



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 47, No. 5, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.5.215>

## 에틸렌디아민을 착화제로 사용하는 팔라듐-니켈 합금도금

최병하<sup>a</sup>, 손호상<sup>a</sup>, 김경태<sup>b</sup>, 손인준<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>경북대학교 신소재공학부 금속신소재공학전공, <sup>b</sup>재료연구소 분말기술연구실

### Palladium-Nickel Alloy Electrodeposition Using Ethylenediamine as Complexing Agent

Byungha Choi<sup>a</sup>, Ho-Sang Sohn<sup>a</sup>, Kyung Tae Kim<sup>b</sup>, Injoon Son<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

<sup>b</sup>Powder & Ceramic Materials Division, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwon-daero, Changwon, Gyeongnam 642-831, Korea

(Received October 20, 2014 ; revised October 27, 2014 ; accepted October 28, 2014)

#### Abstracts

Electrodeposition behaviors of Pd-Ni alloys were investigated from the polarization curves in a solution containing ethylenediamine as complexing agent. The microstructure and hardness of electrodeposited Pd-Ni alloys were also characterized. Codeposition of Pd-Ni alloys was successfully performed in the wide current density ranging from 2 to 5000 A·m<sup>-2</sup> because the deposition potential of Pd became close to that of Ni in the ethylenediamine-contained solution. It was also found from X-ray diffraction patterns that the solid solution between Pd and Ni was formed with variation of the composition of alloys. The measured hardness of Pd-Ni alloys increased with increasing the contents of Ni due to solid solution strengthening and grain refinement. The electrodeposited Pd-Ni alloys also exhibited a crack free smooth surface morphology from the SEM observation.

*Key Words* : Palladium-Nickel Alloy, Electronic Connector, Ethylenediamine, Polarization Curve, Complexing Agent

## 1. 서 론

전자부품용 커넥터는 다양한 기능을 가지는 여러 디바이스들을 서로 전기적으로 접속시키기 위한 부품을 일컫으며, 인쇄회로기판(printed circuit board), 연성회로케이블(flexible printed cable), 터치패널(touch panel), LCD모듈(LCD module), 카메라모듈(camera module), 메모리(memory)와 같은 전자부품들을 서로 연결시키기 위해서 AV기기, 모바일 기기, 자동차 부품, 의료기기, 산업기기 등에 널리 적용되고 있다. 최근에는 스마트폰과 같은 다양한 기능을 가지는 전자기기의 출현으로 인하여 사용되는

전자부품의 수가 크게 증가함에 따라서 높은 접촉 신뢰성을 가지는 커넥터의 수요가 늘어나고 있다. 커넥터의 접촉신뢰성을 향상시키기 위해서는 낮은 접촉저항, 우수한 내식성 및 내마모성 등의 특성이 요구된다. 이러한 특성을 만족시키는 재료로서는 금(Au), 은(Ag), 로듐(Rh) 및 팔라듐(Pd)과 같은 귀금속(noble metal)이 대부분을 차지하고 있으며, 그 중에서도 화학적으로 안정하여 우수한 내식성 및 낮은 접촉저항을 가지는 금이 가장 널리 사용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 또한, 커넥터의 표면에 귀금속 표면층을 형성시키는 방법으로서 비교적 저렴한 생산비용으로 대량생산이 가능하고, 또한 두께를 용이하게 조절할 수 있는 전기도금법이 널리 적용되고 있으며, 그 적용 두께는 용도에 따라서 약 50~700 nm 정도이다.

\*Corresponding author. E-mail : [ijson@knu.ac.kr](mailto:ijson@knu.ac.kr)

