

## 알루미늄 전해 콘덴서용 양극박 전해 에칭

李重善, 柳然澈

인하대학교 공과대학 금속공학과

## Electrochemical Etching of Anode Foil for Aluminum Electrolytic Capacitors

Joong-Seon Lee and Yeon-Chul Yoo

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Inchon 402-751

### Abstract

Experiments on electrochemical etching of aluminum foils with high cubic texture were carried out in this study. Etching behaviours and pit shapes with respect to various conditions of electrochemical etching were investigated. When HCl and NaCl solutions were used as electrolytes, the highest capacitances were observed in solutions of 1M HCl and 5M NaCl. It was found that capacitance was improved by addition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to HCl solution which is considered to be due to the suppression of oxide film formation on the aluminum surface. The homogeneous distribution of each pits was obtained in the HCl solution, while the degree of weight loss was lowest in the NaCl solution. The best etching properties in 1M HCl solution were obtained at the etching conditions of 0.15 A/cm<sup>2</sup>, 150 sec and 90°C.

### 1. 서 론

최근 전자산업의 급속한 발전으로 관련부품의 수요가 크게 증가하고 있으며 또한 전자부품의 고급화 및 소형화 추세에 따라 고성능화가 더욱 요구되고 있다. 따라서 핵심 전자부품중의 하나인 알루미늄 전해 축전기(aluminum electrolytic capacitor)에 있어서도 소재 및 제조기술에 대한 중요성이 점차 더해가고 있는 실정이다. 알루미늄 전해 축전기는 고순도 알루미늄을 박의 형태로 가공하여 전극으로 사용하고 있으며, 이러한 용도의 양극용 알루미늄 박은 가장 중요한 특성인 정전용량 증대를 위해서 특정의 결정방위가 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 알루미늄 전해축전기의 정전용량을 높이기 위해서는 전극용 알루미늄 박의 단위면적당 표면

적 확대가 필수적이며, 이러한 표면적 확대의 수단으로는 에칭기술이 상업적으로 이용되고 있다.<sup>2,3)</sup> 일반적으로 에칭은 염소이온을 함유하는 수용액 중에서 알루미늄을 양극용해하여 각종의 피트 형태를 얻게 되며, 특히 고압용 축전기의 경우에는 턴넬형으로 만들어 두꺼운 유전체 피막의 형성시에도 적절한 표면적을 유지할 수 있도록 하고 있다. 이때 형성되는 에치피트의 밀도는 전해 축전기용 양극박으로 사용되기 위해서  $10^7$ 개/cm<sup>2</sup>이상이 요구된다고 알려져 있다.<sup>4)</sup> 에칭공정에서 형성되는 에치피트는 <100> 방향을 따라 성장하는 특징을 가지고 있기 때문에 (100)면 점유율이 높을수록 알루미늄 표면에 균일한 턴넬 형태의 에치피트가 형성되어 더욱 높은 정전용량을 얻을 수가 있다.<sup>5,6)</sup> 그러므로 알루미늄 전해 축전기의 정전

용량 증대로 제품의 소형화를 실현하기 위해서는 첫째, 에칭에 사용될 알루미늄박의 결정방위 세이이며 둘째로는, 형성되는 퍼트의 밀도와 구조의 개선이라고 할 수 있다. (100)면의 점유율이 높은 고입방체 접합조직은 알루미늄의 순도가 높을 수록 잘 형성되며<sup>7,8)</sup> 제조공정과도 밀접한 관계가 있는 것으로 보고 되고 있다.<sup>9,10)</sup> 그리고 에칭 시 형성되는 퍼트의 밀도 및 구조 등은 여러 가지의 에칭 조건에 의해 복합적인 영향을 받기 때문에<sup>11)</sup> 에칭 특성 향상을 위해서는 이에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 에칭 특성 및 퍼트성장에 대한 전해액과 전류밀도, 에칭시간 등의 영향을 조사하여 퍼트구조와 에칭 특성과의 관계를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

고입방체 접합조직의 에칭용 박을 제조하기 위해서는 99.99%의 고순도 알루미늄이 사용되었으며 사용재료의 화학조성은 표1과 같다. 시편제작은 여러 제조공정을 거친후 최종 0.1mm의 알루미늄박을 만들어서 본 실험에 이용하였다.

