

전해조건이 고압용 알루미늄 전해캐퍼시터의 정전용량에 미치는 영향

김흥식 · 김영홍 · 이병우
금속공학과

<요 약>

(100) <001> 집합조직을 갖는 고순도 알루미늄 포일을 묽은 염산에 에칭하므로써 알루미늄 전해 캐퍼시터의 정전용량을 극대화 하기위한 연구를 수행하였다.

전해액의 HCl농도가 2.0M일때 가장 높은 정전용량(CV)값을 보였으며, 전류밀도 변화에 따른 정전용량의 영향은 80mA/cm²일때 최대값을 나타내었고, 이때의 통전량은 60coulomb 이 가장 좋았다.

또한, 에칭의 특성에 미치는 전해액의 온도는 80℃가 최적온도이었다.

The Effect of Electrolytic Conditions on the Capacitance Gain of High Voltage Aluminium Electrolytic Capacitor

Kim, Heung Shik · Kim, Yung Hong · Lee, Byung Woo
Department of Metallurgical Engineering

<Abstract>

A research to obtain maximum capacitance gain on high voltage aluminium electrolytic capacitor has been conducted by etching high purity cubic textured aluminium foil of which thickness was 100 μ m.

The maximum capacitance(CV) value in aluminium electrolytic capacitor has been obtained by etching high purity aluminium foil in 2.0M hydrochloric acid at 80 $^{\circ}$ C. The total current and current density which showed optimum capacitance

value in this research were 60 coulomb and 80 mA/cm².

1. 서 론

국내의 알루미늄 전해콘덴서의 제조공업은 기술적, 물량적인 면에서는 세계적 수준의 생산국으로 발돋움했으나, 원자재비의 약 40%를 차지하고 있는 양극에칭박은 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 또한, 콘덴서용 알루미늄 에칭박의 제조기술은 일본을 비롯한 몇몇 나라에서만 개발되어 세계시장을 점유하고 있는 실정이며, 개발된 기술은 자국의 기술보호 측면에서 기술이전을 기피하고 있어 이에 대한 국산화 개발이 시급한 실정이다.

일반적으로 전해콘덴서는 탄탈륨 전해콘덴서와 알루미늄 전해콘덴서로 구분되는데 탄탈륨에 비해서 알루미늄을 사용할 시에는 저렴한 제조경비, 높은 파괴전압(high breakdown voltage), 우수한 자기회복성(self-healing action) 및 무가연성 등의 장점이 있다.⁽¹⁾ 알루미늄 전해축전기는 에칭된 알루미늄을 양극산화시켜서 산화피막(γ' -Al₂O₃)을 유전체로 하는 구조로 되어 있으며, 요구되는 콘덴서의 소형화에 따라 단위면적당 정전용량을 증가시키기 위해서는 표면적 확대율을 높일 수 있는 에칭기술이 요구된다. 일반적으로 전해콘덴서의 정전용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C = \epsilon \frac{A}{D}$$

여기서, C = 정전용량($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)

A = 전극의 표면적(cm^2)

ϵ = 유전상수($8.855 \times 10^{-12} \mu\text{F}/\text{cm}^2$)

위의 식에서도 알 수 있듯이, 정전용량을

크게하기 위해서는 전극의 표면적을 극대화시키는 것이 필요하며, 알루미늄박의 표면적을 증가시키기 위한 에칭기술은 주로 고농도 염소이온을 함유한 전해액 중에서 피팅부식을 이용하여 실시하는 것이 일반적이라고 알려져 있다.^(2,3) 표면적 확대에 기여하는 또 다른 중요한 요소는 재결정 열처리한 알루미늄 박의 집합조직이 입방정[(100)<001>]이 되어야 한다.⁽⁴⁾ 입방정 집합조직은 알루미늄 전해콘덴서에 사용되는 고순도 알루미늄 박에서는 대단히 중요한 집합조직이다. 이는 전해에칭시 <001> 방향으로 터널에칭을 시킴으로서 표면적을 확대시킬 수 있기 때문에 (100)<001> 집합조직을 가진 알루미늄박의 제조는 전해콘덴서의 양극박에칭시 가장 중요한 변수가 되며, 통상적으로 콘덴서용 고압 알루미늄 양극박의 경우 입방정 집합조직의 부피분율은 약 80% 이상이 되어야 한다.^(5,6) 그리고, 입방정 집합조직은 알루미늄의 순도가 높을수록 잘 형성되고⁽⁷⁾ 에칭시 여러가지 조건에도 밀접한 관계가 있다.⁽⁸⁾

