

양극산화법에 의한 나노와이어 제조 I. 알루미나 나노 템플레이트의 특성

조수행 · 오한준* · 박치선** · 장재명 · 지충수†

국민대학교 금속재료공학부

*한서대학교 재료공학과

**한서대학교 전자공학과

Preparation of Nano Wire by Anodic Oxidation

I. Characteristics of Alumina Nano-Template by Anodic Oxidation

S.H.Cho, H.J.Oh*, C.S.Park**, J.M.Chang, and C.S.Chi †

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

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

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

(2001년 12월 18일 받음, 2002년 1월 31일 최종수정본 받음)

Abstract Anodic alumina layer can be used as templates for preparation of nano-structured materials, because porous oxide layer on aluminum shows a uniform pore size and a high pore density. In order to find out possibility for template material to prepare nano wire, the effects of the anodic applied potential, anodic time and the temperature of electrolyte on pore diameter of anodic alumina layer were studied using SEM and AFM. The pore diameter of anodic alumina layer increased with applied anodic potential and electrolytic temperature. Especially, the pore diameter of anodic oxide layers formed in chromic acid can be well replicated by widening process in H_3PO_4 solution.

Key words: Anodizing, Porous film, Anodic alumina template, Widening process

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 재료의 물리화학적 특성에 대한 기술적 수준이 향상됨에 따라 전자학, 광학, 자기학¹⁾, 재료과학, 생체학²⁾ 등의 다양한 학문분야에서 나노단위(nanometer scale)의 재료에 대한 관심이 고조되고 있으며 신기술과 신소재 등의 개발가능성을 위해 재료 물성에 대한 연구가 점차 Bulk 단위에서 나노단위(nano scale)로 변화되고 있는 실정이다. 이를 위한 한가지 방법으로 template를 이용하는 방법이 있으며 이 방법을 이용하기 위해서는 template 재료내의 미세기공의 크기를 제어할 수 있어야 다양한 크기의 나노구조 재료를 제조할 수 있다. 본 연구에서는 공업적으로 많이 사용되고 알루미늄재료를 양극산화 시킨 후 산화막내에 존재하는 기공의 크기를 제어하여 나노재료를 제조하기 위한 template 재료로서의 가능성에 대하여 조사했다. 일반적으로 알루미늄을 양극산화시키면 유전특성(dielectric properties)을 지닌 원통형 육각주 모형의 기공성 산화피막(porous-type oxide film)이 생성되며 이러한 기공성 피막은 자기기록매체^{3,4)}, 촉매⁵⁾, 분리필터⁶⁾ 전극⁷⁾ 등의 제조에 이용되고 있다. 이러한 산화피막은 높은 내식성과 내마모성^{8,9)}뿐 아니라, 매우 규칙적인 기공 크기와 높

은 기공 밀도를 지니기 때문에 template재료로서의 이용 가능성이 매우 기대되는 재료이다. 이러한 산화피막의 모형¹⁰⁾은 Fig. 1에 나타냈으며, 산화피막은 소지금속인 알루미늄을 용해시켜 분리시킬 경우 수십 나노 크기의 나노선¹¹⁾을 제조할 수 있는 template로 사용할 수 있으며 이러한 알루미늄 template는 경제적인 측면과 간편한 제조방법 외에도 기공성 산화피막의 특징에 따라 기공의 크기 및 두께를 다양하게 변화시킬 수 있다는 장점이 있다. 따라서 본 연구는 이러한 양극산화에 의해 제조된 나노 기공성막(nanoporous film)이 다양한 크기의 나노선재를 만들 수 있는 template 재료로서의 이용 가능성에 대하여 인가 전압 및 양극산화 시간, 전해질의 온도 등의 변수를 주어 조사하였으며, 이때 생성된 기공성 막의 기공크기의 제어를 위해서 widening 기법을 이용하였다.

2. 실험 방법

2.1. 양극산화

본 연구에서는 두께가 0.3mm, 크기 10cm²인 판상 형태의 순수 알루미늄을 시편으로 사용하였으며 시편의 예비처리를 위해 0.5M NaOH 수용액에서 3분간 탈지한 후 탈 이온수(deionized water)로 세척과정을 거쳐 30% HNO₃에서

