

## 봉산용액에서 형성된 알루미늄 전해콘덴서용 박의 화성피막 조직분석

김성갑 · 김성수\* · 오한준\*\* · 조남돈 · 지충수

국민대학교 금속재료공학부

\*삼영전자공업(주)

\*\*한서대학교 재료공학과

### Microstructural Analysis of Anodic Oxide Layers Formed in a Boric Acid Solution for Al Electrolytic Capacitor Foils

S.K.Kim, S.S.Kim\*, H.J.Oh\*\*, N.D.Cho, and C.S.Chi

School of Metallurgical and Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

\*Samyoung Electronics Co., Ltd., Sungnam, 462-120

\*\*Dept. of Materials Engineering, Hanseo University, Seosan, 352-820

(2001년 2월 27일 받음, 2001년 3월 19일 최종수정본 받음)

**초 록** 봉산용액에서 양극산화법으로 장벽형 산화피막을 형성시킨 후 미세조직을 관찰하였다. 양극산화시 인가되는 전압에 따른 피막의 성장속도는 1.54nm/V의 직선적인 관계를 나타냈으며 300V의 인가전압에서 생성된 산화피막의 조직은 500°C에서 열처리하였을 경우 피막의 상 전이가 일어나지 않았으나 높은 인가전압에서 생성된 산화피막의 경우는 피막의 조직이 비정질에서  $\gamma$ -alumina로 변태되는 것이 관찰되었다. 또한 피막이 전자빔 조사에 의해서도  $\gamma$ -alumina로 전이가 일어났다.

**Abstract** Microstructures of barrier-type oxide layer on aluminum was studied by XRD, TEM and RBS. For formation of oxide layer, aluminum was anodized in a boric acid solution. The thickness of the oxide film subjected to applied voltage increased linearly at ratio of 1.54nm/V. For oxide layer anodized at 300V, amorphous structure of oxide layer was not transformed after heat treatment at 500°C, while for oxide layers anodized at higher voltages the amorphous structure crystallized into a  $\gamma$ -alumina without any heat treatment. It was also found that the amorphous structure of oxide layer formed at 100V transformed into crystalline structure by electron irradiation. The structure was identified as  $\gamma$ -alumina.

**Key words:** anodizing, aluminum oxide layers, ultramicrotomy, RBS, electrolytic capacitors

### 1. 서 론

알루미늄 및 일부 알루미늄 합금은 반응성<sup>1)</sup>이 매우 강하여 대기에 접촉되는 것만으로도 표면에 산화반응이 자발적으로 일어나 표면에 알루미나 피막을 형성시킨다. 이러한 현상을 산업적으로 이용하기 위하여 양극산화 방법으로 알루미늄 표면에 두껍고 균일하며 치밀한 산화피막을 제조할 수 있으며 이러한 방법으로 형성된 산화피막은 형태에 따라 기공형과 장벽형 산화피막으로 구분할 수 있다. 주로 전해질 용액이 산성이나 알칼리 수용액에서 형성되는 기공형 산화피막은 센서, 필터, 삼투막, 광학용 박막 등에 사용<sup>2~4)</sup>되며 반면에 중성용액의 전해질에서 형성되는 장벽형 산화피막은 알루미늄 전해콘덴서<sup>5~8)</sup>에 사용되고 있다. 이와 같은 장벽형 산화피막을 이용한 알루미늄 전해 콘덴서는 주로 저압용이 전자부품으로 많이 이용되어 왔으나, 최근 전자제품의 소형화와 에너지절약을 위해 SPS (switching power supply) 와 인버터 (inverter) 를 사용하게 되었고 전자제품의 설계 안전율을 높이기 위하여 전자제품의 1차측 전원회

