

## Al 양극산화피막에서 Mn전착에 관한 임피던스 연구

吳翰俊\* · 張景旭 · 池忠洙<sup>†</sup>

한서대학교 재료공학과

<sup>†</sup>국민대학교 금속재료공학부

(1998. 9. 24 접수)

### Impedance Spectroscopic Properties of Mn Deposition on Al Oxide Layer

Han-Jun Oh\*, Kyung-Wook Jang, and Choong-Soo Chi<sup>†</sup>

Department of Material Science, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

<sup>†</sup>School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received September 24, 1998)

**요 약.** 황산용액에서 제조된 Al양극 산화피막 내부로 여러 주파수의 교류전압을 통하여 1 g/L KMnO<sub>4</sub> 용액내에서 Mn금속을 전착시켰다. 이때 Al 산화피막 내부로 전착되는 Mn금속의 변화와 산화피막의 특성변화를 임피던스를 통하여 조사했다. 낮은 교류전압의 주파수로 Mn전착된 피막의 임피던스 스펙트럼은 황산에서 제조된 산화피막의 임피던스 스펙트럼과 차이를 나타냈으며, 특히 등가회로에서는 Mn전착의 영향을 나타내는 파라미터인 저항과 축전용량이 추가로 첨가되었다. 또한 Mn전착은 기공성의 산화피막 내부로 진행되는 것으로 나타났다. 또한 기공성의 산화피막의 경우는 저주파를 부하하여 Mn전착시킬 경우 비전도성의 피막성장 에 의해 전하이동저항이 높게 나타났다. 이러한 Al산화피막의 특성은 전도도의 구배를 나타내는 파라미터인 Young 임피던스를 통하여 관찰되었다.

**ABSTRACT.** The Al oxide layer formed in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution and the influence of applied frequency for electrodeposition of Mn on Al oxide layer were characterized using by impedance spectroscopy. Mn compounds were electrodeposited at the base of pores during deposition with applied low frequency voltage. For the Mn deposited oxide layer at 60Hz and 5Hz in 1 g/L KMnO<sub>4</sub> solution, in equivalent circuit for interpretation, the resistance ( $R_2$ ) and capacitance ( $C_2$ ) were considered to be due to deposition of Mn on base of pore. The electrochemical behavior of barrier layer and porous oxide layer on Al have been characterized by capacitance ( $C_b$ ) and Young capacitance ( $C_Y$ ) in equivalent circuit model.

### 서 론

Al-Mn합금을 수용액에서 양극산화를 시키면 이 전극에서 황색이 발광하는 현상이 관찰된 이후 이 현상에 대해 많은 연구<sup>1-5</sup>가 진행되고 있으며 이것은 양극 산화에 의해 Al표면에서 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn금속이 혼합된 박막에서 전계발광(electroluminescence)현상이 나타나기 때문인 것으로 규명되었다. 이러한 현상을 조사하기 위해서는 우선 Al 산화피막의 유전특성과 부착된 Mn금속의 전착특성 등에 대한 연구가 선행되어야 하며, 이를 위하여 본 연구

에서는 전기화학적 임피던스법을 통하여 Al산화피막으로 Mn금속이 부착되는 과정에 대한 해석을 시도하였다. 또한 양극산화피막상에 Mn금속을 부착시키기 위한 방법으로 황산용액에서 Al산화피막을 생성시킨후 KMnO<sub>4</sub> 수용액에서 저주파의 교류전압을 통하여 Al산화피막에 Mn금속의 석출을 유도했다. 일반적으로 Al산화피막에 금속이온이 전착될 때 기공성의 피막내부에서 전착되는 경우와 Al산화피막 위에 전착이 형성되는 경우등의 다양한 전착경로가 나타나게 되며, 또한 이때 부하되는 교류전압 조

전에 따라 Mn금속의 전착효과와 피막의 형상학적 특성들에 대해서도 변화가 나타나게 된다. 따라서 본 실험은  $KMnO_4$  수용액에서 여러 주파수의 교류전압을 통하여 나타나는 Al산화피막상의 Mn전착의 특성변화를 조사하기 위하여 AC임피던스 측정을 실시하고 이를 통하여 나타나는 적절한 등가회로의 모델을 제시함으로써 피막형성의 기구적 특성을 이해하고자 하였고, 또한 본 실험에 사용된 임피던스 스펙트럼은 frequency의 로그함수(logf)에 대하여  $|g|Z$ 와  $\phi$ 의 변화를 나타낸 "BODE-Diagram"을 이용하였다.