Table 1. chemical compositions of aluminum experimented (wt%)

ELEMENT	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Mn	Cr	Al
wt%	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	99.99

제작된 시편을 에칭하기 위한 에칭 전해주는 밀폐된 분위기에서 에칭할 수 있도록 고안된 용기를 사용하였으며 극간거리는 25mm로 하고 음극에는 백금전극을 사용하였다. 그리고 실험중에는 전해액을 계속 교반해 주었으며, 전해액은 이온 교환수에 HCl, NaCl 및 첨가제를 가하여 제조하였다. 에칭은 액온도와 전류밀도, 시간 등을 변화시키면서 적류방식에 의한 정전류 전해도 행했다. 에칭 후 정전용량은 LCR메터를 이용하여 120Hz의 주파수에서 측정하였으며, 무게 감량은 전자 바alan스로 에칭전과 후의 무게를 측정하여 구하였다. 에칭에 의해 형성된 에칭퍼트는 주사전자현미경으로 관찰하였다. 일부의 실험에서는 공식전위 및 부식용해전류를 구하기 위해 시험극을 알루미늄박, 대극에는 백금전극, 그리고 참조전극은 포화 카르멘 전극으로 해서 양극 분극 시험을 행하였

다. 전위는 자연전극전위로부터 귀한 방향으로 60mV/min으로 주사하는 정전위법에 의해 분극 곡선을 얻었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 에칭 전해액의 영향

일반적으로 알루미늄박을 양극 용해시키는 전해 애칭용액은 염소이온을 함유하는 수용액이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 따라서 대표적인 전해액이라고 할 수 있는 HCl과 NaCl의 농도에 따른 정전용량 변화를 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 전해액 온도를 90°C로 유지한 후 0.15A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 150초간 에칭시킬 때 HCl의 경우, 농도가 1M일때 가장 높은 정전용량을 나타내고 있으며 그 이후에는 농도증가와 함께 감소하고 있다. NaCl에서도 역시 농도가 증가함에 따라 정전용량이 증가하다가 5M에서 최고의 정전용량을 보인후 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 정전용량의 증가현상은 염소이온의 농도가 높아지면서 알루미늄 표면에 흡착하는 염소이온이 증가하여 퍼트의 핵생성이 촉진되기 때문인 것으로 생각된다. 공식현상은 염소이온이 재료 표면의 흡이나 결함부위에 흡착하여 퍼트를 형성한 다음 자기증식효과에 의해 용해를 더욱 촉진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 그러나 적정농도를 초과하게 될때는 퍼트형성의 중첩현상과 퍼트 상호간의 합체가 일어나서 오히려 정전용량 특성의 저하를 초래하는 것으로 보인다. 그림 1과 그림 2는 전해액에 따른 시편의 정전용량과 무게 감량 변화를

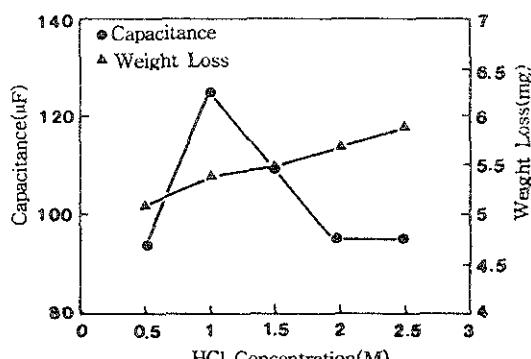


Fig. 1. Capacitance and weight loss for aluminum foils with HCl concentration at the conditions of 0.15 A /cm<sup>2</sup> 150sec and 90°C.

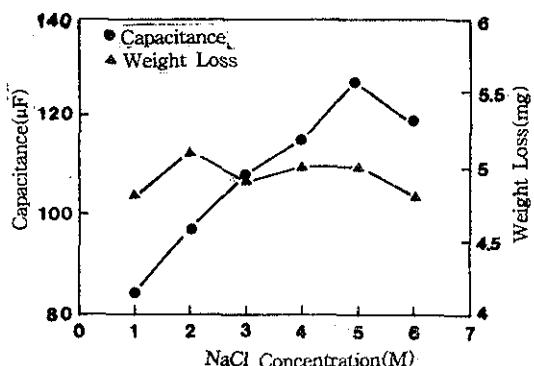


Fig. 2. Capacitance and weight loss for aluminum foils with NaCl concentration at the conditions of  $0.15 \text{ A/cm}^2$ , 150sec and  $90^\circ\text{C}$ .

나타내고 있으며 염산의 경우 정전용량이 감소하는 농도구간에서 무게 감량은 도리어 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

이는 알루미늄 표면의 용해로 전면부식이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. HCl농도가 3M 이상에서는 과도한 표면부식으로 인해 시편이 완전히 용해 하였으나, NaCl에서는 무게 감량이 있음이 농도 변화에 관계없이 거의 일정한 값을 유지하고 있음이 확인되었다. 이것은 NaCl이 중성용액인 관계로 알루미늄의 표면용해를 일으키지 않기 때문인 것으로 생각되며, 일반적으로 알루미늄의 전면부식은 산 및 알칼리에서는 더욱 촉진되는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 그림 3은 가장 높은 정전용량을 나타내는 농도인 HCl 1M과 NaCl 5M에서, 전해액온도  $90^\circ\text{C}$ 와  $0.15\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 150초간 예칭후 형성된 에치피트의 형태로, 두 전해액에서 큰 차이점을 보이고 있지 않지만 HCl에서의 피트가 더욱 선명한 사각형태를 이루고 있다. 피트의 직경은 대략  $1\sim 1.5\mu\text{m}$ 정도이었으며 NaCl이 다소 작은 피트를 형성시키는 것으로 확인되었으나 피트밀도는 비슷하게 나타났다. 그리고 HCl과 NaCl이 제일 높은 정전용량을 보이는 전해액 농도에서 에치피트가 가장 균일하게 분포하고 있으며 사진에서 보는 바와같이 HCl이 NaCl보다는 양호하였다. 따라서 예칭 전해액으로서의 HCl과 NaCl이 비슷한 정전용량 특성을 나타내면서도 각각 다른 예칭 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 즉 무게 감량 특성은 NaCl용액이 양호한 반면 피트의 분포는 HCl의 경우가 균일한 것으로 판명되

