

## 알루미늄 양극산화 피막의 상전이에 미치는 수화처리의 영향

주은균 · 김성수\* · 오한준\*\* · 조수행 · 지충수†

국민대학교 신소재공학부

\*삼영전자공업(주)

\*\*한서대학교 재료공학과

### Effects of Hydration Treatments on the Phase Transition of Anodic Aluminum Oxide Layers

E.K. Joo, S.S. Kim\*, H.J. Oh\*\*, S.H. Cho, and C.S. Chi †

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

\*Samyoung Electronics Co., Ltd., Sungnam, 462-120

\*\*Dept. of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

(2002년 5월 25일 받음, 2002년 7월 8일 최종수정본 받음)

**Abstract** Hydration treatments were performed on the pure aluminum substrate at 100°C followed by anodizing and heat treatments on the layers. The transformation behaviors of the oxide layers according to the hydration treatment were studied using TEM, XRD, RBS etc. Above 90°C the hydrous oxide film could be formed, which were turned out to be hydrous oxides( $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). The anodization on the hydrous oxide film was more effective for the transition of amorphous anodic oxides to the crystalline  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , comparing with the case for anodizing on the aluminum substrate without hydration treatment. And additional heat treatments were also helpful for the acceleration of the transformation of the hydrous oxide to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . During the heat treatment the interface between  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the hydrous oxide layers migrated to the outer side of hydrous layer.

**Key words**: hydrous oxide, dielectric film, ultramicrotomy, phase transformation

### 1. 서 론

알루미늄은 공기 중에서 산소와 결합하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  형태의 얇은 산화막을 형성<sup>1)</sup> 하려는 경향이 있으며 이때 생성되는 부동태 피막은 우수한 내부식 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 산화피막의 장점을 산업적으로 이용하기 위하여 양극산화(anodizing)를 실시하면 좀더 두껍고 견고한 알루미늄 산화피막을 얻을 수 있으며 이때 생성되는 알루미늄 양극산화피막은 기공형(porous-type) 피막과 장벽형(barrier-type) 피막의 두 종류로 분류되는데 일반적으로 알루미늄 전해콘덴서(electrolytic capacitor)의 유전체(dielectric film)로는 장벽형 피막이 사용된다. 이러한 장벽형 피막을 양극산화에 의해 제조할 경우 대부분 비정질 형태의 피막으로 나타나나 인가되는 산화조건을 적절히 조절<sup>2,3)</sup>하면 결정형 피막을 제조할 수 있다. 일반적으로 알루미늄 전해콘덴서의 유전체로 이용되는 알루미늄 산화피막의 정전용량은 다음 식과 같다.

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (1)$$

단, C : 정전용량,  $\epsilon$  : 상대 유전상수,  $\epsilon_0$  : 진공 유전상수,

A : 면적, d : 두께

(1) 식에서 높은 정전용량을 나타내는 유전피막을 만들기 위해서는 유전체의 면적을 확대시키거나 유전상수가 높은 결정구조의 산화피막을 제조하여야 된다. 이때 유전체 피막의 면적을 확대시키기 위해서는 알루미늄 박막상에 높은 밀도를 갖는 에치터널(etch tunnel)을 형성시켜 내부 표면적을 증가시키는 방법<sup>4-7)</sup>이 주로 이용되며 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 그리고 높은 유전상수를 얻기 위한 방법으로는 유전상수가 높은 물질을 산화알루미늄 피막 위에 증착시키거나 적절한 양극 산화를 통하여 결정질의 알루미늄 산화 피막을 형성시키는 방법 등이 있다. 또한 결정질의 유전피막은 결정밀도가 높고 조직이 안정화되어 있기 때문에 (Table 1) 고압에서 피막의 안정성이 향상되고, 피막 형성 시 발생된 결합 등을 감소시키는데도 유리<sup>2,8)</sup>하다.