### 실험방법

**시편제작.** 본 연구에 사용된 Al피막은 황산 양극산화법을 이용하여 제조하였으며 실험결과와 재현성을 좋게하기 위하여 전처리과정으로서 판상형태의 순수 알루미늄(일본 동해 알루미늄, 99.9% 이상)을 과염소산과 메칠알콜 용액으로 항온순환장치를 통하여  $10^\circ C$  이하에서 전해연마를 실시 하였다. 양극산화 피막처리는 전처리된 Al을 양극으로 하고 스테인레스판을 음극으로 하여 직류정류기를 사용하여  $20^\circ C$  1 M 황산용액에서 22 V의 전압을 33분간 부하하여 1차로 양극산화피막을 제조하였으며 이 피막을  $6.3 \times 10^{-3} M$  (1 g/L)의  $KMnO_4$  용액에서 27 V의 교류전압을 통하여 1분간 Mn전착을 실시하였다. 이때 주파수(정현파)에 따른 변화를 보기위하여 Mn전착시 5 Hz, 60 Hz, 90 Hz의 교류전압을 부하 하였으며, 양극산화피막처리 후 Mn전착을 실시하지 않은 시편도 비교를 위하여 임피던스 측정을 실시 하였다. 측정에 사용된 산화피막은 모두 봉공처리(unsealed condition) 되지 않은 상태에서 작업전극(work electrode)으로 사용 하였다.

**임피던스측정.** 임피던스의 측정은 중성의  $K_2SO_4$  용액에서 산화피막의 기공부로의 수용액이 충분히 침투되고 전극이 안정된 상태를 유지할수 있도록  $25^\circ C$ 의 0.5 M  $K_2SO_4$  전해액에서 12시간동안 침지시킨 후 정전위 상태로 측정하였으며, 이때 임피던스 측정직전의 정전위는 Mn전착이 되지 않은 Al 산화피막의 경우 850 mV를 나타내었고, Mn전착된 피막의 경우는 5 Hz의 경우 1363 mV, 60 Hz의 경우 1576 mV 그리고 90 Hz의 경우 1491 mV로 나타났

다. 측정에 이용된 작업전극의 기하학적 표면적은  $1 \text{ cm}^2$ 이며, 기준전극(reference electrode)으로서  $Hg/Hg_2SO_4$  전극을 이용하였으며 측정시의 확산 전위차를 방지하기 위하여  $Hg/Hg_2SO_4$  기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. 이때 상대전극(counter electrode)으로는 백금망 전극을 이용했으며 시험전에 진한 황산용액에서 세척한 후 사용하였다.

**임피던스스펙트럼의 평가.** 양극산화된 Al피막의 표면특성과 Al산화피막 내부로의 Mn의 전해착색과정에서 나타나는 교류전압의 영향을 조사하기 위하여, 임피던스 스펙트럼을 측정하고, 적절한 등가회로 모델을 이용하여 이들 전극재료의 임피던스 파라미터를 구한후 이들 파라미터의 변화를 통하여 Al 산화피막에서의 전기화학적 거동을 관찰하였다. 또한 본 실험에서 임피던스의 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기인 IM6(Zahner-Elektrik, Kronach, Germany)를 이용하였으며, 본실험에 사용된 주파수 범위는 10 mHz ~ 1 MHz이며, 3전극계에서 모든 측정이 이루어 졌다.

또한 Al 재료의 표면에서 발생하는 전기화학적 현상과 임피던스를 결정하는 계면반응 과정은 등가회로모델을 이용하여 설명 될수있다. 즉 전극표면에서 일어나는 반응과 일치하는 적합한 등가회로모델을 사용하여 임피던스의 주파수 의존성을 평가할 경우, 이것이 이상적인 모델일 경우 임피던스 소자(엘리먼트)를 적절한 수치로 했을경우 전극에서 측정된 임피던스 스펙트럼과 평가에서 나타난 임피던스 스펙트럼은 일치하게 된다. 본 실험에서는 임피던스의 평가시 Goetz<sup>67</sup>에 의해 개발된 프로그램을 사용하였다.

