

초음파를 이용한 전처리가 알루미늄의 전기화학적 에칭 및 정전용량에 미치는 효과

정인수·탁용석[†]·박강용¹·김현기¹·김성수¹

인하대학교 화학공학과, ¹삼영전자공업(주)
(2010년 12월 31일 접수, 2011년 2월8일 수정, 2011년 2월 9일 채택)

Effect of Ultrasound During Pretreatment on the Electrochemical Etching of Aluminum and Its Capacitance

Insoo Jung, Yongsug Tak[†], Kangyong Park¹, Hyungi Kim¹, and Sungsoo Kim¹

Department of Chemical Engineering, Inha University

¹Samyoung Electronics Company

(Received December 31, 2010; Revised February 8, 2011; Accepted February 9, 2011)

Aluminum was electrochemically etched in acid solution and the surface area was magnified by the formation of etch pits. Etched aluminum was covered with a compact and dense dielectric oxide film by anodization and applied to the aluminum electrolytic capacitor electrode. Capacitance of aluminum electrolytic capacitor is closely related with surface area, which depends on size and number of etch pits. Size of etch pits need to be controlled because inside of the pits can be buried by the formation of dielectric oxide film. In this work, the effect of ultrasound pretreatment on the aluminum etch pit formation and capacitance were investigated. Additionally, the relationship between the second etching effect on pit size and capacitance was studied.

Keywords : Aluminum, electrochemical etching, ultrasound, anodization

1. 서 론

알루미늄 전해커패시터의 전극은 고순도의 금속 알루미늄을 전기화학적으로 에칭하여 표면적을 극대화 시킨 후, 표면위에 유전체로서 알루미늄 산화막을 형성시켜 제조되고 있다.¹⁾ 알루미늄 전해커패시터의 정전용량(C)은 $C = \frac{\epsilon A}{d}$ 로서 전극의 표면적에 직접적인 영향을 받으며 넓은 표면적은 염산, NaCl 등의 염화물 수용액을 이용한 전기화학적 에칭을 통해 얻을 수 있다.²⁾

금속 알루미늄은 자연상태에서 표면 위에 치밀한 보호산화막을 형성하고 있으며 전기화학적 에칭 초기에 보호산화막이 국부적으로 파괴되며 에칭이 진행된다. 보호산화막이 파괴된 곳에서 식(1)의 반응에 따라 알루미늄금속이 용출되며 핏트형태의 부식이 진행된다. 에칭초기 보호산화막의 파괴는 보호산화막의 결함부분에서 주로 발생되며 에칭 전 금속 알루미늄의 전처리 과정을 통해 보호산화막에 의도적으로 결함부분을 형성시킬 수 있고 이를 이용하여 부식 개시점을 조절할 수 있다.^{3),4)}



또한, 에칭 후에 실시하는 유전체 산화피막을 입히는 양극산화과정에서 산화전압에 따라 생성된 양극산화피막의 두께가 증가하므로 산화전압을 고려하여 에칭의 형상을 제어하는 것이 요구된다.⁵⁾ 에치핏트 구조의 크기가 작을 경우에는 산화피막에 의해 구조가 매몰되어 커패시터의 용량에 기여하지 못하게 된다.

초음파를 물질에 인가할 경우 물질의 표면에 공동화기포가 형성되고 형성된 공동화기포가 파괴되며 순간적으로 고온고압의 분위기가 국부적으로 형성되어 반응활성점이 되는 것으로 알려져 있다.^{6),7)} 이는 알루미늄의 표면에 존재하는 산화피막을 국부적으로 파괴가 일어나게 하는 것으로 추측되며 이와 함께 물질전달의 저항이 되는 계면에서의 확산층 두께를 감소시킴으로서 식(1)의 에치핏트의 내부에 존재하는 부식 생성물 $AlCl_3$ 의 확산을 증가시켜 $AlCl_3$ 침전에 따른 핏트의 성장이 멈추는 것을 억제할 수 있게 된다.^{8),9)} 초음파가 가지고 있는 산화피막 파괴 및 확산 효과는 알루미늄의 에칭과정에서 표면의 조도를 증가시킴으로서 표면적이 증가하고 결과적으로 알루미늄의 정전용량의 향상을 가져오게 된다.

