

졸-겔법으로 제조된 ZrO_2/Al 막의 열처리 온도에 따른 양극산화 특성

박상식[†] · 이병택*

상주대학교 신소재공학과

*공주대학교 신소재공학부

(2003년 7월 16일 접수; 2003년 8월 11일 승인)

Annealing Temperature Dependence on Anodizing Properties of ZrO_2/Al Films Prepared by Sol-gel Method

Sang-Shik Park[†] and Byong-Taek Lee*

Department of Advanced Materials Engineering, Sangju National University, Kyungbuk 742-711, Korea

*School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea

(Received July 16, 2003; Accepted August 11, 2003)

초 록

알루미늄 전해캐패시터에서 양극산화막은 유전체로서 중요한 역할을 하는데 높은 캐패시턴스를 얻기 위하여 알루미늄 위에 ZrO_2 막을 졸-겔법으로 코팅하고 양극산화시킨 후 이들의 특성을 연구하였다. 코팅과 건조를 4~10회 반복하여 제조된 막들을 300~600°C에서 열처리하였으며 ZrO_2/Al 막을 양극산화 시킨 후 $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3$ 의 세층이 알루미늄 기판 위에 형성되었고, Al_2O_3 층의 두께는 열처리 온도가 증가함에 따라 ZrO_2 막의 치밀화로 인해 감소하였다. ZrO_2 막은 300°C에서도 미세한 결정질 구조를 가지고 성장하였으며, 열처리와 양극산화 후 나타나는 알루미늄박의 캐패시턴스는 저온에서 열처리한 박이 큰 값을 보이는데 이는 ZrO_2 막 자체의 캐패시턴스가 큰 것에 기인한다. 400 V로 양극산화한 후 ZrO_2 막을 코팅한 알루미늄박의 캐패시턴스는 코팅하지 않은 경우 보다 약 3배 정도의 큰 값을 보여 복합산화물층을 갖는 알루미늄박은 알루미늄 전해캐패시터에의 적용가능성을 보였다.

ABSTRACT

Anodic oxide films on aluminum play an important role as a dielectrics in aluminum electrolytic capacitor. In order to obtain the high capacitance, ZrO_2 films were coated on aluminum foils by sol-gel method and then, the properties of anodized films were studied. The coating and drying of the films were repeated 4-10 times and annealed at 300~600°C and the triple layer of $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3$ was formed onto aluminum substrates after anodizing of ZrO_2/Al film. The thickness of Al_2O_3 layer was decreased with increasing the annealing temperature due to the densification of ZrO_2 film. The ZrO_2 films were crystallized even at 300°C and showed nano-crystalline structure. The capacitance of aluminum foil annealed at low temperature was higher than that at high temperature. The increase of capacitance was due to the high capacitance of ZrO_2 film annealed at low temperature. The capacitance of ZrO_2 coated aluminum increased about 3 times compared to that without a ZrO_2 layer after anodizing to 400 V. From these results, the aluminum foils with composite oxide layers are found to be applicable to the aluminum electrolytic capacitor.

Key words : Al electrolytic capacitor, Sol-gel, Anodizing, ZrO_2

1. 서 론

전자제품에의 활용도가 매우 높은 수동부품 중의 하나인 알루미늄 전해 캐패시터는 그 유전체로써 고순도(99.99%)의 Al 박판을 양극산화시켜 Al_2O_3 의 피막을 형성하여 사용한다. 캐패시터가 사용되는 환경을 결정짓는 값들은 대표적으로 정격전압(rated voltage)과 정전용량(capacitance)

이라 할 수 있는데 이들은 아래 식(1)과 같이 유전체의 두께를 기준으로 서로 상반된 특징을 갖는다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (1)$$

여기에서, C; 정전용량(capacitance), ϵ_0 ; 진공에서의 유전율, ϵ_r ; 산화물의 유전상수, A; 전극의 표면적, d; 유전체의 두께를 의미한다. 즉, 동일크기의 캐패시터에서 정전용량을 증가시키기 위해서는 ϵ_r 과 A의 증가 및 d 값이 감소해야 가능한 반면 캐패시터의 내전압을 증대시키기 위해서는 유전체의 두께를 증가시켜야 한다. 캐패시터의

[†]Corresponding author : Sang-Shik Park

E-mail : sspark@sangju.ac.kr

Tel : +82-54-530-5411 Fax : +82-54-530-5418

정전용량을 증대시키기 위해 다양한 연구가 진행되었는데 Al_2O_3 의 유전상수(ϵ_r)는 8~9로 고정되어 있고 유전체의 두께(d) 또한 내전압 특성의 열화로 인해 더 이상의 감소가 한정되어 있기 때문에 전극의 유효표면적(A)의 증대와 산화막의 특성개선을 위한 노력에 집중되었다.¹⁻³⁾ 동일면적의 알루미늄 박에서 유효표면적을 넓히기 위한 공정을 etching 공정이라 칭하는데 이를 통한 전극 유효 표면적(A)의 증대도 이미 한계에 도달하여 지속적인 요구 사항이라 할 수 있는 캐패시터의 소형화 및 내전압 특성의 향상은 벽에 부딪히게 되었다. 이것의 해결책으로는 기존의 Al_2O_3 산화막 보다 더 높은 유전상수를 갖는 산화물의 적용을 통해서만 가능하다고 할 수 있는데 이러한 산화물 중에는 캐패시터 제조시 부가적인 재 산화가 이루어질 수 있는 변금속류로 Al, Ta, Nb, Ti, Hf, Zr, Bi 등이 있으며 전해 캐패시터를 위한 양극산화물의 후보로 생각할 수 있다.

