

## 표면에칭효과에 의한 산화알루미늄 유전체의 정전용량 특성

오한준<sup>a</sup> · 박치선<sup>b,\*</sup>

한서대학교 신소재공학과, \*한서대학교 전자공학과

## Dielectric Characteristics of Alumina by Surface Etching Effects

Han-Jun Oh<sup>a</sup> and Chi-Sun Park<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Dept of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

<sup>b</sup>Dept of Electronic Engineering, Hanseo University, Seosan 352-820, Korea

**초 록:** 알루미늄 유전체의 표면적 증가에 의한 정전용량 값을 증가시키기 위하여, 1 M의 염산 에칭 용액에 첨가제를 사용했을 때 나타나는 알루미늄 표면의 에칭특성의 변화를 조사하였다. 에칭액으로서 염산을 사용한 경우 알루미늄 표면에서 생성되는 에치피트의 형상과 단위 면적당 생성밀도가 균일하지 못하였다. 염산용액에 에틸렌글리콜이 첨가된 혼합용액에서 에칭을 실시 했을 경우, 알루미늄 기지 표면에 미세하고 균일한 에치피트가 형성되어 표면적 증가의 효과가 크게 나타났다. 에틸렌글리콜이 첨가된 에칭액에서 제조된 유전체는 표면적 증가에 의한 효과로 높은 정전용량 값을 나타냈다.

**Abstract:** The structural, electrical properties of the electrolytic capacitors were examined. By the addition of additives to hydrochloric acid solution increased the dielectric aluminum surface layer. For etch tunnels formed in hydrochloric acid, the array and density of the tunnels was not uniform, while for those formed in hydrochloric acid with additives the distribution presented relative uniformity. When the etched surface formed in hydrochloric acid with 5% ethylene glycol, the enlargement of specific surface area was more effective.

**Keywords:** Alumina, Capacitance, Impedance, Aluminum capacitors, Etching

### 1. 서 론

전자부품의 소형화의 추세로 인해, 체적에 비하여 큰 용량을 얻을 수 있는 고효율의 전해콘덴서 수요가 날로 증대되고 있다. 이러한 고효율의 전해 콘덴서는 높은 유전상수, 얇은 두께와 높은 비표면적을 갖는 유전체의 제작을 통하여 가능하며, 유전상수가 동일할 경우는 유전체의 표면적 확대를 통하여 단위 면적당 정전용량이 높은 전해콘덴서를 제조 할 수 있다. 이를 위하여 알루미늄 전해 콘덴서의 경우 유전체 표면을 증가시키기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.<sup>1,4)</sup>

전해콘덴서 제조공정에서 유전체의 내부표면적을 증가시키기 위한 중요한 부분의 하나는 에칭공정이며, 이 과정은 우선 결정학적방위 {100}<100>을 갖는 고 순도의 알루미늄박판을 이용하여 높은 농도의 산이 포함된 전해액에서 전기 화학적 에칭을 통하여 알루미늄 박판 표면에 우선 방향으로 표면침식을 형성시키게 되며, 이때 침식으로 인한 알루미늄 내부 표면적의 증가를 통하여 전해콘덴서의 높은 정전용량을 기대할 수 있다.<sup>5)</sup>

일반적으로 에칭공정의 전해액으로는 일반적으로 침식성이 강한 염산용액을 주로 사용하여 왔으나, 최근에는 안정적으로 내부 비표면적을 향상

\*Corresponding author  
E-mail: pcs98@hanseo.ac.kr

시킴을 위하여 염산용액에 혼합되는 첨가제에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으며 일반적인 첨가제로서 황산이 주로 이용되어 왔다. 이는 첨가된 황산이온이 알루미늄 표면에 흡착되어 염소이온에 의한 과도한 표면의 용해를 방지 시켜줄 뿐 아니라, Flis<sup>6,7)</sup> 등의 연구결과에서 보고된 것처럼 황산을 첨가할 경우 표면에서 미세한 많은 수의 에치터널이 형성되어 내부표면적 증가효과를 가져오기 때문이다.

