

황산 용액에서 Al 산화피막의 생성과정 연구

천정균 · 김연규*

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과

(접수 2010. 4. 28; 수정 2010. 5. 18; 게재확정 2010. 5. 26)

Investigation of the Growth Kinetics of Al Oxide Film in Sulfuric Acid Solution

Jung-Kyoon Chon and Younkyoo Kim*

Department of Chemistry, College of Natural Science, Hankuk University of Foreign Studies, Yongin,
Kyunggi-Do 449-791, Korea

(Received April 28, 2010; Revised May 18, 2010; Accepted May 26, 2010)

요약. 황산 용액에서 양극산화(anodization)에 의하여 생성되는 산화피막의 생성과정(growth kinetics)과 이 피막의 전기적 성질을 전기화학적 임피던스 측정법(electrochemical impedance spectroscopy)으로 조사하였다. 산화피막은 Al_2O_3 로 점-결합 모형(point defect model)에 따라 성장하였으며, n-형 반도체의 전기적 성질을 보였다.

주제어: Al_2O_3 , $Al(OH)_3$, 부동화 막, 산화 막, n-형 반도체, Mott-Schottky

ABSTRACT. We have investigated the growth kinetics of Al oxide film by anodization in sulfuric acid solution and the electronic properties of this film using electrochemical impedance spectroscopy. Al oxide film consisted Al_2O_3 was grown based on the point defect model and shown the electronic properties of n-type semiconductor.

Keywords: Aluminum oxide, Passive film, Oxide film, n-Type semiconductor, Mott-Schottky

서론

금속의 부동화 과정에서 생성되는 산화 막(oxide film)은 반도체의 성질을 띠는 경우가 흔하며, 이러한 산화 막들은 전기 및 전자 산업에 널리 활용될 수 있기 때문에 금속의 부동화에 관한 전기화학적 연구는 크게 주목 받고 있다.^{1,2} 알루미늄(Al)은 자발적 또는 인위적인 산화(anodization)로 부착력(adhesive force)이 좋은 얇은 산화물(Al_2O_3 또는 $Al(OH)_3$) 피막이 형성되어 알루미늄 매질을 보호하므로 부식 성이 낮을 뿐 아니라, 열전도도와 전기전도도가 좋고 가공성이 뛰어나 항공, 자동차, 전자, 건축산업에 광범위하게 활용되고 있다.³⁻⁹ 양극산화에 의한 Al_2O_3 피막생성에 대한 연구는 주로 황산 수용액에서 이루어지고 있으며 산화피막이 형성되는 반응구조,¹⁰⁻¹⁶ 반응조건에 따른 피막의 형태(morphology) 변화 및 전기적 성질의 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁷⁻²¹

본 연구는 전기화학적 임피던스 측정 기법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)을 이용하여 황산 수용액에서 일정전압을 걸어줄(potentiostatic method) 때 생성되는 Al 산화피막의 성장과정과 전기적 특성을 조사하였다.

실험

모든 전기화학적 측정은 개인용 컴퓨터(PC)로 조정하는 Gamry사의 Model G 750/ZRA Potentiostat/Galvanostat와 동일사의 EuroCell System을 기준전극과 보조전극을 각각 소결 유리(fritted glass)로 칸막이 하여 세 부분으로 분리된 용기(three compartment cell)가 되도록 구성하여 수행하였다. 동일 회사가 제공한 DC105(Corrosion Techniques) software와 EIS300(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 포함한 Echem Analyst software를 사용하여 데이터를 측정하고 분석하였다. 작업전극(WE)은 Sigma-Aldrich 사의 순도 99.999%, 직경 3.0 mm인 Al-rod를 절연성 epoxy 수지로 원판형 알루미늄(Al-disk)전극을 만들어 사용하였다. 기준전극은 포화 Ag/AgCl, 보조전극은 Pt-wire로 구성되었다. 기준전극은 이중접점 계(double junction system)를 이용하여 Cl^- 의 영향을 제거하였다. 따라서 본 논문에 표시한 전위는 포화 Ag/AgCl 기준전극에 대한 값이다.

공기가 제거된 용액(deaerated solution)에서의 측정을 위하여 Ar을 10분 동안 purging한 후 Ar 분위기에서 수행하였다. 본 실험에 사용한 시약은 시중에서 구입한 분석 급(AR

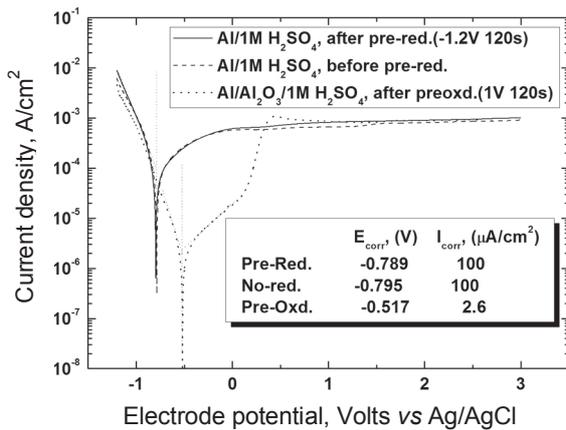


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curve of aluminum electrode in 1 M H₂SO₄ solution under argon atmosphere. (dE/dt = 1mV/sec.)

grade) 시약이었으며, Al-disk 전극은 측정 전에 No. 1200의 연마지(emery paper)로 연마한 후 증류수로 씻은 다음에 실험하였다.