[†] Corresponding author: ystak@inha.ac.kr

본 연구에서는 알루미늄의 전기화학적 에칭을 하기 전의 전처리과정에서 초음파를 추가적으로 인가하여 표면산화막에 결함부를 형성시킴으로서 에칭과정에서 생성되는 핏트의 수와 크기 등의 변화가 정전용량에 미치는 영향을 조사하였다.^{10),11)} 이와 함께 에치핏트의 크기를 균일하게 변화시킬 수 있는 2차 에칭이 정전용량에 미치는 영향과 최적의 조건을 함께 조사하였다.

2. 실험

본 실험에는 시편으로 130 μm 두께의 고순도($\geq 99.9\%$) 알루미늄박(Toyo, 일본)을 사용하였다. 전처리는 1 M HCl을 이용하여 28 kHz, 68 kHz의 주파수를 인가하며 상온에서 1분간 진행하였으며, 초음파는 알루미늄박의 밀면, 후면, 정면의 3방향에서 각각 인가하였다. 전처리된 시료는 초순수로 충분히 세척한 뒤 공기와의 접촉을 최대한 차단하기 위하여 즉시 에칭을 진행하였다. 에칭은 HCl과 H₂SO₄의 4:1 혼산용액에서 200 mA/cm²으로 100초간 진행하였으며 물로 세척한 후 90 °C 1 M의 HNO₃으로 처리하였다. 질산 처리 후 알루미늄의 표면에 형성된 에칭 잔류물들은 산화피막을 형성하는 양극산화과정에서 피막의 생성을 방해하고 피막의 내구성을 크게 감소시키므로 초순수를 이용하여 충분히 세척하였다. 그리고 양극산화를 하기 전에 끓는 물에서 전극의 표면을 수화를 시킨 후 에칭알루미늄박을 아디핀산 암모늄용액을 이용하여 85 °C에서 양극산화시켜 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 LCR미터(ANDO, TypeAG-4303)를 이용하여 정전용량을 측정하고 시료의 이미지와 표면은 SEM(FE-SEM, Hitachi, S-4300)과 이미지 분석 소프트웨어(Image-pro-plus)를 이용하여 분석하였다. 전압과 전류의 변화는 Potentiostat/Galvanostat 273A를 이용하여 제어하였으며, 빠른 속도의 전위변화는 Digital Oscilloscope(Tektronix DPO3032)를 이용하여 측정하였다. 에칭과 양극산화의 모든 과정은 한쪽면만 노출시켜 작업전극으로 사용하였으며, 상대전극으로 백금, 기준전극으로 Ag/AgCl/saturated KCl을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 초음파 전처리가 핏트형성 및 성장에 미치는 영향

전처리시 인가하는 초음파의 구체적인 영향을 알아보기 위해 45 °C의 1 M HCl을 이용한 전처리과정에서 28 kHz, 68 kHz의 초음파를 인가한 뒤 25초간(5C/cm²) 에칭하여 그 결과를 비교하였다.¹²⁾ Fig. 1은 에칭 시 초기전압변화를 측정한 결과로서 알루미늄 표면에 존재하는 산화피막의 변화 모습을 반영하고 있다. 초기 전압의 순간적인 상승은 용저항(ohmic drop)에 기인하는 것으로 일정한 전류(I_{applied})

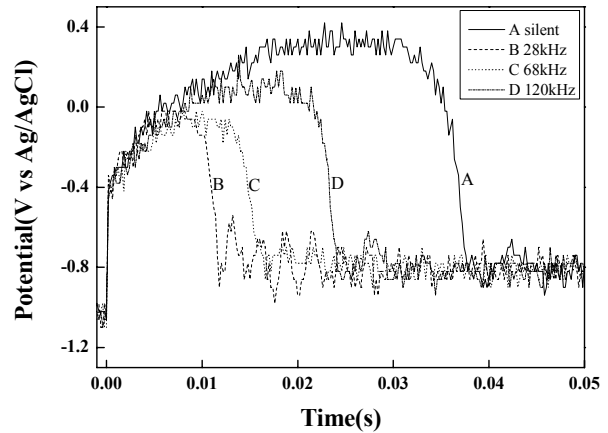


Fig. 1. Initial potential transients for different conditions of pretreatment. Ultrasound is applied from the front of the electrode.

