

## 입방정 집합조직을 가진 고순도 알루미늄의 염산용액 중 전해에칭 연구\*

서도수 · 김홍식  
첨단소재공학부

### <요 약>

입방정 {100}<001> 집합조직을 가진 고순도 알루미늄 포일을 묽은 염산에 에칭함으로써 직경 1~2 $\mu\text{m}$  인 관통형 터널피트를 단위면적당 약  $10^7$ 개 이상 형성하여 알루미늄 전해캐패시터의 정전용량을 극대화시키는 연구를 수행하였다.

고순도 알루미늄 포일을 이용하여 전류밀도 및 통전량의 변화에 따라 포일에 형성된 에칭피트의 관찰과 정전용량의 변화를 측정하여 내전압 265V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 150mA/cm<sup>2</sup>에서 최대의 정전용량값(1.70 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )을 얻었으며, 내전압 540V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 200mA/cm<sup>2</sup>에서 정전용량이 최대값(0.60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )이었고, 내전압 600V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 200mA/cm<sup>2</sup>에서 최대의 정전용량의 값(0.58 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )을 얻었다. 또한, 내전압 265V<sub>f</sub>에서는 통전량 60 Coulomb/cm<sup>2</sup>, 540V<sub>f</sub> 및 600V<sub>f</sub>에서 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>이 최적 전해에칭 조건이었다.

## Electrochemical Etching of Cubic Textured Aluminum Foil in Hydrochloric Acid

Do-Soo Seo · Heung-Shik Kim  
School of Materials Science and Engineering

### <Abstract>

A Study on capacitance gain of high voltage aluminium electrolytic capacitor has been conducted by etching cubic textured aluminium foil in hydrochloric acid. Capacitance

\* 본 과제는 ALUKO(주)의 지원(2001. 8 ~ 2002. 7)으로 수행되었습니다.

obtained by etching and anodizing of aluminium of was decreased with the increase of anodizing voltage. Maximum capacitance obtained by anodizing at 260V was  $1.70\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , however, maximum capacitance obtained by anodizing at 600V was  $0.58\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Optimum electrochemical etching conditions for obtaining maximum capacitance was varied according to anodizing voltage of etched aluminium foil.

## 1. 서 론

일반적으로 전해콘데서는 탄탈륨 전해콘데서와 알루미늄 전해콘데서로 구분되는데 탄탈륨에 비해서 알루미늄을 사용할 경우에는 우수한 자기 회복능(self healing action) 및 무가연성 등의 장점이 있다.<sup>(1)</sup>

전기회로 부품으로 쓰이는 중고압용 알루미늄 전해콘데서는 에칭된 알루미늄을 양극산화 시켜서 산화피막( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )을 유전체로하는 구조로 되어 있으며 입방정{100}<001> 집합조직을 가진 고순도 알루미늄 포일을 묽은 염산에 에칭함으로써 포일표면에 수직하게 성장한 직경  $1\sim 2\mu\text{m}$  인 관통형 터널피트를 단위면적당 약  $10^7$ 개 정도 형성하여 정전용량을 극대화시킨 것이다.

중고압용 전해콘덴서 포일의 표면적 확대를 극대화하려면 전해에칭 조건이 최적상태가 되어야 하나 관련자료가 많지 않으며, 포일 표면에 묻은 기름이나 산화물은 제거하는 전처리에 관한 문헌도 많지 않는 실정이다.<sup>(2~12)</sup>

전해콘덴서의 정전용량은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

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

A:전극의 표면적( $\text{cm}^2$ )

$\epsilon$ :유전상수( $\epsilon\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.8$ )

D:유전체막의 두께(cm)

위의 식에서 정전용량을 크게하기 위해서는 전극의 표면적을 극대화 시켜야 함을 알 수 있다. 따라서, 단위면적당 정전용량을 증가시키기 위해서는 표면적 확대율을 늘일 수 있는 기술이 요구된다. 표면적 확대는 염소이온( $\text{Cl}^-$ )을 함유한 전해액에서 전해에칭에 의하여 알루미늄 포일의 표면적을 확대시킴으로서 소형화에 기여하고 있다.<sup>(13~16)</sup>

그러므로, 알루미늄 포일을 묽은 염산용액에서 전해에칭하여 에치피막의 밀도를 증가시켜 표면적을 확대하기 위해서는 입방정 조직{100}<001>을 갖는 포일을 사용하여야 한다. 특히, 중고압용 알루미늄 전해콘덴서 양극박의 경우 입방정 집합조직의 부피 비율은 약 80%이상으로 유지시켜야 한다.<sup>(17,18)</sup>

이러한 알루미늄을 선택적 부식특성을 이용하여 표면적이 확대된 알루미늄 포일이 전해콘덴서의 양극박으로 사용되고 있다. 또한, 전해콘데서의 중고압용 양극박으로 이용되고