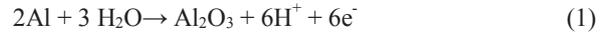
결과 및 고찰

Potentiodynamic Polarization (Pd)

Ar 분위기에서 1 M H₂SO₄ 용액에서 Al 전극을 사전 환원(pre-reduction, -1.2 V에서 120초 동안)시킨 경우와 환원시키지 않은 경우, 그리고 사전 산화(pre-oxidation, 1.0 V에서 120초 동안)시킨 경우의 Pd 곡선과 이들 곡선으로부터 구한 전기화학적 인자들을 Fig. 1에 나타내었다. Al은 공기 중에 노출되면 반응식 (1)에 따라 곧바로 얇은 산화피막을 생성하고 이 산화피막이 수용액과 접하였을 때 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃/Electrolyte의 경계 면이 생성되어^{22(a)} 순수한 Al의 평형전위의 측정이 어려워, 산화반응에 따른 Tafel 영역(E와 logI가 비례하는 영역)이 분명하지 않기 때문에 환원반응의 Tafel 기울기를 이용하여 부식전위를 산출하는 것이 일반적이다.^{22(b)}

Fig. 1에서 산화영역의 Pd 곡선은 수용액에서 Al의 부식이 일어나는 즉시 Al의 부동화가 일어남을 보여주고 있다. 즉 반응식(1)은 반응(2)와 반응(3)을 거쳐 반응(4)이 일어나는 전 반응(overall reaction)이며, 이는 부식반응인 반응(2)보다 느리게 진행되는 부동화 반응인 반응(3)이 전체 반응속도를 제어하기 때문 일 것이다. 최근에 10 nm 두께의 Al의 산화피막이 Al₂O₃ (64%), Al(OH)₃ (27%), Al (9%)로 구성되어있음을 XPS(X-ray photoelectron spectrometry)기법으로 확인된 바가 있다.¹⁶ 이는 전해질 용액에서 반응(2), (3), (4)가 연속적으로 일어나는 산화과정이라는 보고와도 일치하고 있다.²³ 이렇게 Al이 쉽게 얇은 산화물(Al₂O₃)막을 형성한다면, Al 전극을 환원시키지 않고 측정된 Pd 곡선이 Al/Al₂O₃-전극의 Pd인

반면, 환원시킨 후에 측정된 Pd는 순수한 Al전극의 Pd곡선일 것이므로 두 Pd 곡선은 분명한 차이가 있을 것이다.



그러나 Fig. 1에서 보는 바와 같이 사전-환원된 Al전극과 환원시키지 않은 Al 전극의 부식전위가 각각 -0.789, -0.795 V로 오차범위 안에 있으며 부식전류 밀도 역시 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 일치하는 것으로 보아 두 전극은 동일한 것으로 보인다. 이는 -1.2 V의 환원 조건이 Al 표면에 생성된 산화물을 환원시키지 못하여 Al/Al₂O₃ 전극과 같거나, 사전 환원시키지 않은 Al 전극의 산화피막인 Al₂O₃가 산성용액에선 용해(뒤에 논의하는 growth kinetic 반응(17) 참고)되어 실질적으로 사전 환원된 Al 전극과 동일한 경우일 것이다. 그러나 이 두 Pd 곡선이 1.0 V에서 120 초 동안 산화시킨 전극의 Pd 곡선과 크게 다른 것으로 보아 -1.2 V에서 사전환원된 Al 전극과 환원시키지 않은 Al 전극은 산화피막이 제거된 동일한 Al 전극으로 보인다. Al₂O₃는 이온의 이동을 막아주는 장벽(barrier layer) 역할을 하여 부식의 억제 효과가 좋으나, Al(OH)₃ (bayerite)는 수용액에서 전극표면에 gel 상태로 존재하여 부식을 억제하는 효과는 크지 않으며 산화피막보다는 부식생성물로 분류되고 있다.^{22(a)} 1.0 V에서 120초 동안 산화시키면 충분히 두꺼운 Al₂O₃피막이 형성되어 전극의 표면이 Al/Al₂O₃/Al(OH)₃로 구성되어있을 것으로 가정하여 이 산화 전극의 Pd 곡선을 순수한 Al전극의 Pd 곡선과 함께 Fig. 1에 나타내었다. 산화전극은 순수한 Al 전극의 경우 보다 부식전위는 (-0.789 V에서 -0.517 V로) 약 0.28 V 양의방향으로 이동하였으며, 부식전류는 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 2.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 크게 감소하였다. 이는 산화 전극의 주성분인 무정형 Al₂O₃의 밀도는 3.40 g/cm³, 부식영역에서 산화피막이 제거된 Al 전극의 주성분인 Al(OH)₃의 밀도는 2.53 g/cm³이므로^{22(a)} 전극의 산화피막을 구성하는 밀도가 큰 Al₂O₃의 비율이 클수록 부식전류가 감소할 거라는 예측과 일치하고 있다.

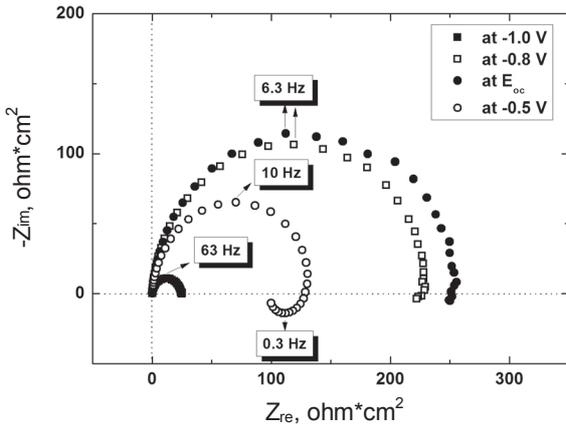


Fig. 2. Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range of cathodic region.

