

전해 콘덴서용 알루미늄박의 에칭특성에 미치는 황산첨가의 영향

I. 에치터널의 형상 및 정전 용량

김성갑 · 유인종* · 장재명 · 오한준** · 지충수

국민대학교 금속재료공학부

* 국방과학연구소

**한서대학교 재료공학과

Effects of Addition of Sulfuric Acid on the Etching Behavior of Al foil

for Electrolytic Capacitors

I. Shape Parameters of Etch Tunnel and Capacitance

S.K.Kim, I.J.Yoo*, J.M.Jang, H.J.Oh** and C.S.Chi

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

* Agency for Defence Development, Daejon, 305-600

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

(2000년 3월 15일 받음, 2000년 4월 15일 최종수정본 받음)

초록 전해콘덴서용 알루미늄박의 직류 에칭에서 1M 염산용에 부식억제제로 1M 황산을 첨가했을 때의 영향을 조사하기 위하여 에치 피트의 밀도, 에치 터널의 길이와 직경, 정전 용량 등의 변화를 분석하였다. 황산이온은 부식억제제로서 염소이온보다 시료의 표면에서 에치 피트의 밀도를 증가시키며 에치 터널의 직경은 감소하나 길이를 증가시킴으로써 전체적으로 표면적이 커지고 또한 정전 용량 값이 증가하였다. 황산이온을 첨가하였을 경우 전류밀도가 0.9A/cm²보다 낮은 경우에는 정전 용량 값이 작지만 그 이상에서는 정전용량이 현저하게 증가하였다.

Abstract In order to investigate the effects of addition of 1M sulfuric acid to the etching solution of 1M hydrochloric acid on the etching behavior of aluminum foil for electrolytic capacitors, the changes in the density of etch pit, the length and diameter of etch tunnels and the capacitance were analyzed using SEM, TEM, LCR meter etc. Sulfate ion as a corrosion inhibitor was contributed to the increase of the surface area comparing with chloride ion. By adding sulfuric acid the density of etch pit and the length of etched tunnel increased and the diameter of the tunnel decreased, resulting in the increase of capacitance. It was also shown that the capacitance decreased when the current density was below 0.9A/cm², while remarkably increased in the other case.

Key words : etch pit, etch tunnel, anodizing, electrolytic capacitors

1. 서 론

콘덴서(condenser)는 전기를 저장할 수 있는 장치로 저항, 코일과 더불어 회로를 구성하는 3대 핵심 부품으로 사용되며 유전체(dielectric)의 종류에 따라 플라스틱 필름콘덴서, 세라믹콘덴서, 탄탈륨 콘덴서, 알루미늄 전해콘덴서, 마이카콘덴서, 종이콘덴서 등으로 분류 될 수 있으나 그 중에서도 특히 최근의 전자부품의 소형화의 추세에 의해, 높은 정전용량을 지닌 알루미늄 전해콘덴서의 수요가 점차 높아지고 있다. 이는 알루미늄 전해 콘덴서의 경우 얇은 두께와 높은 비 표면적을 갖는 유전체의 제작을 통하여 콘덴서의 체적에 비해 큰 용량을 얻을 수 있기 때문이며, 고효율의 전해콘덴서 만들기 위해서는 단위 면적당 매우 높은 정전용량이 요구¹⁾되기 때문에 이를 위하여 표면적 확대법에 대한 연구가 진행되고 있다.

전해콘덴서 제조공정에서 유전체의 내부표면적을 증가시키기 위한 중요한 부분의 하나는 에칭공정이며 이 과정에서 우선 결정학적방위 $(100) < 100 >$ 을 갖는 고순도의 알루미늄박을 사용하여 높은 농도의 염산이 포함된 용액에서 전기 화학적 에칭방법에 의해 우선 방향으로 침식이 일어나게 되며 이때 침식은 [001] 방향을 따라 미세한 터널구조로 알루미늄박의 중심부까지 성장하는 특징을 가지고 있다.^{1~4)} 이러한 전해 에칭시 가능한 많은 에치 피트와 미세한 에치 터널을 형성시킴으로써 알루미늄 내부 표면적을 확대하고 정전용량을 증가시키는 것이 매우 중요하며 이는 정전용량이 표면적과 밀접하게 비례하는 관계를 지니고 있기 때문이다.^{5~8)}

