

SnCl₄가수분해 반응의 화학증착법에 의한 SnO₂박막의 제조 및 가스센서 특성(II)

— SnO₂ 박막의 H₂, LPG 가스센서 특성 —

김용일* · 박희찬 · 김강호

*한국표준연구소 재료물성연구소
부산대학교 무기재료공학과

Preparation of SnO₂ Thin Films by Chemical Vapor Deposition Using Hydrolysis of SnCl₄ and Gas sensing Characteristics of the Film (II)

— H₂, LPG Gas Sensing Characteristics of SnO₂ Thin Film —

Young Il Kim* · Hee Chan Park and Kwang Ho Kim

*Korea Standard Research Institute, Mat. Prop. Lab.
Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National Univ.

Abstract

Effect of the thickness and electrical resistivity of SnO₂ thin film on H₂, LPG gas sensing characteristics of the film was studied. It was found that gas sensitivity to both gases increased with decrease of film thickness and with increase of electrical resistivity of the film. Optimum operation temperature of sensing was 300°C for both gases. Gas sensing mechanism of SnO₂ thin film was suggested in this article.

1. 서 론

SnO₂와 같은 반도체식 세라믹센서 소자¹⁾는 접촉 연소식 센서 소자보다 비교적 낮은 온도에서도 가스에 대한 감응속도가 빠르고 감도가 우수하기 때문에 일산화탄소, 프로판가스, 수소가스 등과 같은 여러가지 환원성 가스에 대한 센서 소재로 주목받고 있다. 기존의 센서제조 방법으로는 SnO₂의 분말을 소결하여 사용하였으며,^{2,3)} 센서의 가스 감도기구로서 SnO₂ 입체에 환원성 가스가 침투할때 입체에서의 전자

potential의^{4,5)} 감소로 인한 전자전도의 증가로 설명되어지고 있다.

그러나 이런 분말 소결체 센서는 제조공정이 까다롭고 복잡한 단점뿐만아니라 가스감도의 신뢰성, 가스 식별능력에 문제점을 갖고 있다. 따라서 이런 단점을 보완하고 소형화, 경량화 하기 위해 박막형 가스센서 소자에 관한 연구가 진행되고 있다.

가스감도에 영향을 줄 수 있는 SnO₂ 박막의 특성을 두께, 비저항, 표면 roughness, 불순물농도 등 여러가지가 고려될 수 있으나 박막제조시 이들 인자들

을 독립적으로 변화시키기 어렵다. 그러나 전편(I)의 연구로부터 증착시간 및 증착온도를 조절하면 SnO₂ 박막의 두께 및 박막의 비저항을 현저하게 변화시킬 수 있다는 결과를 얻었다.

본 연구에서는 화학 증착법으로 Si-wafer 위에 증착된 SnO₂ 박막들에 대하여 주로 박막의 두께 및 박막의 전기비저항이 수소, LPG 가스에 대한 감도 특성에 미치는 영향을 조사하였으며 이에 관한 박막 소자의 가스감도 기구를 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. SnO₂ 박막의 가스감도 측정

환원성 가스 및 가연성 가스의 농도의 변화에 따른 감도 특성을 조사하기 위한 측정장치를 제작하였으며 그 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. Chamber는 투명 아크릴판으로 제작하였으며 외부와 차단되어 가스가 누출되지 않도록 밀폐시켰으며 그 크기는 50 × 50 × 50cm 이다. 소자가 감도를 나타내기 위해서는 적당한 온도로 가열되어야 하므로 chamber 중앙에는 소형 heater가 설치되어 있으며 절연을 위해 Al₂O₃ 박판을 사용하였다. 감도 측정시 chamber 속으로 유입되는 피검출 가스의 농도는 flowmeter로 조절, 피가스의 분산을 위해 chamber 상부에 fan을 설치하였다. 소자의 표면온도는 소자의 표면에 thermocouple를 부착하여 온도 조절 장치에 연결하여 소자의 온도를 조절하였다. 가스농도에 따른 소자의 전기전도성 변화를 측정하기 위하여 소자의 양끝에 전극용 Ag paste를 부착시킨후 digital multimeter로서 저항값을 측정하였다. 가스농도에 따른 소자의 감도(sensitivity)를 나타내는 방법²⁾에는 여러가지가 있으나 본 연구에서는 $\Delta G/G_0$ 값을 택하였다. 여기서 $\Delta G = G_g - G_0$

G_g : 가스에 노출시 소자의 conductance.

G_0 : 가스에 노출되기 전 소자의 conductance.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. SnO₂ 박막의 환원성 가스 및 가연성 가스에 대한 감도특성

전편(I)의 연구로부터 증착시간, 증착온도를 변화시켜줌으로써 SnO₂ 박막의 두께와 박막의 비저항을 현저히 변화시킬 수 있었다. SnO₂ 박막의 가스

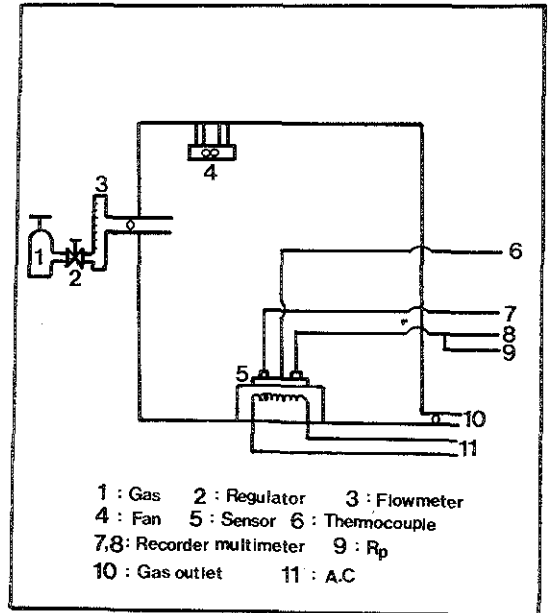


Fig. 1. Schematic diagram of the measuring system

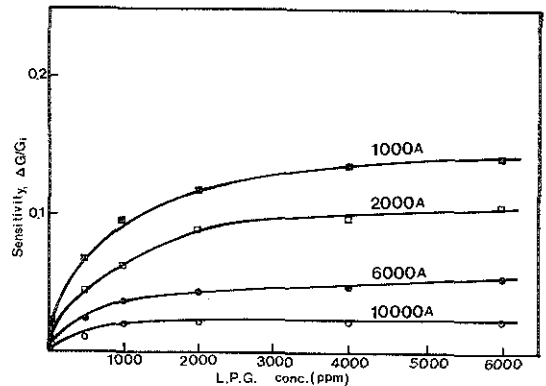


Fig. 2. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_0$, as a function of L.P.G. concentration with thickness variation of SnO₂ film deposited at 500 °C

감도 특성에 미치는 인자는 여러가지가 있을 수 있고 여러 인자들이 복합적으로 작용하여 가스감도 특성을 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 우선 박막의 두께 및 박막의 비저항 인자가 LPG 및 수소가스 감도(sensitivity)에 미치는 영향을 조사

하였다. 박막의 두께가 가스감도에 미치는 영향을 조사하기 위해 500 °C의 증착온도에서 증착시간을 조절하여 1000Å, 2000Å, 6000Å, 10000Å, 두께의 sample을 취하였으며 Fig. 2에 각 두께의 박막들이 LPG에 노출될때의 감도변화률, Fig. 3에 수소가스에 노출될때의 감도변화률을 나타내었다. Fig. 2, Fig. 3에서 각 가스의 농도가 증가할수록 감도는 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 박막의 두께가 얇을수록 감도특성이 우수함을 알 수 있다. T. Shihao⁹⁾, H. Windischmann¹⁰⁾, 은 박막표면에 형성되는 space charge layer (electron depletion layer)보다 박막두께가 두꺼울경우 감도는 작아지고 이보다 박막두께가 얇은 경우에 감도가 크게 증가한다고 하였다. Fig. 2, Fig. 3의 결과와 같이 박막의 두께가 얇아질수록 가스감도 특성이 향상되는 현상은 전술한 설명과 함께 박막이 얇아질수록 비표면적 (표면적/단위체적)이 증가하기 때문으로 생각된다. Fig. 4, Fig. 5에는 박막의 비저항이 가스감도에 미치는 영향을 조사하기 위해 비저항이 큰 700 °C에서 증착된 박막과 비저항이 작은 500 °C에서 증착된 박막을 취하여 LPG 및 수소가스에 대한 감도특성을 나타내었다. 이때 같은 두께의 박막을 취하여 두께가 감도에 미치는 영향을 제거하였다. 700 °C에서 증착된 박막이 500 °C에서 증착된 박막보다 각 가스의 농도에서 우수한 감도특성을 나타내고 있다.