본 연구에서는 알루미늄 전해캐패시터의 유전체로 적용하기 위해 ZrO_2 산화막을 선택하였는데 지금까지 ZrO_2 막은 제특성의 다양한 응용을 위해 물리적 증착법(PVD)과 화학적인 방법 등을 이용하여 특성을 규명하였지만 실제로 캐패시터에의 적용에는 해결해야 할 과제가 많이 있다. 캐패시터의 용도에 더욱 근접한 방법으로 연구된 경우는 Takahashi 그룹에서 Al 복합산화막을 pore-filling법⁴⁾과 MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)법⁵⁾에 의해 제조하였고 또한 동 그룹에서 sol-gel법에 의해 Al-Zr 복합산화물을 제조하여 그 특성을 보고⁶⁾한 바 있다. 그렇지만 국내외적으로 이러한 시도는 초기단계로 캐패시터에의 적용을 위해 해결해야 할 많은 과제를 안고 있다. 본 연구에서는 졸-겔법에 의해 Al 박위에 ZrO_2 막을 형성하고 다양한 온도에서 열처리한 후 코팅층의 양극산화 과정에서 일어나는 막의 결정성과 계면특성을 조사하고 유전 및 전기적 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

ZrO_2 졸의 제조시 zirconium n-butoxide [$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$ (Aldrich)]를 전구체로 사용하여 0.05 mol/l 농도의 용액을 제조하였는데 용제는 2 methoxy ethanol [$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]을 첨가제는 diethanolamine [$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$] 및 증류수를 100 : 10 : 1.5의 부피비로 혼합하여 사용하였다. 기판으로 사용한 고순도(99.99%, 100 μm 두께)의 Al 박은 코팅 전 20 mm×10 mm 크기로 절단하여 과염소산과 초산의 혼합액에 담구어 전해연마를 실시하여 박의 표면을 평탄화 하였다. 전해 연마된 시편은 담금 코팅법에 의해 ZrO_2 막을 코팅하였는데 막의 두께는 매회마다 15~20 nm로 형성되었으며 제조된 막들은 150°C의 진공조에서 1시간 동안 건조하였고 4회에서 10회의 코팅과 건조를 반복하

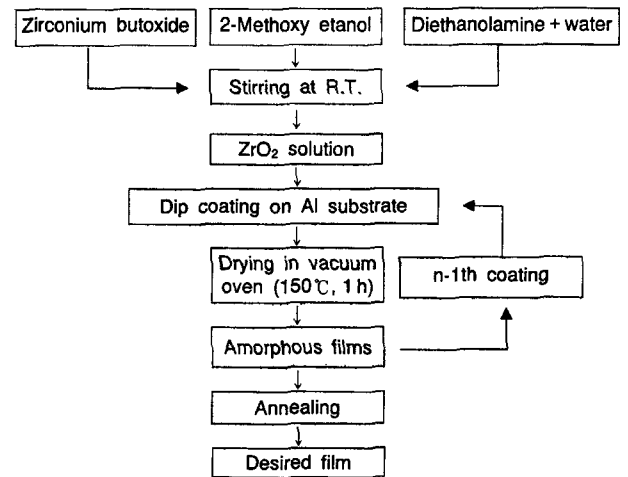


Fig. 1. Process for preparation of ZrO_2 sol and films.

여 일정두께를 갖도록 하였다. 이와 같이 형성된 막들을 300~600°C의 열처리로에서 1시간동안 열처리하였다. 열처리시 로 내부를 10^{-6} Torr까지 배기한 후 균열의 발생을 줄이기 위하여 10°C/min의 속도로 서서히 승온시키고 산소를 1기압 상태까지 충전시킨 상태에서 열처리를 실시하였다. ZrO_2 졸의 제조 및 코팅의 상세한 절차는 Fig. 1에 나타내었다. 열처리가 완료된 시편은 증류수(1000 ml)와 붕산(H_3BO_3 , 70 g)을 혼합하여 pH 3.2의 양극산화액을 제조한 후 capacitor charging power supply(Fug, HCK 750 M-1250)을 이용하여 10 A/m²의 정전류를 인가하여 200~400 V까지 양극산화 처리를 하였고 이때 경과시간에 따른 유전체 막에 걸리는 전압은 퍼스널 컴퓨터와 power supply를 인터페이스 하여 데이터를 얻어냈다. 산화막의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절장치(XRD, Rigaku D/MAX-RC)를 이용하였고 증착층의 두께와 미세 조직 관찰을 위해서 전계 방출 주사전자현미경(FESEM, TOPCON DS-130C)과 투과전자현미경(transmitted electron microscopy, JEM 2010)을 사용하였으며 막의 조성 및 박막의 깊이에 따른 성분을 확인하기 위하여 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS) 및 Rutherford Backscattering Spectroscopy(RBS, NEC 3SDH)를 이용하였는데 RBS는 2.243 MeV의 He^{++} 이온을 사용하여 분석하였다. 정전용량, 유전손실 및 임피던스 등의 유전특성 분석은 증류수 1000 ml에 ammonium adipate 150 g을 용해시켜 측정액을 제조하고 코팅 후 양극산화시킨 2매의 Al 박 시료를 5 mm 간격으로 이격하여 침적시킨 후 impedance-gain phase analyzer(HP4194A)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 막의 결정성을 평가하기 위하여 XRD 분석을 진행하였는데 Fig. 2(a)는 Al 박 표면을 전해연마를 실시한