또한 임피던스 측정후 양극산화피막의 형태관찰 및 알루미늄, 망간, 산소원소에 대한 흔적을 추적하기 위하여 X선 선분석(line profile)을 실시하였으며 이때 SEM/EDS(모델명 JSM5410/EDS)을 이용하여 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**임피던스 스펙트럼의 측정.** 1차 산화피막된 시편과 이 산화피막 내부로 여러주파수에 의해 Mn전해착색된 시편을 0.5 M  $K_2SO_4$  용액에서  $25^\circ C$ 에서 12시간동안 침지시킨 후 정전위(rest potential) 상태에서 측정된 임피던스 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다.

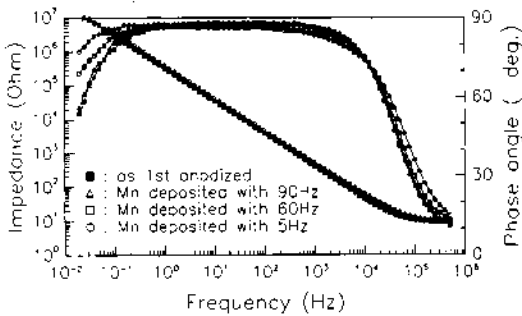
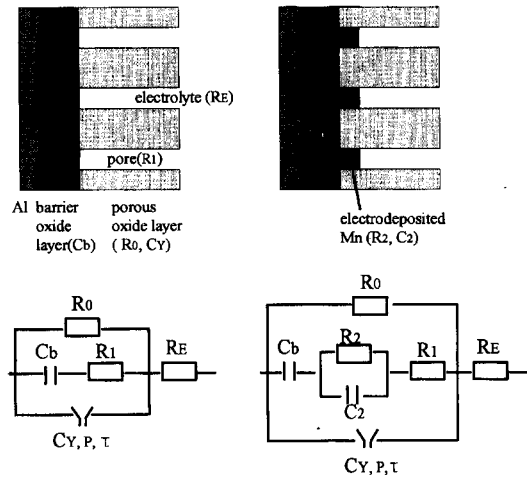


Fig. 1. Impedance spectrum of various oxide layers on Al in 0.5 M  $K_2SO_4$  at rest potential, 25°C.

Fig. 1의 임피던스 측정결과에서 황산용액에서 양극산화 피막처리만 된 시편과 90 Hz의 27 V전압으로 Mn전착된 시편의 임피던스 거동은 거의 비슷하게 나타났으며 저주파수로 전착된 시편일수록 위상차곡선이 저주파와 고주파의 양끝 영역에서 0으로 부터 증가된 값을 나타내고 있다. 일반적으로 위상차곡선에서 피크를 나타내는 영역( $\omega_{(s=\max)}$ )이 넓고 평편하게 나타나는 것은 부동태 피막의 특징이며 특히 양극산화 피막의 경우 이러한 특징이 잘 나타난다.

또한 임피던스량에 관한 곡선에서 고주파영역 (1 M Hz)에서는 모든 시편의 임피던스량은 거의 10  $\Omega$ 으로 수렴된다. 이때 나타나는 임피던스는 용저항을 나타내며 본 실험에서 사용된 전해액의 저항을 의미한다. 이러한 전해질 저항은 전해액의 종류, 온도, 전극간의 거리에 따라 변하게 된다. 또한 가장 낮은 주파수범위에서 나타나는 임피던스는 전해질 저항과 분극저항이 합쳐진 형태로 표현되며 본 실험에서는  $10^{-2}$  Hz의 저주파 영역에서는 시편피막의 분극저항이 약 20 M $\Omega$ 으로서 거의 부도체의 산화피막특성을 나타내고 있다.

본 실험에서 Mn전착이 되지않은 피막과 여러가지 주파수로 Mn전착된 피막의 임피던스 스펙트럼의 차이는 특히 Fig. 1의 저주파 범위에서 현저하게 나타났으며 특히 저주파영역의 경우는 피막의 내부로의 침투력이 좋아 미세한 표면의 차이를 잘 나타낸다. 따라서 Fig. 1에서 양극산화 피막과 90 Hz의 조건으로 Mn전착된 피막과의 임피던스특성의 차이가 거의 없는 것은 실제 표면특성의 차이가 적기 때문인 것으로 사려되며, 저주파인 5 Hz로 Mn전착된 피막의 경우는 양극산화피막의 경우와 표면특성의 차이에



a) Equivalent circuit A

b) Equivalent circuit B

Fig. 2. Schematic representation of equivalent circuit used for oxide layer on Al under different electrodeposition procedure. Equivalent A for unsealed oxide layer on Al and deposition of Mn with 90 Hz. Equivalent circuit B for electrodeposition of Mn with 60 and 5 Hz after 1st anodizing.