이때 에칭용액은 부식성이 강한 염산용액을 사용하나 에칭전류밀도와 염산의 농도가 적절치 못할 경우 에치 피트의 명합 또는 에치 터널의 크기 감소로 인해 표면적이 작아지

게 된다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위하여 염산용액에 함께 유기산이나 황산 등의 첨가제를 사용하고 있다.^{2, 9~11)} 이는 황산이온이 염소이온에 비해 부식억제 작용을 하므로 전해에 애치시 표면에 흡착되어 부식속도를 늦추므로 표면 과다용해를 방지하며 또한 0.3M 이상의 황산에서는 파괴전위 (breakdown potential) 가 귀(noble) 방향으로 이동하기 때문에 황산 첨가제는 알루미늄 내부의 표면적을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.^{10, 12, 13)} 그러나 황산을 첨가하였을 때의 애치 피트의 밀도, 애치 터널의 직경과 투과길이 등의 변화와 애칭 전류밀도와의 관계에 대한 연구 보고는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 전기 화학적 애칭시 염산용액에 황산을 첨가한 경우와 염산용액만을 사용했을 경우를 비교하여 애치 터널의 형상 변수에 대하여 미치는 영향과 표면적의 증대에 미치는 황산 첨가효과를 분석하고자 하였다. 애치 터널의 크기 변수들에 대해서는 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하여 조사하였으며 양극산화 후 정전용량의 측정은 LCR 메터로 하였다.

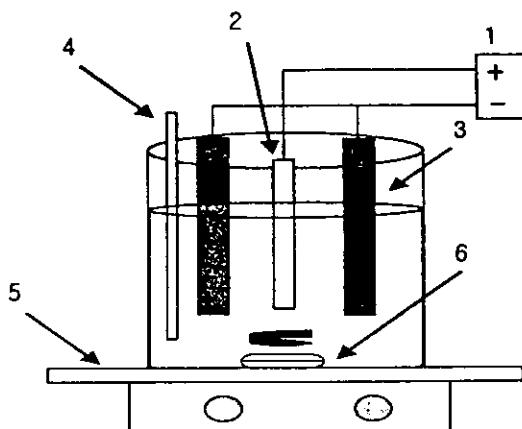
2. 실험 방법

실험에 사용한 알루미늄박은 압연과 소둔을 거쳐 {100} <100> 집합조직을 가졌으며 순도는 99.99%, 두께는 100 μm 인 알루미늄(Tokai Metals Corp. Japan)을 사용하였다. 전해 애칭을 하는 면적 ($20\text{mm} \times 50\text{mm}$)을 제외한 나머지 부분을 실리콘으로 마스킹처리 하였으며 전처리 단계로는 0.5M NaOH로 5분간 알카리 탈지를 통해 자연 산화피막을 제거하였으며 1M 황산용액에 5분간 침지시켜 중화시켰다. 그림 1은 전해에칭에 사용된 전해조로서 셀 안에 설치한 온도계, 자석 교반기와 온도조절기를 이용하여 온도조절과 교반을 하였으며 음극대극으로서 탄소봉 2개를 이용하였으며 극간 거리는 43mm로 하였다. 전해에칭시의 전해조 온도는 $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 을 유지하였으며 power supply를 통해 전류밀도를 0.1~2.0A/ cm^2 범위에서 변화시켰으며 양극 통전량은 25 coulombs/ cm^2 으로 하였다.

양극산화는 균일한 장벽형 산화피막을 얻기 위하여 2차에 걸쳐 실시하였으며 전해액은 0.83M ammonium adipate를 사용하여 $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도를 유지하였다. 부하 전압은 100 V와 140 V로 하였으며 전류밀도는 1차로 10 mA/ cm^2 의 상태로 30분, 2차 1mA/ cm^2 에서 4분으로 하여 정전류를 공급하여 원하는 전압까지 상승시킨 다음 전류가 떨어지는 정전압 방법으로 양극산화 시켰다. 양극산화 후 시료는 중류수로 세척하여 오븐에서 70°C 로 30분간 건조시켰다.

정전용량 측정은 직경 50mm인 원통형 관 모형의 전해조에서 LCR 메터를 이용하여 120Hz에서 측정했고 용액의 온도는 30°C 로 하였다.