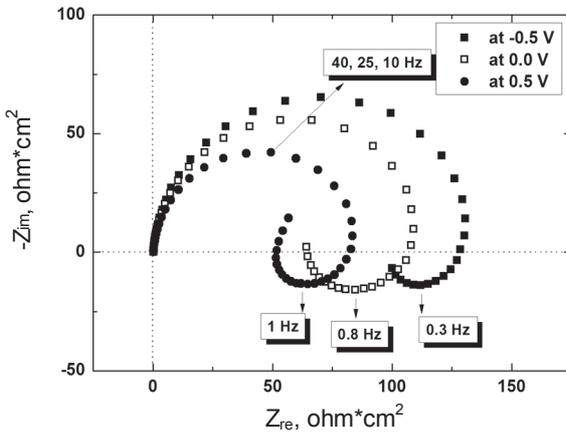


Fig. 3. Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range of corrosion region.

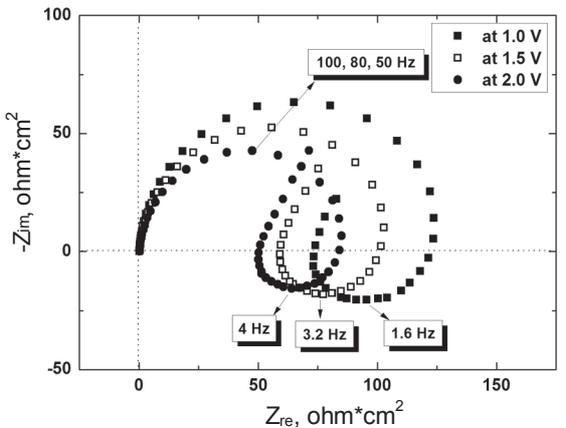


Fig. 4. Nyquist plots of aluminum electrode measured over the potential range of passivation region.

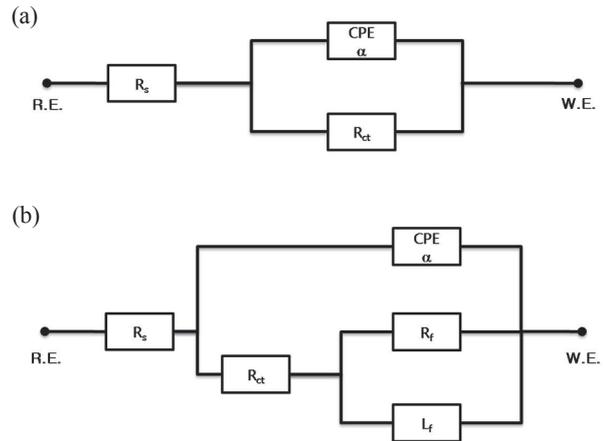


Fig. 5. Equivalent circuits used for the modeling of impedance spectra for aluminum. Signification of parameter was done in the text.

산성용액이므로 환원반응은 반응(5)와 같은 수소가 발생하는 반응과 반응(6)과 같은 산소의 환원이 가능하지만, 용액에 녹아있는 공기를 제거하고 Ar-분위기에서 측정하였으므로 반응(5)와 같은 수소가 발생하는 반응만 일어날 것이다.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Fig. 1의 Pd 곡선을 기준으로 -1.2 V에서 2.0 V 사이에서 일정 전극전위를 120초 동안 걸어준 상태에서 EIS를 측정하여 얻은 대표적인 Nyquist plot을 Fig. 2 ~ 4 에 나타내었다. Fig. 2 는 환원 영역의 Nyquist plot을 부식영역(-0.5V)과 비교하였고, Fig. 3은 부식과 부동화의 중간 산화 영역(-0.5 ~ 0.5V), Fig. 4는 산화피막이 생성되는 부동화 영역의(0.5 V이상) Nyquist plot들 이다. EIS 측정은 Al 전극에 걸어준 전극전위(DC 성분)에 10 mV의 AC 성분을 100 kHz에서 0.1 Hz까지 인가 해준 multi-frequency 기법으로 측정하였다. Nyquist plot에서 나타나는 반원(semicircle)은 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 인가한 주파수가 낮으며, 고주파에서 x축과 만나는 Zreal이 전해질용액의 저항(Rs)이고 저주파에서 x축과 만나는 Zreal이 용액의 저항(Rs)과 전하이동 저항(Rct)의 합으로 나타낸다. Fig. 2 ~ 4처럼 찌그러진 반원(depressed semicircle) 모양으로 나타난 것으로 보아, 전극표면의 전기 이중 층(electric double layer)에 의한 축전용량(capacitance) Cdl과 산화피막의 축전용량 Cf를 순수한 capacitance보다는 CPE(constant phase element)로 대체하여 환원 영역은 Fig. 5(a), 산화영역은 Fig. 5(b)와 같은 등가회로를 가정하고 Gamry 사의 EIS- 300과 Echem Analyst program을 이용하여 데이터를 분석하였다.