최근, 금 가격의 급등으로 인하여 전자부품용 커넥터에 사용되는 금의 사용량을 감소시키거나 또는 금을 대체할 수 있는 도금층에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 선행연구에 의하면, 금 대체 후보물질로서 팔라듐-니켈 합금, 팔라듐-은 합금, 팔라듐-코발트 합금, 주석 및 주석합금 등이 후보물질로서 보고되었다<sup>4,8)</sup>. 그 중에서도, 니켈 함량이 약 10~30%인 팔라듐-니켈 합금도금층 위에 약 50~100 nm의 얇은 금 도금을 실시한 경우, 기존의 금도금만 실시한 경우와 거의 유사한 전기적 특성을 나타내며, 내마모성은 기존의 금도금층보다 더 우수하다고 보고되고 있다<sup>9,10)</sup>. 팔라듐-니켈 합금도금은 금 합금도금과 비교하여 넓은 광택범위, 비교적 낮은 접촉저항, 높은 경도를 나타내며, 팔라듐-코발트합금, 팔라듐-은합금에 비해서 상대적으로 저렴하기 때문에 금 사용량 절감 및 대체를 목적으로 내마모성이 요구되는 커넥터를 중심으로 그 적용범위가 점점 확대되고 있다.

한편, 전기화학적으로 귀한(noble) 금속인 팔라듐( $E^{\circ} = +0.915V$  vs NHE)과 비귀한(base) 금속인 니켈( $E^{\circ} = -0.236V$  vs NHE)을 수용액에서 합금으로 석출시키기 위해서는, 팔라듐이온과 안정한 착이온을 형성하는 착화제(complexing agent)를 사용하여 팔라듐의 석출전위를 좀 더 비귀한 전위로 이동시켜 니켈의 석출전위와 근접시켜야 하며, 현재 이러한 목적으로 사용되고 있는 대표적인 착화제로서는 암모니아를 들 수 있다<sup>11-14)</sup>. 그러나 암모니아를 착화제로 사용하는 팔라듐-니켈합금 도금액은 공정 중 암모니아의 증발로 인하여 여러 가지 문제를 유발시킨다. 첫째, 약알칼리인 암모니아의 증발로 인하여 도금액의 pH가 저하되어 팔라듐-암모니아 착이온의 안정성이 저하된다. 둘째, 40°C이하의 낮은 온도에서 도금이 행해지므로 고속도금이 불가능하다. 셋째, 암모니아 증기를 흡입하거나 피부에 접촉하게 되면 호흡곤란, 두통 및 피부염을 유발시키며, 또한 작업환경을 악화시킨다. 이러한 상기의 문제점을 해결하기 위한 방법으로서 암모니아 농도가 낮은 팔라듐-니켈합금 도금액에 관한 연구보고가 있으나, 암모니아의 사용으로 인하여 완전한 해결에는 이르지 못하고 있는 실정이다<sup>15,16)</sup>. 따라서 본 연구에서는 암모니아를 대체할 수 있는 착화제로서 에틸렌디아민을 선택하여 분극곡선을 측정함으로써 팔라듐-니켈합금의 석출거동을 평가하였으며, X선회절 분석을 통하여 얻어진 도금층의 상분석 및 결정립 크기를 구하였다. 또한, FE-SEM, FIB를 사용하여 팔라듐-니켈합금 도금층의 표면 및 단면을 관찰하였으며, 합금함량에 따른 비커스경도 변화를 측정

하여 내마모성이 요구되는 전자부품용 커넥터에의 적용가능성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

에틸렌디아민을 사용한 팔라듐-니켈합금 도금액의 조성 및 전해조건을 표 1에 나타내었다. 팔라듐의 공급원으로서 황산팔라듐 용액( $PdSO_4$ , Pd 50 g/L)을 사용하였으며, 1M ethylenediamine(en)용액에 pH를 10 이상으로 유지하면서 황산팔라듐 용액을 적하시켜 안정한 팔라듐-에틸렌디아민 착이온( $Pd(en)_2^{2+}$ )를 형성시킨 후, 황산니켈을 첨가하여 합금도금액을 제조하였다. 도금액의 pH는  $H_2SO_4$ 와 KOH를 사용하여 조절하였으며, pH 4.0, 50°C에서 전해를 실시하였다. 팔라듐-니켈합금 도금액의 분극거동을 조사하기 위하여 전류밀도 2~5000  $A \cdot m^{-2}$ 의 범위에서 정전류전해(HOKUTO DENKO, HA-151B)를 실시하여 분극곡선을 측정하였다. 음극과 양극에는 각각 2  $cm^2$ 의 백금을 사용하였다. 전극전위의 측정에는 은/염화은 참조전극(포화KCl, 0.199V vs NHE, 25°C)을 사용하였으며, 표준수소전극 기준으로 환산하여 표시하였다. 전기량은 2, 5  $A \cdot m^{-2}$ 의 경우에는 1C이었으며, 2~5000  $A \cdot m^{-2}$ 의 범위에서는 10C으로 도금하였다. 얻어진 합금 도금층은 질산으로 용해시킨 뒤, ICP-OES(Perkin Elmer, Optima 3000XL)를 사용하여 팔라듐과 니켈을 분석하여 합금조성, 전류효율을 계산하여 부분분극곡선을 나타내었다. 수소발생의 전류효율은 100에서 팔라듐과 니켈의 전류효율(%)을 빼서 계산하였다.