H. Windischmann은 SnO₂ 박막 소자의 감도에 관한 다음의 식을 제시한바 있다.

$$(G_g - G_i) / G_i = \left[\frac{\alpha}{\beta n_0^2} \right]^{1/2} \cdot P_g^n \quad (1)$$

- 여기서 G_g : 피검가스에 노출시 소자의 conductance
- G_i : 피검가스에 노출전 소자의 conductance
- n_0 : 노출전 박막의 단위체적당 전자 농도
- P_g : 피검가스의 농도
- α, β, n : 상 수

식(1)에서 가스감도에 영향을 미치는 인자는 소자 내의 전자농도, n_0 임을 알 수 있으며, 700 °C에서 증착된 박막은 비저항이 높으므로 전자농도 n_0 가 작다고 할 수 있으며 따라서 식(1)로부터 700 °C에서 증착된 박막의 감도특성이 우수함을 알 수 있다. Fig. 6, Fig. 7에는 SnO₂ 박막소자가 어떤 작동온도(operating temperature)에서 최대의 감도를 나타내는지를 결정하기 위해 감도특성이 우수한 700 °C에서 증착된 박막에 대해 가스농도를 1000 ppm으로 유지하고 박막의 작동온도를 200 °C ~ 350 °C 까지 변화시켰을때 LPG 및 수소가스에 대한 감도변화를 나타내었다. Fig. 6, Fig. 7에서 작동온도가 300 °C일때 LPG 및 수소가스에 대한 감도가 최대이며 수소의 감도치가 LPG의 감도치보다 높음을 알 수 있다. Fig. 8, Fig. 9,에는 Fig. 4, Fig. 5의 결과를 log-log plot하여

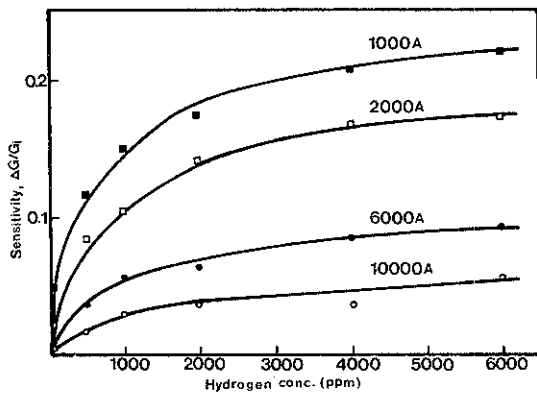


Fig. 3. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_i$, as a function of hydrogen gas concentration with thickness variation of SnO₂ film deposited at 500 °C

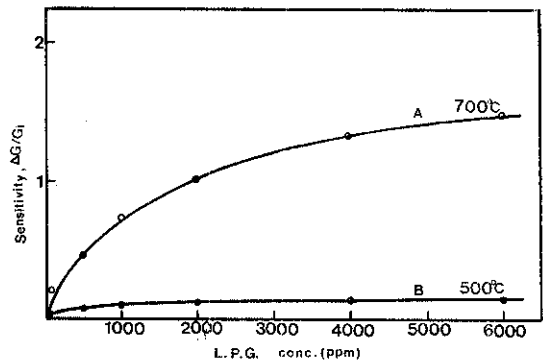


Fig. 4. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_i$, as a function of L.P.G. concentration (curve A: film deposited at 700 °C curve B: film deposited at 500 °C)

나타내었다. Fig. 8, Fig. 9에서 직선의 기울기는 식 (1)에서의 감도에 대한 가스농도의 의존성을 나타내는 지수 n 값에 해당된다. Fig. 8, Fig. 9으로부터

SnO_2 박막의 LPG에 대한 농도의존성을 나타내는 지수 n 값은 0.48, 수소가스에 대한 n 값은 0.41로 각각 계산되었다.

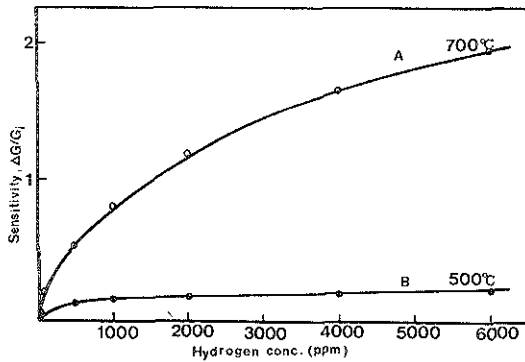


Fig. 5. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_i$, as a function of hydrogen gas concentration (curve A: film deposited at 700 °C (curve B: film deposited at 500 °C /km

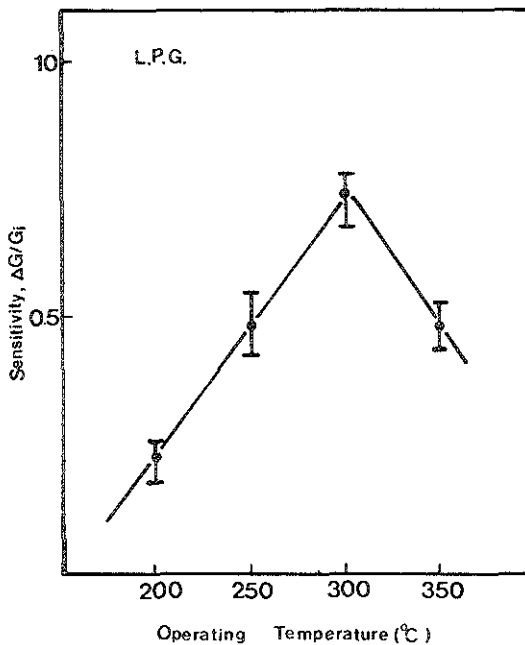


Fig. 6. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_i$, as a function of operating temperature

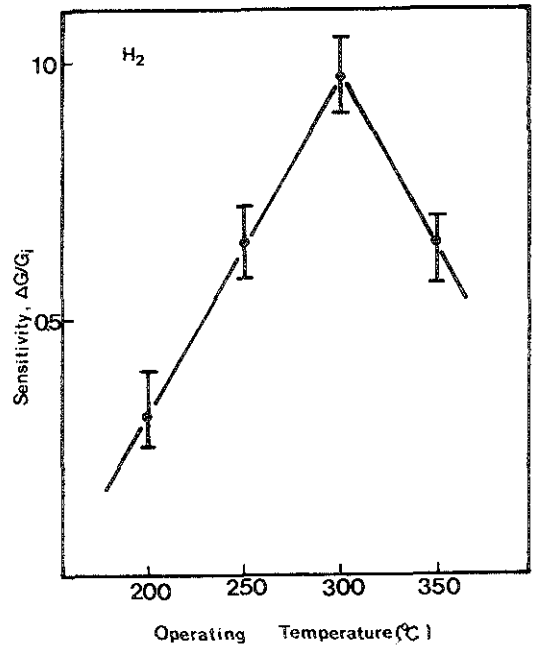


Fig. 7. Change of gas sensitivity, $\Delta G/G_i$, as a function of operating temperature

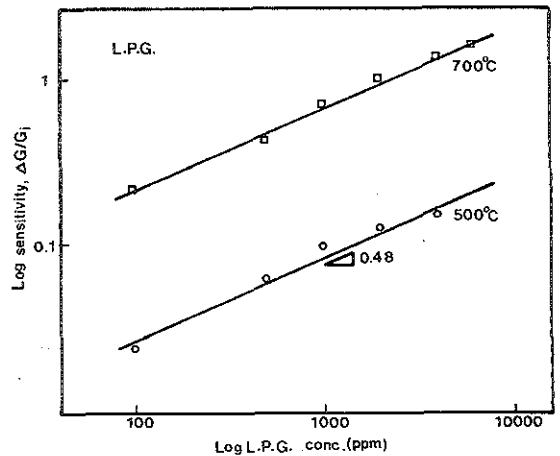


Fig. 8. Log-Log plot of the data Fig. 4

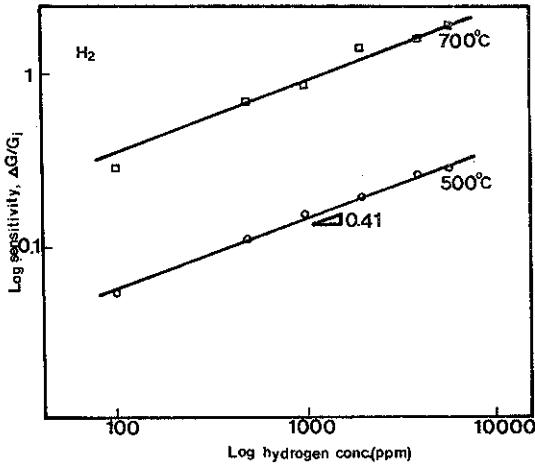


Fig. 9. Log-Log plot of the data Fig. 5

3-2. 박막의 가스감도 기구

환원성 가스 및 가연성 가스 분위기하에서 SnO₂ 박막의 두께와 비저항이 가스감도 특성에 미치는 영향을 종합하여 보면 다음과 같은 가스감도기구(gas sensing mechanism)를 예상할 수 있다. 표면에서 흡착가스 분자의 전하형태는 반도체의 일함수(work function)와 흡착분자의 전자친화력(electron affinity)의 대소에 따라 전하형태가 결정되며 보통 산소는 반도체 형태에 관계없이 음전하 흡착을 하고^{11,12)} 있다고 볼 수 있는데 Fig. 10(a)에 n-type 반도체의 표면상태(surface state)를 나타내었으며 L로 표시된 것은 평형에서의 space charge layer를 나타낸 것이다.

