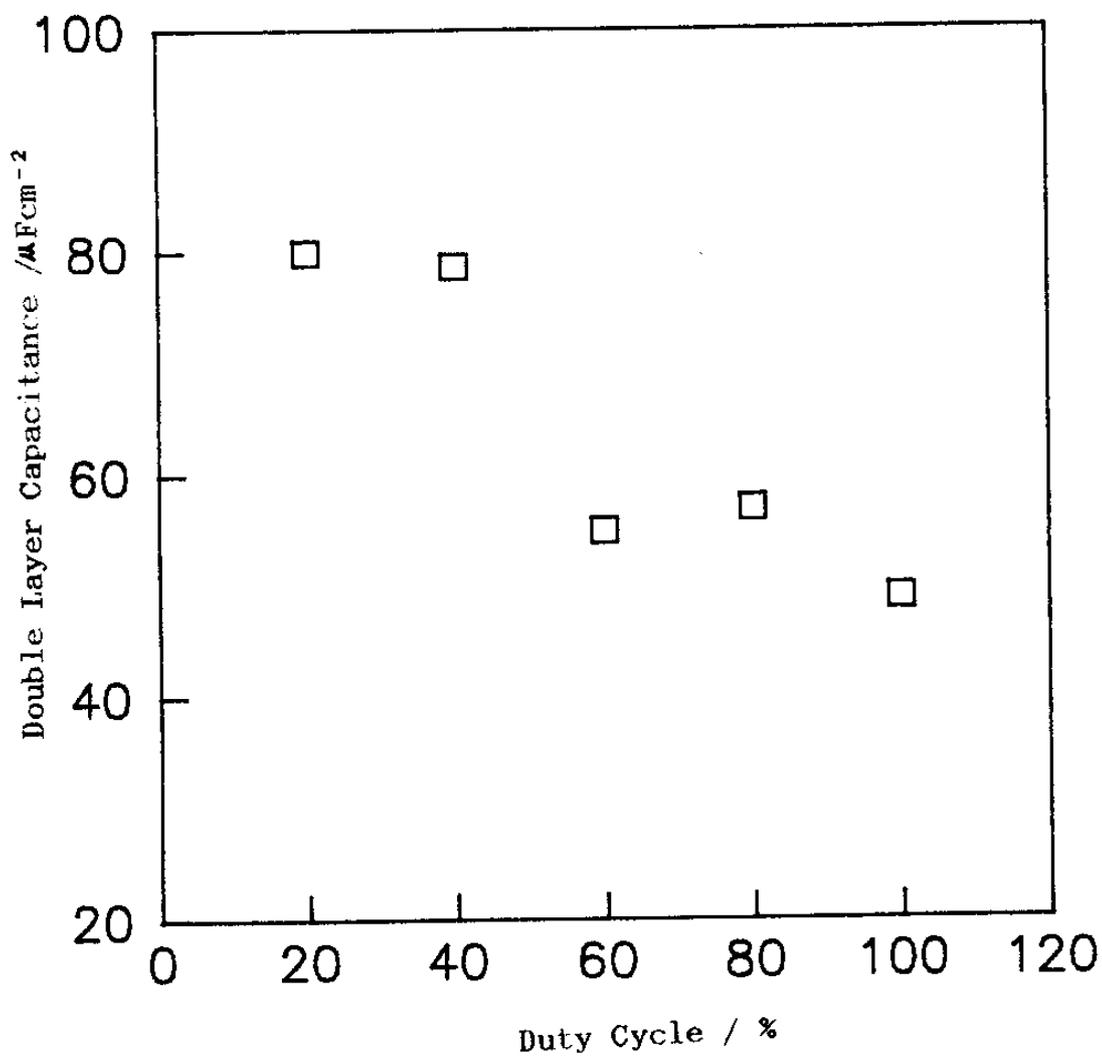


Fig. 35 Double layer capacitance of palladium electroplated at average current density of 2 mA/cm^2 and at bath temperature of 65°C vs. duty cycle

전기화학 반응에서 double layer는 전극과 전해질 간의 potential차에 의하여 생기게 되며 계면에서는 서로 반대하전을 띠는 가상의 capacitor가 나타나게 된다. 그러나 만일 전극 표면에 수소가 adsorption되면 표면하전이 감소하게 되어 double layer capacitance는 감소하게 된다. Duty cycle을 달리하여 팔라듐을 도금시키는 경우, 도금층 내에 장입된 수소량은 duty cycle이 감소함에 따라 감소하였다. 즉 직류 보다는 펄스로 도금된 도금층에서 장입된 수소량은 현저하게 감소된다. 이러한 결과는 각각의 도금조건에 따른 double layer capacitance의 변화를 직접적으로 설명해 준다. 수소가 과다하게 장입된 시편은 수소에 기인한 표면하전의 감소에 의하여 double layer capacitance는 감소하게 된다.