위해 임피던스곡선의 차이가 크게 나타나며, Mn전착시 주파수 의존성은 저주파 교류전압으로 Mn전착된 피막일수록 1차 양극산화 피막과 비교하여 표면특성의 변화가 현저하게 나타났다.

**산화피막의 동가회로.** 0.5 M  $K_2SO_4$ 용액중에서 1차 양극산화피막과, 여러주파수로 Mn전해착색이 실시된 시편의 산화피막의 변화를 조사하기 위해 Fig. 2의 동가회로가 이용되었다. Fig. 2의 동가회로 A는 1차 양극산화피막의 표면특성과, 1차 양극산화 피막 내부로 90 Hz의 주파수로 Mn전착을 실시한 시편을 조사하기 위해 이용되었으며 이 동가회로는 크게 3부분으로 나눌수 있다. 첫째는 Al재료의 비전도성의 장벽형(barrier)피막의 특성을 나타내는 임피던스 소자( $C_b$ )와 두번째로 기공성을 갖는 피막층(porous layer)의 특성을 나타내는 회로가 연결되었으며 이 기공성 피막층을 나타내는 회로에서는 기공성 피막에서의 전하이동 저항을 나타내는  $R_0$ 과 피막층의 특성을 나타내는 Young 임피던스( $C_Y$ )가 평형하게 배열되었으며 기공성 피막층의 기공내부에서 전해질의 저항을 나타내는  $R_1$ 이 나타났으며 세번째로 전해질용액의 저항을 나타내는  $R_E$ 가 포함된다. 이러한 동가회로시 나타나는 임피던스 파라미터들의 의미

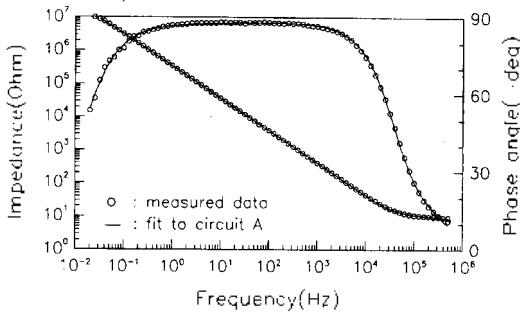


Fig. 3. Impedance plot of fitted data point on measured impedance data for a spectrum obtained after 1st anodizing.

에 대해서는 이미 보고된바 있다.

이 등가회로 A에 의해 평가된 결과는 Fig. 3에 나타냈으며 이 등가회로를 이용한 평가결과와 측정치와의 각 주파수에 대한 편차는 Fig. 4에 나타냈으며 임피던스의 경우는  $dZ/Z$ 에 대한 백분율, 즉  $(Z_{mea} - Z_{calc})/Z_{calc} \times 100\%$  로서 나타냈으며 위상차의 경우  $dW(\text{grad})$ , 즉  $W_{mea} - W_{calc}$  로서 나타냈다. Fig. 3과 Fig. 4에서 나타나듯이 1차 양극산화피막과 이것에 90 Hz로 Mn전착된 표면은 등가회로 A를 통하여 평가 결과가 측정결과와 잘 일치하는 것을 알수 있다.

이때 등가회로의 파라미터들이 임피던스곡선의 형상에 미치는 영향으로는 기공성의 산화피막의 저항을 나타내는  $R_0$ 는 고주파 영역의 위상차 곡선에 영향을 미치며 Young임피던스의 용량  $C_1$ 는 전 주파

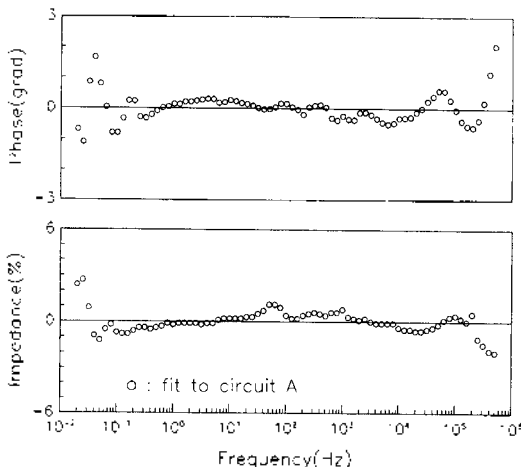


Fig. 4. Plot deviation for fitting of the spectrum of 1st anodizing oxide layer for model fit to circuit A in Fig. 2.