애치 터널의 갯수 (N/cm^2)는 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 표면사진을 얻어 측정하였고, 애치 터널의 투과길이와 반지름은 SEM과 TEM(Transmission Electron Microscope)으로 단면조직을 관찰하여 조사하였다.



1. power supply
2. specimen
3. graphite electrode
4. thermometer
5. thermo-regulator and magnetic agitator
6. magnetic stirrer

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for D.C. etching.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 시편을 1M 염산과 1M 염산에 1M 황산을 첨가하여 0.1A/ cm^2 , 2.0A/ cm^2 의 전류밀도에서 13초간 전해에칭 후 형성된 애치피트의 표면 SEM 사진이다. 두 애칭용액에서 그림 2(a)와 (c)가 애치피트의 밀도 차이를 보여주고 있는데 이것은 황산을 첨가하였을 때 단위면적에 대해서 더욱 작은 애치피트로 형성하기 때문이다. 그러나 그림 2(b)와 (d)에서의 전해에칭과 같이 높은 전류밀도에서는 터널 직경이 작아지는 것에 비하여 애치피트의 밀도는 그만큼 증가하지 못하게 되는데 그 이유는 알루미늄의 부식속도가 빨라지므로 표면에서 평탄한 용해가 일어나게 되는 것으로 생각된다.

그림 3은 전해에칭 후 양극산화시킨 시편을 알루미늄만 선택적으로 용해시키고 유전피막만을 얻어서 SEM으로 획단면을 관찰한 것이다. 애치터널의 부식방향이 표면에 수직하게 되는데 이는 실험에 사용한 알루미늄박이 {100} <100> 집합조직을 가졌기 때문이다. 따라서 애치터널이 알루미늄 내부에서 서로 수직하게 <001> 방향으로 성장하는 것이다.¹⁴⁾ 또한 그림 4는 1M 염산용액에 1M 황산을 첨가한 혼합용액에 전해에칭한 후 시편을 절단(sectioning)하여 TEM으로 관찰한 단면사진이다. 이 그림을 통하여 그림 3에서의 SEM에서 얻은 단면사진과 비슷하게 애치터널이 [001]에 수직인 방향인 [010] 방향으로도 형성된 것을 확인할 수 있었다.

알루미늄박의 정전용량에 있어서 애치피트의 밀도, 애치터널의 투과길이 및 직경의 크기 등이 표면적 확대에 기여하는 중요한 변수들로 판단된다. 그림 5는 알루미늄박을 애칭 시켰을 때 표면으로부터 내부로 형성되는 애치터널의 형