본 연구에서는 알루미늄 박막의 전해 에칭시 염소이온에 의해 국부적으로 집중되는 용해속도를 감소시키고, 조밀하고 작은 에치피트를 생성시켜 알루미늄 박막의 표면적 증가를 목적으로 첨가제가 에칭특성에 미치는 영향에 대해 조사했다. 이후 에칭된 알루미늄 박판위에 양극산화를 실시하여 알루미늄의 유전피막을 형성시킨 후 정전용량의 변화와 표면의 특성변화에 대해서도 조사를 실시했다. 이를 위해 에칭액으로는 1 M HCl 용액을 사용하였으며, 첨가제로는 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액과 5% 에틸렌글리콜 용액을 사용하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 알루미늄 시편은 순도는 99.99%이며 압연과 소둔을 통해 {100}<001> 집합조직을 갖는 두께 100 μm인 알루미늄박판을 사용하였으며, 전처리 단계로는 0.5 M NaOH로 5분간 알칼리 탈지를 통해 자연 산화피막을 제거하였으며 1 M 황산용액에 5분간 침지시켜 중화 시켰다. 전해에칭은 전해조를 이용하여 셀 안에 설치된 온도계, 자석교반기와 온도조절기를 이용하여 온도조절과 교반을 하였으며 음극대극으로서 탄소봉 2개를 이용하였으며 극간거리는 43 mm로 하였다. 전해 에칭 시 전해조의 온도는 85±2°C를 유지하였으며 전류밀도는 0.3 A/cm<sup>2</sup>, 통전량은 25 C/cm<sup>2</sup>로 인가하였다. 또한 전해 에칭된 알루미늄 박판을 아노다이징(anodizing)에 의해 양극산화를 실시한 후, 에칭표면부의 특성과 이후 양극산화에 의해 알루미늄 에칭터널 표면상으로 생성된 알루미늄 유전층의 유전특성을 비교검토 하였다. 에칭된 알루미늄 표면에 양극산화 피막을 생성시키기 위하여 150 g/L의 붕산과 1.3 mL/L의 암모니아수(25%)의 혼합용액을 전해액으로 사용하였으며 전해액의 온도는

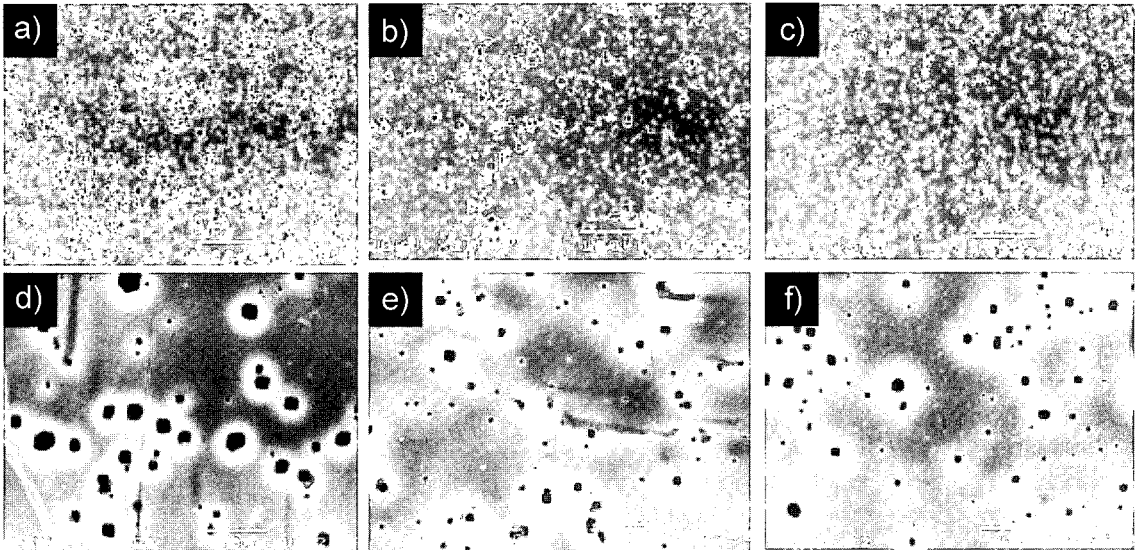
93±2°C을 유지하였다. 또한 양극산화 피막생성을 위해서 초기에 25 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 인가한 후 300 V의 인가전압으로 10분간 양극산화를 실시하였다.

