

염산용액내에 황산 첨가에 의한 알루미늄의 교류에칭 특성

김 행 영 · 최 진 섭 · 탁 용 석[†]

인하대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 3월 12일 접수, 1998년 4월 10일 채택)

Effect of Sulfuric Acid Addition on the Aluminum AC Etching in HCl Solution

Hangyoung Kim, Jinsub Choi, and Yongsug Tak[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received March 12, 1997; accepted April 10, 1998)

요 약: 알루미늄의 부식에 있어서 HCl 용액내에 황산을 첨가하는 경우 황산이온의 화학적 흡착에 의한 부식억제 효과가 나타나며, CV (cyclic voltammetry) 실험결과 황산이온은 핏트내부에 보호성 산화피막을 생성함으로써 에칭피트가 핏트내부와 알루미늄 표면에 함께 생성되어 핏트의 밀도가 증가하였다. 알루미늄 교류에칭시에 핏트분포는 황산이온의 농도와 환원전류량에 의하여 크게 영향을 받으며, 환원전류인가시 0.8 mC/cm² 이하의 전하량에서 핏트내부에 생성된 산화피막은 황산이온 농도의 증가에 따라 핏트발생에 대한 저항성이 증가하였으나, 0.8 mC/cm² 이상에서는 산화피막내에 국부적인 구조변화가 발생하며 황산이온 농도에 관계없이 산화피막의 파괴가 빠르게 진행되었다.

Abstract: When sulfuric acid was added in HCl etching solution, corrosion of aluminum metal was inhibited by the chemical adsorption of sulfate ions. In the presence of SO₄²⁻, cyclic voltammetry showed that the protective oxide film was formed on the inner surfaces of etch pits and, pit density was increased by nucleation on both the aluminum surface and the pits inside. Structure and distribution of etch pits found in AC etching of aluminum were strongly influenced by the concentration of SO₄²⁻ and the amount of cathodic pulse charging. Below 0.8 mC/cm² of cathodic pulse charging, oxide films formed inside actively dissolving pits indicated the higher resistance to pit nucleation as the concentration of SO₄²⁻ increases. However, the structural change of oxide films occurred above the 0.8 mC/cm² charging and the effect of SO₄²⁻ was minimized, and it resulted in the rapid formation of etch pits.

Key words: Aluminum, AC Etching, Sulfuric Acid, Oxide Films

1. 서 론

알루미늄금속은 공기중에서 표면위에 치밀한 산화막이 형성되어 금속이 보호된다. 그러나 염소이온 등 halide이온을 함유한 용액내에서는 산화막의 파괴에 의하여 알루미늄이 용출되어 형성된 핏트형태의 국부부식이 관찰되며[1-4], 황산용액내에서는 저온에서 알루미늄의 표면에 다공성의 피막을 형성하고 고온에서는 알루미늄의 용출을 유리하게 하는 것으로 알려져 있다[5]. 알루미늄의 부식에 관한 연구는 많이 이루어져 왔으나 염산이온내에 황산이온 등 다른 특성을 지닌 용액들이 함께 존재하는 혼합용액 내에서의 알루미늄의 부식은 제한적으로 이루어져 왔으며[6], 에칭시에 알루미늄의 전기화학적 특성 및 에칭구조 등의 변화가 일어난다.

알루미늄 금속부식은 염산용액내에서 전기화학적 에칭을 이용하여 알루미늄 전해커패시터의 전극으로 사용하고 있다. 이때 형성되는 에칭구조는 전극의 표면적과 밀접한 관계를 지니고 있으며[7-9], 특히 전자제품의 경박단소화에 따라서 높은 정전용량을 지닌 커패시터가 요구되므로 에칭구조의 조절을 통하여 표면적 증가에 대한 필요성이 증대되고 있다. 교류에칭을 이용한 에칭시에 양극전류에서는 알루미늄 용출에 의한 에칭피트가 형성되고, 음극전류에서는 (수)산화물이 형성되어 알루미늄의 용출이 억제된다[10]. 교류에

칭이 진행되면서 이와같은 알루미늄 용출 및 산화막형성이 반복되어 에칭피트들이 상호 연결된 porous한 구조를 지니게 된다[11]. 따라서 에칭구조를 형성하는 데 있어서 염산용액내에 첨가된 황산 등의 산화막형성제 및 환원전류밀도 또는 전류량, 시간등의 변화가 에칭과정에서 산화막형성과 파괴에 영향을 미치는 제 인자들에 대한 이해가 요구된다.