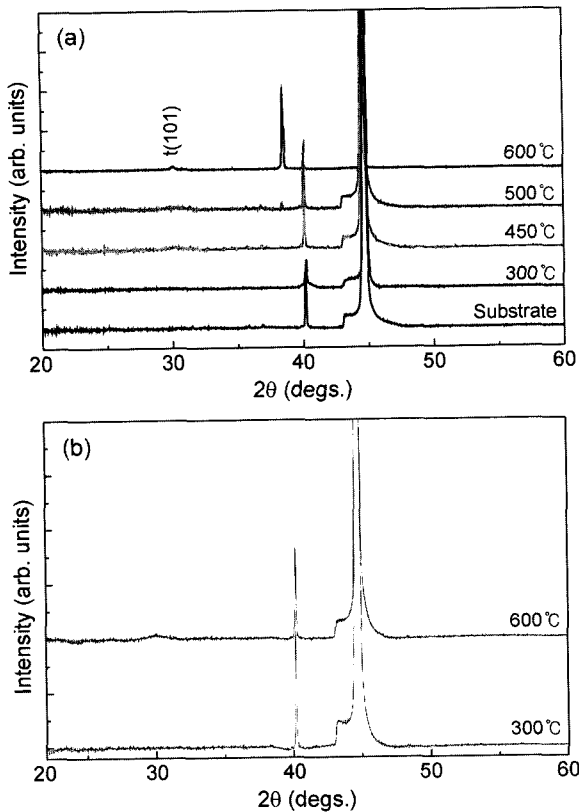


Fig. 2. XRD patterns of ZrO₂ films (a) before and (b) after anodizing as a function of annealing temperature.

후의 기관과 기관 위에 ZrO₂ 졸을 6회의 코팅과 건조를 실시한 후 300~600°C의 온도에서 1시간동안 열처리한 막의 XRD 회절패턴을 보이고 있다. 300~500°C의 온도에서 열처리한 ZrO₂ 막은 기관의 피크와 특이한 차이점은 보이지 않고 ZrO₂의 결정상을 확인할 수 없었으며, 600°C에서 열처리를 진행한 막의 경우, 38° 부근에서 알루미늄 기관의 (111) 피크 강도가 증가함을 보이고 정방정의 ZrO₂ (101) 피크가 관찰된다. Fig. 2(b)는 300°C와 600°C에서 열처리된 막을 200 V까지 양극산화시킨 시편들의 XRD 피크인데 양극산화전의 것과 특이한 차이점을 보이지 않아 XRD를 이용한 ZrO₂ 막의 열처리 온도 및 양극산화에 따른 결정성의 변화를 고찰하기가 용이하지 않았다. (b)의 시편의 경우 양극산화과정을 거쳐 Al₂O₃가 형성된다는 것을 가정할 때 특정 결정상 피크를 관찰할 수 없어 비정질의 Al₂O₃ 산화막이 형성되는 것을 예상할 수 있다.

Fig. 3은 코팅된 ZrO₂ 막을 300 및 600°C에서 열처리한 후 200 V까지 양극산화시킨 알루미늄박의 단면을 ultramicrotome으로 절단하여 관찰한 TEM 단면 이미지이다. (a)는 300°C에서 열처리한 박의 단면구조인데 최상층의 코팅된 ZrO₂ 층과 그 아래로 양극산화에 의해 형성된 Al₂O₃ 층이 보인다. ZrO₂와 Al₂O₃ 층의 계면에 밝게 보이는 영역은 Al과 Zr이 혼재되어 있는 산화물층임을 확인하였는

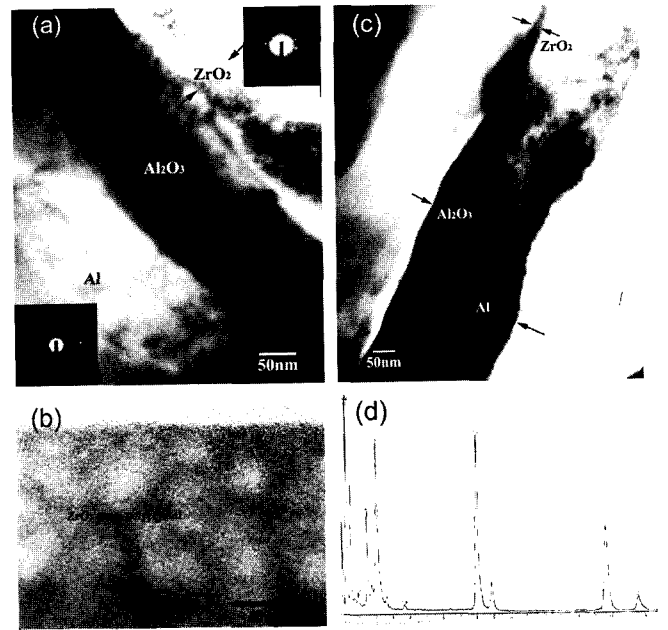


Fig. 3. TEM images and EDS spectrum of ZrO₂ films anodized to 200 V after annealing at (a,b) 300°C and (c,d) 600°C.