처음에 산소는 박막표면에 흡착하여 박막내부에 있는 전자를 포획(trap)하게 되는데 포획된 전자는 박막의 conductance에 기여하지 못하게 된다.

박막의 두께가 space charge layer보다 두꺼운 경우 [(Fig. 10(b)이거나 전자농도가 높은 경우(비저항이 작은 경우 : Fig. 10(d))]에 있어서는 산소에 포획된 전자 이외에도 상당한 전자가 박막내에 존재하므로 환원성 가스에 노출되었을때 전자농도의 변화가 적어 가스감도가 작아진다. 반면 박막의 두께가 얇거나 [(Fig. 10(c) 전자농도가 낮은 경우(비저항이 큰 경우 Fig. 10(e))]에는 박막내부에 존재하는 거의 모든 전자가 산소에 포획되어 있다가 가연성 가스 또는 환원성 가스에 노출 되었을때 전자농도 변화가 크므로 가스농도 ($\Delta G/G_i$)가 크게 나타난다고 할 수

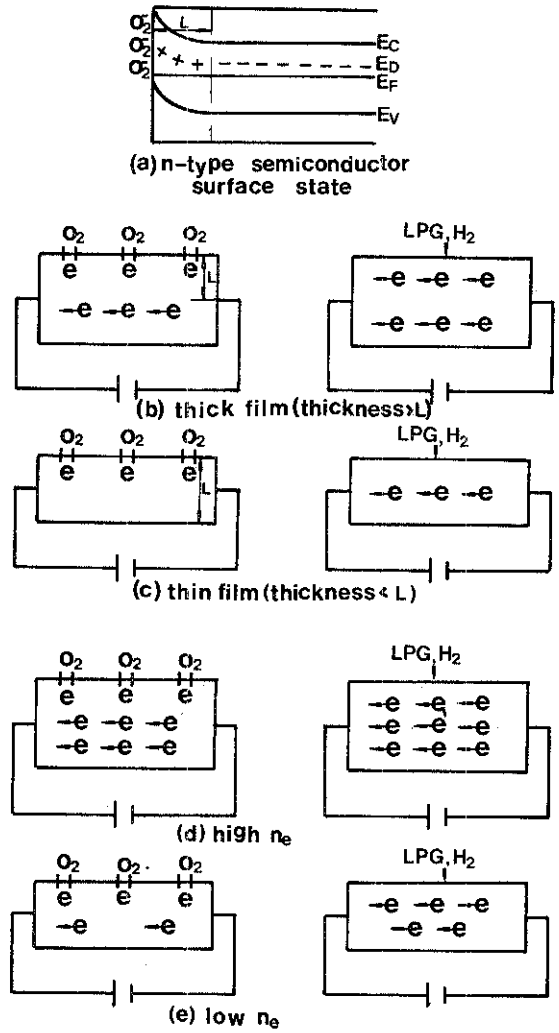


Fig. 10. Gas sensing mechanism

있다. 이와같은 가스 감도기구로서 두께가 얇을수록 비저항이 클수록 가스감도 특성이 우수하게 나타난다고 생각된다.

4. 결 론

SnCl₄의 가수분해반응의 화학증착법으로 증착된 SnO₂ 박막에 대하여 H₂ LPG 가스센서특성을 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SnO₂ 박막의 LPG 및 수소가스에 대한 가스감도 특성은 박막의 두께, 비저항에 영향을 받았는데 두께

가 얇을수록, 비저항이 클수록 감도특성이 우수하였다.

2) LPG 및 수소가스에 대한 SnO₂ 막막의 감도는 소자의 작동온도가 300℃일때 최대를 나타내었다.

5. 참고문헌

1. 유광수, 정향진 : 요입학회지, 22(4), (1985), 54.
2. 전병식, 김홍대, 최병현, 최성근 : 요입학회지, 23(3), (1986), 53.
3. S. Kanefusa et al. : J. Appl. Phys., 50(2), (1979), 1145.
4. N. M. Beekmans : J. Chem. Sci. Faraday Trans., 174, (1978), 31.
5. M. Nitta et al. : Solid State Sci., 125(10), (1978), 1967.
6. N. B. Hannay Ed. : Plenum, New York, Vol.5, (1982) Chap. 6.
7. R. N. Ghoshtagore : J. Electrochem. Soc., 125(1), (1979), 119.
8. E. Shanthi et al. : J. Appl. Phys., 51(12), (1981), 6243.
9. G. N. Ghagavat and K. B. Sundaram : Appl. Phys., 14, (1981), 333.
10. J. A. Aboaf et al. : J. Electrochem. Soc. : 120(5), (1973), 701.
11. R. B. Copper et al. : J. Electronic Materials, 10(3), (1981), 455.
12. N. Yamamoto et al. : Jap. J. Appl. Phys., 20(4), (1981), 771.

전기접점 재료상에 입힌 경질금도금층의 특성연구

최송천* · 장현구**

성균관대학교 공과대학 금속공학과*

성균관대학교 공과대학 재료공학과**

Properties of a Hard Gold Plating Layer
on Electrical Contact Materials

Song Chun Choi, Hyun Ku Chang

Department of Metallurgical Engineering,
Sung Kyun Kwan University, Suwon, 440-746

Abstract

In order to prevent the thermal and environmental degradation of contact materials a nickel layer was plated as an undercoat of gold plating on the surface of phosphorous bronze. The thickness of nickel and gold coatings and contact resistance of the coatings were measured at various conditions. Variation of morphology and chemical composition was studied by SEM, EDS and ESCA, respectively.

Nickel layer was found to act as a thermal diffusion barrier and to retard the diffusion of copper from substrate to gold coating in the temperature range 200 °C ~ 400 °C. Below 200 °C gold coated contacts showed a stable and low contact resistance, while above 200 °C rapid diffusion of copper formed copper oxide on the surface layer and raised the contact resistance. With the nickel thickness of about 5µm as an undercoat the gold thickness of 0.5µm, showed satisfactory (less than 1 mΩ) contact resistance below 200 °C and corresponding gold thickness increased to 1.0 µm at 300 °C ~ 400 °C.

1. 서 론

금은 접점재료에서 중요시되는 전기전도도, 내식성, 고온에서의 내산화성 등이 매우 우수하여 전자, 통신 및 관련산업용 접점재료 부품의 최종처리 도금용 소재로 널리 응용되고 있다. 전기적인 접촉부에서는 접촉저항이 낮을 필요가 있으며 동시에 내식성, 경도, 내마멸성, 내충격성 등의 기계적 성질도 요구된다.¹⁾ 특히 접점재료의 부식문제는 오염된 환경, 즉

산업현장에서 전자장치의 가혹한 사용의 원인으로 그 관심도가 증가되고있다.²⁾ 그러나 고순도의 금은 연하기 때문에 다른 금속을 소량함유시킨 합금 도금 방법을 이용함으로써 경도 및 내마멸성을 향상시킬 수 있다. 이 경우에는 합금원소로서 니켈^{3),4)}, 코발트^{5),6)}, 파라듐^{7),8)} 등을 금과 함께 석출시켜 경질금도금을 이루어 접점저항에는 큰 손해를 안보면서 경도와 내마멸성을 현저하게 개선시킬 수 있다. 그러나 금도금층은 금의 이온화 경향이 작기 때문에 편홀이

있으면 소지금속이 양극으로 되어 부식이 촉진된다.