본 연구에서는 염산을 주에칭용액으로 하여 황산이 첨가되었을 때 나타나는 알루미늄의 전기화학적 특성을 검토하고, 교류전류를 이용한 에칭시에 환원전류 및 황산첨가시 나타나는 알루미늄 핏트 표면에서의 반응 및 산화막형성에 미치는 효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

시편으로는 알루미늄 전해커패시터용 3 N의 고순도 알루미늄 (Toyo, J)을 사용하였다. 시편은 상온에서 초기 에칭피트의 생성을 유리하게 하기 위하여 3 M HCl 용액에 3분간 전처리 한 다음 순수 3회 이상 세척하고 holder에 끼워 시편의 한쪽 면 (1 cm²)만을 에칭하였다. 에칭용액은 염산을 주용액으로 하여 황산 등의 용액을 첨가하였으며, 에칭도중 용액을 교반하였다. 전해액의 온도는 에칭피트가 형성되는 40 °C로 유지하였으며 온도조절기를 사용하여 ±1 °C의 범위에서 조절하였다.

실험장치는 Figure 1과 같으며 상대전극으로 Pt, 기준전극으로 SCE (saturated calomel electrode)를 사용하였다. 전류 및 전압은

[†] 주 저자 (e-mail: ystak@munhak.inha.ac.kr)

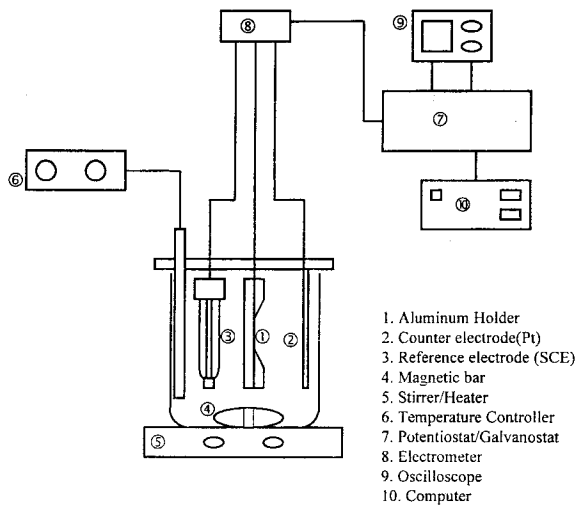


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

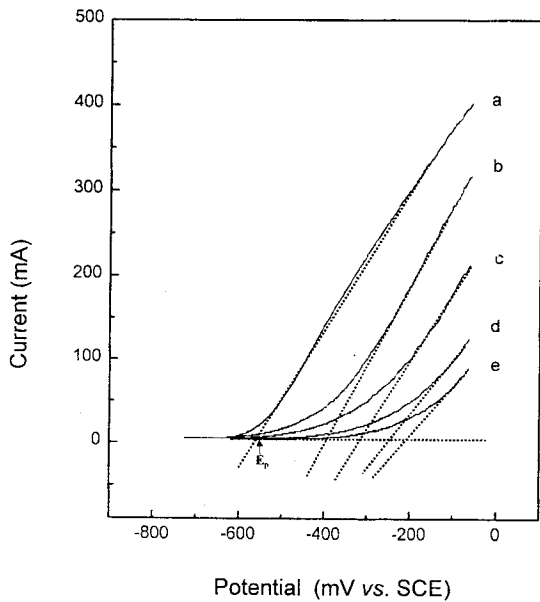


Figure 2. Effect of the H₂SO₄ addition on the pitting potential of aluminum (scan rate: 20 mV/s, basis: 1 M HCl, 40 °C). (a) HCl only, H₂SO₄ concentration: (b) 0.01 M, (c) 0.1 M, (d) 0.2 M, and (e) 0.5 M.

potentiostat/galvanostat (PAR273)를 PC로 제어하여 인가하였으며, 이에 따른 전압·전류변화는 digital oscilloscope (TDS 350) 및 software (M270)을 이용하여 측정하였다.

시편의 표면 및 에칭구조는 22 V까지 화성하여 일정두께의 산화막을 형성시킨 후 Br₂/methanol 용액내에서 알루미늄을 선택적으로 녹여내어 산화막 replica를 분리시키고[12], 표면 및 단면형상을 SEM (Hitach, X-650)으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 40 °C, 1 M HCl 용액내에서 20 mV/sec의 속도로 -1.0 V로부터 0 V까지 LSV (linear sweep voltammetry)에 대한

