금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 22. No. 2. June 1989
〈연구논문〉

전해 콘덴사용 알루미늄박의 피막형성 거동에 관한 연구

김 기 호
충북대학교 공과대학 금속공학과

Anodizing Mechanism of Aluminum Foil for Electrolytic Capacitor.

K. H. Kim.

Dep't of Metal. Eng., Chungbuk National Univ.

Pb^{2+} ion, added in etching solution, is electrodeposited on a aluminum foil for electrolytic condenser to promote its capacitance. In addition, several factors in etching process are varied to examine how they change the capacitance of the condenser.

The capacitance of the condenser made of 0.1 ppm Pb electrodeposited aluminum foil is enhanced about 20% than that of conventional one.

It is thought out that the enhancement is the result of the act of PbO_2, which existed for the converting of electrodeposited Pb, as a promoter for tunnel etching of aluminum foil.

1. 서 론

1900년 Wheastone과 Duff Duretet가 알루미늄의 산화막을 유전체로서 사용한 전해콘덴서를 발표한 것을 계기로 개발된 알루미늄 전해콘덴서의 기본적인 구조는 그 표면이 산화피막으로 덮혀진 양극 알루미늄과 전해액을 정계로 한 음극 알루미늄박으로 되었다. 양극 산화피막은 적당한 전해액 중에서 양극 산화처리하여 형성되는 유전체피막이고 음극박은 통상 대기 중에서 생성되는 자연 산화피막으로 덮혀있다. 여기에 사용되는 전해콘덴서사용 알루미늄박의 제조공정은, 원 재료인 고순도(99.99% 이상)알루미늄박의 표면을 조면화함으로써 표면적의 증대를 꾀하는 에칭공정과 양극용의 경우는 그에 부수해서 콘덴사의 용도에 응하여 유전체피막을 형성하는 화성공정의 두 단계로 만들어진다. 따라서, 정전용량을 크게하기 위하여 알루미늄박에 적당한 원소를 첨가시켜주거나 나쁜 영향을 주는 불순물의 존재를 제어하고, 또한 표면을 조면화시키는 방법으로 염소이온을 함유하는 수용액 중에서 전기화학적 또는 화학적 방법으로 에칭하고 있다.

한편, 이제까지의 전해 콘덴사에 대한 연구는 대부분 재료의 내부조직이나 불순물의 존재가 정전용량에 미치는 영향에 대하여 행하여져 왔으며 그 내용은 Fe, Cu, Si, Mg, Zn등의 불순원소들의 존재가 정전용량에 미치는 영향[1-5], 결정방위, 결정입도, 냉간가공도의 정전용량에 미치는 영향[6-9] 등이 있다. 그러나 에칭이 일어나는 개시점이 되는 표면층과

관련지어진 연구 또는 에칭조건의 변화와 정전용량과의 관계를 체계적으로 연구한 내용은 찾아볼 수 없었다. 한편, Pb를 미량 합금시킨 후 열처리를 행하여 표면으로 확산시킨 후 양극산화를 행하면 정전용량을 향상시킨다는 新井[10]의 보고가 있으므로 본 연구는 Pb를 합금시키는 대신에 전해액중의 Pb 이온을 소재 표면에 환원 전착시킨 후, 전해액 조성, 전압파형, 에칭액의 농도, 전해액의 온도, 에칭 전류밀도 등의 조건을 변화시켜주면서 에칭처리하고 일정한 조건하에서 화성처리를 행하여, 표면중의 Pb의 존재 및 변화된 에칭조건이 에칭상태에 미치는 영향에 대하여 조사하고, 이를 부식이론과 관련지어 보며, 정전용량에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 시료

사용된 시료는 일본 미쯔이 알루미늄주식회사의 전해콘덴서사용 알루미늄박으로 그 화학분석 결과는 〈표.1〉과 같다.

