

전해조건이 고순도 알루미늄 박 콘덴서의 터널에칭과 정전용량에 미치는 영향

이재운*, 이병우**, 김용현, 이광학, 김홍식

울산대학교 공과대학 금속공학과, *영동전문대학 금속과, **부경대학교 생산가공학과

The Influence of Electrolytic Condition on Tunnel Etching and Capacitance Gain of High Purity Aluminium Foil on Capacitor

J. U. Lee*, B. W. Lee**, Y. H. Kim, K. H. Lee, and H. S. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Univ. of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

*Dept. of Metallurgy, Yeong Dong College, Kang Nung 210-840, Korea

**Dept. of Production & Welding Engineering, Pukyung National Univ., Pusan 608-739, Korea

Abstract

Influence of electrochemical etching conditions on capacitance gain of aluminium electrolytic on capacitor foil has been investigated by etching cubic textured high purity aluminium foil in dilute hydrochloric acid.

Uniformly distributed etch pit tunnels on aluminium surface have been obtained by pretreatment aluminium foil in 10% NaOH solution for 5 minutes followed by electrochemical etching.

Electrostatic capacitance of etched aluminium foil anodized to high voltage increased with the increase of current density, total charge, temperature and concentration of electrolyte up to maximum CV-value and then decreased.

Electron optical observation of the etched foil revealed that the density of etch pits increased with the increase of current density and concentration of electrolyte. This increase of etch pit density enlarged the total surface area of the increase of capacitance. However, abnormal high current density and high electrolyte concentration induced the local dissolution of the foil surface which resulted the decrease of foil capacitance.

1. 서 론

전해콘덴서는 양극산화가 일어나는 금속의 표면에 생성되는 산화피막을 유전체로 사용하는 콘덴서로서 전자회로에 필수적인 구성요소이며, 소형

화, 경량화 및 저가격화의 필요성에 따라 전해콘덴서의 고성능화가 요구되고 있다. 일반적으로 전해콘덴서의 정전용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = \epsilon \frac{A}{D}$$

여기서, C = 정전용량

A = 전극의 표면적

ϵ = 유전상수

위의 식에서 정전용량을 크게하기 위해서는 전극의 표면적을 극대화시키는 것이 필수적임을 알 수 있다. 따라서, 단위면적당 정전용량을 증가시키기 위해서는 표면적 확대율을 높일 수 있는 에칭 기술이 요구된다.

탄탈 전해콘덴서와 함께 널리 사용되고 있는 알루미늄 전해콘덴서는 평활박의 알루미늄 박을 고농도의 염소이온(Cl^-)이 함유된 전해액에서 전해에칭에 의하여 알루미늄 포일의 표면적을 확대시킴으로서 소형화에 기여하고 있다. 재결정된 고순도 알루미늄 박은 고농도의 염소이온에서 $\langle 001 \rangle$ 방향이 우선부식 방향으로 작용하므로, 고밀도의 미세한 에치피트가 박의 표면에 형성되어 진다⁴⁾.

따라서, 알루미늄 박을 묽은 염산용액에서 전해에칭하여 에치피트의 밀도를 증가시켜 표면적을 확대하기 위해서는 입방정 집합조직 (100) $\langle 001 \rangle$ 을 갖는 박을 사용하여야 한다. 특히 고압용 알루미늄 전해콘덴서 양극박의 경우 입방정 집합조직의 부피분율은 약 80% 이상으로 유지시켜야 한다⁵⁾.

이러한 알루미늄의 선택적 부식특성을 이용하여 표면적이 확대된 알루미늄 박이 전해콘덴서의 양극박으로 사용되고 있다. 전해에칭된 알루미늄 박의 에치피트는 그 크기가 1~2 μm 이고, 터널의 수가 단위면적당 10^7 개 이상인 고밀도의 미세한 에칭터널을 형성하며 생성된 터널을 박의 중심부까지 성장시킨 형태이다. 또한, 전해콘덴서의 고압용 양극박으로 이용되고 있는 알루미늄 박에 중요한 영향을 미치는 불순물은 Fe, Si 및 Cu 이다⁶⁾.

알루미늄 중에 존재하는 Cu는 염소이온을 함유한 전해액에서 부식을 촉진하는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 이는 알루미늄 박에 존재하는 Cu가 전해액 중의 용존산소나 환원성 물질의 환원자리를 제공할 수 있는 음극으로 작용하게 되어 알루미늄 양극용해가 일어날 수 있는 전위까지 분극시키기 때

문이다. 그리고 Fe는 에칭후 고압의 양극산화중에 유전층 피막의 파괴를 조장하기 때문에 알루미늄 박에 함유된 Fe는 가능한 적게 하여야 한다⁵⁾.

이러한 이유로 전해콘덴서의 양극용 알루미늄 박은 99.99% 이상의 고순도 알루미늄이 사용되고 있다. 특히, 고압용 양극박의 경우 알루미늄의 결정 입자들은 입방정 집합조직(100) $\langle 001 \rangle$ 이 필수적으로 형성되어 관통형 터널의 형태로 에칭이 되어야 하기 때문에 99.99% 이상의 고순도 알루미늄을 압연하고 재결정 열처리하여 80% 이상의 입방정 집합조직을 갖도록 해야 하는 것이 필수적이다.^{11, 12)}

따라서, 본 연구에서는 고순도의 알루미늄 박을 이용하여 전해에칭 조건(전해액의 농도, 온도 및 전류밀도와 양극 통전량)의 변화에 따라 박에 형성된 에치피트의 관찰과 정전용량의 변화를 측정하여 고압용 양극 박 전해에칭의 최적 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 표면조직 관찰

본 연구에서 사용된 시료는 전해콘덴서용 고순도 알루미늄 박으로서 순도 99.99%, 두께 110 μm 의 박을 사용하였으며 냉간압연후 아세톤과 초음파로 세척하여 박 표면의 불순물과 가공시 박 표면에 형성된 유막을 제거하여 박의 표면상태를 관찰하였고, 또한 켈러시약[Keller's reagent($H_2O/HCl/HNO_3/HF$, 190 : 5 : 3 : 2)]으로 에칭하여 주사전자현미경으로 표면조직을 관찰하였다.

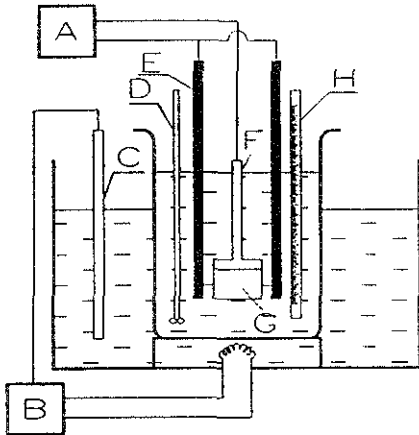
2.2 (100)면 점유율 및 집합조직 관찰

재결정된 알루미늄 박의 (100)면 점유율은 $HCl/HNO_3/HF(50 : 50 : 1)$ 용액으로 에칭하여 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 또한 입방정 집합조직(cube texture)인 (100) $\langle 001 \rangle$ 조직을 관찰하기 위하여 XRD에 의한 극점도법으로 (111), (200) 극점도를 분석하였다.