데 이러한 층들을 갖는 이유는 ZrO₂ 졸을 코팅 후 건조 및 열처리하는 과정에서 유기물의 휘발로 인해 미세 균열이나 기공의 형성을 유발하고 전압처리과정 중에 이러한 균열부 내부로 전해액과 물로부터 분해된 O²⁻ 이온이 내부로 확산하여 Al₂O₃ 층을 형성하고 Al³⁺ 이온의 ZrO₂ 층으로의 외부확산으로 인해 Al-Zr 계면층을 형성하는 것으로 생각할 수 있다.⁶⁾ 위상단의 회절패턴은 ZrO₂ 층으로부터 얻어진 것인데 점 패턴으로부터 ZrO₂ 층은 결정상으로 이루어졌음을 알 수 있으며 좌하단의 회절패턴은 Al₂O₃ 층을 포함한 알루미늄기판을 보이는데 점 패턴 안쪽의 희미하게 산란된 링 패턴이 보이는데 이는 양극산화에 의해 형성된 Al₂O₃ 층이 비정질임을 보이는 결과이다. (b)는 300°C에서 열처리된 ZrO₂ 층의 미세구조 확인을 위해 HRTEM을 이용하여 분석한 표면이미지이다. (a)의 회절패턴으로부터도 알 수 있는 바와 같이 격자이미지는 ZrO₂ 층의 표면이 매우 미세한 다결정질로 이루어져 있음을 보이는데 Fig. 2의 XRD 패턴에서는 볼 수 없었던 ZrO₂의 결정상을 확인할 수 있으며 매우 미세한 결정립들로 인해 결정질의 피크강도가 약해 XRD 패턴에 나타나지 않은 것으로 판단된다. (c)는 600°C에서 열처리한 박의 단면구조인데 위상단에 얇은 ZrO₂ 층이 보여지고 아래쪽으로는 TEM 시편제조 과정중에 박리되어 ZrO₂ 층이 보이지 않는데 다수의 시료에서 동일한 현상이 나타나는 것으로 보아 이는 고온에서의 열처리로 인해 기관 표면과의 접착력이 감소함에 기인하는 것으로 보이며 얇게 형성되어 있는 층은 (d)의 EDS 분석결과 ZrO₂ 층임을 확인할 수 있었다. 그런데 (c)의 600°C에서 형성된 Al₂O₃ 층

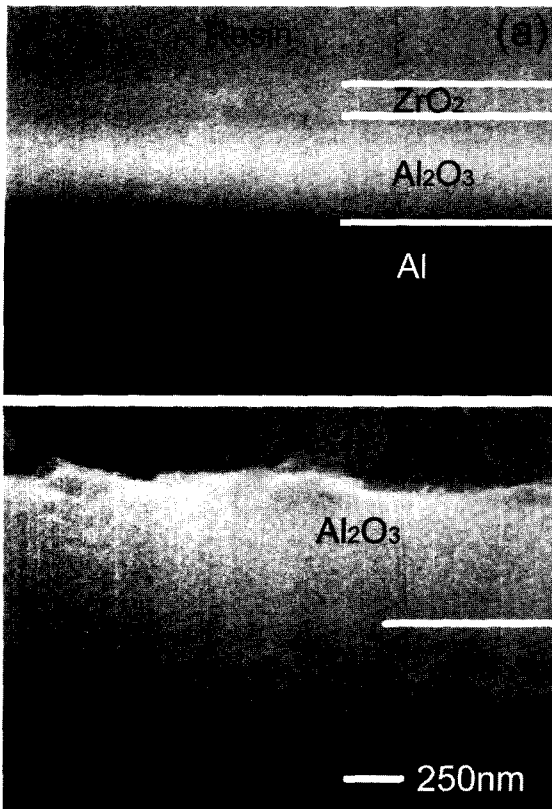


Fig. 4. SEM cross-section images of (a) ZrO₂/Al film and (b) Al foil anodized to 400 V.

의 두께는 약 110 nm로 (a)의 300°C에서 형성된 Al₂O₃ 층의 두께, 150 nm에 비해 감소하였음을 알 수 있는데 이는 ZrO₂ 막의 열처리에 따른 치밀화 정도에 따라 Al₂O₃ 층의 성장에 영향을 미침을 보이는 결과라고 할 수 있다.