얻어진 합금도금층의 결정구조와 결정립크기를 조사하기 위하여 X선회절장치(Philips, Xpert Pro MRD)를 사용하였다. 시편은 10  $cm^2$  면적의 동(Cu)을 사용하여, 음극전류밀도 100~1000  $A \cdot m^{-2}$ 의 범위에서 정전류법으로 제작하였으며, 도금층의 두께

Table 1. Composition of Pd-Ni plating solution and electrolytic conditions.

$PdSO_4$	0.14M
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.17M
Ethylenediamine	1.00M
pH	4.0
Temperature	323K
Agitation	500 rpm with magnetic stirrer
Anode	Pt/Ti mesh
Cathode	Cu or Pt plate
Current density	2 ~ 5000 $A \cdot m^{-2}$
Thickness	1 $\mu m$ or 25 $\mu m$

는 충분한 회절강도를 얻기 위해 25  $\mu\text{m}$ 로 하였다. 도금층의 결정립크기는 Scherrer식을 사용하여 팔라듐 (111)면의 피크에서 계산하였으며, 팔라듐 (311)면의 피크에서 격자상수를 계산하였다. 얻어진 합금도금층의 조직 및 표면결함의 유무를 확인하기 위하여 표면 및 단면을 관찰하였다. 시편은 동 소재상에 전류밀도 100 ~ 1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 에서 정전류법으로 1  $\mu\text{m}$  두께로 제작하였으며, 합금도금층의 두께는 도금층의 단면 관찰을 통해 확인하였다. 도금층의 표면관찰은 전계방출형 주사전자현미경(Hitachi, S-4300)을 사용하였으며, 도금층의 단면관찰은 집속이온빔(FEI Company, Versa3D LoVac)을 사용하여 깊이방향으로 에칭 후 관찰하였다. 도금층의 경도는 마이크로 비커스 경도계(Mitsutoyo, MVC-HVK)를 사용하여 측정하였다. 모재의 영향을 배제하기 위하여 25  $\mu\text{m}$  두께의 시편을 제작하여, 도금층 단면의 경도를 측정하였으며, 인가하중 25 g에서 각 시편마다 10회 측정하여 평균값을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 팔라듐-니켈합금의 석출거동

에틸렌디아민을 착화제로 사용하여 정전류법으로 분극곡선을 측정하였다. 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 팔라듐과 니켈의 석출전위는 각각 -0.14 V, -0.20 V이었으며, 팔라듐이 니켈보다 약간 귀한 전위에서 석출되는 것을 알 수 있다. 10 ~ 1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 의 전류밀도 범위에서는 전극전위에 대해서 전류밀도(log)가 거의 직선적으로 증가하였으나, 1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  이상의 전류밀도에서는 전극전위에 대한 전류밀도 증가의 정도가 감소하였으며, 이는 팔라듐, 니켈 둘 다 확산한계에 도달하였기 때문이라고 생각된다. 또한, 에틸렌디아민을 착화제로 사용함으로써 팔라듐의 석출전위가 크게 비한 방향으로 이동하였으며, 이는 에틸렌디아민과 팔라듐이온이 매우 안정한 착이온을 형성하고 있음을 시사한다. 또한, 에틸렌디아민 착화제로 사용한 합금도금액에서 팔라듐과 니켈의 석출전위가 가깝게 근접하고 있으므로, 넓은 범위의 전류밀도 영역에서 합금도금이 가능하다는 것을 알 수 있다.

