

Borate 완충용액에서 알루미늄의 부동화 과정에서 생성된 산화 피막의 전기적 특성

천정균 · 김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2009. 5. 25; 수정 2009. 6. 29; 게재확정 2009. 7. 1)

Electronic Properties of the Oxide Film Formed in Passivation Process of Aluminum in Borate Buffer Solution

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin, Kyunggi-Do, 449-791, Korea

(Received May 25, 2009; Revised June 29, 2009; Accepted July 1, 2009)

주제어: Al₂O₃, Al(OH)₃, 부동화 막, 산화 막, n-형 반도체, Mott-Schottky.

Keywords: Aluminum oxide, passive film, oxide film, n-type semiconductor, Mott-Schottky.

서 론

금속의 부동화 과정에서 생성되는 산화 막(oxide film)은 반도체의 성질을 띠는 경우가 흔하며, 이러한 산화 막들은 전기 및 전자 산업에 널리 활용될 수 있기 때문에 금속의 부동화에 관한 전기화학적인 연구는 크게 주목받고 있다.¹ 우선 금속/산화막/전해질의 경계에서 나타내는 반도체의 성질을 규명하기 위하여 Mott-Schottky 이론에 따라 전극 전위(E_{app})의 변화에 대한 축전용량(capacitance, C)을 측정하여, (1)식이나 (2)식처럼 E_{app}에 대한 C_{sc}⁻²을 도시하고 기울기가 양의 값을 보이면 n-type, 음의 값을 보이면 p-type 반도체로 분류한다.²⁻⁸

$$C_{SC}^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0qN_D) \{ E_{app} - E_{fb} - kT/q \} \quad (1)$$

... (for n-type semiconductor)

$$C_{SC}^{-2} = -(2/\epsilon\epsilon_0qN_A) \{ E_{app} - E_{fb} - kT/q \} \quad (2)$$

... (for p-type semiconductor)

식 (1), (2)에서 C_{sc}는 산화피막과 전해질의 경계면에 생기는 공간전하(space charge) 결핍 층(deple-

tion layer)의 축전용량이고, N_D(donor, 주개), N_A(acceptor, 받개)는 전하 운반체의 농도, ε은 부동화막의 유전상수(dielectric constant), ε₀는 진공 유전율(vacuum permittivity, 8.85 × 10⁻¹⁴ Fcm⁻¹), q는 운반체의 전하(전자의 경우 1.602 × 10⁻¹⁹ coul.), k는 Boltzmann constant(1.38 × 10⁻²³ J/deg.), T는 절대온도, E_{fb}는 평활전위(flatband potential)이다. 그러므로 (1)식이나 (2)식의 기울기로부터 N_D, N_A를 구하고, (C_{sc}⁻²) = 0일 때의 E_{app}으로부터 E_{fb}를 구할 수 있다.

일정 주파수를 이용한 측정 기법(single frequency impedance measurement)에서 Mott-Schottky plot을 이용한 C_{sc}의 측정은 임피던스(impedance)의 허수부분(imaginary part, Z_{imag})으로부터 (3)식을 이용하여 계산한다.

$$C_{SC} = -1/[2\pi f Z_{imag}(f)] \quad (3)$$

이 때 주로 사용하는 주파수는 1 kHz, 100 Hz, 10 Hz 이다.²⁻⁸ 그러나 Z_{imag}는 주파수의 함수 [Z_{imag}(f)]이며 따라서 C_{sc}가 주파수의 영향이 클 경우 (3)식의 적용은 부적절할 수 있다. 특히 반도체의 가장

중요한 물리 화학적 특성인 E_b 의 산출에서 큰 문제점이 발생할 수 있다.² Si의 경우에 이와 같은 문제 때문에 다중 주파수 기법(multi-frequency impedance measurement)을 이용하여 측정된 결과가 더 높은 신뢰도를 보여준다는 연구 결과도 보고된 바 있다.^{9,10} 그러므로 본 연구에서 우리는 borate 완충용액에서 생성되는 산화 막, Al_2O_3 대하여, 단일 주파수 기법과 다중 주파수 기법을 비교하여 이러한 문제점의 원인을 설명하고자 한다.

실 험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(pc)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일 사의 Eurocell System을 기준 전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)에서 수행하였다. 동일 회사가 제공한 DC105(Corrosion Techniques) software와 EIS300(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 포함한 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.999%, 직경 3.0 mm인 Al-rod를 절연성 epoxy 수지로 가공하여 원판형 알루미늄(Al-disk)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 따라서 본 논문에서 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다.