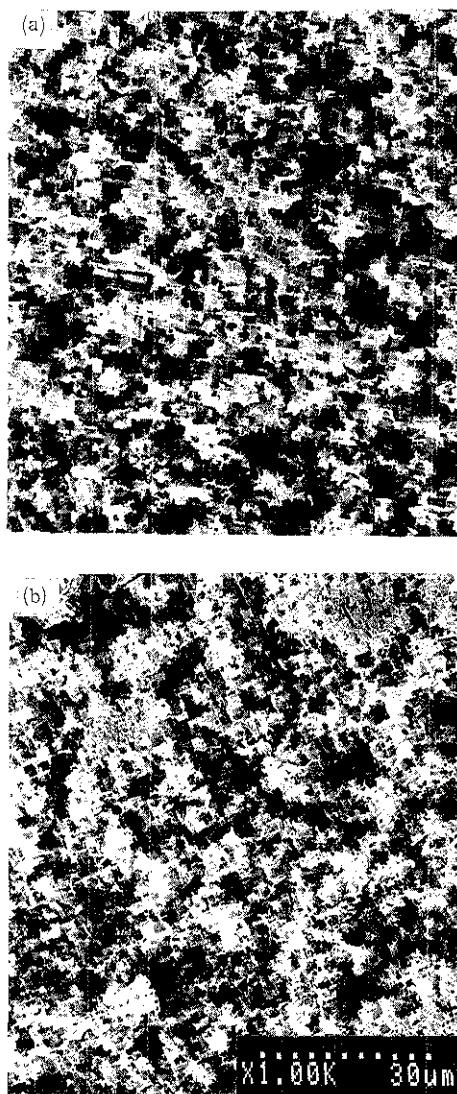


Fig. 3. SEM micrographs of aluminum foils at the conditions of  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 150sec and  $90^\circ\text{C}$  etched in.  
(a) 1M HCl and (b) 5M NaCl.

었다. 그러나 NaCl은 예칭시 알루미늄 수산물과 같은 석출물을 형성하게 되는데,<sup>15)</sup> 이것은 형성된 텐넬피트를 베꿀 열려가 있으며 실용화 측면에서도 예칭장비의 음극에 수산화물이 다량으로 석출하여 장비의 유지 및 보수에 어려움을 주게 될 우려가 있다. 그러므로 각 전해액의 특성을 잘 고려하여 용도에 맞는 적절한 선택이 이루어져야 할 것으로 본다.

### 3. 2. 전류밀도 및 시간의 영향

그림 4는 1M의 HCl 수용액에서 90°C로 전해에 칭시 인가한 전류밀도 및 시간에 따른 정전용량의 변화를 나타내고 있다. 전류밀도와 시간에 비례하여 정전용량이 증가하고 있으며, 모든 전류밀도에서 일정 시간까지 정전용량에 있어서 급격한 증가를 보이다가 그 이후에는 증가현상이 문화됨을 알 수 있다. 그리고 전류밀도  $0.15 \text{ A/cm}^2$ 에서  $0.05 \text{ A/cm}^2$ 로 변화시 가장 큰 폭으로 정전용량의 감소를 볼 수 있는데 이는 낮은 전류밀도로 인해 피트 형성이 어려워서 피트밀도가 낮아지게 되며 또한 형성된 피트 역시 그림 5에서 보는 것처럼 성장을 하지 못하기 때문이다. 전류밀도가  $0.45 \text{ A/cm}^2$ 일 때는 애칭시간 180초에서 용해하였다. 높은 전류밀도에서는 무게 감량의 증가폭이 정전용량의 증가폭보다 오히려 크게 됨을 그림 6에서 알 수 있다. 이는 피트의 형성 및 성장에 의해 표면의 전면부식이 활발하게 일어나기 때문이며 이러한 전면부식은 두께를 감소시켜 알루미늄박의 인장강도를 저하시키므로 전해 콘덴서 조립공정에서 박단 현상을 초래하게 된다. 그림 7은 90°C, 150초간의 애칭에서 전류밀도 변화에 따른 피트 형태이며 높은 전류에서 부분적으로 과도한 용해가 일어남을 보여주고 있다. 따라서 애칭특성 및 사용에너지 축면을 고려하여 적절한 전류밀도를 선택하는 것이 아주 중요하다고 할 수 있다. 그리고 애칭시간의 증가와 함께 모든 전류밀도에서 무