Fig. 4(a)는 ZrO₂ 막을 10회의 코팅을 실시한 후 600°C에서 열처리하고 10 A/m²의 정전류로 400 V까지 양극산화시킨 Al 박을 bromine 3% 에탄올 용액에서 Al 소지금속을 용해시킨 후 관찰한 이미지인데 약 160 nm의 ZrO₂ 층과 하단에 약 440 nm의 Al₂O₃ 산화층이 보인다. (b)는 ZrO₂ 막의 코팅없이 동일한 조건에서 400 V로 양극산화시킨 Al 박인데 Al₂O₃ 양극산화층은 약 510 nm의 두께를 갖는 다공질의 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 양극산화된 Al₂O₃ 층은 비정질의 경우 1.3~1.7 nm/V⁷⁻⁹의 성장속도를 갖고 열처리를 거친 결정질의 경우 0.8~1.3 nm/V¹⁰⁻¹²를 갖는 것으로 보고되는데 (a)에서 형성된 Al₂O₃ 층은 (b)에 비해 두께는 얇으면서 비교적 치밀한 층을 형성하는데 이는 표면의 치밀하게 결정화된 ZrO₂ 막의 영향으로 양극산화액에서 공급되는 O²⁻ 이온의 내부로의 확산이 억제되면서 (b)의 경우보다 얇으면서 치밀한 막을 형성한 것으로 판단되며 Fig. 3에서의 결과도 고온에서의 열처리시 ZrO₂ 막의 밀도 증가로 인한 O²⁻ 이온의 확산 억제효과로 보여진다.

Fig. 5는 ZrO₂를 6회의 코팅과 건조를 실시한 후 열처리와 전압처리과정을 거치지 않은 박과 300°C 및 600°C

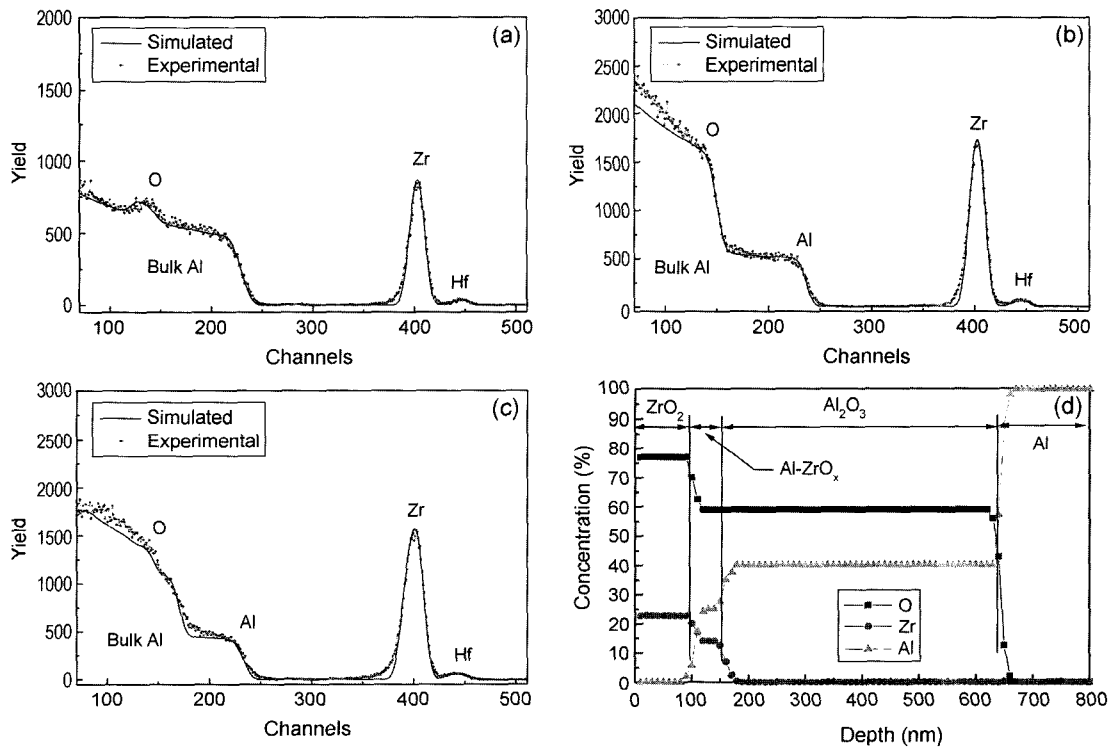


Fig. 5. RBS spectra of films anodized to 400 V after annealed at various temperature : (a) without anneal, (b) 300°C, (c) 600°C, and (d) depth concentration profile of (c).

에서 열처리 한 후 400 V까지 전압 처리한 박막들의 RBS 스펙트럼이다. 실선은 프로그램을 이용하여 막의 조성을 조사한 것이고 점선은 제조된 막들의 실측값이다. 모든 막에서 Hf 미량이 포함된 것으로 나타나는데 이는 Zr butoxide 내에 포함되어 있던 불순물에 의한 것으로 이전의 보고¹³⁾에서도 흔히 나타나는 결과이며 열처리와 전압 처리를 거치지 않은 막의 경우 순수한 ZrO₂의 스펙트럼을 보이지 않는데 이는 졸 내의 유기물들이 분해되지 않았기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있고 코팅층의 두께는 약 98 nm, Al₂O₃ 층은 90 nm의 두께를 갖는 것으로 나타났다. 인위적인 양극산화를 실시하지 않았음에도 불구하고 Al₂O₃ 층이 생성되는 이유는 전해연마한 알루미늄박과 졸에 포함되어 있던 물과의 반응 및 150°C의 건조 분위기로 인해 비정질 Al₂O₃가 일정 두께 형성하는 것으로 볼 수 있으며 열처리와 양극산화처리를 실시한 박막의 경우, Al 기판 위에 ZrO₂/Al-ZrO_x/Al₂O₃의 다층 구조를 보이며 300°C에서 열처리한 경우 ZrO₂ 층의 두께는 약 90 nm를 보였고 계면에 형성된 Al-Zr 복합산화물층의 두께는 30 nm를 보였다. 600°C에서 열처리한 시료의 깊이 에 따른 조성분포도를 (d)에 나타내었는데 ZrO₂ 층은 약 95 nm의 두께를 Al-Zr 복합산화물층은 약 55 nm의 두께를 보였다. 이상의 결과로부터 열처리 온도와 양극산화에 따른 ZrO₂ 층의 두께변화는 미미하며 열처리 온도가 증가하였을 때 Al-Zr 복합산화물층의 두께는 약간 증가하였다. 600°C에서 2차 열처리시 Al-Zr 복합 산화물이 계면에 형성되지 않는 결과를 보인 Watanabe 등의 보고¹⁴⁾와 달리 Al-Zr 복합 산화물이 형성되는 이유는 매회 코팅 후 150°C에서 건조하고 최종적으로 600°C에서 열처리하였기 때문에 코팅과 300°C에서의 1차 열처리를 반복한 경우보다 균열이나 기공이 쉽게 발생하여 O²⁻ 이온의 유입이 용