그림 2에 전류밀도에 따른 합금내의 니켈함량 및 전류효율 변화를 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 얻어진 합금내의 니켈함량은 증가하는 경향을 나타내었으나, 한계전류밀도 도달(1000 ~ 5000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 후에는 일정한 값을 나타내었다. 모든 전류밀도 영역에서 팔라듐이 우선적으로 석출하고 있으며, 전기화학적으로 귀한 팔라듐이 비한 니켈보다 우선

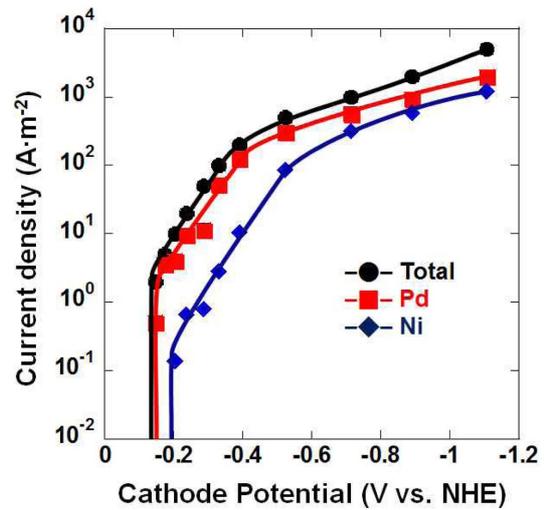


Fig. 1. Total and partial polarization curve for Pd-Ni plating solution containing ethylenediamine.

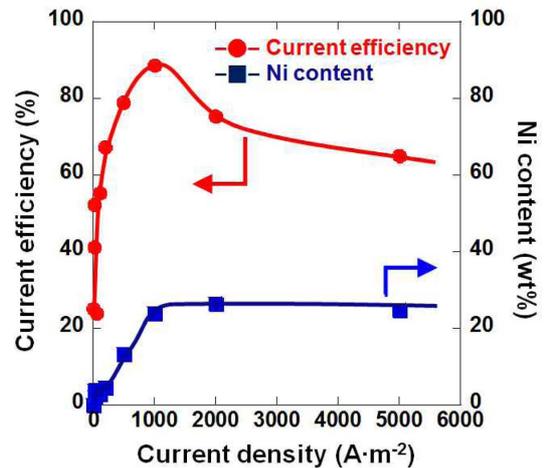


Fig. 2. Effect of current density on alloy composition and current efficiency for Pd-Ni electrodeposition.

석출하는 정상형공석 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다<sup>17)</sup>. 한편, 팔라듐-니켈 합금의 전류효율은 초기의 낮은 전류밀도(10 ~ 1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 영역에서는 도금층 내의 니켈함량이 증가함에 따라 점점 상승하는 경향을 나타내었으나, 한계전류밀도 도달 후, 도금층 내의 니켈함량이 일정해지면 수소발생의 증가로 인하여 전류효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 니켈의 수소과전압( $\eta^0 = 0.14\text{V}$  at acid)이 팔라듐의 수소과전압( $\eta^0 = 0.00\text{V}$  at acid) 보다 크기 때문에, 도금층 내의 니켈함량이 증가함에 따라 수소발생이 억제되어 전류효율이 상승하였다고 생각된다.

#### 3.2 X선회절에 의한 결정구조해석

그림 3에 100 ~ 1000  $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 에서 제작한 팔라듐-니켈합금 도금층의 X선회절패턴을 나타내었다. 니

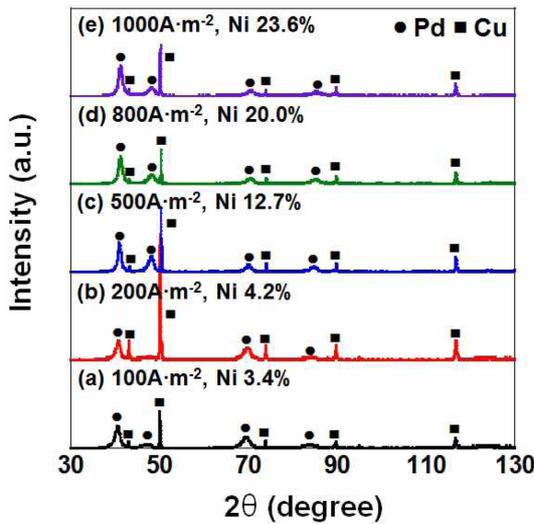


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Pd-Ni alloys deposited at various current densities.