2.3 에칭 전처리 및 에칭공정

알루미늄은 활성금속이므로 공기중의 수분이나 산소와 결합하여 표면이 산화피막으로 피복됨으로 에칭전에 적절한 표면처리를 할 필요성이 있으며, 또한 압연중에 알루미늄 표면에 묻은 압연유, 불순물 등을 제거해 주어야만 한다. 따라서 본 연구에서는 압연의 후처리 공정으로 아세톤에서 초음파로 압연유 및 불순물을 제거하였고, 에칭 전처리로서 자연산화피막을 제거하기 위하여 10% NaOH 용액에 5분간 침적한 후 H_3PO_4 용액에서 중화처리하여 에칭실험을 행하였다. 에칭에 사용한 전해액은 0.5~2.5M HCl의 농도범위이며, 전해액의 온도는 $80^\circ C$ 로 일정하게 유지하였다. 에칭 실험은 전류밀도 $40\sim 500\text{ mA/cm}^2$ 의 범위에서 행하였으며, 이때의 양극 봉전량은 55 C/cm^2 으로 하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험장치를 나타내었다. 에칭에 사용된 전해조는 항온조에 장착하여 온도를 조절하였으며, 액중의 온도분포를 균일하



A : D. C Power Supply E : Carbon Electrode
 B : Heater F : Specimen Holder
 C : Temperature Controller G : Specimen
 D : Agitator H : Thermometer

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

게 유지시키기 위하여 교반기를 사용하였다. 또한, 전해액은 이온교환수에 HCl을 혼합한 용액을 사용하였고, 에칭은 HCl의 농도, 전류밀도, 에칭시간 및 전해액의 온도 등을 변화시키면서 행하였으며, 인가전원은 직류전원으로 하였다. 그리고 이때 사용된 대극은 탄소전극 이었다.

2.4 양극산화 및 정전용량측정

전해에칭이 끝난 시편은 증류수와 알콜로 세척하여 건조시킨 후 $96^\circ C$ 이상의 이온교환수에서 약 10분간 수화처리하여 양극산화를 행하였다. 화성 전해액은 10% 붕산용액을 사용하였으며, 전해액 온도는 $65^\circ C$ 를 유지하였다. 1차 화성은 5 mA/cm^2 의 정전류로 160V까지 상승시킨 후 정전압으로 7분간 유지시켰으며, 2차 화성은 정전압으로 원하는 전압에서 유전피막의 결함부를 회복시켰다.

전해에칭된 알루미늄 박의 정전용량 측정은 화성처리한 시편을 3% 암모늄 보레이트 전해액에 침적시킨 후 LCR 미터(TYPE AG-4303)를 사용하여 측정하였으며, 이때의 정전용량의 측정 주파수는 120Hz이며, 등가직렬 회로로 상온에서 측정하였다. 측정대극은 $200\mu F/cm^2$ 이상의 정전용량을 가진 은판을 직경 6cm, 길이 10cm인 원통형 관으로 제작하여 사용하였다. 또한, 전해에칭에 의해 형성된 에치피트의 표면상태, 단면형상, 크기 및 밀도를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 이때 터널피트의 형상 및 길이 등은 에칭된 시편을 양극산화처리를 행한 후 화성피막 파괴법을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 시편분석

Fig. 2는 재결정된 시편의 결정립 크기를 관찰하기 위하여 전해연마하고 Keller's reagent로 에칭한 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다.

그림에서 보는 바와 같이, 결정립의 크기가 약 110 μm 이상으로 충분히 성장하여 재결정이 일어나 있음을 관찰할 수 있다. Fig. 3은 재결정 열처리 한 시편을 입방정 점유율 에칭법으로 에칭한 후 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 일반적으로 피트의 모양이 입방정인 경우에는 직각 사변형이고 R-조직 {123}<634>은 기울어진 6면체 기동 모양이다. 그림에 보인바와 같이 피트의 모양이 직각 사변형 뿐이므로 재결정 집합조직은 대부분 입방정으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Fig. 4와 Fig. 5는 XRD를 이용하여 반사법으로 재결정

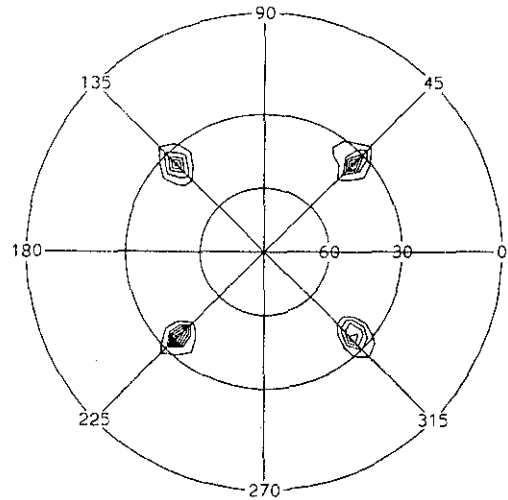


Fig. 4 (111) pole figure of high purity aluminium foil heat treated

집합조직을 분석한 (111)극점도와 (200)극점도를 각각 나타낸 것이다. (200)극점도에서는 입방정 점유율(cubicity)이 약 95% 이상임을 확인할 수 있으며, 또한, (111)극점도에서는 재결정 집합조직인 (100)<001> 입방정 집합조직이 대단히 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 이는 고압용 알루미늄 양극박의 집합조직은 대부분 입방정 방위를 가지도록 제조되어야 한다는 것과 잘 일치한다. 고압용 알루미늄 양극박의 입방정 집합조직의 형성에 절대적인 영향을 미치는 불순물(Fe, Si, Cu) 가운데 가장 큰 영향을 주는 원소는 철이다. 즉, 철(Fe)이 알루미늄의 고용한도 이상으로 존재하면 입방정 집합조직의 발달은 억제되고 재결정을 한 후에도 냉간압연 집합조직의 성분인 R-조직{123}<634> 집합조직이 존재한다고 알려져 있다.^{8, 9)}

3. 2 에칭전처리의 영향

냉간압연된 알루미늄 표면의 탈지와 자연 산화 피막의 제거 및 초기 에칭피트의 균일한 핵생성을 얻기 위하여 전해에칭 전처리로서 화학 에칭처리를 행하여야 한다. 그리고 에칭처리에 대한 부식