Table. 1 Chemical composition of aluminum foil

element	Al	Cu	Fe	Si	Mn	Zn	etc.
concentration (ppm)	bal.	38	8	6	1	1	1>

여기에서 Fe, Si등은 제조공정상 혼입되는 불순물이며, Cu는 정전용량을 증가시키기 위하여 일부러 가해주는 원소이므로 함량이 비교적 많다. 원 재료는 압연된 roll상태이므로 재료의 균질화 및 표면에 비정질 산화피막을 생성시키기 위하여 열처리를 행하였다. 제1단계 뜨임질은 대기 중에서 720±5 K의 온도 범위에서 30분간 실시하였고, 제2단계 뜨임질은 Ar분위기 중에서 770±5 K에서 30분간 실시하였다. 이러한 열처리로 생성되는 비정질 피막은 화성처리시 결정성 $\gamma-Al_2O_3$를 얻는데 중요한 핵 역할을 하며, 결정성 $\gamma-Al_2O_3$는 비정질 피막보다도 유전율 및 밀도가 크다고 Alliwitt[11]는 보고하였다.

2-2. 전해조

에칭상태는 전해콘덴서의 사용전압에 따라 차이가 있게 되며, 일반적으로 고압용에는 산화피막의 두께가 커지도록 에칭깊이를 깊게할 필요가 있으므로, 직류에칭을 행하며, 저압용에는 표면 확대비율이 큰 교류에칭을 행한다. 여기서 고압용이란 통상 200V 이상에서 사용할 수 있는 콘덴사를 말하며, 본 연구에서는 고압용을 대상으로 연구하였다. 〈그림. 1〉전해조의 개략도로서 1.5 ℓ 용량의 욕조에

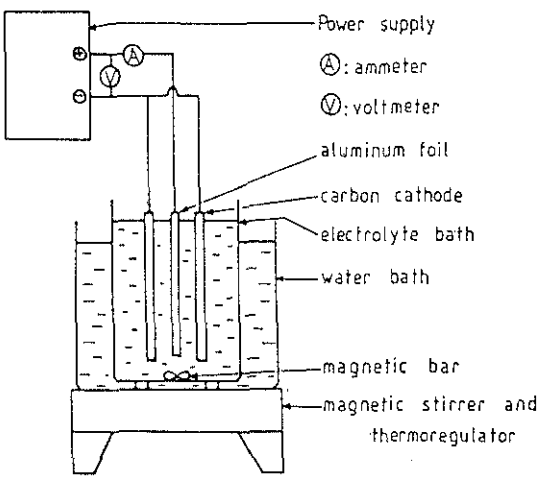


Fig. 1 Schematic diagram of etching equipment.

thermo relay, power supply, magnetic stirrer가 설치되었으며 극간거리 약 20㎜에 봉상 탄소음극을 사용하였다. power supply는 미국 EG & G사 제품으로 전압파형을 임의로 조절할 수 있는 기능을 갖추고 있다. 본 실험에서는 소재표면에 Pb를 전착시키기 위하여 전해액중에 황산납을 적당량 넣어준 후 전해초기의 전압 파형을 변환시켜 Pb를 알루미늄박 표면에 전착되도록 하였다. 이렇게 전착된 Pb는 원자흡광분석에 의해 그 존재가 확인되었으며 석출량은 전류량에 의해 조절하였다. 그 후 화성처리는 인산암모늄 용액중에서 0.5 mole /ℓ, pH 5.7, 24℃에서 4A/㎡의 전류밀도하에서 시작하여 일정전압이 될 때까지 행하였으며, 최종도

단전압에서 전류는 0.1~0.15A/㎡ 정도였다. 화성처리 후의 시료는 증류수로 세척하여 건조시킨 다음 정전용량을 측정하였다.

2-3. 정전용량의 측정

콘덴사의 정전용량은 (2-1)식과 같이 양극과 음극의 정전용량을 합한 합성용량으로 나타낸다. 또한 정전용량은 (2-2)식과 같이 표면적 S에 비례한다.

$$1/C = 1/Ca + 1/Ca$$

Ca : 양극박의 정전용량 (2-1)

Cc : 음극박의 정전용량

$$C = 8.855 * 10^{-8} eS/d \quad (2-2)$$

여기에서 d는 양극용박의 표면에 형성되는 유전체 피막의 두께로서 1V 당 약 1.4nm의 비율로서 소정의 정격전압에 맞도록 결정된다. e는 유전체의 유전율로서 Al_2O_3의 경우 8-10의 수치를 갖는다. 본 실험에 있어서 정전용량의 측정은 Yokogawa사제의 Universial bridge에 의해 일정 단면적을 갖는 시료의 정전용량을 측정비교하였으며, 전해액으로는 10% $NH_4B_5O_8 \cdot H_2O$이고 298 K, 100 Hz에서 측정하였다. 한편 시료의 전자현미경 사진을 참고로 수록하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Pb전착에 의한 효과