피막의 표면특성을 관찰하기 위한 임피던스의 측정은 25°C의 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 중성 전해액에서 정전위 상태로 측정하였으며, 측정에 이용된 작업전극의 겉보기 표면적은 1 cm<sup>2</sup>이며, 기준전극(reference electrode)으로서 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전극을 이용하였으며 측정시의 확산 전위차를 방지하기 위하여 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다. 이때 상대전극(counter electrode)으로는 백금망 전극을 이용했으며 시험 전에 진한 황산용액에서 세척한 후 사용하였다. 또한 본 실험에서 임피던스의 측정과 측정된 임피던스의 평가를 위하여 임피던스 측정기 IM6(Zahner Elektrik, Germany)를 이용하였으며 실험에 사용된 주파수 범위는 10 mHz~100 kHz이며, 3전극계에서 모든 측정이 이루어 졌다. 에칭을 실시 후 나타나는 알루미늄 기지상의 표면부의 에칭상태의 변화는 SEM과 TEM을 통하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 에칭액과 에치피트의 형상

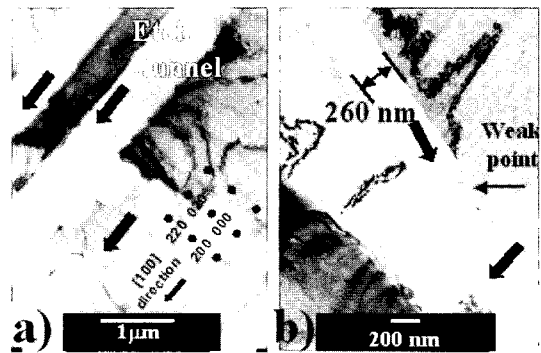
에칭액에 따른 알루미늄 표면의 에칭특성을 조사하기 위해, 1 M HCl 용액에 미온량의 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 첨가한 용액, 그리고 1 M HCl 용액에 5% 에틸렌글리콜을 첨가제로 사용하여 제조한 에칭액에서, 0.3 A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 25 C/cm<sup>2</sup>의 통전량을 인가한 후 알루미늄 표면에 나타난 에치피트의 형태와 분포를 Fig. 1(a)-(c)에 나타냈다. 또한 Fig. 1(d)-(f)의 경우는 표면부 피트의 형상과 크기를 정확히 관찰하기 위하여 Fig. 1(a)-(c)의 표면부를 전해 연마한 후 높은 배율로 관찰한 결과이다. 에칭액으로서 염산용액만을 사용한 경우와 첨가제가 혼합된 에칭액을 사용한 경우에는 에치피트의 형상과 크기에서 크게 차이를 나타내고 있으며, 염산을 사용한 경우는 표면부에서 생성된 에치피트의 직경은 크지만 단위 면적당 형성된 에치피트의 갯수는 비교적 작게 형성되어 있음을 보여주고 있다. 따라서 첨가제는 표면의 에칭특성과 생성된 에치피트의 형상에 크게 영향을 미치고 있는 것은



**Fig. 1.** SEM micrographs showing the etch pit distributions in different types of etching solutions. (a) etched surface morphology in 1 M HCl ( $\times 200$ ), (b) etched surface in 1 M HCl with 1 M sulfuric acid as additive ( $\times 200$ ), and (c) etched surface in 1 M HCl with 0.5% ethylene glycol as additive ( $\times 200$ ). Fig. 1(d-f) represent the etched pits of surface of (a), (b), (c) after electropolishing ( $\times 2000$ ).

로 나타났으나, 첨가제로서 황산의 경우와 5% 에틸렌글리콜이 첨가된 경우를 비교해 보면 5% 에틸렌 글리콜의 경우 황산이 첨가된 경우에 비해 에치피트의 직경이 약간 크며 단위면적당의 갯수는 적게 나타나는 경향이 있으나 Fig. 1과 같은 표면부의 관찰에 의해서는 현저한 차이가 나타나지 않았다.

에칭공정시 생성된 에치터널이 표면으로부터 성장되어 내부로 진행된 모양을 관찰하기 위하여, 1 M HCl 전해액과 1 M HCl에 5% 에틸렌글리콜이 첨가된 전해액에서 에칭된 알루미늄 박판의 표면부 근처의 단면 조직을 나타낸 TEM 사진을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(b)에서 알수 있듯이, 에틸렌글리콜이 첨가된 에칭액에서 생성된 에치터널의 직경은 염산에서 생성된 에칭터널에 비해 작게 나타나며, 에치 피트의 약한 부위를 통하여 계속적인 침식작용이 일어나기 때문에 피트의 표면부위보다는 내부로 지속적인 침식에 의해 에치 터널의 모양이 작고 깊게 성장하는 형태를 보여주고 있다. 이러한 경향은 첨가제로 1 M의 황산이 첨가된 경우에도 비슷한 경향이 나타났다. 또한 알루미늄 시편이 {100}방향으로 집합조직을 가지기 때문에, 첨가제 유무와 관계없이 에칭시 생성되는 에치터널



**Fig. 2.** TEM micrographs of the cross section of aluminum foil etched in 1 M HCl solution (a), and 1 M HCl with 5% ethylene glycol as additive.