를 인가하는 조건에서 $\Delta V = I_{\text{applied}}R$ 이므로 초음파 인가여부 및 주파수와 관계없이 동일한 전압상승을 보이고 있다. 그 후 전압이 일정속도로 상승하면서 최대치에 이르기까지 전압이 증가하는 영역은 에칭과정에서 나타나는 짧은 기간 동안의 산화피막, 즉 에치필름의 형성에 의한 것으로 판단된다.¹⁾ 초음파를 인가하지 않은 경우에 비하여 초음파를 인가시에 최대 전압의 크기와 최대 전압에 도달하는 시간이 감소하는 것은 에치필름의 형성이 억제되면서 나타나는 결과이다. 일정 속도의 전압 상승한 후에 나타나는 전압의 급격한 감소는 염소이온에 의하여 산화피막이 파괴되어 알루미늄이 용출되면서 에치핏트가 형성되기 때문이며,^{13),14)} Fig. 1은 초음파의 주파수가 낮을수록 에치핏트 형성이 잘 이루어지고 있음을 나타내고 있다.

Fig. 2는 전처리시 인가하는 초음파의 주파수와 핏트 형성 및 성장과의 직접적인 관계를 확인하기 위해 5 C/cm² (25sec)으로 에칭한 각 시료를 1분간 전해연마하여 얻은 SEM사진이다. 1분간 진행한 전해연마 과정에서 표면의 일정두께(16~20 μm)가 제거되어 초기 핏트의 밀도와 크기를 포함하는 형상을 보이고 있지 않지만 초음파인가 시 형성된 핏트의 성장이 지속적으로 계속되고 있는 지를 나타내고 있다. Fig. 3은 전처리 시 초음파를 후면에서 인가한 후 에칭하여 얻은 시편을 전해연마한 표면 사진으로 표면에서 일정 깊이(16~20 μm)에 있는 핏트 크기와 분포를 나타내고 있다. Fig. 4는 이미지 분석기로 분석한 결과로서 Fig. 4(a)는 초음파를 인가하지 않을 때 작은 크기를 가진 핏트의 밀도가 높지만 초음파를 인가시에는 핏트의 밀도가 감소하면서 평균크기가 증가함을 알 수 있다. 핏트의 크기는 핏트 형상을 정사각형을 가정하고 나타낸 한 변의 길이이다. 그리고 주파수에 따른 영향은 크지 않지만 28 kHz가 68 kHz와 비교하여 평균 크기 분포는 동일하지만 밀도가 미세하게 증가함을 알 수 있다. 핏트가 차지하는 면적(크기분포 \times 밀도)을 나타