있는 알루미늄 포일에 중요한 영향을 미치는 불순물은 Fe, Si, 및 Cu 이다.<sup>(17)</sup>

알루미늄에 존재하는 Cu는 염소이온을 함유한 전해액에서 부식을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 이는 알루미늄 포일에 존재하는 Cu가 전해액 중의 용존 산소나 환원성 물질의 환원자리를 제공할 수 있는 음극으로 작용하여 알루미늄 용해가 일어날 수 있는 전위까지 분극시키기 때문이다. 그리고 Fe는 에칭 후 고압의 양극산화 중에 유전층 피막의 파괴를 조장하기 때문에 알루미늄 포일에 함유된 Fe는 가능한 적게 하여야 한다.<sup>(18~20)</sup>

이러한 이유 때문에 전해콘덴서의 양극용 알루미늄 포일은 99.99% 이상의 고순도 알루미늄이 사용되고 있다. 특히, 중고압용 양극박의 경우 알루미늄의 결정입자들을 입방정 집합조직 {100}<001>이 필수적으로 형성되어 관통형 터널의 형태로 에칭이 되어야 하기 때문에 99.99% 이상의 고순도 알루미늄포일을 사용해야 한다.

따라서, 본 연구에서는 고순도 알루미늄 포일을 이용하여 전류밀도 및 통전량의 변화에 따라 포일에 형성된 에치피트의 관찰과 정전용량의 변화를 측정하여 중고압에서 정전용량을 극대화시킬 수 있는 방안을 강구하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 및 표면조직 관찰

본 연구에서 사용된 시료는 전해콘덴서용 고순도 알루미늄박으로서 순도 99.99% 이상, 두께 105 $\mu\text{m}$ 의 박을 사용하였으며, 아세톤과 초음파 세척기로 세척하여 박 표면의 불순물과 가공 시 형성된 유막을 제거하여 박의 표면상태를 관찰하였고, 또한, 켈러시약[Kellker's reagent( $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}$ , 190:5:3:2)]으로 에칭하여 주사전자현미경으로 표면조직을 관찰하였다.

### 2.2 (100) 면 점유율 및 집합조직 관찰

알루미늄박의 (100)면 점유율은  $\text{HC}/\text{HNO}_3/\text{HF}$  (50:50:1) 용액으로 에칭하여 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 또한 입방정 집합조직(Cube texture)인 {111}<200>조직을 관찰하기 위하여 XRD에 의한 극점도법으로 {111}<200> 극점도를 분석하였다.

### 2.3 에칭성 평가

#### 2.3.1 전처리

알루미늄은 활성금속이므로 공기중의 수분이나 산소와 결합하여 표면이 산화막으로 피복됨으로 에칭전에 적절한 표면처리를 할 필요성이 있으며, 압연 중에 알루미늄 표면에 물은 압연유, 불순물 등을 제거해 주어야 한다. 따라서, 본 연구에서는 압연후 처리공정으로 아세톤에서 초음파로 압연유 및 이물질 제거하였고, 에칭전처리로서 자연산화피막을 제거하기 위해 10% NaOH 용액에서 5분간 침적한 후 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  용액에서 중화처리를 하

여 전해 에칭실험을 실시하였다.

### 2.3.2 전해에칭 실험

전해에칭에 사용한 항온수조에 전해 에칭조를 장착하여 전해액의 온도를 조절하였으며, 액중의 온도분포를 균일하게 유지시키기 위하여 교반기를 사용하였다. 전해조인 Glass Bath는 가능한 최대 용량을 담을 수 있는 Bath을 이용하였으며, 에칭에 사용한 전해액은 2.0M HCl, 전해액의 온도는 80°C에서 전류밀도와 통전량을 변수로 실험을 실시하였다. 또한, 인가전원은 직류전원으로 하였고, 이때 사용된 대극은 탄소전극 이었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 전류밀도의 영향

내전압 265V<sub>t</sub>, 80°C 및 통전량 60 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 전해액 농도와 전류밀도에 따른 정전용량을 측정하였는데 전해액 농도 2.0M HCl, 전류밀도 120 mA/cm<sup>2</sup>에서 정전용량이 1.55 μF/cm<sup>2</sup> 이었으나, 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>로 증가시켰을 경우 약 1.70 μF/cm<sup>2</sup>의 값을 보였으며, 그 결과들을 Fig. 1에 표시하였다.

Fig. 2에 보인 그림은 내전압이 540V<sub>t</sub>, 온도 80°C 및 통전량을 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>로 하여 전해액 농도와 전류밀도에 따른 정전용량을 나타낸 것으로 농도가 1.5M와 2.0M 일 경우에 저전류밀도를 제외한 120 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 범위에서는 높은 정전용량을 나타내고 있으며, 1.5M인 경우에는 전류밀도가 증가할수록 정전용량도 계속 증가하고 있음을 보여주고 있으나, 2.0M인 경우에는 거의 일정한 값을 나타내었다.

또한, 내전압 600V<sub>t</sub>, 온도 80°C 및 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>일 때에는 그림 3에 보인 바와 같이 내전압 540V<sub>t</sub>에서와 마찬가지로 전해액 농도 2.0M에서는 전류밀도가 증가할수록 정전용량도 증가하는 경향을 보여주고 있으며 200 mA/cm<sup>2</sup>에서 최대값을 나타내었고, 그 이상의 전류밀도에서는 일정하였다.

