

구리-니켈 다층 나노 도막 제조와 전자파 차폐 효과 평가

최 용*

단국대학교 신소재공학과

Preparation of Electroformed Copper-Nickel Multi-Nano-Layers and Characterization of Their Electromagnetic Shielding Effectiveness

Yong Choi*

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 31116, Republic of Korea

Abstract: Thin copper-nickel foil with multi-nano layers was prepared by pulse-electroforming to develop a high performance electromagnetic shielding material for electronic devices. The pulse electroforming conditions of the aqueous solution chemistry were selected based on the aqueous copper-nickel-sulfur phase diagram and an evaluation of the deposition rate using the finite element method based on the current distribution in front of a cathodic electrode. The thermodynamic stability diagram revealed that the copper-nickel multi-nano layers could be formed at $\text{pH} < 4$ and $\Delta E > 1.0 \text{ V}$ in a modified sulfide bath. The electro-formed copper-nickel multi-layer was well produced at the pulse plating conditions of $-0.2 \text{ V}_{\text{SHE}}$, -0.5 mA/cm^2 , and 25 seconds for copper layer and $-1.7 \text{ V}_{\text{SHE}}$, -50 mA/cm^2 and 80 seconds for nickel layer, which was composed of about 25 nm thick copper and about 30 nm thick nickel rich phases, respectively. The average deposition rate of the copper-nickel foil with multi-nano layers was estimated by the finite element method to be about 0.115 mm/sec, which was in good agreement with the real value of the thin multi-nano layered copper-nickel foil. The effectiveness of the electromagnetic shielding of the copper-nickel mesh with multi-nano layers was more than 30% higher than that of copper mesh in the frequency range of 8.2 and 12.5 GHz.

(Received July 3, 2020; Accepted July 22, 2020)

Keywords: copper-nickel multi-nano-layers, electroforming, electromagnetic shielding effectiveness

1. 서 론

전자기 제품의 다양화로 인하여 전자파 차폐 소재 (electromagnetic shielding (EMS) materials)가 공학적으로 주요한 관심거리가 되고 있다 [1]. 전자파 차폐 원리는 특정 구역을 금속 도체 또는 강자성체로 포장하여 전자파 전도 (electromagnetic conducting, EMC) 또는 전자파 흡수 (electromagnetic absorbing, EMA)를 통하여 외부 자기장으로부터 내부가 영향을 받지 않도록 하는 것이다. 현재 전자파 전도용으로 전자부품에 적용되는 전자파 차폐용 금속 소재는 주로 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등이 사용되고 있다. 최근 들어 전도성 구리에 자성을 갖는 니켈

이 복잡한 구조체가 전자기와 차폐 성능이 우수하여 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다 [2]. 하지만 복합구조체에서 전자파의 차폐 능력은 적층 (stacking layer)의 개수에 비례하므로 소형 전자부품의 전자파 차폐에 적용되기 위하여서는 적층의 두께가 가능한 얇은 박판이어야 하는데 이에 대한 연구는 많지 않다 [3].

금속 박판은 소성가공 (plastic deformation)이나 도금 (electroplating)으로 제조가 가능 있다. 특히 수십 마이크로미터급 초박판 (thin foil)을 경제적으로 제조하기 위하여서는 비교적 공정이 단순하고 장비가 저가인 전주 (electroforming) 공정이 소성가공보다 유리하다 [4]. 전주공정은 원통형 전극에 도금된 도막 (electro-deposit)을 박리하여 초박판을 제조하는 공정이다 [5]. 비록 전주공정이 대면적 초박판의 도막을 제조하는 경제적인 방법이기기는 하지만 구리-니켈 도막과 같이 다원계 도막을 균일한 조성으로 제조하기 위하여서는 안정된 용액 개발과 전주 조건이 선행되어 개발되어

- 최용: 교수

*Corresponding Author: Yong Choi

[Tel: +82-41-550-3537, E-mail: yochoi@dankook.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

야 한다. 현재 구리-니켈 도금액은 설펜산, 황산 및 염산계와 이들의 복합 용액에 대하여 연구되고 있다 [6,7]. 설펜산은 단가가 비싸고 염산계는 도막의 표면에 높은 응력을 발생시킨다. 따라서 양산화를 위하여서는 가격이 비교적 저렴하고 현장에서 다루기 쉬운 황산계 용액이 유리하지만 이에 대한 체계적인 연구는 많지 않다 [8].