들은 {100}방향 또는 수직인 {010}방향으로 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.2 임피던스 측정

여러 종류의 전해액에서 알루미늄 박판을 터널 에칭 시킨 후 피막의 특성 변화를 임피던스 분석법을 통하여 조사하였다. 또한 비교를 위해 전해연마만 실시한 알루미늄 표면에 대해서도 임피던스 분석을 실시하였으며, 측정된 임피던스 스펙트럼을 (a) Bode diagram과 (b) Nyquist diagram으로

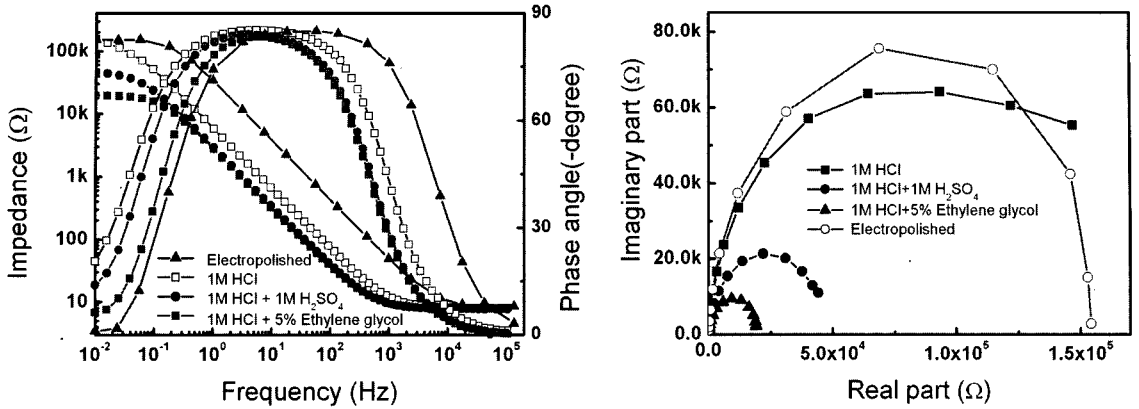


Fig. 3. Bode (left) and Nyquist (right) diagram for the specimens in different etching condition; electropolished, 1 M HCl, 1 M HCl with 1 M sulfuric acid, and 1 M HCl with 0.5% ethylene glycol solution.

Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)의 Bode diagram에서 고주파 영역인 100 kHz에서의 나타나는 임피던스량은 약 10 Ω으로 모든 시편의 경우 동일하게 나타나고 있으며, 이때 나타나는 임피던스는 음(Ohm)저항을 나타내며 본 실험에서 사용된 전해액의 저항을 의미한다. 이러한 전해질 저항은 전해액의 종류, 온도, 전극간의 거리에 따라 변하게 된다. 또한 가장 낮은 주파수범위(10 mHz)에서 나타나는 임피던스는 전해질 저항과 분극저항이 합쳐진 형태로 표현되며, 임피던스의 크기는 전해연마된 시편표면, 염산용액, 염산과 황산의 혼합용액, 그리고 염산과 에틸렌글리콜의 혼합용액에서 에칭된 표면의 경우 순으로 임피던스의 값이 점차 감소하는 것을 나타내고 있다. 이러한 전해질과 분극저항의 합을 나타내는 임피던스의 값은 Fig. 3(b)에서 자세히 나타나며 에칭상태에 따라 표면의 임피던스는 약 160 kΩ, 140 kΩ, 50 kΩ 그리고 20 kΩ으로 감소하는 것이 나타났다.

또한 에칭표면에서 발생하는 전기화학적 현상과 임피던스를 결정하는 계면반응 과정은 Fig. 4

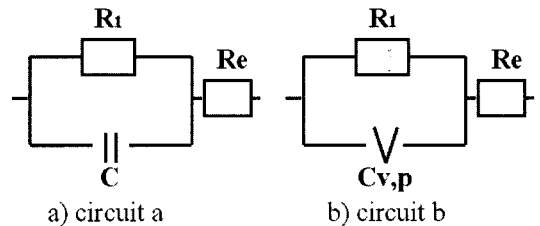


Fig. 4. Equivalent circuit model for electropolished (a) and etched surfaces (b) in different etching solutions.