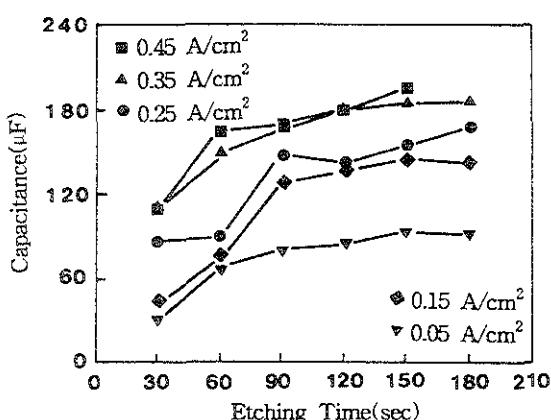


Fig. 4. Variation of capacitance with etching time for aluminum foils etched at 90°C and various current densities.



Fig. 5. Surface morphology of aluminum foils etched at the conditions of  $0.15 \text{ A/cm}^2$ , 150sec and 90°C.

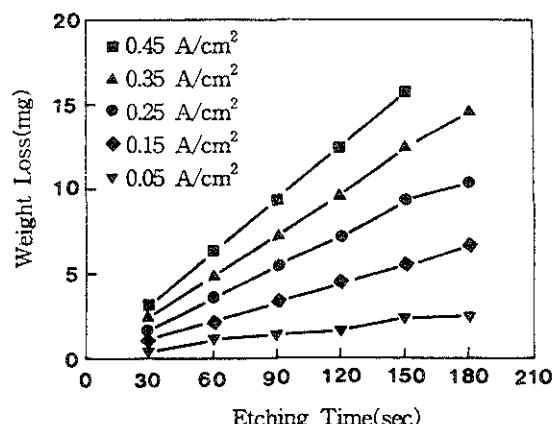


Fig. 6. Variation of weight loss with etching time for aluminum foils etched at 90°C and various current densities.

계감량이 적선적으로 증가하고 있지만 피트의 적경에 있어서는 그림 8에서 알 수 있는 것처럼 큰 차이가 없는 것으로 보아 피트측면의 벽보다는 피트선단에서 주로 용해가 일어난다는 사실을 확인하였다. 이는 Idemoto<sup>[17-19]</sup> 등에 의해 제시된 국부적인 양극용해이론과 잘 일치되고 있다. 피트의 외벽은 부동태 피막으로 피복이 되는 반면 피트의 선단부분에서는 자기 촉매작용 및 가수분해에 의해 더욱 용해가 촉진되게 되는 것이다. 그리고 Alwitt<sup>[5]</sup> 등에 의하면 피트의 성장속도는 특히 전류밀도와 밀접한 관계가 있다고 하였다. 알루미늄

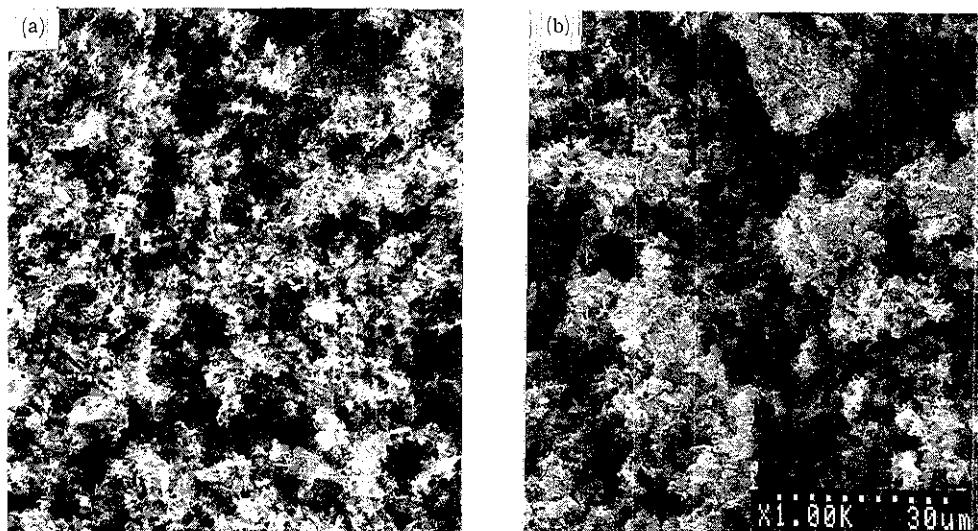


Fig. 7. SEM micrographs of aluminum foils etched in 1M HCl solution, at 90°C and 150sec. (a)  $0.05 \text{ A}/\text{cm}^2$  and (b)  $0.45 \text{ A}/\text{cm}^2$