얇은 도금에서는 그러한 부식생성물 때문에 금도금이 부식된 것처럼 얼룩이나 반점이 형성되어 접촉저항을 높혀줄 우려가 있다.¹⁰⁾ 그러므로 소지의 부식방지를 위하여 하지도금을 입혀주게 되는데 일반적으로 승온조건에서의 구리의 확산장벽 역할과 금층에 대한 내마멸성을 향상시키기 위해 순수니켈을 입혀준다.^{10, 11, 12)} 즉, 금도금된 접점재료의 사용온도는 범용 computer와 같은 상용에서는 최대 65°C, 일반적인 코백터나 군사용에는 125°C, 그리고 중요성이 가중되는 항공기 장비에는 200°C, 반도체 패키지 부품공정에서 열압착(thermocompression)공정을 사용하는 와이어 본딩시에는 300°C, IC칩의 다이본딩시에는 400°C 이상이다. 이와같은 열적승온조건에서 소지금속인 구리의 확산에 의한 열적열화 현상에 대하여 니켈하지도금층은 확산장벽 역할을 담당하는 것으로 알려져있다.^{10, 13)} 또한 오염된 환경에서 porosity의 문제도 구리소지금속에 곧바로 금층을 입힌 경우보다 니켈하지 도금 후, 금도금을 입힌 경우가 내식성을 현저하게 향상시킨다고 보고되었다.⁷⁾ 따라서 본 연구에서는 구리합금소재의 신뢰도 향상을 위한 구체적인 방안으로 각각의 도금층 두께에 따른 열적, 전기적, 환경적 특성을 분석하므로 승온조건 및 오염된 환경에서의 부식방지에서 적합한 최적의 니켈 및 금도금층의 두께를 조사하는데 목적을 두었다.

2. 실험방법

2.1. 도금소재 및 도금 장치

본 연구에서의 도금소지로서는 좋은 스프링특성으로 접점용재료로 흔히 사용하는 두께 0.5 mm의 C 52100 인칭동판을 사용하였으며 시편의 화학조성은 표 1과 같다. 도금장치는 양극과 음극사이에 직류전원을 공급하는 직류전원 공급기, 교반기, 전해조, 및 자동 온도 조절장치로 구성된다. 전극으로는 음극은 인칭동판을 사용하였으며 양극은 니켈도금에서는 전해 니켈판을, 금도금에서는 백금을 입힌 티탄판을 사용하였으며 각각의 도금욕조성은 표 2와 같다.

도금 후 두께측정은 XRF(X-ray fluorescence) Model 320분석장치를 사용하였다.

2.2. 니켈 및 경질 금도금

도금에 앞서 소재의 전처리로는 buff연마 → 초음

TABLE 1. Chemical composition ranges of Phosphorous bronze(wt %)

Sn	P	Pb	Fe	Zn	Cu
7.0 - 9.0	0.03 - 0.35	0.05 max	0.1 max	0.2 max	90.5 - 92.8

TABLE 2. COMPOSITION OF ELECTROLYTES

Chemical	Watts Nickel Bath	Gold Strike Bath	Alloy Gold Bath
Gold(as potassium gold cyanide, $\text{KAu}(\text{CN})_2$)	-	1.5g/l	5.88g/l
Citric Acid ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	-	100g/l	100g/l
Potassium Citrate ($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	-	100g/l	100g/l
Nickel Sulphate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	240g/l	-	20g/l
Nickel Chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	20g/l	-	-
Cobalt Sulphate ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	-	0.2g/l	3g/l
Indium Sulphate ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)	-	-	3g/l
Boric Acid (H_3BO_3)	20g/l	-	-

파 유기용제탈지(트리클로로 에탄) → 알칼리 초음파탈지 → 수세 → 전해탈지(음극) → 수세 → 산침지(10% H_2SO_4) → 수세의 공정으로 처리하였으며, 수세는 3조식의 호르는 물에서 수행하였다.

경질 금도금을 행하기 이전에 본 실험에서는 니켈을 하지도금으로 인칭동판위에 입혀 구리가 금표면까지 이동하는 것을 방해하는 확산층으로 작용하도록 하였다. 여기서 니켈층의 또 하나의 역할은 구리와 금사이에 얇은 금속층을 형성하여 금속계면간에 안정한 결합력을 얻는 것이다. 이를 위해서는 연한 니켈전착층을 형성시켜야 하므로¹⁴⁾ 무광택 Watts욕을 제조하여 온도 50°C, pH4.2, 전류밀도1.5 A/dm²,

교반은 공기교반으로 니켈도금을 하였다. 또한 귀금속은 이온화경향이 작기때문에 그 도금층에 밀착불량이 일어나기 쉬우므로 이를 방지하기 위하여 금도금을 행하기 전에 먼저 금스트라이크 도금을 하였다.

경질 금도금은 높은 전류밀도를 이용할 수 있는 산성도금액인 시안화 금도금액을 제조하여 행하였으며¹¹⁾ 합금원소로 니켈, 코발트, 인듐을 작업으로 첨가하였고¹²⁾ 유기산으로 구연산을, 유기염으로 구연산 가리를 첨가하였다. 여기서 코발트는 경도 및 광택을 돕는 역할도 겸하고 있다. 작업조건은 온도 35℃, pH 3.6, 전류밀도 0.4 A/dm²의 도금조건에서 교반은 기계교반으로 행하였다.

2.3 현미경검사 및 표면분석

도금된 시편의 표면조직과 열처리에 따른 표면조직변화를 조사하기 위하여 JEOL 35CF 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 조직관찰을 하였다. 또한 열처리시 열확산에 의한 표면조직변화를 조사하기 위하여 EDS(Energy dispersive spectrometer)와 ESCA(Electron spectroscopy for chemical analysis)를 사용하였다.

2.4 미소경도 및 접착력시험

Micro-Vickers 경도기를 사용하여 5g의 하중하에서 금도금과 니켈도금 표면 및 인칭동판의 경도를 시편당 7회이상 측정하였으며, 접착력을 알아보기 위하여 Scratch Tester를 이용하여 도금두께에 따른 frictional force를 측정하였으며, 도금층의 Peel-off 현상을 관찰하였다.

2.5 열처리

본 연구에서 수행한 시편별 열처리는 인칭동판에 (1) 금만 입힌 경우 (2) 하지도금으로 니켈도금을 한 후 금층을 입혀준 경우에 대하여 각각 200~400℃은 도구역에서 낮은 온도에서는 장시간(200시간)까지, 높은 온도에서는 단시간(10시간)동안 각각 열처리를 행하였다.

2.6 접촉저항 측정

EG&G 회사의 Princeton Applied Research Model 124A Lock-In Amplifier(2Hz~210KHz)를 사용하여 Four point probe 방법으로 접촉저항을 측정하였다.

2.7 아황산분위기시험

부식성 환경에서의 안정성 분석을 위해 ASTM B 735-84¹⁰⁾ 시험법에 따라 SO₂ + H₂O 발생용액을 제조하여 밀폐된 용기에 넣고 SO₂ 분위기를 유지시켜 용기내에 각각의 도금시편을 24시간동안 방치시킨 후 반응표면을 광학현미경, SEM 및 EDS를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 표면조직검사

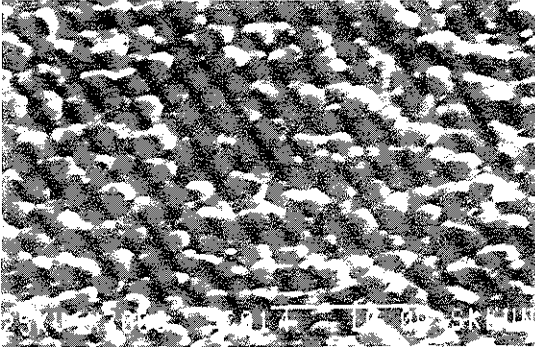
사진 1은 합금 금도금의 주사전자현미경 사진이다. 전류밀도를 0.4mA/dm²로 일정하게 하고 두께를 증가시킨 경우 조직이 전체적으로 구형에 가까운 "rounded mounds"라 불리는 형태로 이루어져 있다.¹⁶⁾ 또한 본 합금 금도금 사진의 특징은 니켈과 달리 연성을 지닌 도금이므로 입자들간의 배열이나 전착이 고르게 되어있다. 사진 2는 도금층의 단면 조직 사진으로서 EDS의 X-ray line scanning으로 각각의 도금층을 확인하였다. 그리고 EDS의 표면성분 분석결과 합금원소로 첨가된 전착원소의 조성은 니켈이 약 0.2%~0.4%이었으며 코발트와 인듐은 아주 미량 전착되었다.