Fig. 4는 2.0M HCl, 80°C에서 전류밀도를 변화시키면서 전해에칭하고 잔류 염소이온을 제거하기 위하여 이온교환수로 수세한 후 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보인 것으로 전류밀도가 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 전해에칭 한 박의 에치피트 크기가 전반적으로 크고 균일하게 형성됨을 볼 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 단면을 관찰한 것인데 저 전류밀도에서는 박 표면의 에치피트 형태가 불균일하고 길이가 짧은 반면, 전류밀도가 150 mA/cm<sup>2</sup>에서는 에치피트가 평행하고 균일한 터널이 잘 발달한 것을 볼 수 있었다.

따라서, 전류밀도에 대한 전해에칭 최적 조건은 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

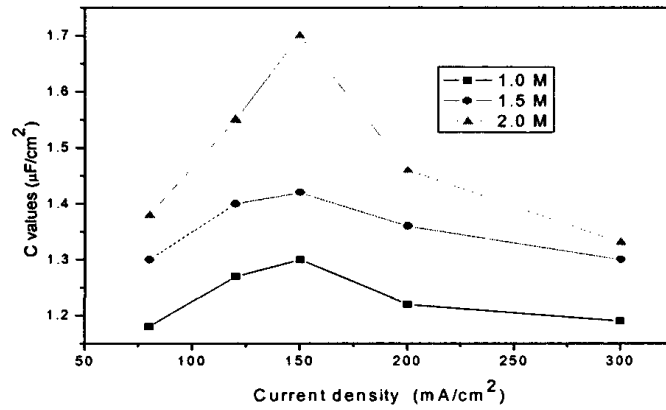


Fig. 1. C value versus various current density of high purity aluminium etched by current density and anodized in the 265 V<sub>f</sub>, 80 °C and 60 Coulomb/cm<sup>2</sup>.

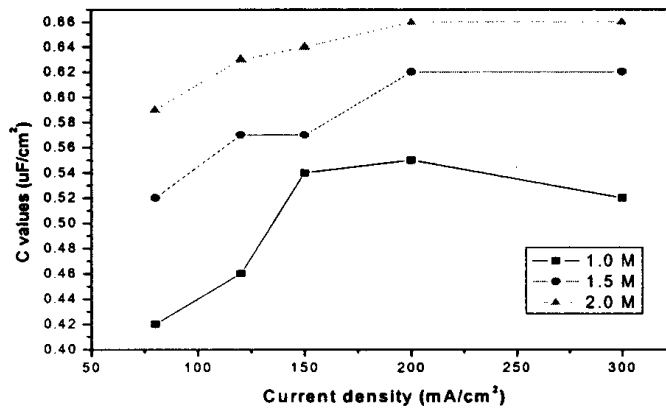


Fig. 2. C value versus various current density of high purity aluminium etched by current density and anodized in the 540 V<sub>f</sub>, 80 °C and 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>.

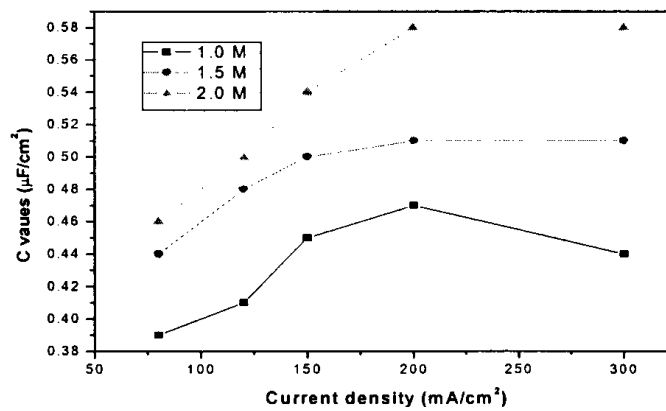


Fig. 3. C value versus various current density of high purity aluminium etched by current density and anodized in the 600 V<sub>f</sub>, 80 °C and 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>.

