

알루미늄 음극박의 에치 피트 성장

김홍일, 김성한*, 김영삼*, 신진식*, 박수길
충북대학교, *한국 JCC(주)

Growth of Etch Pits on Aluminium Cathode Film

Hong-Il Kim, Sung-Han Kim*, Young-Sam Kim*, Jin-Sik Shin*, Soo-Gil Park
Chungbuk National University, *R&D Lab., Korea JCC Co., Ltd.

Abstract : The wider surface of the aluminum foil, electrochemically very important and it is necessary to increase the surface area. A study has been made of the fabrication condition for etching cube texture of high purity aluminium foil and of electrochemical etching of the aluminium foil. In the present work, it is shown there exists a relation between the influence of the pre-treatment time in the NaOH & HCl solution and H₂SO₄ concentration in the conversion solution. Also effect of temperature during AC etching was also studied. Result of the etched aluminum film is shown in the typical SEM images. Its electrochemical characteristics were investigated by cyclic voltammetry. And effects of current density and frequency is also reported. Cyclic voltammogram showed that the protective oxide film was formed on the inner surfaces of etch pit. the frequency influence resistance of oxide film in AC etching.

Key Words : Aluminum electrolytic capacitors, AC etching, Pit growth, Cathode foil

1. 서 론

일반적으로 저전압용 양극 화성박은 교류 전해를 주로 하는 에칭을, 중·고압용 박은 직류 전해를 주로하는 에칭을 실시하여 표면적을 확대하고 있으며 음극박은 교류 에칭을 주로하여 에칭을 실시, 표면적을 확대하고 있다. 교류전해에칭은 직류전해에칭에 비해 뛰어난 표면적 증가를 기대할 수 있다. 이는 직류에칭에 비하여 에치피트의 크기가 작고 단위 면적당의 피트의 밀도가 크기 때문이다. 이러한 교류에칭에 의한 방식이 고압용에서는 사용되지 않고 있으며 이는 화성으로 인하여 에치피트가 산화피막에 의해 막히기 때문이다. 저압용의 경우에는 상대적으로 고압용에 비해 산화피막의 두께가 얇으므로 화성단계에서의 터널의 막힘으로 인한 표면적 감소 효과가 적어 뛰어난 에칭 효율을 잘 유지할 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 전해 커패시터용 음극박을 사용하여 교류에칭시 다양한 조건 즉 전해액의 농도 및 조성, 온도, 주파수, 전류밀도 등 다양한 조건하에서 생성되는 피트 생성 및 에칭에 현상에 관한 것을 고찰 하였다.

2. 실험

실험은 그림 1과 같은 장치를 구성하여 진행하였다. 염소 이온을 포함한 전해액에서 대극인 탄소판을 사이에 두고 전해 에칭을 실시하였다. 우선 알루미늄 박을 1×4cm²의 크기로 자른 후 20%의 NaOH 와 0.5M의 H₂SO₄에서 전처리를 하여 피막을 제거하고 에칭이 잘 이루어질 수 있도록 조건을 형성하였다. 사용된 알루미늄 음극박은 두께는 20μm이고 순도는 ≥99.7%이다. 비교적 균일한 피트 분포를 보이고 있으며 약 111μF/cm²의 용량을 가진다.

후에 2차 증류수로 충분히 세척을 하였으며 HCl을 기본

에칭용액으로 하여 다양한 전류밀도와 주파수를 변화시켜 주었다. 또한 온도의 변화와 전해액에 변화를 주어 에칭 피트가 형성될 수 있는 최적의 조건을 형성하였다.

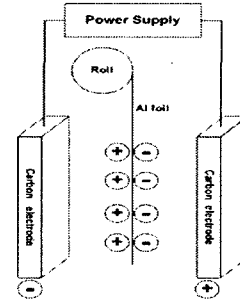


그림 1. 실험장치도.

에칭된 시편을 SEM을 이용하여 표면에 형성된 에칭 피트를 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

전해조건을 확립하기 위하여 전해액의 농도 및 조성, 주파수, 전류밀도, 온도 등을 변화시켰다. 우선 주파수에 따른 특성 변화를 관찰한 결과 주파수가 증가하면서 같은 조건에서 에칭 피트가 균일해 짐을 알 수 있었다. 교류전해 에칭에서 주파수는 단위시간 동안 공급하는 전류량으로 정의되어 진다. 그림 1은 전해 에칭 후 알루미늄 호일의 SEM 이미지이다. 주파수가 낮은 경우에는 한 사이클당 공급되는 전류량이 많아 피트의 크기가 크게 나타나고 주파수가 높아질수록 적은 양의 전류량이 여러 번 공급되기 때문에 피트의 크기는 작아지며 피팅이 일어나는 개시점이 많은 것으로 사료된다.