로에 사용될 고압용의 전해콘덴서의 수요가 급증하게 되었다. 이에 따라 고압용 전해 콘덴서에서 가장 중요한 알루미늄 산화피막에 대하여 다양한 연구를 필요로 하게 되었다. 특히 양극산화 피막의 상전이 과정은 일반적인 알루미늄 금속의 용점은 660°C인데 비하여 산화 피막이 결정질로 상전이 되는 과정은  $\gamma$ -alumina의 경우는 700°C 이상에서 관찰되며  $\alpha$ -alumina는 1000°C 이상에서 나타나기 때문에 알루미늄 소지에 형성된 피막의 상 전이를 관찰하기 매우 어렵다. 그러나 Alwitt<sup>7)</sup>는 DTA 분석을 통해 장벽형 산화 피막이 초기에는 비정질에서 열에 의해 결정질 피막구조로 변화하는 것을 보고하였으며 Li 등<sup>8)</sup>은 산화피막이 성장할 때 높은 전압이 인가될 경우 비정질에서  $\gamma$ -alumina가 형성되는 것에 대한 연구가 보고되는 등 피막의 결정구조에 대한 연구가 있지만 인가 전압에 의한 결정구조와 피막형성에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 양극 산화법으로 제조된 장벽형 산화피막의 미세 조직을 조사하였으며 특히 양극 산화시 인가전압이 높을 경우 나타나는 피막의 결정구조 및 조직 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 양극산화

본 실험에 사용된 알루미늄 시편은 순도 99.98%, 두께 300 $\mu\text{m}$ 의 25mm $\times$ 40mm 크기의 판상 형태를 사용하였으며 표면의 탈지처리는 우선 20% NaOH에서 3분간 탈지한 후 수세과정을 거쳐 30% HNO<sub>3</sub>에서 3분간 중화처리를 하였다. 표면의 조도를 일정하게 하기 위하여 전해연마를 실시하였으며 이 과정을 10 $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 3분 동안 과염소산과 에탄올의 혼합용액에서 교반하면서 진행되었다. 전해연마 후 에탄올에 침적 후 탈 이온수를 사용하여 수세하였으며 50% 질산에서 30초 동안 침지 후 건조시켰다. 양극산화는 그림 1과 같이 초기에 25mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 유지하면서 원하는 전압으로 상승시킨 후 정전압 조건에서 10분간 산화피막을 형성 시켰다. 이때 전해액으로 95g/l의 붕산을 사용하였으며 액 온도는 93 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지시켰다.

### 2.2 피막 결정구조 및 조성분석

X-선 회절분석(Philips, PW1710)과 TEM(JEOL, 1210)을 이용하여 양극산화 피막의 결정구조, 상전이(Phase transformation)를 조사하였다. 투과전자현미경(TEM) 관찰을 위한 시편은 초 박막절편법(Ultramicrotomy)을 이용하여 제작<sup>9,10)</sup>하였으며, 이때 양극 산화된 시편을 알맞게 절단 후 포매수지를 만들기 위해 A액(Epon 812(20ml) + DDSA(20ml)) + B액(Epon 812(20ml) + NMA(20ml))을 서로 혼합한 후 중합촉진제인 BDMA(0.75ml)을 첨가하였다. 포매 캡슐내에 시료와 포매수지를 넣고 오븐에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 에 12시간 중합시켜 고화시켰다. 이때 시편을 캡슐 중앙에 위치하도록 하였다. 최종 단면 절단 시에는 다이아몬드 칼의 clearance angle을 6 $^{\circ}$ 로 하고 arm의 전진속도를 0.8mm/sec로 하여 25nm씩 전진시켰다. 부력(block) 시편의 크기는 대략적으로 80 $\mu\text{m}$ (h) $\times$ 40 $\mu\text{m}$ (w)로 절단하였으며 다이아몬드 칼의 보트에 뜬 시편들은 400mesh 구리 그리드(Cu grid)에 전져서 TEM으로 관찰하였다.

양극산화 피막의 조성은 RBS(Rutherford Back-scattered Spectroscopy)을 이용하여 분석하였으며 2MeV의 <sup>4</sup>He<sup>++</sup> 이온을 사용하였고, 반사이온 검출각( $\theta$ )은 170 $^{\circ}$ 이었다. 측정된 스펙트럼으로부터 정량적인 조성을

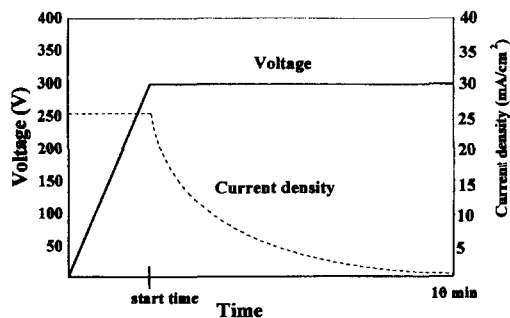


Fig. 1. Plot of voltage and current as a function of time for anodizing of aluminum in a boric acid solution at 93 $^{\circ}\text{C}$ .