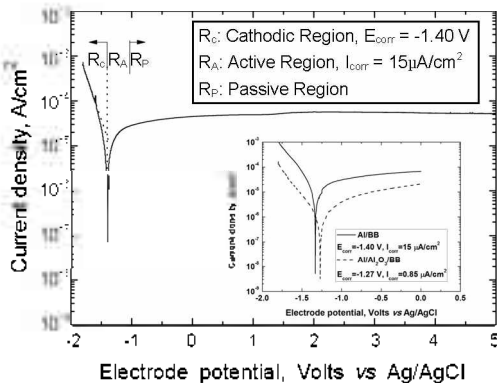


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curve of aluminum and aluminum oxide (inset) measured in deaerated borate buffer (pH = 8.95).

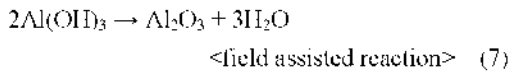
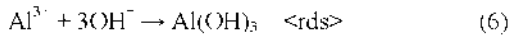
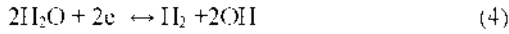
본 실험에 사용한 시약은 시중에서 구입한 분석급(AR grade) 시약이며, 0.5 M 붕산(H_3BO_3) 수용액에 0.5 M NaOH 수용액을 첨가하여 pH를 8.95로 맞춘 borate 완충용액에서 실험하였다. 모든 측정은 산소의 영향을 배제하기 위하여 Ar를 10분 이상 purging한 후 Ar 분위기에서 하였다. Al-disk 전극은 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 사용하였으며, Al-disk 전극에 잔류할 수 있는 산화물을 제거하기 위하여 사전 환원 조건인 -1.8 V에서 120초 동안 환원한 후 30초의 평형 시간을 둔 다음에 측정하였다.

결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd)

Fig. 1은 Ar 분위기의 borate 완충용액에서 Al 전극을 사전 환원(pre-reduction, -1.8 V에서 120초 동안)시킨 후에 측정된 Pd 곡선과 이 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들이다. 용액에 녹아있는 산소를 제거한 경우이므로 부식전위(-1.40 V)보다 낮은 환원영역(Fig. 1의 R_C)에서는 반응 (4)와 같이 물이 분해하여 수소가 발생하는 환원반응만 일어날 것이다. 전극전위가 양의 방향으로 이동하여 부식 활성화 영역(Fig. 1의 R_A)에 도달하면 반응 (5)와 같이 Al이 녹아 나오는 반응이 일어나지만, $Al(OH)_3$ 의 K_{sp} 가 3.7×10^{-15} 이므로 쉽게 침전이 되어 반응 (6)이 일어나 부동화 현상이 시작될 것이다.¹¹ 이어서 부동화 영역(Fig. 1의 R_P)에 이르면 반응 (7)에 의하여 Al_2O_3 가 생성되는 것으로 보인다. 최근 borate 완충용액에서 생성된 10 nm 두께의 산화피막은 Al_2O_3 (64%), $Al(OH)_3$ (27%), Al(9%)로 구성되어있음을 XPS(X-ray photoelectron spectrometry)기법으로 알 수 있었다.¹² 이는 반응 (5), (6), (7)이 연속적으로 일어나는 산화현상과도 일치한다. 따라서 Al은 산화영역에서 쉽게 $Al/Al_2O_3/Al(OH)_3$ /Electrolyte의 경계면이 생성되어 순수한 Al의 평형전위의 측정이 어려워지며,^{13(a)} 그 결과 산화반응에 따른 Tafel 영역(E 와 $\log I$ 가 비례하는 영역)이 분명하지 않아 환원반응의 Tafel 기울기를 이용하여 부식전위를 산출한다고 알려져 왔다.^{13(b)} 순수한 Al 전극을 1.0 V에서 120초 동안 산화시킨

전극을 Al/Al₂O₃ 전극으로 보고 이 전극의 Pd 곡선을 Fig. 1(inset)에 나타내었다. 이 경우 순수한 Al 전극보다 부식전위는 양의 방향으로 이동하여 -1.27 V 이었고, 부식전류는 0.85 μA/cm²로 순수한 Al의 부식전류 15 μA/cm²의 6% 수준으로 감소하였다.



Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Multi-frequency Measurements

Fig. 1의 Pd 곡선에서 환원영역, 부식 활성화 영역, 그리고 부동화 영역의 대표적인 Nyquist plot을 Fig. 2에 나타내었다. 일정한 전극 전위에서 10 mV의 AC 신호를 10 kHz에서 0.1 Hz까지 인가해 준 multi-frequency 기법으로 측정하였다. Fig. 2의 Nyquist plot은 찌그러진 반원(depressed semicircle) 모양을 보이고 있으므로 축전용량(capacitance, C)을 순수한 capacitance보다는 CPE(constant phase element)로 대체한 CPE 모형의 등가회로(equivalent circuit)를 가정하여 Gamry사의 Echem Analyst software로 축전용량을 계산하였다. CPE의 임피던스는 $1/Z_{\text{CPE}} = Y_0(j\omega)^{\alpha}$ 로 주어지며, admittance(Y)로 표현하면 $1/Z_{\text{CPE}} = Y = Y_0(j\omega)^{\alpha}$ 이다. Nyquist plot(Fig. 2)

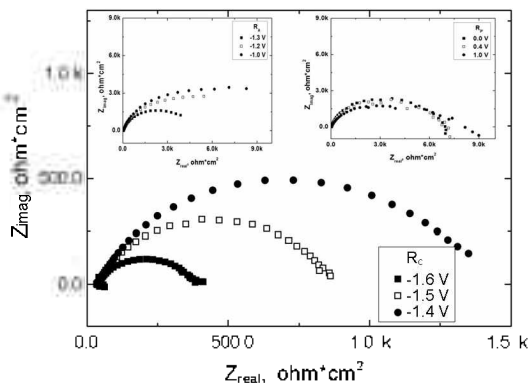


Fig. 2. Nyquist Plots of aluminum under various potential in deaerated borate buffer (pH = 8.95).

이 보이는 반원(semicircle)의 꼭지점에 해당하는 주파수(ω_{max}), 그리고 Y_0 와 α 값을 이용하는 변환식 $C = Y_0 * (\omega_{\text{max}})^{(\alpha-1)}$ 을 이용하는 software로 C를 계산하였다.¹¹ Mott-Schottky 식 (1)에 적용하기 위하여, 얻어준 전극전위에 대한 C^{-2} 를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 기울기 $[d(C^{-2})/dE_{\text{app}}]$ 는 낮은 전위에서 1.85×10^8 (inset, S₁), 높은 전위에서 5.51×10^9 (S₂)이었으며, 두 직선이 $E_{\text{IS}} = -0.34$ V에서 교차하고 있다. 모두 양의 기울기인 것으로 보아 Al의 산화 막은 n-type 반도체의 전기적 성질을 띠고 있으며, 두 기울기가 교차하는 전위(E_{IS})를 전 후하여 동일한 매질에 두 종류의 주개(donor)가 혼입(doping)된 상태일 수도 있지만 화학적 조성이 다른 두 종류의 산화 막이 형성되었을 수도 있을 것이다.

앞에서 언급한 바와 같이 반응 (6)에 의하여 Al(OH)₃가 생성되고 전기장의 도움으로 반응 (7)에 의하여 Al(OH)₃가 Al₂O₃로 변환한다면, E_{IS} 보다 음의 전위영역에서는 Al(OH)₃와 Al₂O₃가 혼합된 화학적 조성이나, E_{IS} 보다 양의 전위영역에서는 Al₂O₃가 주된 조성일 것이다. 따라서 Al(OH)₃에서 OH의 빈자리(V_{OH}), Al₂O₃에서 O의 빈자리(V_{O})가 존재하여 각각 n-type 반도체의 성질을 갖는다면 Mott-Schottky 식 (1)에서 기울기는 (9), (10)식과 같이 표현할 수 있다.

$$S_1 = \{2/\epsilon\epsilon_0q(N_{\text{OH}} + N_{\text{O}})\}, \text{ for } E < E_{\text{IS}} \quad (9)$$

$$S_2 = \{2/\epsilon\epsilon_0q(N_{\text{O}})\}, \text{ for } E > E_{\text{IS}} \quad (10)$$