알루미늄박중에 극미량 존재하는 Pb가 정전용량을 크게 증가시키는 효과가 있음을 新井[10]가 보고하였다. 그는 Pb를 함금시킨 후 적당한 열처리를 행하여 표면으로 확산해 나오도록 한 후 에칭 및 화성처리를 행하여 정전용량이 종래의 것 보다 훨씬 증가했음을 보고하였다. 본 연구에서는 위에서 말한 바와 같이 Pb를 알루미늄박 표면에 전착 시킨 후 에칭 및 화성처리를 행하여 정전용량을 측정하여 〈그림. 2〉와 같은 결과를 얻었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 약 0.1ppm의 Pb석출로

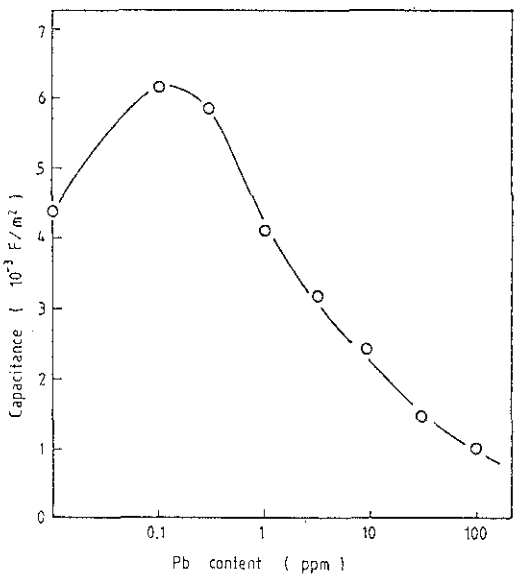


Fig. 2 Effect of Pb content on capacitance.

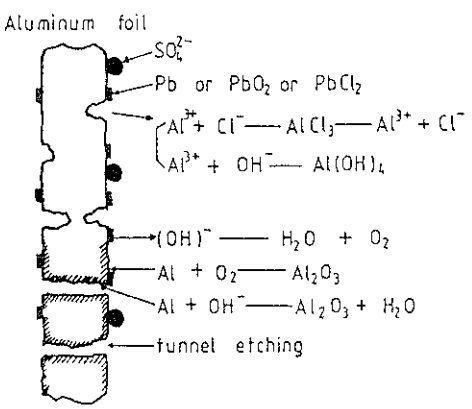


Fig. 3 Schematic diagram of etching mechanism.

정전용량이 20%정도 증가된 것을 알 수 있으며 新井의 보고와 일치함을 알 수 있다. 그 이유는 Pb가 에칭및 화성처리시에 산화되어 용해도 되겠지만 일부는 과산화되어 PbO_2로 되거나 염소와 반응하여 $PbCl_2$로 되고 이는 난용성 내지는 불용성 양극으로서 작용한 것으로 생각되며 알루미늄박은 〈그림. 3〉의 개략도와 같은 상태로 부식이 진행되어 터널에칭을 이룰 것으로 생각된다. 한편 표면에 존재하는

PbO_2는 나중의 화성처리시 Al보다도 산소발생에 대한 과전압이 낮기때문에 산소발생의 핵점으로 작용하며, 이때 발생하는 산소가 주위의 Al원자와 결합하여 Al_2O_3를 만든다. Al_2O_3는 Al보다 열역학적으로 안정하므로 용해되지 않고 점차 내부의 소지 Al이 Al_2O_3로 변화될 것이다.