해석하기 위하여 Rump 프로그램<sup>11)</sup>을 이용한 전사모사를 행하였다. 또한 산화피막의 표면층 미세조직 상태는 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 100V, 140V, 300V, 500V의 인가전압에서 양극산화 후 제조된 피막을 RBS를 통하여 분석한 결과이다. 그림에서 점선은 피막의 RBS 측정값을 나타냈으며 실선은 Rump 프로그램을 이용하여 측정값에 대하여 전사모사한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 양극 산화시 생성된 알루미늄 산화피막의 경우 인가된 전압이 높을수록 Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>의 Al의 채널 폭이 점점 더 증가하고 있는 것을 나타내고 있다. 이는 비례적으로 피막의 두께가 증가하고 있는 것을 의미한다. 100V에서 형성된 피막의 조성은 피막의 중간부위에서 Al/O의 비가 2/3으로 나타나며 일반적인 알루미늄의 화학양론적 조성을 보여주었다. Paez 등<sup>12,13)</sup>의 피막의 성장 기구에 따르면 강한 전장내에서 Al<sup>3+</sup>는 피막 표면에서 전해질 방향으로 이동하며 O<sup>2-</sup>는 전해질에서 피막내부로 유입되어 중간부위에서 피막이 형성하게 된다. 그런데 계속해서 강한 전장이 가해지면 Al<sup>3+</sup>의 이동도(mobility)가 O<sup>2-</sup>의 이동도보다 우세해져 피막의 중간 부위에서는 산소의 양이 약간씩 감소하게 되며 이러한 이유에서 피막의 두께가 두꺼워 질수록 피막을 형성할 때 외부로부터 도입되는 산소보다는 알루미늄이온이 더 활발히 이동하면서 피막이 형성되므로 본 실험 결과와 같이 인가전압이 증가할수록 피막의 두께는 두꺼워지며 피막의 중간 부위에서 Al/O의 비율이 확산속도의 차이에 의해 300V에서는 2.15/2.85로 점차 산소가 감소하고 있는 것으로 나타났다. 또한 이러한 원자비율은 결정구조와는 관계없이 단지 비정질 상태에서 각 원소의 조성비율을 의미한다.

그림 3은 양극산화 전압에 따라 형성된 알루미늄 산화피막의 수직단면을 TEM으로 조사한 것으로 사진에서 볼 수 있듯이 알루미늄 산화피막은 알루미늄 기지금속을 전해연마 후 양극산화를 실시하였기 때문에 산화피막이 알루미늄 기지를 따라 균일하게 형성된 것을 볼 수 있다. 양극산화시 인가전압이 100V, 140V, 300V, 500V로 증가할수록 산화피막의 두께는 평균적으로 84nm, 142nm, 205nm, 429nm로 증가되는 것을 보여준다. 양극 산화 시 10분간 부하된 인가전압과 피막의 두께 형성율의 관계를 RBS와 TEM을 이용하여 조사한 결과는 그림 4와 같다. 일반적으로 장벽형 피막의 두께성장은 인가전압에 대해 1.1-1.5nm/V의 피막성장율을 나타낸다고 알려져 있다.<sup>14)</sup> 본 실험 결과에서는 그림 4에서 알 수 있듯이 피막성장률은 1.54nm/V로 나타났으며 인가 전압과 피막의 두께와 선형적인 관계식을 얻을 수 있었고 또한 피막 성장시 전해질 온도와 전류 밀도 등도 약간의 영향을 미치나 인가전압<sup>15)</sup>이 가장 중요한 변수로 나타났다.

그림 5는 여러 조건에서 형성된 양극 산화피막의 XRD 측정을 통하여 결정조직의 변화를 관찰한 결과이다. 그림 5(a)에서는 300V에서 양극 산화피막을 형성시킨 후 열처리