전주 공정으로 제조되는 도막의 생성과 성장의 체계적 연구는 용액에서의 상의 안정도(phase stability)에 대한 열역학적(thermodynamical) 고찰과 성장 속도에 대한 속도론적(kinetics) 고찰이 필요하다. 수용액상의 상의 안정도는 Pourvaix가 상온 1기압의 1원계 금속에 대하여 많은 연구가 되어 왔으나 다원계 금속에 대한 상의 안정성 연구는 많지 않다. 다원계 금속의 수용액 중의 상의 안정성은 습식 야금(hydrometallurgy)과 추출 야금(extractive metallurgy) 분야에서 1기압의 상온 저농도 금속에 야금학적 연구가 진행되고 있는 현실이다 [9]. 이를 고농도 비교적 높은 수용액의 온도구역에서 수행되는 도금 공정과 같이 금속 도막 제조에 적용한 연구는 거의 없다. 특히 구리 이온과 니켈 이온이 함께 있는 금속 이온의 수용액에서 구리-니켈 복합 도막이 제조하기 위하여서는 합금 도금(alloy plating)이 아니라 각각 다른 전위에서 환원시켜서 복합 도금(composites plating)이 되어야 한다. 이와 같은 복합 도금 조건을 확인하기 위하여서는 열역학적 상의 안정도를 필히 평가할 필요가 있다. 또한 균질한 두께의 대면적 도막을 도금 공정으로 제조하기 위하여서는 도막의 두께 성장은 전기적 포텐셜의 분포에 크게 의존하는데 이에 대한 연구도 많지 않은 실정이다 [10].

따라서 본 연구의 목적은 (1) 황산계 용액에서 구리-니켈 합금 도막을 생성하기 수 있는 전기화학적 조건을 열역학적으로 고찰하고, (2) 도막 생성 속도를 유한 요소법(finite element method, FEM)으로 해석하여 적정 전주 조건(optimum electroforming conditions)을 선정하며 (3) 나노미터 급 두께의 구리-니켈 도막이 적층된 구조의 마이크로미터 급 초박판을 전주로 제조하고 (4) 제조된 소재의 전자기적 특성을 평가하는데 있다. 이를 통하여 전자파 차폐용 대면적 수십마이크로 미터 균일 두께의 구리-니켈 다층 나노 복합 초박판 도막을 양산하는데 기여하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 수용액 상의 열역학적 안정성과 도막 성장속도 평가

고농도 구리 이온과 고농도 니켈 이온이 함께 있는 황산

Table 1. Aqueous reaction and standard Gibb's free energy for the calculation of phase stability of Cu-Ni-S-H₂O system