이하였기 때문이라 사료된다.

Fig. 6은 ZrO₂를 6회의 코팅과 건조를 실시한 후 온도를 달리하여 열처리한 박막의 시간에 따른 양극산화전압의 변화를 보인 그림이다. 시간을 계속 유지할 경우 400 V 이상까지 전압상승이 진행되는데 본 연구에서는 박의 양극산화 특성을 분석하기 위하여 400 V에서 정지시켰다. 열처리를 진행하지 않고 양극산화시킨 박의 경우 개스가 계속적으로 발생하면서 전압이 상승하지 않는데 이는 열처리를 진행하지 않음으로 인한 유기물 성분의 존재에 기인한다고 할 수 있으며 열처리 온도를 증가시켰을 때 더 느리게 산화전압에 도달하는 것을 알 수 있는데 이는 500°C 및 600°C에서의 열처리에서는 ZrO₂의 결정화도가 커지고 치밀한 막이 형성되면서 양극산화액에서 제공되는 O²⁻ 이온의 내부확산이 어려워지면서 산화가 느리게 진행되어 동일시간동안 전압처리를 할 때 산화물 두께가 감소됨을 보이는 결과이다. 이러한 결과를 통해 Fig. 3에서의 Al₂O₃ 층의 두께가 600°C에서 더 얇게 형성된 것을 이해할 수 있다.

ZrO₂ 막이 코팅된 알루미늄박과의 특성을 비교하기 위해 코팅하지 않은 알루미늄박을 양극산화시켰다. Fig. 7(a) 및 (b)는 각각 400 V의 양극산화과정에 의해 Al₂O₃ 피막을 형성한 알루미늄박의 유전특성(정전용량과 유전손실)

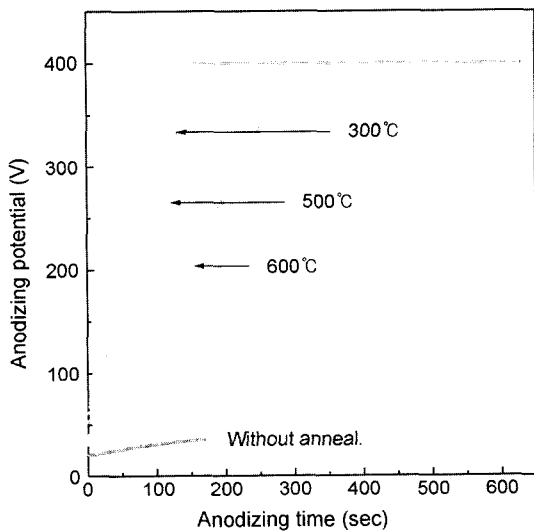


Fig. 6. Variations of anode potential with applying time for films annealed at various temperature.

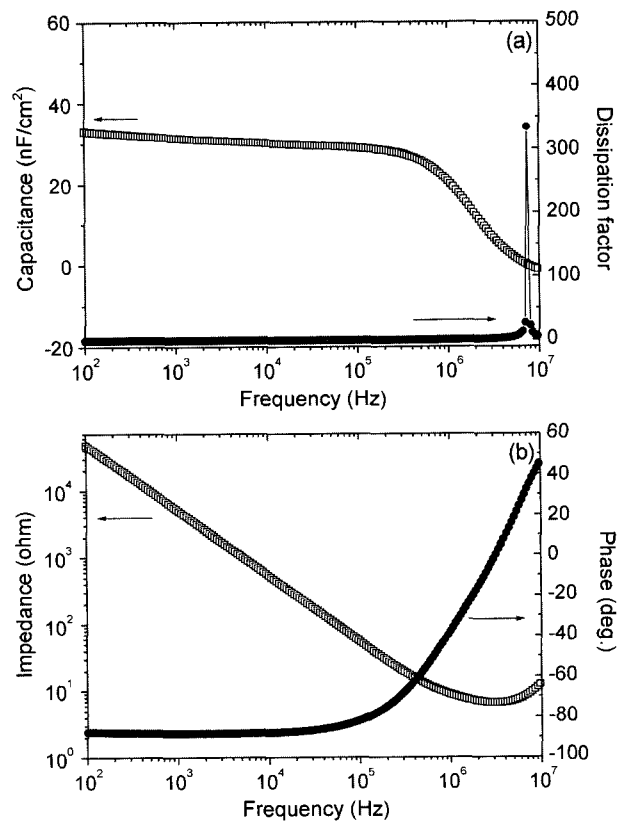


Fig. 7. Dielectric and impedance characteristics of Al₂O₃ film as a function of frequency.