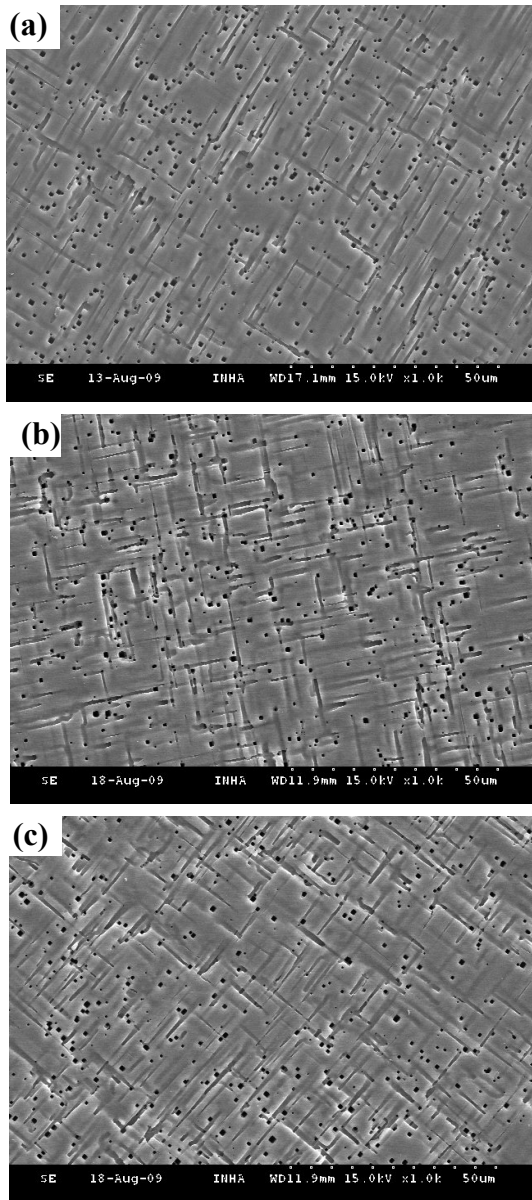


Fig. 2. Top view SEM images showing Al etch pits for different pretreatment conditions. (etching time: 25sec) (a) silent, (b) 28 kHz, (c) 68 kHz. Ultrasound is applied from the front of the electrode.

내는 Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 핏트 크기분포와 밀도 측정 결과가 일치하는 것을 보여주고 있다. Fig. 5(a)는 100초 ($20C/cm^2$) 동안 1차 에칭, 1 M의 질산용액에서 2차 에칭한 뒤에 양극산화한 후 정전용량을 측정한 결과로서 표면적이 가장 큰 초음파를 인가하지 않는 조건에서 오히려 정전용량이 가장 적은 결과를 보여주고 있다. 이는 정전용량 ($C = \frac{\epsilon A}{d}$)이 표면적에 비례하지만 양극산화과정에서 형성되는 산화막두께가 1.4 nm/V이므로 작은 크기의 핏트는 양극산화 후 매몰되어 정전용량에 기여하지 못하기 때문이

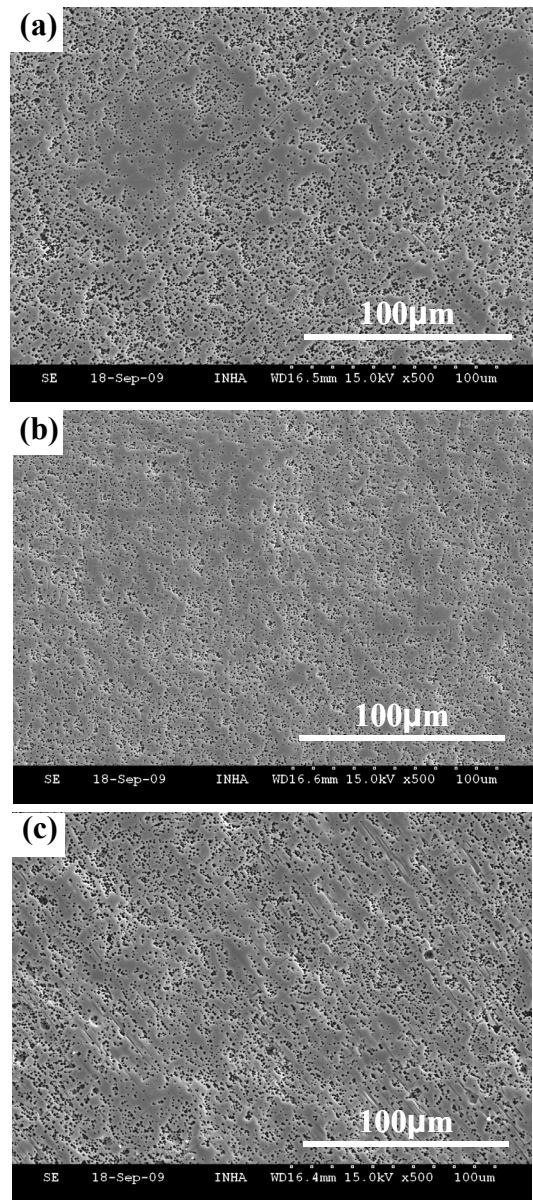


Fig. 3. Top view SEM images showing Al etch pits for different pretreatment conditions. (etching time: 100sec) (a) silent, (b) 28 kHz, (c) 68 kHz. Ultrasound is applied from the front of the electrode.