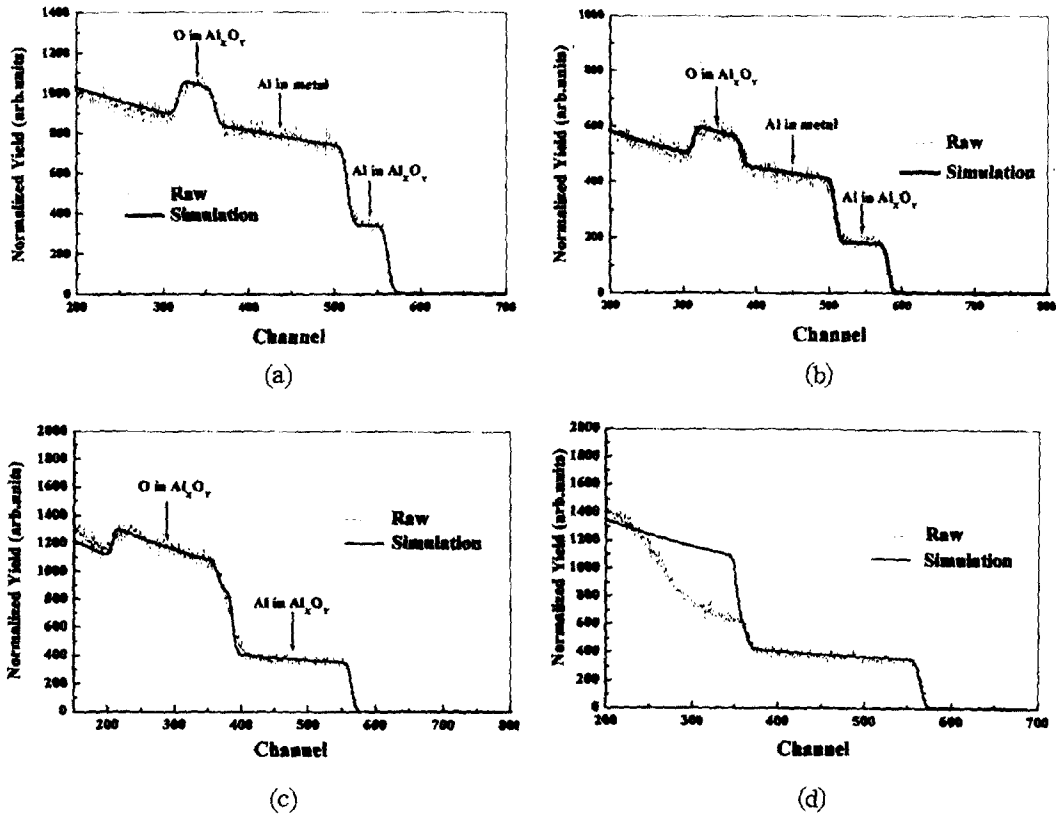


Fig. 2. RBS spectra obtained from the anodic oxide layers formed on aluminum substrate and fitted results of Rump simulation. The anodic layers formed at (a) 100V, (b) 140V, (c) 300V, and (d) 500V.

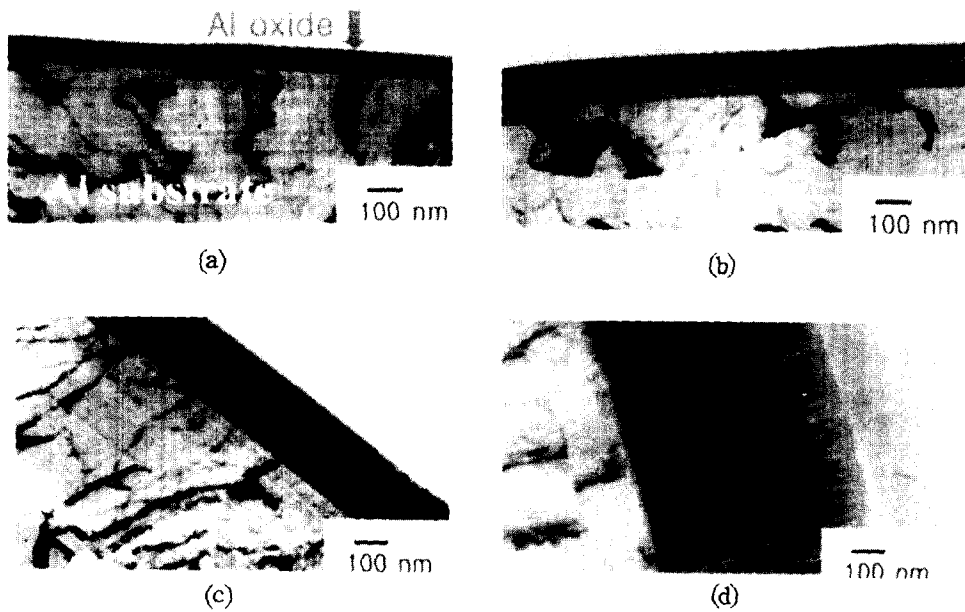


Fig. 3. TEM micrographs of oxide layers formed at (a) 100V, (b) 140V, (c) 300V, and (d) 500V.