이와같이 Pb의 존재는 터널에칭이 되도록 작용하고, 또 산소의 발생을 도와서 Al_2O_3피막형성을 조장하는 효과가 있어 정전용량은 증가하는 것으로 생각되었다. 그러나 Pb의 존재량이 1ppm 이상으로 많아지면 Al표면이 Pb로 덮혀지게 되고 이경우 Pb는 불순물로서 작용할 뿐 아니라, Al_2O_3의 유전율 대신에 Pb 또는 그 화합물의 유전율을 나타내는 결과가 되므로 정전용량은 급격히 감소하게 되는 것으로 생각된다. 또한 황산기가 염소이온과 알루미늄의 접촉을 방해하여 부식을 억제하는 작용이 있을 것으로 생각되며 이에 대해서는 액 조성에 의한 영향에서 상술한다.

3-2. 액 조성에 의한 영향

에칭액중의 산 농도를 20 - 100kg/m^3 범위에서 변화시켰을 때의 정전용량의 변화를 〈그림. 4〉에 나타내었다. 산 농도의 증가는 정전용량을 증가시켜 주지만 60kg/m^3에서 극대치를 나타냈고 그 이상의 농도에서는 점차 감소하였다. 이는 산 농도가 증가함에 따라서 어느 정도까지는 에칭핵점의 증가로 정전용량 증가에 도움을 주지만 농도가 너무 높아지면 알루미늄과 산의 반응에 의한 화학적 용해가 일어나서 소지금속을 용해하기 때문이라고 생각되었다.

한편 에칭액에 적당한 첨가제를 넣어 높은 정전용량을 얻으려는 시도가 많이 행하여졌으며 현재도 각 기업의 know-how로 되어있다. 기본 원리는 표면에 알루미나 피막의 생성을 유기하고 생성된 피막의 용해를 억제하면서 내부의 알루미늄 소지만 에칭되도록 하는 것으로 터널의 성장을 초래하는 정전용량이 높아질 것이 예상된다. 다공질 양극산화 피막의 생성작용을 하는 것에는 황산, 옥살산,

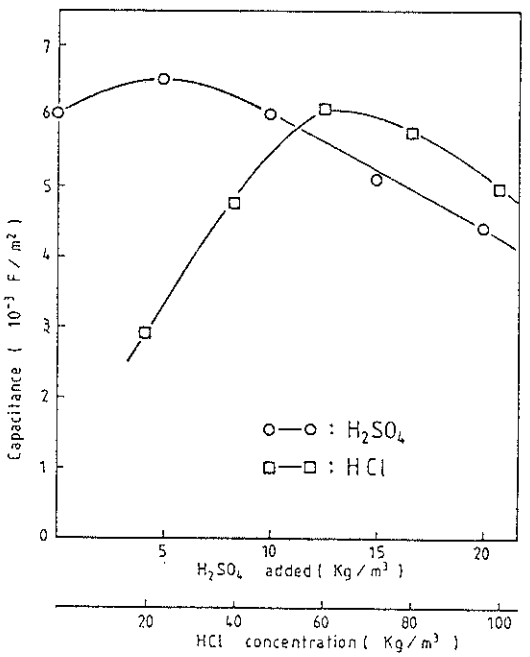


Fig. 4 Effect of HCl concentration and H_2SO_4 added in etching solution on capacitance.

크롬산 등이 있고, 생성피막의 부식 억제작용을 하는 것에는 여러가지 종류의 유기화합물 및 무기화합물이 있겠으나, 유기화합물은 전해도중 산화 혹은 중합반응을 일으켜 부유불질로 변화되어 나쁜 영향을 미칠 염려가 있으므로, 본 연구에서는 두가지 작용을 모두 갖춘 무기물 중에서 황산을 첨가제로 사용하였다. 크롬산은 가격이 비싸고, 사용시 공해 문제에 대처해야 하는 난점이 있다. 황산기는 $PbSo_4$로서도 첨가되며, 또한 부식억제작용이 있음은 Rosenfeld[12]에 의하여 보고된 바와 같이 부식에 활성인 Cl^-의 흡착위치에 SO^{4-}가 치환흡착되기 때문이며, 그 작용기구는 inhibitor/metal사이에 구성원자들의 정전기적 성질에 의한 공여체/수용체 작용에 의한다고 생각된다. 또한 황산은 가격도 싼 장점이 있다. 에칭액에 황산을 첨가했을 때의 정전용량의 변화를 〈그림. 4〉에 나타났다.