Table 1. Properties of amorphous and  $\gamma$  Aluminas.<sup>9)</sup>

	Amorphous	$\gamma$
Specific density( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )	3.2	3.8
Dielectric constant	8.4	8.9

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

고순도의 알루미늄 산화피막은 알루미늄 전해캐패시터에 서 유전층 역할에 이용되며 수화 및 열처리에 따른 상전이 와 조직변화는 캐패시터의 내압성과 용량에 영향을 미치는 중요한 인자이나 이에 관한 보고는 많지 않은 실정이다. 따 라서 본 연구는 높은 정전용량을 갖는 알루미늄 전해 콘텐 서용 유전체의 제조<sup>9)</sup>를 목적으로 알루미늄 표면에 수화피 막을 형성시킨 후 양극산화와 열처리를 실시하여 이 과정에 서 산화피막의 상전이 거동과 수화처리 및 열처리가 결정화 에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 알루미늄 시료의 순도는 99.99% 이며 압연과 소둔을 거쳐 {100} <001>의 집합조직을 갖는 두께 100 $\mu$ m인 알루미늄박(Tokai Metals Corp, Japan)을 이용하였고 시편은 20mm $\times$ 50mm의 크기로 사용하였다. 시편의 전처리(pretreatment)로는 NaOH와 HNO<sub>3</sub>용액을 사용하여 탈지 및 중화처리를 실시하였다. 또한 시편은 Cl<sup>-</sup> 이온이 함유된 수용액<sup>10)</sup>에서 전류밀도를 0.2A/cm<sup>2</sup>로 고정 하고 100초 동안 전해에칭을 하여 에치터널을 형성시켰다. 그리고 100 $^{\circ}$ C 부근의 탈 이온수(deionization water)에서 수화피막을 형성시킨 후 터널의 안쪽을 관찰하기 위해 전해 연마(electropolishing)를 한 후 SEM으로 관찰하였으며 시편의 제조 과정은 Fig. 1과 같다.

수화처리 후 양극산화 및 열처리를 실시하여 생성된 산화 피막의 조직을 관찰하였다. 알루미늄 양극산화피막은 2.32M 붕산 용액에서 정전류 후 정전압으로 변환하는 방식 으로 2차에 걸쳐 300V에서 형성시켰으며, 열처리에 의한 상전이의 관찰을 위해 500 $^{\circ}$ C에서 약 20분간 열처리를 실 시했다. 또한 양극산화와 열처리에 의한 조직의 비교분석을 위하여 TEM, XRD 및 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)를 이용했다. TEM 관찰을 위한 시편은 정밀 성과 절삭성이 우수한 초박막절편법(Ultramicrotomy)<sup>11,12)</sup>을 이용하여 제작하였다. 또한 X-선 회절분석은 Cu K $\alpha$ 선 을 사용하였으며 입사각은 1.5도로 고정하고, 2 $\theta$ 를 20-80 $^{\circ}$  범위에서 측정하였다. RBS는 Tandem-type 가속기(6SDH-2 Pelletron)를 이용하여 2 MeV에서 4He<sup>2+</sup>를 사용하여 측정하였으며, 측정결과의 시뮬레이션을 통하여 Al 및 O의 함량비 및 피막의 두께를 분석하였다.

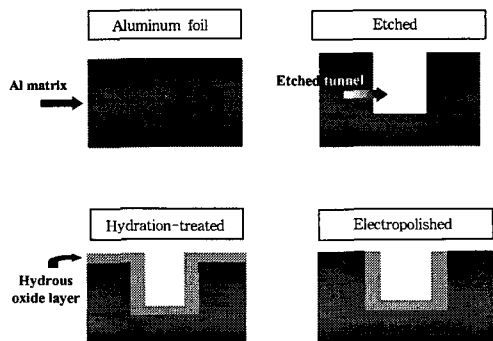


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process.

3. 결과 및 고찰

3.1 수화피막의 관찰

100 $^{\circ}$ C부근의 탈 이온수(deionized water)에 알루미늄 시편을 침지 시키면 AlOOH $\cdot$ nH<sub>2</sub>O형태의 피막이 형성되 며, 시편이 침지될 때 탈 이온수의 온도 차이에 의해 형성 되는 피막의 차이가 나타나게 된다. Fig. 2는 이온수의 온 도가 피막 형성에 미치는 영향을 조사하기 위한 X-선 회절 분석 결과이다. Fig. 2에서 80 $^{\circ}$ C의 용액에서 수화처리를 하였을 경우는 결정형 수화피막(hydrous oxide layer, AlOOH $\cdot$ nH<sub>2</sub>O)의 회절 peak이 거의 나타나지 않았으며 용액의 온도가 90 $^{\circ}$ C에서 100 $^{\circ}$ C로 근접함에 따라 수화 피막의 peak가 점차 명확하게 나타났으며 이는 용액의 온도 가 높을수록 알루미늄과 용액 속의 산소와의 결합 반응이 잘 진행되는 것을 나타내고 있다. 이러한 수화피막의 형태 를 관찰하기 위하여 알루미늄 시편의 표면을 터널에칭 시킨 후 수화처리를 실시하고 SEM으로 표면을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)는 수화처리를 하지 않은 에 치터널의 형태이고 Fig. 3(b)는 100 $^{\circ}$ C의 탈 이온수에서