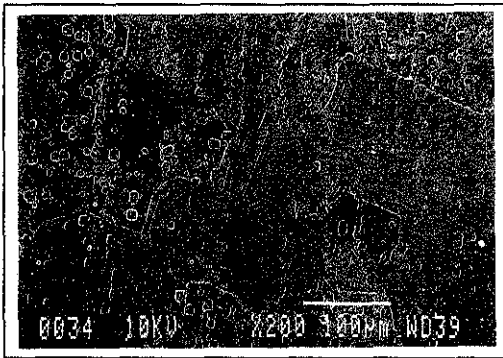


Fig. 2 Grain morphology of high purity aluminium foil annealed at 500°C for 1 hour

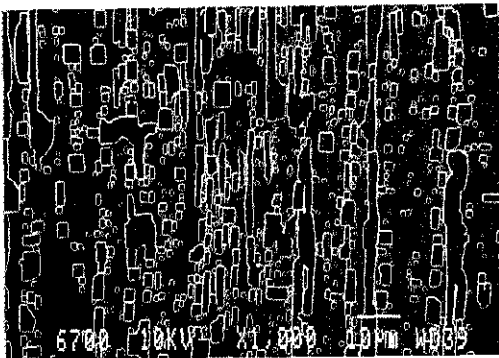


Fig. 3 Surface morphology showing the texture of high purity aluminium etched in HCl/HNO₃/HF, (50:50:1) solution to reveal degree of cubicity

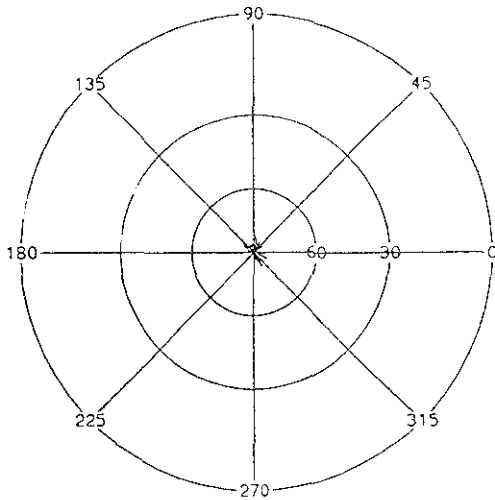


Fig. 5 (200) pole figure of high purity aluminium foil heat treated

개시점으로 작용하는 결함부의 수와 분포의 조건을 잡기 위해 압연으로 인하여 알루미늄 박의 표면에 존재하는 압연유의 흔적 및 유막을 제거하여야 한다. 그러나 유막이 형성되어 있는 상태로 알루미늄 박을 재결정 열처리하면 압연유는 얇은 탄화물 형태로서 잔류하여 산화와 수산화 작용에 의하여 표면에 막이 형성된다. 이 상태에서 전해에 침하면 축 방향과 길이 방향으로의 애칭효과가 달라짐으로서 정전용량의 특성을 감소 시킨다

Fig. 6은 전해컨덴서용 알루미늄 박의 표면에 부착된 이물질과 압연유의 흔적, 알루미늄박 표면의 자연 산화피막의 제거상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. (A)에서 보는 바와 같이 10% NaOH 용액에 침적시킨 경우는 박의 표면에 압연유의 흔적이 잔류하고 있음을 관찰할 수 있다

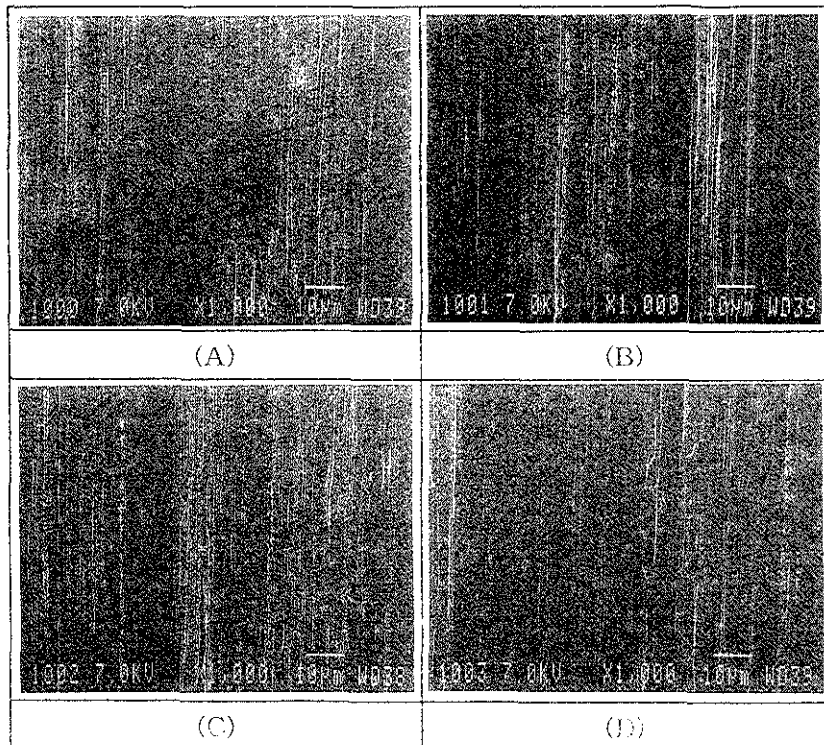


Fig. 6 Surface morphology of high purity aluminium foil pretreated by dipping in following solution
(A) NaOH (B) NaOH→HNO₃ (C) NaOH→H₂SO₄ (D) NaOH→H₃PO₄

나, 10% NaOH 용액에 침적한 후 중화처리한 (B), (C) 및 (D)에서는 잔류된 압연유의 흔적을 관찰할 수 없다. 이는 뒤에 설명되는 Fig. 7의 결과와 잘 일치한다. 또한 알루미늄 표면에 부착된 산화막과 이물질의 제거는 가성소다 용액이나 인산 용액 등에 알루미늄을 침적시키면 대부분 제거되지만 박의 표면상태에도 의존하게 된다. Fig. 7은 초기의 에칭표면에서 균일한 핵생성을 얻기 위하여 10% NaOH 용액에 5분간 침적시킨 박을 60% HNO₃, 95% H₂SO₄ 및 85% H₃PO₄ 용액에서 중화처리한 후, 2.0M HCl의 전해액에서 에칭하여 주사전자현미경으로 에칭표면을 관찰한 것으로, 그림에서 보는 바와 같이 10% NaOH 용액에만 침적시킨후 에칭한 표면에서는 에치피트의 크기는 크지만 균일한 핵생성이 일어나지 않았으며 에

칭표면의 에치피트 밀도도 크지 못하였다. 그러나 10% NaOH 용액에 침적시킨 후 60% HNO₃, 95% H₂SO₄ 및 85% H₃PO₄ 용액에 각각 중화처리하여 에칭한 표면의 에치피트는 보다 더 미세하고 균일하게 형성되어 있으며, 그중에서도 85% H₃PO₄ 용액에서 중화처리한 경우가 가장 양호함을 관찰할 수 있었다.