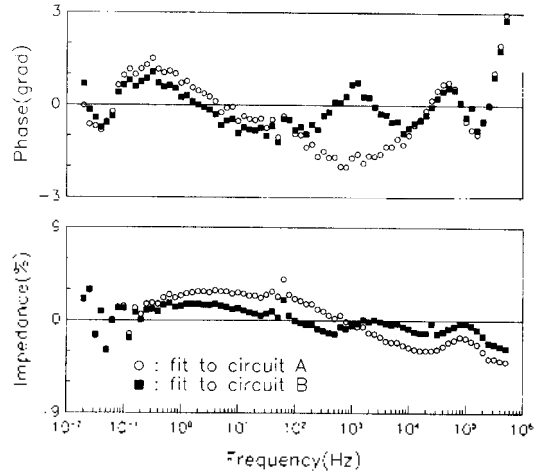


Fig. 5. Comparison of fitting quality of the two equivalent circuit for a spectrum of Mn deposition with 60 Hz.

수 영역에 걸쳐 위상차 곡선과 임피던스량에 영향을 미치며  $C_1$ 값이 적어질수록 위상차의 절대치는 적어지며 임피던스량은 상승하게 된다.  $C_0$ 와  $R_1$ 의 경우 주파수 전 구간에 걸쳐 약한 영향을 미치며 전해질 저항을 나타내는  $R_2$ 의 경우는 특히 저주파 영역에서 임피던스곡선에 대해 현저한 영향을 미치게 된다. 그러나 양극분극후 60 Hz로 Mn전해착색한 피막의 경우 더 이상 등가회로 A로 평가하기가 불가능 해지며 Fig. 5에서 나타나듯이 등가회로 B를 사용했을 경우 훨씬 더 높은 신뢰도를 나타낸다.

Fig. 5의 경우 저주파영역에서 나타나는 편차는 실험측정의 오차에 의해 나타난 것이며 대체적으로 sine형태로 나타나는 편차는 시스템적인 오차로서 평가회로와 측정치와의 차이에서 나타난다. 따라서 양극분극후 60 Hz이하의 저주파에서 Mn전해착색을 실시한 피막의 경우는 등가회로 B를 통하여 평가되었다. 이때 이용된 등가회로 B는 기공성의 산화피막 내부로 Mn의 전착에 대한 영향을 나타내는 파라미터인( $R_2, C_2$ )가 등가회로 A에 추가된 형태의 회로이다. 이 평가결과에서 나타난 임피던스 파라미터는 Table 1에 나타내었다.

**양극산화피막의 특성 관찰.** 1 M의 황산용액에서 1차 양극산화피막 처리후 1 g/L의  $KMnO_4$ 용액에서 교류 60 Hz, 27 V를 부하하여 기공성의 산화피막안으로 Mn금속을 전착시킨 시편 단면의 SEM 및 X선 선분석 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

Table 1. Evaluated impedance parameter according to equivalent circuit A and B (Fig. 2) for a spectrum of various oxide layer on Al at rest potential in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 25°C

Condition of layer	E <sub>0</sub> mV	R <sub>o</sub> MΩ	C <sub>γ</sub> nA	p %	τ ns	C <sub>b</sub> nF	R <sub>2</sub> Ω	C <sub>2</sub> nF	R <sub>1</sub> Ω	R <sub>E</sub> Ω
1. 1st anodized oxide layer	846	23.4	193	2.6	189	159	-	-	8.1	8.6
2. Mn deposition with 90Hz	994	23.8	196	2.6	176	146	-	-	8.3	8.3
3. Mn deposition with 60Hz	1491	45.0	197	3.0	161	139	292	443	14.0	8.4
4. Mn deposition with 5Hz	1626	148.0	149	2.8	143	132	127	206	20.0	8.6