그림에서와 같이 5kg/m^3 정도의 황산 첨가로 정전용량은 크게 증가되었으며 과량첨가는 오히려 정

전용량을 감소시키는 결과를 초래했다. 적당량의 황산첨가로 정전용량이 증가되는 까닭은 황산기가 알루미늄 표면에 부착되어 부식성이 강한 염소이온의 부착위치를 감소시키며, 염소이온이 부착된 위치의 알루미늄은 부식속도가 빠르고 황산기가 부착된 곳은 부식이 늦으므로 표면요철의 생성 내지는 터널에칭으로서 발달을 억누르기때문이라고 생각된다. 알루미늄이 황산에서 보다 염산에서 부식속도가 빠르다는 것은 Fontana[10]가 지적한 바와 같이 묽은 황산용액에 대해서는 알루미늄 소재의 용기를 사용할 수 있으나 염산용액에 대해서는 불가하다는 사실로도 알 수 있다. 한편, 과량 첨가로 정전용량이 감소되는 까닭은 황산기의 증가로 터널생성 핵점이 증가되어 터널의 밀도를 증가시켜주는 반면 터널의 지름을 작게하여 에칭액이 터널내로 침입하기가 어려워져서 터널의 성장에 지장을 초래하기 때문이라고 추정되었다. 황산을 첨가한 전해에 사용시 주의할 점은 전해액의 분극현상이다. 즉, 일단 양극산화용 전해액으로 사용한 용액을 방치하여 두면, 수용액 상하층의 조성에 차이가 나타난다. 그 원인에 대하여서는 밝히진 바 없으며, 양극산화시 양극용해된 알루미늄이 수화이온으로 되던가, 혹은 복합 황산알루미늄 이온으로 부피가 되어 침강하기 때문이라고 추정된다. 실제로 황산 98kg/㎥용액중에서 200A/㎡의 전류로서 2시간동안 양극산화한 후 이틀간 방치하였던 전해액의 전해조내 높이에 따른 알루미늄이온의 농도 변화를 <그림. 5>에 나타내었다.

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 용액의 밑으로 내려갈수록 알루미늄 이온 농도는 증가되는 것을 알 수 있다. 이에 대한 연구는 추후 계속할 예정이지만 이러한 농도차이를 해소하는 방법은 전해작업 전에 전해액을 충분히 교반해주는 일이다.

3-3. 전압파형의 영향

전압파형에 따른 정전용량의 변화를 <표. 2>에 나타내었다. 교류와 및 단상 전파정류에 의한 경우의 정전용량은 3상 전파정류에 의한 경우보다 작음을

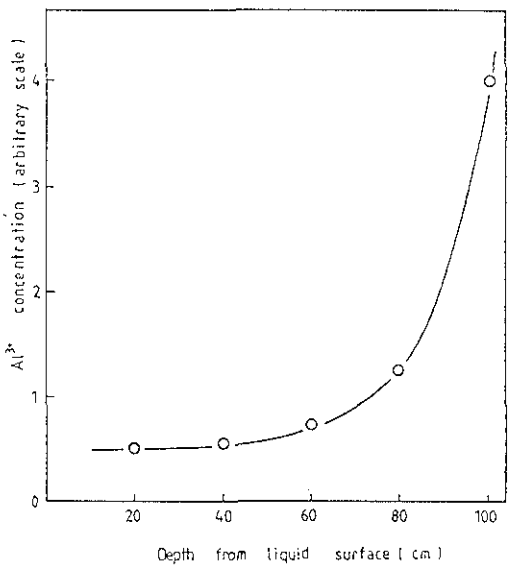


Fig. 5 Al^{3+} concentration profile in electrolyte bath after 2 days of anodizing.

Table. 2 Effect of ripple in current on capacitance.

current typy	capacitance(10^{-3} F/㎡)
A.C. single phase	2.0
D.C. 1øhalf wave	2.5
D.C. 1øfull wave	3.0
D.C. 3øhalf wave	4.5
D.C. 3øwave	6.2
D.C. battery	6.5

알수 있다. 이는 전압파형에 따라서 부식형상이 변화되며, 단상 반파정류에서 3상 전파정류로 변화함에 따라서, 즉 맥동율이 작아짐에 따라서 부식형태가 worm eaten type sponge type tunnel type으로 변화되는 일반적 현상때문이라고 생각된다. 이와 같이 부식형태가 변화하는 것은 전압의 맥동율에 따라 소지의 화학적용해 정도가 다르기 때문이라고 생각된다. 즉 맥동율이 적을수록 화학적용해는 감소하고 외부에서 가해준 전류에 의한 전기화학적 용해만 일어날 것이다.