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

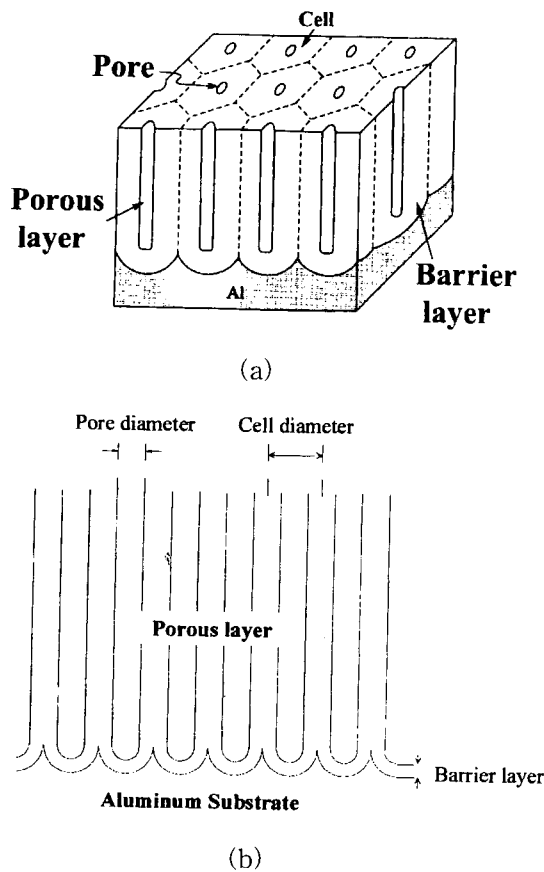


Fig. 1. Schematic diagram of the porous-type oxide film. (a) Cylindrical cell model of the porous-type oxide layer on aluminum. (b) Cross sectional structure of the porous anodic oxide layer on aluminum.

3분간 중화처리를 실시했으며 perchloric acid와 ethyl alcohol을 혼합한 용액에서 표면의 조도 향상을 위해 전해연마 (electro-polishing)를 실시하였다. 전해연마 후 탈이온수로 시편 표면에 잔류 용액이 없도록 세척했다. 양극산화는 1.5M H₂SO₄, 0.5M H₂C₂O₄ 그리고 0.5M CrO₃ 용액의 3종류 전해액에 대해서 변화를 조사하였으며, Fig. 2와 같이 초기에 25mA/cm²의 정전류를 유지시키면서 15-30V 범위로 원하는 전압까지 상승시킨 다음 정전압 조건으로 산화피막을 형성시켰으며, 양극산화된 시편은 탈이온수로 세척 후 건조시켰다.

2.2. Widening 과정

양극산화 피막내 기공의 크기를 조절하기 위한 widening 과정은 20℃의 1.5M H₂SO₄의 전해액에서 10V의 인가전압에서 25분간 양극산화에 의해 생성된 피막, 20℃의 0.5M H₂C₂O₄의 전해액에서 15V의 인가전압으로 25분간 양극산화된 피막, 그리고 20℃의 0.5M CrO₃의 전해액에서 15V의 인가전압에서 25분간 양극산화된 피막에 대해 실시했다. Widening과정시 양극산화된 피막들은 30℃의 0.3M H₃PO₄ 전해조에서 10-30분간에 걸쳐 기공의 용해로 인한 기공크기의 변화를 조사했다. 또한 산화피막내의 기공의 형상은 FE-SEM, AFM으로 관찰하였다.

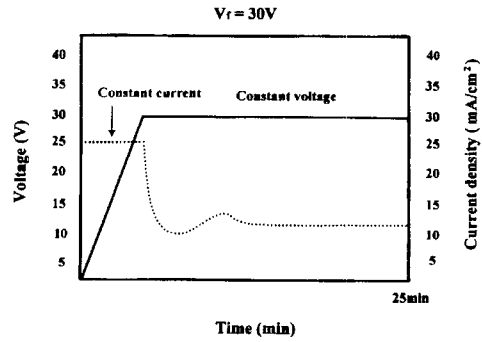


Fig. 2. Voltage and current curves depending on anodizing time in 1.5M sulfuric acid at 30℃.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극산화법에 의한 기공성 산화피막 형성

적절한 크기의 nanowire를 제조하기 위해서는 우선적으로 양극산화된 template막의 기공크기를 조절할 필요가 있으며, 이를 위하여 여러 조건에서 양극산화를 실시하고 생성된 알루미늄 피막내의 기공크기의 변화에 대해 조사한 결과를 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다.