3.2 미소경도 및 접착력 시험

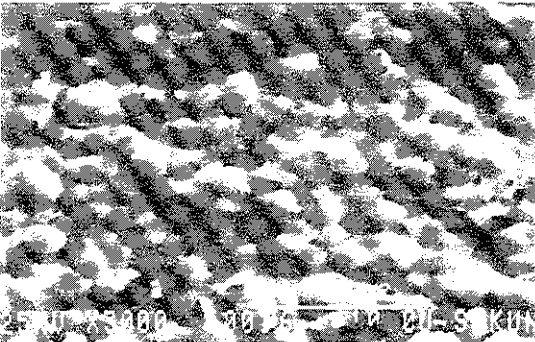
그림 1에서는 3μm의 니켈하지위에 금을 입힌 경우 금도금 두께에 따른 도금층의 표면경도값을 5g하중하에서 측정한 것으로 도금층의 두께가 증가할수록 경도가 감소하는 경향을 보여주고있다. 이에 대한 분석을 위해 diamond indenter의 geometry로부터 경도측정시 대각선 길이에 따른 침투깊이를 알아본 결과 대각선의 길이가 도금두께보다 최소 7배 이상인 경우에 실제 도금층만의 하중을 구할 수 있었다. 즉, 도금두께가 1.40μm이상인 경우가 실제 도금층의 하중이며 1.40μm이하인 경우는 모두 경도가 높은 니켈하지층의 영향을 받는다는 것을 알수 있었다. 여기서 니켈 하지도금층의 경도값은 162kg/mm²이었으며 금도금층의 두께가 0.3μm의 얇은 경우는 하지도금의 영향을 크게 받으며 금도금층의 두께가 증가할수록 하지도금의 영향이 감소함에 따라 경도값도 감소하지만 금층의 두께가 2.5μm두께에서 부터는 약 100kg/mm²으로 일정한 값을 나타내었다. 또한 인칭동판의 경도값은 102kg/mm²이었으며 인칭동판위에 금만 입힌 경우 금도금층 두께에따라 경도값을 측정 한결과 금층의 두께가 0.3~3.0μm까지 변할때 경도값은 대체로 100~110kg/mm²으로 그림 1의 결과와

유사한 값을 나타냄을 알 수 있었다.

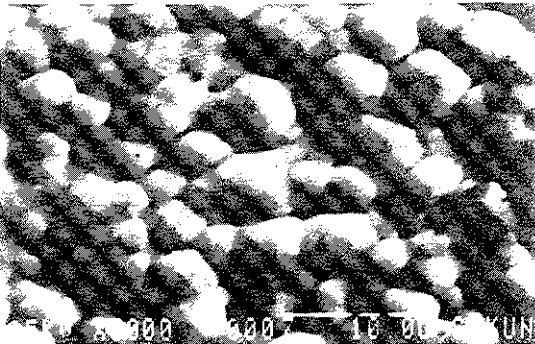
대부분의 산성 시안화금도금욕에서 합금원소로 니켈 또는 코발트를 0.1-0.5% 첨가시 140-220kg/mm²의 경도값을 나타내며¹⁷⁾ 5g의 하중에서 순금도금의 경도값은 76MHV¹⁸⁾로 보고되어져 있다.



(a)

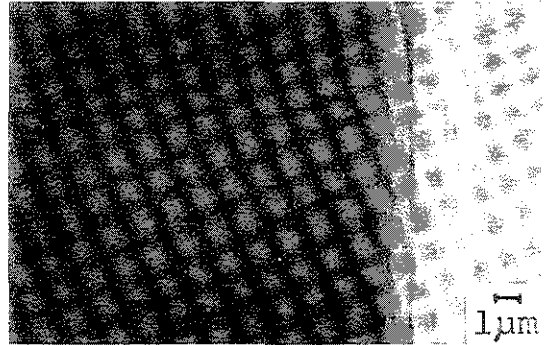


(b)

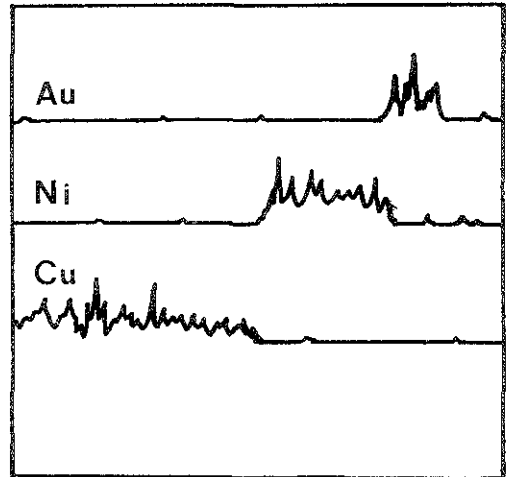


(c)

Photo. 1. SEM micrographs of acid alloy gold plating. Thickness; (a) 1μm, (b) 2 μm, (c) 3μm



(a)



Distance (b)

Photo. 2. Cross section morphology for 2.0μm alloy gold plate with 5μm thickness of nickel underplate on phosphorous bronze.

(a) SEM image, (b) X-ray line scan of Au, Ni, Cu.

그림 2는 scratch 시험장치를 이용하여 금도금두께가 0.35, 0.80μm에 대해 1500g까지 수직하중 증가에 따른 frictional force변화를 보여주는 것으로 두 경우 모두 600g정도의 수직하중에서 마찰력은 상당히 감소하며, 750g정도에서 거의 일정한 마찰력인 270gf로 안정화되었다. 또한 금도금자체의 연성으로 인하여 도금층파괴에 의한 acoustic signal은 검출되지 않고 있다. 사진 3에서 A,B는 scratch 시험후 초기하중과 최대하중에서의 scratch 부위의 형상을 나타낸 것으로 금도금 표면의 peel-off 현상은 관찰되지 않으므로 금도금층의 접착력은 양호한 것으로 볼 수 있다.

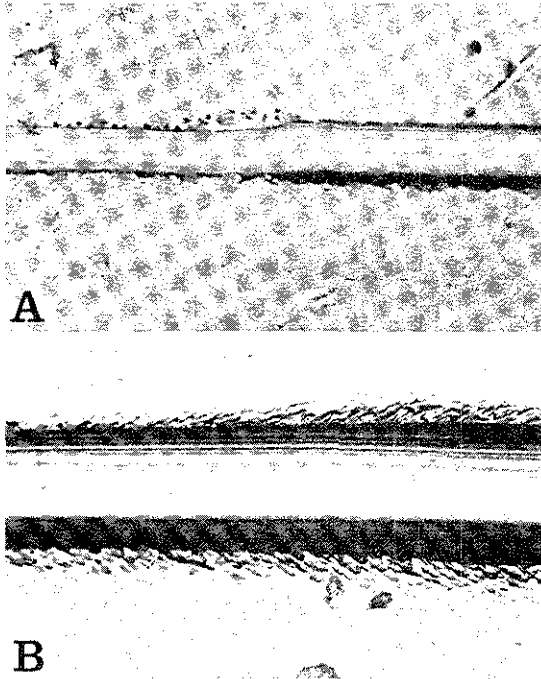


Photo. 3. Optical micrographs of scratch test area. (X100) Thickness - Ni/Au;3.0 /0.35 μ m (A) at start Point, (B) at end point

3.3 열처리에 의한 표면성분변화

그림 3은 400 $^{\circ}$ C에서 5시간동안 열처리 한후 Cu성분의 표면확산을 EDS분석으로 나타낸 것으로서 (b)의경우는 인청동판위에 금만 2.23 μ m 두께로 입혔을 때 열처리후에는 구리성분이 상당량 확산되어 나왔음을 알 수 있다. 반면에 (a)의 경우에는 하지도금인 니켈의 두께가 4.13 μ m이고 금두께가 1.68 μ m인 경우로서 열처리 후에도 구리성분은 전혀 검출되지않고 니켈이 소량 확산되었음을 알수있다. 또한 그림 4의 ESCA분석으로는 인청동판위에 금만 2.23 μ m입히고 400 $^{\circ}$ C에서 5시간 열처리 하였을 때는 열처리 전과 비교하여 표면산화에 의한 산소성분과 열확산에 의한 구리성분이 검출되어 상대적으로 금성분은 감소되었음을 알 수있다. 대부분의 금도금된 집적재료의 열적열화는 소지의 비한(base)금속이 표면으로 확산되어 절연 산화피막을 형성하여 접촉저항을 크게 높여준다. 이때 비한 금속은 합금도금시 함께 전착된 경화원소나 소지금속성분으로 이루어진다.^{19,20)} 본 실험에서는 EDS 와 ESCA의 표면성분 분석결과

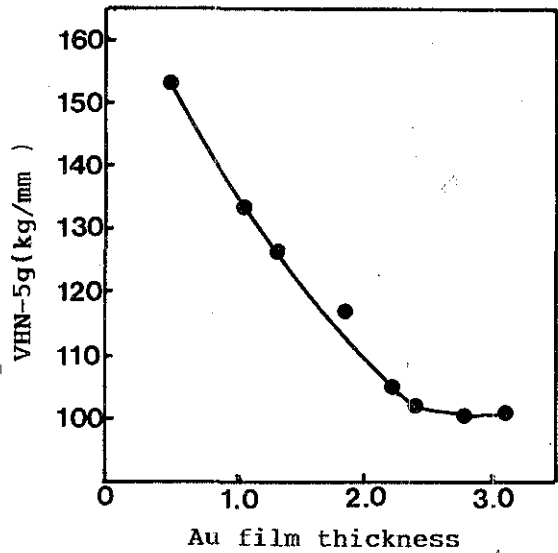


Fig. 1. Microhardness variation of the alloy gold film deposited on 3 μ m nickel underplate.