Species	H ₂ O	e ⁻	H ⁺	Cu/Ni/S	G° [cal/mole]
Cu ²⁺	0	-2	0	1	15,530
Cu ⁺	0	-1	0	1	12,000
Cu ₂ O	1	-2	-2	2	-34,980
CuO	1	-2	-2	1	-30,400
HCuO ²⁻	2	-2	-3	1	-61,420
CuO ₂ ²⁻	2	-2	-4	1	-43,500
Cu(OH) ₂	2	-2	-2	1	-28,610
Cu	0	0	0	1	0
NiO	1	-2	-2	1	-51,610
Ni ₃ O ₄	4	-8	-8	3	-170,150
Ni ₂ O ₃	3	-6	-6	2	-112,270
NiO ₂	2	-4	-4	1	-51,420
Ni ₂ ⁺	0	-2	0	1	-11,530
HNiO ₂ ⁻	2	-2	-3	1	-83,465
Ni(OH) ₂	2	-2	-2	1	-108,300
Ni	0	0	0	1	0
H ₂ S	0	2	2	1	-6,540
HSO ₄ ⁻	4	-6	-7	1	-179,940
S ₂ O ₈ ²⁻	8	-14	-16	2	-262,000
SO ₄ ²⁻	4	-6	-8	1	-177,340
HS ₂ O ₃ ³⁻	3	-4	-5	2	-129,500
S ₂ O ₃ ²⁻	3	-4	-6	2	-127,200
HS ⁻	0	2	1	1	3,010
S ₂ ⁻	0	2	0	1	21,958
S	0	0	0	1	0
CuS	0	0	0	2	-13,530
Cu ₂ S	0	0	0	3	-20,607
CuSO ₄	4	0	-8	2	-158,269
NiS	0	0	0	2	-20,369
Ni ₂ S	0	0	0	3	-29,834
Ni ₃ S ₂	0	0	0	5	-50,300
NiSO ₄	4	0	-8	2	-182,202

기 수용액에서 복합 도금 조건을 선정하기 위하여서는 구리-니켈-황-물의 열역학적 상의 안정도를 수치해석으로 전산처리하여 평가하였다. 평가를 위한 입력자료는 수용액 중의 존재가 가능한 32개의 상을 검토하였다. 표 1은 수용액의 상태도를 얻기 위하여 사용된 상의 열역학적 자료이다.

도막의 두께 성장 속도는 전극 전위 분포와 크게 관련 있으며 정전류 도금에서 전극 전위는 용액의 저항과 전류 파형에 의존한다. 본 연구에서는 구리-니켈 복합 도막을 제조하기 위하여 펄스 전압을 적용하였다. 도막의 성장은 단층 성장 모델(mono-layer growth model)을 적용하였다.

Table 2. Electrode reaction and governing equations for modelling electrodeposition rate

Definition	Description	
Electrode reaction	anode reaction	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
	cathodic reaction	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe(s)}$ $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$
Electrolyte current density vector [A/m ²]	solution	$i_l = -\sigma \nabla \phi_l$ $\nabla \cdot i_l = 0$ • i_l : Electrolyte current density vector[A/m ²] • σ : Electrolyte conductivity [S/m] • ϕ_l : Electrolyte potential [V]
Cathode Tafel equation	electrode	$i_{loc,O} = -i_{0,O} 10^{-\eta_{O}/A_c}$ $i_{loc,H} = -i_{0,H} 10^{-\eta_{H}/A_c}$ • i_{loc} : Exchange current density [A/m ²] • A_c : Tafel slope [V]
Overpotential [V _{SHE}]	electrode	$\eta = E_{electrode} - E_{eq}$ • η : Overpotential[V]
Butler-Volmer equation	solution	$i_{loc,Fe} = i_{0,Fe} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{Fe}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_{Fe}}{RT}\right) \right)$ $i_{loc,Ni} = i_{0,Ni} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta_{Ni}}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta_{Ni}}{RT}\right) \right)$
Deposition rate [um/sec]	electrode	$v_c = \frac{i_{loc} M}{nF \rho}$ • M: Average molar mass [kg/mole] • ρ : Density of metal atom [kg/m ³]

펄스 도금 조건에서 도막이 성장 속도를 유한 요소법 (COMSOL v.5.3a, USA)으로 평가하였다. 표 2와 표 3은 모델링에 적용된 전극 반응과 지배방정식 및 유한 요소 해석을 위한 입력 자료이다.