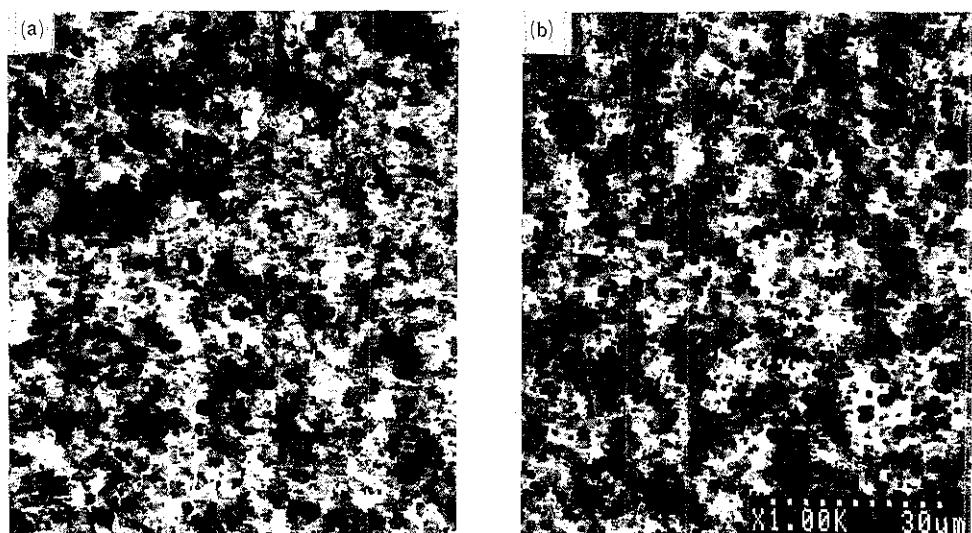


Fig. 8. SEM micrographs of aluminum foils etched in 1M HCl at 90°C and  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ . (a) 30 sec and (b) 150 sec.

박의 직류 애칭에서는 적정 애칭 조건인 경우에 청초기에 거의 모든 피트가 해생성 하게 되며, 그 이후에는 새로운 피트형성보다는 길이 방향으로 피트의 성장을 많이 하게 되어 텐넬형태로 피트가 형성되게 된다. 따라서 전류밀도와 시간 변화에 따른 애칭 특성을 고려하면  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 150초간 애칭하는 조건이 가장 좋은 결과를 준다고 말할

수 있다.

### 3.3 애칭 온도의 영향

그림 9는 1M의 HCl 수용액에서 전류밀도  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 150초간의 전해 애칭시 온도 변화에 따른 정전용량 및 무게 감량을 나타내고 있다. 무게감량에 있어서는 온도증가와 함께 완만한 증가를 하

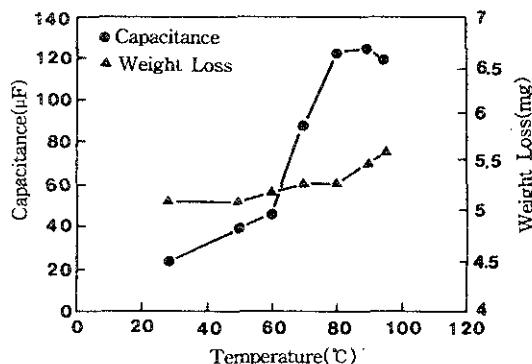


Fig. 9. Variation of capacitance and weight loss with temperature for aluminum foils etched at  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$  and 150 sec.

고 있으나 정전용량의 경우는  $60^\circ\text{C}$ 에서 급격한 증가현상이 일어나게 되어  $90^\circ\text{C}$ 에서 최대값을 보이고 있다. 이것은  $60^\circ\text{C}$ 미만의 온도에서는 일반부식이 일어나서 피트의 형성이 미흡하여 피트밀도가 감소함과 동시에 텐넬형태로의 성장이 어렵기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 어렵게 형성된 피트에서 피트밀도 감소로 인해 단위 피트당 부여되는 전기량이 증가하게 되므로 이것이 피트를 텐넬형태로 성장을 시키기보다는 직경을 증가시키는데 사용되는 것으로 판단된다. 따라서  $60^\circ\text{C}$ 미만의 저온에서는 (100)면에 수직방향으로 진행하는 선택적인 부식이 고온에서처럼 활발하게 일어

나지 않는다는 사실을 알 수 있다. 이는 전류밀도  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ 로 150초간 에칭시의 피트형태인 그림 10에 의해 잘 증명되고 있다. 이 사진을 통해서  $50^\circ\text{C}$ 에서보다  $90^\circ\text{C}$ 에서 피트밀도가 훨씬 높게 나타나고 있으며, 피트직경은  $50^\circ\text{C}$ 에서 약  $6 \mu\text{m}$ 정도의 큰 직경을 보이고 있음이 확인되었다. 저온에서 피트의 형성 및 성장이 잘 일어나지 않는다는 사실은 Hukuoka<sup>20)</sup>의 연구결과와도 일치하고 있다. 그러나 고온에서 알루미늄박 표면에 깊은 시간 동안 에치피트의 핵을 형성시킨 다음에 저온으로 에칭할때는 텐넬형태의 피트가 잘 성장하는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 그러므로 피트의 밀도와 구조를 적절히 조절하는 것이 에칭 특성 중대에 아주 중요한 요소임을 알 수가 있다. 그리고 에칭 온도가  $90^\circ\text{C}$ 를 초과하게 되면 전해 에칭에 의한 텐넬 형태의 피트형성보다는 화학에칭의 영향을 크게 받기 때문에 과도한 표면용해가 일어나게 되어 에칭특성을 저하시키게 된다. 또한 고온이기 때문에 전해액의 비등으로 액손실을 초래하기 때문에 가장 적정온도 조건은  $90^\circ\text{C}$ 라고 할 수 있다.