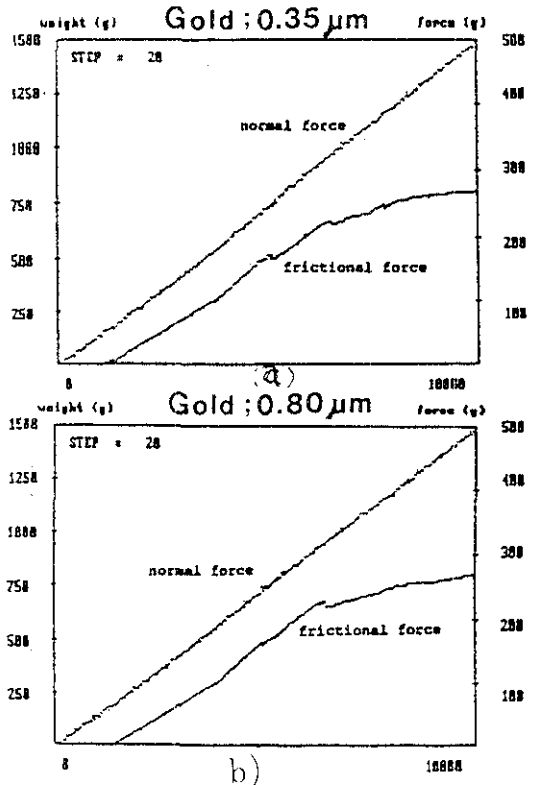
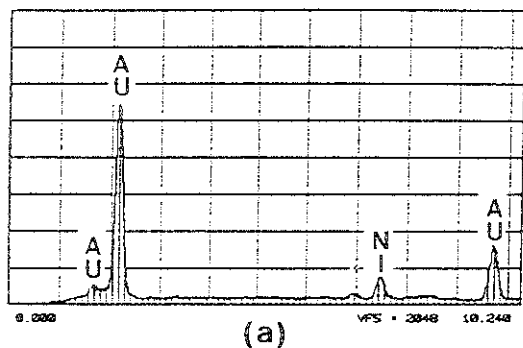
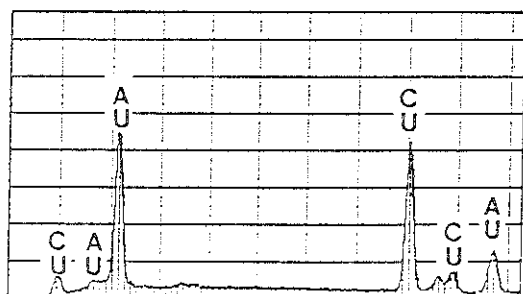


Fig. 2. Scratch test result for electrodeposited Au film with 3 μ m nickel underplated. (a) 0.35 μ m Au, (b) 0.80 μ m Au

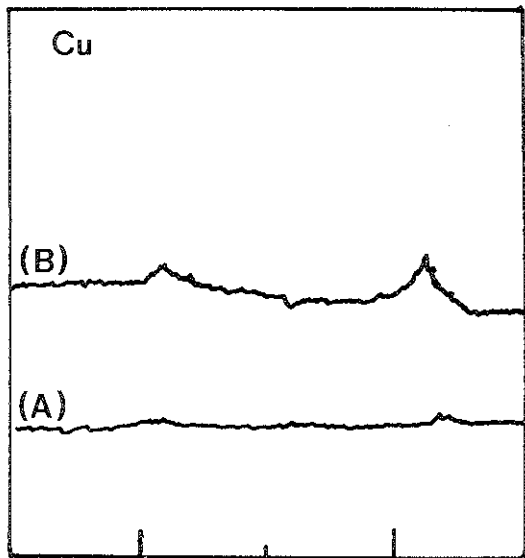


(a)

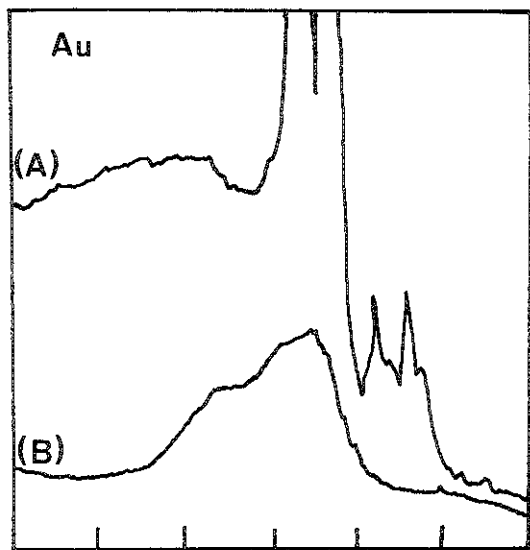


(b)

Fig. 3. EDS spectrum of alloy gold plating surface after heat treatment at 400 °C, 5hrs. Thickness - (a) Ni/Au;4.13/1.68 μ m (b) Au;2.23 μ m



965 Binding energy, eV 925

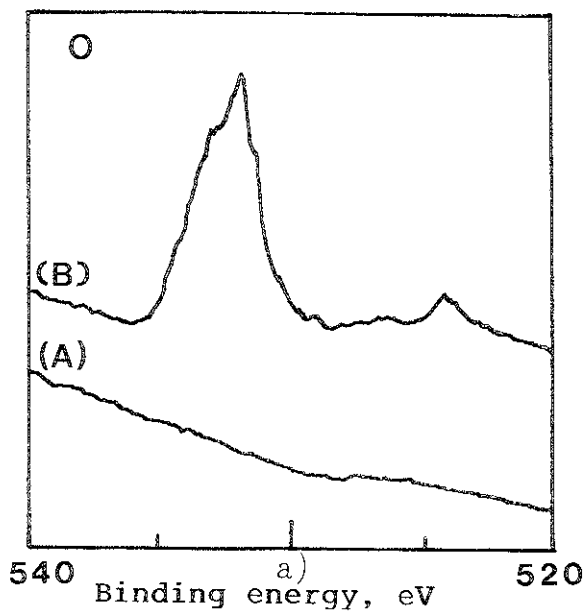


120 Binding energy, eV 60

c)

Fig. 4. ESCA spectrum from 2.23 μ m Au film without Ni underplate. (a) Oxygen, (b) Copper, (c) Gold

Line (A); before heat treatment, 2.23 μ m Au, Line (B); after heat treatment at 400 °C, 5hrs



540 Binding energy, eV 520

a)

대부분의 산화피막은 구리산화물이며 소량의 니켈산화물도 검출되었다.

3.4 접촉저항

금도금층의 접촉저항을 측정하기 위하여 우선 하중이 저항에 미치는 영향을 조사하였다. 가해진 하중을 50-300g의 변수로하여 2.2 μ m 금도금층을 지닌 시편의 접촉저항을 측정한 결과 약 150g 하중에서 저항이 급격히 감소하는 현상을 보였다.²⁾ 여러가지 시편에 대하여 마찬가지로 접촉저항을 조사하여본 결과 임계하중값이 150g 정도임을 알았다. 그러므로 모든 접촉저항의 측정을 이 임계하중치보다 큰 200g 하중하에서 수행하였다.