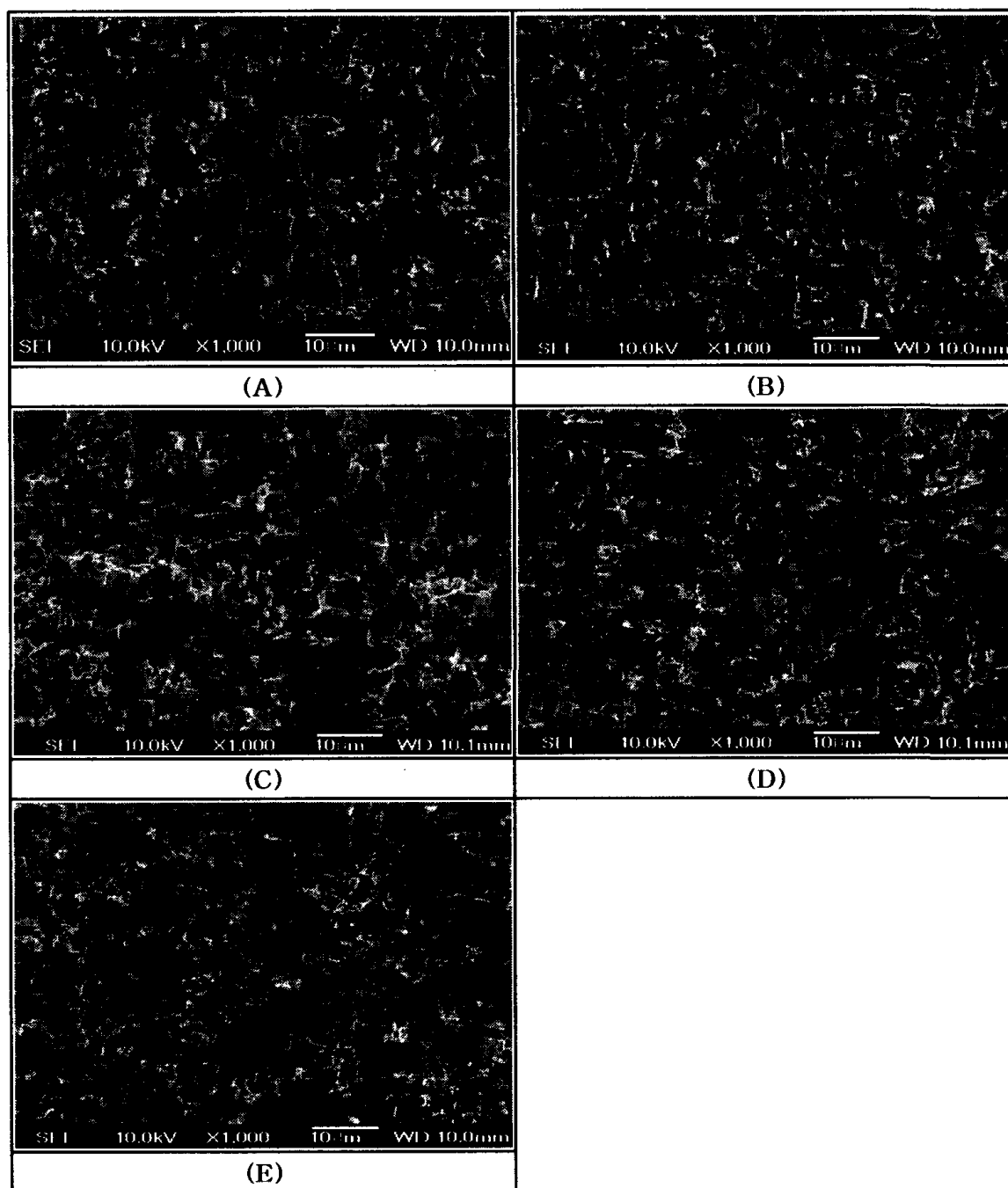


Fig. 4 Surface morphology of high purity aluminum foil etched by various current density at 80°C, 2.0M HCl solution; (A) 80 mA/cm<sup>2</sup> (B) 120 mA/cm<sup>2</sup> (C) 150 mA/cm<sup>2</sup> (D) 200 mA/cm<sup>2</sup> (E) 300 mA/cm<sup>2</sup>