2.2. 시편 준비

도금액의 조성은 CuSO₄ (Samchun, >99.0%, Korea), NiSO₄ (Samchun, >98.5%, Korea), Na₃C₆H₅O₇ (Sigma Aldrich, >99.0%, USA), H₂SO₄ 과 NH₄OH이다. 도금 조건은 수용액 중의 상의 안정도를 근거로 50 °C, 펄스 도금(Jisan, Korea)을 수행하였다. 펄스 전위 조건은 상의 안정도와 도막의 성장 속도 평가 결과를 근거로 구리와 니켈 적층의 펄스 도금 조건을 각각 -0.2 V_{SHE}, -0.5 mA/cm², 25 sec와 -1.7 V_{SHE}, -50 mA/cm², 80 sec로 선정하고 전체 도금 시간은 600 sec로 하였다. 양극과 음극은 각각 316

Table 3. Input data for the finite element analysis of electrodeposition rate

Description	Value	
Density [kg/m ³]	copper	8960
	nickel	8908
Molar mass [kg/mole]	copper	0.04555
	nickel	0.04768
Exchange current density [10 ⁻³ xA/cm ²]	copper	6.5
	nickel	1.1
Equilibrium potential [V _{SHE}]	copper	-0.6
	nickel	-0.6
Electrolyte conductivity [S/m]	solution	80
Average cathode current density [A/dm ²]	electrode	-10
Temperature [K]	solution	323
Time [s]	solution	600

스테인리스 밀러 강판과 티타늄망(mesh)을 사용하였다. 박리된 도막의 두께는 고효율전자현미경(field emission electron microscope, SIGMA 500, Carl Zeiss, Germany)으로 관찰하여 평가하였다.

2.3. 미세조직관찰, 화학조성 및 전자파 차폐효율 평가

구리-니켈 나노층이 적층된 복합 도막의 미세조직은 투과전자현미경(transmission electron microscope, Jeol, JTM 2010-F, Japan)으로 관찰하였다. 투과전자현미경의 시편은 이온빔 방법(focused ion beam, FIB, JIB-4000, Japan)으로 수행되었다. 적층된 복합 도막의 화학조성은 에너지분광분석기(energy dispersive spectroscope, EDS, Oxford, UK)를 사용하여 분석하였다. 전자파 차폐효율은 관상 시편을 고려하여 ASTM D-493을 근거로 네트워크 분석기(network analyzer, Keysight, N5222B, USA)를 사용하여 s-변수를 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu-Ni-S-H₂O계의 상의 안정도와 도막 성장속도 평가

그림 1은 25 °C의 Cu-Ni-S-H₂O 계의 수용액 중의 상의 안정도이다. 그림 2에서와 같이 구리-니켈은 황산기 용액(sulfate bath)에서 복합 도금 또는 합금 도금이 열역학적으로 가능하다. 특히 pH<4의 구역에서 구리 이온과 니켈 이온의 환원 전위의 차이가 약 1.0 V 이상으로 뚜렷이 존재한다. 이는 황산기 수용액에서 pH<4 이하, 펄스 전위에 의

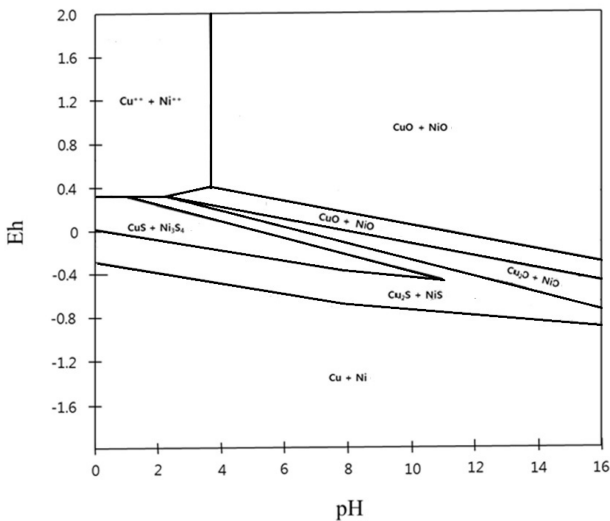


Fig. 1. Eh-pH diagram of Cu-Ni-S-H₂O system at 50 °C

하여 구리와 니켈의 복합 도금이 가능함을 보여준다. 이를 근거로 본 연구에서는 복합 도금 조건을 -0.2V_{SHE}와 -1.7 V_{SHE}로 선정하여 구리-니켈 복합 도막을 제조하였다.