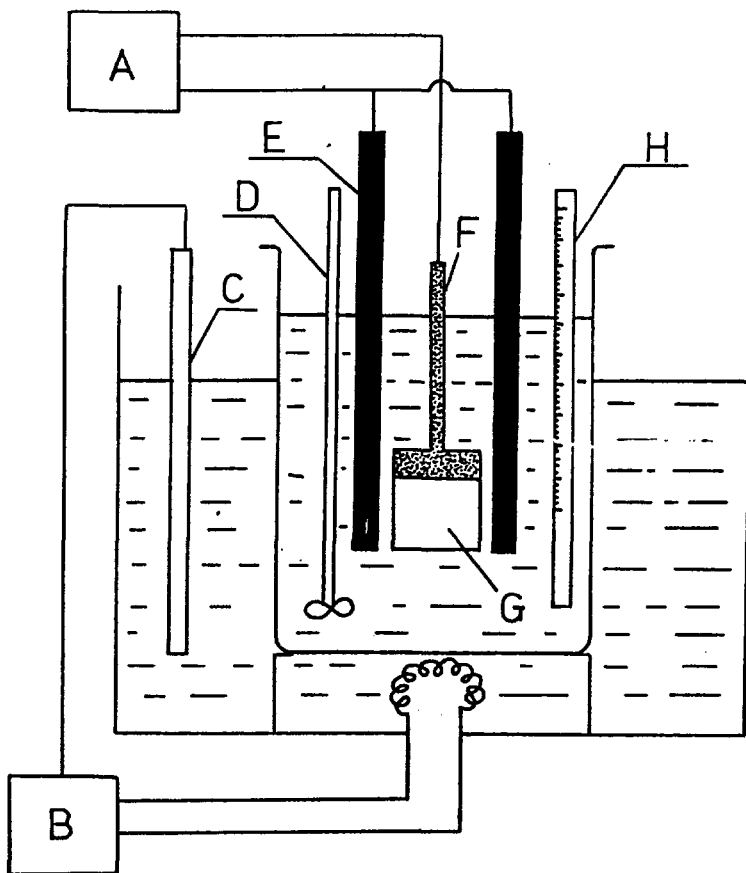
따라서, 본 연구에서는 고순도의 에칭용 양극 포일을 소재로 하여 전해액, 전류밀도 및 통전량 등의 영향을 관찰하여 전해에칭의 최적조건을 찾고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 99.99%의 순도를 갖는 에칭용 알루미늄 포일을 사용하였고, 전해에칭시 초기 에치피트의 균일 핵생성을 위한 전처리 단계로서 포일 표면의 탈유, 탈지처리 및 표면의 산화피막 제거등을 행하였다. 에칭에 사용된 전해조 용기는 항온조에 장착하여 온도를 조절하였으며, 액

중의 온도분포를 균일하게 유지시키기위해 교반기를 사용하였다. 전해액은 이온교환수에 HCl을 혼합한 용액을 사용하였으며, 예칭은 HCl의 농도, 전류밀도, 예칭시간, 전해액의 온도등을 변화시키면서 행하였고, 인가전원은 직류전원으로 하였다. 그리고 이때의 대극은 탄소봉을 사용하였다. 실험에 사용된 장치를 그림1에 나타내었다. 이와 같이 전해예칭에 의해 형성된 터널피트의 표면 및 단면형상, 크기, 밀도를 알아보기 위해 화성막 파괴법을 이용하여 주사전자현미경으로 관찰하였다. 전해예칭이 끝난 시편은 증류수와 알코올로 세척하여 건조시킨

후 96℃의 이온교환수에 약 10분간 수화처리를 한 다음 양극산화처리를 하였다. 화성용액은 10% 붕산용액을 사용하였으며 용액의 온도는 60~65℃로 하였고, 5mA/cm²의 정전류로 160V까지 통전하여 1차 양극산화 한 후 원하는 화성전압으로 통전하여 10분간 유지시켰다. 전해예칭에 의한 양극포일의 정전용량 측정은 화성처리한 시편을 3% 암모늄 보레이트 용액에 침적시켜 LCR meter(model 1620)로 측정하였으며, 이때의 대극은 직경 6cm, 길이10cm인 원통형 은판(Ag plate)을 사용하였다.



A : D.C. Power Supply B : Heater C : Temperature Controller
 D : Agitator E : Carbon Electrode F : Specimen Holder
 G : Specimen H : Thermometer

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for electrolytic etching

3. 실험결과

3-1 HCl 농도의 영향

일반적으로 알루미늄 전해캐퍼시터의 양극박의 전해에칭 용액은 고 농도의 염소이온을 함유한 HCl계와 NaCl계로 대별 할 수 있다. 그러나, NaCl을 이용한 전해에칭은 에칭시 $Al(OH)_3$ 의 수화물 석출로 전해액의 수명을 감소시키며 또한 양극산화시 유전층 피막의 파괴를 일으킨다. 따라서 본 실험에서는 전해액을 HCl계 용액으로하여 에칭실험을 행하였다.

그림2는 HCl의 농도에 따른 정전용량(C.V value)의 변화를 나타내었다. $120mA/cm^2$ 의 전류밀도로 HCl의 농도를 0.5M~2.5M로 변화시켜 60 coulomb의 통전량으로 에칭한 후 정전용량을 측정한 결과 HCl의 농도가 증가할수록 정전용량도 증가하였고, 2.0M의 농도에서 가장 높은 정전용량을 나타

내었으며, 그 이상의 농도에서는 오히려 정전용량이 감소하였다. 이는 염소이온이 증가함에 따라 알루미늄 표면의 터널피트 형성을 촉진시켜 정전용량이 증가하였고 적정 농도 이상에서는 염소이온으로 인한 과부식 현상으로 표면연마효과에 의한 정전용량의 감소로 생각된다. 그림3과 4는 HCl의 농도 변화에 따라 에칭된 알루미늄 포일의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로 HCl의 농도가 증가함에 따라 알루미늄박의 터널피트 밀도는 증가함을 알 수 있었고 에치피트의 단면상태는 그림에서 알 수 있듯이 HCl의 농도가 증가할수록 에치터널의 길이는 길어지고 균일하게 형성되어 알루미늄박의 표면적을 확대하여 정전용량을 증가시킴을 확인할 수 있었다. 그러나 2.5M의 HCl농도에서는 알루미늄의 과다한 표면용해현상으로 에칭터널의 길이가 짧아져 정전용량이 감소함을 알 수 있었다.