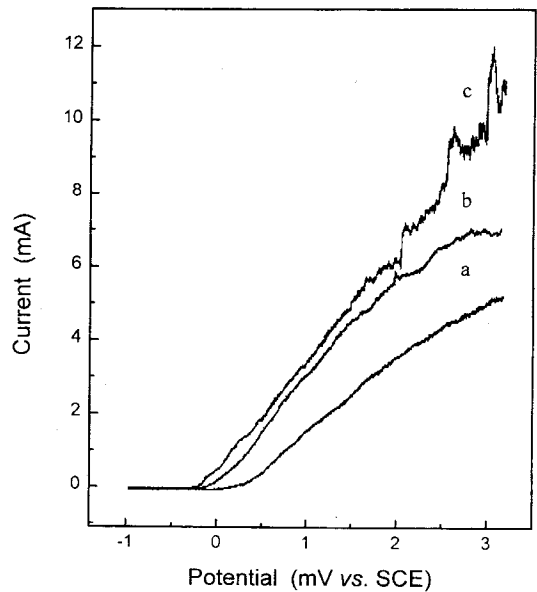


Figure 3. Linear sweep voltammogram with different concentrations of H₂SO₄ (scan rate: 20 mV/s, 40 °C). (a) 0.01 M, (b) 0.1 M, and (c) 0.2 M.

결과이다. 전류의 급격한 상승이 일어나는 핏팅전위, E_p는 황산농도의 증가에 따라 점점 anodic방향으로 이동하며, 또한 E_p이상의 일정전위에서는 황산농도가 증가함에 따라서 산화전류는 감소하게 된다. 그리고 Figure 3은 황산용액 내에서 (HCl 없이) LSV 결과로서, 실험 후 핏트가 알루미늄표면에 관찰되지 않는 것으로 보아 전류의 흐름은 알루미늄 용출에 의한 핏트발생이 아니라 양극산화에 의한 피막형성에 의한 것으로 생각된다. 이는 Figure 2에서 황산첨가시에 나타나는 0.0 V 이하에서 알루미늄금속의 부식억제현상은 황산에 의한 산화막생성에 기인하기 보다는 전류흐름이 없이 일어나는 황산이온의 전극표면의 흡착현상과 밀접한 관계가 있는 것으로 추측되며, 알루미늄의 핏트형성이 Cl⁻의 흡착에 의한 산화막 파괴에 의함[1,3] 고려할 때 위의 결과는 황산이온과 염소이온이 경쟁적으로 흡착하는 관계에 있음을 나타낸다.

Figure 4는 1 M HCl 용액내에서 부동태 영역인 -1.5 V에서 0.5 V까지 1 V/sec의 속도로 cyclic voltammetry (CV)를 반복한 결과이다. E_p는 주사횟수가 증가하면서 cathodic방향으로 이동하며 E_p = a - b log Cl⁻ (a, b는 상수)로 표현되므로[3], CV의 반복에 따라서 알루미늄 표면에 Cl⁻농도가 증가하는 것과 같은 효과를 나타내게된다. 이는 핏트생성이 산화피막에 의하여 덮혀있는 알루미늄표면보다 이전의 CV과정에서 형성된 새로운 표면인 부동태화된 핏트내부에서 우선적으로 일어남을 뜻한다. 즉, E_p이하의 부동태영역내에 머무는 동안 핏트내부에 새롭게 형성된 산화피막은 표면에 존재하는 피막보다 보호성이 약하고, 또한 핏트내부에서 bulk용액으로 염소이온의 확산이 느리게 일어나게 되어 핏트내부에서의 염소이온 농도가 높게 유지되므로 E_p가 cathodic방향으로 이동한 것으로 생각된다. 그리고 최대전류가 나타나는 전위, E_m은 첫 번째 CV에서는 알루미늄의 양극용출에 대한 최대과전압인 0.5 V보다 낮은 0.15 V에서 관찰되나 이후에는 최대산화 과전압인 0.5 V에서 최대전류가 관찰된다. 이는 첫번째 CV에서는 핏트내부의 염소이온 공급이 전위의 증가보다 느리게 일어나게 되지만, 이 후에는 위에서 논의한 바과 같이 핏트내부에서 염소이온의 농도가 높게

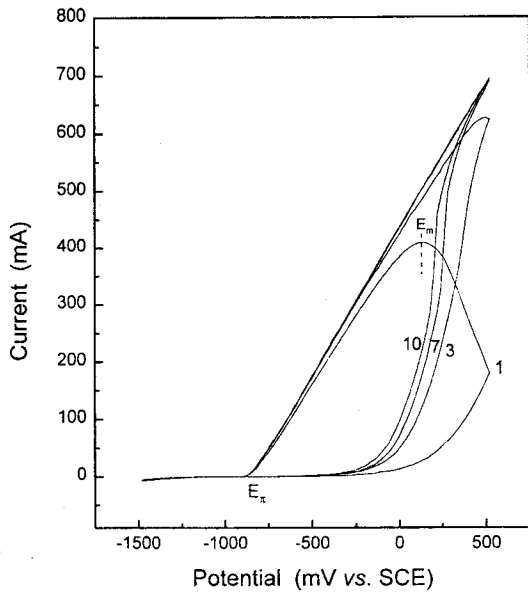


Figure 4. Cyclic voltammogram obtained in 1 M HCl solution (scan rate: 1 V/s, 40 °C). Each number represents the number of cycles in cyclic voltammetry.