3-4. 용액온도 및 전류밀도의 영향

에칭액의 온도를 303-343 K의 범위에서 변화시켜주었을 때의 정전용량의 변화를 측정한 결과를 〈그림. 6〉에 나타내었다. 액온의 상승에 따라 정전

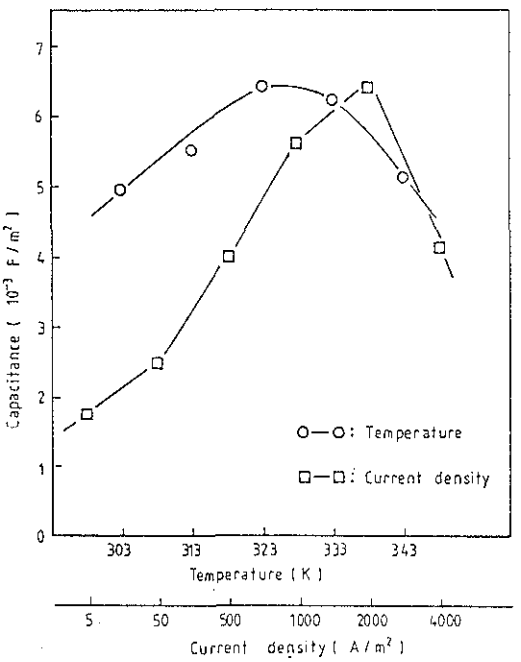


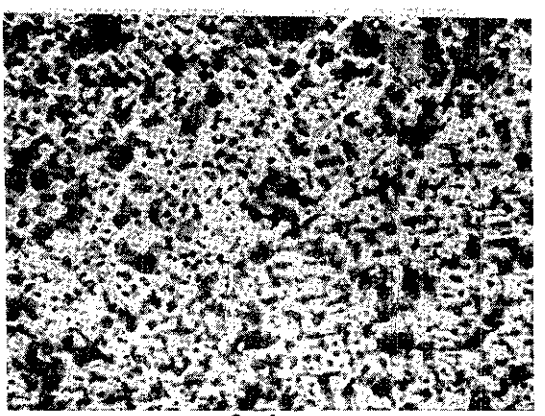
Fig. 6 Effect of bath temperature and current density on capacitance.

용량은 323K부근온도에서 극대점을 나타내는 위로 볼록한 곡선을 나타내었다. 이것은 액온의 상승과 더불어 에칭의 핵점이 증가되고 터널의 밀도를 증가시켜주는 효과와 함께 소지금속의 화학적 용해작용도 활발하게 진행되므로 터널의 깊이는 짧아지기 때문이라고 생각되었다. 이러한 상반된 효과로 323 K 부근에서 극대치를 나타낸다고 생각된다.

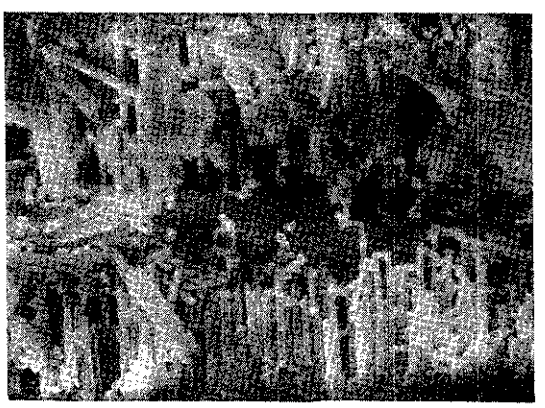
한편 에칭 전류밀도를 5 4000A/㎡ 범위에서 변화시켰을 때의 정전용량의 변화를 〈그림. 6〉에 나타내었다. 전류밀도 2000A/㎡ 부근에서 정전용량은 극대치를 나타냈다. 이는 전류밀도가 낮을때는 산소의 발생에 소모되는 전류는 적고 알루미늄박의 용해만 진행되지만 에칭의 핵점이 적으므로 터널의 밀도는 낮고 터널 형성에 소요되는 전기량도 적으므로 정전용량은 낮다. 전류밀도의 증가와 더불어 산소발생 전위에 다달으면 알루미늄의 용해는 활발해지고 산소도 발생하게 되어 주위의 알루미늄과 결합하여 양극산화피막도 생성된다. 그러나 생성피막이 두꺼워지면 내부에로 터널에칭에 지장을 초래하여 오히려 정전용량은 감소할 것으로 생각되며 따라서 특정 전류밀도에서 극대의 정전용량이 나타나는 것으로 생각되었다.