팔라듐 내에 장입되어 있는 수소는 금속 내부의 전기적 성질에 크게 영향을 주게 되며 전기화학 반응시, 표면 근처에 달라붙어 전극과 전해질 간의 전기화학 반응을 크게 억제시키게 된다. 위에서 언급한 결과로부터 금속내에 장입되어 있는 수소는 전기화학 반응에 직접적으로 영향을 주게되며 전극내에 장입되어 있는 수소량을 줄이는 문제가 팔라듐을 전극재료로 이용함에 있어서 최우선으로 해결해야 하는 문제임을 알 수 있다. 본 연구 결과로부터 도금층에 장입되는 수소는 펄스 전류를 이용하여 도금하게 되면 크게 감소시킬 수 있음을 지적해 준다.

제 5 장 결 론

펄스 전해법에 의한 금속재료의 피복기술 개선에 대한 연구의 일환으로, 평균전류밀도 $1-3\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 펄스폭을 10ms로 고정하고 duty cycle을 20-100%로 변화시키며 펄스 팔라듐 도금을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 평균전류밀도, 펄스폭 및 도금욕 온도에서 duty cycle이 감소함에 따라 음극전류효율은 증가하였으며 평균전류밀도가 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 이고 온도가 65°C 일때 가장 높은 음극전류효율이 나타났다.
2. 도금층의 두께는 음극전류효율을 근거로 하여 이론적으로 구하였으며, 도금 조건에 따라 $0.1 - 0.3\mu\text{m}$ 까지 크게 변화하였다.
3. 팔라듐 전착층은 FCC구조를 갖고 있었으며 duty cycle이 20% 근처에서는 { 111 } 방위가 우세하였지만 duty cycle이 증가함에 따라 불안정한 도금 조건에서 형성이 용이한 { 110 } 우선방위가 나타났다.
4. 팔라듐 도금층의 표면 morphology는 펄스 조건에 상관없이 평활한 면들이 나타났다. 이는 도금층의 두께가 너무 얇아서 완전한 grain이 형성되지 않았기 때문이라 여겨진다.

5. 팔라듐 도금과 동시에 in-situ한 방법으로 도금층 내로 장입되는 수소량을 관찰한 결과, 장입되는 수소량은 duty cycle이 감소함에 따라 감소하였으며 전착층의 두께가 증가하더라도 장입되는 수소량은 감소하지 않았다. 이러한 결과는 팔라듐 도금층이 전혀 수소이동에 barrier 역할을 하지 못함을 나타내 준다. 또한 ex-situ한 방법으로 팔라듐 도금층내에 장입된 수소량을 관찰한 결과 duty cycle이 감소함에 따라 수소 장입량은 감소하였다. 이는 팔라듐 도금에 펄스 전해법을 적용하면 도금층내에 장입되는 수소량이 현저하게 감소됨을 나타낸다.
6. 전착층의 부식속도를 linear polarization 방법에 의하여 구해본 결과, 펄스도금층이 직류도금층에 비하여 훨씬 부식 저항성이 증가하였다. 이러한 결과는 직류보다 펄스로 도금하게 되면 도금층내로 장입되는 수소량이 감소되었기 때문이라 여겨진다.
7. 팔라듐 전극의 전기화학 반응정도를 나타내주는 charge transfer resistance는 팔라듐 도금층이 직류에 비하여 작게 나타났으며 double layer capacitance는 도리어 증가하였다. 이는 도금층에 장입되어 있는 수소가 전기화학반응에 직접적으로 관여하고 있음을 나타낸다.

위와 같이 팔라듐 도금에 펄스 전해법을 적용시켰을 경우,

직류도금에 비하여 음극전류효율, 수소 흡장량, 부식속도 및 접촉저항을 나타내는 charge transfer resistance 등이 크게 개선되었으며, 팔라듐 도금층의 이러한 성질 변화는 도금층내의 수소 흡장량과 밀접한 관계를 갖는다는 사실을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) R.G. Baker and R. Duva, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 40 (1986).
- 2) G. Perger and P.M. Robinson, *Metal Finish*, 77, 17 (1979).
- 3) A.J. Avila and M.J. Brown, *Plating*, 58, 1105 (1970).
- 4) T.P. Sun, C.C. Wan and Y.M. Shy, *Metal Finish.*, 77, 33(1979).
- 5) R.G. Baker and T.A. Palumbo, *Plat. and Surf. Finish.*, 70, 63 (1983).
- 6) Y.Y. Wang, C.S. Tung and C.C. Wan, *Metal Finish.*, 78, 21 (1980).
- 7) Y. Fukumoto, H. Kitanishi and T. Hayashi, *J. Metal Finish. Japan*, 32, 302 (1981).
- 8) K. Lin, R. Weil and K. Desai, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 690 (1986).
- 9) W.F. Fluehmann, F.H. Reid, P.A. Manusli and S.G. Steinemann, *Plat. and Surf. Finish.*, 67, 62 (1980).
- 10) M. Antler, *Plat. and Surf. Finish.*, 57, 812 (1970).
- 11) J. Deuber and H.J. Leubke, *Plat. and Surf. Finish.*, 69, 55 (1982).
- 12) F.B. Koch, Y. Okinaka, C. Wolowlduik and D.R. Blessington, *Plat. and Surf. Finish.*, 67, 50 (1980).