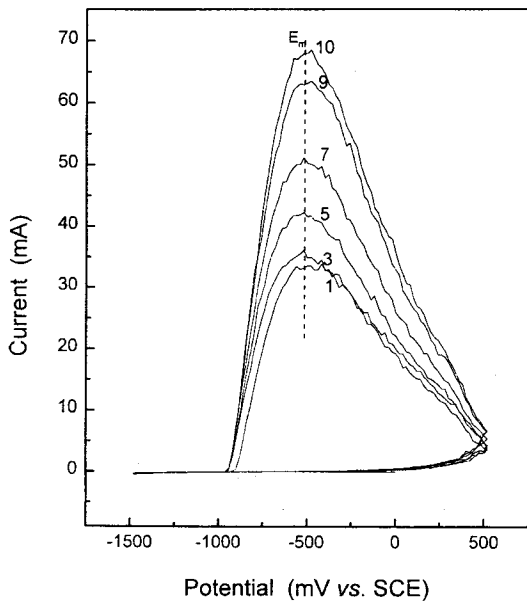


Figure 5. Cyclic voltammogram obtained in solution with 0.1 M H₂SO₄ as an additive (scan rate: 1 V/s, basis: 1 M HCl, 40 °C). Each number represents the number of cycles in cyclic voltammetry.

유지되어 bulk용액으로부터 핏트 내부로의 황산이 미치는 영향이 크지 않음을 나타낸다.

그러나 염산 1 M에 황산 0.1 M을 첨가한 용액 내에서의 CV결과인 Figure 5를 Figure 4와 비교하면, 산화전류의 크기가 적고 E_p가 일정하며 최대전류가 나타나는 전위인 E_m은 -0.5 V의 일정한 값을 나타낸다. 첫번째 CV에서 E_m이 염산용액내에서 0.15 V인데 비하여 황산첨가에 의해 -0.5 V로 낮아지는 이유는 SO₄²⁻ 존재시에

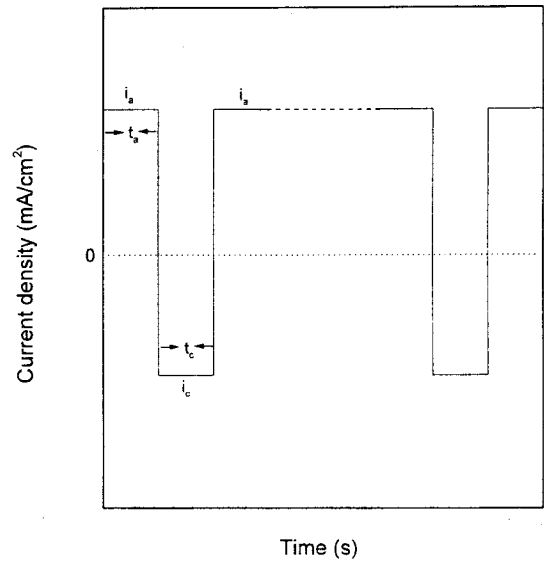


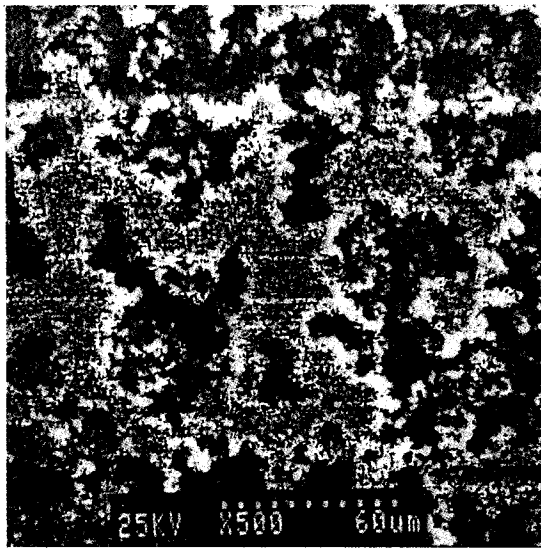
Figure 6. Applied current waveform.

Cl⁻의 확산에 의한 핏트내부로의 공급이 느리게 일어나기 때문으로 여겨지며, 또한 부동태 영역내에서 핏트내부에 형성되는 산화피막은 황산이온의 작용에 의하여 보호성을 지니게 되므로서 계속적인 CV에 의한 새로운 핏트발생이 기존의 핏트내부에 국한되지 않고 알루미늄 표면에도 동시에 형성되므로 E_p 및 E_m은 CV동안 변화하지 않는 것으로 생각된다.