열처리 후 접촉저항을 측정하여 그림 5,6,7에 나타내었다. 그림 5는 인정동판위에 금만 1.0 μ m로 입혔을때 300, 350, 400 $^{\circ}$ C에서 유지시킨 시간을 점차 증가하여 10시간동안까지 열처리 한 후 접촉저항을 측정한 것으로 1m Ω 이하의 저항을 만족스런 접촉으로 볼때 300 $^{\circ}$ C에서 10시간 열처리한 시편만 안정한 접촉저항을 나타내었다. 그림 6에서는 5 μ m 두께의 니켈하지에 금을 얇게 입힌 경우와 소저에 금만 0.5 μ m

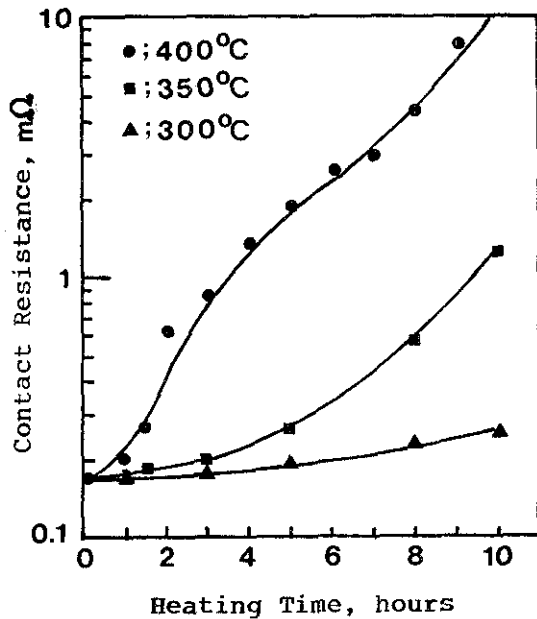


Fig. 5. Contact resistance vs heating time for 1.0 μ m alloy gold plate without nickel underplate on phosphorous bronze. Heated at 300, 350, and 400 $^{\circ}$ C.

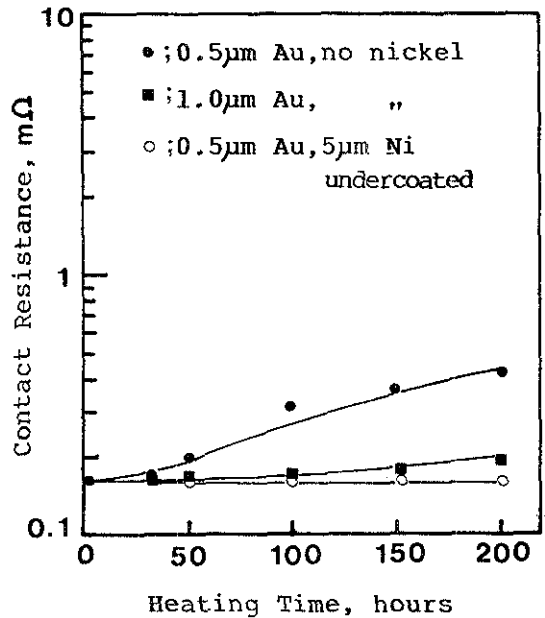


Fig. 6. Contact resistance vs heating time for 0.5 μ m, 1.0 μ m, alloy gold plate without underplate, and with 5 μ m thickness of nickel underplate on phosphorous bronze. Heated at 200 $^{\circ}$ C.

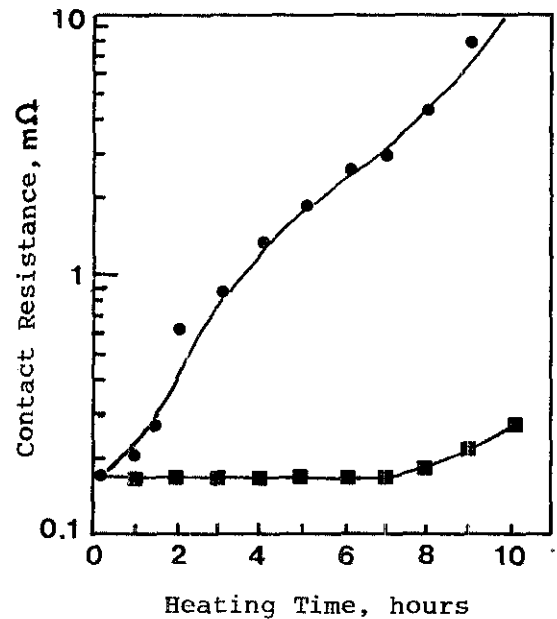


Fig. 7. Contact resistance vs heating time for 1.0 μ m, alloy gold plate with and without nickel underplate on phosphorous bronze. Heated at 400 $^{\circ}$ C.

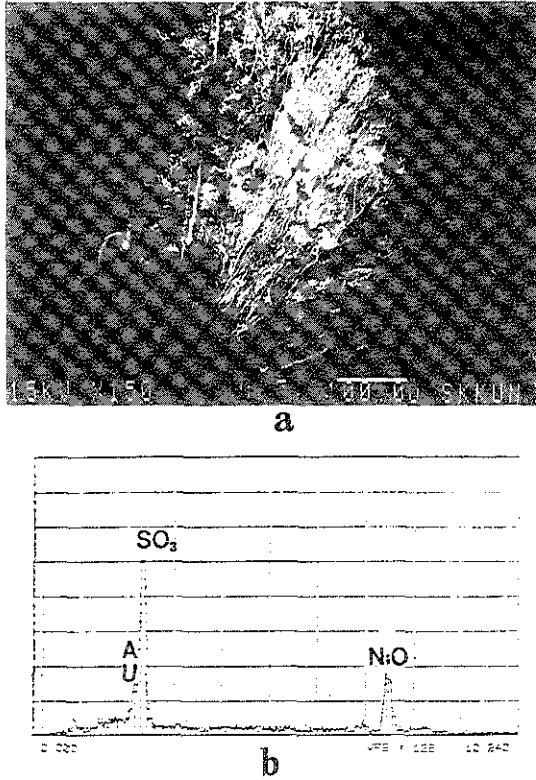


Photo. 4. Surface analysis of contaminated 1.0 μ m alloy gold film on 3 μ m nickel underplate exposed for 24hrs. in 10% SO₂, 24 III, and 83% RH.

- (a) SEM image represents characteristic view of sulfide and its morphology (15kV).
 (b) EDS spectrum of the area shows that it was really sulfide (15kV, 200 s)

와 1.0 μ m로 입현경우에 200 $^{\circ}$ C에서 200시간동안까지 열처리 한 후 접촉저항을 나타낸 것으로 금만 1.0 μ m로 입현 경우보다 니켈하지위에 금을 0.5 μ m로 얇게 입현 경우가 더 만족스러운 접촉저항을 나타내어 하지도금의 효과를 볼 수 있다. 그림 7에서는 니켈하지 도금을 5 μ m두께로 한 후 금을 1.0 μ m로 입현 경우와 소지에 골바로 금만 1.0 μ m로 입현을 때 400 $^{\circ}$ C에서 10시간동안까지 열처리 하면서 접촉저항을 측정 한 것으로 니켈하지도금을 입현 경우는 가열시간이 증가하여도 접촉저항에 별 영향을 주지 않지만 니켈하지도금을 입하지 않은 경우에는 급격한 저항

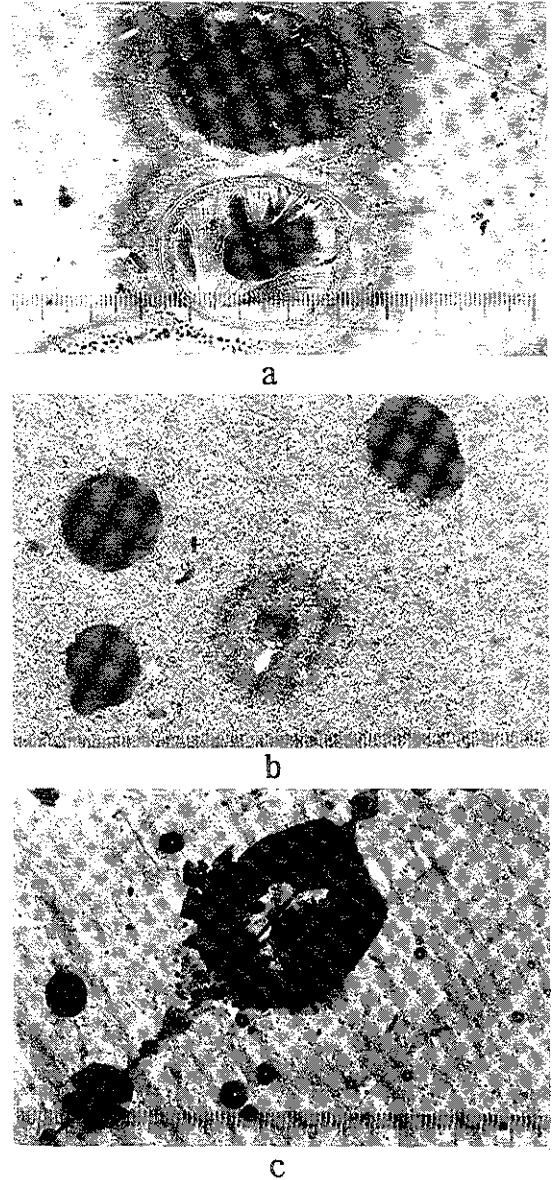


Photo. 5. Optical micrographs of alloy gold plated surface exposed for 24hrs. in 10% SO₂, 24 III, and 83% RH. (X50)

- (a) 1.20 μ m Au without underplate on phosphorous bronze
 (b) 0.75 μ m Au with 3 μ m Ni underplate on phosphorous bronze
 (c) Line up of pores along a scratch made in substrate before plating.