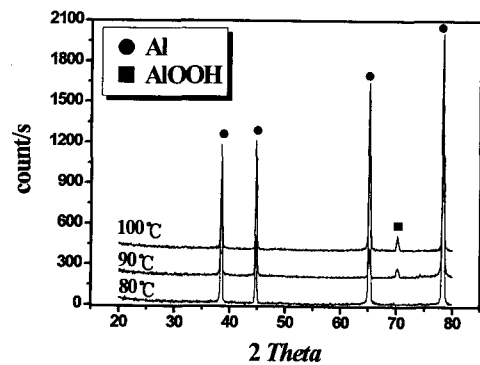


Fig. 2. XRD patterns of hydrous oxide layer according to the hydration temperatures.

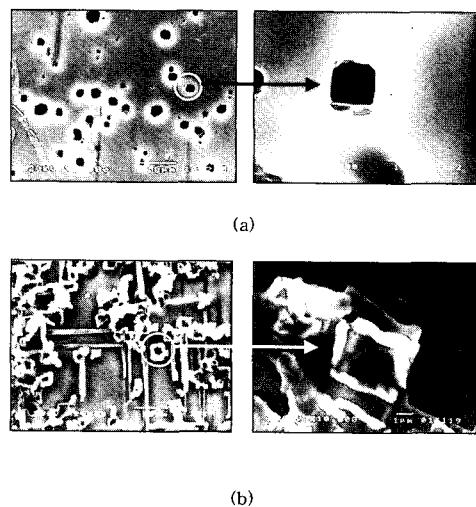


Fig. 3. SEM images of foil surface. (a) Etched tunnels of non-hydrated aluminum foil. (b) Etched tunnels of hydrated aluminum foil.

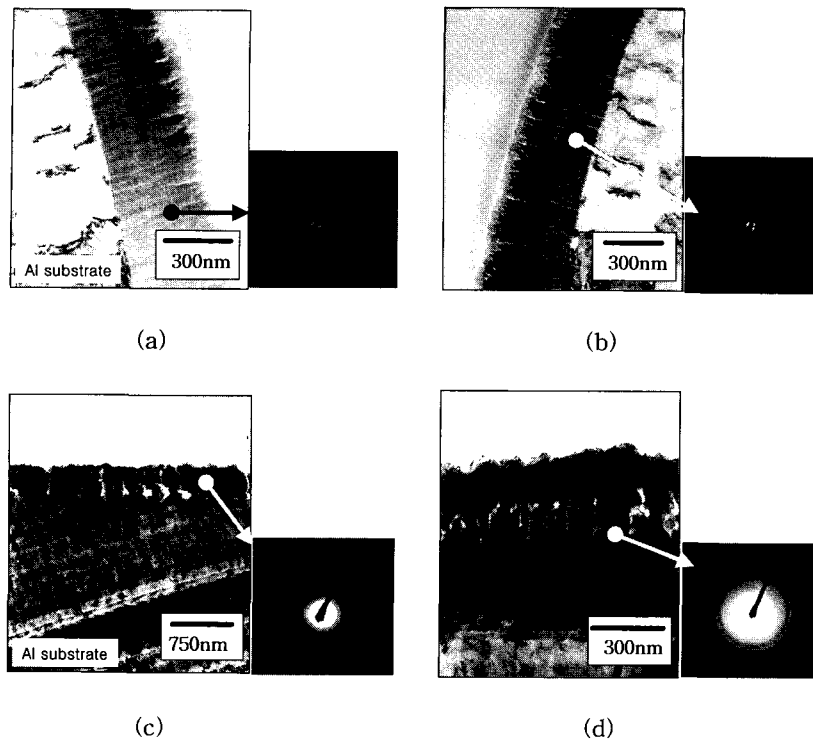


Fig. 4. Cross sectional TEM images of anodic oxide layers. (a) Anodized oxide films at 300V without hydration treatments. (b) Anodized oxide films at 300V without hydration treatments, followed by heat-treated at 500°C. (c) Hydrated and anodized oxide films at 300V. (d) Hydrated and anodized oxide films at 300V, followed by heat-treated at 500°C.