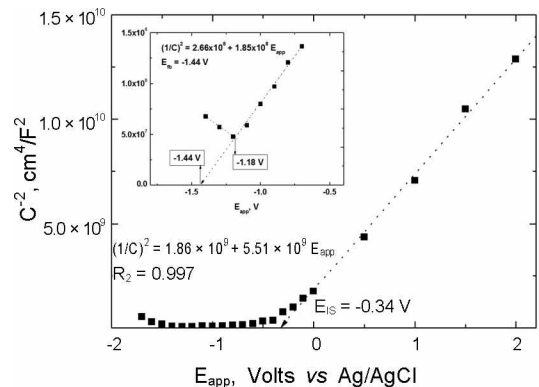


Fig. 3. Mott-Schottky plot of aluminum in deaerated borate buffer (pH = 8.95) by multi-frequency measurements.

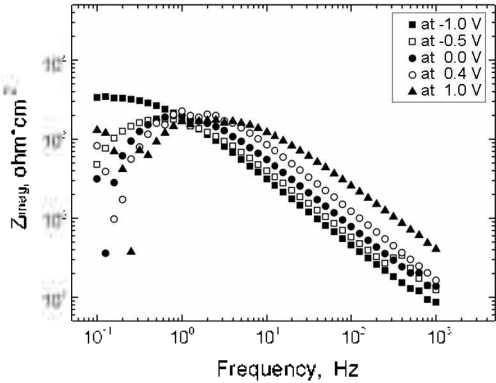


Fig. 4. Imaginary Impedance of aluminum against frequency in deaerated borate buffer (pH = 8.95).

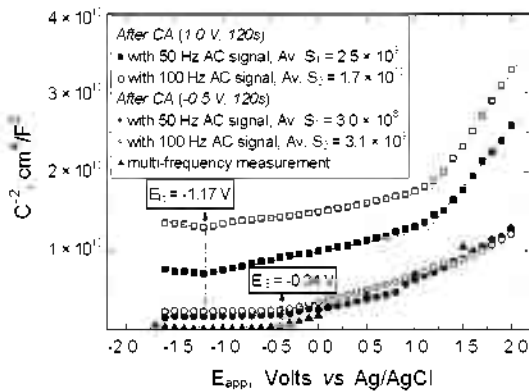


Fig. 5. Mott-Schottky plots of aluminum oxide in deaerated borate buffer (pH = 8.95) by single frequency measurements.

문헌에 보고된 $Al(OH)_3$ 의 유전상수(ϵ) 40과 Al_2O_3 의 유전상수(ϵ) 9.0을 사용하여^{15,16} (9)식과 (10)식으로부터 V_{OH} 와 V_D 의 농도 즉 N_{OH} 와 N_D 를 계산하면 각각 $1.8 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $2.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 을 얻을 수 있다. Fig. 3 (inset)에서 일반적으로 사용해 오고 있는 $C^{-2} = 0$ 일 때의 전위를 E_{fb} 로 취하면 -1.44 V이지만, 기울기가 다른 두 직선의 교차점을 취하면 -1.18 V가 된다. 이러한 문제는 C^{-2} 가 주파수에 영향을 받기 때문이며 single-frequency measurements에서 다시 논의할 것이다.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Single-frequency Measurements

일반적으로 반도체와 용액 사이의 경계 면에 대하여 Mott-Schottky 모델을 적용할 때 단일 주파

수 기법으로 (3)식을 적용하여 축전용량을 산출하고 있다. 그러나 Fig. 4에서 보는 것처럼 Z_{imag} 가 주파수에 따라 다르므로 C_D 도 주파수에 따라 변할 것이다. 1.0 V와 -0.5 V에서 120초 동안 산화시킨 전극이 동일한 borate 원충용액에서 이루는 경계면에 대하여 몇 가지 주파수를 선택하여 측정된 Single-frequency Mott-Schottky plots를 Fig. 5에 나타내었다. 비교를 위하여 Fig. 5에 Fig. 3의 multi-frequency 자료도 같이 도시하였다. Fig. 4와 5에 의하면 C^{-2} 는 주파수에 따라 변하고 있다. 반도체의 성질을 보이는 금속 산화물이 전해질 용액과 접하여 생성되는 경계 면은 C_H (Helmholtz double layer capacitance)와 C_{SC} (oxide film의 capacitance)가 직렬로 연결된 경우이므로 측정되는 총 축전용량(C_T)은 (11)식과 같이 주어진다. 그러나 C_{SC} 만이 전극전위에 따라 변하기 때문에 (1)식과 같은 Mott-Schottky 식을 일반적으로 사용하여 왔으며, 결과적으로 $C^{-2} = 0$ 일 때의 전위를 E_{fb} 로 취하였다.

