

알루미늄 에치터널의 선단 표면에서 산화피막 형성 및 용해

탁 용 석

인하대학교 공과대학 화학공학과

Formation and Dissolution of Oxide Films on the Tip Surfaces of Aluminum Etch Tunnel

Yongsug Tak

Department of Chemical Engineering, Inha University

The passivation and dissolution of oxide films on actively dissolving aluminum surfaces were studied with partial current pulse experiments. The presence of small patches at earlier times after step current reduction was suggested, and passivation was induced by partial current pulses, and the passivated area increases with pulse time. When an applied current increases by step after partial current pulse, metal dissolution current density referred to tip area increases exponentially with potential. The positive potential deviation from the repassivation potential induces a rapid currentless metal dissolution which is observed at times of a few milliseconds during early patch growth.

1. 서 론

알루미늄은 공기와 접촉시에 표면에 치밀한 산화피막이 형성되어 보호됨으로써 기계적인 성질을 유지하고 있으나, Cl^- , Br^- , F^- 등과 같은 공격적인 음이온과 접촉하게 되면 산화피막의 파괴가 일어나게 되고 금속알루미늄이 용액안으로 용출되게 된다.^{1),2),3)} 국부적으로 일어나는 피막의 파괴는 핏트부식을 일으키며 부식초기에 cubic모양의 핏트가 형성된다. 고순도 알루미늄을 60°C 이상의 HCl 용액에서 전기화학적으로 에칭할 때 초기에 형성된 핏트는, 시간이 지남에 따라 한쪽방향으로만 알루미늄의 용해가 진행되면서 터널과 같은 모양으로 발전된다. 알루미늄 에치터널은 2 μ m 내외의 일정한 폭을 유지

하면서 <100> 결정방향으로 성장하며, 터널의 폭과 길이의 비가 1:100의 정도까지 성장이 가능하다.^{4),5),6)} 즉, 금속의 용해는 터널의 선단(tip)으로 부터 발생하며 이에 대한 전류밀도는 10A/cm² 이상의 빠른 속도를 나타내고 있으나, 터널의 벽면은 부동태 산화피막의 형성에 기인하여 용해속도가 매우 느리다. 에칭시에 알루미늄 표면에서의 터널 밀도가 10⁷/cm² 이상 형성됨에 따라서 표면적이 급격하게 증가하게 되고, 이 현상을 이용하여 공업적으로 고전압에서 사용되는 알루미늄 전해커패시터의 양극용 전극제조에 사용되고 있다.⁷⁾

에칭시 알루미늄 용해가 발생하는 터널의 tip은 평평한 사각형 모양의 단순구조를 이루면서 성장하며 터널의 tip은 재부동태화 전위(E_R)를

유지하고 있다. Tip의 전위가 E_R 보다 noble하면 산화피막이 형성되어 터널의 성장이 멈추고 부동태 피막 형성은 $100\mu\text{s}$ 이하의 빠른 시간내에 일어나게 된다. 일정한 전류로 에칭도중에 계단형태로 인가전류를 급격하게 감소시키는 실험(step reduction)을 통하여 피막이 tip표면위에 부분적으로 형성되며 피막형성이 차지하는 면적은 인가전류의 감소량에 비례함이 관찰되었다.^{8),9)} 이와 같이 인위적인 산화막 형성에 의한 관찰을 통하여 산화막 형성 면적의 정량적 분석이 가능하며, 또한 이로 인한 터널tip표면에서의 미세형상 변화의 관찰이 가능하다.

따라서, 본연구에서는 일정한 anodic 에칭전류 위에 cathodic 펄스과형을 중첩시켜 빠른속도로 용해되고 있는 알루미늄 표면위에 산화피막을 형성시킨 후, anodic전류를 연속하여 인가하여 산화피막의 용해특성 및 핏트형성 과정에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

알루미늄 전해커패시터에 사용되는 4N의 고순도 알루미늄(일본 TOYO사)을 이용하여 에칭을 행하였다. 알루미늄은 열처리를 행한 연질박으로 표면에서 (100)면이 차지하고 있는 비율(cubicity)이 89%로서 직류전류를 이용하여 염산용액안에서 에칭시에 터널형태의 구조가 관찰되었다. Cubicity는 질산이 주성분인 혼산용액안에서 표면 산화피막을 제거한 후 image analyzer를 이용하여 측정하였다.