구리-니켈 복합도막의 적층의 두께는 각각의 도막의 성장 속도를 제어하여 제조할 수 있다. 그림 2는 황화물 도금액에서 펄스 도금에 따른 도막의 평균 성장 속도를 표 2의 성장 모델을 근거로 표 3의 입력 자료를 통하여 유한 요소법으로 평가한 결과이다. 그림 2에서와 같이 펄스 전위에서 성장된 도막은 전체적으로 균질한 성장 속도를 유지한다. 표 3에 주어진 조건과 Butter-Volmer식을 근거로

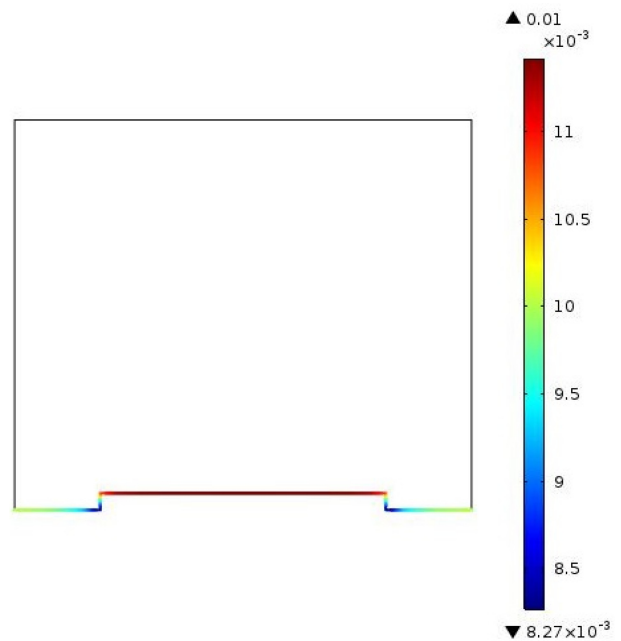


Fig. 2. Average deposition rate of pulse plated Cu-Ni layer in sulfate bath at 50 °C [mm/sec]

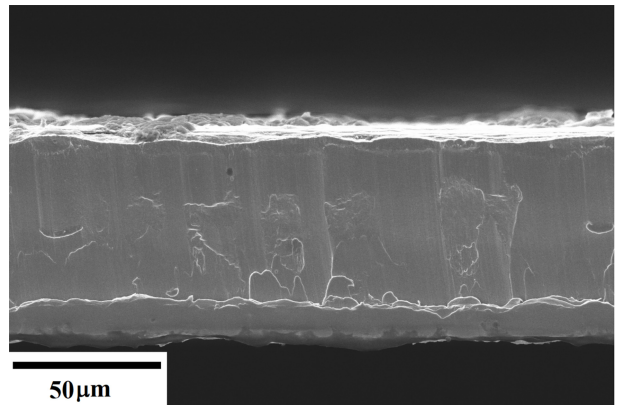


Fig. 3. Cross sectional view of the pulse plated Cu-Ni layer observed by FE-SEM

전위 분포에 따른 전류 밀도의 흐름으로 도막의 평균 성장 속도는 약 0.115 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 로 평가되었다. 이를 근거로 구리와 니켈 적층의 펄스 전류 조건은 각각 $-0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 와 $-50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 선정하고 전체 도금 시간을 600 sec로 선정하였다. 도막 성장 모델을 타당성을 확인하기 위하여 제조된 도막의 단면을 측정하였다. 그림 3은 고효율 주사전자현미경으로 관찰한 도막의 두께이다. 그림 4에서와 같이 600 sec 펄스 도금된 도막의 두께는 약 69 μm 이며 평균 도막의 성장 속도는 약 0.115 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 에 해당된다. 이는 앞선 유한 요소해석에 의한 성장 속도 예측 모델의 결과와 잘 일치하였다.