에 나타난 등가회로 모델을 이용하여 설명될 수 있으며, 본 실험에서는 임피던스의 평가시 Goehr<sup>8)</sup>에 의해 개발된 프로그램을 사용하였다. 이 등가회로를 이용한 평가결과와 측정치와의 편차는 Table 1에 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.

3.3 등가회로

전해 연마된 알루미늄 피막의 경우는 표면 상태

Table 1. Evaluated impedance parameters for the equivalent circuit model in Fig. 4

	R <sup>1</sup> kΩ	C μF	Loss Capacity		R <sub>E</sub> Ω	Fit results	
			C <sub>v</sub> , μF	p, %		dZ/Z, %	dθ, deg
Electropolished	160	3.8	-	-	8.33	2.71	0.81
1 M HCl	143	-	19.1	4.25	8.37	2.77	0.76
1MHC1+1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	47	-	35.5	5.65	8.20	1.51	0.79
1M HCl+5% E.G.	20	-	37.9	5.76	8.28	2.21	1.00

가 매우 평활하고 양호하기 때문에, 표면의 임피던스 특성은 저항 R과 용량 C가 평형으로 연결되고 여기에 전해액의 저항을 나타내는 RE가 직렬로 연결된 Fig. 4(a)의 등가회로 모델(a)를 통하여 나타낼 수 있으며 이때 표면의 임피던스는 식 (1)로 표현할 수 있으며 여기서  $C=\epsilon_0\epsilon_r A/\delta$ ,  $\omega=2\pi\cdot f$ 를 나타낸다.

$$Z_C=(i\omega C)^{-1}, \varphi=-\pi/2=-90^\circ \tag{1}$$

그러나 표면이 에칭된 경우의 피막은 에치피트의 생성에 의해 매우 불균일하고 비표면적이 증가되므로 이상적인 평형 캐퍼시터의 거동으로부터 벗어나기 때문에 loss capacitance 개념<sup>9)</sup>을 포함하는 Fig. 4(b)의 모델(b)를 이용해 임피던스의 거동을 해석이 가능하게 된다. 이러한 Fig. 4의 모델(b)의 임피던스는 식 (2)를 통하여 설명 될 수 있다.

$$Z_V=(\omega_0 C)^{-1}\cdot(i\omega/\omega_0)^{p-1}, \omega_0=2\pi s^{-1}, \varphi=-\pi/2(1-p), (0\leq p\leq 0.5) \tag{2}$$

그러나 위 식 (2)에서 이상적인 거동을 나타내는 캐퍼시터의 경우는 loss factor p가 0으로 수렴되기 때문에 loss capacitance는 이상적인 capacitance로 간주된다. 위 식 (2)에서  $p=1-\alpha$ 로 가정하고  $(\omega_0 C)^{-1}=R$ 일 경우에는 임피던스의 거동은  $\alpha$  (frequency dispersion factor)을 포함하는 constant phase element (CPE)로 나타낼 수 있으며 식 (3)으로 표현 될 수 있다.

$$Z_{CPE}=R \cdot (j\omega/\omega_0)^{-\alpha} (-1\leq\alpha\leq 1) \tag{3}$$

식 (3)에서  $\alpha=0$ 인 경우,  $Z_{CPE}$ 는 저항 R으로 나타낼 수 있으며,  $\alpha=1$ 인 경우  $Z_{CPE}$ 는 capacitance C로 표현 될 수 있으며,  $\alpha=-1$ 인 경우는  $Z_{CPE}$ 는 inductance L $\omega$ 로, 그리고  $\alpha=0.5$ 인 경우에는  $Z_{CPE}$ 는 Warburg-impedance,  $W/(i\omega)^{1/2}$ 로 나타낼 수 있다.

또한 Fig. 4(a), (b)를 이용하여 평가된 결과에서 Table 1의 저항 R<sub>1</sub>은 알루미늄 표면의 전하이동(charge transfer) 저항을 나타내며, 용량(capacitance) C 또는 C<sub>n</sub>는 전기적 이중층의 용량을 나타내며 이것은 비표면적의 크기에 비례되며, loss factor p의 경우는 표면의 조도가 거칠수록 이상성에서 벗어나므로 p의 값이 커지게 된다. Table 1에 의하면 전해 연마된 알루미늄 표면의 경우 저항 R<sub>1</sub>은 160 k $\Omega$ 으로 나타났으며, 염산으로 에칭된 표