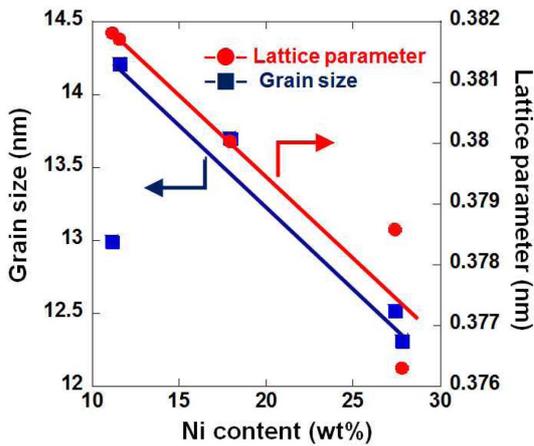


Fig. 4. Nickel content-dependence of lattice parameter and grain size for Pd-Ni alloys.

켈함량 3.4 wt% ~ 23.6 wt%의 범위를 가지는 팔라듐-니켈합금 도금층에 대해서, 모재인 동(Cu)의 회절패턴(■)외에 팔라듐만의 회절패턴(●)이 확인되었다. 팔라듐과 니켈은 동일한 면심입방(fcc) 결정구조를 가지며, 팔라듐-니켈 이원계 평형상태도로부터 전 조성범위에서 단상의 고용체를 형성하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서의 전기도금법으로 제조한 팔라듐-니켈합금에 대해서도 동일한 결과가 얻어졌다. 그림 4에 니켈함량에 따른 격자상수 및 결정립 크기 변화를 나타내었다. 전류밀도가 증가할수록, 즉 합금내의 니켈함량이 증가할수록 격자상수는 거의 직선적으로 감소하였으며, 결정립 크기 또한 작아지는 경향을 나타내었다. 순수한 팔라듐과 니켈의 격자상수는 각각 0.38908 nm, 0.35350 nm로, 팔라듐-니켈합금은 단상의 치환형 고용체를 형성하므로, 전해도금법으로 얻어진 팔라듐-니켈합금

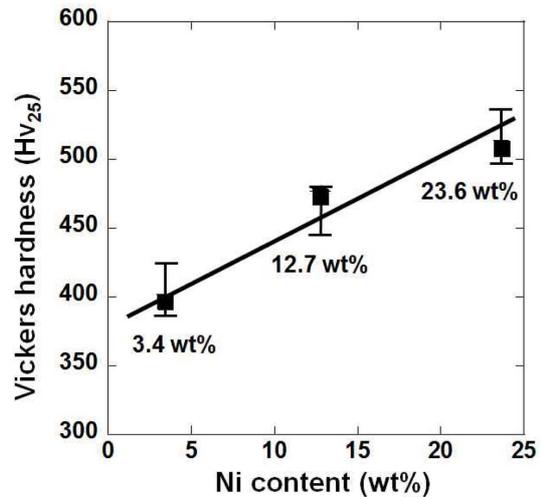


Fig. 5. Nickel content-dependence of vickers hardness of Pd-Ni alloys.

은 격자상수가 조성에 비례하는 Vegard's law에 부합하는 것을 알 수 있다. 또한, 전류밀도가 증가할수록 즉, 과전압이 증가할수록 도금층의 결정립이 미세화되는 것을 알 수 있다.