### 3.4 첨가제의 영향

염산에 각종 첨가제를 혼합한 전해액을 사용하여  $90^\circ\text{C}$ ,  $0.15 \text{ A}/\mu\text{m}^2$ 로 150초간 에칭한 후의 특성을 그림 11에 나타내고 있다. 염산에 황산을 첨가하였을때 가장 높은 정전용량을 보이고 있으며 황

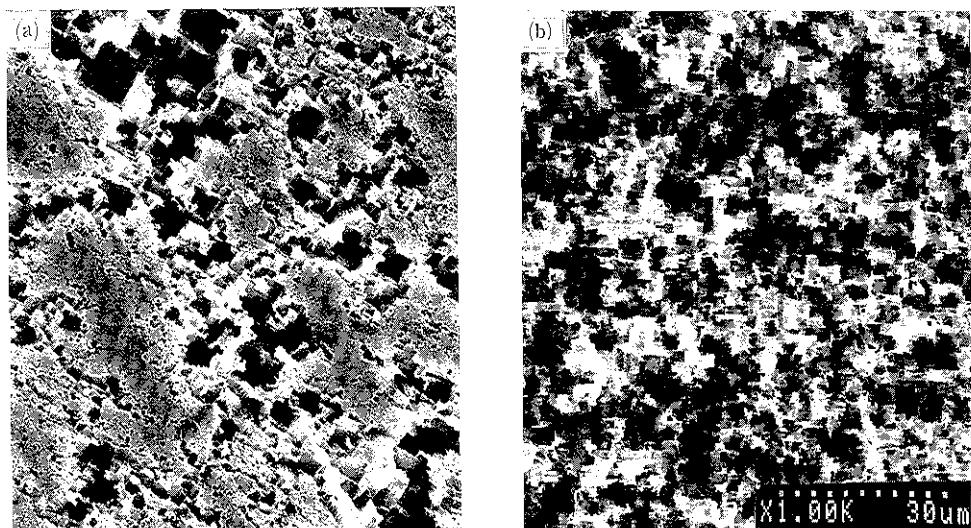


Fig. 10. SEM micrographs of aluminum foils etched in 1M HC at  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$  and 150 sec.  
(a)  $50^\circ\text{C}$  and (b)  $90^\circ\text{C}$ .

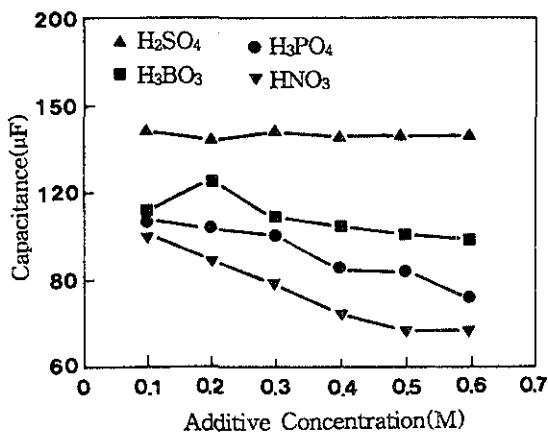


Fig. 11. Variation of capacitance with additive concentration for aluminum foils at the conditions of  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 150sec and  $90^\circ\text{C}$ .

산농도에 관계없이 모든 농도에서 거의 일정한 값을 유지하고 있다. 염산단독의 전해액에 비하여 황산을 첨가시 정전용량이 약  $30 \mu\text{F}$ 정도 증가하였다. 봉산을 첨가하였을 때에는 0.2M에서 최고의 정전용량을 나타낸 후 감소하고 있으며 인산과 질산은 농도 증가와 함께 감소하는 경향을 보이고 있다. 그림 12는 각종 첨가제의 농도에 따른 무게 감량을 보여주고 있다. 인산첨가사는 정전용량이 낮았지만 무게 감량은 아주 적게 나타나고 있다. 황산 역시 0.2M 이하의 농도에서는 낮은 무게 감

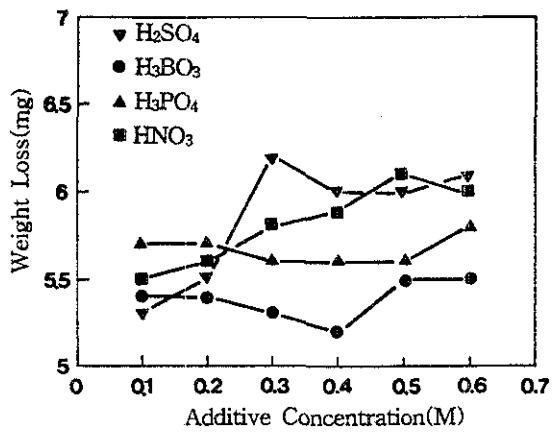


Fig. 12. Variation of weight loss with additive concentration for aluminum foils at the conditions of  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 150sec and  $90^\circ\text{C}$ .