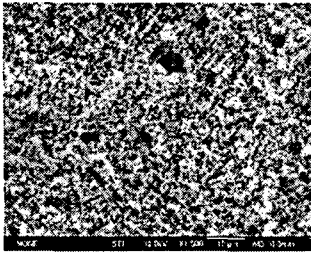
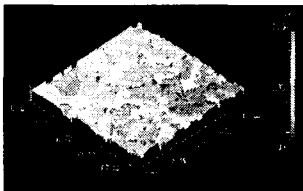
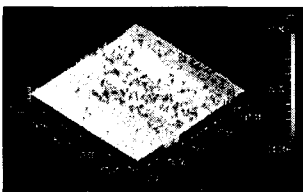


그림 2. 교류 전해에칭 후 SEM image. 200 mA/cm², Frequency : 5 Hz, 7M HCl + 0.5M HNO₃, 40℃.

다양한 전해교류 에칭 중 다음과 같은 조건에서 비교적 균일한 피트 형성을 보이고 있으나, 한곳에 급격한 피트가 급증하는 이유는 검게 보이는 부분(산화피막)이 충분히 제거되지 않고 또한 표면에 있는 불순물의 영향으로 보인다. 또한 첨가되는 산의 양은 피트 형성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 에칭피트의 성장은 수화피막을 파괴하면서 성장하게 되는데 에칭필름을 파괴할 수 있는 정도의 전류밀도가 인가되지 못하면 알루미늄 표면위에 피트가 형성될 수 있는 부분이 상대적으로 적게 되고 이로 인해 피트가 내부로 균일하게 진행되지 못하고 높은 전류 밀도는 표면이 불규칙하고 조대한 피트군이 생성이 되고 표면의 용해 현상을 나타낸다.



(a)



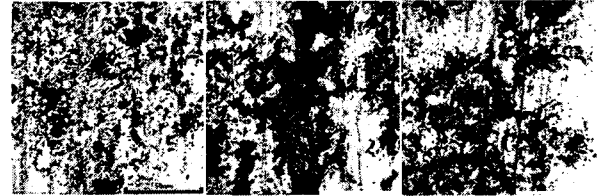
(b)

그림 3. 질산 첨가에 따른 알루미늄 호일의 피트의 AFM 이미지, Frequency : 20 Hz, 7N HCl + 0.5N HNO₃, 40℃. (a) 400mA/cm², (b) 600mA/cm²

질산을 첨가하고 전류밀도가 증가하면서 피트 깊이가 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 400A/cm²에서는 비교적 피트 넓이가 넓어지는 것을 관찰하였다.

황산용액은 저온에서는 알루미늄 표면에 다공성의 피막을 형성하고 고온에서는 알루미늄의 용출을 유리하게 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 교류에칭시 비교적 저온에서 수행을 하기 때문에 이에 대한 연구가 우선적으로 진행되어야 한다. 그림 3에서 보는바와 같이 온도가 증가하면서 피트 형성이 균일하지 않고 급격히 피트가 형성됨을 알 수 있다. 표면의 피트 형성되는 크기도 급격히

증가하며 균일한 분포보다는 한 곳에 치중하는 현상을 보이고 있다. 고농도의 황산용액에서 교류에칭시 일반적으로 화학적 에칭과 전해에칭이 동시에 이루어진다. 따라서 시간이 지나면서 에칭피트가 균일하게 분포되지 않는다.



(a) (b) (c)

그림 4. 전류밀도 : 300mA/cm², Frequency : 10 Hz, 7M HCl + 0.5M H₂SO₄ 의 조건에서 에칭 후의 Microscope 이미지, (a) 40 ℃ (b) 50 ℃(c) 60 ℃

4. 결론

본 연구에서는 HCl과 HNO₃을 이용하여 교류 에칭을 시도하였다. 전류밀도가 증가하면서 급격히 산화반응이 일어나 비표면적이 오히려 감소하고 주파수가 낮아질 경우 파형이 직류와 거의 같아져서 교류에칭이 이루어지지 않으며 고주파수 즉 100 Hz 이상에서는 파형으로 인하여 비표면적이 증가하다가 감소하는 현상이 일어나는 것을 확인하였다. 또한 교류 에칭시에 전해액에 포함되어 있는 금속의 양은 매우 중요하다. 포함되어 있는 금속의 농도에 따라서 에칭 표면이 많이 달라지는데 구리의 양이 적당량 이상으로 함유되어 에칭시에 갈바닉 전위(galvanic electric potential)를 형성하여 전기적인 에칭 이외에 화학적 에칭도 동시에 이루어진다. 따라서 구리의 농도가 진해질 경우 표면에 급격히 반응이 일어나 부식 속도가 급격히 증가하고 비표면적도 감소한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역산업기술개발사업(중기거점-No.10018428)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] H. Y. Kim, J. S. Choi and Y. S. Tak, Effect of Sulfuric Acid Addition on the Aluminum AC Etching in HCl Solution, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 9, p. 463, 1998.
- [2] S. Ono, T. Makino, and R. S. Alwittb, Crystallographic Pit Growth on Aluminum (100), J. of the Electrochemical Soc., Vol. 152, No. 2, p. B39, 2005.