3-5. 시료의 전자현미경 사진

얻어진 산화피막 유전체의 전자현미경 사진을 촬영하기 위하여, 잔존하는 알루미늄은 따뜻한 10% 브롬수와 메탄올 혼합용액으로 용해하였다. 다음 사진은 결과를 나타낸다. 사진에서 보는 바와 같이 터널에칭으로 다공질화된 상태를 잘 보여주고 있다.



Surface



Cross section

Photo. 1 Photograph of Aluminum foil.

4. 결 론

전해콘덴사용 알루미늄박의 제조공정에서 가장 중요시 되는 전해에칭에 영향을 줄 수 있는 제 인자에 대하여 정전용량과 관계지어 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 소재 알루미늄박 표면에 전기화학적으로 Pb를 미량 전착시켜주므로서 정전용량은 종래보다 약 20%증가되는 양호한 결과를 얻었으며, 이는 표면의 Pb가 과산화되고 이것이 불용성 양극의 핵심으로서 이 점에서의 산소발생이 용이하게 되기 때문이라고 생각되었다.

② 에칭액 중의 산 농도 변화에 따른 정전용량의 변화는 60kg/㎥의 농도에서 극대치를 나타내는 위로 볼록한 곡선을 나타내었으며 이는 염소이온의 농도증가로 전기화학적 에칭과 함께 화학적 용해도 진행되기 때문이라고 생각되었다.

또한, 에칭액에 황산을 첨가하여 주면 표면용해의 억제등의 효과로 정전용량은 증가되었다.

③ 에칭전류의 전압파형은 맥동이 적은 파형의 경우가 맥동율이 큰 경우보다 정전용량이 컸다.

④ 에칭액의 온도가 정전용량에 미치는 영향도 산 농도를 변환시킨 결과와 유사하게 323K에서 극대치를 갖는 곡선을 나타내었으며 그 이유는 온도증가로 반응속도가 빨라지기 때문이라고 생각되었다.

한편, 전류밀도는 2000A/㎡부근에서 극대의 정전용량을 나타내었다. 이는 에칭 터널의 생성과 성장 및 양극용해가 서로 상관관계가 있기 때문이라고 추정되었다.

후 기

본 연구는 한국 과학재단 연구비에 의하여 수행된 것 임을 밝히며, 관계된 분들에게 심심한 감사를 표합니다.

참 고 문 헌

1) 川島, 中村, 西坂, 輕金屬, 6 (1956), 54
2) R. B. Diegle, J. Electrochem. Soc. , 121 (1974), 583.
3) G. Muriset, ibid, 99 (1952),285
4) 中村, 西坂, 日本金屬學會誌, 19 (1955), 539
5) 川島, 中村, 西坂, 輕金屬, 17 (1955), 75
6) R. Bakish, R. J. Kornhaas and E. Z. Borders, Electrochem. Tech., 109 (1962), 791.
7) 中村, 西坂, 日本金屬學會誌, 18 (1954), 614.
8) M. S. Hunter, J. Electrochem. Soc. , 117 (1970) 1215.
9) R. Bakish, R. J. Kornhaas and E. Z. Borders, Electrochem. Tech. , 6 (1968), 192.
10) 新井浩三, 日本 東北大學 博士學位 論文, (1985)
11) R. S. Alwitt, J. Electrochem. Soc. , 134 (1987), 1891.
12) I. L. Rosenfeld, Corrosion, 7 (1981), 371.
13) M. G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd ed. , (1986), 236, McGraw-Hill Book Co.,