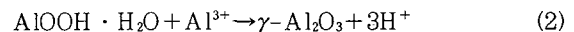
수화처리를 실시한 에치터널을 나타내며 피막의 표면과 에치터널 주변으로 약 400~450nm의 두께의 수화피막이 형성되었음을 보여주고 있다.

### 3.2 수화처리에 따른 유전피막의 관찰

양극 산화된 알루미늄 피막의 상전이에 미치는 수화처리의 영향을 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4(a)는 수화처리를 하지 않은 알루미늄 시편을 300V에서 2차 양극산화를 실시하여 생성된 산화피막 단면의 TEM 조직사진과 전자회절도형을 나타낸 것으로, 회절도형으로 부터 비정질(amorphous)의 유전피막(dielectric film)이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 시편을 500°C에서 20min 열처리를 실시한 후의 조직 사진으로 4(a)의 경우와 마찬가지로 산화피막은 비정질의 형태를 나타내고 있다. 그러나 Fig. 4(c)의 경우는 수화 피막을 형성시킨 후 2차 양극산화를 실시하여 생성된 산화피막을 관찰한 결과이며 산화피막에서 환형의 회절도형(ring pattern)이 나타났으며 이것은 형성된 산화피막에서 결정질의 구조가 포함되어 있음을 보여주고 있다. 계속하여 500°C에서 20min의 열처리를 실시한 후 피막조직을 관찰한 결과는 Fig. 4(d)와 같다. Fig. 4(d)에서 산화피막의 환형의 회절도형이 (c)의 경우에 비해 확실하게 나타나며 더 높은 비율의 결정질의 알루미늄이 생성되어 있음을 보여주고 있다.

따라서 알루미늄 시편에 수화처리를 실시하지 않고 양극 산화를 실시했을 경우 비정질 구조의 산화피막이 생성되며 이 시편에 500°C의 열처리를 추가로 실시해도 비정질에서

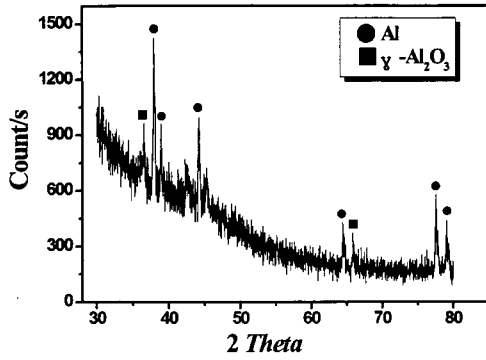
결정질로의 상전이(phase transition)는 발생되지 않았다. 그러나 수화처리를 실시한 시편의 경우는 양극산화를 통해 생성된 산화피막이 결정질의 구조를 포함하고 있으며 추가의 열처리에 의해 결정질로의 상전이가 활발하게 진행되는 것을 보여준다. 이것은 100°C에서 형성된 수화피막을 양극 산화를 실시한 경우에 다음 (2)식의 반응에 의해 비정질에서 결정질로의 상전이<sup>9)</sup>가 일어나며,



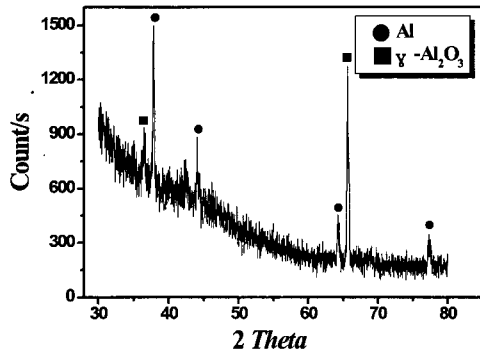
이후의 열처리를 통하여 공급되는 에너지에 의해 결정화의 진행이 촉진되기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 상전이 정도를 조사하기 위해 수화 처리된 피막을 양극산화만을 한 경우와 양극산화 후 열처리한 경우에 대해 X-선 회절 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5(a)와 5(b)는 Fig. 4(a)와 4(b)의 피막시편과 동일하며 수화 처리 후 양극산화만을 실시했을 때의 피막에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  결정질 피크가 약하게 나타났으나 양극산화 실시 후 500°C에서 열처리를 실시하였을 경우에는 Fig. 5(a)에 비해 보다 강한 peak가 나타났다. 이 결과는 Fig. 4의 결과와 매우 잘 일치하고 있다.