3.3 전해액의 온도 영향

알루미늄 박을 조면화시킨 양극용 에칭박을 사용할 내전압에 대응하여 양극 산화처리로 유전체 피막을 표면에 형성시켜 정전용량의 특성 변화를 관찰하였다.

Fig. 8은 HCl의 농도가 2.0M인 전해액에서 전류밀도 80mA/cm², 양극통전량 60C/cm²으로 인가

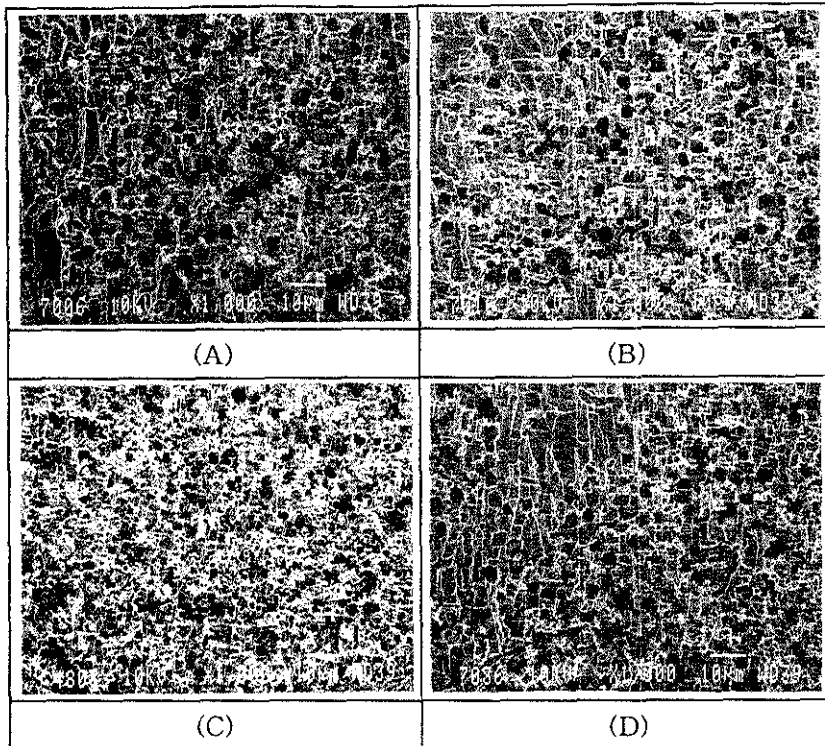


Fig. 7 Surface morphology etched by 60 C/cm² in 2.0M HCl solution with high purity aluminium foil pretreated in 10% NaOH solution : (A) NaOH (B) NaOH→HNO₃ (C) NaOH→H₂SO₄ (D) NaOH→H₃PO₄

하여 전해에칭 하였을 경우 온도변화에 따른 정전용량을 측정하여 CV값으로 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 9와 Fig. 10은 여러온도에서 에칭한 표면과 단면조직을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 정전용량의 CV값이 80°C에서 $125 \mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{cm}^2$ 로 최대치를 나타내며, 90°C에서는 오히려 $115 \mu\text{F} \cdot \text{V}/\text{cm}^2$ 로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 고농도의 염소이온을 함유한 전해액에서 저전류밀도($80 \text{ mA}/\text{cm}^2$)로 에칭함에 따라 60°C와 70°C에서는 염소 이온의 활동도 감소로^{9, 13)} 에치피트의 핵생성이 균일하지 못하며, 또한 에치피트의 직경이 크고 에치터널의 성장도 균일하지 못하여 CV값이 낮다. 그리고, 90°C에서는 에치피트 밀도는 균일하게 형성되어지나 국부부식이 강하게 일어나므로 에치터널의 길이가 충분히 성장하지 못하여 CV값이 저하하는 것으로 판단된다. 그러므로 에칭에 의한 표면적 확대효과에 큰 영향이 없는 것으로 생각된다. 따라서, Fig. 8, 9 및 10의 결과를 종합하여 본 연구에서는 최적의 전해액 온도를 80°C로 설정 하였다.

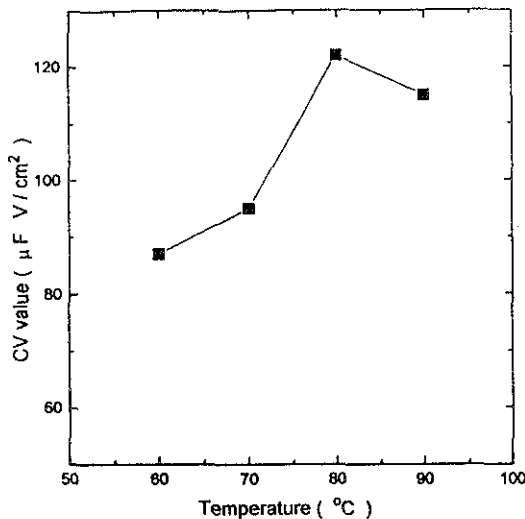


Fig. 8 CV value versus variation of etching temperature of high purity aluminium etched by current density of $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at 80°C in 2.0M HCl solution : anodized at 250V

3. 4 전류밀도 및 양극 통전량의 영향

Fig. 11은 2.0M HCl에서 전류밀도를 80~400mA/cm² 범위로 변화시키면서 양극 통전량을 55 C/cm² 으로 고순도 알루미늄 박을 전해에칭하여 200~500V에서 양극산화한 후 정전용량을 측정하여 CV 값으로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 화성전압이 증가함에 따라 정전용량의 CV 값은 감소하고 또한, 각각의 화성전압에 대하여 양호한 정전용량을 갖는 전류밀도가 존재함을 알 수 있으며 본 연구에서는 전류밀도가 120mA/