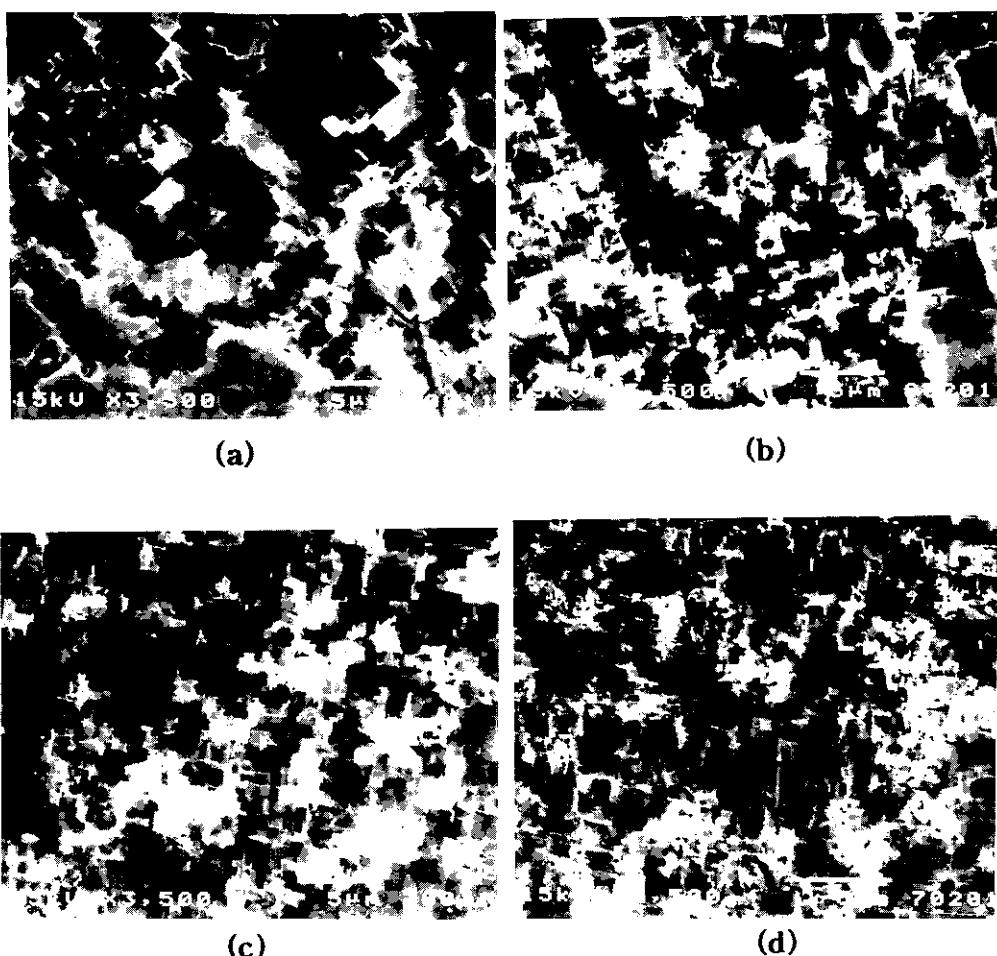


Fig. 2. SEM micrographs showing the etch pit distributions in different types of etching solutions.
 (a) etching current density of $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ in 1M HCl (b) etching current density of $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ in 1M HCl
 (c) etching current density of $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ in $1\text{M HCl} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$, (d) etching current density of $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ in $1\text{M HCl} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

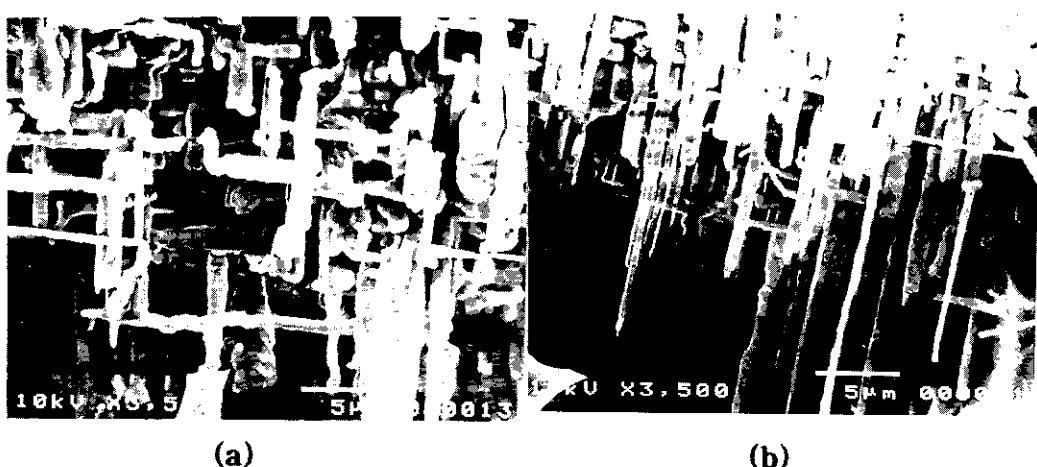


Fig. 3. SEM micrographs of the oxide replicas of aluminum foil etched at $2.0\text{A}/\text{cm}^2$ for 13 sec.
 (a) 1M HCl (b) $1\text{M HCl} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$

상을 모델화한 그림이다. 에치터널이 원기둥으로 연속적 배열되어 있다고 가정할 경우 전체 표면적 S 는 $2\pi N \lambda \rho$ 라는 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 ρ 는 터널 반경, λ 는 에치터널의 투과길이와 N 개의 에치파트의 밀도 ($/\text{cm}^2$)로 표현된다.

다. 그림 5를 통해서 전체 표면적이 증가하기 위해서는 에치터널의 투과길이와 에치파트의 밀도가 가장 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다.