3.3. 미세조직관찰, 화학조성 및 전자파전도성 평가

비록 구리-니켈 도막의 전체 두께가 약 69 μm 이지만 복합도금층의 구리와 니켈의 적층의 두께(stacking layer thickness)를 확인하고자 단면을 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)과 에너지분산 분광기(energy dispersive spectroscopy, EDX)로써 분석하였다. 그림 4는 구리-니켈 도막의 단면을 TEM과 EDX로 분석한 결과이다. 그림 4에서와 같이 구리와 니켈은 각각 약 25 nm 와 30 nm 두께로 적층되어 있음을 보여준다. 이는 50 $^{\circ}\text{C}$, 황산기 수용액에서 펄스 도금으로 구리-니켈 나노 복합 도금층이 잘 형성됨을 보여준다.

이와 같은 나노미터 두께의 구리-니켈이 적층된 복합 도막의 전자기 차폐 성능을 분석하기 전자기파 차폐 효율(electromagnetic shielding effectiveness)을 평가하였다. 그림 5는 네트웍 분석기로 평가한 두께 약 69 μm 의 구리 도막과 구리-니켈 나노 복합 도막의 전자기파 차폐 효율이다. 그림 6에서와 같이 구리-니켈 나노 복합 도막의 전자기파 차폐 효율은 8.2-12.5 GHz 구간에서 35 dB 인 반면에 유사한 두께의 구리 도막은 동일 조건에서 약 15 dB이다. 이는 구리-니켈 나노 복합 도막의 전자기파 차폐 효율이 구리 도막에 비하여 약 30% 이상 효과적임을 의미한다. 이와 같은 전자기파 차폐 효율의 증가는 전도성의 구리와 자성의 니켈의 복합작용에 의하여 전자기파 차폐 효율이 증가한 것으로 사료된다.

4. 결 론

황산기 용액에서 고효율 전자기파 차폐용 구리-니켈 나노 다층 복합 도막을 제조하기 위하여 Cu-Ni-S-수용액의 열역학적 상의 안정도를 작도하고, 도막의 단층 성장 모델을 이용한 성장 속도를 유한 요소법으로 평가하여 제조 조

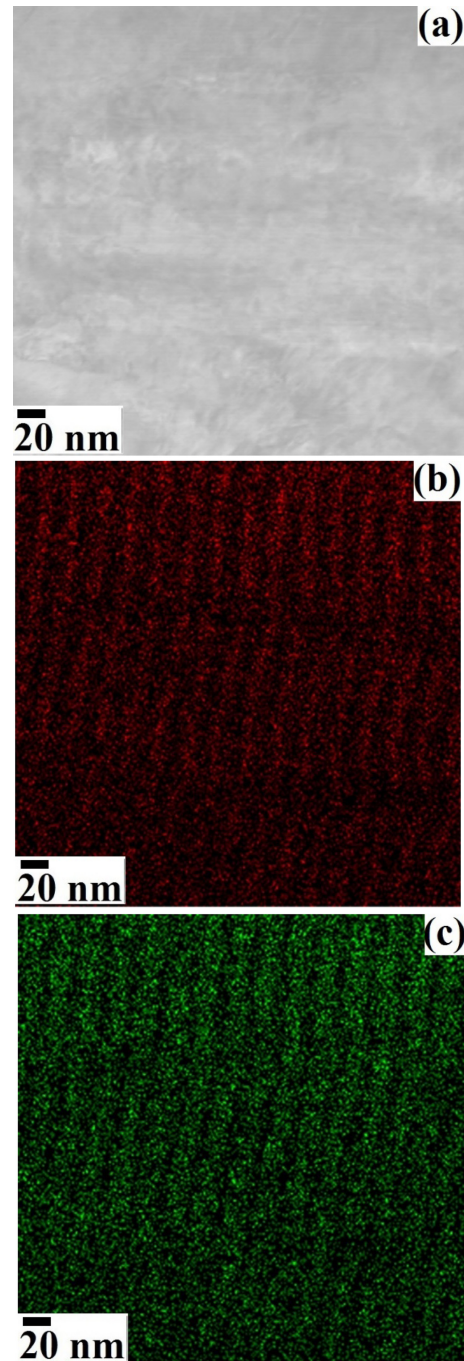


Fig. 4. Typical TEM images and EDX mapping of copper-nickel multi-nano-layered film prepared by pulse electro-forming (a) TEM image (b) copper (c) nickel

건을 선택한 후, 구리-니켈 나노 복합 다층 도막을 제조하고 금상학적 평가를 하여 다음을 얻었다.