Fig. 3은 1.5M 황산용액에서 인가전압과 전해액의 온도를 변화시켜 25분간 양극 산화시킨후 시편표면에서 생성된 기공의 변화를 관찰한 결과이며 그림 (a), (b), (c)는 양극 인가전압을 10V로 일정하게 유지하고 사용된 전해액의 온도가 20℃, 25℃, 30℃일 경우에 형성된 산화피막의 변화를 나타내었다. 또한

Fig. 3 (d), (e), (f)는 15V의 인가전압을, Fig. 3 (g), (h), (i)는 20V의 인가전압을 부하할 경우 전해액의 온도변화에 따른 산화피막내의 미세기공의 변화를 나타냈다. 본 실험에서는 양극산화 조건이 기공에 미치는 차이만을 관찰하기 위하여 단지 표면에서의 기공크기 변화만을 고려하였다. 먼저 초기 황산 전해액의 온도가 20℃에서 10V에서 25분간 양극 산화된 피막의 표면 기공(이하 기공)크기는 8.3nm이며, 동일 전해액 온도에서 인가전압이 올라갈수록 기공의 크기가 증가되는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 동일 전압에서도 전해조 온도가 증가할수록 기공의 크기가 점점 커지는 것을 관찰할 수가 있는데, 전압 및 온도가 상승할수록 전원에서 공급되는 전하와 산성 용액에서의 산화 및 용해 작용이 활발해지기 때문에 초기 pore 형성 개시점의 크기가 증대되는 것으로 사료된다.

Fig. 4의 경우는 0.5M 옥살산 전해조에서 20-30V의 인가전압으로 20-30℃의 전해조 온도 범위로 기공성 산화피막을 형성시켜 관찰한 사진이며, (a), (b), (c)는 20V의 인가전압에서 전해조의 온도를 20℃, 25℃, 30℃의 범위로 하였으며, (d), (e), (f)와 (g), (h), (i)는 각각 25V, 30V의 인가전압으로 동일한 전해조 온도에서 양극산화를 실시한 후 관찰한 사진이며, Fig. 5는 0.5M 크롬산 전해조에서 형성시킨 기공성 산화피막의 사진으로서 양극산화 조건 및 전해조 온도는 옥살산의 경우와 같으며 0.5M 옥살산과 크롬

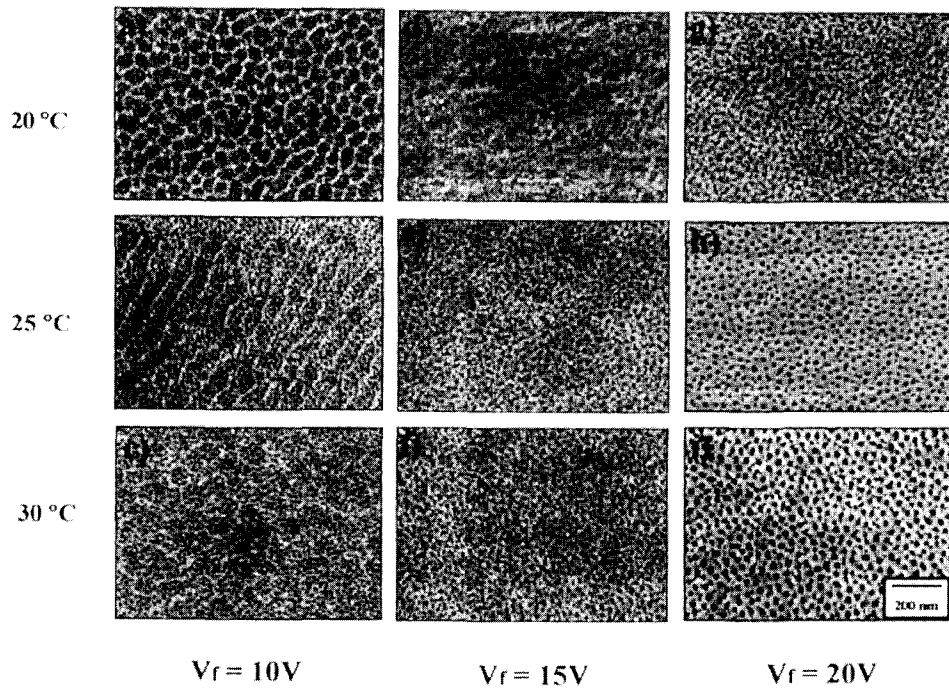


Fig. 3. SEM images of anodic film formed in 1.5M sulfuric acid at 20–30°C under constant voltage of 10V (a)(b)(c), 15V (d)(e)(f) and 20V (g)(h)(i) for 25 min.