CPE의 임피던스는 $Z_{CPE} = Z_0(j\omega)^{-\alpha}$ 로 주어지며, admittance (Y)로 표현하면 $1/Z_{CPE} = Y = Y_0(j\omega)^\alpha$ 이다. 여기서 Z_0 나 Y_0 는 비선형최소자승 법으로 결정할 수 있으며, CPE 급수(power) α 는 Bode plot $\{\log[Z_{mod}] \text{ vs. } \log(\omega)\}$ 의 기울기 $d\log[Z_{mod}]/d\log$

(ω)로부터 구한다. $\alpha=1$ 일 때는 이상적인 Capacitance ($C=Y_0$)이며, $\alpha=0.5$ 이면 확산에 의존하는 Warburg impedance Z_w , $\alpha=0$ 이면 순수한 저항 $R=1/Y_0$, 그리고 α 가 -1 일 때는 inductance $L=1/Y_0$ 이다. Bode plot을 본 논문에 표시하지는 않았지만 CPE 급수(α)는 0.9 이상이였으므로 CPE 값을 순수한 capacitance로 환산하여 사용할 수 있다. Nyquist plot이 보이는 반원(semicircle)의 꼭지점에 해당하는 주파수(ω_{max}), 그리고 Y_0 와 α 값을 이용하는 변환 식 $C=Y_0(\omega_{max})^{(\alpha-1)}$ 를 이용하는 software로 C를 계산하였다.²⁴

Fig. 2에서 전극전위가 $E_{corr}(=E_{ocp})$ 이하일 때 전극표면에서 일어나는 반응은 반응(5)와 같은 환원반응에 따른 반원으로, 등가회로 Fig. 5(a)에 의한 한 개의 RC 시간상수(time constant, capacitive loop)를 보이고 있다. 전극전위가 음의 방향으로 갈수록 큰 환원전류가 흐르며(Fig. 1 참고), Fig. 2에서 볼 수 있듯이 R_{CT} 는 작아진다. 따라서 시간상수는 $\tau=R_{CT}C_{dl}=1/(2\pi f)$ 이므로 반원의 꼭지점 주파수 f_{max} 는 커지며 반응속도상수(k)는 $1/\tau$, 또는 f_{max} 에 비례하므로 - 즉, $k, [1/cm] \propto (1/\tau), [1/cm] \propto f, [1/cm]$ - 반응 속도가 빨라짐을 의미한다.

Fig. 2에서 비교를 위한 -0.5 V의 Nyquist는 RC의 반원보다 낮은 주파수에서 $-Z_{im}$ 축의 반대 방향에 새로운 반원(inductive loop)이 관측되었다. 이는 inductance에 의한 RL time constant로 금속의 산화피막에 존재하는 결함(defect, 음이온 또는 양이온, 혹은 격자의 빈자리)의 이동으로 흐르는 전류가 관측될 때 일어나는 현상이다.^{25,26} 따라서 -0.5 V (Fig. 2에 나타내지는 않았지만 -0.7V) 이상의 전극전위에서는 산화피막이 생성되었을 것이다. Fig. 3과 4에서 전극전위가 양의 방향으로 증가할수록 τ 가 작은, 즉 f_{max} 가 큰 반원을 보이는 것은 산소의 빈 자리(V_o)와 같은 결함의 이동속도가 전기장의 세기에 따라 증가하는 전기이동(migration)이 관여하기 때문이다. 이는 앞에서 반응(4)가 전기장의 도움으로 일어나는 반응(field assisted reaction)으로 가정하는 것과도 일치하는 현상이다.

부식 반응(2)와 부동화의 시작반응(3)이 주로 일어나는 산화영역의 Nyquist plot을 Fig. 3에 나타내었다. 걸어준 전극전위가 $-0.5 \rightarrow 0.0 \rightarrow 0.5$ V로 양의 방향으로 증가함에 따라 산화전류가 증가함은(Fig. 1 참조), Fig. 3에서 R_{CT} 가 감소하는 경향과 capacitance loop의 f_{max} 가 $10 \rightarrow 25 \rightarrow 40$ Hz로 증가하는 경향과 일치한다. 또한 induction loop의 f_{max} 가 $0.3 \rightarrow 0.8 \rightarrow 1$ Hz로 증가함은 산화피막이 생성되어 전기장의 도움으로 일어나는 V_o 와 같은 결함의 이동전류(migration current)가 증가하기 때문 일 것이다.

반응(3)에 이어 전기장의 크기에 영향을 받는 반응(4)가 주로 일어나는 부동화 영역의 대표적인 Nyquist plot을 Fig. 4에 나타내었다. 전극전위가 $1.0 \rightarrow 1.5 \rightarrow 2.0$ V로 증가할수록 반응(4)가 빨라지므로 전극표면의 $Al(OH)_3$ 성분이 감소하여 반응(4)의 앞 단계인 반응(3)과 반응(2)의 속도가 증가할 것

으로 보인다. 그 결과 전극전위의 증가에 따라 R_{CT} 가 감소하여 capacitance loop의 크기가 감소하고 f_{max} 는 증가한 것으로 보인다. 또한 induction loop의 f_{max} 가 $1.6 \rightarrow 3.2 \rightarrow 4$ Hz로 증가하는 것으로 보아 산화피막인 Al_2O_3 의 격자(lattice) 안에 형성된 결함들의 migration이 증가한 것으로 보이며, 이는 생성된 산화피막이 반도체의 전기적 성질을 띠기 때문으로 보인다. 따라서 Fig. 5(b)와 같은 등가회로를 가정하여 산화피막의 capacitance를 산출하고 Mott-Schottky 식을 적용하였다.