Fig. 6의 (a)에서 직선으로 표시된 부분이 선분석 위치이며 AB구간이 다공성 산화피막층이고 오른쪽 부분은 알루미늄기이며 왼쪽은 측정을 위해 마운팅한 폴리머의 부분으로 시험과 직접적인 관계가 없는 부분을 나타냈다. 선분석위치의 표면기복상태(depth profile)는 Fig. 6(b)와 같고 여기서 AB구간은 Fig. 6(a)의 AB위치와 일치한다. Fig. 6(c)는 산소의 선분석 결과이며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>부위에서 산소강도가 증가하고 있음을 보여준다. Fig. 6(d)의 망간원소의 선분석(line profile)을 통하여 산화피막층의 표면으로부터 알루미늄 기지층으로 갈수록 Mn의 석출강도가 증가하고 있으며 기공의 내부 즉 장벽형(barrier)피막층 방향으로 강도가 크게 분포되어 있음을 보여주고 있다. 단 중앙부분에서 불연속적으로 갑자기 강도가 떨어지는 것은 Fig. 6(a)에서 AB중간의구멍(화살표 위치)에서 기록이 심하여(Fig. 6(b)참조) 생긴 현상으로 특성 X선 맵핑(characteristic X-ray image)을 통하여 확인되었고 본실험에서 선분석위치를 확인해 주는 역할이 되고 있다. 그림 (e)의 알루미늄원소의 선분석에서도 같은현상이 나타나고 있음을 보여준다. 즉 알루미늄은 산화 피막층에서 낮은 강도를 유지하다가 알루미늄 기지층에서 높은 강도를 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 6(b)의 기록이 나타난 부위에서는 선분석의 강도가 일시적으로 감소되었으나 대체적으로 산화 알루미늄 피막의 기공내에 Mn전착이 형성된 경향을 잘 나타내고 있다.

**임피던스파라미터.** 본 실험에 이용된 Al산화피막과 같이 산화막이 비화학양론적인 조성으로 구성되는 경우는, 음이온(anion) 격자결합이 산소부족에 의해 금속원자들의 과잉을 초래하게 되어 금속원자들은 주계전자(donor electron)로서 전도도 band에 영향을 미친다. 즉 피막층내에서 금속과 산화물의 경계층에서는 과잉의 금속원자에 의해 n-전도체(donor로서 금속원자가, 산화물(oxide)과 용액의 경계층에서

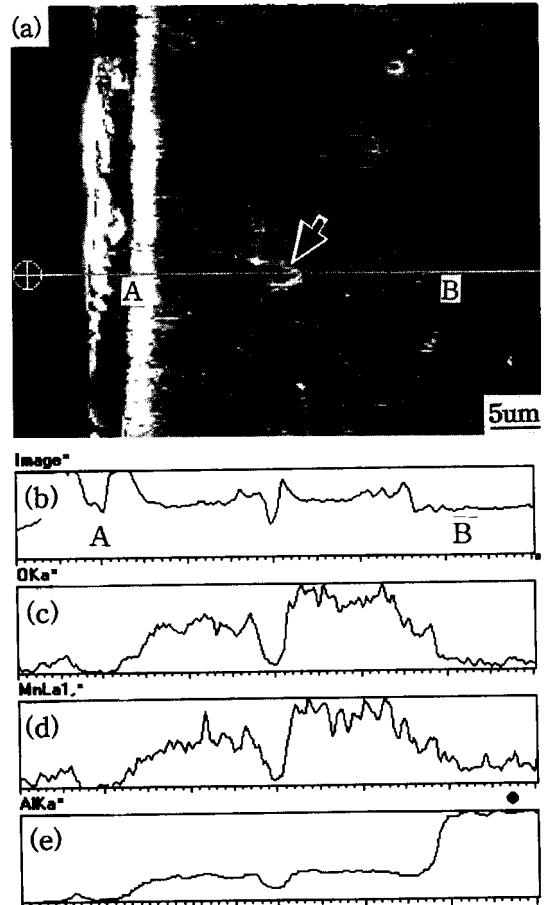


Fig. 6. Line analysis of O, Mn and Al elements for the cross section of the anodic oxide film after electrolytic deposition in 1 g/L KMnO<sub>4</sub> bath at AC 27 V of 60 Hz for 1 min. (a) secondary electron micrograph of the cross section, (b) secondary electron profile according to the line, (c) profile of O-K alpha X-ray, (d) profile of Mn-L1 X-ray, (e) profile of Al-K alpha X-ray

는 높은 산소원자들에 의하여 p-전도체(acceptor)로서 작용하며 이 사이에 전도성의 영역이 존재한다. 이같이 피막층이 전극표면으로 부터 전자적특성의 구배

가 있을 경우 피막층의 임피던스는 L.Young<sup>9</sup>에 의하여 연구되어 하나의 등가회로 엘리먼트로 제시되었다. 이러한 Young 모델은 Al, Ti, Zr금속의 산화피막<sup>10</sup>에서 잘 적용되고 있으며 본 실험 결과에서도 잘 일치되고 있다. 또한 Young에 의해 나타나는 피막층의 임피던스는 아래의 3가지 파라미터에 의하여 결정되며 피막 임피던스는 Mueller<sup>11</sup>에 의해 계산되어 식(1)으로 표현된다.