면의 경우 143 k $\Omega$ , 염산과 황산의 혼합용액의 경우 47 k $\Omega$  그리고 염산과 에틸렌글리콜이 첨가된 혼합용액에서 에칭된 표면의 경우 20 k $\Omega$ 의 순으로 점차 감소하고 있음을 보여 준다. 그러나 정전용량의 capacitance의 경우는 저항 R<sub>1</sub>과는 반대로 3.8  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 19.1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 35.5  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 39.7  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 의 순으로 증가하는 경향을 보여주고 있으며 표면의 거친 상태를 나타내는 loss factor p도 약하게 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 염산과 5% 에틸렌글리콜의 혼합용액에서 에칭된 경우의 표면이 가장 비표면적이 크고 거칠며 그로 인해 표면의 전하이동에 대한 저항이 감소 하는 것을 시사하고 있다.

또한 여러 에칭용액을 통해 에칭된 알루미늄 피막을 아노다이징을 통해 양극산화를 실시하고 생성된 알루미늄 산화막의 특성 변화를 임피던스 분석을 통하여 조사하고 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에서 1 MHz의 고주파 영역에서 전해질의 저항을 나타내는 음 저항의 경우 모든 시편에서 약 8  $\Omega$ 으로 나타났으며, 10 mHz의 저주파 영역의 임피던스량은 에칭상태에 따른 변화를 나타냈다. 즉 염산의 전해액에서 에칭 후 양극 산화된 시편의 경우가 가장 임피던스 량이 높게 나타났으며, 염산과 황산의 혼합용액, 그리고 염산과 에틸렌글리콜의 혼합용액에서 에칭후 양극산화된 피막의 순으로 임피던스가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 에칭에 의해 에치피트가 형성된 표면의 경우와 비슷한 경향을 나타냈으며 초기의 에칭에 의한 표면특성의 변화가 이후의 양극산화에 의해 생성되는 알루미늄 유전피막의 특성과 직접적인 연관이 있다는 것을 나타내고 있다. 또한 에칭 후 양극 산화된 시편들을 간단한 RC 등가회로를 이용하여,

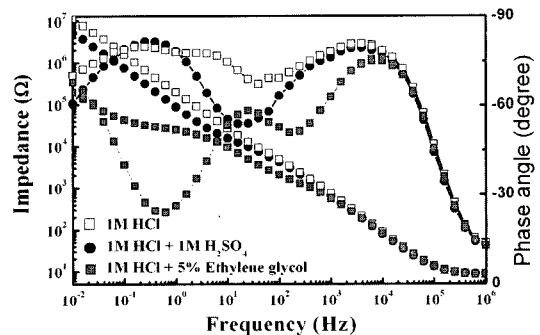


Fig. 5. Impedance spectra for anodized specimens after etching in different solutions.

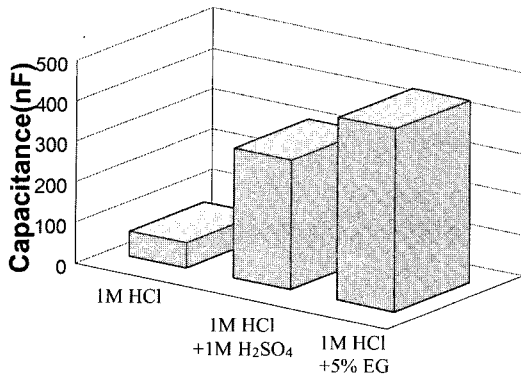


Fig. 6. Capacitance values of anodized aluminum layer etched in different etching solutions. The capacitance measured in 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 1 KHz.

25°C의 0.5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 1 KHz의 주파수 영역에서 정전용량의 값을 측정하고 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 1 M의 염산에서 에칭 후 양극 산화된 유전체의 정전용량은 62 nF/cm<sup>2</sup>으로 나타났으며, 1 M의 염산과 황산의 혼합용액의 경우는 320 nF/cm<sup>2</sup>, 그리고 1 M의 염산과 5% 에틸렌글리콜의 혼합용액의 경우에는 455 nF/cm<sup>2</sup>으로 나타났다.