Mott-Schottky analysis (multi-frequency measurements)

일반적으로 반도체와 전해질 용액 사이의 축전용량은 금속과 반도체 사이의 Schottky junction과 유사하게 n-형, 및 p-형 반도체에 대하여 각각 (7)식, 및 (8)식과 같은 Mott-Schottky 방정식을 적용한다.²⁷⁻³³ 금속의 부동화로 인한 산화피막이 반도체 성질을 나타낼 경우에 측정되는 총 축전용량(C_T)은 산화피막과 전해질의 경계면에 생기는 공간전하(space charge) 결핍 층(depletion layer)의 축전용량(C_{SC})과 Helmholtz 층의 축전용량(C_H)이 직렬로 연결되었으므로 $(1/C_T) = (1/C_H) + (1/C_{SC})$ 이다. Helmholtz double layer의 capacitance(C_H)는 E_{ocp} (open circuit potential)에서 나타나는 전극전위의 변화에 무관한 성질이며 산화피막의 공간전하(space charge)에 의한 capacitance (C_{SC})는 인가한 전극전위에 의존하므로 $(C_T^{-2}) \sim (C_{SC}^{-2})$ 으로 간주하여 Mott-Schottky식을 적용한다.³⁰⁻³³

$$C_{SC}^{-2} = (2/\epsilon\epsilon_0qN_D) \{ E_{app} - E_{fb} - kT/q \} \quad \text{(for n-type semiconductor)} \quad (7)$$

$$C_{SC}^{-2} = -(2/\epsilon\epsilon_0qN_A) \{ E_{app} - E_{fb} - kT/q \} \quad \text{(for p-type semiconductor)} \quad (8)$$

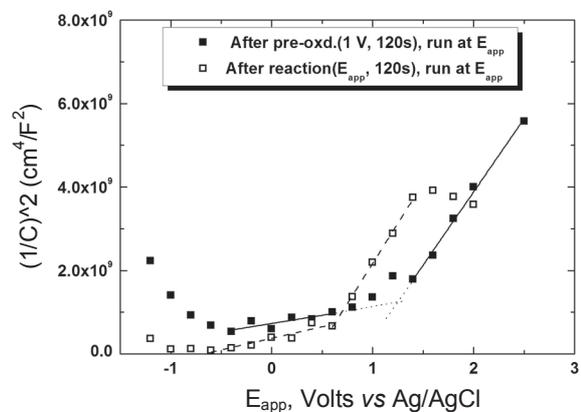


Fig. 6. Mott-Schottky plot for Al in the deaerated 1 M H₂SO₄.

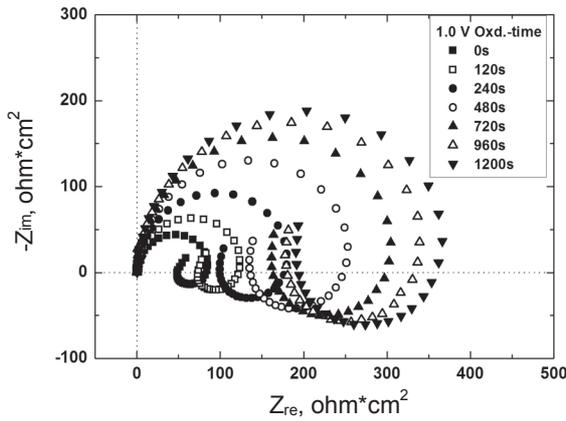


Fig. 7. Nyquist plots against the oxidation-time at 1.0 V on Al electrode.

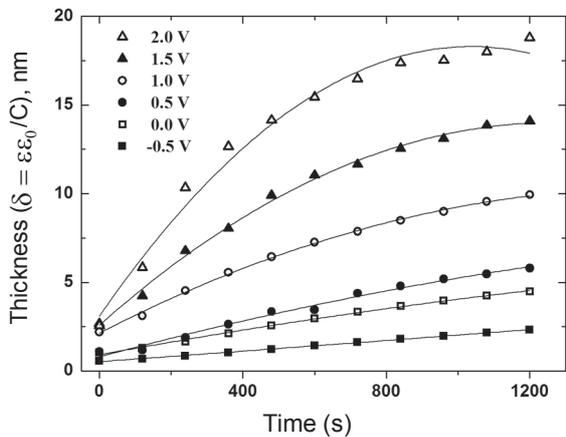


Fig. 8. Dependence of the oxide film thickness on the oxidation time at various potential.

Table 1. Results of non-linear fitting in Fig. 8.

E_{app}	A_1	B	C_1, nm	$R^2(\chi^2)$	A_2	$C_2, nm/s$
2.0	-17	2.5×10^{-3}	19	0.982(0.15)	4.2×10^{-2}	4.3×10^{-5}
1.5	-14	1.5×10^{-3}	17	0.995(0.07)	2.1×10^{-2}	3.0×10^{-5}
1.0	-11	1.0×10^{-3}	13	0.998(0.012)	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-5}
0.5	-12	4.8×10^{-4}	13	0.992(0.04)	5.5×10^{-3}	1.2×10^{-5}
0.0	-10	3.7×10^{-4}	11	0.999(0.006)	3.8×10^{-3}	8.6×10^{-6}
-0.5	30*	4.9×10^{-5}	-30*	0.998(0.004)		

Non-linear fitting: $\delta = A_1 \exp\{-Bt\} + C_1$; $d\delta/dt = A_2 \exp\{-Bt\} - C_2$; $t = \text{time, s}$; $\delta = \text{thickness of oxide film, nm}$; *meaningless data.