를 500℃에서 1분, 10분, 30분간 실시한 후 측정된 XRD 결과로서 열처리 시간의 변화와 관계없이 모두 Al 피크만 나타났다. 이는 피막의 초기 비정질 상태가 열처리와 관계없이 상전이(Phase transformation) 없이 계속 유지되고

있는 것을 알 수 있으며 Alwitt 등<sup>7)</sup>은 일반적인 알루미늄 비정질에서  $\gamma$ -alumina로 변화하는 온도는 700℃ 부근에서 가능하다고 보고하였다. 그림 5(b)에서는 400V, 500V, 600V, 700V의 비교적 높은 인가전압에서 10분간

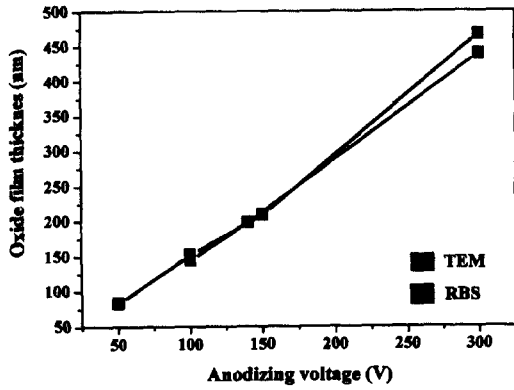
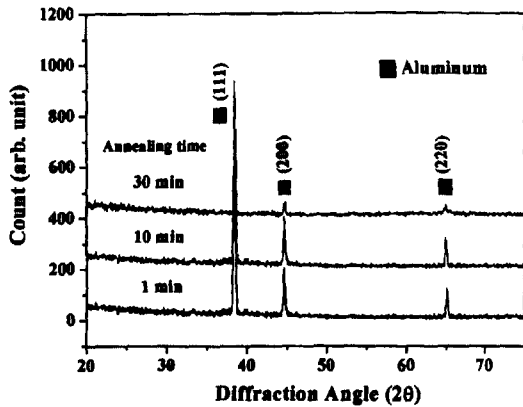
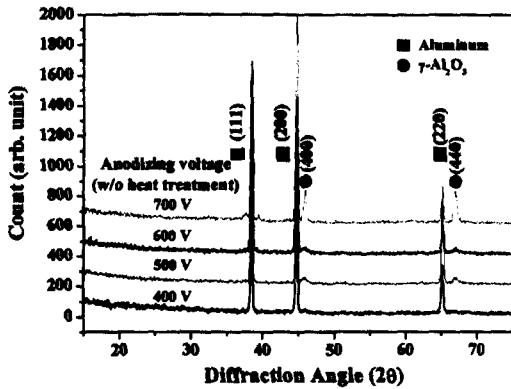


Fig. 4. Thickness of the barrier-type oxide layers as a function of applied anodizing voltages for 10 min in a boric acid solution.



(a)



(b)

Fig. 5. XRD results of oxide layer (a) formed at anodizing voltage of 300V as a function of heat treatment time at 500°C and (b) formed at higher anodizing voltages.

양극 산화된 후 열처리를 실시하지 않고 피막결정의 변화를 관찰한 결과를 나타냈다. 이 결과를 통하여 400V의 전압에서 형성된 산화피막에서는  $\gamma$ -alumina의 피크가 나타나지 않지만 500V의 전압에서는 형성된 피막에서 약한 피크가 나타나기 시작하고 700V의 전압에서 형성된 피막의 경우  $\gamma$ -alumina의 강한 피크가 나타났다. 따라서 낮은 인가전압에서 생성된 산화피막의 경우는 초기 피막이 비정질이지만 별도의 열처리를 통하여  $\gamma$ -alumina로 결정이 변화되었으



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. TEM micrographs of oxide layer formed at 100V and changes of SADP induced from irradiated electron beam with exposure time. (a) as-anodized, (b) after 20 min, and (c) after 60 min.