### 3.3 유전피막의 RBS 분석

여러 조건에서 생성된 산화피막의 차이를 조사하기 위해 피막의 RBS 분석을 실시하고 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6(a)는 수화처리에 의해 생성된 피막의 분석결과



(a)



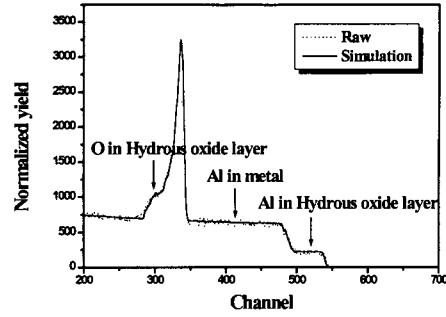
(b)

Fig. 5. XRD patterns of dielectric layers. (a) Hydrated 100°C and anodized oxide layers at 300V. (b) Hydrated 100°C and anodized oxide layers at 300V, followed by heat-treated at 500°C.

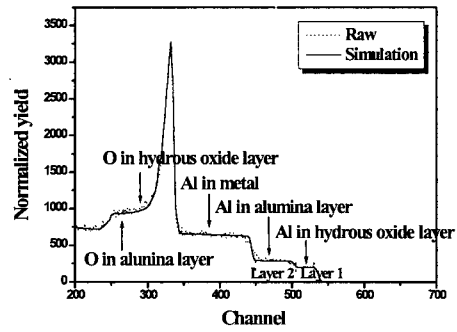
이며 모의전사 (simulation) 한 결과에 의하면 피막내의 Al : O의 비가 1 : 2 비율로 조성되어 있으며 수화피막의 두께는 약 450nm로 나타났다.

Fig. 6 (b)는 수화처리 후 양극산화에 의해 형성된 산화 피막의 측정결과이며 양극산화에 의해 형성된 피막과 잔존하는 수화피막의 두께의 합은 약 630nm로 나타났으며 알루미늄 기지와 수화피막의 감소된 두께만큼의 유전피막이 약 430nm 형성되는 것으로 확인할 수 있었다. 그리고 양극산화에 의해 새로 생성되는 산화피막은 기존의 수화피막과 기지인 알루미늄의 계면에서 생성되어 있었다. 이 현상은 Fig. 6 (a)의 결과와 비교해 볼 때 양극산화에 의한 산화 피막의 생성거동을 짐작할 수 있게 한다. 즉 양극산화에 의하여 기존에 생성되었던 수화피막이 알루미늄 금속이온과 반응하여 알루미늄 산화피막이 알루미늄과 수화피막의 계면에서부터 생성되고 수화피막의 내부를 통하여 표면쪽으로 성장되는 것으로 보인다. Fig. 6 (b)의 모의전사 결과에서도 계면부근의 layer 2는 산화 유전피막으로, 표면의 layer 1은 수화피막으로 나타났다.

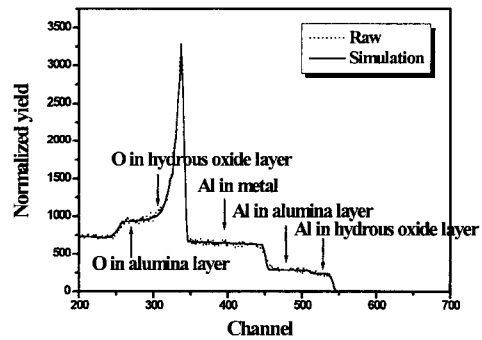
Fig. 6 (c)의 경우는 6 (b)의 양극산화 피막을 500°C에서 약 20분간 열처리를 실시한 피막의 RBS 측정 결과이다. 이 결과 피막의 두께 변화는 거의 없었으며 수화피막의 Al : O의 조성비는 1 : 2 비율에서 거의 2 : 3의 비율로 변화되었다. 이것은 열처리에 의해 수화 피막의 조성은 AlOOH에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 변화되는 것을 보여주며 Fig. 4의 TEM 사진



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. XRD patterns of dielectric layers. (a) Hydrated and anodized oxide layers at 300V. (b) Hydrated and anodized oxide layers at 300V, followed by heat-treated at 500°C.