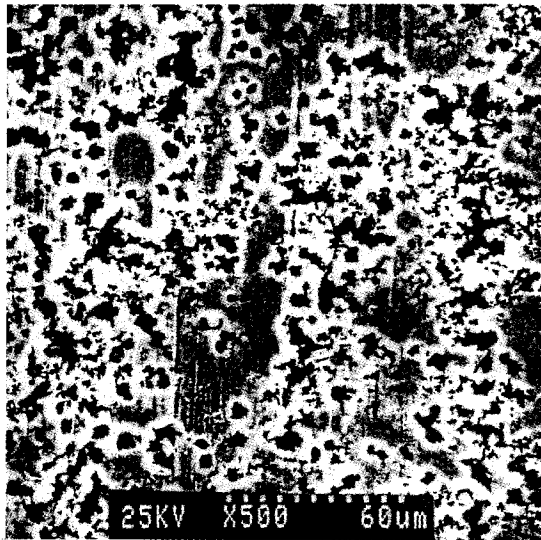
황산을 첨가하여 Figure 6의 square파형을 반복적으로 인가한 알루미늄의 교류에칭시에 형성된 핏트의 분포는 Figure 7과 같다. 황산이 첨가되지 않은 경우에는 전극의 표면전위가 E_p보다 낮게 유지되는 환원반주기 t_c=25 ms 동안 형성된 피막의 보호능이 약하므로 예칭초기에 생성된 핏트주위에 집중적으로 형성되어 합체됨으로서 표면에 큰 핏트를 형성하게 된다. 그러나 황산 존재시에는 핏트내 보호피막의 작용으로 인하여 합체에 의한 큰 핏트보다는 표면에 새롭게 형성된 핏트들이 균일하게 분포되어 있으며, 이는 CV 실험결과와 일치함을 나타낸다. 그리고 핏트 형상은 핏트내에 존재하는 피막에 의하여 큰 영향을 받으므로, 황산농도이외에도 환원전류양에 크게 의존함을 추측할 수 있다.

산화전류 i_a와 t_a를 고정시키고 i_c=-40 mA/cm²에서 t_c를 20 ms에서 80 ms로 증가시킬 때 산화막 replica에 의한 핏트구조의 모습은 Figure 8과 같다. t_c가 짧을 때에는 하나의 핏트에 여러 개의 핏트가 연결되어 있으며 불균일한 핏트크기분포를 가지고 있으나, t_c가 증가함에 따라서 각 핏트에 하나 또는 두 개의 동일한 크기의 새로운 핏트들이 형성됨을 보여준다.

Figure 9는 1 M HCl에 0.05 M의 황산이 첨가된 예칭용액안에서 2초간 i_a=-20 mA/cm²로 예칭하여 핏트를 형성시킨 후에 i_c=-20 mA/cm², t_c=5~80 ms의 환원전류펄스를 인가한 다음 이어지는 산화전류에 대한 전압변화를 나타낸다. t_c 증가에 따라서 전압 overshoot의 크기 (ΔE = E₂ - E₁) 및 정상전압 (E₃)으로 도달하는 시간 (t_s = t₃ - t₁)이 함께 증가되나 t_c가 40 ms, 즉 환원전류량 (ΔQ)이 0.8 mC/cm²이상에서는 ΔE 및 t_s가 함께 감소한다. 또한 황산용액농도의 변화 및 i_c를 -40 mA/cm²로 증가하는 경우에도 ΔQ가 0.8 mC/cm² (이하 ΔQ_c) 이상에서 같은 변화가 나타되며, 그 결과는 Figure 10 및 Figure 11과 같다. t_s는 핏트형성에 걸리



(a)

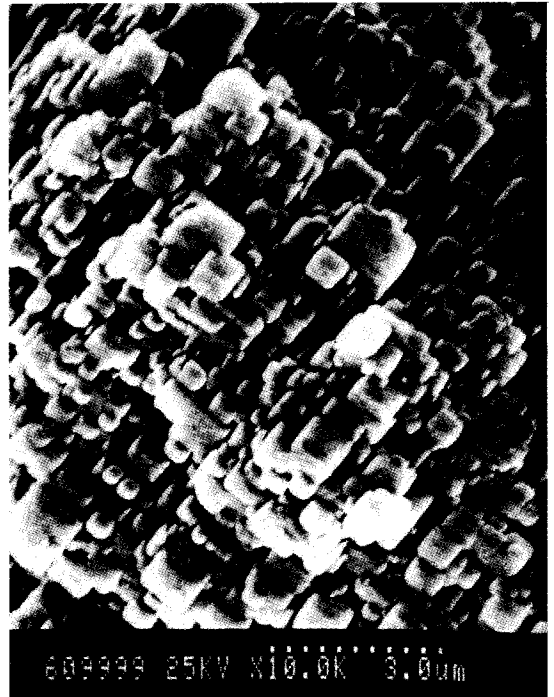


(b)