여기서 N_D (donor, 주개), N_A (acceptor, 받개)는 전하 운반체의 농도, ϵ 은 부동화 막의 유전상수(dielectric constant), ϵ_0 는 진공 유전율(vacuum permittivity, $8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$), q 는

운반체의 전하(전자의 경우 $1.602 \times 10^{-19} \text{ coul.}$), k 는 Boltzmann constant ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T 는 절대온도, E_b 는 평활 전위(flat-band potential)이다. 따라서 (7)나 (8)식에서 기울기로부터 N_D, N_A 를 구하고, (C_{sc}^{-2}) = 0일 때 E_{app} (applied potential)로부터 E_b 를 구한다.

대표적으로 1.0 V에서 120초 동안 산화시킨 전극(E1)과 각 측정전위에서 120초 동안 반응시킨 전극(E2)에서 측정된 Mott-Schottky plots은 Fig. 6과 같으며, 기울기가 양의 값을 보이는 것으로 보아 E1과 E2 모두 생성된 Al_2O_3 는 n-형 반도체일 것이다. 그러나 E1의 경우 Mott-Schottky 식의 기울기 [$d(C^2)/dE_{app}$]는 낮은 전위에서 $3.93 \times 10^8 (S_{11})$, 높은 전위에서 $3.51 \times 10^9 (S_{12})$ 로 두 직선이 $E_{IS} = 1.24 \text{ V}$ 에서 교차하는 반면에, E2의 경우에는 낮은 전위에서 $5.5 \times 10^8 (S_{21})$, 높은 전위에서 $3.84 \times 10^9 (S_{22})$ 로 $E_{IS} = 0.59 \text{ V}$ 에서 교차하였다. 이러한 현상은 동일한 산화 막에 두 종류의 주개(donor)가 혼입(doping)된 경우도 있지만 화학적 조성이나 성질이 다른 두 종류의 산화 막이 생성되었을 경우에 나타나는 현상이다.^{23,34}

앞에서 언급한 바와 같이 반응(3)에 따라 생성된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 반응(4)에 의하여 Al_2O_3 로 된다면, 산화 피막의 조성은 교차전위(E_{IS}) 보다 음의 영역에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 Al_2O_3 가 혼합된 조성이나, 양의 영역에서는 Al_2O_3 가 주된 화학종일 것으로 보인다. 따라서 Al_2O_3 에서 O의 빈자리(V_O), $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에서 OH의 빈자리(V_{OH})가 전하운반체의 역할을 하는 n-type 반도체일 것으로 가정하여, 각 조성에서 운반체의 농도를 N_O, N_{OH} 라 하면 Mott-Schottky 식 (7)에서 기울기는 (9), (10)식과 같다.

$$S_1 = \{2 / \epsilon \epsilon_0 q (N_{OH} + N_O)\}, \text{ for } E < E_{IS} \tag{9}$$

$$S_2 = \{2 / \epsilon \epsilon_0 q (N_O)\}, \text{ for } E > E_{IS} \tag{10}$$

문헌^{35,36}에 보고된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 유전상수(ϵ) 40과 Al_2O_3 의 유전상수 9.0을 사용하여 (9)식과 (10)식을 적용하면 1 V에서 120초 동안 산화시킨 전극(E1)의 경우 N_O 과 N_{OH} 가 각각 $4.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $7.9 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 각 전위에서 120초 동안 반응시킨 전극(E2)의 경우는 각각 $4.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $5.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

Oxide film thickness and growth kinetics

-0.5 V에서 2.0 V까지 0.5 V 간격으로 걸어준 전극전위에서 120초 간격으로 측정된 EIS 중에서 1.0 V의 경우의 Nyquist plot을 대표적으로 Fig. 7에 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 $C = Y_0(\omega_{max})^{(a-1)}$ 를 이용하여 산화피막의 capacitance, C_f 를 계산하고, 산화피막의 두께(δ)는 $\delta = \epsilon \epsilon_0 / C$ 식을 이용하여 계산하였다. 이 때 산화피막을 Al_2O_3 로 가정하면

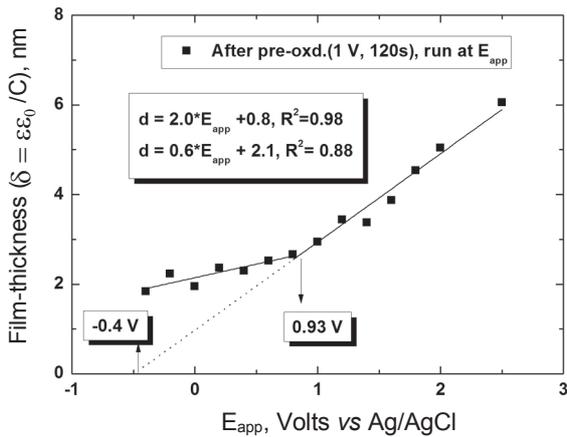


Fig. 9. Thickness of the oxide-film against E_{app} , when anodized at 1.0 V during 120 s.