1. 황산기 용액에서 구리-니켈의 복합도금 또는 합금 도금이 열역학적으로 가능하다. pH는 4 이하, 환원전위 차이가 1.0 V 이상인 펄스 전위에 의하여 구리-니켈 다층 복합

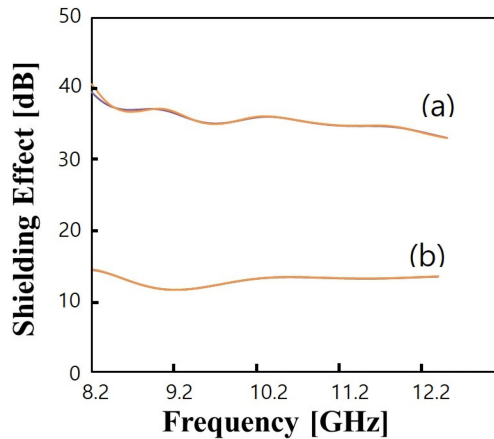


Fig. 5. Electromagnetic shielding effectiveness with frequency : (a) Cu-Ni multi-nano-layered mesh (b) copper mesh

도금이 가능하다.

2. pH=1.0, 50 °C의 황산기 수용액에서 $-0.2 V_{SHE}$, $-0.5 mA/cm^2$, 25 sec 와 $-1.7 V_{SHE}$, $-50 mA/cm^2$, 80 sec 조건으로 제조된 구리-니켈 나노 다층 복합 도막은 두께가 각각 약 25 nm와 약 30 nm인 구리와 니켈이 적층된 전체 두께 약 69 μm 인 도막이다. 단층 성장 모델을 근거로 평균 구리-니켈 도막의 평균 성장속도는 약 0.115 $\mu m/sec$ 이며 이는 실측치와 잘 일치하였다.

3. 8.2-12.5 GHz 구간에서 구리-니켈 나노 다층 복합 도막과 구리 도막의 전자파 차폐 효율은 각각 약 35 dB와 약 15 dB이다. 이는 구리-니켈 나노 복합 도막의 전자파 차폐 효율이 구리 도막에 비하여 약 30% 이상 효과적이다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 단국대학교 연구 자금 지원(the research fund of Dankook University in 2019)으로 수행되어 이에 감사드립니다. 실험에 도움을 준 재료연구소 김만박사와 이주열 박사께 감사드립니다.

참고문헌

1. J. A. McGeough, M. C. Leu, K. P. Rajurkar, A. K. M. De Silva, and Q. Liu, *CIRP Ann.-Manuf. Techn.* **50**, 499 (2001).
2. Y. Choi and N. I. Baik, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 01BE14 (2011).
3. Y. Choi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 607 (2013).
4. M. Kim, J.-Y. Lee, S.-C. Kwon, D. Kim, I.-G. Kim, and Y. Choi, *Physica B* **385**, 914 (2006).
5. M. Y. Jung, C. S. Nam, B.-S. Lee, and Y. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **58**, 1 (2020).
6. P. A. Brook, *Corros. Sci.* **12**, 297 (1972).
7. K. Osseo-Asare and K. K. Mishra, *J. Electron. Mater.* **25**, 1599 (1996).
8. R. M. Lamya and L. Lorenzen, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* **109**, 755 (2009).
9. M. W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed.*, p.118, American Chemical Society, Washington, D. C. (1998).
10. J.-K. Chang, S.-H. Hsu, I.-W. Sun, and W.-T. Tsai, *J. Phys. Chem. C* **112**, 1371 (2008).