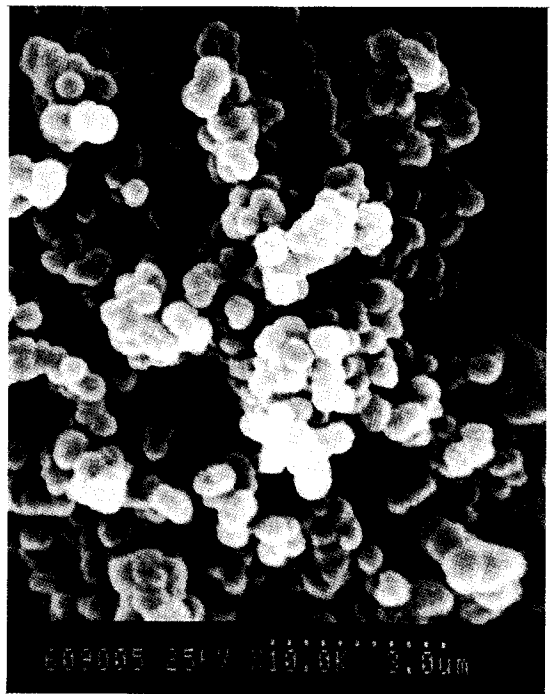
Figure 7. Etch pits distribution on aluminum surface with AC etching (etching condition: 2.2 M HCl, frequency = 10 Hz, 40 °C). (a) HCl only and (b) 0.01 M H₂SO₄ addition.

는 시간으로서[13] 일정한 산화전류를 인가시에 E₃는 일정한 전압을 유지한다.

자연산화피막이 존재하는 알루미늄 표면에 Cl⁻을 함유한 용액 내에서 산화전류를 인가시에 관찰되는 전압 overshoot에서의 급격한 전위상승은 양극산화막 성장에 기인하며, 다시 산화막의 파괴에 의하여 정상상태 전압으로 감소하는 것으로 알려져 있다[13]. Figure 9는 초기 2초 동안에 형성된 알루미늄 핏트의 각 면에서 알루미늄의 활발한 용해가 일어나고 있는 표면에서의 전위변화이므로 자연산화피막이 존재하는 알루미늄 표면에서의 변화와는 다를 것으로 추측된다. E₂까지의 산화막형성에 의한 전위상승곡선은 t_c에 관계없이 같은 곡선을 따라 증가하며, 최대전위인 E₂에 도달한 후 E₃로의 급격한 전위감소가 관찰되고 ΔQ_c 이상에서 E₂는 감소하게 된다. 그리고 급격한 전위감소는 산화막 파괴에 의한 것으로 그



(a)



(b)

Figure 8. Oxide replica image of etch structures with different cathodic charging (etching solution: 1 M HCl + 0.05 M H₂SO₄ solution, 40 °C). (a) 0.8 mC and (b) 3.2 mC.

속도는 Figure 12와 같이 ΔQ가 증가함에 따라 감소하다가 ΔQ_c에서 급격한 증가를 보인 후 일정한 값을 나타낸다. 즉, 환원전하량이 특정치, ΔQ_c 이상에서는 산화막형성이 억제되거나 또는 산화막의 구조변화가 일어나고 그 결과 산화막파괴가 빠르게 진행되는 것으로

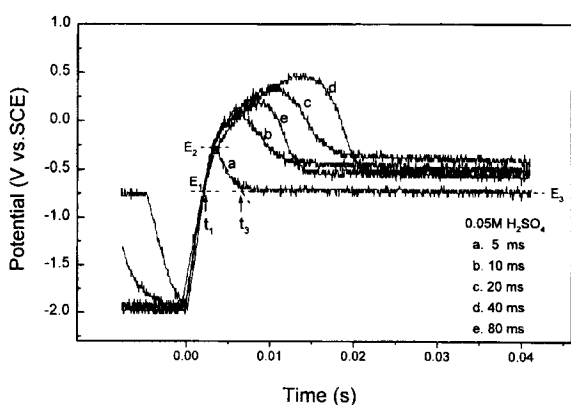


Figure 9. Potential transients for a rising section of cathodic current pulses. t_c is varied. $t_a = 2s$; $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ and $i_c = -20 \text{ mA/cm}^2$. Etching solution: 1 M HCl + 0.05 M H_2SO_4 solution, 40 °C.