그림 6에는 에칭전류밀도에 따라 표면 에치파트의 밀도

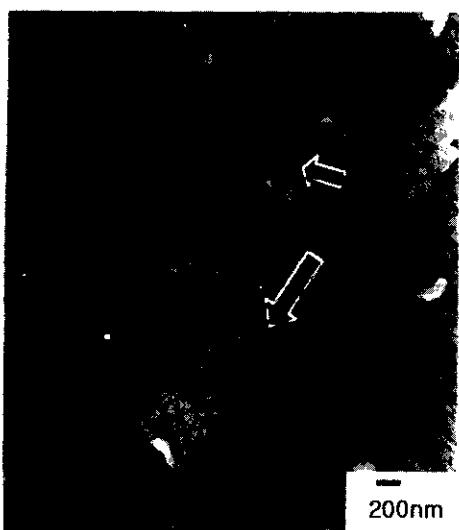


Fig. 4. TEM micrograph of the cross section of aluminum foil etched in 1M HCl + 1M H₂SO₄ solution. → : etch tunnel

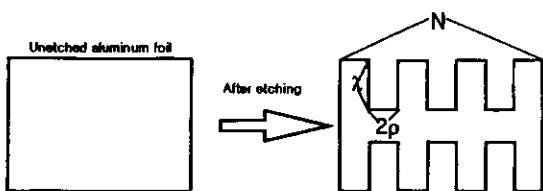


Fig. 5. Schematic diagram of the etched aluminum foil for electrolytic capacitors.

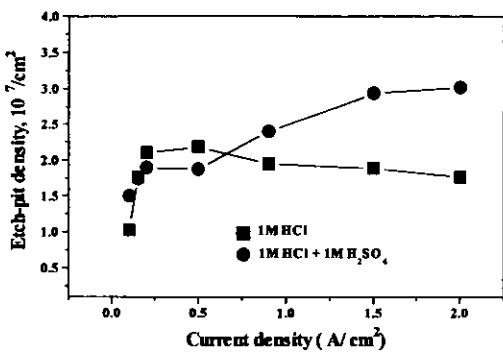


Fig. 6. Effect of etching current density on etched pit density assuming that etch tunnel morphology is uniform.

변화에 대한 결과를 나타내었다. 1M 염산용액에서 에칭하였을 때 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ 까지 뚜렷히 증가한 후 그 이상에서는 별로 변화하지 않고 거의 일정한 현상을 보여주고 있다. 에치피트의 밀도는 황산을 첨가한 혼합용액이 $0.9\text{ A}/\text{cm}^2$ 까지는 단일 염산용액보다 작지만 급격히 증가양상을 보여주고 있고 그 이상의 전류밀도에서는 단일 염산용액보다는 높으며 서서히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 첨가제로 황산을 사용할 경우 전류밀도가 상승할수록 표면에 활발히 피트의 핵생성을 조장하여 에치피트의 밀도가 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 황산을 첨가한 혼합용액과는 달리 단일 염산용액에서는 에칭전류밀도가 증가하면 표면용해가