이 경우 알루미늄 유전체<sup>9)</sup>의 정전용량은 아래의 식 (4)로 나타낼 수 있으며

$$C = \epsilon \epsilon_0 A / d_{ox} \quad (4)$$

여기서 C는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 정전용량이며 d<sub>ox</sub>는 산화 피막의 두께, ε는 알루미늄의 유전상수, ε<sub>0</sub>는 진공의 유

전율 (ε<sub>0</sub>=8.85×10<sup>-12</sup>F/m), A는 표면적을 나타낸다. 따라서 모든 변수들이 차이가 나타나지 않는다면 정전용량의 증가는 식 (4)에 의해 유전체 피막인 알루미늄의 비표면적의 증가를 의미하며, 이러한 알루미늄의 표면적은 양극산화를 실시하기 전의 표면적, 즉 에칭에 의해 생성되는 내부 표면적의 증가에 의존될 수 밖에 없으며, 따라서 염산에 에틸렌글리콜을 첨가하여 사용할 경우 에칭에 의한 비표면적 증가효과가 가장 크다는 것을 시사하고 있다.

Fig. 7은 알루미늄 박판의 표면을 여러 용액에서 1차 에칭을 실시한 후 이 시편을 양극산화를 실시한 후 에치피트 내부에 생성된 알루미늄 유전피막을 관찰하기 위하여 기저조직의 알루미늄을 선택적으로 용해 시킨 후 주사전자현미경으로 유전피막의 횡단면을 관찰한 사진이며, 이때 보여지는 알루미늄의 형상은 알루미늄 표면의 에칭시 형성된 에치터널을 따라 알루미늄의 피막이 형성된 것을 나타내므로, 이 결과를 통하여 에칭시 형성된 에치터널의 형상을 알 수 있다. Fig. 7(a)의 경우는 알루미늄 박판을 1 M 염산의 전해액에서 에칭 후 양극 산화를 실시하고 알루미늄만 선택적으로 용해한 시편의 내부조직 사진이며, Fig. 7(b)는 1 M 염산과 1 M 황산의 혼합 용액의 경우, 그리고 Fig. 7(c)는 1 M 염산과 0.5% 에틸렌글리콜의 혼합 용액의 경우를 나타낸 것이다. 또한 Fig. 7(a)-(c)의 내부조직을 확대하여 Fig. 7(d)-(f)에 나타냈다. Fig. 7에서 조직사진을 통해 알 수 있는 에치피트

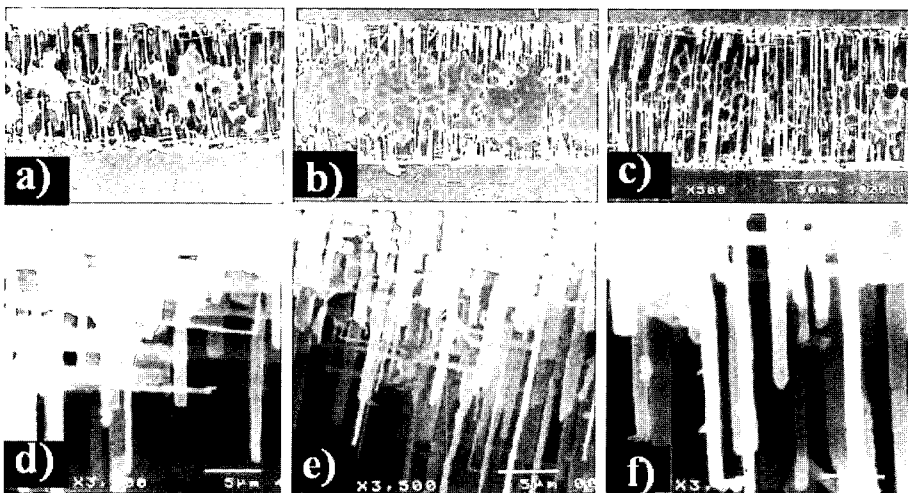


Fig. 7. SEM micrographs of the oxide replicas of aluminum foil etched in 1 M HCl (a, d), 1 M HCl with 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b, e), and 1 M HCl with 5% ethylene glycol solution (c, f).