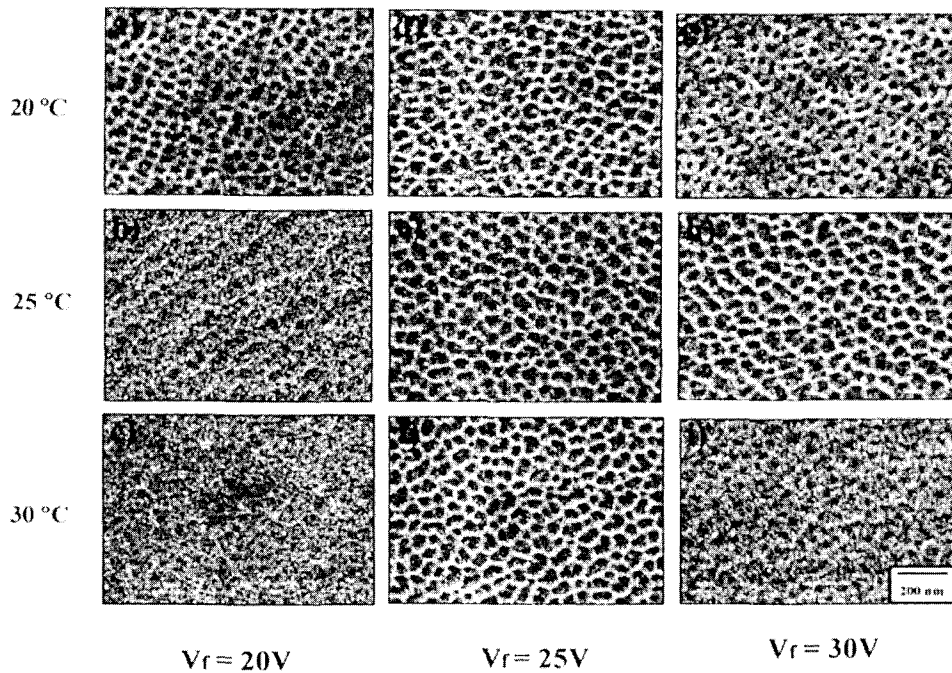


Fig. 4. SEM images of anodic film formed in 0.5M oxalic acid at 20–30°C under constant voltage of 20V (a)(b)(c), 25V (d)(e)(f) and 30V (g)(h)(i) for 25 min.

산에서 양극 산화된 경우도 황산에서의 경우와 마찬가지로 전압과 전해액 온도의 증가와 더불어 기공의 크기가 증가하는 것을 보여주고 있다. 또한 셀 (cell) 의 크기는 pore 직경과 기공벽 (pore wall) 의 두께에 좌우되는데, 기공벽의 두께는 장벽층 (barrier layer) 두께의 약 두 배가되며¹²⁾ 인가

전압과 온도가 증가할 수록 장벽층과 기공벽이 증가된다는 것을 알 수 있다. 따라서 양극산화시 인가전압과 전해질의 종류와 온도 등의 여러 변수를 조절함으로써 피막내의 기공 크기와 셀의 크기는 일정 부분 제어할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 원하는 기공직경을 얻기 위해 전해조를 바꾸

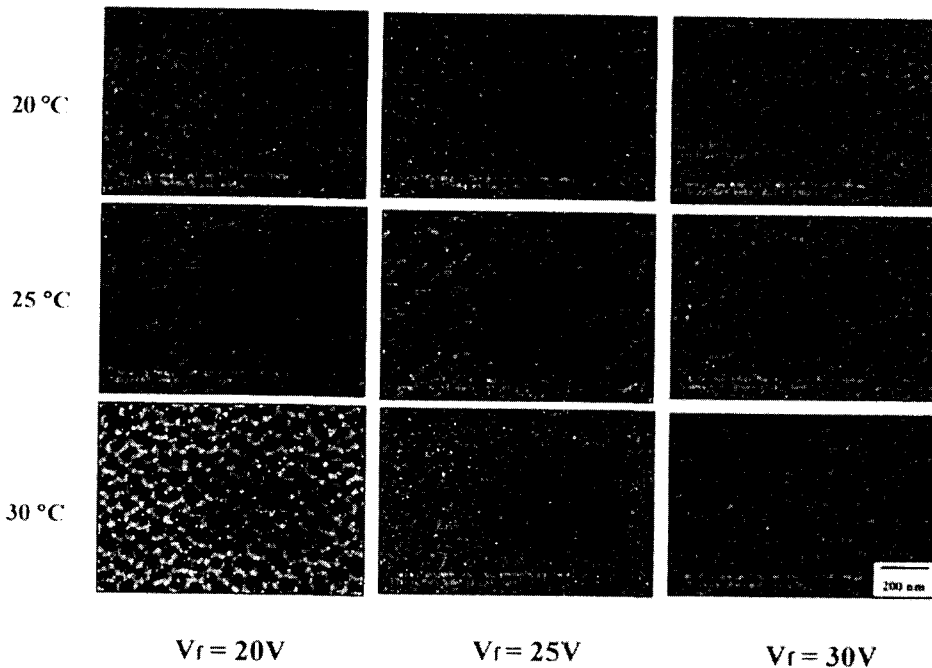


Fig. 5. SEM images of anodic film formed in 0.5M Chromic acid at 20–30°C under constant voltage of 20V (a)(b)(c), 25V (d)(e)(f) and 30V (g)(h)(i) for 25 min.