다.¹⁵⁾⁻¹⁷⁾

초음파 인가방향에 따른 영향을 확인하기 위해 정면에서 초음파를 인가하여 전처리를 진행한 후 핏트 크기 분포에 대하여 이미지 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 초음파 인가 방향을 제외한 실험조건은 Fig. 4와 동일하였으며 28 kHz 인가 시 핏트 크기가 증가하였지만 68 kHz에서는 최대 분포를 갖는 크기의 증가는 없었지만 평균크기가 0.8 µm 이상되는 핏트의 크기도 크게 증가하였다. Fig. 5(b)의 정전용량 측정결과는 초음파를 인가하지 않은 시편이 가장 작았으며 앞에서 논의한 바와 같이 작은 크기의 핏트가 정전용량

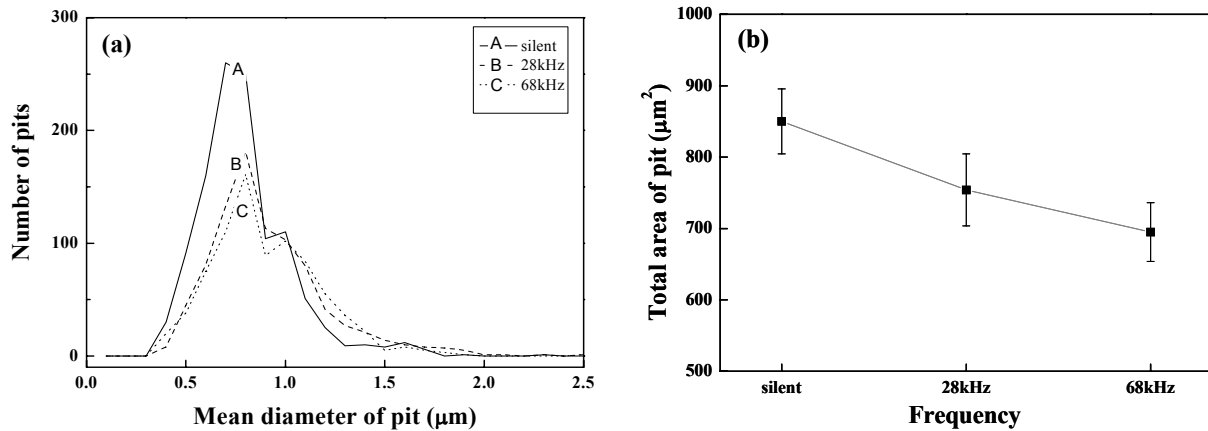


Fig. 4. Analysis of SEM images for different pretreatment conditions. Ultrasound is applied from the front of the electrode. (a) size distribution of etch pits, (b) total area of etch pits.

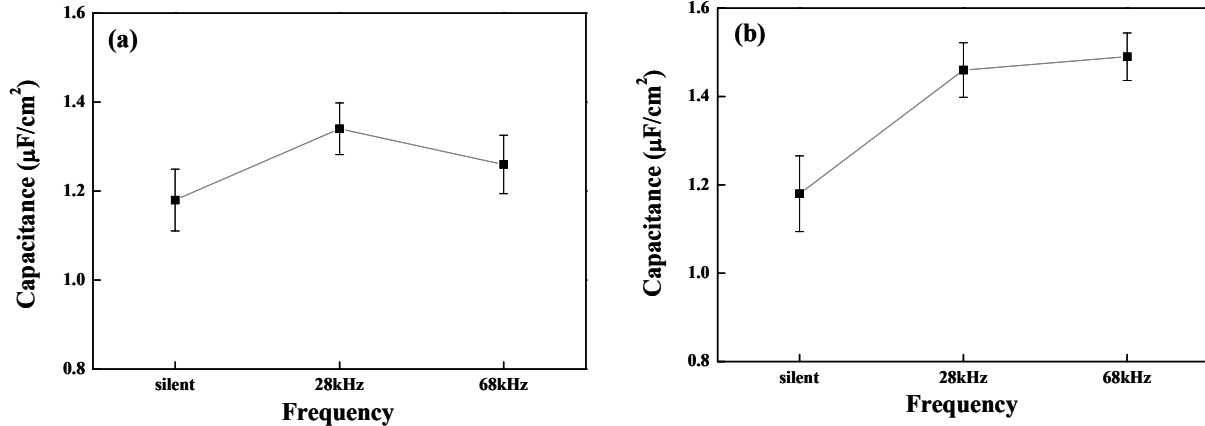


Fig. 5. Capacitance for different pretreatment conditions. (a) Ultrasound is applied from the back of the electrode, (b) Ultrasound is applied from the front of the electrode.