며 500V 이상의 높은 인가전압에서 양극 산화된 피막의 경우는 열처리와 무관하게  $\gamma$ -alumina가 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 인가전압이 높을 경우 기지금속과 피막 사이에 강한 전기장 (electro-field) 가 작용하여 열적 구동력

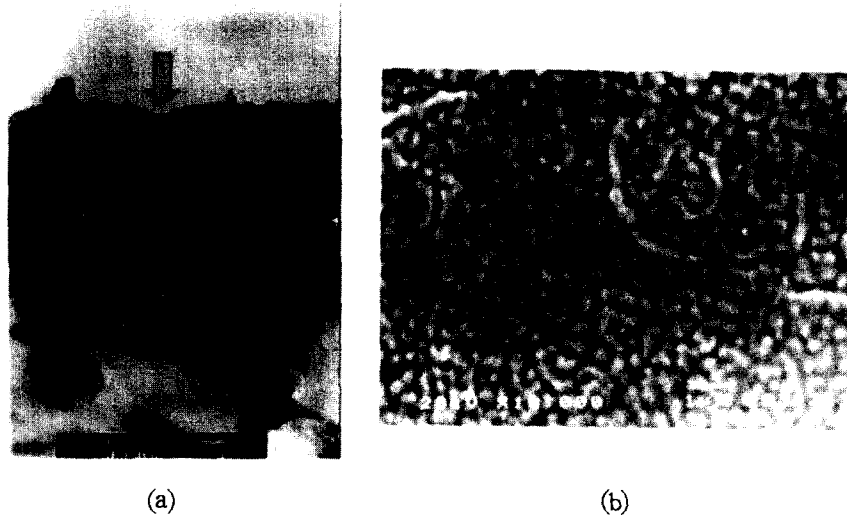


Fig. 7. The microstructures of spot imperfections formed on surface of oxide layer during anodization. (a) TEM image of cross section, (b) SEM image of surface on oxide layer.

이 피막의 상전이를 촉진하는 것으로 사료된다.

그림 6은 비정질의 알루미늄 산화피막이 결정질로 변화하는 과정을 관찰하기 위하여 100V의 전압에서 양극 산화된 피막에 전자빔을 조사시켜 시간변화에 따른 TEM의 조직사진과 미소빔 (micro-beam) 테크닉을 이용한 회절패턴을 연속적으로 나타낸 그림이다. 그림 6(a)의 피막 생성 초기에는 알루미늄 기지를 따라 평행한 산화피막이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 피막에 대한 회절 패턴을 보면 환형 (ring)의 넓고 퍼진 후광 (halo) 형태로 비정질 피막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 20분간 전자빔을 조사시킨 후 피막의 변화를 관찰해 보면 그림 6(b)와 같이 외부의 열적 영향 (thermal effects)에 따라 피막에 새로운 상이 관찰되는 것을 알 수가 있다. 계속적으로 전자빔을 조사시키면 결정질의 체적 분율이 증가하게 되고 60분이 지난 후 회절패턴을 관찰해 보면 초기 비정질에서 환형 형태로 (311), (400)면에 상대적으로 강한 peak를 나타내는  $\gamma$ -alumina의 결정이 나타나며 상전이가 일어난 것을 볼 수 있다. 이처럼 전자빔 조사에 따른 피막의 조직변화는 피막 내의 Al과 O의 원자들이 불규칙적으로 이루어져 있다가 피막에 강한 열적 에너지가 가해지면 Al과 O의 원자들이 서로 규칙적인 배열로 이루어지게 되어 Al와 O원자들이 서로 입방정 구조를 가지는  $\gamma$ -alumina로 전이가 진행되는 것으로 사료된다.

그림 7은 500V의 인가전압에서 형성된 양극산화 피막의 단면과 표면을 TEM과 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 7(b)의 피막의 표면 사진에서 작은 원형 (radial-type) 형태의 표면결함 (imperfection)이 형성되어 있는 것을 볼 수가 있으며 또한 그림 7(a)의 단면사진에서도 낮은 인가전압에서 형성된 산화피막과는 달리 알루미늄 기지에서 피막 외부로 갈수록 균열이 많이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 Shimizu<sup>16)</sup> 등에 의해 보고된 장벽형 산화피막을 형성시키기 위하여 양극산화의 전압이 상승할수록 피막 표