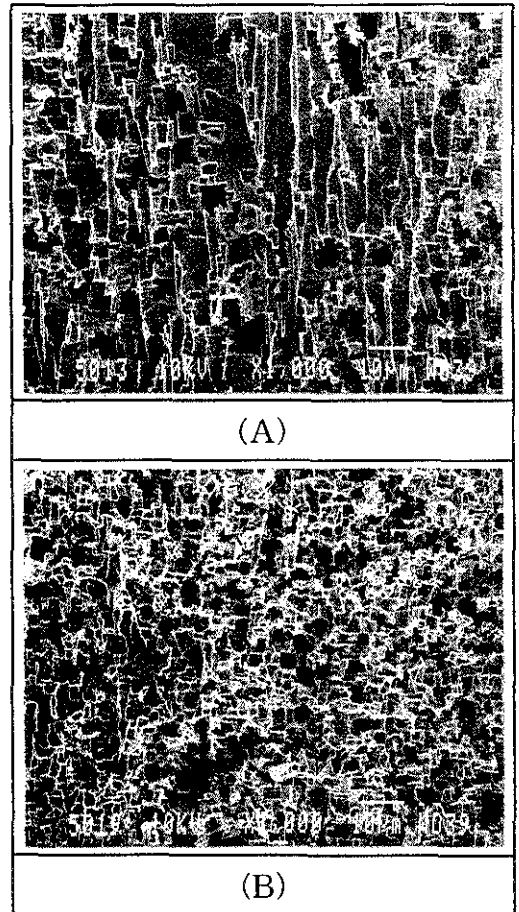


Fig. 9 Surface morphology of high purity aluminium foil etched at various etching temperatures in 2.0M HCl solution at current density of $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$: (A) 60°C (B) 80°C

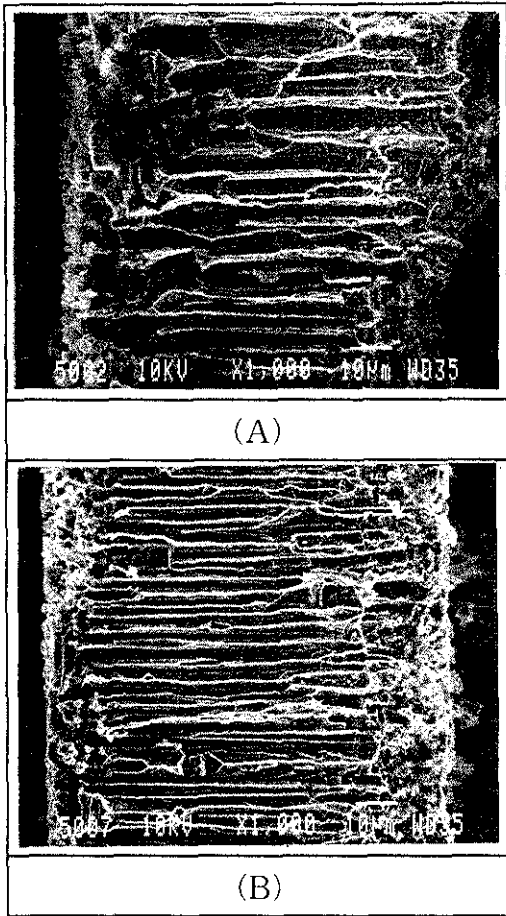


Fig. 10 Cross section morphology of etched and anodized high purity aluminium foil at various etching temperatures in 2.0M HCl solution at current density of 80mA/cm²: (A) 60°C (B) 80°C

cm²일 때 정전용량이 최대값을 보였다. 이는 양극산화피막을 형성 할 경우 양극산화 전압의 변화에 따른 표면적 확대에 기여할 수 있는 에치피트의 임계유효지름(d) 즉, $d = 16.26 \text{ VF} \cdot 10^{-4} (\mu\text{m})$ 을 가져야 하는 것과 일치함을 알 수 있다^{7, 14, 15)}. 이 식에서 VF는 양극산화 전압이며, 250V에서 양극산화시 터널피트의 임계유효지름은 0.406 μm 이고, 500V에서의 임계유효지름은 0.813 μm 이다^{16, 17)}. 그러므로, 알루미늄 박을 전해에칭할 경우 양극산화

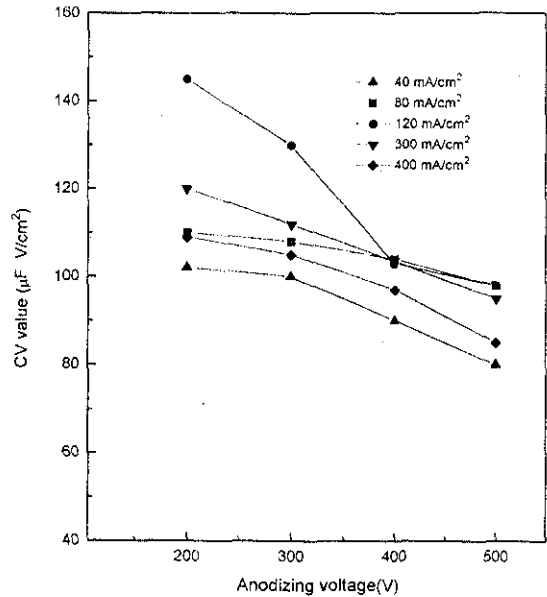


Fig. 11 CV value versus variation of etching current density and anodizing voltage of high purity aluminium foil etched at 80°C, 55 C/cm² in 2.0M HCl solution

전압에 따라 전류밀도와 전해액의 농도를 조절하여 에치터널의 직경이 임계유효지름 이상의 크기를 가지도록 할 필요가 있다. 그렇지 않으면 양극산화시 에치터널이 양극산화 피막으로 덮혀 표면적 확대에 영향을 미치지 못하게 된다. Fig. 12는 전해에칭한 후 잔류 염소이온을 제거하기 위하여 이온교환수로 수세하여 상온의 고농도 질산용액에 침적한 후 수세한 표면조직의 주사전자현미경 사진이며, Fig. 13은 염소이온을 같은 방법으로 제거하여 400V에서 양극산화시킨 단면조직의 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이, 저전류밀도에서는 박표면의 에치피트 형성이 전반적으로 불균일하고 투과길이가 짧은 반면 에치터널의 직경은 대체적으로 크게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 전류밀도가 증가하면 평행하고 균일한 터널이 잘 발달되고 에치피트의 밀도도 증가하나 터널직경은 감소하는 경향을 보였다. Fig. 14는 양극 통전량을 45~60C/cm²으로 변화 시키고 전해액의 HCl