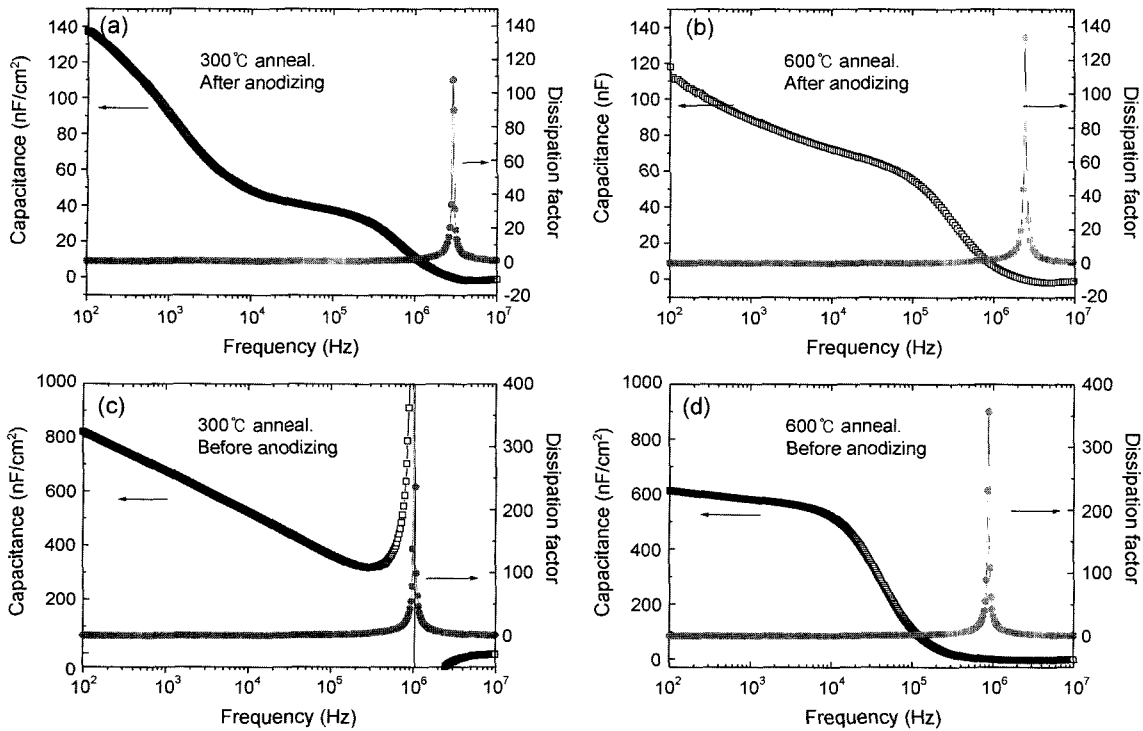


Fig. 8. Capacitance and dissipation factor of $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3/Al$ films with annealing temperature.

과 임피던스 특성이며 주파수는 100 Hz에서 10 MHz의 범위에서 분석하였다. 알루미늄박의 일반적인 측정주파수인 120 Hz에서의 정전용량과 유전손실은 각각 32.9 nF/cm^2 과 0.048를 보이고 공진 주파수는 7 MHz를 나타내었다. 주파수에 따른 임피던스 특성은 전형적인 캐패시터의 모델과 일치하는 결과를 보이는데 두 시편 모두 100 Hz에서 약 10^6 Hz 영역까지 직선적으로 감소함을 보이고 공진주파수 영역을 지나면서 다시 증가하는 경향을 보인다. 위상각의 변화는 두 시료 모두 -90° 를 지나 주파수가 증가함에 따라 점차 증가하여 10^7 Hz에서 약 44° 의 위상각을 보였다.

Fig. 8(a) 및 (b)는 각각 300°C 및 600°C 에서 열처리하고 400 V까지 양극산화시킨 $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3$ 복합산화물 막의 유전특성을 보이는데 120 Hz에서의 캐패시턴스와 유전손실은 각각 136 nF/cm^2 , 0.259 및 111 nF/cm^2 , 0.196를 보인다. 300°C 에서 열처리한 막의 경우 600°C 의 것에 비해 Al_2O_3 층의 두께가 두꺼움에도 불구하고 캐패시턴스가 오히려 높은 값을 보이고 있고 유전손실값도 같은 경향을 보이고 있다. 이러한 결과의 원인을 알아보기 위해 양극산화처리하지 않은 ZrO_2 막의 유전특성을 비교하여 보았다. Fig. 8(c) 및 (d)는 각각 300°C 및 600°C 에서 열처리한 막의 특성을 보이는데 120 Hz에서 각각 810 nF/cm^2 , 0.139 및 609 nF/cm^2 , 0.031의 값을 보여 ZrO_2 층의 열처리 온도가 캐패시턴스에 크게 영향을 미침을 알 수 있으며 양극산화된 복합산화물층의 캐패시턴스값의 차

이는 Al_2O_3 막으로 인한 것이라기 보다는 ZrO_2 막의 특성차에 기인한다고 할 수 있다. ZrO_2 코팅막의 경우 전술한 바와 같이 $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3$ 의 복합산화물 층으로 구성되는데 400 V로 양극산화된 Al_2O_3 에 비해 정전용량은 3배 이상 증가하는 결과를 보였다.