Fig. 8과 같은 성장 곡선이 얻어진다. 일정한 전위에서의 측정값을 비선형접합 (non-linear fitting)을 적용하면 (11)식과 같은 관계식이 성립한다. 각 경우의 A_1, B, C_1 값을 Table 1에 요약하였다. Table 1에서, C_1 은 시간이 무한대에 접근할 때 산화피막의 두께가 되므로, -0.5 V의 경우에 $C_1 = -30$ nm는 의미 없는 결과이다. 이는 -0.5 V에서 부동화를 일으키는 반응보다는 부식반응이 주로 일어나기 때문으로 보인다. 생성된 산화피막이 반응 (17)에 따라 용해되는 속도를 C_2 라 하면 실제 성장속도 $d\delta/dt$ 는 (11)식의 미분 식에서 C_2 를 빼 (12)식의 형태가 될 것이다. Fig. 8로부터 얻은 산화피막을 나타내는 실험식 (11)에 나타나는 계수와 실질적인 성장속도를 나타내는 (12)식의 계수($A_2 \approx -A_1B$)는 거의 일치하고 있으며 (12)식의 계수 A_2 와 C_2 값을 table 1에 요약하였다.

$$\delta = A_1 \exp\{-Bt\} + C_1 \tag{11}$$

$$d\delta/dt = A_2 \exp\{-Bt\} - C_2 \tag{12}$$

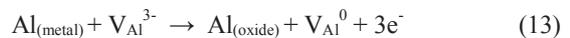
(12)식에서 초기 성장속도는 $\{d\delta/dt\}_{t=0} = A_2$ 이고 Fig. 8로부터 얻은 A_2 의 값을 (11)식을 미분하여 얻은 $A_2 \approx -A_1B$ 의 값과 잘 일치함을 표로부터 알 수 있다. 생성된 산화피막의 용해속도는 $-\{d\delta/dt\} = C_2$ 이다. 따라서 (12)식은 Macdonald 등이 제안한 PDM (point defect model)과 일치하지만, Table 1에서 성장속도에 대한 용해속도의 비가 $\{C_2/A_2\} \times 100 = 0.1 \sim 0.24\%$ 로 매우 작으므로 용해속도를 무시하면 Verway가 제안한 HFM(high field model)에도 적용된다.^{37,38}

1.0 V에서 120초 동안 산화시킨 전극을 Al/Al₂O₃ 전극으로 가정하여, 이 전극이 1 M H₂SO₄에서 걸어준 전위에 따른 EIS-data로부터 산출한 피막의 두께를 Fig. 9에 나타내었다. 0.93 V를 전후하여 서로 다른 기울기의 보이는 것은 반응 (3)

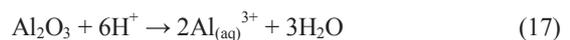
에 이어 반응 (4)가 일어나므로 Al₂O₃와 Al(OH)₃가 공존하기 때문으로 보인다. 높은 전위일수록 Al₂O₃가 더 잘 생성될 것이므로 $\delta \rightarrow 0$ 로 외삽하여 측정된 -0.4 V 이상의 전위에서 반응 (4)가 일어나는 것일 것이다.

Al은 공기 또는 수용액 중에서 얇은 산화피막을 형성하며, 수용액과 접한 면에서는 Al(OH)₃로 존재하나 전기장의 도움으로 반응 (4)에 의하여 Al₂O₃로 변화하는 것으로 앞에서 가정하였다. 그리고 Fig. 9의 결과로부터 전극전위가 -0.4 V 이상이면 Al₂O₃로 존재할 것으로 가정하였으며, Fig. 6으로부터 n-형 반도체의 성질이 나타났다. 따라서 PDM을 적용하면 Al/Al₂O₃와 Al₂O₃/Electrolyte 경계 면에서 일어나는 Al₂O₃의 성장과정과 용해과정은 각각 식 (13)~(14), 식 (15)~(16)와 같이 일어날 것이다. 식 (13)~(16)의 표기 중에서 Al_(metal)는 metal-matrix 안에 있는 Al-원자, Al_(oxide)는 Al₂O₃-matrix 안에 있는 Al-원자, O_(oxide)는 Al₂O₃-matrix 안에 있는 O-원자, V_{Al³⁺}는 Al₂O₃-matrix 안에 있는 Al의 vacancy, V_{Al⁰}는 metal-matrix 안에 있는 Al의 빈자리(vacancy), V_{O²⁺}는 Al₂O₃-matrix 안에 있는 O의 빈자리이다. Al₂O₃-matrix 안에 있는 Al 과 O 의 빈 자리는 각각 양이온과 음이온의 빈자리 이므로 -3과 +2의 전하를 표기하였다.

Al/Al₂O₃ - 경계



Al₂O₃/Electrolyte - 경계



반응 (17)는 순수한 화학적 용해반응이고, 반응 (13), (14)와 (15)~(16)는 Al/Al₂O₃- 경계에서 생성되는 V_{O²⁺}와 Al₂O₃/Electrolyte - 경계에서 생성되는 V_{Al³⁺}가 서로 반대방향으로 이동하여 지속되는 반응이다. 이 때 V_{O²⁺}와 V_{Al³⁺}는 전하(charge)를 갖는 물질이므로 확산(diffusion)뿐 아니라 전기장에 의존하는 전기이동(migration)의 영향이 크므로 Al₂O₃의 성장은 전기장의 도움으로 일어나는 반응(field-assisted reaction)이다.