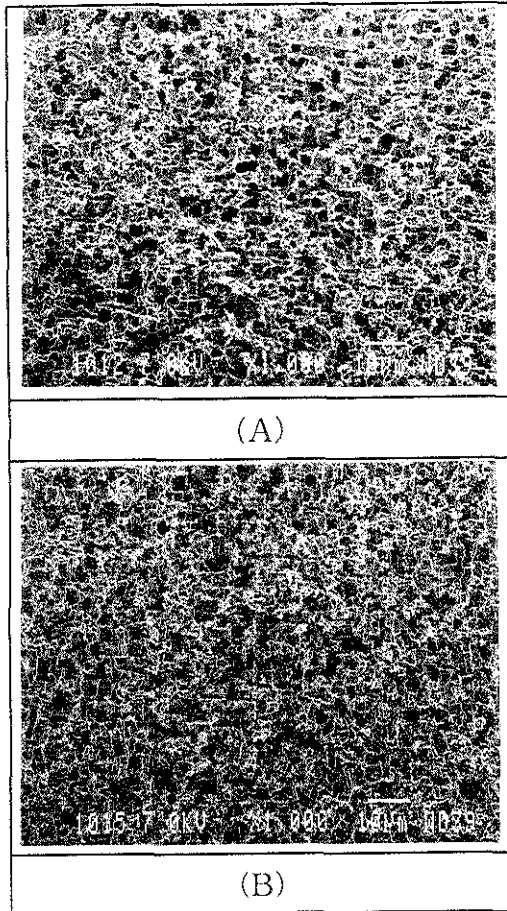


Fig. 12 Surface morphology of high purity aluminium foil etched at various current densities at 80°C, 55C/cm² in 2.0M HCl solution : (A) 40mA/cm² (B) 300mA/cm²

농도가 0.5M~2.5M로 변화함에 따른 정전용량을 측정하여 CV값으로 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 정전용량은 염산농도가 1.0~2.5M인 경우에는 염산농도에 비례하지 않으나 통전량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 염산농도가 0.5M인 경우에는 염산농도가 1.0M~2.5M인 경우보다 정전용량이 매우 낮아 65% 수준이며 이 경우에도 통전량이 증가함에 따라 정전용량은 증가하는 경향을 보였다. 따라서 에치피트가 형성되는 밀도와 에치피트의 크기를 조절하는 인자는 전류

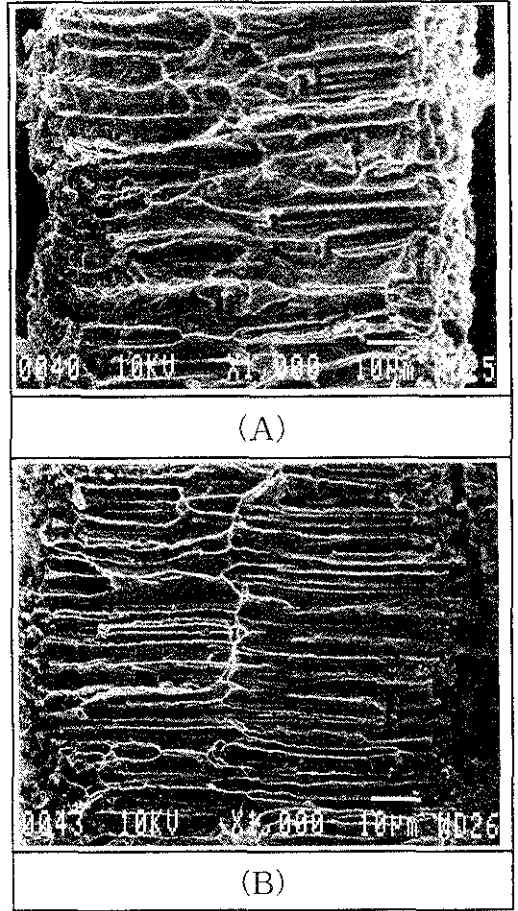


Fig. 13 Morphology of cross section of etched and anodized high purity aluminium foil at various current densities at 80°C, 55C/cm² in 2.0M HCl solution : (A) 40mA/cm² (B) 300mA/cm²

밀도와 염소이온의 농도변화이며, 에치터널의 길이 성장은 양극통전량에 의존함을 입증하는 것이다. Fig. 15와 16은 2.0M의 염산용액에서 양극 통전량을 45~60 C/cm²으로 변화 시키면서 전해에 침한 후의 표면 및 단면조직을 관찰한 결과이다.

Fig. 15에서 보는 바와 같이 양극 통전량이 증가하면 에치피트의 밀도가 증가함을 관찰할 수 있으며 양극 통전량이 작은 경우에는 Fig. 16에 보이는 바와 같이 터널피트의 길이가 대체적으로 길게 형성되지 못하고, 터널피트의 형태도 균일하지

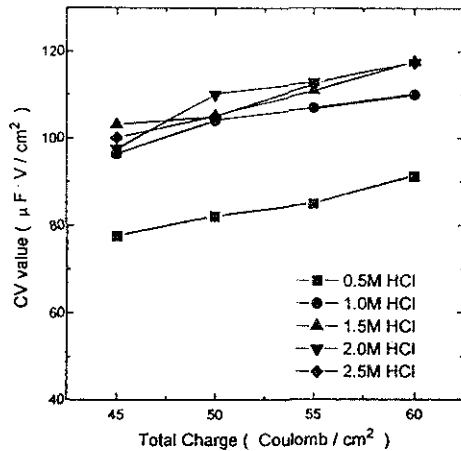


Fig. 14 CV value versus variation of etching time of high purity aluminium foil etched at 80 °C, 300 mA/cm²; anodized at 250V

않음을 알 수 있으며, 반면에 양극 통전량이 증가할 경우에는 터널피트의 길이가 비교적 길고, 피트의 형태가 균일함을 알 수 있었다.

3. 5 HCl 농도의 영향

에칭 전해액 중에서 HCl의 농도가 0.5M ~ 2.5M로 변화함에 따른 정전용량의 특성변화에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 그림에 보인바와 같이 염산농도가 증가함에 따라 정전용량이 증가하는 경향을 보이나 전류밀도가 200mA/cm²을 초과할 경우에는 정전용량의 증가 현상이 달라진다. 즉 전류밀도가 높을 경우에 염산농도가 증가함에 따라 정전용량은 초기에는 증

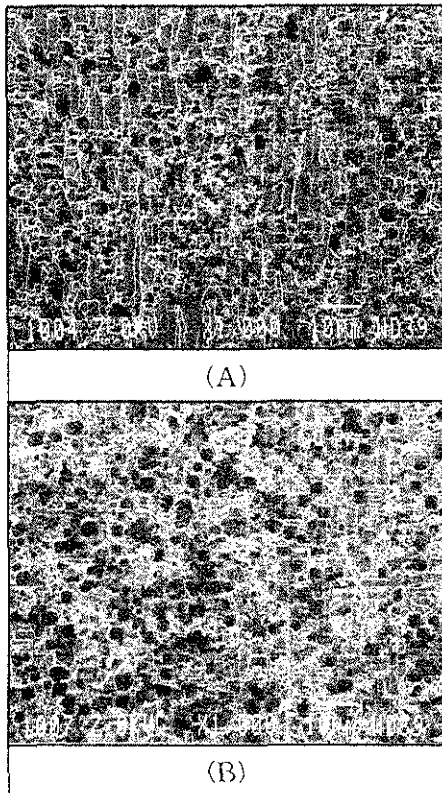


Fig. 15 Surface morphology of high purity aluminium foil etched by various total charge at 80°C in 2.0M HCl solution : (A) 40 C/cm² (B) 60 C/cm²