의 생성 특징은, 염산에 의해 에칭된 경우는 에치피트의 직경은 비교적 크나 단위 면적당 에치피트의 생성 갯수가 적고, 염산과 황산의 혼합용액에서 에칭된 경우는 단위 면적 당 에치피트의 생성 갯수는 많으나 에치피트의 직경이 작고 에치피트의 길이도 짧게 났으며, 염산과 에틸렌글리콜의 혼합용액에서 에칭된 경우는 단위면적당 에치피트의 생성 개수도 적정하고 에치피트의 직경이 크고 길이가 길게 나타나 비표면적의 증가에 가장 적합한 형태로 나타났다. 이는 에칭액을 염산으로만 사용했을 경우, 염소이온이 표면에 흡착되어 활발한 용해작용을 일으키며 이미 생성된 에치피트를 중심으로 계속적인 용해작용이 진행되기 때문에 표면에 생성된 각각의 에치피트의 직경은 비교적 크게 형성되어 있으나 단위 면적당 생성된 에치피트의 밀도가 적을 뿐 아니라 에치피트군이 불균일하게 생성되는 것으로 나타났다. 그러나 첨가제로 0.5 M 황산용액이 첨가된 경우, 황산 용액 중의  $SO_4^{2-}$  이온이 알루미늄 표면에 흡착되어 표면부의 침식에 필요한  $Cl^-$  이온의 수를 상대적으로 감소시키며 분산시키는 효과를 나타내므로 생성 밀도가 높고 작은 에치 터널이 생성된 것으로 사료된다. 또한 에틸렌글리콜이 첨가된 경우는 염산용액과 혼합되어 주로 화학적 침식작용에 관여하기보다는 용액내의 점성을 증가시켜 염소이온의 부식속도를 억제 시키는 효과<sup>10)</sup>를 가져오므로, 과도한 표면용해를 감소되고 전체적으로 균일한 에치피트를 얻을 수 있는 것으로 사료되며 특히 에틸렌글리콜이 첨가된 경우는 가늘고 긴 균일한 에치피트들을 형성시켜 비표면적의 증가에 가장 효과적으로 기여하는 것으로 나타났으며 이는 임피던스 분석 결과에서도 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

알루미늄 유전체의 정전용량을 증대시키기 위한 목적으로 첨가제가 알루미늄의 에칭특성에 미치는 영향에 대해 조사했다. 에칭된 알루미늄 박판위에 양극산화를 실시하여 알루미늄의 유전피막을 형성시킨 후 정전용량의 변화와 표면의 특성 변화에 대해서도 변화를 분석 하였다. 에칭액으로서 1 M HCl 용액을 사용하는 것 보다는 첨가제를 사용하는 것이 에칭에 의한 비표면적 증대에 효과

가 있었으며 첨가제로는 1 M  $H_2SO_4$  용액 보다는 5% 에틸렌글리콜을 사용하는 것이 더 큰 효과를 나타냈다. 첨가제는 에칭과정에서 생성되는 에치피트의 크기, 형태 및 분포에 영향을 미치며, 에틸렌글리콜을 첨가제로 사용하였을 경우 염산용액에서 생성된 에치터널에 비하여 표면부위에서 생성된 에치피트의 밀도가 높았으며 표면내부로 깊게 진행되어 표면적 증가효과를 나타냈다. 1 M HCl을 에칭액으로 사용하는 경우, 1 M  $H_2SO_4$  용액을 첨가제로 사용하는 경우, 그리고 5% 에틸렌글리콜을 첨가제로 사용하는 경우의 순으로 높은 정전용량 특성을 보였다. 임피던스 분석 결과, 에칭된 알루미늄 표면의 정전용량의 크기는 유전체 피막의 표면적크기에 의존하는 경향을 나타냈다.

#### 참고문헌

1. K. Hebert and R. C. Alkire, "Growth rate of aluminum etch tunnels", *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2451 (1988).
2. J. Scherer, O. M. Magnussen, T. Ebel, and R. J. Behm, "Initial stages of the anodic etching of aluminum foils studied by atomic force microscopy", *Corrosion Sci.*, 41, 35 (1999).
3. R. S. Alwitt, "Thickness-dependent properties of amorphous anodic alumina films" *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1891 (1987).
4. Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, "Formation and breakdown of anodic oxide films on aluminum in boric acid/borate solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 144, 875 (1997).
5. L. K. Dyer and Alwitt R. S, "A method for estimating size distribution of etch tunnels in DC-etched Al foil" *J. Electrochem. Soc.*, 128, 82 (1981).
6. J. Flis and L. Kowalczyk, "Effect of sulphate anions on tunnel etching of aluminum", *J. Appl. Electrochem.*, 25, 507 (1995).
7. W. J. Rudd and J. C. Scully, "The function of the repassivation process in the inhibition of pitting corrosion on aluminium", *Corrosion Sci.*, 20, 631 (1980).
8. H. Goehr, "Faradaic impedances as connections of impedance elements", *Z. Physik. Chem. N. F.*, 148, 105 (1986).
9. H. Goehr, H.-J. Oh and C.-A. Schiller, "Impedanz von Deckschichten mit Leitfähigkeitssgradient", *GDCh-Monographie Band 2*, 341 (1995).
10. D. Goad, "Tunnel morphology in anodic etching of aluminum", *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1970 (1997).