### 3.3 도금층의 물성평가

그림 5에 니켈함량에 따른 도금층 경도 변화를 나타내었다. 도금층의 경도는 전류밀도가 증가할수록, 즉 도금층 내의 니켈함량이 증가할수록 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 니켈함량 증가에 따른 경도 증가는 고용체강화 및 결정립 미세화에 의한 것으로 판단된다. 또한, 본 연구에서 얻어진 팔라듐-니켈합금 도금층의 경도(400 ~ 500 Hv)는 순수한 팔라듐 도금층의 경도(200 ~ 300 Hv)보다 높으며, 암모니아를 착화제로 사용한 팔라듐-니켈합금 도금층의 경도(400 ~ 530 Hv)와 유사한 값을 나타내는 것을 알 수 있다<sup>18,19)</sup>. 또한, 금합금 도금층의 경도(120 ~ 180 Hv)에 비해서 매우 높은 값을 나타내고 있으므로<sup>20)</sup>, 내마모성이 요구되는 전자부품용 커넥터에의 적용을 기대할 수 있다.

그림 6에 200 ~ 1000 A·m<sup>-2</sup>에서 도금한 팔라듐-니켈합금 도금층의 표면형상을 FE-SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. 모든 전류밀도 영역에서 결함이 존재하지 않으며 치밀하고 평활한 도금표면을 얻을 수 있었다. 니켈함량이 증가할수록 즉, 전류밀도가 증가할수록, 평활하며 균일한 표면조직을 얻을 수 있었으며, 특히, 500 ~ 1000A·m<sup>-2</sup>에서는 경면광택을 나타내었다. 또한, 모든 전류밀도 영역에서 도금층의 크랙은 발견되지 않았다. 그림 7에 100, 500, 1000A·m<sup>-2</sup>에서 제작한 합금도금층의 단면을 FIB를 사용하여 에칭한 후 관찰하였다. 관찰한 모

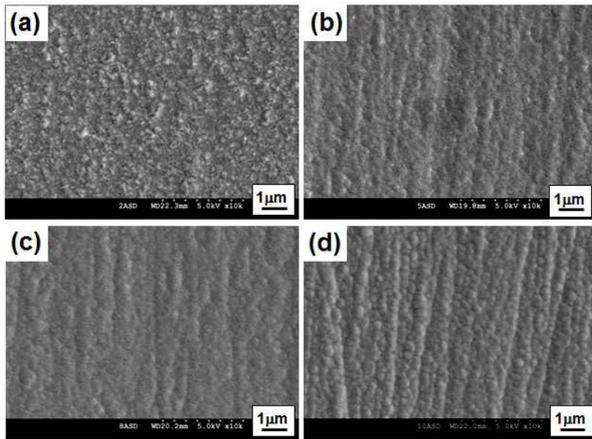


Fig. 6. SEM images of Pd-Ni alloys deposited at (a) 200 A·m<sup>-2</sup>, (b) 500 A·m<sup>-2</sup>, (c) 800 A·m<sup>-2</sup> and (d) 1000 A·m<sup>-2</sup>

든 전류밀도 범위에서 핀홀(pinhole)과 같은 결함이 발견되지 않았으며, 도금 두께 또한 균일함을 알 수 있다. 이 전류밀도 범위에서의 전류효율은 약 40~90%로 합금석출과 동시에 수소발생을 수반한다. 표면에서 발생한 수소는 도금층 내부에 머물러 pore 와 같은 결함을 형성할 수 있으나, 본 연구에서 얻어진 팔라듐-니켈합금 도금층의 경우에는 결함이 존재하지 않으며 치밀하고 균질한 단면조직이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 에틸렌디아민을 착화제로 사용하여 팔라듐-니켈 합금도금액을 제조하였으며, 얻어진 합금도금층의 물성을 평가하였다. 에틸렌디아민을 함유하는 용액에서 팔라듐의 석출전위는 비방향으로 크게 이동하여 니켈의 석출전위와 근접하였기 때문에, 넓은 전류밀도 범위에서 팔라듐-니켈 합금도금층이 형성되었다. 비교적 낮은 전류밀도 영역에서는 전류밀도가 증가함에 따라서 합금내의 니켈함유량이 증가하는 경향을 나타내었으나, 높은 전류밀도 영역에서는 확산한계에 도달하여 일정한 합금비율을 나타내었다. X선회절 패턴으로부터 팔라듐-니켈합금은 얻어진 합금조성에서 단상의 고용체로 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한, 도금층의 경도는 니켈함량이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 고용체 강화와 결정립 미세화에 의한 것으로 판단된다. 얻어진 팔라듐-니켈합금 도금층의 표면 및 단면을 관찰한 결과, 크랙과 pore 와 같은 결함이 존재하지 않았으며, 치밀하고 균질한 단면조직이 관찰되었다.