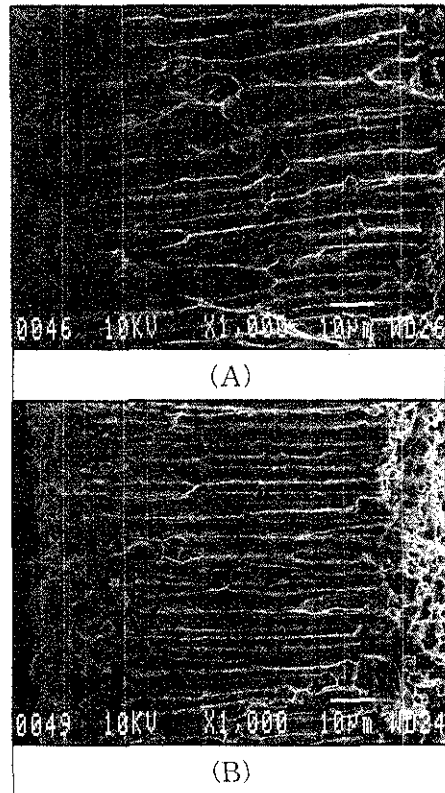


Fig. 16 Cross section morphology of etched and formed high purity aluminium foil at 80°C in 2.0M HCl solution by following total charge : (A) 40 C/cm² (B) 60 C/cm²

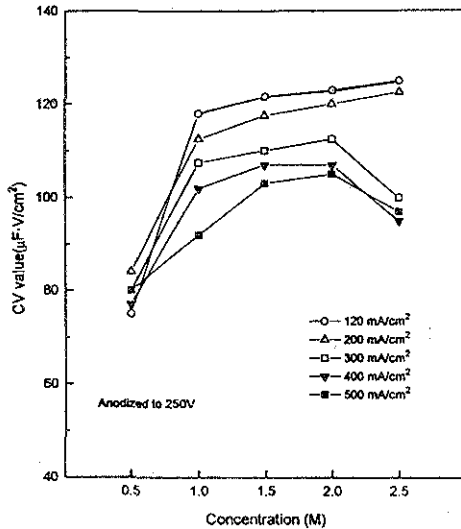


Fig. 17 CV value versus concentration of HCl in electrochemical etching of high purity aluminium foil in 80°C HCl solution with total charge of 60C/cm²

가하나 2.0M 이상에서는 농도가 증가함에 따라 정전용량이 감소하는 경향을 보인다. 그 이유는 염산농도가 커지면 알루미늄 막 표면의 용해도가 커져 형성된 에치 터널의 길이가 짧아지거나 또는 전류밀도가 높아져 형성된 터널의 직경이 작아지기 때문이다. 에치터널의 길이가 짧아지면 전해에칭으로 인한 확면효과가 감소되고, 터널의 직경이 작아지면 250V로 화성 하였을 경우 터널구멍이 산화막으로 막혀 버리기 때문에 확면효과가 감소되어 정전용량이 감소한다.

전류밀도가 낮은 경우에는 정전용량이 낮으며 전류밀도가 증가함에 따라 정전용량이 증가하여 120mA/cm²일 때 최대값에 도달하고 전류밀도가 그 이상으로 증가할 경우에는 정전용량이 다시 감소한다는 사실은 이미 앞절에서 밝힌 바 있다. Fig. 17에서도 전류밀도가 120mA/cm²보다 큰 경우에 정전용량이 전류밀도가 증가함에 따라 감소되고 있음이 관찰된다. 즉 전류밀도가 커지면 터

널밀도는 증가 하지만 터널의 직경이 작아져 250V로 화성 하였을 때 화성처리로 인하여 형성되는 산화물 피막이 직경이 작은 터널 구멍을 막아 버리기 때문이다. Fig. 18과 Fig. 19는 고순도 알루미늄을 80°C 염산에 통전량 55 C/cm²으로 전해에칭한 후 250V로 화성처리한 시편박의 표면조직과 단면조직을 보인 것이다. Fig. 18의 표면조직에 보인바와 같이 염산농도와 전류밀도가 낮은 경우(A)에는 시편박 표면에 형성한 에치피트의 직경은 크지만 염산 농도와 전류밀도가 높은 경우

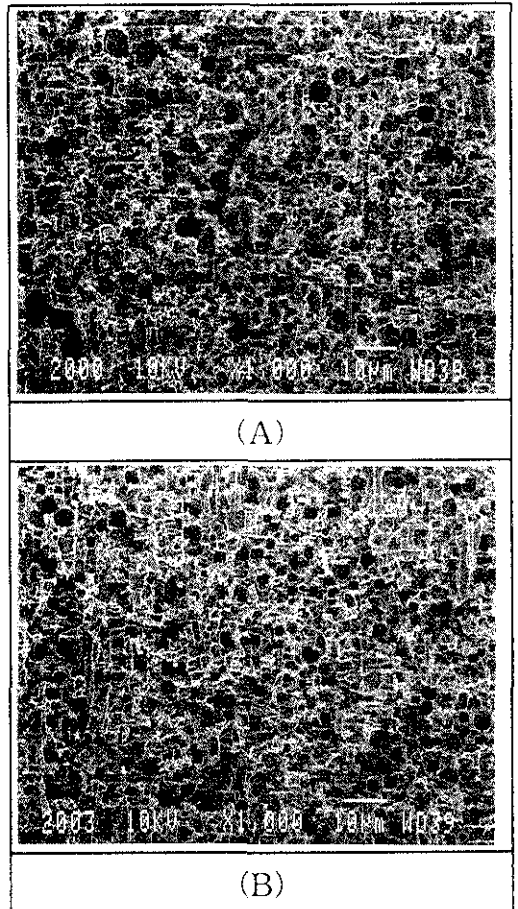


Fig. 18 Surface morphology of high purity aluminium foil etched and anodized to 250V : (A) 0.5M HCl, 120mA/cm² (B) 2.5M HCl, 300mA/cm²