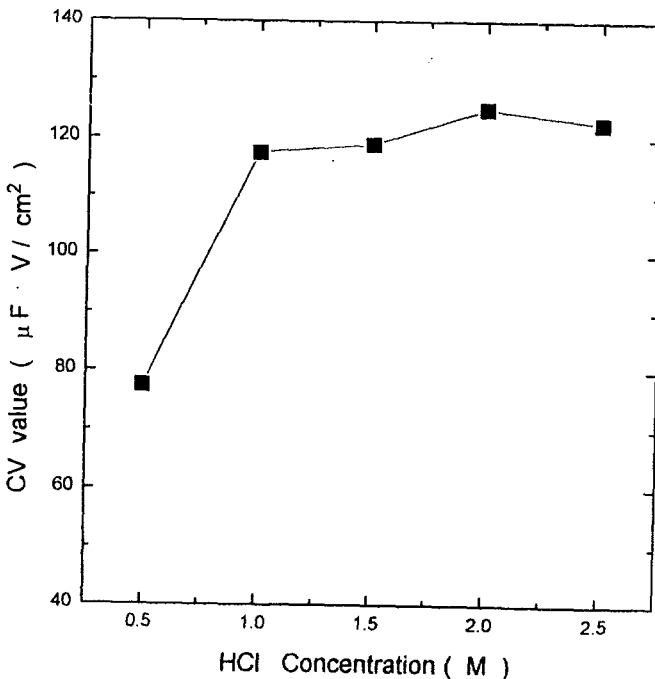


Fig. 2. Effect of HCl concentration on CV value at current density of $120mA/cm^2$ and anodic current of 60 coulomb

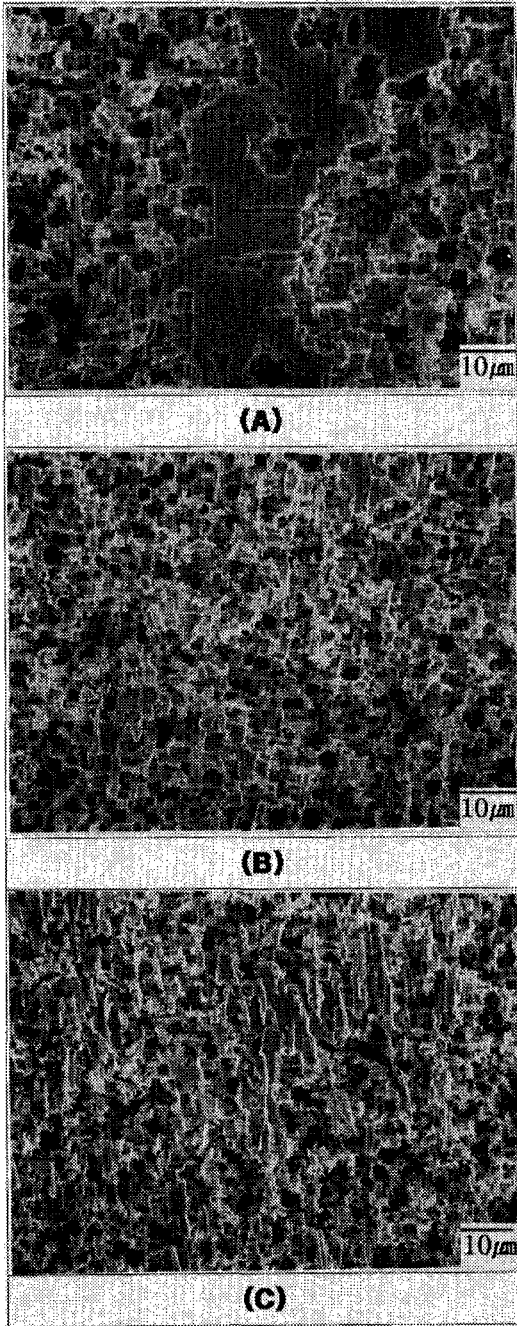


Fig. 3. Tunnel pits formed on recrystallized high purity aluminium foil by etching in hydrochloric acid : A) HCl concentration 0.5M B) HCl concentration 2.0M C) HCl concentration 2.5M