3개의 전극을 이용한 전기화학 cell을 구성하였으며 상대전극으로는 Pt, 기준전극으로는 Ag/AgCl/4M KCl을 이용하였다. 알루미늄의 한면(전극면적 = 5cm^2)만을 에칭하였으며 에칭도중 용액내의 농도를 균일하게 하기 위하여 교반하였다. 에칭전에 1M NaOH용액내에서 20분간 전처리를 함으로써 자연산화 피막을 제거하여 균일한 알루미늄표면을 형성시킴으로써 에칭시 형

성되는 터널의 길이를 균일하게 할 수 있었다.⁹⁾

65°C 1M HCl용액내에서 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 에칭하였으며 galvanostat(PAR273)와 computer를 사용하여 펄스형태의 전류 과형을 만들었다. 펄스과형은 일정한 전류를 5초간 인가하여 $10\mu\text{m}$ 의 터널을 만든 후에 전류를 초기전류보다 적은 값으로 일정시간 감소시킨 다음(milliseconds 범위) 다시 초기전류치로 환원시킨 후에 에칭을 행하였다. 에칭 후에 터널구조 및 tip형상의 변화를 관찰하기 위하여 ammonium phosphate(1.4g/l) 용액안에서 55V까지 anodization하여 장벽층의 산화피막을 만든 후에 bromine/methanol용액을 사용하여 알루미늄 금속을 용해시켜 산화막 replica를 제조하였다.⁶⁾ 에칭구조를 관찰하기 위하여 전자현미경(JEOL-JSM840)을 이용하였으며, 에칭형상 구조의 변화에 따르는 알루미늄표면 전위는 voltmeter(Keithley 194A)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 에치터널 tip 구조의 변화

일정전류하에서 알루미늄을 에칭시 <100>방향으로 알루미늄의 용해가 진행된 터널모양의 구조를 나타내고 있다. 즉 터널의 tip부분의 용해는 계속 진행되지만 벽면의 용해는 억제되어 터널 폭은 일정하게 유지된다. Fig. 1은 일정전류로 에칭한 결과 형성된 터널tip의 oxide replica로서 굴곡이 없는 평평한 구조를 보이고 있으며, 따라서 에칭도중에도 터널tip은 이와 같은 평면구조가 유지되고 있는 것으로 생각된다. Fig. 2는 본실험에서 사용된 에칭과형이다. 일정시간 동안 i_{a1} 으로 에칭한 후에 인가전류를 i_{a2} 로 갑자기 감소시킬 때에 터널 tip표면은 계속하여 용해되는 부분과 산화피막이 형성된 부분으로 구성된 불균일한 표면을 형성하게 된다.⁷⁾ 이때 용해되는 부분은 replica관찰시 다수의 사각형모양의 용기된 형상(patch)을 지니고 있어서 다

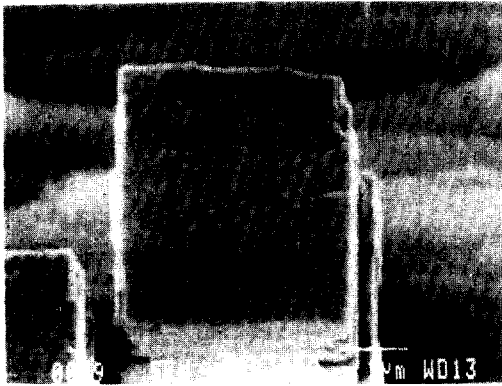


Fig. 1. Scanning electron micrograph of oxide replica of a tunnel tip surface when t_L is 30ms. $i_{a2}/i_{a1} = 0$, etch time 5s, 1N HCl at 65°C.