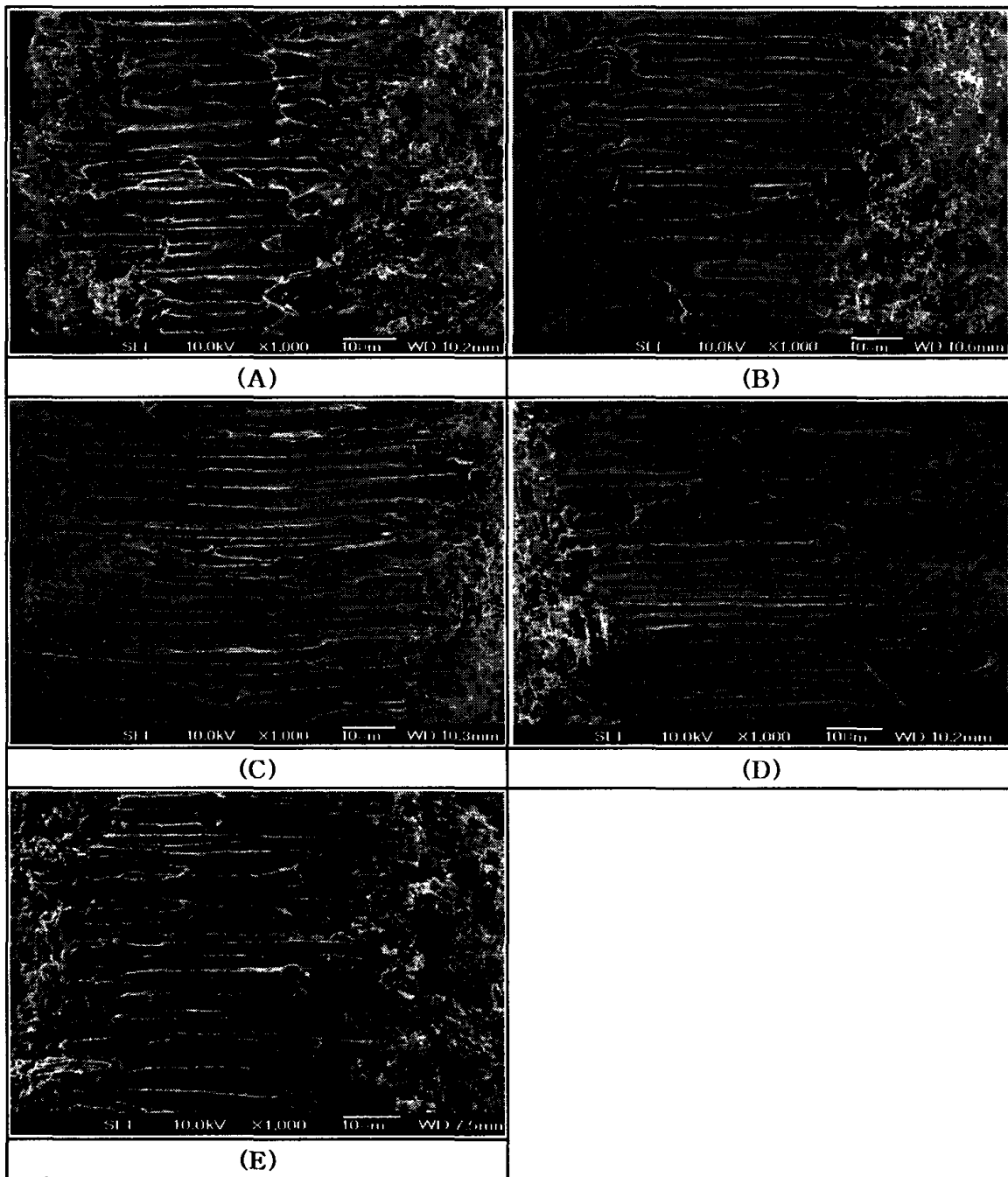


Fig. 5 Morphology of high purity aluminum foil etched by various current density at 80°C, 2.0M HCl solution; (A) 80 mA/cm<sup>2</sup> (B)120 mA/cm<sup>2</sup> (C) 150 mA/cm<sup>2</sup> (D) 200 mA/cm<sup>2</sup> (E) 300 mA/cm<sup>2</sup>

### 3.2 통전량의 영향

전해액 농도 2.0M HCl, 온도 80℃ 및 전류밀도 150mA/cm<sup>2</sup>로 일정하게 하고 통전량을 55~75 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로 변화시키면서 내전압 265, 540 및 600V<sub>f</sub>에서 양극산화 후 정전용량을 측정한 결과를 Fig. 6, 7 및 8에 보였다.

Fig. 6에 보인바와 같이 내전압 265V<sub>f</sub>에서는 통전량이 증가함에 따라 정전용량이 증가하여 60Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 최대값을 보였으며, 통전량이 60 Coulomb/cm<sup>2</sup> 이상으로 증가할 때는 오히려 정전용량이 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7에 보인 그림은 내전압 265V<sub>f</sub>에서 통전량에 따른 정전용량을 측정한 결과로 통전량이 증가함에 따라 정전용량도 증가하여 68 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 최대 값을 보이다가 통전량이 더 증가할 경우에는 정전용량이 다시 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 내전압 600 V<sub>f</sub>에서 통전량에 따른 정전용량을 측정한 결과를 Fig. 8에 보였는데 내전압 540V<sub>f</sub>에서와 비슷하게 통전량 68Coulomb/cm<sup>2</sup>에서 최대값을 나타내었으며 그 이후에서는 정전용량이 다시 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 9 및 10은 통전량을 55~75 Coulomb/cm<sup>2</sup>으로 변화시키면서 전해에칭한 후 내전압에서 양극산화 후의 표면 및 단면조직을 관찰한 결과이다.

Fig. 9에서는 55 Coulomb/cm<sup>2</sup>에서와 같이 통전량이 낮을 경우에는 에치피트 형태가 균일하지 못하나, 60Coulomb/cm<sup>2</sup>에서는 에치피트 형태는 균일하게 형성되었음을 알 수가 있고 통전량이 60 Coulomb/cm<sup>2</sup> 이상으로 증가하게 되면 에치피트는 더 이상 성장하지 않고 외부에서 공급되는 전류는 포일의 표면에 새로운 에치피트를 형성시켜 포일의 표면적 감소를 초래하게 되는 것을 확인할 수가 있었다.

Fig. 10에 보인 그림은 Fig. 9의 단면을 관찰한 것으로 통전량이 작은 경우에는 터널피트의 길이가 대체적으로 길게 형성되지 못하였으며 터널피트의 형태도 평행하지 않음을 알 수 있으며, 통전량 60Coulomb/cm<sup>2</sup>에서는 터널피트의 길이가 비교적 길고, 피트의 형태가 균일함을 관찰할 수가 있었다.

따라서, 내전압 265V<sub>f</sub>에서는 60Coulomb/cm<sup>2</sup>, 540 및 600V<sub>f</sub>에서는 68Coulomb/cm<sup>2</sup> 통전량이 최적의 전해에칭조건이었다.