$$C_Y = \epsilon_0 \epsilon A / ds, p = d_0 / ds, \tau = \epsilon_0 (0) / \sigma(0)$$

(p: 상대적 침투깊이, d<sub>0</sub>: 이온전도도의 침투깊이, ds: 피막층의 두께, τ: 시간상수)

$$Z_Y = \frac{p}{i\omega C_Y} \ln \left( \frac{1 + i\omega\tau \exp(p^{-1})}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (1)$$

이러한 Young 임피던스는 주파수의 변화에 의해 하나의 저항 또는 용량으로 수렴되어 진다.

즉 주파수 f(=ω/2π)가 아주 높은 경우

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_Y = \frac{1}{i\omega C} \quad (2)$$

는 하나의 용량으로 나타나며, 또한 주파수 f(=ω/2π)가 아주 낮은 경우

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_Y = R_Y = \frac{p}{C_Y} (\exp(1/p) - 1) \quad (3)$$

는 하나의 저항으로 표현된다. 따라서 Fig. 2의 등가회로 A, B에서 알루미늄의 산화피막층의 전체적인 transport 저항을 고려할 경우, Young 임피던스는 저주파 부근에서는 식(3)과 같이 저항으로서 작용되므로 R<sub>0</sub>와 R<sub>Y</sub>의 병렬연결의 합으로서 나타나게 된다.

따라서 전체피막의 transport저항 R<sub>T</sub>은 아래와 같이 나타난다.

$$R_T = (R_Y^{-1} + R_0^{-1})^{-1} \quad (4)$$

기공성의 산화막의 특성을 나타내는 파라미터인 R<sub>0</sub>와 1/C<sub>Y</sub>의 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 1차 양극피막의 특성과 90 Hz에서 Mn전착된 경우 비슷하게 나타나나 Mn전착이 저주파에서 실시될수록 R<sub>0</sub>와 1/C<sub>Y</sub>이 동시에 증가하는 것으로 나타나며 특히 5 Hz의 교류전압으로 Mn전착을 한 경우에는 산화피막의 전하이동저항(R<sub>0</sub>)이 크게 증가한 것으로 나타났다. 이것은 기공성의 산화피막은 비전도성으로서 그 피막두께

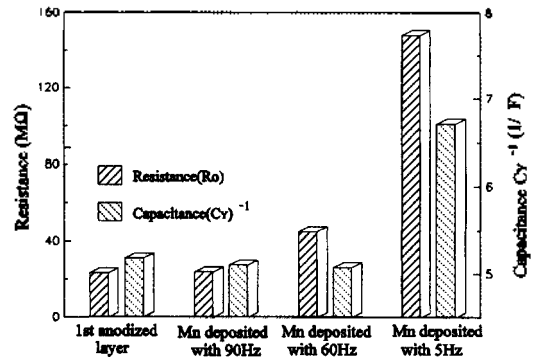


Fig. 7. Fit parameter of capacitance<sup>-1</sup> (C<sub>Y</sub><sup>-1</sup>) and resistance (R<sub>0</sub>) for porous oxide layer on Al.

는 1/C<sub>Y</sub>에 비해 (d<sub>po</sub>=ε<sub>0</sub>εAr/C<sub>Y</sub>) 하므로 5 Hz의 교류전압으로 Mn전착시 비전도성의 기공성 피막층이 성장되기 때문에 그에 따른 피막저항도 증가된 것으로 사료된다.

또한 Al산화피막(Fig. 2)의 장벽형 산화피막 특성은 임피던스 파라미터 C<sub>b</sub>에 의해 나타낼수 있다. 장벽형 산화피막의 경우

$$d_{ba} = \epsilon_0 \epsilon Ar / C_b \quad (5)$$

위 식에서 ε<sub>0</sub>=8.85×10<sup>-12</sup>F/m로서 진공의 유전상수이며, ε의 경우 장벽형 산화피막<sup>12</sup>의 경우는 10으로 나타나며 전극표면적 A는 1 cm<sup>2</sup>, 실제 표면적계수 r은 1로 가정했다. 본 실험에서 평가된 C<sub>b</sub>를 식(5)을 이용하여 계산하면 1차 양극산화피막의 장벽형 피막 두께는 0.055 μm로 나타나며 1차 양극산화피막후 5 Hz로 Mn전착을 실시한 경우는 피막두께가 0.067 μm 나타나며 저주파로 Mn전착을 실시할수록 피막 두께는 증가되었다.