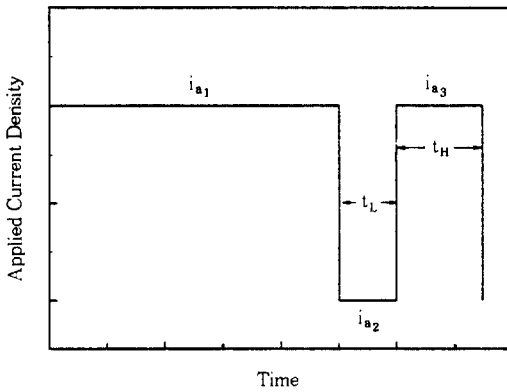


Fig. 2. Applied current waveform for partial current pulse experiments.

른 부분과 구별되며, 수학적인 모델을 이용하여 Hebert등은¹⁰⁾ 산화피막형성이 매우 빠르게 일어나며 전류감소 후 100 μ s이내에 형성됨을 예측하였다. 이때 형성된 patch는 t_L 이 증가함에 따라서 그 크기가 patch의 성장 및 합체로 인하여 증가하고, 따라서 patch의 밀도는 감소함을 나타낸다. t_L 을 30ms로 일정하게 유지하고 i_{a2}/i_{a1} 의 증가에 따른 patch들의 평균크기를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

i_{a2}/i_{a1} 의 비가 증가함에 따라 oxide replica로부터 측정된 patch의 평균 크기가 증가하나, 합

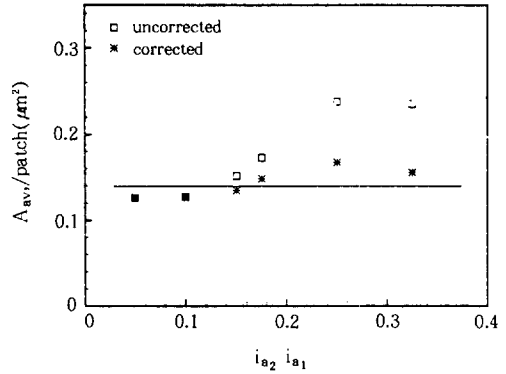
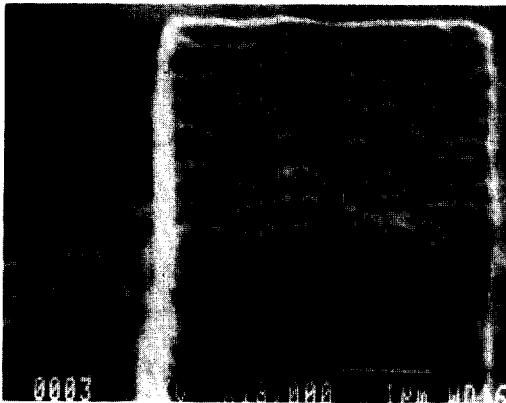


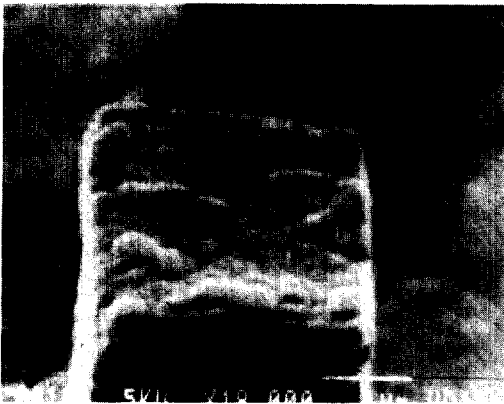
Fig. 3. The average patch area as a function of i_{a2}/i_{a1} at $t_L=30$ ms. The average patch area was corrected by considering complex patches to be a combination of discrete patches.