결과와 일치한다. 그러나 Fig. 5의 결과에서는 수화처리 후 양극산화와 열처리를 실시한 피막의 경우 AlOOH의 피크는 나타나지 않았으나 RBS 분석 결과에서는 미량의 AlOOH 결정이 남아있는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 Fig. 2의 결과에서 나타났듯이 결정성이 뚜렷한 조직과 AlOOH가 혼합되어 있을 경우 XRD 분석 시에 나타나는 AlOOH 결정 peak가 아주 작았기 때문에 확인되지 않았거나 또는 RBS 분석에 보듯이 Al : O의 조성 비율이 변화하여 XRD 분석 시 AlOOH의 결정이 나타나지 않았을 것으로 사료된다.

일반적으로 수화처리를 하지 않았을 경우에도 500V의 인가전압 이상에서 양극산화를 실시하였을 경우는 결정형 피막이 형성<sup>13)</sup> 되는 것으로 알려져 있으나 본 연구와 같이

수화피막을 형성시킨 후 양극산화를 실시하였을 경우에는 300V의 낮은 인가 전압에서도 상전이를 확인 할 수 있었다. 이것은 양극 산화시 수산화 알루미늄의 격자 내에 존재하는 수소가 분극 되어 격자를 이탈하여 밖으로 빠져나가는 현상<sup>14)</sup>에 기인되기 때문이며 또한 추가의 열처리에 의한 상전이<sup>2)</sup>가 진행이 되는 것은 피막내의 알루미늄과 산소 원자들간에 서로 외부 에너지에 의하여 활성화되어 원자의 재배열에 의해 결정화가 진행되기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

순수 알루미늄을 100℃의 탈 이온수에 침지시켜 수화피막을 형성시킨 후 양극산화와 열처리를 실시하여 산화피막의 상전이 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수화피막을 형성시키기 위한 탈 이온수의 온도는 90℃ 이상에서 가능하며 온도가 높을수록 높은 효과가 나타났다. 또한 생성된 수화피막의 조성은  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ 로 나타났다.

2) 수화피막이 형성된 시편을 양극 산화시킬 경우 결정질의  $\gamma-Al_2O_3$  피막을 제조할 수 있었으며 여기에 추가로 열처리를 하는 경우 알루미늄 피막의 결정화 효과는 더욱 상승하였다.

3) RBS 분석결과 양극 산화시 생성되는 결정성의 산화피막은 알루미늄 기지와 수화피막의 계면에서 형성되며 수화피막의 내부에서 외부 방향으로 성장되었고 결정성의 산화피막의 두께는 300V 인가전압에서 약 430nm였다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Tajima, *Advances in Corrosion Science and Technolo-*

- gy, vol 1, Plenum Press, New York, 229 (1980).
2. R.S. Witt, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1981 (1987).
3. R.S. Witt, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 843 (1987).
4. C.K. Dyer and R.S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 300 (1981).
5. J. Flis and L. Kowalczyk, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 501 (1995).
6. Z. Ashitaka, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, and K. Shimizu, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1380 (1999).
7. K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, and G.C. Wood, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 281 (1992).
8. R.L. Chiu, P.H. Chang, and C.H. Tung, *Thin Solid films*, **260**, 47 (1995).
9. H. Uchi, T. Kanno, and R.S. Witt, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B17 (2001).
10. K. Arai, T. Suzuki, and T. Atsumi, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1667 (1985).
11. Y. Ki, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 866 (1997).
12. H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, *Philos. Mag.*, **73**, 297 (1996).
13. S.K. Kim, S.S. Kim, H.J. Oh, N.D. Cho and C.S. Chi, *Kor. J. Mater. Res.*, **11**, 332 (2001).
14. R.S. Alwitt, A.J. Breen, and J.S.L. Leach, *Oxide-Electrolyte Interfaces*, Editor, R.S. Alwitt, *The Electrochemical Proceedings Series*, Princeton, NJ, 265 (1973).