$$(1/C_T) = (1/C_H) + (1/C_{SC}) \tag{11}$$

$$C_{SC}^{-2} = C_H^{-2} + (2/\epsilon\epsilon_0qN_D)\{E_{app} - E_{fb} - kT/q\} \tag{12}$$

(for n-type semiconductor)

이러한 접근은 전해질 용액과 접하지 않는, 분리된 고체상태에서의 금속 산화물의 축전용량을 측정할 경우에는 잘 적용되나, 용액과 접하였을 경우 (11)식에서 보는 바와 같이 C_H 의 영향을 고려해야 할 것이다. 따라서 (1)식을 (12)식으로 수정하여 적용하면 Fig. 3 ($E_{fb} = -1.18 \text{ V}$)이나 Fig. 5 ($E_{fb} = -1.17 \text{ V}$)의 결과와 같이 다른 기울기의 두 직선이 만나는 전위를 E_{fb} 로 취하는 것이 더 적절한 접근으로 보인다.

Multi-frequency의 경우와 같은 방법으로 donor의 농도를 계산하면, 1.0 V에서 120초 동안 산화막을 형성한 경우에 N_{OH} 는 $1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, N_D 는 $9.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었으며, -0.5 V에서 120초 동안 산화시킨 경우는 N_{OH} 는 $1.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, N_D 는 $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. Multi-frequency의 경우는 Al 전극에 E_{app} 를 걸어주고 측정된 반면에, single-frequency의 경우는 1.0 V 또는 -0.5 V에서 120초 동안 생성된

Al_2O_3 에 E_{app} 를 걸어주고 측정하였으므로 산화 막의 조성과 두께가 다를 것이다. -0.5 V에서 120초 동안 산화시킨 경우는 multi-frequency 의 경우와 유사한 것으로 보아 -0.5 V에서는 $Al(OH)_3$ 가 주로 생성되지만 1.0 V에서는 Al_2O_3 가 주로 생성되는 것으로 보인다.

본 연구는 2009년도 한국외국어대학교 학술조성연구비로 이루어 졌습니다.

인용 문헌

- Schultze, J. W.; Lohrengel, M. M. *Electrochim. Acta*, **2000**, *45*, 2499.
- Peskov, Y. V. "Electric double layer on semiconductor electrode. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*", Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; Yeager, E. Ed. Plenum Press, New York, **1980**, vol.1. Chapt. 6.
- Bott, A. W. *Current Separations*, **1998**, *17*, 87.
- Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim., Acta*, **2002**, *48*, 69.
- Boinet, M.; Maximovitch, S.; Dalard, F.; Bouvier, O. *J. Mat. Sci.*, **2003**, *38*, 4041.
- Fenandes, J. C. S.; Picciochi, R.; Cunha Belo, M.; Silva, T.; Ferreira, M. G. S.; Fonseca, I. T. E. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 4701.
- Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. *J. Solid State Electrochem.*, **2005**, *9*, 845.
- Wielant, J.; Goossens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta*, **2007**, *52*, 7617.
- Chemla, M.; Bertagna, V.; Erre, R.; Rouelle, F.; Petitdidier, S.; Levy, D. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, *227*, 193.
- Chemla, M.; Dufreche, J. F.; Darolles, I.; Rouelle, F.; Devillier, D.; Petitdidier, S.; Levy, D. *Electrochim. Acta*, **2005**, *51*, 665.
- Weast, R. C.; Astle, M. J. (Ed.) "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, **1979**, 60th. Ed. pB-220.
- Chen, D.; Howe, K. J.; Dallman, J.; Letellier, B. C. *Corros. Sci.*, **2008**, *50*, 1046.
- (a) pp102~105 in Ref. 12. (b) pp173~178 in Ref. 12
- Hsu, C.; Mansfeld, F. *Corrosion*, **2001**, *57*, 747.
- Hienstra, T.; Yong, H.; Riemsdijk, V. *Langmuir*, 1999, *15*, 5942.
- Bessone, J. B.; Salinas, D. R.; Mayer, C. E.; Ebert, M.; Lorenz, W. J. *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*, 2283.