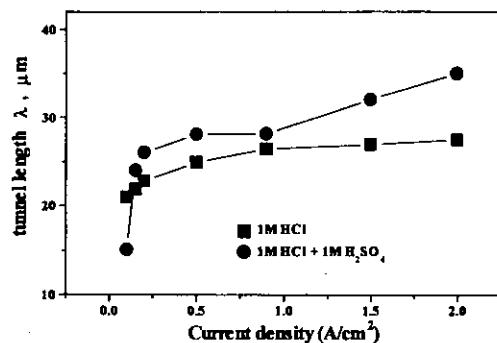


Fig. 7. Effect of etching current density on tunnel length, λ

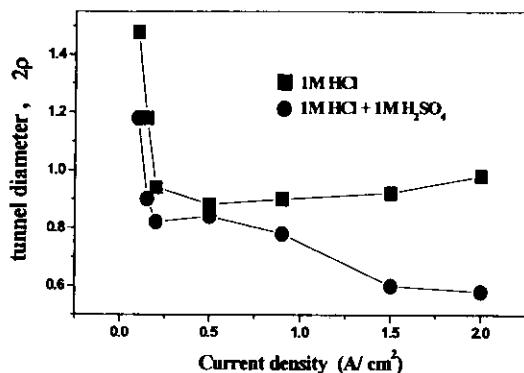


Fig. 8. Effect of etching current density on tunnel diameter, 2ρ

활발해져 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ 이상에는 생성된 피트와 소멸된 피트의 밀도가 일정하게 유지되는 임계점(critical point)을 갖게 되는 것을 발견할 수 있다. 이것은 전류밀도를 증가시켜 전해에 칭한 경우 일수록 에치터널의 직경과 투과길이가 표면적 확대에 기여하지만 Cl⁻이온의 반응이 활발해져 표면과 다용해로 인하여 에치피트가 서로 상쇄되어 표면적을 증가하지 못하는 것으로 판단된다.

전류밀도에 따른 에치터널의 투과길이의 변화를 그림 7에서 제시하였다. 알루미늄박의 양면에 전해에칭이 이루어지기 때문에 가질 수 있는 평균터널 최대길이는 $50\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 단일 1M 염산용액에서는 터널길이의 변화가 완만한 기울기를 가지며 증가하는 것과 달리 황산을 첨가한 경우 $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ 부터는 계속적으로 길이가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 사실들로부터 황산이 포함된 혼합용액에서 전해에칭을 할 경우 에칭 전류밀도가 높아질수록 터널의 투과길이와 에치피트의 밀도가 증가되어 표면적이 증대되는 것을 보여주는 것이다. 한편 혼합용액에서 에칭한 경우 $0.1\text{ A}/\text{cm}^2$ 부터 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ 까지의 범위에서는 에치피트의 밀도와 터널 투과길이는 각각 2배이상 증가하는 것으로 나타나는데 이러한 현상이 어떠한 활성화에너지에 의하여 이루어지는지에 대해서는 차후에 보고할 예정이다.

그림 8은 단일 염산용액과 황산을 첨가한 용액에서 에칭하여 실험적으로 얻은 직경의 변화를 나타내었다. Goad²⁾가 시사한 것처럼 직경이 감소할수록 터널의 투과길이가 증가하는 밀접한 관련이 있다고 하였는데 그림 7과 그림 8을 비교해 보았을 때 투과길이와 직경과의 관계가 유사한 경향

을 보이고 있다. 이러한 현상은 결과적으로 1M 염산에 1M 황산의 혼합용액에서 높은 전류밀도로 전해에칭을 할수록 전체 표면적 확대가 생기게 되는데 이것은 SO_4^{2-} 이온이 부식성이 강한 Cl^- 이온과 표면에서 경쟁적인 흡착으로 인하여 Cl^- 이온의 흡착이 상대적으로 감소하기 때문에 표면용해를 방해하는 것으로 보여진다.

Dunn 등⁹⁾은 전해에칭에 의하여 형성된 에치터널의 형태와 분포 그리고 양극산화 후 측정한 정전용량과의 관계를 수식화 하였다.⁹⁾ 이것은 평면에 수직방향으로 N개의 터널 개수, 투과길이 λ , 피트 생성초기 직경 2ρ 를 가지는 에치터널이 원기둥 형태로 조밀 육각형으로 배열로 성장한다고 가정할 때 정전용량을 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$CV = AN(\lambda - X) \times (\varepsilon/\alpha) [\ln(R/r)]^{-1} \times 10^{-7} \quad (1)$$

$$R/r = \frac{X + \sqrt{(2.56\rho^2 - 0.6X^2)}}{-0.6X\sqrt{(2.56\rho^2 - 0.6X^2)}}$$

여기서 C는 정전용량 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$), V는 양극산화 전압 (V)이다. A는 에치피트의 형상이 원기둥일 경우는 5.55, 정사각기둥일 경우는 7.07이다. ε 는 유전피막의 유전상수 ($\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 8.4/\mu\text{F}/\text{cm}^3$)이며¹⁵⁾ α 는 피막 형성을 (1.34nm/V)로서 전압에 비례하는 값이다. X=R-r로서 표현할 수 있는 유전피막이 형성된 후 R은 유전피막의 두께를 포함하는 외부 반경이며 r은 내부 반경이 된다. 따라서 X는 양극산화 후 유전피막의 두께 ($\alpha \times V$ (anodizing voltage), nm)가 된다. 따라서 단일 염산용액 뿐만 아니라 첨가제로 황산을 사용하여 전해에칭 하였을 경우 조건에 따라 N, λ , ρ 등을 알고 있다면 정전용량을 예측할 수 있다.