체에 의한 영향을 보정하면 평균크기는 i_{a2}/i_{a1} 변화에 관계없이 일정하다. t_L 이 20ms 이하인 경우에는 patch 크기가 적어 oxide replica에 의한 직접적인 관찰이 어려우나, t_L 이 0으로 접근하는 매우 짧은 시간동안에 형성된 patch는 매우 크기가 작고 밀도가 높을 것으로 생각되며, Fig. 3의 관찰과 같이 초기 patch의 크기가 일정한 것으로 생각된다.

i_{a2} 를 0보다 큰 값으로 t_L 동안 유지시킨 다음 Fig. 2와 같이 인가전류를 i_{a3} 로 갑자기 증가시켜 t_H 동안 에칭하는 partial current reduction pulse를 인가시에 터널 tip의 구조는 t_L 동안 형성된 patch구조 및 산화막에 의하여 영향을 받는다. Fig. 4는 $i_{a2}/i_{a1}=0.25$, $t_H=4$ ms이며 t_L 이 4ms, 12ms에 대한 터널 tip표면구조이다. t_L 이 4ms일 때의 tip표면은 사각형 모양의 분명한 patch가 관찰되지 않은 반면에, 12ms인 경우에는 분명하게 나타난다. 이러한 용기된 patch는 t_L 동안 형성되며 전자현미경을 통한 관찰이 불가능할 정도의 미세한 크기에서 i_{a3} 로 t_H 시간의 에칭에 의하여 성장한 것으로써, t_L 이 짧을 때의 형상변화에 대한 추측을 가능하게 한다. 즉, t_L 이 4ms와 같이 다수의 크기가 작은 patch가 존재 시에는 i_{a3} 로 에칭시 금속의 용해가 많은 patch



(a)



(b)

Fig. 4. Scanning electron micrograph of tunnel tip surface for different t_L . t_H is fixed at 4ms, and $i_{a2}/i_{a1}=0.25$. (a) $t_L=4ms$ and (b) $t_L=12ms$. etch time 5s, 1N HCl at 65°C

들 위에서 일어나므로 각 patch에 대한 용해는 크지않게 되어 마치 굴곡이 있는 것처럼 보이게 되나, t_L 이 12ms의 경우에는 합체등으로 인하여 적은 수의 patch가 존재하고 금속의 용해가 소수의 patch에 집중됨으로 인하여 잘 발달된 patch를 형성하게 될 것으로 추측된다. 이는 Fig. 4의 관찰과 일치하며, 초기 에치 핏트의 형성이 매우 빠르게 일어남을 보여준다.

Fig. 5는 $i_{a2}/i_{a1}=0.3$, $t_L=12ms$ 인 펄스가 $t_H=1s$ 간격으로 2회 연속적으로 인가된 경우에 펄스가 인가된 부분에서 터널의 폭이 감소된 후



Fig. 5. Tunnels formed with two successive current pulses superimposed on anodic applied current. $i_{a2}/i_{a1}=0.3$ and pulse time = 12ms. Pulse time interval = 1s. etch time 5e, 1N HC1 at 65°C.

다시 터널의 형태로 성장하는 모습을 보여준다. 이는 Fig. 4의 초기에 존재하는 patch형태의 핏트들이 합체(merging)되어 큰 핏트를 형성하고 알루미늄의 용해가 tip부분에 집중되어 터널을 만들게 된다. 그러나 $t_L=12ms$ 동안 형성된 산화피막의 일부는 t_H 의 에칭에도 불구하고 제거되지 않고 남아 있어 터널폭의 감소를 가지고 오게 된다. Fig. 6는 펄스시간 t_L 에 의해 터널tip이 부동태화된 면적이 차지하고 있는 비율을 보여준다. t_L 이 4ms미만인 경우에는 tip표면에 형성된 산화피막이 활성화, 즉 t_H 동안의 에칭에 모두 용해되어 터널의 폭이 일정한 모습을 지니고 있다. 그러나 펄스시간이 길어질수록 산화피막의 일부는 활성화되지 않고 남아있게 되고, 그면적이 증가하게 된다.