량을 나타내고 있다. 그러므로 염산에 적절한 첨가제의 혼합은 알루미늄 표면에 얇은 산화피막을 형성시켜 피트 이외의 면에서 부식억제재로서의 역할을 하여 예정 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 따라서 염산과 첨가제와의 혼합액은 부식 및 부식억제의 상호보완효과로 예정 특성을 개선 할 수가 있으며 특히 알루미늄박의 인장강도가 증가될 것으로 기대되고 있다. 그러나 질산의 경우는 첨가 농도 증가와 함께 정전용량은 감소하고 무게 감량은 크게 증가하는 것으로 보아 표면에서

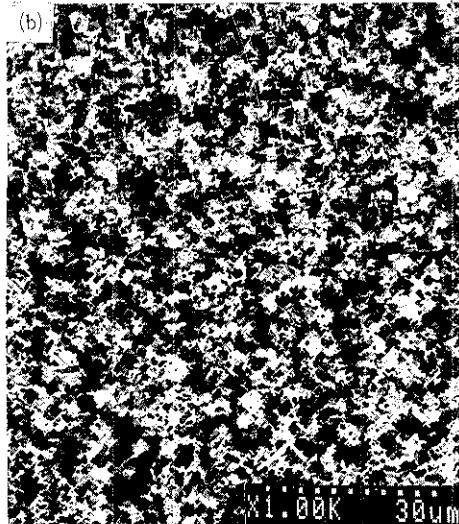
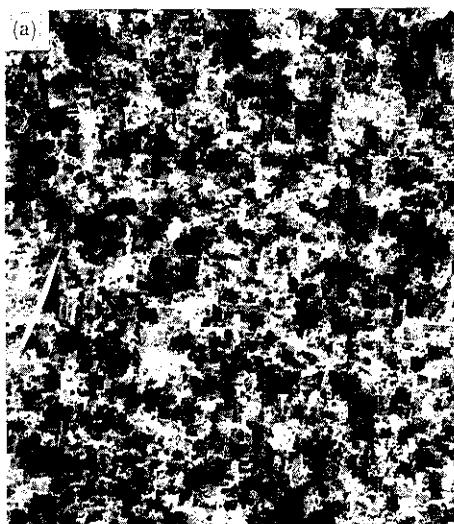


Fig. 13. SEM micrographs of aluminum foils etched in additives of.  
(a)  $0.2\text{M} \text{H}_2\text{SO}_4$  and (b)  $0.2\text{M} \text{H}_3\text{PO}_4$  at  $0.15 \text{ A}/\text{cm}^2$ .

용해가 심하게 일어나는 것으로 생각되며 부식억제제로서의 효과는 기대할 수 없다. 그림 13은 철가재에 따른 황산과 인산의 에치페트 형태이며 인산을 첨가한 경우에 다소 피트크기가 작음을 알 수 있는데 이는 그림 6에서 무게 감량이 작게 나타난 중요한 원인으로 판단된다. 따라서 염산에 황산 0.1M을 첨가하였을 때 낮은 무게 감량으로 높은 정전용량을 얻을 수 있음이 확인되었다.

### 3.5 양극분극곡선

그림 14는 1M의 HCl 전해액에서 온도 변화에 따른 분극곡선을 측정한 결과이다. 모든 온도에서 전류는 자연전극전위로부터 증가하고 있으며 온도가 높을수록 부식전류가 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 일정전위에서 전류가 급증하는 변곡점을 볼 수 있는데 이와 같이 전류가 급증하기 시작하는 피트전위(pitting potential)에서 일반적으로 피트가 형성되게 된다. 높은 온도에서 피트전위가 더욱 낮은 값을 갖게 되는 것으로 보아 온도가 높을수록 부식이 쉽게 일어나게 됨을 알 수 있으며 이는 에칭 실험결과와 잘 일치하고 있다. 그림 15는 90°C의 NaCl 5M용액에서 분극곡선을 보여주고 있으며 HCl과 비교해서 피트전위가 훨씬 낮은 -600mV를 나타내고 있다. 또한 부식전류 역시 상당히 크기 때문에 단순히 부식특성만 고려한다면 HCl 1M용액보다 유리하지만 부식의 특수한 형태인 에칭에서는 여러가지 특성을 종합적으로 평가하여 선택하여야 하므로 단정하기는 어렵다고 생각한다.