의 상승을 보여준다. 이와같은 접촉저항의 상승은 표면에 산화구리와 같은 저항층의 성장에 기인하므로 이 결과는 니켈하지도금층이 두드러진 확산장벽 역할을 하고 있음을 시사하여 준다.

3.5 환경시험

사진 4는 아황산분위기 시험 후 SEM 과 EDS로 표면분석을 한 것으로서 SO_3 의 황화물과 하지도금인 니켈층이 금도금표면의 pore를 통한 확산으로 소량의 니켈산화물이 발견되었다. 사진 5에서 (a)는 인칭동관위에 금만 $1.20\mu\text{m}$ 로 입히고 아황산분위기실험을 한 것으로 소지의 구리가 금층의 pore를 통해 부식생성물을 형성하여 금표면에 tarnish film creep을 발생시켰다.^{22, 23)} 그러나, 이러한 오염된 환경에서 금층의 porosity문제는 (b)의 경우와 같이 니켈을 하지도금으로 하였을때 다소 완화되어진다. passive 니켈은 내식성에 크게 기여하여 오염된 분위기에서 금층을 통한 pore가 니켈층에 이르더라도 니켈은 즉시 부식되지 않으며, 니켈층자체의 pore나 crack을 통해 소지금속이 노출되었을 경우에는 니켈도 영향을 받아 부식되지만 (a)의 경우처럼 금도금표면의 creep은 유발하지 않는다. 또한 니켈을 하지도금으로 행함으로서 금도금층의 두께도 감소시킬 수 있다. 실제로 구리소지위에 금만 $1.25-2.5\mu\text{m}$ 로 입히는 대신 하지로 니켈을 입히고 그위에 금을 $0.38\mu\text{m}$ 로 입혀도 접촉저항에는 거의 손해가 없는것으로 알려졌다.²¹⁾ Nobel과 Ostrow 및 Thompson은 Watts bath와 sulphamate bath에서 행한 니켈하지도금이 금층의 porosity를 줄인다고 하였으며,²⁰⁾ 또한 첨가제 없는 Watts 및 황산동도금욕에서 소지위에 sub-plate로서 황산동도금을 행한 후 그 위에 금층에 대한 하지도금으로 니켈층을 입힌 경우가 porosity감소에 보다 효과적이었다고 하였다. 그러나 니켈하지도금층의 두께가 얇을 경우에는 금표면의 porosity가 증가하였으므로 니켈층의 두께가 최소한 $2.5\mu\text{m}$ 이상은 되어야 한다고 알려졌다.²⁵⁾ 사진(c)는 소지에 이미 scratch가 있고 그 위에 니켈 및 금층을 입힌 경우 아황산분위기실험을 행한 후의 사진으로 scratch를 따라서 부식이 먼저 일어난 것을 알 수 있다.

4. 결 론

접점용 구리합금기판의 열적, 환경적열화를 방지하기 위한 표면처리 방안으로 인칭동관에 니켈 및

금층을 입히고 도금층의 두께에 따른 전기적, 열적, 환경적 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 금만 입힌 경우 200°C 이하의 낮은 온도에서는 안정한 접촉저항을 나타내지만 그 이상의 온도로 증가할 수록 다량의 구리성분이 표면으로 확산되어 나와 산화물을 형성하므로 접촉저항을 높혀 주었다.
- 2) 하지도금으로 니켈을 입히고 다시 금을 입힌 경우에는 니켈층의 두께가 증가할수록 열적, 환경적 확산장벽 역할이 두드러지게 좋아짐을 알 수 있었다.
- 3) 하지도금으로 니켈층의 두께가 $5\mu\text{m}$ 일때, 사용온도가 200°C 이하에서 장시간(200시간) 가열할 경우에는 금층의 두께가 $0.5\mu\text{m}$ 에서도 안정한 접촉저항을 나타내며, 사용온도가 300°C 이상 400°C 이하에서는 단시간 가열시 금층의 두께가 $1.0\mu\text{m}$ 이상일 경우가 안정한 접촉저항을 나타내었다.
- 4) 환경에 의한 표면부식의 경우, 금만 $1.20\mu\text{m}$ 로 입힌 경우보다 하지도금으로 니켈층을 $3.0\mu\text{m}$ 로 입히고 금층을 $0.75\mu\text{m}$ 로 얇게 입힌 경우가 아황산분위기에서 보다 나은 내식성을 보였다.

후 기

본 연구는 1989년도 산학협동재단 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다. 아울러 본 실험에 여러가지 도움을 주신 친화금속 김 회정 사장님과 실험실 여러분께 감사드립니다.

5. 참고문헌

- (1) 丸山清, 毛利秀明, 機能めつき, 日刊工業(新), 昭和 59年
- (2) O. A. Svedung, L-G. Johansson and N-G. Vannerberg, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology Vol. CHMT-6, no.3, Sept. 1983, pp. 349
- (3) L. Liljesterand, L. Sjogren, L. Revay and B. Asthner, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. CHMT-8, no.1, Mar. 1985, pp.123
- (4) P. S. Willcox and J. R. Cady, Plating, vol.61, Dec. 1974, pp.11
- (5) K. J. Whitlaw, J. W. Souter, I. S. Wright and

- M. C. Nottingham, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. CHMT-8, no.1, Mar. 1985, pp.46
- (6) S. Nakahara and R. J. Chesser, Plat. and Surf. Finishing, vol. 71, Sept. 1984, pp.62
- (7) J. H. Whitley, I-Y. Wei and S. J. Krumbein, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. CHMT-6, no.4, Dec. 1983, pp.395
- (8) I. Andoh, H. Koyana, S. Shioiri and M. Endo, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. CHMT-5 no.4, Dec. 1982, pp.502
- (9) M. Antler and M. H. Drozdowicz, Plat. and Surf. Finishing, vol.63, Sept. 1976, pp.19
- (10) M. Antler, IEEE Trans. Parts, Hybrids, and Packaging, vol. PHP-11, no.3, Sept. 1975, pp. 217
- (11) S. J. Krumbein, and M. Antler, IEEE Trans. Parts, Materials and Packaging PHP-4,1,3(1968)
- (12) M. Antler, Plating, 57, 812(1970)
- (13) F. H. Reid and W. Golide, Eds., Gold Plating Technology, Chapter 22 by M. Antler on "Contact Properties", Electrochemical Publications, Ltd., Ayr, Scotland, 1974; pp.277-294
- (14) J. W. Souter, M. C. Nottingham, Electrical Contact Surface Coating UK Patent Application GB 2186597 A(Aug. 19, 1987)
- (15) "Standard Test Methods for Porosity In Gold Coatings on Metal Substrates By Gas Exposures", ASTM B735-84
- (16) H. S. Graime and R. Weil, Plating, 59, 1038 (1972)
- (17) F. H. Reid and W. Golide, Eds., Gold Plating Technology, Chapter 36 by M. Antler on "Connector", Electrochemical Publications, Ltd., Ayr, Scotland, 1974; pp.478-49
- (18) G. Wilson, Metal Finishing, 58(6), 50(1960)
- (19) M. S. Frant, Plating, 48, 1305(1961)
- (20) H. C. Angus. Trans. Inst. Metal Finishing, 39 (1), 20(1962)
- (21) 장현구 등, "소재의 신뢰성 향상을 위한 구리 합금 접점부위의 부식방지", 초고집적 반도체 기술 공동개발사업 년차 연구보고서, 한국 전자 통신연구소 (1990)
- (22) M. Frant, J. Electrochem. Soc., vol.107, 1960
- (23) G. Kovacs, IEEE Trans. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, vol. CHMT-5, no.1, Mar. 1982
- (24) F. I. Nobel, B. D. Ostrow, D. W. Thompson, Plating, 52, 1001(1965)
- (25) S. M. Garte, Plating, 55, 946(1968)