면에 국부적인 위치에서 섬모양 (island) 형태의 표면결함이 자주 형성된다는 내용과 일치한다고 볼 수 있다. 이것은 산화피막은 이온의 이동에 의하여 성장되는데 양극 산화시 인가전압이 높을수록 피막에서 스파크현상 (sparking)과 가스 (gas) 발생이 표면 결함부분을 통하여 연속적으로 발생하기 때문이며, 또한 이 현상은 전자와 정공의 재결합과정으로 설명할 수 있는 전계발광 (electroluminescence)과 밀접한 관련이 있다는 보고<sup>17)</sup>도 있으며 고압에서 양극산화하는 동안 발생하는 표면결함은 전자 애벌런치 (electron avalanche)<sup>18,19)</sup>로 설명되기도 한다. 그림 7의 표면결함이 나타날 수 있는 다른 가능성으로는 장벽형 피막이 형성되면서 강한 전장으로 인해서 국부적으로 피막에서 응력이 형성되고 (stress build-up) 이것에 의해 피막 내에서 표면결함이 발생되기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

봉산용액에서 양극 산화법으로 알루미늄 장벽형 산화피막을 형성시켰으며 인가전압을 변화시켜 생성된 산화피막의 미세조직을 관찰하였다. 이때 봉산용액에서 양극 산화하는 동안 인가되는 전압과 생성되는 피막의 두께는 직선적인 비례 관계를 나타냈으며 피막 성장률은 1.54nm/V로 나타났다. 또한 인가전압이 증가할수록 피막의 중간 부위에서 Al/O의 비율이 확산속도의 차이에 의해 2/3의 비율로부터 점차 산소가 감소하고 있는 것으로 나타났다. 양극산화를 통해 300V의 인가전압에서 생성된 산화피막의 조직은 500°C에서 열처리했을 경우 피막의 상 전이가 일어나지 않았으나 높은 인가전압에서 생성된 산화피막의 경우는 피막의 조직이 비정질에서  $\gamma$ -alumina로 변화하는 것이 관찰되었다. 그러나 전자빔을 이용하여 상 전이를 관찰했을 경우 낮은 인가전압에서 제조된 산화피막의 경우도 외부의 전자빔에 의해 Al과 O의 원자들이 결정구조로 배열하여  $\gamma$ -alumina로 상 전이가 나타났다. 또한 500V의 높은 인가전

압에서 생성된 산화피막의 경우 피막외부에 국부적인 표면 결함이 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 삼영전자공업(주)의 지원에 의하여 이루어 졌 으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S.Tajima, Advances in Corrosion Science and Technology, Vol 1, Plenum Press, New York, 229 (1980).
2. V.F.Surganov, A.M.Mozaky, and I.I.Mozaleva, R. J. Appl, Chem, **70**, 254 (1997).
3. S.Ono, and N.Masuko, Corrosion Eng, **40**, 579 (1992).
4. 海老原, 表面技術協會 第14回講演要旨集 27 (1997).
5. T.Kudo, and R.S.Alwitt, Electrochim, Acta, **23**, 341 (1978).
6. K.Shimizu, and K.Kobayashi, J. Electrochem. Soc, **132**, 1384 (1985).
7. R.S.Alwitt, *ibid.* **134** (8), 1891 (1987).
8. Y.Li, H.Shimada, M.Sakairi, K.Shigayo, H. Takahashi, and M.Seo, *ibid.* **144** (3), 866 (1997).
9. 박경수, 大韓金屬學會報, **9**, 589 (1996).
10. 김성갑, 유인종, 신동철, 오한준, 지충수, 한국재료학회 지, **10**, 375 (2000).
11. L.R.Doolittle, Nucl. Inst. Meth. **139**, 334 (1985).
12. M.A.Paez, O.Bustos, G.E.Thompson, P.Skeldon, K. Shimizu, and G.C.Wood, J.Electrochem. Soc, **147**, 1015 (2000).
13. A.P.Li, F.Muler, A.Birner, K.Niesch, and U.Gosele, J.Applied, Physics, **84**, 6023 (1998).
14. R.C.McCune, and H.K.Plummer, Surf. and Interface Analysis, **4**, 257 (1982).
15. 小野幸子, 제 91 회 표면기술강연요지집, 75 (1997).
16. K.Shimizu, S.Tajima, J. Electrochim, Acta, **25**, 259 (1980).
17. J.M.Albella, I.Montero, and J.M.Martinez-duart, J. Materials. Sci, **26**, 3422 (1991).
18. S.Tajima, Elecrochim. Acta, **22**, 1077 (1977).
19. J.M.Albella, I.Montero, and J.M.Martinez-Duart, *ibid.* **32**. 255 (1987).