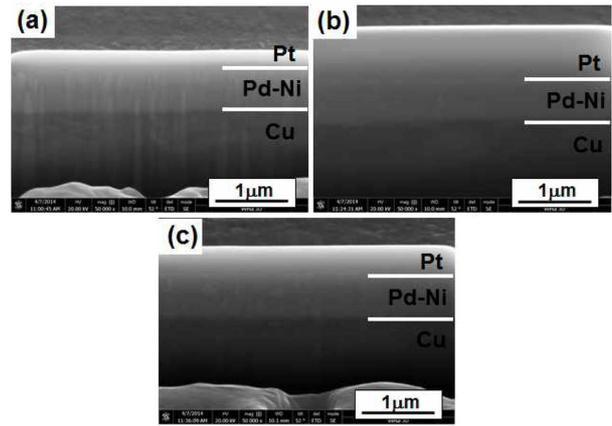


Fig. 7. SEM images of cross section of Pd-Ni alloys deposited at (a) 100 A·m<sup>-2</sup>, (b) 500 A·m<sup>-2</sup> and (c) 1000 A·m<sup>-2</sup>

#### 후 기

이 논문은 2014년 중소기업청 산학연협력 기술개발 사업과 경북대학교(KNU) 학술연구보조비 지원 사업에 의하여 연구되었음을 밝힙니다.

#### 참고문헌

1. C. S. Back, H. K. Chang, H. C. Kim, Kor. Inst. Surf. Eng., 25 (1992) 107.
2. J. G. Han, T. M. Kang, Kor. Inst. Surf. Eng., 25 (1992) 309.
3. M. Antler, IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol., CHMT-10, (1987) 420.
4. H. S. Yu, M. J. Oh, H. B. Park, J. Adv. Navig. Technol., 18(4) (2014) 381.
5. S. Umemura, K. Yasuda, T. Aoki, IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf., Technol., 14 (1991) 181.
6. J. P. Yue, F. Z. Yang, Z. Q. Tian, S. M. Zhou, Trans. Inst. Met. Fin., 64(2) (1986) 62.
7. S. Uemiya, T. Endo, R. Yoshiie, W. Katoh, T. Kojima, Mater. Trans., 48(5) (2007) 1119.
8. J. A. Abys, G. F. Breck, H. K. Straschil, I. Boguslavsky, G. Holmbom, Plat. and Surf. Fin., 86 (1998) 108.
9. Z. Ratajewicz, C. Saneluta, Plat. and Surf. Fin., 84(11) (1997) 60.
10. J. A. Abys, J. J. Maisano, I. V. Kadija, E. J. Kudrak, S. Nakahara, Plat. and Surf. Fin., 83 (1996) 43.
11. P. Wikinson, Trans. Inst. Met. Fin., 60(4) (1982) 152.
12. K. J. Whitlaw, Trans. Inst. Met. Fin., 60(4) (1982) 141.
13. A. H. Graham, M. J. Pike-Bieganski, S. W. Updegrafb, Plating, 70(11) (1983) 52

14. Y. Fukumoto, Y. Kawashima, T. Hayashi, *Plat. and Surf. Fin.*, 73(3) (1986) 62.
15. W. Zhang, M. Clauss, J. Guebey, F. Schwager, *Met. Fin.*, 107 (2009) 22.
16. S. Berger, U. Manz, F. Oberst, *Met. Fin.*, 108 (2010) 29.
17. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vols. 1 & 2, Academic Press (1963) 76.
18. J. A. Abys, H. K. Straschil, I. Kadija, E. J. Kudrak, J. Blee, *Met. Fin.*, 89 (1991) 43.
19. R. Dedoncker, J. Vanbunbeeck, *Trans. Inst. Met. Fin.*, 63 (1985) 59.
20. R. G. Baker, T. A. Palumbo, *Plating*, 58(8) (1971) 791.