- 13) W.S. Miu and Y.S. Fung, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 58 (1986).
- 14) S. Yoshimura, S. Chida and E. Sato, *Metal Finish.*, 84, 39 (1986).
- 15) Y. Fukumoto, Y. Kawashima, K. Honda and Y. Hayashi, *Metal Finish.*, 82, 77 (1984).
- 16) U. Cohen, F. Koch and R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1987 (1983).
- 17) F.I. Nobel, J.L. Martin and M.P. Toben, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 88 (1986).
- 18) Y. Fukumoto, Y. Kawashima and T. Hayashi, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 62 (1986).
- 19) F. Mansfeld, *Corrosion*, 36, 301 (1981).
- 20) M. Keeam, O.R. Mattos and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 226 (1981).
- 21) M.F. Weber, L. Schumacher and M.J. Dignam, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2022 (1982).
- 22) A.H. Zimmerman, M.R. Martinelli, M.C. Janecki and C.C. Badcock, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 289 (1982).
- 23) I. Eppelboin, M. Jousselein and R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.*, 97, 21 (1979).
- 24) S.H. Glarum and J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 968 (1981).

- 25) A.J. Bard, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, 1980, Chap. 9.
- 26) C.F. Barth and A.R. Troiano, Corrosion, 2B, 259 (1972).
- 27) M.A. V. Devanathan, Z. Stachurski and W. Beck, J. Electrochem. Soc., 886 (1963).
- 28) D.T. Chim and H. Zhang, Electrochim. Acta, 31, 299 (1986).
- 29) D.S. Lashmore and J.F. Weinroth, Plat. and Surf. Finish., 69, 72 (1982).
- 30) J.C. Saiddington, Plat. and Surf. Finish., 65, 45 (1978).
- 31) V.A. Lamb, Plating, 56, 909 (1969).
- 32) W. Kleinekathofen, C.V. Raub and E. Raub, Metalloberflache, 36, 411 (1982).
- 33) V.S. Abdulin and V.I. Chernenko, Zashch. Met., 18, 964(1982).
- 34) T.P. Sun, C.C. Wan and Y.M. Shy, Metal Finish, 78, 33 (1979).
- 35) O. Chene, M. Datta and D. Landolt, Oberflache Surf., 26, 45 (1985).
- 36) K.I. Popov, M.D. Maksimovic and D.C. Totovski, Surf. Technology, 17, 125 (1982).
- 37) N.M. Osero, Plat. and Surf. Finish, 73, 20 (1986).
- 38) W. Paatsch, Galvanotechnik, 71, 107 (1980).
- 39) M.G. Pavlovic, M.D. Maksinovic and R.J. Popov, J. Applied Electrochemistry, 8, 61 (1978).
- 40) V.A. Knodler, C.J. Raab and E. Raub, Metalloberfache, 39,

- 21 (1985).
- 41) M. Ratzker, D.S. Lashmore and K.W. Pratt, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 74 (1986).
 - 42) J.C. Puipe and N. Ibl, *Plat. and Surf. Finish.*, 73, 68 (1986).
 - 43) J.A. Harrison and J. Thompson, *Electrochim. Acta*, 18, 829 (1973).
 - 44) M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 270A, 90 (1960).
 - 45) A.J. Kummick and H.H. Johnson, *Met. Trans.*, 5, 1199 (1974).
 - 46) A.J. Kummick and H.H. Johnson, *Met. Trans.*, 6A, 1987 (1975).
 - 47) K.T. Kim, S.I. Pyun and E. Riecke, *J. of Mater. Sci. Letters*, 4, 624 (1985).
 - 48) N.A. Pangarov, *J. Electroanal. Chem.*, 9, 70 (1965).
 - 49) W.I. Cotton, *Plating*, 2, 169 (1960).
 - 50) W.R. Buck III and H. Leidheiser, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 243 (1965).
 - 51) M.A. Fiegelman and A.V. Shreider, *J. Appl. Chem. USSR*, 31, 1175 (1958).
 - 52) M. Zamanzadeh, A. Allam, C. Kato, B. Ateya and H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 284 (1982).
 - 53) R. Bandy and D.A. Jones, *Corrosion*, 32, 126 (1976).
 - 54) C.L. Perdriel, E. Custidiano and A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 246, 165 (1988).

- 55) N. Enyo, J. Electroanal. Chem., 134, 75 (1982).
- 56) J. Zbasnik and M. Mahnig, Z. Physik, B23, 15 (1976).

주 의

1. 이 보고서는 과학기술처에서 시행한 특정연구 개발사업의 연구보고서이다.
2. 이 연구개발내용을 대외적으로 발표할 때에는 반드시 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 한다.