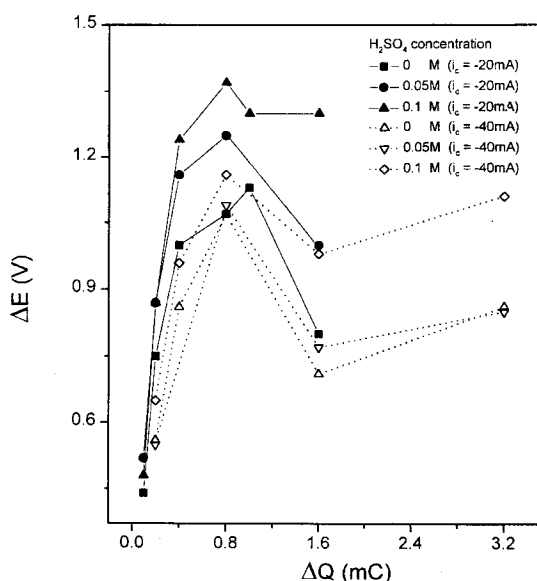


Figure 10. Variation of ΔE according to the increase of cathodic charging. Both i_c and t_c are varied. etching condition: $t_a = 2s$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ and etching solution: H_2SO_4 is added in 1 M HCl solution, 40 °C.

생각되며, 이는 환원전류인가시에 핏트내부에서 일어나는 반응에 의하여 영향을 받은 것으로 추측된다.

환원전류인가시 핏트내부에서는 수소가스발생으로 인한 pH 상승에 의하여 알루미늄수산화물 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 보호피막이 형성되므로 [11], ΔQ 가 증가함에 따라서 pH상승이 증대되고 피막의 보호성 또한 증가할 것으로 예측되며 Figure 12에서 dE/dt 의 감소로 확인된다. 그러나 ΔQ_c 이상에서 산화막 파괴가 빠르게 일어나는 것을 고려하면, 환원전류펄스동안에 형성되는 산화막이 ΔQ_c 이상에서는 산화막구조에 있어서 변화가 일어나 보호성을 약화시키는 것으로 추측된다. 즉, 환원전류가 인가되면서 핏트내부에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 산화막이 형성되지만 ΔQ_c 이상에서는 pH 상승과 함께 산화막내에 Al과 OH^- 와의 반응에 의하여 [14] 용해성의 AlO_2^- 가 존재함으로써 산화

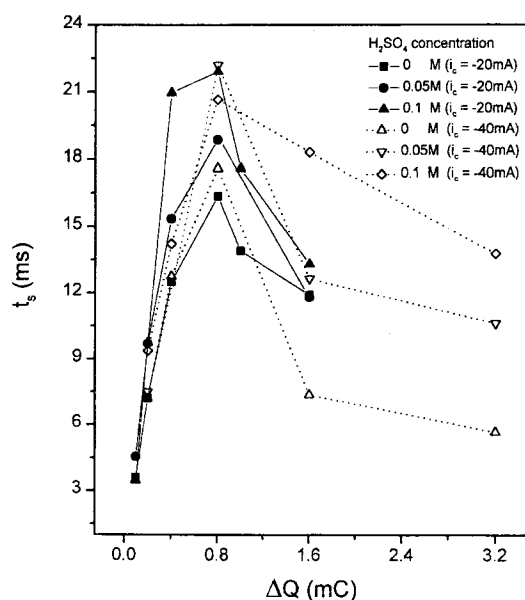


Figure 11. Variation of t_s according to the increase of cathodic charging and H_2SO_4 concentration. Both i_c and t_c are varied. etching condition: $t_a = 2s$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ and etching solution: H_2SO_4 is added in 1 M HCl solution, 40 °C.

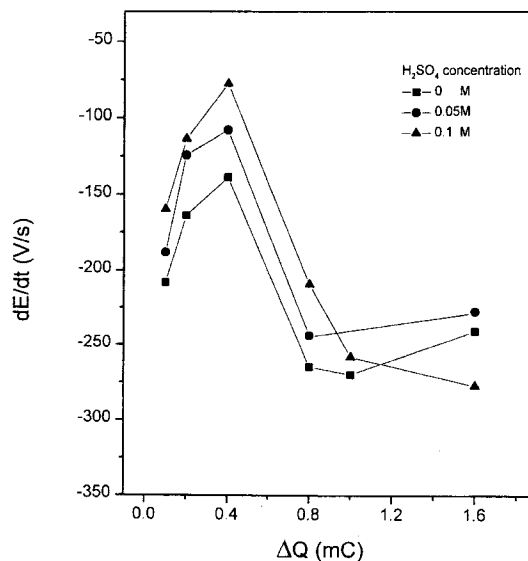
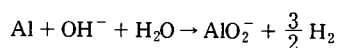


Figure 12. Potential decay rate according to the increase of cathodic charging and H_2SO_4 concentration. t_c is varied. etching condition: $t_a = 2s$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$ and $i_c = -20 \text{ mA/cm}^2$. Etching solution: H_2SO_4 is added in 1 M HCl solution, 40 °C.