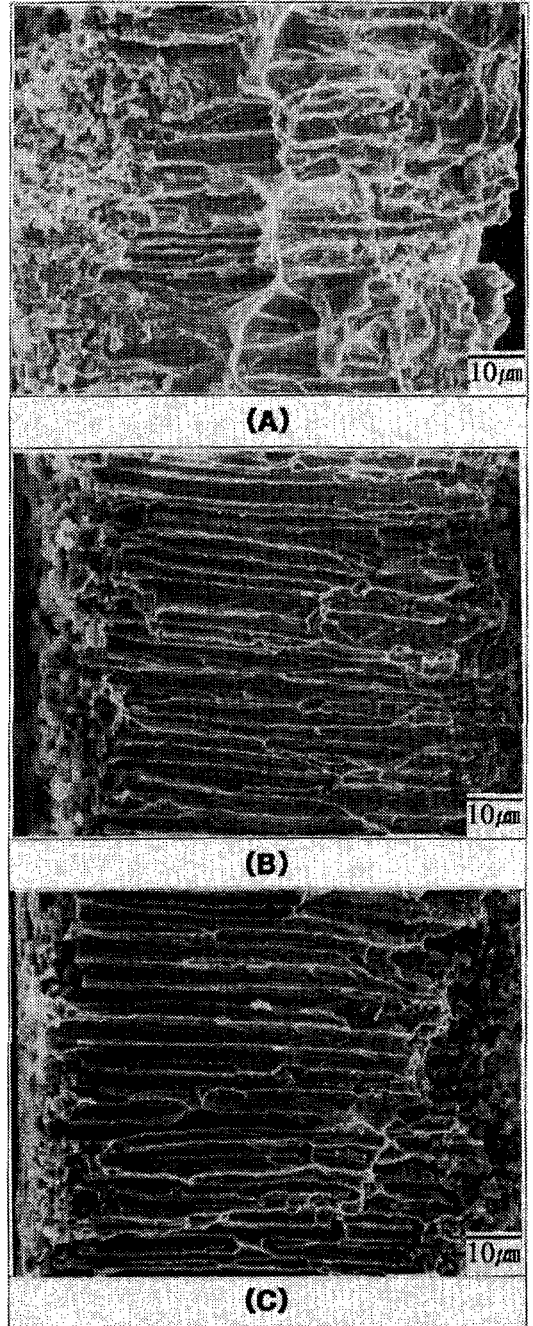


Fig. 4. Cross section microstructures of etched and anodized aluminium foil: A) HCl concentration 0.5M B) HCl concentration 2.0M C) HCl concentration 2.5M

3-2 전류밀도 및 통전량의 영향

그림5는 HCl의 농도를 0.5M~2.5M로 하고 통전량을 60coulomb으로 하여 에칭하였을 때 전류밀도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 정전용량은 감소하였으며 80mA/cm²의 전류밀도에서 가장 높은 정전용량을 보였다. 일반적으로 전류밀도가 낮을수록 정전용량은 크고, 정전용량에 영향을 주는 요인은 터널피트의 수, 에치피트의 크기, 생성되는 터널의 길이로 알려져 있다. 터널피트의 크기는 전류밀도가 작을수록 크며 터널의 수는 비교적 적다.

그러나 전류밀도가 크면 터널피트의 크기는 작아지며 생성되는 터널의 수는 증가함을 알 수 있다. 따라서, 저전류밀도에서 정전용량은 큰 값을 보이게 되고 고전류밀도에서는 오히려 정전용량이 감소하게 된다. 이는 고전류밀도에서 생성되는 상당수의 에치터널은 실제 양극산화 후 산화피막이 터널을 막게되어 평활박과 같은 역할을 하여 표면적 확대효과를 얻을 수 없기 때문이라 생각된다. 또한, 전류밀도의 증가로 알루미늄 포일 표면의 에치피트 형성과 성장속도보다 표면부식속도가 증가하여 에칭포일의 두께를 감소시켜 터널의 길이를 짧게하고, 인장강도를 감소시켜 에칭후 화성 및 조립 공정에 영향을 미치게 된다. 그림6은 2.

0M의 HCl용액에서 전해에칭을 하였을 때 전류밀도에 따른 에칭포일 표면의 피트 형상으로서 전류밀도가 증가함에 따라 터널피트의 크기는 점차 감소하고 반면에 터널피트의 수는 증가함을 볼 수 있다. 한편, HCl의 농도를 0.5~2.5M로 하여 300mA/cm²의 전류밀도로 에칭하였을 때 양극에 흘러준 통전량의 변화에 따른 정전용량의 변화를 그림7에 나타내었다. 통전량이 증가함에 따라 정전용량도 증가함을 알 수 있으며, 60coulomb의 통전량에서 가장 높은 정전용량을 나타내었다. 전류밀도는 터널피트의 수와 터널의 크기에 영향을 주지만 터널의 길이 즉, 터널의 성장에 영향을 미치는 요인은 통전량이라 할 수 있다. 통전량이 많아짐에 따라 터널 성장 전면부에 걸리는 전류밀도는 감소하게 되며 어느정도 이상으로 터널이 성장하면 터널은 더이상 성장하지 않고 외부에서 공급되는 전류는 포일의 표면에 새로운 에치피트를 계속 생성시키게 되어 통전량이 많아지면 포일은 두께감소현상이 발생하게 된다. 따라서 적절한 통전량 이상의 과도한 통전은 오히려 정전용량이 감소함을 알 수 있다. 그림8은 2.0M의 HCl, 80℃의 전해액에서 300mA/cm²의 전류밀도로 에칭하였을 때 통전량에 따른 에치피트의 터널형상을 나타낸것으로 통전량의 증가에 따라 터널의 길이가 비교적 길게 성장함을 볼 수 있다.

