

알루미늄 전해 커패시터용 음극박의 에칭 피트 성장

김홍일, 최호길, 김성한*, 김영삼*, 신진식*, 박수길
충북대학교, *한국 JCC (주)

Etch Pit Growth on Aluminum of Cathode Film for Aluminum Electrolytic Capacitor

Hong-Il Kim, Ho-Gil Choi, Sung-Han Kim*, Young-Sam Kim*, Jin-Sik Shin*, Soo-Gil Park
Chungbuk National University, *R&D Lab., Korea JCC Co., Ltd.

Abstract : High surface area electrodes for aluminum electrolytic capacitors are produced by AC electrochemical processes. Optimization of crystallographic etch pit growth on aluminium during AC etching of cathode film for aluminium as electrolytic capacitor has been established. In this work, we present the observations of pit distributions by galvanostatic measurements. The effects of electrolyte concentration, current density, frequency, various pre-treatments and etching time have been studied. The specimen was pretreated in 0.5M NaOH and 1M HCl at 40~60°C, and transferred into a cell containing 1M HCl, then various mol H₂SO₄ etchant was added. Pit size distributions were determined with scanning electron microscopy (SEM).

Key Words : Aluminum electrolytic capacitors, AC etching, Pit growth, Cathode foil

1. 서 론

알루미늄 전해 커패시터는 고출력과 더불어 높은 용량을 요구하고 있다. 이러한 용량을 향상시키는 일반적인 방법으로 알루미늄 전해 커패시터는 고순도 알루미늄 박을 염화물 수용액 중에서 직류, 교류 또는 직류, 교류를 중첩하여 전기 화학적으로 에칭하여 표면적을 확대하고 있다. 일반적으로 전해 커패시터에 이용되는 전극용 재료의 정전용량은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1)$$

여기서 C는 단위면적당 정전용량 ($\mu F/cm^2$), A는 전극의 표면적(cm^2), d는 유전체 피막의 두께(cm), ϵ 는 유전피막의 유전상수이다. 식 (1)로부터 정전용량을 증가시키기 위해서는 알루미늄 전극의 표면적을 확대하는 것이 필요하다.

저전압용 양극 화성박은 교류 전해를 주로하는 에칭을, 중·고압용 박은 직류 전해를 주로하는 에칭을 실시하여 표면적을 확대하고 있으며 음극박은 교류 에칭을 주로하여 에칭을 실시, 표면적을 확대하고 있다.

따라서 본 연구에서는 알루미늄 전해 커패시터용 음극박을 사용하여 교류에칭시 생성되는 피트 생성 및 에칭에 현상에 관한 것을 고찰 하였다.

2. 실험

실험은 그림 1과 같은 장치를 구성하여 진행하였다. 우선 알루미늄 박을 $1 \times 4 cm^2$ 의 크기로 자른 후 0.5M의 NaOH 와 1M의 H₂SO₄에서 전처리를 하여 피막을 제거하고 에칭이 잘 이루어질 수 있도록 조건을 형성하였다. 후에 2차 증류수로 충분히 세척을 하였으며

Potentiostat/Galvanostat를 이용하여 에칭을 시도하였다. HCl을 기본 에칭용액으로 하여 다양한 전류밀도와 주파수를 변화시켜주었다. 온도는 에칭 피트가 형성되는 40°C에서 60°C사이에 조건 변화를 시키며 에칭을 시도하였다. 또한 일정한 속도를 유지하면서 교반을 시켜주었고 상대전극으로 백금전극을 그리고 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하여 에칭피트 성장에 관한 사항을 고찰하였다.

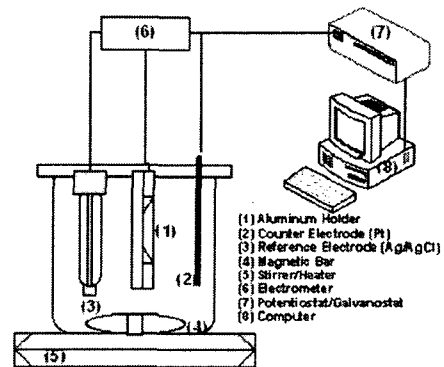


그림 1. 실험장치 구성도.

에칭된 시편을 SEM을 이용하여 표면에 형성된 에칭 피트를 관찰하였고, 에칭 피트 거동을 관찰하기 위해서 WBCS-3000을 이용하여 상온에서의 Linear Sweep와 Cyclic voltammetry 변화에 따른 V-I 곡선을 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 에칭전 알루미늄 호일의 SEM 이미지이다. 두께는 $20 \mu m$ 이고 순도는 $\geq 99.7\%$ 이다. 비교적 균일한 분포를 보이고 있는 피트는 현재 약 $111 \mu F/cm^2$ 의 용량을 보여주고 있으나 보다 넓은 비표면적을 가져야만 고용량의 커패시터로 응용이 가능하다. 따라서 주로 에칭액으로 사

용되는 HCl 용액을 이용 에칭피트를 형성하여 용량의 증대를 모색하였고 또한 H₂SO₄ 용액을 첨가하여 염소이온에 의한 급격한 에칭피트 형성을 제한하였다.