전류인가시에 산화피막의 파괴를 유리하게 하는 것으로 추측된다. 그러나 Figure 8과 같이 ΔQ 의 증가에 의하여 핏트밀도가 감소하는 것은 산화막내에 용해성의 AlO_2^- 가 국부적으로 형성되며 그 이외

의 부분은 보호성피막으로 덮혀있기 때문으로 생각할 수 있다.

그리고 환원전류인가시에 황산이온은 핏트표면위에 흡착에 의하여 보호성피막을 형성하며, Figure 10 및 Figure 11에 나타난 바와 같이 환원전하량 크기에 관계없이 ΔQ_c 가 일정한 조건에서 황산이온의 농도가 증가함에 따라 ΔE 및 t_p 가 모두 증가하게 된다. 이는 환원 및 산화조건 모두에서 황산이온의 첨가에 의하여 산화피막형성이 보다 강하게 일어난 것으로 생각된다. 그리고 Figure 12는 ΔQ_c 미만의 환원전하량에서 황산농도가 증가함에 따라서 산화피막의 파괴속도, 즉 dE/dt 가 급격하게 감소하며, 또한 환원전하량이 증가함에 따라 황산농도가 산화피막의 파괴속도에 미치는 영향이 급격하게 증가한다. 그러나 산화막의 구조변화가 일어나는 ΔQ_c 이상에서는 dE/dt 가 황산농도 및 환원전하량에 관계없이 일정함을 보여준다. 즉, 황산첨가 및 환원전류펄스에 의하여 형성된 산화막의 핏트생성에 대한 저항성이 ΔQ_c 미만의 환원전하량에서는 황산첨가에 의하여 크게 증가하지만, ΔQ_c 이상에서는 산화막구조의 변화에 의하여 큰 영향을 받는다.

4. 결 론

염산을 주에칭용액으로한 알루미늄의 교류에칭에 있어서 황산첨가 및 환원전류량 변화가 부동태산화피막 및 핏트형성에 미치는 영향을 조사하였다.

1M HCl의 에칭용액에 황산첨가시 황산이온의 화학적 흡착에 의하여 부식이 억제되며, CV 실험결과 염산용액 내에서의 에치핏트형성은 핏트내에서 염소이온의 물질전달에 의하여 영향을 받으며, 황산첨가시에는 핏트내부에 보호성 산화피막이 생성되어 핏트가 핏트내부와 알루미늄 표면에 함께 형성되어 핏트밀도가 증가하였다.

알루미늄 교류에칭시에 핏트분포는 황산이온의 농도와 환원전류량에 크게 영향을 받는다. 환원전류인가시 핏트내부에서 형성되는 산화피막은 0.8 mC/cm^2 이하의 환원전하량에서는 핏트발생에 대한 저항성이 증가하였으나, 0.8 mC/cm^2 이상에서는 피막내에 국부적인 구조변화가 발생하며 산화피막의 파괴가 빠르게 발생하였다. 그리고 황산의 농도가 증가하면서 환원 및 산화전류인가시 모두 산화피막형성이 유리하였으며, 특히 0.8 mC/cm^2 이하에서는 황산첨가에 의하여 산화피막의 핏트발생에 대한 저항성이 크게 증가하였으나,

0.8 mC/cm^2 이상에서 그 효과는 크지 않았다. 이는 알루미늄의 교류에칭에 있어서 환원전류량이 핏트형상을 결정하는데 큰 영향을 미치고 있음을 나타낸다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-0100-001-2)지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. M. Kolotyrlin, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 209(1961).
2. H. H. Strehblow, *Werkstoffe und Korrosion*, **35**, 437(1984).
3. H. H. Uhlig and H. Bohni, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906(1969).
4. K. Arai, T. Suzuki, and T. Atsumi, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1667(1985).
5. G. E. Thomson and G. C. Wood, *Corrosion Sci.*, **18**, 721(1978).
6. A. Hibino, M. Tamaki, Y. Watanabe, and T. Oki, Sumitomo Light Metal Technical Reports, **33**, 26(1992).
7. 永田伊佐也, 알루미늄 乾式電解コンデンサ, 日本蓄電器工業株式會社(1983).
8. 松木健三, 立花和宏, 船越明, 管沼榮一, 金屬表面技術, **38**, 246(1987).
9. 管沼榮一, 丹野裕司, 伊藤 武, 船越明, 金屬表面技術, **44**, 1138(1993).
10. C. K. Dyer and R. S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 300(1981).
11. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck, and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 13(1981).
12. K. R. Hebert and R. C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2447(1984).
13. R. M. Stevanovic, A. R. Despic, and D. M. Drazic, *Electrochimica Acta*, **33**, 397(1988).
14. E. P. G. T. van de Ven and H. Koelmans, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 143(1976).