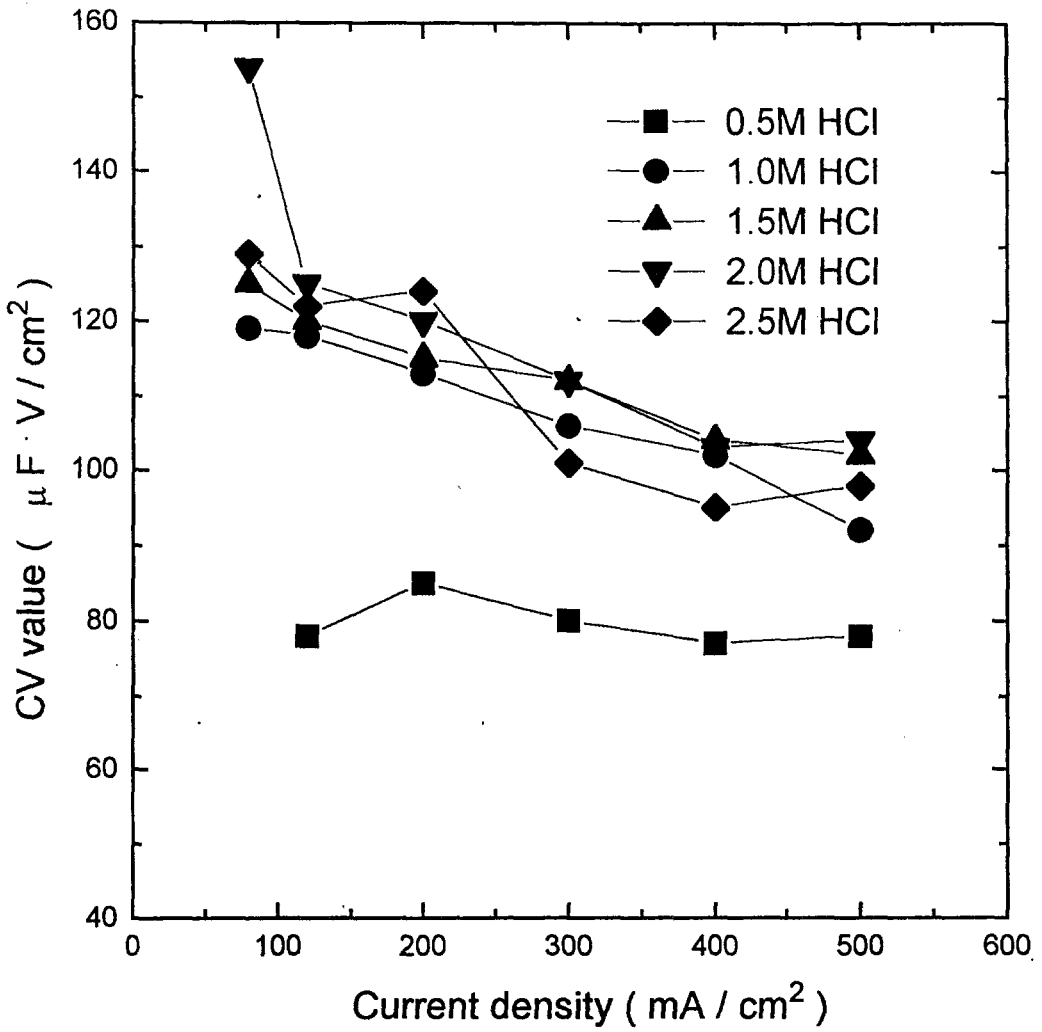


Fig. 5. Effect of current density on CV value at anodic current of 60 coulomb and anodizing voltage of 250V