본 실험에서는 1M 염산에서 2.0A/cm²으로 에칭하였을 경우 크기변수들인 N, λ , ρ 들은 각각 $1.77 \times 10^7/\text{cm}^2$, $27.50/\mu\text{m}$, $0.92/\mu\text{m}$ 였으며 1M 염산에 1M 황산을 첨가한 혼합용액에서는 N, λ , ρ 가 $3.02 \times 10^7/\text{cm}^2$, $35.00/\mu\text{m}$, $0.50/\mu\text{m}$ 이었다. 그림 2에서 표면사진을 관찰하면 피트가 사각형 형태로 되어있는 것을 볼 수 있는데 에치터널이 정사각기둥 (square column)으로 성장하는 것으로도 생각할 수 있다. 따라서 식(1)을 에치터널이 사각기둥과 원기둥 (cylindrical column)으로 성장한다는 가정하여 변수들을 대입하여 이론적인 CV와 실험으로부터 얻은 CV를 비교한 결과 식(1)로부터 양극산화 전압을 100V로 했을 때 1M 염산에서는 원기둥으로 가정한 경우는 $134.50\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 정사각기둥인 경우 $170.82\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이었고 측정값은 $95.70\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로서 원기둥 경우의 값과 가까웠다. 또한 1M 염산에 1M 황산의 혼합용액에서는 원기둥일 경우 $136.71\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 정사각기둥의 경우 $173.62\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이며 측정값은 $116.20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 1M 염산의 경우와 같이 원기둥이라 가정하였을 때의 값과 가까웠다. 실험값이 사각기둥과는 큰 차이를 보이지만 원기둥과는 가까운 값을 얻을 수 있는데 에치피트의 단면이 사각형으로 이루어졌으나 사각형의 가로와 세로의 비가 일정하지 않으며 또한 터널이 내부에서 성장할 경우 원기둥 형태로 성장할 수 있다고 사료된다.

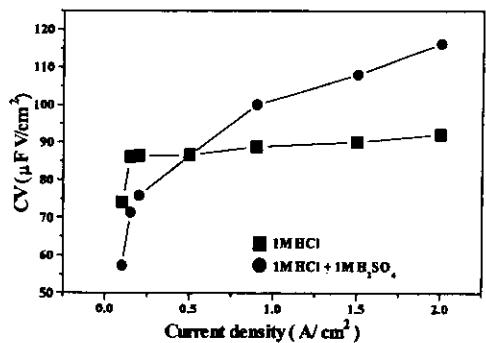


Fig. 9. CV values according to the change of current density when etched in 1M HCl with and without 1M H_2SO_4 , at the anodizing voltage of 100 V.

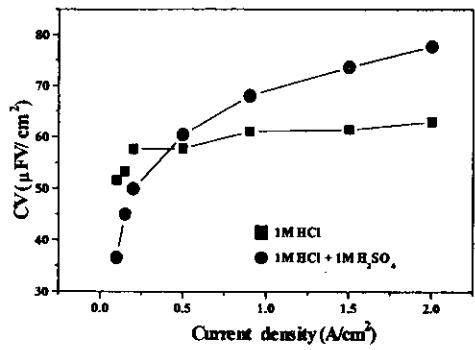


Fig. 10. CV values according to the change of current density when etched in 1M HCl with and without 1M H_2SO_4 , at the anodizing voltage of 140 V.