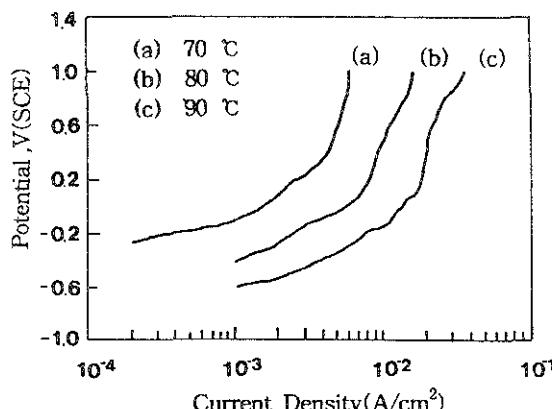


Fig. 14. Anodic polarization curve in 1M HCl for aluminum foils with various temperatures.

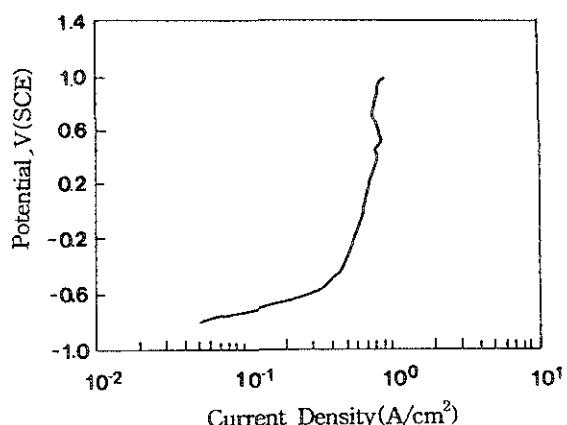


Fig. 15. Anodic polarization curve in 5 M NaCl for aluminum foils at 90°C.

## 5. 결 론

고입방체 접합조직의 알루미늄박을 이용한 적류전해 에칭에서 전해액, 전류밀도, 시간, 온도 및 철가재 변화에 따른 에칭 특성과 피트구조에 관하여 연구한 결과는 다음과 같았다.

1) HCl과 NaCl에 의한 전해 에칭시 각각 1M과 5M에서 가장 큰 정전용량을 나타낸 후 농도 증가와 함께 감소하는 경향을 보였다. 그리고 HCl에서 피트가 더욱 규모하였으며 무게 감량 특성은 NaCl이 우수하였다.

2) 전류밀도 0.15A/cm<sup>2</sup>, 에칭시간 150초에서 가장 양호한 에칭 특성을 얻었으며, 전류밀도가 증가할수록 정전용량의 증가폭보다 무게 감량의 증가폭이 더 크게 나타나고 있는데 이는 전면용해 때문인 것으로 판단된다.

3) 에칭 온도는 90°C가 가장 적당하며 이 온도를 초과하면 심한 표면용해로 정전용량의 감소를 초래하였다. 60°C이하의 낮은 온도에서는 피트밀도가 낮아지는 반면 직경은 증가하였는데 이는 저온에서 특정방향으로의 선택적인 부식이 일어나지 않기 때문이다.

4) 전해 에칭시 철가재 종류에 따른 정전용량 크기는 황산 > 봉산 > 인산 > 질산 순이었으며 황산의 경우가 최고의 정전용량인 148 μF를 나타내었다. 이처럼 철가재에 의한 정전용량의 증대는 부식억제제로 작용하기 때문이다.

## 후 기

이 논문은 RETCAM을 통한 한국과학재단의 재정지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 山口謙四郎：輕金屬, 35(1985) 365
2. K. Arai and T. Suzuki : 輕金屬, 31 (1981) 675
3. E. Makino, K. Takeda, T. Yajima, T. Sato, and E. Suganoma : 金屬表面技術, 39 (1988) 448
4. C. G. Dunn, R. B. Bolon, A. S. Alwan, and A. W. Stirling : J. Electrochem. Soc., 118(1971) 381
5. C. Edeleanu : J. Inst. Metals, 89 (1960~61) 90
6. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck, and R. C. Alkire : J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 13
7. 邊見善三, 承井 武: 日本 金屬學會誌, 31 (1967) 329
8. 유 연철, 이 중선, 노 해용, 최 상규 : 신소재 박막가공 및 결정성장 연구센터 논문집, (1992) 228
9. T. Suzuki, K. Arai, M. Shiga and, Y. Nakamura : Metal. Trans. A, 16A (1985) 27
10. D. H. Rogers and W. T. Roberts : Z. Metallkunde, 65 (1974) 100
11. K. Hebert and R. Alkire : J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2447
12. K. Arai, T. Suzuki, and T. Atusumi : J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1667
13. M. G. Fontana : Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book Co., (1986)
14. 孫雲澤 : 金屬腐蝕學, 南榮文化社 (1981)
15. M. R. Arora : U. S. Patent 4474657 (1984)
16. C. E. Welch : U. S. Patent 3316164 (1967)
17. Y. Idemoto and N. Koura : 金屬表面技術, 37 (1986) 689
18. J. R. Galvele : 金屬表面技術, 123 (1976) 464
19. H. W. Pickering and R. Frankenthal : 金屬表面技術, 119 (1972) 1297
20. K. Fukuoka, N. Oshawa, and Z. Tanabe : The 40th Anniversary of the establishment of the Japan Institute of Light Metals and RASELM, 91 347