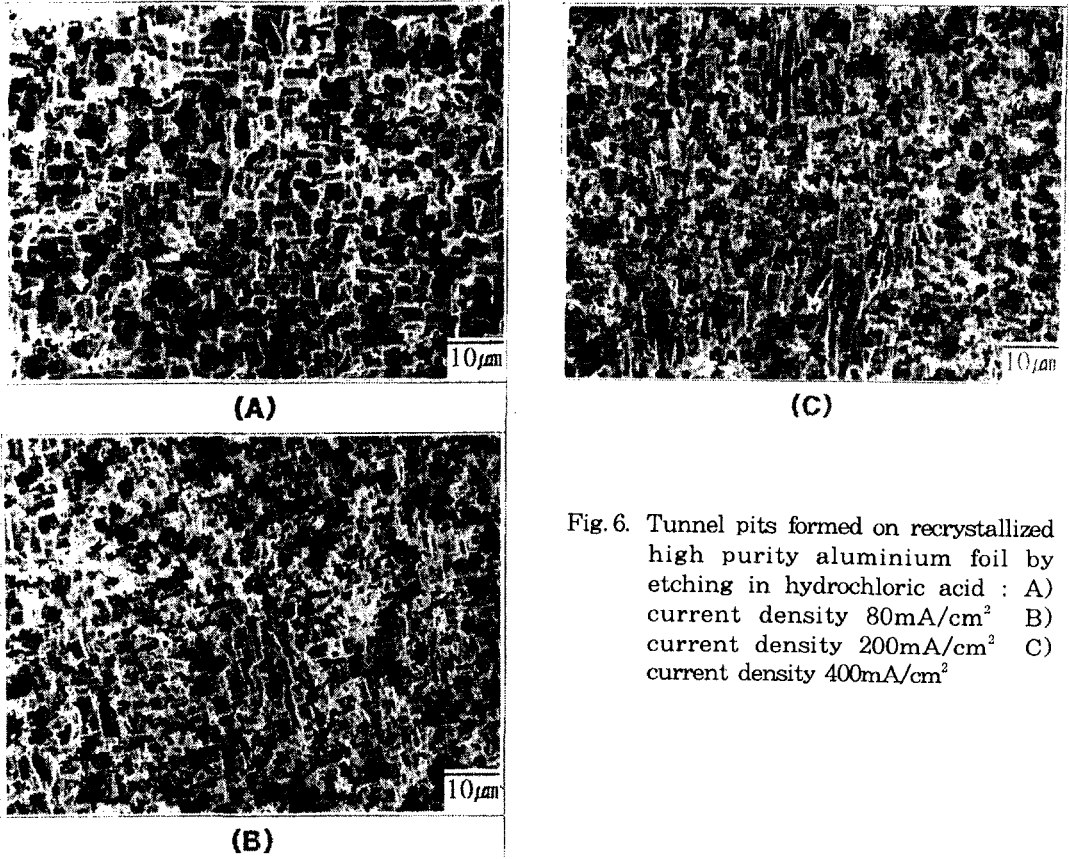


Fig. 6. Tunnel pits formed on recrystallized high purity aluminium foil by etching in hydrochloric acid : A) current density 80mA/cm² B) current density 200mA/cm² C) current density 400mA/cm²

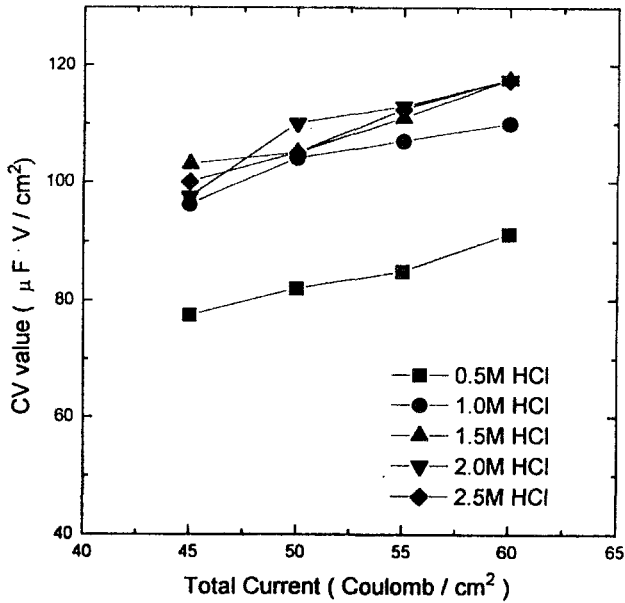


Fig. 7. Effect of total anodic current on CV value at current density of 300mA/cm² and anodizing voltage of 250V

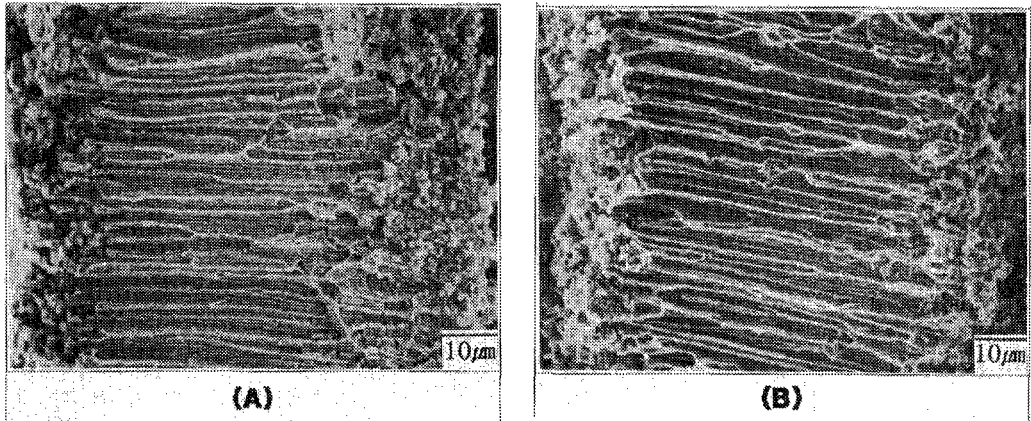


Fig. 8. Cross section microstructures of etched and anodized aluminium foil : A) total anodic current of 45 coulomb B) total anodic current of 60 coulomb