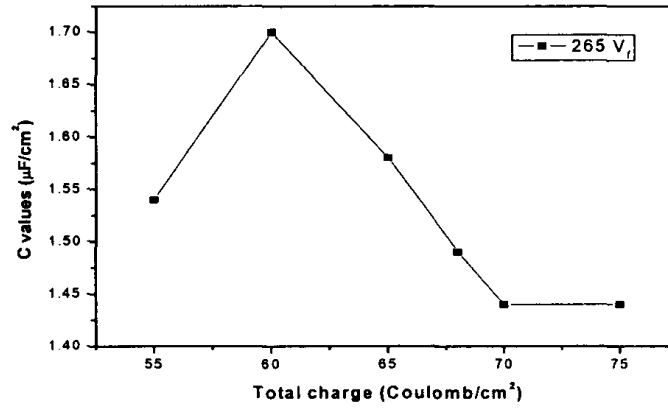


Fig. 6. C value versus various total electric charge of high purity aluminium etched by total electric charge and anodized in voltage 265 V<sub>f</sub>.

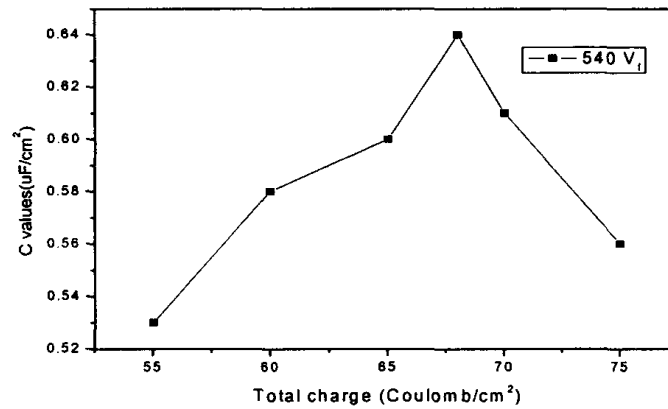


Fig. 7. C value versus various total electric charge of high purity aluminium etched by total electric charge and anodized in voltage 540 V<sub>f</sub>.

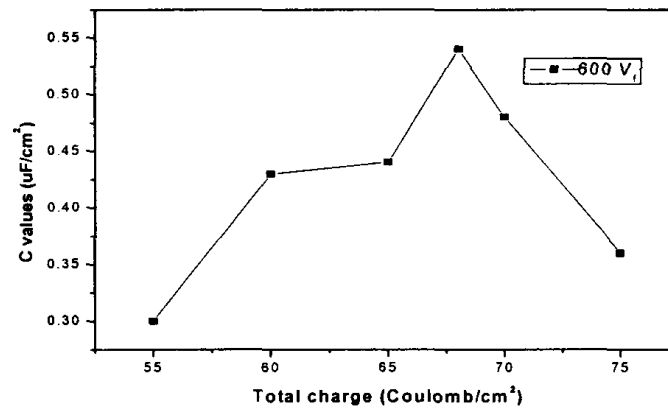


Fig. 8. C value versus various total electric charge of high purity aluminium etched by total electric charge and anodized in voltage 600 V<sub>f</sub>.