Fig. 7은 $i_{a2}/i_{a1}=0.3$ 의 조건에서 다수의 펄스가 인가되었을 때 측정된 전위이다. t_L 이 짧아 터널tip이 활성화될 때 (Fig. 7(a))에는 i_{a1} 에서 i_{a2} 로 감소시에 전위는 급격한 감소에 이어 완만히 상승하며, i_{a2} 에서 i_{a3} 로 계단 상승시에는 전위가 최고 전위까지 급격한 상승 후에 정상상태에 도달하게 된다. 즉 cathodic 펄스시에 형성된 핏트와 산화막은 anodic 펄스에서 핏트의 급격한 성

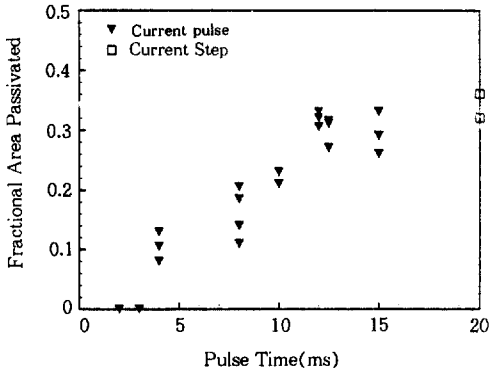


Fig. 6. Fraction of passivated area on tunnel tip, formed in current pulse experiments.

장과 함께 산화막은 재용해되어 터널은 일정한 폭을 지니며 성장하게 된다. 그리고 터널의 성장 속도는 인가전류량이 줄어든 만큼 감소하게 된다. 그러나 t_L 이 길고 t_H 가 상대적으로 짧아서 형성된 산화막이 완전하게 제거되지 못할 때에는, 펄스가 계속인가 됨에 따라서 tip표면위에 산화막의 축적이 일어나게 되고 터널tip은 계속해서 다른 표면상태를 유지하게 되며 이는 Fig. 7(b)처럼 펄스마다 다른 전위변화를 나타내게 된다. i_{a2} 에서 i_{a3} 로 계단 상승시 정상상태로 도달하지 못할 때에는 사각형의 patch형태의 핏트가 아니라 반구형의 핏트생성에 기인하는것으로 생각되며,¹¹⁾ 반복적으로 펄스가 인가시에는 궁극적으로 성장을 멈추게 되고 알루미늄의 표면에 다수의 적은 크기의 핏트를 형성시키게 된다.

3.2 전위변화의 해석

Cathodic펄스과형 인가에 따른 tip표면에서의 형상변화를 설명하기 위하여 전압변화를 측정하였다. i_{a2}/i_{a1} 가 0.5이며 펄스시간이 t_L 인(2ms, 4ms, 12ms, 20ms) 전류를 인가한 후 다시 전류가 i_{a2} 에서 i_{a3} 로 상승시에 측정된 전압의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. i_{a2} 에서 전압은 펄스시간이 증가함에 따라서 완만하게 상승하므로 i_{a3} 로 전류가 증가하기 직전의 전위는 변하게 되나, 상호 비교를 위하여 초기전위를 같은 값으로 하여

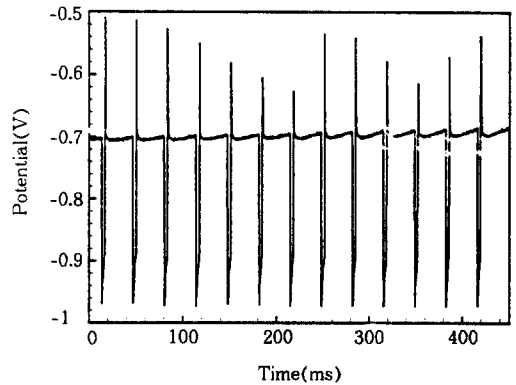
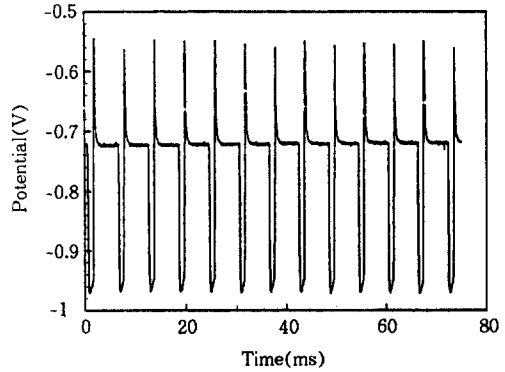