또한 pore내부의 저항을 나타내는 R<sub>1</sub>의 경우 저주파조건에서 Mn전착이 진행될수록 pore내부가 Mn에 의해 전착되나 1/C<sub>Y</sub>의 증가를 통해 알수 있듯이 비전도성의 기공성 피막이 성장되며 이때 기공의 통로가 좁아지거나 피막형상의 불균일에 영향을 미치므로 인해 기공의 내부저항 R<sub>1</sub>이 증가하는 것으로 사료된다. 또 R<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>는 pore밑 바닥과 전착된 Mn사이 경계층의 저항과 용량(capacitance)을 나타내는 것으로 저주파 조건에서 Mn전착된 시편일수록 R<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>가 감소되는 것은 전도성의 Mn전착의 양이 pore내부에 많을 수록 전하이동 저항이 감소하며 전착된

Mn의 두께가 증가되기 때문인 것으로 사료된다.

## 결론

순수한 Al금속을 황산용액에서 양극 산화피막처리시킨 후 여러 주파수의 교류전압을 통하여 1 g/L  $\text{KMnO}_4$  용액내에서 Mn금속을 전착시켰다. 이때 주파수의 변화에 의해 Al 산화피막 내부로 전착되는 Mn금속의 변화와 산화피막의 특성변화를 임피던스를 통하여 조사하고 이때의 정확한 등가회로의 모델을 조사했다.

Mn전착을 위해 부하되는 교류전압의 주파수가 낮을수록 측정된 임피던스스펙트럼은 황산에서 제조된 산화피막과는 현저한 차이를 나타내었으며, Mn전착의 효과가 크게 나타났다. 이 경우 Mn전착은 모두 Al산화피막의 기공 밑바닥에서 세공을 채우며 형성되었다. 이러한 현상은 등가회로를 통하여 알수있었으며 특히 저주파의 교류전압이 부하된 산화피막 경우는 고주파의 전압이 부하된 피막과 비교해 등가회로에서 Mn전착의 영향을 나타내는 파라미터인 저항과 축전용량이 추가로 첨가되었다. 이러한 파라미터는 Mn전착이 기공성의 산화피막 내부로 진행되는 것을 의미했다. 또한 기공성의 산화피막의 경우는 저주파를 부하하여 Mn전착시킬 경우 비전도성의 피막성장에 의해 전하이동저항이 높게 나타났다. 이러한 Al산화피막의 특성은 전도도의 구배를 나타내는 파라미터인 Young 임피던스를 통하여 관찰되었다. 본 실험의 결과, 산화피막 및 활성제(activator)에 해

당되는 Mn전착조건에 따른 피막의 특성변화를 임피던스 해석으로 평가하므로써 전계발광현상의 특성 조사에 이러한 임피던스 분석법의 적용으로 연계가 가능하리라 사료된다.

## 참고문헌

1. Yoshino, T.; Mori, M.; Morisaki, S.; Baba, N.; Mizuki, I.; Tada, H. *Hyomen Gijyutsu*. **1992**, *43*, 225.
2. Tajima, S. *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 995.
3. Mizuki, I.; Baba, N. *J. Japan. Anodizing Association*. **1993**, *274*, 15.
4. Zekovic, L. J. D.; Urosevic, V. V. *Thin Solid Films* **1981**, *78*, 279.
5. McCarthy, S. L.; Lambe *J. Appl. Phys. Lett.* **1980**, *37*, 554.
6. Goehr, H.; Meissner, W. Z. *Phys. Chem. Neue Folge* **1974**, *93*, 217.
7. Goehr, H.; Schaller, J.; Schiller, C.-A. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 1961.
8. Oh, H.-J.; Kim, I.-K.; Lee, I.-H.; Lee, Y.-H. *J. Kor. Chem. Soc.* **1997**, *41*, 1.
9. (a) Young, L. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 1250.  
(b) Young, L. *Anodic Oxide Film*; Academic Press: New York, 1961; pp 253-267.
10. Goehr, H.; Oh, H.-J.; Schiller, C.-A. *GDCh-Monographie Band2*, **1995**, 341.
11. Mueller, N. *Dissertation; Uni. Erlangen-Nuernberg: Germany*, 1980.
12. Hitzig, J.; Juettner, K.; Lorenz, W. J.; Paatsch, W. *Corrosion Sci.* **1984**, *24*, 945.