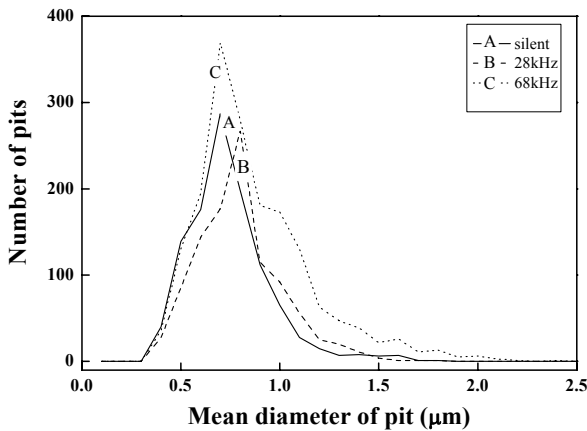


Fig. 6. Size distribution of etch pits formed when ultrasound is applied from the front of the electrode.

향상에 기여하는 효과는 거의 나타나지 않았다. 68 kHz의 경우에는 평균크기가 0.8 μm 이상되는 핏트의 밀도 증가가

용량향상에 기여하는 것으로 추측된다.

그러나 초음파 인가방향에 따른 효과는 용액속에 들어 있는 시편의 표면에 미치는 직접적인 영향을 측정 한 후에 정량적인 조사가 가능할 것으로 판단된다.

3.2 질산을 이용한 2차 에칭

28 kHz 초음파 전처리 후 1차 에칭을 거치고 90 °C 1 M의 질산을 이용한 5분간의 2차 에칭 후 측정 한 정전용량은 80 μF/cm²이지만 100 V로 양극산화 시에는 1.3 μF/cm²로, 485 V의 고전압으로 양극산화 시에는 0.3 μF/cm²으로 급격하게 감소하였다. 고전압으로 양극산화 시 산화막의 두께가 증가하는 원인은 금속알루미늄과 산소가 결합하여 Al₂O₃로 변화하기 때문으로 100 V에서는 140 nm, 485 V에서는 679 nm에 이르게 된다. 따라서 핏트의 3차원 구조를 고려할 때 핏트의 폭이 충분히 크지 않을 경우에는 양극산화과정에서 매립되게 되어 정전용량의 향상을 가져올 수