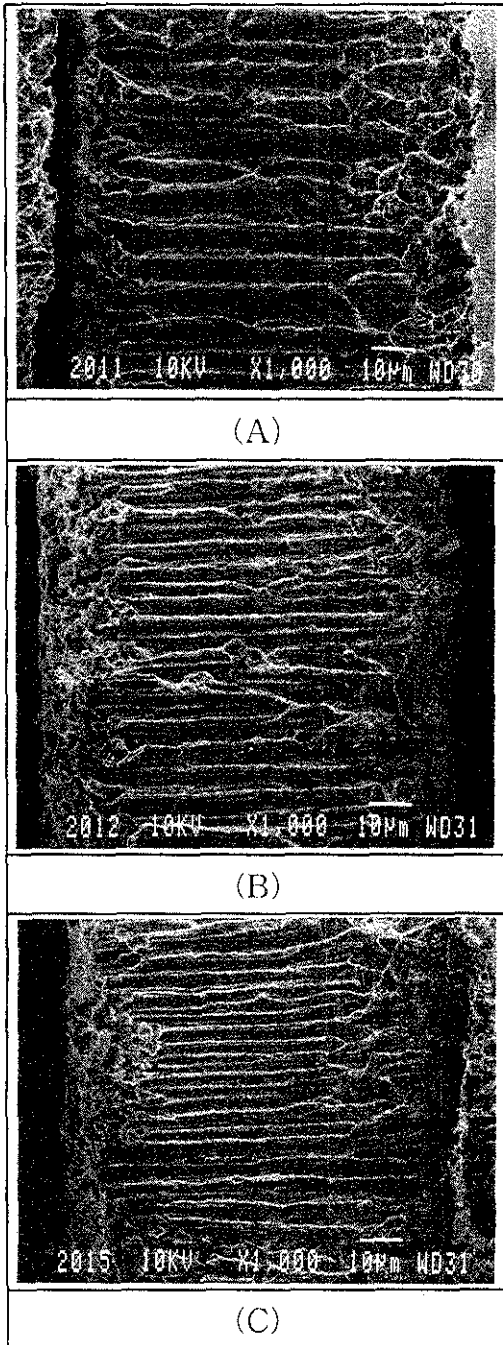


Fig. 19 Cross section morphology of high purity aluminium foil etched and anodized to 250V :
 (A) 0.5M HCl, 120mA/cm² (B) 1.0M HCl, 300mA/cm² (C) 2.5M HCl, 300mA/cm²

(B)에는 시편박 표면에 형성한 에치피트의 직경은 작으나 밀도가 높다는 것이 관찰된다.

터널피트의 형상을 보이는 Fig. 19의 단면조직에서는 염산농도와 전류밀도가 낮은 경우(A)에는 터널의 직경이 크나 밀도가 낮으며 염산농도와 전류밀도가 증가된 경우(B)에는 터널밀도는 증가되었으나 터널의 직경이 감소되었음이 관찰된다.

또한 염산농도와 전류밀도가 과도하게 높은 경우(C)에는 터널의 직경이 더욱 감소되고 터널의 밀도도 더 증가되었으나 시편박 표면이 용해되어 터널의 길이가 짧아져 있음이 관찰된다. 그러므로 염산농도와 전류밀도가 증가하면 터널피트의 밀도가 증가하여 확면효과가 증가 하지만 염산농도와 전류밀도가 어떤 한계치를 초과하면 터널의 길이가 짧아지고 터널의 직경이 감소하여 확면효과가 감소함과 동시에 정전용량이 감소한다. 본 연구에서 250V로 화성처리 하였을 경우에 염산농도와 전류밀도의 한계치는 2.0M HCl, 200mA/cm² 이었다.

4. 결 론

입방정 집합조직을 가진 고순도 알루미늄 박을 0.5~2.5M 염산용액에서 전류밀도 40~500mA/cm²으로 전해에칭하여 양극산화한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- 1) 알루미늄 박을 10% NaOH 수용액에 5분간 침적하고 HNO₃, H₂SO₄ 및 H₃PO₄ 수용액에 중화처리하여 전해에칭한 결과 85% H₃PO₄ 수용액에 중화하였을 때 가장 균일한 에치피트가 형성되었다.
- 2) 전해액의 온도가 증가함에 따라 알루미늄 콘덴서 박의 정전용량이 증가하여 80°C에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에는 에칭에 의한 박의 국부적인 표면 용해로 정전용량이 감소하였다.

- 3) 양극 통전량은 60C/cm²일 때 정전용량이 최대값을 보였고 그 이상에서는 알루미늄 박의 국부

적인 용해 현상이 관찰 되었다.

4) 전류밀도가 증가함에 따라 알루미늄 콘덴서박의 정전용량이 증가하여 120mA/cm²에 서 최대 정전용량을 보였고 전류밀도가 그 이상으로 증가하면 정전용량이 감소 하였다.

5) 염산농도는 1.0M 이상일 때 터널피트가 잘 형성 되었고 염산농도가 증가함에 따라 정전용량이 증가 하였으나 염산농도가 2.0M 이상으로 너무 파다하게 높아지면 전해콘 덴서박이 국부적으로 용해하여 정전용량이 감소 하였다.

6) 전자현미경으로 전해에칭한 박의 표면조직과 단면조직을 관찰한 결과 염산농도와 전류밀도가 증가하면 터널피트의 밀도는 증가하나 터널피트의 직경은 감소 하였다.

후 기

본 연구는 1992 년도 한국과학재단 연구비 지원으로 수행한 연구 (제목 : 불순물 원소와 가공조건이 고순도 알루미늄의 재결정 집합조직과 전해 알루미늄 캐퍼시터의 효율에 미치는 영향) 결과중 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Hirata, T. Yamasaki : IEEE Trans on Parts, Hybrids and Backaging PHP12 (1976) 217
2. K. R. Hebert and R. C. Alkire : J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2447
3. U. S. Patent, 4315806
4. Japan Patent, WO 82/02620
5. K. Kubo, T. Namikata, S. Hiyama, H. Sasaki : Fujitsu Scientific and Technical, Journal 9 (1968) 59
6. T. Sato, T. Namikata, S. Hiyama : Fujitsu Scientific and Technical Journal, 9 (1970) 91
7. 정재한 : 공학박사 학위논문, 서울대 (1993)
8. T. Suzuki, K. Arai, M. Schiga and Y. Nagamura : Met. Trans., 16 (1985) 27
9. K. Arai and T. Suzuki : J. Japan Inst. Light Met., 31 (1981) 334
10. H. Bohni and H. H. Ulig : J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 906
11. D. J. Tensen, N. Hansen and F. J. Humphreys : Seventh Int. Conf. on Texture of Materials, Netherlands Society for Materials Science (1984) 251
12. E. Nes and T. K. Solberg : Mat. Sci, Fechnol, 2 (1986) 19
13. B. Bay and N. Hansen : Met. Trans (A), 15A (2) (1984) 287
14. U. S. Patent, 4276129 (1981)
15. K. Matsuki, K. Tachibana, A. Unakoshi and E. Sukanuma : 金屬表面技術 38 (1987) 246
16. G. J. Tibol, R. W. Hull : ibid, 111 (1964) 1368
17. K. Fukuoka and M. Kurahashi : 住宇 輕金屬技報, 28 (1987) 7