3-3 전해액의 온도영향

그림9는 2.0M의 HCl용액에서 80mA/cm²의 전류밀도와 60 coulomb의 통전량으로 전해에칭을 하였을때 전해액의 온도에 따른 정전용량의 변화를 나타내었다. 전해액의 온도가 증가함에 따라 정전용량도 증가하였으며 80℃에서 최대값을 보이고 90℃에서는 정전용량이 감소함을 알 수 있었다. 낮은 온도에서의 에칭은 초기 핵생성이 미흡하여 터널피트의 수가 비교적 적으며, 생성된 피트의 터널형 성장이 어렵고, (100)면의 선택적 부식력이 약하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 80℃이상의 높은 온도에서는 에칭피트의 밀도는 증가하지만 화학적 에칭에 의한 표면 용해가 발생되어

정전용량을 감소시키게 된다. 이는 그림 10과 그림11의 에칭된 표면과 단면 사진에서 알 수 있듯이 80℃보다 낮은 온도에서는 핵생성이 미흡하고, 에칭터널의 크기는 증가하게 됨을 볼 수 있는데, 이때 공급된 전류는 터널 피트의 생성 및 성장보다는 터널의 크기 확대에 사용된 것으로 생각되며, 80℃이상의 온도에서는 초기의 많은 핵생성으로 터널 피트의 수는 증가하지만 국부적으로 화학적 에칭에 의한 표면용해현상을 초래하게 된다. 또한 높은 온도로 인한 전해액의 휘발손실 및 HCl의 농도조절 문제도 간과할 수 없는 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 80℃의 온도가 전해에칭의 최적 온도임을 알 수 있었다.

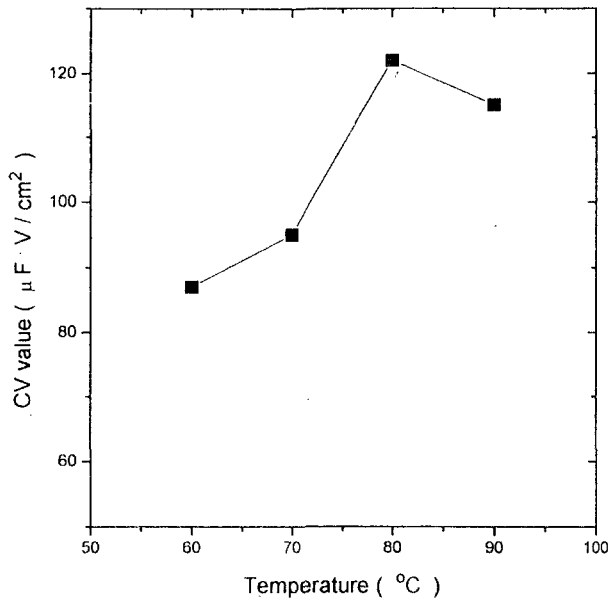


Fig. 9. Effect of etching temperature on CV value ; current density : 80mA/cm², total anodic current : 60 coulomb, HCl concentration : 2.0M

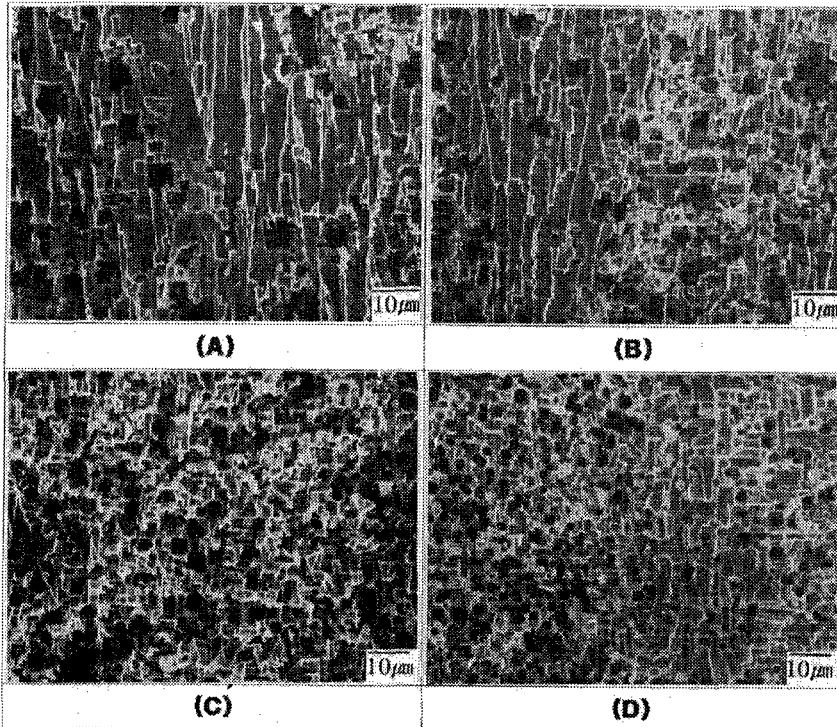


Fig. 10. Tunnel pits formed on recrystallized high purity aluminium foil by etching in hydrochloric acid ; A) etching temperature 60°C B) etching temperature 70°C C) etching temperature 80°C D) etching temperature 90°C