Fig. 7. Potential transients for current cycling experiments. $i_{a2}/i_{a1}=40\text{mA}/\text{cm}^2$, and $i_{a2}=12\text{mA}/\text{cm}^2$. (a) $t_L=1\text{ms}$, $t_H=5\text{ms}$, (b) $t_L=4\text{ms}$, $t_H=30\text{ms}$.

표시하면 펄스시간에 관계없이 똑같은 전압변화 곡선을 나타낸다. 전위는 알루미늄 표면에서의 전기화학적 현상에 기인한 것으로, 전류수지식을 고려하면 아래와 같다.¹³⁾

$$i_{a2} = C_d \frac{dE}{dt} + i_f \quad (1)$$

이 식에서 볼 수 있듯이 인가전류는 초기의 전극표면에서의 capacitive charging(오른쪽 첫번째 항)과 faradaic 전류(i_f)에 의하여 소모된다. C_a 는 정전용량, i_{a3} 는 인가전류이다. 알루미늄 표면이 갖는 C_a 는 초기전위변화 곡선으로부터 계산되며 그 값은 $5.7\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이다.¹²⁾ Faradaic전류

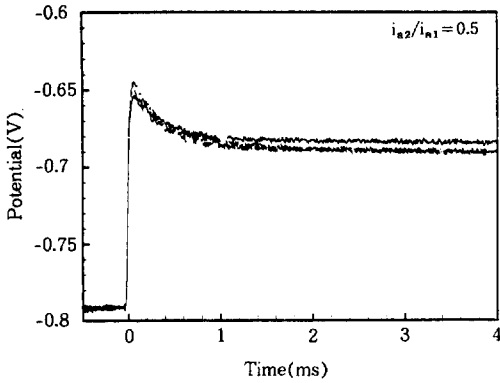


Fig. 8. Rising part of potential transients after partial current pulses are adjusted by shifting the potential at reduced current to the same potential. $i_{a2}/i_{a1}=0.5$ and pulse time is varied. ($t_L=2, 4, 12, 20\text{ms}$). Adjusted potential transients fall on the same line.

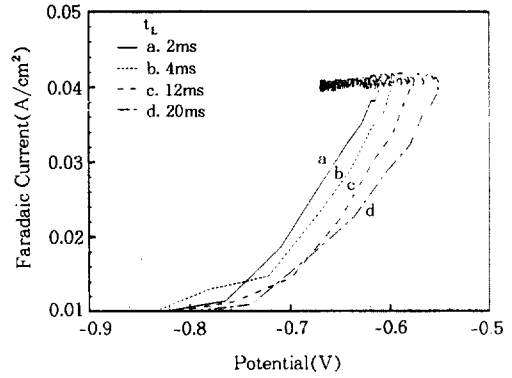


Fig. 9. Faradaic current change with potential for different pulse time t_L . $i_{a2}/i_{a1}=0.5$. This figure is obtained from Fig. 8.