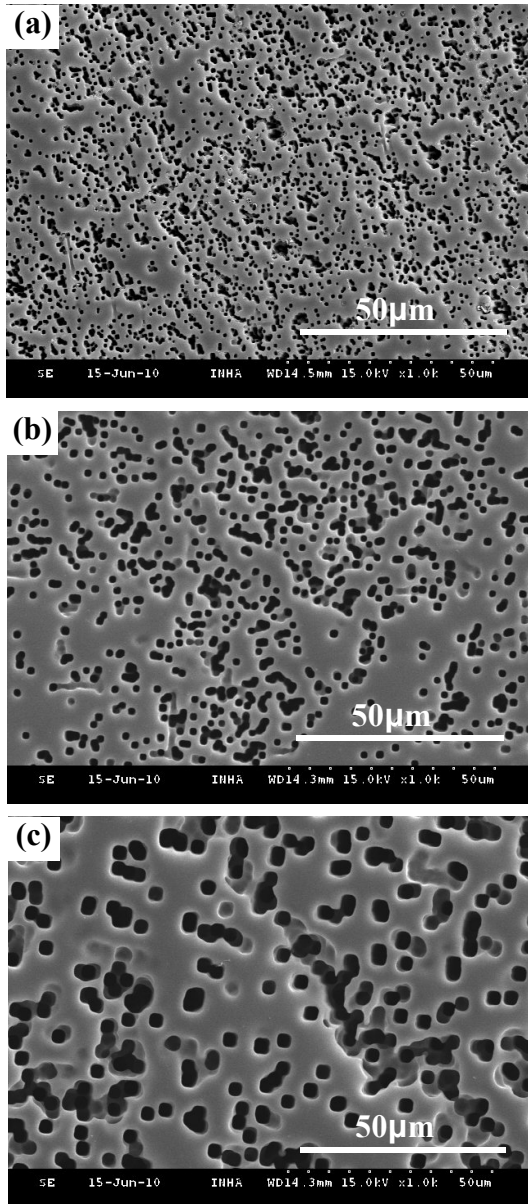


Fig. 7. Top view SEM images showing Al etch pits for different second etching time. (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min. 28 kHz of ultrasound is applied from the front of the electrode during the first etching.

없게 된다.

2차 에칭과정에서 90 °C의 1 M 질산용액은 Fig. 7과 같이 알루미늄 에칭박의 표면을 균일하게 용출시킴으로서 핏트의 크기가 증가하게 된다. 이 과정에서 인접하는 핏트들이 융합으로 인하여 복잡한 형상으로 변하여 핏트의 평균 크기를 결정하기는 어렵지만 독립적으로 존재하는 핏트의 평균 크기를 측정하면 Fig. 8과 같이 2차 에칭시간에 따라 1.03 μm에서 2.71 μm까지 증가하게 된다. 또한 핏트의 밀도 역시 핏트간의 융합으로 인하여 Fig. 8과 같이 급속하게 감소하

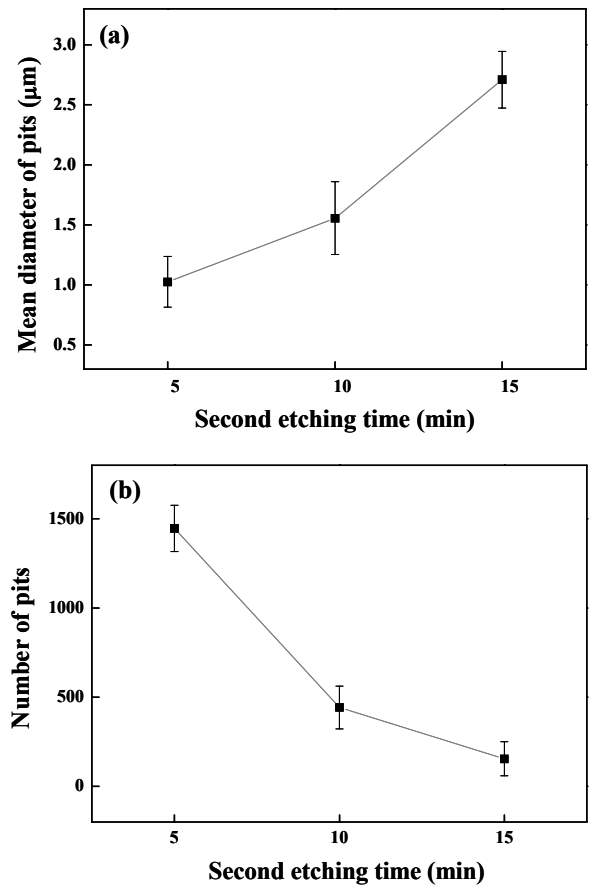


Fig. 8. Analysis of SEM images for different second etching time. (a) mean diameter of pits, (b) number of pits. 28 kHz of ultrasound is applied from the front of the electrode during the first etching.

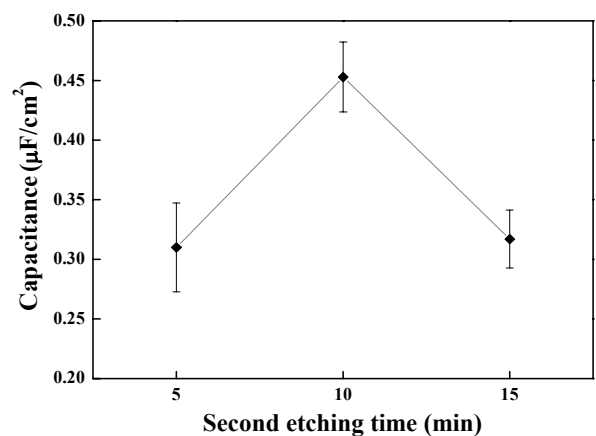


Fig. 9. The effect of second etching time on capacitance. 28 kHz of ultrasound is applied from the front of the electrode during the first.