결론

1 M 황산 용액에서 일정전위 방법(potentiostatic method)으로 Al을 양극 산화시켜 생성되는 Al₂O₃는 Al(OH)₃가 생성된 다음에 field-assisted dehydration에 의하여 생성되었으며

이렇게 만들어진 Al_2O_3 피막으로부터 얻은 EIS 실험결과를 Mott-Schottky 식에 적용하여 Al_2O_3 피막이 n-형 반도체의 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. Al_2O_3 피막의 두께를 측정하여 실제 성장속도 식 ($dd/dt = A_2 \exp\{-Bt\} - C_2$)을 얻을 수 있었으며 성장속도에 미치는 전극전위의 영향도 조사하였다. Al_2O_3 피막의 성장속도 식과 전극전위에 대한 의존도로부터 Al_2O_3 피막의 성장은 point defect model(PDM)로 설명할 수 있었으며 PDM 을 적용하여 Al_2O_3 피막의 성장 반응구조를 제안하였다. Al은 여러 가지 산업 분야에서 널리 사용되는 활용도가 큰 물질이기에 다른 환경에서 생성되는 산화 피막에 관한 연구도 진행할 것이다.

Acknowledgments. 이 연구는 2010년 한국외국어대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Brown, G. E. et al *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77.
- Macdoanld, D. D. *Pure appl. Chem.* **1999**, *71*(6), 951.
- Pourbaix, M. "Atlas of Electrochemical Equilibria (English Ed. by J.A. Franklin)," Nat. Assoc. Corr. Eng., Houston, **1974**. 168-176.
- Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M. "Surface Electrochemistry, A Molecular level Approach", Plenum, New York, **1993**, 771.
- Vargel, C.; Jacques, M.; Schmidt, M. P. "Corrosion of Aluminium", Elsevier, **2004**, Science-Direct Online Ed. **2007**, 113.
- El-Shfei, A. A.; Abd El-Maksoud, S. A.; Fouda, A. S. *Corros. Sci.* **2004**, *46*, 579.
- Barik, R. C.; Wharton, J. A.; Wood, R. J. K.; Stokes, K. R.; Jones, R. L. *Surf. & Coat. Tech.* **2005**, *199*, 158.
- Sherif, E. M.; Park, S.-M. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1313.
- Levine, K. L.; Tallman, D. E.; Bierwagen, G. P. *J. Mater. Process. Tech.* **2008**, *199*, 321.
- Kim, J.; Pyun, S. *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 1863.
- Barbucci, A.; Bruzzzone, G.; Delucchi, M.; Panniza, M.; Cerisola, G. *Intermetallic* **2000**, *8*, 305.
- Szklarska-Smialowska, Z. *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 1143.
- McCafferty, E. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 301.
- Fernandes, J. C. S.; Picciochi, R.; Belo, M. D. C.; Silva, T. M.; Ferreira, M. G. S.; Fonseca, I. T. E. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4701.
- Martin, F. J.; Cheek, G. T.; O'Grady, W. E.; Natishan, P. M. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 3187.
- Chen, D.; Howe, K.J.; Dallman, J.; Letellier, B.C. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 1046.
- Gudic, S.; Radosevic, J.; Smoljko, I.; Kliskic, M. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5624.
- Abdel-Gaber, A. M.; Abd-El-Nabey, B. A.; Sidahmed, I. M.; El-Zayady, A. M.; Saadawy, M. *Mater. Chem. & Phys.* **2006**, *98*, 291.
- Zhao, X.; Zhao, J.; Xiang, J.; Tang, Y. *Surf. & Coat. Tech.* **2006**, *200*, 6846.
- Saenz de Miera, M.; Curioni, M.; Skeldon, P.; Thomson, G. E. *Corros. Sci.* **2008**, *50*, 3410.
- Luksepp, T.; Kristiansen, K. *Intern. J. Adh. & Adh.* **2009**, *29*, 268.
- (a) pp 102 ~ 105 in Ref. 3. (b) pp 173 ~ 178 in Ref. 3. (c) p 320 in Ref. 3.
- Chon, J.-K.; Kim, Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, *53*(4), 466.
- Hsu, C.; Mansfeld, F. *Corrosion*, **2001**, *57*, 747.
- Vanmaekel, D.; Erne, B. H. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2488.
- Bojinov, M.; Cattarine, S.; Musiani, M.; Tribollet, B. *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 4107.
- Peskov, Y. V. "Electric double layer on semiconductor electrode, In Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; Yeager, E. Ed. Plenum Press, New York, 1980, vol.1. Chapt. 6.
- Bott, A.W. *Current Separations* **1998**, *17*, 87.
- Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochim., Acta* **2002**, *48*, 69.
- Boinet, M.; Maximovitch, S.; Dalard, F.; Bouvier, O. *J. Mat. Sci.* **2003**, *38*, 4041
- Fenandes, J.C.S.; Picciochi, R.; Cunha Belo, M.; Silva, T.; Ferreira, M. G. S.; Fonseca, I. T. E. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4701.
- Bondarenko, A. S.; Ragoisha, G. A. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 845.
- Wielant, J.; Goossens, V.; Hausbrand, R.; Terryn, H. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7617.
- Li, D. G.; Feng, I. R.; Bai, Z. Q.; Zhu, J. W.; Zheng, M. S. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 7877
- Bessone, J. B.; Salinas, D. R.; Mayer, C. E.; Ebert, M.; Lorenz, W. J. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2283.
- Hiemstra, T.; Yong, H.; Riemsdijk, V. *Langmuir* **1999**, *15*, 5942.
- Wu, H.; Herbert, K. R. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1373.
- Macdonald, D. D. *Electrochim. Acta*, **2002** *48*, 127.