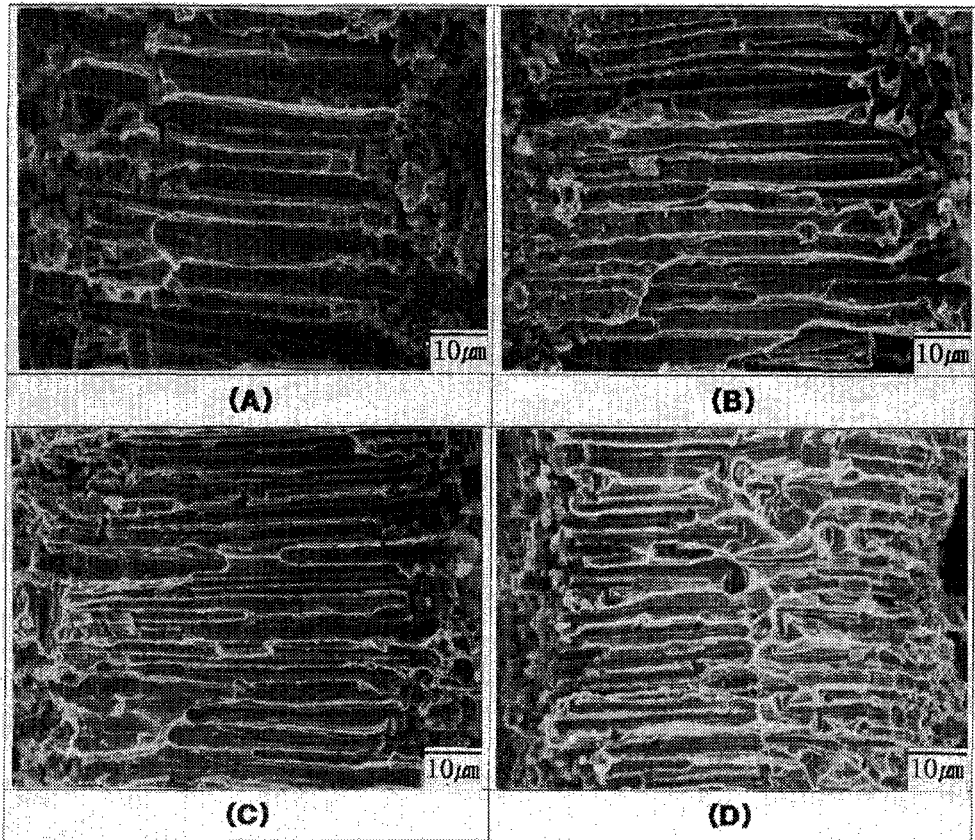


Fig. 11. Cross section microstructures of etched and anodized aluminium foil :
 A) Etching temperature 60°C B) Etching temperature 70°C
 C) Etching temperature 80°C D) Etching temperature 90°C

4. 결 론

(100)<001> 집합조직을 갖는 고순도 알루미늄 포일을 이용한 전해 캐퍼시터의 정전용량에 미치는 전해액의 농도, 전류밀도, 통전량 및 온도에 대한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) HCl을 이용한 전해에칭시 HCl의 농도를 0.5M~2.5M로 변화시켜 정전용량을 측정한 결과, 2.0M의 농도에서 가장 높은 정전용량 값을 나타내었으며, 2.0M 이상의 농도에서는 표면 연마에 의한 과부식으로 정전용량이 감소함을 알 수 있었다.

2) 전류밀도를 80mA/cm²~500mA/cm²로 변화시켜 정전용량을 측정한 결과 80mA/cm²의 전류밀도에서 최대값을 보였으며, 그 이상의 전류밀도에서는 터널피트의 직경 및 에칭포일의 두께감소로 인해 정전용량이 감소함을 알 수 있었다. 또한, 통전량의 영향은 60coulomb의 에칭에서 최대의 정전용량을 얻을 수 있었다.

3) 전해액의 온도는 80°C에서 에칭 특성이 가장 우수하였고 그 이상의 온도에서는 국부적인 표면 용해현상으로 에칭 특성이 좋지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험에서의 전해액의 온도는 에칭상의 제반조건을 고려하여 80°C가 최적으로 판단되었다.

참고문헌

1. K. Hirata, T. Yamasaki; IEEE Trans, 12(3), P217 (1976).
2. R. S. Alwit, H. Uchi, T. Beek and R. C. Alkire; J. Electrochem. Soc., 131 (1), P13~17 (1984).
3. C. G. Dumm, R. B. Bolon, A. S. Alwan and A. W. Stirling; J. Electrochem. Soc., 118(2), P381 (1971).
4. N. F. Jacson; Electrocomp. Sci. and Tech., 2, P33 (1975).
5. D. J. Jensen, N. Hansen and F. J. Humphreys; Seventh Int. Conf. on Texture of Materials, Netherlands Society for Materials Sci., P251 (1984).
6. E. Nes and J. K. Solbery; Mat. Sci., Technol, 2, P19-21 (1986).
7. 邊見善, 永井武; 日本金屬學會誌, 31, P329 (1967).
8. K. Hebert, R. Alkire; J. Electrochem. Soc., 135, P2447 (1988).