게 된다.

485 V까지 양극산화한 후 측정된 정전용량은 Fig. 9와

같이 2차 에칭시간이 10분일 때 $0.46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 최대값을 보이지만 15분에는 다시 $0.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 감소하였다. 이는 10분간 진행한 2차에칭 과정에서 형성되는 에치핏트가 485 V에서 679 nm 두께로 형성되는 산화막에 의해 매몰되지 않는 충분한 크기를 가지고 있고, 정전용량에 기여하는 유효 표면적도 최대가 됨을 의미한다. 그러나 15분과 같이 과도하게 에칭이 일어날 경우에는 핏트의 크기가 매우 커져 산화막에 의한 핏트의 매몰은 피할 수 있지만 충분한 유효 표면적이 확보되지 않아 정전용량이 감소하게 된다. 위의 결과는 균일하게 알루미늄의 용해가 일어나는 2차 에칭 시간에 대한 최적조건이 양극산화 시 형성되는 전압, 즉, 산화피막의 두께를 고려하여 결정되어야 함을 제시하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 전해커패시터의 양극을 제조하는데 있어서 전기화학적 에칭을 하기 전에 초음파를 인가한 전처리와 에칭 후에 질산을 이용한 2차 에칭이 미치는 효과를 조사하였다. 에칭 시 초기 전압 변화는 초음파 인가시 알루미늄 금속의 표면에 존재하는 산화피막의 파괴가 빠르게 일어나며 28 kHz의 낮은 주파수에서 그 영향은 크게 나타났다. 전해연마를 통하여 일정 길이로 성장한 핏트의 분포에 대한 Image analyzer를 이용한 분석 결과로부터 초음파 인가시 핏트 밀도는 감소하지만 핏트의 크기가 증가함으로써 에칭박의 유효 표면적이 증가하고 이에 따라 정전용량이 함께 증가함을 알 수 있었다. 485 V양극산화 시에 형성되는 산화피막의 두께가 미치는 영향을 고려할 때 2차 에칭 시 1 M 질산을 이용한 90 °C에서 10분간 행할 때 정전용량에 미치는 효과가 최대임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 인하대학교의 지원으로 연구되었습니다.

References

1. D. G. W. Goad and H. Uchi, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 285 (2000).
2. Y. Zhou and K. R. Hebert, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3100 (1998).
3. Z. S. Smialowska, *Corros. Sci.*, **41**, 1743 (1999).
4. D. Goad, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1965 (1997).
5. R. Xiao, K. Yan, J. Yan, and J. Wang, *Corros. Sci.*, **50**, 1576 (2008).
6. T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 175 (2003).
7. L. H. Thompson and L. K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1215 (1999).
8. P. Diodati and G. Giannini, *Ultrason. Sonochem.*, **8**, 49 (2001).
9. P. M. Kanthale, P. R. Gogate, A. B. Pandit, and A. M. Wilhelm, *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 181 (2003).
10. K. S. Suslick and S. J. Doktycz, *Advanced in sonochemistry*, **1**, 187 (1990).
11. W.J. Tomlinson, *Advanced in sonochemistry*, **1**, 173 (1990).
12. M. L. Doche, J. Y. Hihn, A. Mandroyan, R. Viennet, and F. Touyeras, *Ultrason. Sonochem.*, **10**, 357 (2003).
13. H. J. Engell and N. D. Stolica, *Z. Physik. Chem. N. F.*, **20**, 113 (1959).
14. L. I. Freiman and Y. Klolotyarkin, *Corros. Sci.*, **5**, 199 (1965).
15. M. S. Hunter and P. Fowle, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 81 (1954).
16. J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, p. 6, New York and Basel: Marcel Dekker (1973).
17. Y. Tak, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **25**, 62 (1996).