4. 결 론

알루미늄 전해캐패시터의 유전체로의 이용을 위해 Al 박 위에 ZrO_2 막을 코팅하였는데 300°C 에서 열처리한 ZrO_2 막은 미세한 결정질 구조를 가지고 성장하였으며 양극산화과정을 거치면서 ZrO_2 막과 Al 기판의 계면에서 Al_2O_3 가 성장하고 궁극적으로 $ZrO_2/Al-ZrO_x/Al_2O_3$ 의 다층단면 구조를 갖는다. 600°C 로 열처리한 시편은 치밀한 ZrO_2 막으로 인해 O^{2-} 이온의 내부로의 확산이 억제되어 Al_2O_3 의 두께는 감소하였다. $Al-ZrO_x$ 복합산화물층은 열처리 온도에 무관하게 생성하였고 두께는 열처리 온도에 다소 영향을 받는 것으로 보이며 열처리 온도가 높을수록 원하는 양극산화전압에 도달하는 시간은 느려지는데 이는 ZrO_2 막의 치밀도와 관련된다. 열처리와 양극산화 후 나타나는 알루미늄박의 캐패시턴스는 저온에서 열처리한 박이 큰 값을 보이는데 이는 Al_2O_3 층의 영향이라기보다 ZrO_2 막자체의 캐패시턴스가 큰 것에 기인한다. 그러나 저온 열처리된 ZrO_2 막의 캐패시턴스가 큰 이유를 밝히기 위해 추가적인 연구가 필요하다. ZrO_2 막을 코팅한 알

루미넨스의 캐패시턴스는 ZrO_2 막을 코팅하지 않은 경우보다 약 3배 정도의 큰 값을 보여 알루미늄 전해 캐패시터에의 적용가능성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-00862-0)지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck, and R. C. Alkire, "Electrochemical Tunnel Etching of Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, **131** [1] 13-7 (1997).
2. H. Takahashi, M. Nagatama, H. Akahori, and A. Kitahara, "Electron-microscopy of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by Ultra-thin Sectioning Technique," *J. Electron Microscopy*, **22** [2] 149-57 (1973).
3. H. Takahashi and M. Nagayama, "Electrochemical Behaviour and Structure of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum in a Neutral Borate Solution," *Electrochim. Acta.*, **23** [3] 279-86 (1978).
4. M. Shikanai, M. Sakairi, H. Takahashi, M. Seo, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi, "Formation of Al/(Ti,Nb,Ta)-composite Oxide Films on Aluminum by Pore Filling," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [8] 2756-66 (1997).
5. H. Takahashi, H. Kamada, M. Sakairi, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi, "Formation of Al-Ti Composite Oxide Films on Aluminum by MOCVD/Anodizing," *193rd Meeting Abstracts of the Electrochem. Soc.*, 207 (1998).
6. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai, and S. Yamaguchi, "Formation of Al-Zr Composite Oxide Films on Aluminum by Sol-gel Coating and Anodizing," *J. Electroanal. Chem. Soc.*, **473** [1] 250-55 (1999).
7. K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "Direct Observation of the Duplex Nature of Anodic Barrier Films on Aluminum," *Thin Solid Films*, **81** [1] 39-44 (1981).
8. H. Takahashi and M. Nagayama, "The Determination of the Porosity of Anodic Oxide Films on Aluminum by The Pore-Filling Method," *Corros. Sci.*, **18** [10] 911-25 (1978).
9. Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood, and B. Bethune, "Anion Incorporation and Migration during Barrier Film Formation on Aluminium," *Corros. Sci.*, **27** [1] 83-93 (1987).
10. T. Kudo and R. S. Alwitt, "Cross-sections of Hydrous and Composite Aluminum Oxide Films," *Electrochim. Acta.*, **23** [4] 341-45 (1978).
11. K. Shimizu and K. Kobayashi, "Direct Observation of Voids and Cracks in the Barrier Oxide Layer of Composite Aluminum Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **132** [6] 1384-85 (1985).
12. H. Takahashi, C. Ikegami, M. Seo, and R. Furuichi, "Electron Microscopic Study of Anodic Oxide Films Formed on Aluminum with Thermal Oxidation," *J. Electron. Microsc.*, **40** [2] 101-09 (1991).
13. X. Aslanoglou, P. A. Assimakopoulos, C. Trapalis, G. Kordas, M. A. Karakassides, and M. Pilakouta, "Heavy Ion RBS Characterization of Multilayer Coatings Deposited through the Sol-gel Technique," *Nucl. Instr. and Meth.*, **B 118** 630-32 (1996).
14. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Hirai, "Anodizing of Aluminum Coated with Zirconium Oxide by a Sol-gel Process," *Electrochemistry*, **67** [12] 1243-48 (1999).