는 에치터널의 tip으로 부터 알루미늄 용해 및 산화피막형성에 기인하며, 산화피막 형성에 대한 전류양은 표면전위가 -0.5V 이하일 때에 적은 값을 가진 것으로 알려져 있다.¹³⁾ Fig. 9는 Fig. 8에 대하여 식 (1)로 부터 구한 faradaic current와 전압에 대한 관계이며, 위의 전압 범위내에서 산화피막형성 전류는 알루미늄 용해전류에 비하여 작은 값을 가지고 있다. 따라서 faradaic current는 전류 i_{a3} 가 인가된 상태에서 존재하는 터널 tip위에서의 금속알루미늄의 용해의 증가에 기인하며, 전위의 증가에 따라 터널 tip에서의 금속용해 전류밀도, i_d 가 증가한다. 최대전위 E_p 에서 capacitive charging 전류는 0이 되므로 인가 전류는 전적으로 faradaic 반응에 의해 소비되며, E_p 에서의 금속 용해 전류밀도 i_d 는 i_{a2} 인가지 존재하는 터널 tip에서의 전류밀도 i_{d0} 의 i_{a3}/i_{a2} 배만큼 증가하게 된다. i_{d0} 는 터널성장속도(dh/dt)에 비례하므로 $i_{d0} = \frac{PnFdh}{MWdt}$ 이며, 65°C 의 에칭에서 $2.1\mu\text{m/s}$ 의 터널성장속도는 6.1A/cm^2 의 i_{d0} 에 해당된다. ρ 와 MW 는 알루미늄의 밀도와 분자량이다. 따라서 E_p 에서의 i_d 는 산화피막 형성에 대한 전류치 i_{ox} 를 고려할 때,

$$i_d = i_{d0} \left(\frac{i_{a3}}{i_{a2}} \right) - i_{ox} \quad (2)$$

이며, i_{ox} 는 산화피막 형성에 대한 전류를 측정 한 Ref. 13)의 Fig. 4.47로 부터 구하였다. $\ln i_d$ 를 전위차 $E_p - E_i$ 의 함수로 나타낼 때 선형적인 관계를 보이며, $i_d = i_{d0} e^{(E - E_i)}$, i_{a2} 에서의 전압 E_i 는 옴저항에 의한 전압변화를 고려하여 계산한 값이다. i_d 는 산화막 형성과 금속용해가 함께 일어나는 터널 tip전체 면적에 대한 전류밀도이며, 이를 tip에서 금속용해가 일어나는 부분의 전류밀도(i_{dt})에 대한 식으로 표현할 때 식 (2)는 아래와 같이 표현된다.

$$i_{dt} = i_{d0} \left(\frac{i_{a3}}{i_{a2}} \right) \left(\frac{A_0}{A_t} \right) - i_{ox} \quad (3)$$

A_0 는 전체 tip면적, A_t 는 tip표면 위에서 용해가 일어나는 면적이다. A_t 는 전류가 i_{a1} 에서 i_{a2} 로 감소시에 i_{a2}/i_{a1} 의 비에 비례하여 감소하므로, Fig. 10은 i_{a2}/i_{a1} 가 감소에 따라 i_d 가 증가함을 나타낸다.

i_{dt} 는 i_{a3} 에서 에칭시간의 변화에 따라 patch의 높이를 측정하여 구하며, Fig. 11에 나타내었다. 펄스시간이 12ms 이며, $i_{a2}/i_{a1}=0.25$ 인 경우 초기의 patch는 E_p 에서 계산으로부터 구한 i_{dt} (굵은 선) 보다 빠른 속도로 성장함을 보이며, i_{a2}/i_{a1}

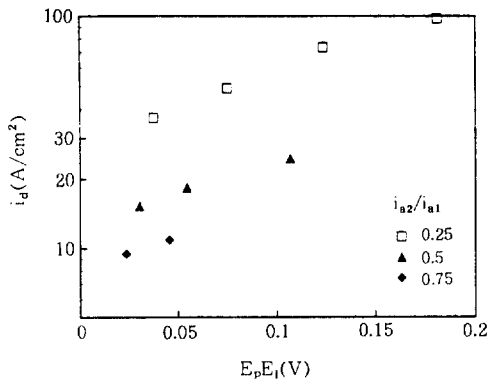


Fig. 10. Relationship between metal dissolution current density referred to active tip area and potential difference, $E_p - E_i$. The potential difference was corrected by considering ohmic drop.

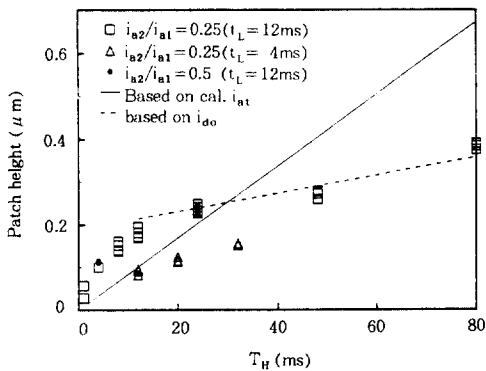


Fig. 11. Patch growth at earlier times after current pulse.