그림 9는 양극산화 전압을 100V로 하여 유전피막을 형성시켰을 때 에칭전류밀도에 따른 정전용량의 변화를 나타내고 있다. 에칭용액으로 1M 염산용액과 1M 염산+1M 황산의 혼합용액을 사용하였을 경우 황산 첨가제가 정전용량에 미치는 영향을 나타내는 것이다. 1M HCl 용액은 1M HCl+1M H_2SO_4 혼합용액보다 저전류 밀도에서 정전용량이 높지만 0.5/cm² 이상에서는 혼합용액이 더 높아지는 거동을 보여주고 있다. 이것은 황산이온이 부식억제력을 가지고 있어¹⁶⁾ 에치피트의 용해를 억제하기 때문인데 그 결과 0.5A/cm² 이상에서는 황산이온이 피트의 크기의 감소를 억제 할 뿐더러 표면의 용해를 방해하면서 알루미늄 내부 표면적의 향상으로 많은 수의 터널이 형성되기 때문이다. 또한 에치피트의 밀도변화와 비슷하게 1M 염산을 전해액으로 사용할 경우 에칭 전류밀도가 0.2A/cm² 이상에서는 정전용량 값이 일정한 것을 알 수 있다. 이것은 정전용량이 표면적과 밀접한 관계가 있다는 것을 보여주고 있다.

그림 10은 전해에칭 하여 시편을 140V에서 양극산화 후 측정한 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림 9와 에칭실험을 동일조건에서 했으며 전류밀도에 따른 정전용량의 거동이 비슷하게 보인다. 그러나 그림 9의 정전용량의 값에 비해 작는데 왜냐하면 정전용량 $C = \epsilon\varepsilon_0 A/d$ 와 같은 식으로 표현할 수 있기 때문이다.¹⁷⁾ 여기서 d는 유전피막의 두께로서 정전용량과는 반비례하는 관계를 가져 피막의 두께가 증

가할수록 정전용량이 감소하는 것을 알 수 있으며 본보 II 편의 임피던스 분석에서도 확인할 수 있었다.

4. 결 론

우선방위를 갖는 전해콘덴서용 고순도 알루미늄박을 염산용액에 황산을 첨가하여 전해 에칭했을 때 형성되는 에치 터널의 형상변수와 정전용량과의 관계를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 에칭전류밀도가 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ 의 경우 첨가제에 의한 표면적 중대효과는 나타나지 않았으며 에칭전류밀도가 높아질수록 효과가 크게 나타났다.

2) 1M 염산에 황산을 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우에 비하여 에칭 전류밀도가 증가할수록 에치 퍼트의 밀도는 증가하며 터널 직경과 투과 길이는 각각 감소하고 길어지는 경향을 나타냈다.

3) 정전용량의 변화는 에치 퍼트의 모양과 밀도에 의해 직접적인 상관 관계를 나타내었다.

4) 1M 염산용액에서는 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 이상의 전류밀도에서 정전용량이 일정해지는 임계점(critical point)이 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. M Alabella, A. Hornillos, and J. M. Snaz, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1950 (1978).
2. D. Good, *ibid*, **144**, 1965 (1997).
3. E. Makino, T. Shibata, M. Ikeda, and E. Saganuma, *表面技術*, **49**, 446 (1998).
4. N. Osawa and K. Fukuoka, *ibid*, **50**, 643 (1999).
5. N. Osawa, K. Fukuoka, and Z. Tanabe, *住友輕金屬枝報*, **35**, 90 (1994).
6. E. Makino, K. Takeda, T. Yajima, T. Sato, and E. Saganuma, *金屬表面技術*, **39**, 446 (1988).
7. T. Matsuzaki and T. Yamazaki, *Fujitsu Scientific and Technical Journal*, **6**, 45 (1980).
8. J.H. Jeong, C.H. Choi, and D.N. Lee, *J. Mat. Sci.*, **31**, 5811 (1996).
9. C.G. Dunn, R.B. Bolon, A.S. Alwan, and A. W. Stirling, *ibid*, **118**, 381 (1971).
10. J. Flis, and L. Kowalczyk, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 501 (1995).
11. K. Hebert and R. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2447 (1988).
12. N.A. Hampson, N. Jackson and B.N. Stirrup, *Surf. Technol.*, **5**, 277 (1977).
13. A. Hibio, M. Tamaki, Y. Watanabe, and T. Oki, *輕金屬*, **42**, 440 (1992).
14. 최창희, 오규환, 이동녕, 정재환, *대한금속학회*, **32**, 378 (1994).
15. R.S. Alwitt, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1891 (1987).
16. I. L. Rosenfeld, *Corr*, **37**, 371 (1981).
17. H. Igarashi, S. Shimizu, and Y. Kudo, *IEEE Trans., Components, Hybrids and Manufacturing Technology*, **6**, 363 (1983).