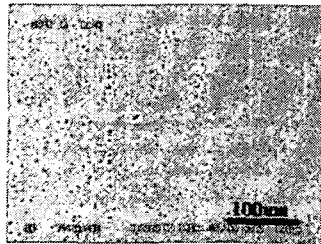


그림 1. 알루미늄 호일의 SEM image.

그림 2는 1M HCl 및 0.1M H₂SO₄을 첨가한 후의 SEM image이다. Init E (V) = -1, Final E (V) = 0.5, Amplitude (V) = 0.025, Frequency (Hz) = 10 의 조건에서 AC voltammetry를 이용하여 에칭피트 형성을 관찰하였다. scan rate는 1 V/s이고 에칭시 온도는 40℃로 일정하게 유지하였으며, 상대전극으로는 Pt wire와 기준전극으로 Ag/AgCl/sat.NaCl를 사용하였다.

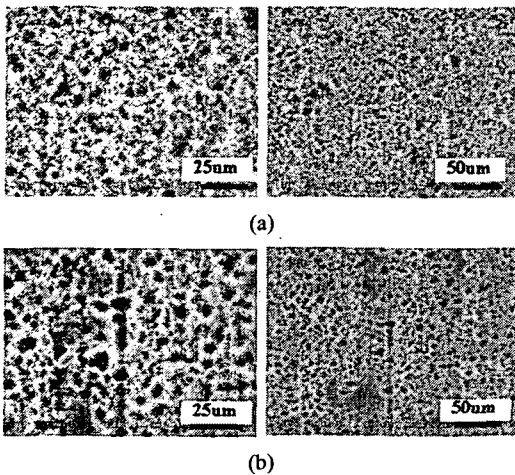


그림 2. 황산 첨가에 따른 알루미늄 호일의 SEM images.
(a) 1M HCl (b) 1M HCl + 0.5M H₂SO₄

결과적으로 황산을 첨가하기 전과 후의 형성된 에칭 피트를 관찰해보면 첨가하기 전에는 불규칙적인 피트의 형성을 보이고 있지만 첨가한 후에는 일정한 형태의 에칭 피트가 형성된 것을 관찰 할 수 있다.

그림 3은 40℃, 1M HCl과 0.5M H₂SO₄ 첨가 후에 20mV/s의 속도로 -1.0~0 V까지 LSV(linear sweep voltammetry)에 대한 결과이다. 전류의 급격한 상승이 일어나는 피팅 전위 E_p는 황산 첨가 후에 anodic 방향으로 이동하는 것을 관찰 할 수 있었다. 황산 첨가시에 나타나는 0.0 V 이하에서 알루미늄 금속의 부식억제 현상은 황산에 의한 산화막 생성에 기인하기 보다는 전류 흐름이 없이 일어나는 황산이온의 전극 표면에서의 흡착현상과 관련이 있는 것으로 추측된다. 알루미늄의 피트 형성이 Cl⁻의 흡착에 의한 산화막 파괴에 의함을 고려할 때 결과적으로

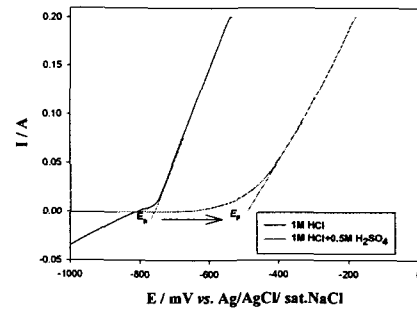


그림 3. 1M HCl과 0.5M H₂SO₄ 첨가에 따른 Linear sweep voltammogram.

염소이온과 황산이온의 경쟁적인 흡착하는 관계에 있으며 황산이온으로 인하여 일시적인 흡착으로 인하여 급격히 일어나는 염소이온에 의한 부식현상을 방지해 주는 것으로 사려된다. 이는 약 0.78 V에서 보이는 에칭피트에서 급격한 전류의 증가가 황산용액을 첨가한 후에는 약 0.5 V로 이동하면서 broad한 전류의 증가를 보여줌으로써 추측할 수 있다. 여기에서 염소이온의 급격한 흡착에 의한 에칭 피트의 형성이 황산이온으로 인하여 균일한 에칭피트가 형성 될 수 있는 조건을 제공해줄을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 1M HCl과 0.5M H₂SO₄을 이용하여 교류 에칭을 시도하였다. 결과적으로 염산을 첨가하기 전에는 불균일한 에칭피트가 형성되었으나 첨가 후에는 염소이온 및 황산이온의 경쟁적인 흡착에 의해서 비교적 균일한 에칭피트가 형성됨을 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역산업기술개발사업(중기 거점-No.10018428)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] H. Y. Kim, J. S. Choi and Y. S. Tak, Effect of Sulfuric Acid Addition on the Aluminum AC Etching in HCl Solution, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 9, p. 463, 1998.
- [2] J. H. Jeong, S. S. Kim, H. G. Kim, C. H. Choi, D. L. Lee and K. H. Oh, Alternating Current Electrochemical Etching of High Purity Aluminum Foil, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., Vol. 32, No.11, p. 1362, 1994.
- [3] S. Ono, T. Makino, and R. S. Alwittb, Crystallographic Pit Growth on Aluminum (100), J. of the Electrochemical Soc., Vol. 152, No. 2, p. B39, 2005.