$=0.5$ 에서도 patch 성장은 이론 속도 보다 매우 빠르다. t_H 가 10 ms 이상이 될 때 patch의 성장 속도는 정상상태에서의 터널성장속도인 $2.1 \mu\text{m/s}$ 에 도달한다(점선). 펄스시간이 4ms에서 patch의 성장속도는 상대적으로 느리며, 이는 터널 tip 위에서 다수의 patch의 존재에 기인한 것으로 생각된다. 따라서 몇 ms의 짧은 시간범위에서 빠른속도의 금속용해가 전류의 흐름에 무관하게 발생하는 것으로 추측되며, 이는 알루미늄의 표면에서의 초기 핏트의 성장에서 관찰된 현상과 유사하다.¹⁴⁾ 핏트형성에서 초기 전위는 재

부동태전위(E_R)보다 귀한 값으로 유지되며 이러한 전위차는 급격하게 금속용해를 촉진시키게 되고, 이 현상은 금속 표면전위가 E_R 에 도달될 때 까지 지속된다. 이는 Fig. 8의 전위측정에서 관찰된 바와 일치한다.

4. 결 론

Anodic 에칭전류 위에 partial cathodic 펄스 파형을 중첩시켰을 때 일어나는 산화피막의 용해특성 및 핏트형성 과정에 관한 연구 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) t_H 동안의 anodic 에칭에 의한 미세구조의 관찰을 통하여 current step reduction 후 빠른 시간내에(4ms) 균일한 크기의 작은 핏트가 형성됨을 알 수 있었다.

(2) 짧은 펄스시간 t_L 동안 형성된 산화막은 anodic 에칭시간 t_H 에 의하여 재용해가 일어난다. 그러나 t_L 이 증가함에 따라서 산화막의 일부는 재용해되지 않고 부동태화가 일어난다.

(3) 초기 에칭 핏트의 성장속도는 매우 빠르며, 특히 초기의 수 ms의 짧은 시간범위에서는 빠른속도의 금속용해가 전류의 흐름에 무관하게 발생하는 것으로 생각된다. 핏트형성시 초기의 전위와 재부동태전위(E_R)의 차이가 금속용해를 급속하게 촉진시키며, 금속 표면 전위가 E_R 에 도달되면 일정한 속도로 용해가 일어난다.

본 연구의 일부는 1994년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참 고 문 헌

1. J. C. Scully, "Passivity of Metals and Semiconductors," M. Froment, Editor, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands

- (1983)
2. Y. M. Kolotyrlin, J. Electrochem. Soc., 116, 209(1961)
 3. R. N. Parkins, Corrosion Processes, Applied Science Publishers, New York, NY(1982)
 4. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck, and R. C. Alkire, J. Electrochem. Soc., 131, 13(1984)
 5. K. R. Hebert and R. C. Alkire, J. Electrochem. Soc., 135, 412(1988)
 6. C. G. Dunn and R. B. Bolan, J. Electrochem. Soc., 116, 1050(1969)
 7. 永田伊佐也, アルミニウム 乾式電解 コンデンサ, 日本蓄電器工業株式會社(1983)
 8. Y. Tak, E. R. Henderson and K. R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 141, 1446(1994)
 9. B. J. Wiersma, Y. Tak, and K. R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 137, 371(1991)
 10. Y. Tak and K. R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 141, 1453(1994)
 11. 管沼營一, 丹野裕司, 伊藤 武, 船越 明, 表面技術, 44, 120(1993)
 12. C. F. Lin and K. R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 141, 104(1994)
 13. Y. Tak, Ph.D Thesis, Iowa State University, Ames, IA(1993)
 14. B. J. Wiersma and K. R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 137, 3723(1990)