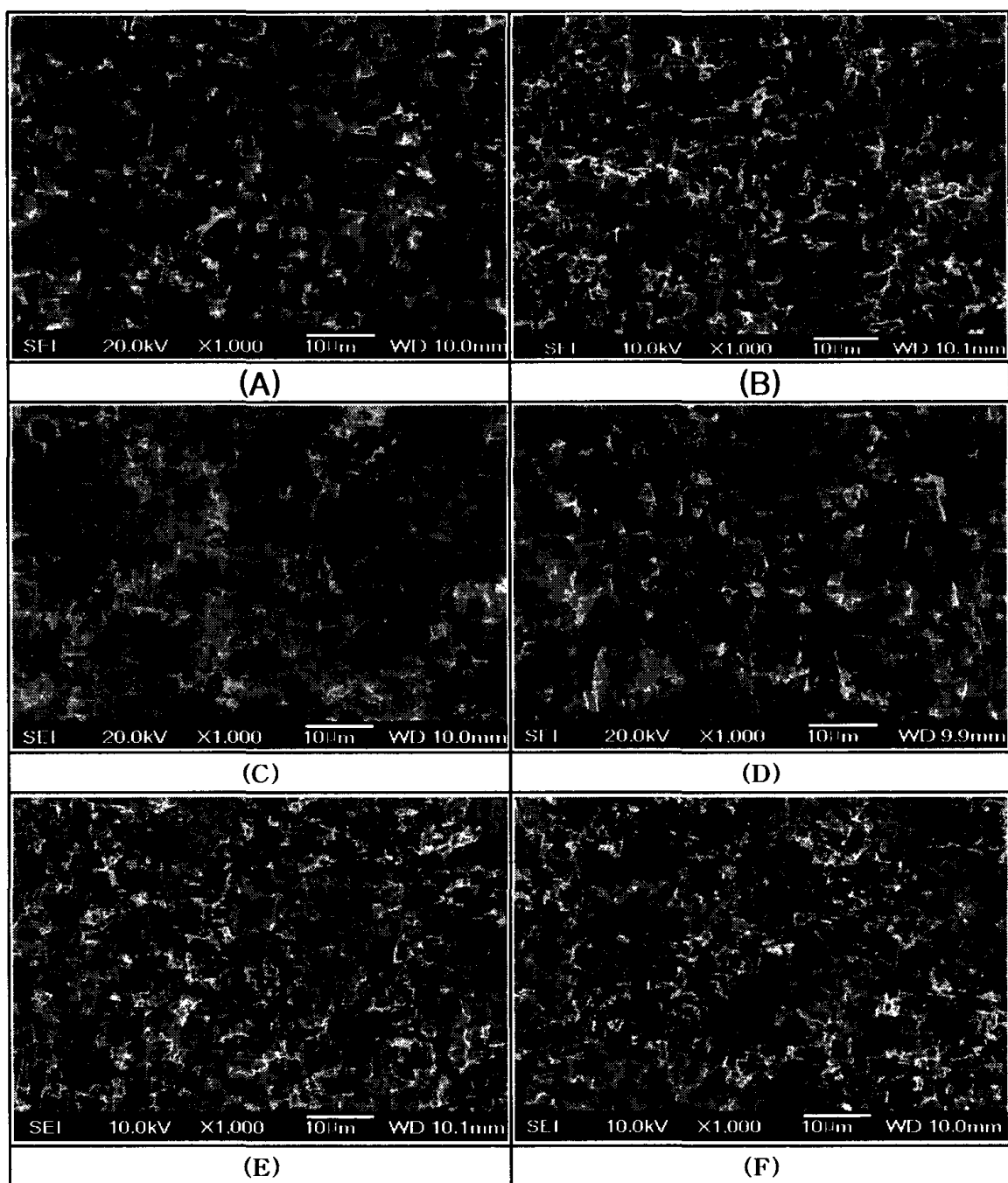


Fig. 9. Surface of high purity aluminum foil etched by various total electric charge at 8 0°C, 150 mA/cm<sup>2</sup> and 2.0M HCl solution;

(A) 55 Coulomb/cm<sup>2</sup> (B) 60 Coulomb/cm<sup>2</sup> (C) 65 Coulomb/cm<sup>2</sup>  
 (D) 68 Coulomb/cm<sup>2</sup> (E) 70 Coulomb/cm<sup>2</sup> (F) 75 Coulomb/cm<sup>2</sup>

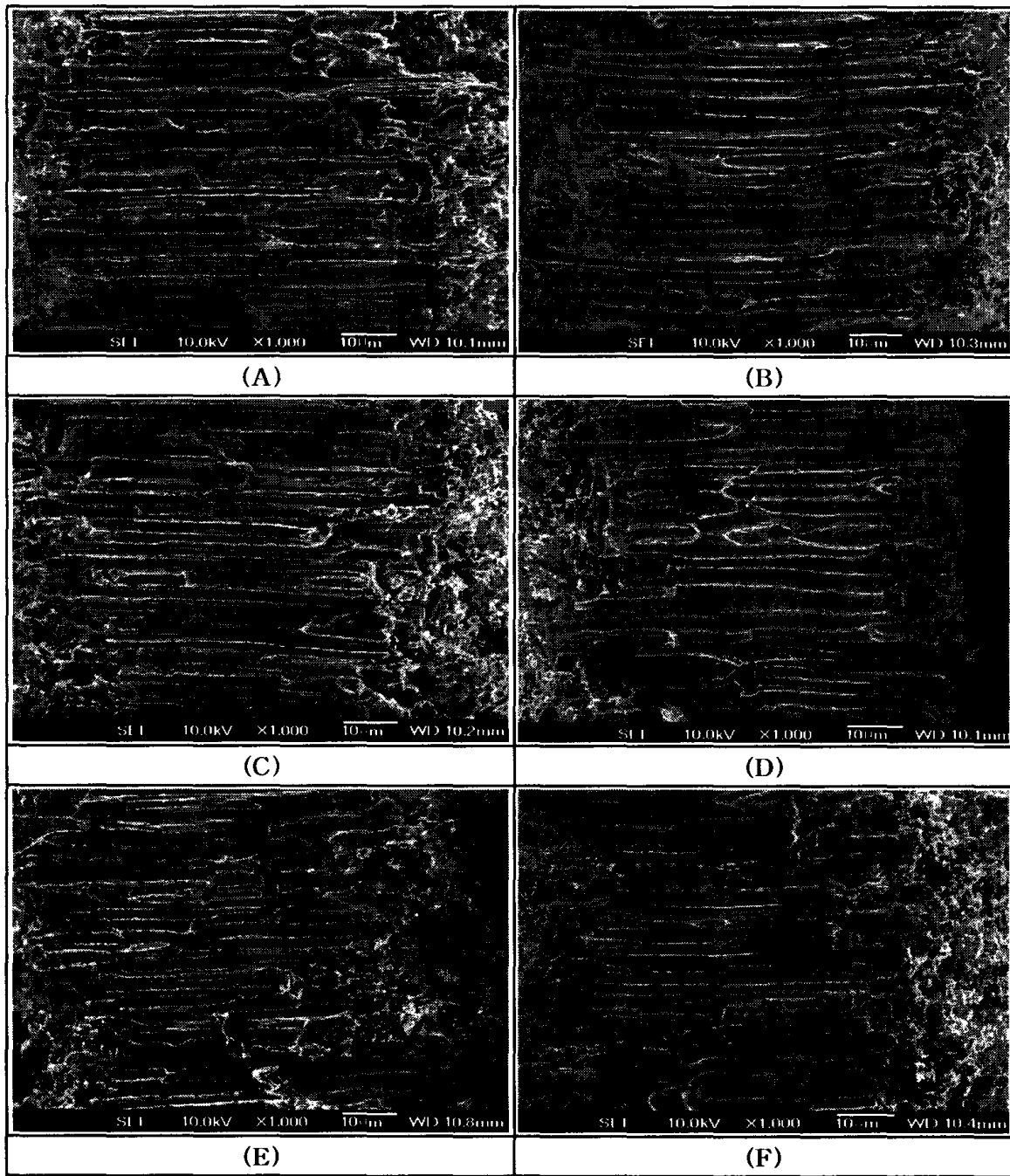


Fig. 10. Cross section morphology of high purity aluminum foil etched by various total electric charge at 80°C, 150mA/cm<sup>2</sup> and 2.0M HCl solution;  
 (A) 55 Coulomb/cm<sup>2</sup> (B) 60 Coulomb/cm<sup>2</sup> (C) 65 Coulomb/cm<sup>2</sup>  
 (D) 68 Coulomb/cm<sup>2</sup> (E) 70 Coulomb/cm<sup>2</sup> (F) 75 Coulomb/cm<sup>2</sup>

## 4. 결 론

내전압 265, 540 및 600V<sub>f</sub>에서 정전용량의 극대화를 꾀하고자 하였으며, 전류밀도 및 통전량이 전해에칭 최적 조건에 미치는 영향을 확인한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 내전압 265 V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 150mA/cm<sup>2</sup>에서 최대의 정전용량값을 얻었으며, 내전압 540 V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 200mA/cm<sup>2</sup>에서 정전용량이 최대값 이었고, 내전압 600 V<sub>f</sub>에서는 전류밀도가 200mA/cm<sup>2</sup>에서 최대의 정전용량의 값을 얻었다.
- (2) 내전압 265 V<sub>f</sub>에서는 통전량 60 Coulomb/cm<sup>2</sup>, 540 V<sub>f</sub> 및 600 V<sub>f</sub>에서 68 Coulomb/cm<sup>2</sup> 이 최적 전해에칭 조건이었다.
- (3) 내전압 265 V<sub>f</sub>에서는 정전용량값이 1.70 $\mu$ F/cm<sup>2</sup> 이었으며, 내전압 540 V<sub>f</sub>에서는 0.60 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>, 내전압 600V<sub>f</sub>에서는 0.58 $\mu$ F/cm<sup>2</sup>의 정전용량 값을 얻었다.

## 참고문헌

1. K. Hirata and T. Yamasaki : IEEE Trans. on Parts, Hybrid and Packaging, PHP12 (1976) 217.
2. E. Makino, K. Takeda, T. Yajima, T. Sato and E. Sukanuma ; 金屬表面技術 39(8), p446-451.
3. H. S. Kim ; PhD Thesis, UMIST(1984).
4. K. Fukuoka, N. Osawa and Z. Tanabe ; "Proc. conf. on Light Metals 1991" ed. by K. Hirano et al, p347-352, Japan Inst. of Light Metals(1991).
5. M. R. Arora ; North American Philips Corporation, US Patent 4, 518, 471(1985).
6. H. Fickelscher ; Heidenheins, Fed. R.테. of Germany, US Patent 4, 213, 8359(1980).
7. G. Locher ; Nttheim Fecle, Rep. of Germany, US Patent 4,420,367(1983).
8. D. J. Riley and J. W. Scott ; Sprague Electric Company, US Patent 4, 419, 259(1983).
9. N. Osawa, K. Fukuoka and Z. Tanake ; 金屬表面技術 42(2), p236-240 (1991).
10. O. Seri ; 金屬表面技術 42(2), p221-225(1991).
11. 輕金屬學會, 제 81회 추기대회, 1991. 11, No.36, p77-78.
12. E. Makino, K. Takeda, T. Sato abd E. Sukanuma, T. Ito, Y. Tanno ; 金屬表面技術 37(13), p763-768(1986).
13. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. Beek and R. C. Alkire ; J. Electrochem. Soc., 131(1),(1984) 13.
14. K. R. Hebert and R. C. Alkire ; J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2447.
15. US Patent, 4315806.
16. Jpn, Patent, WO 82102620.
17. T. Suzuki, K. Arai, N. Schiga and Y. Nagamura ; Met. Trans., 16(1985) 27.
18. K. Arai and T. Suzuki ; J. Japan Inst. Light Met., 31(1981) 334.
19. K. Kubo, T. Namikata, S. Hiyama, H. Sasaki ; Fujitsu Scientic and Technical,

Journal 9(1968) 59.

20. 정재한 ; 공학박사 학위논문, 서울대(1993).