거나 양극산화 변수를 달리 주어야 하는데, 매번 교체해야 하는 번거로움과 개연성의 결여 문제가 있기 때문에 좋은 방법은 아니다. 따라서 이런 문제를 해결하기 위하여 산화 피막에서 널리 사용되는 widening 기법¹³⁾을 사용하여 기공의 변화를 조사했다.

3.2. 산화피막내의 기공밀도

알루미늄 양극산화 피막이 template 재료로 사용되기 위해서는 기공의 크기뿐만 아니라, 균일하게 기공이 형성되어 높은 기공밀도를 유지하는 것도 매우 중요하다고 할 수 있다. 일반적으로 나노 기공의 밀도^{13,14)}는 식(1)로 알려져 있다.

$$\rho_{\text{pore}} = \frac{\alpha}{(D_{\text{pore}} + \beta V)^2} \quad (1)$$

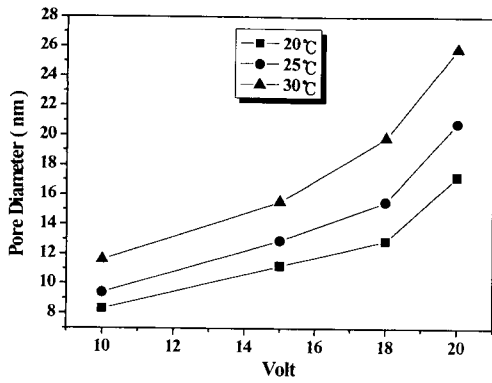
식(1)에서 ρ_{pore} 는 pores/ \AA^2 단위로서 나노기공의 밀도를 나타내며, α 는 1.15의 상수, D_{pore} 는 \AA 단위로 기공의 크기를 나타낸다. β 는 양극산화시 사용된 산성 전해액의 종류와 전해액 온도에 의존하는 상수이며, 통상적으로 16 $\text{\AA}/\text{V}$ 으로 나타내며, V 는 양극산화 인가 전압¹³⁾이다. 나노기공의 직경은 연구보고에 의하면 양극산화 전압의 영향은 적기 때문에 산의 종류와 전해액 온도, 그리고 pH가 중요한 변수라고 알려져 있으나¹⁴⁾, 본 실험에서 3 종류의 전해질로 양극산화 하였을 경우 Fig. 6의 기공크기의 변화를 통해 알 수 있듯이 전해액 온도 뿐 아니라 양극산화 인가전압도 기공의 크기에 커다란 영향을 미치고 있으며 기공의 직경을 제어할 수 있는 중요한 변수이다.

각각의 전해액에서 형성된 기공의 밀도는 평균 10^{11} – 10^{12}

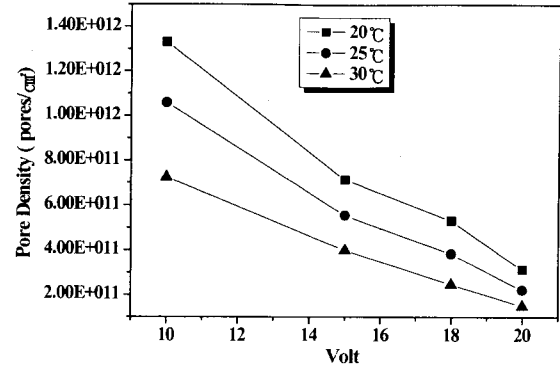
pores/ cm^2 이었으며 Fig. 7에 각각의 전해질에서 양극산화 조건 및 온도에 따른 기공밀도를 표면에서 측정하여 나타내었다. 식(1)의 이론적인 측정값과 본 실험에서 측정된 값을 비교해본 결과 양극산화 전압과 전해액 온도가 증가될수록 기공밀도 감소가 거의 일치됨을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 기공의 직경과 밀도는 위와 같은 관계를 나타내나, 기공의 밀도는 균일하게 형성된 기공크기와 분포에 의해 좌우되므로 기공의 직경이 작다고 해서 이에 따르는 밀도가 항상 증대되는 것은 아니므로 높은 기공밀도를 이루기 위해 기공을 얼마나 균일하게 분포시키느냐가 중요하다고 할 수 있다. 각각의 전해액에서 가장 높게 나타난 이론적 밀도 수치로 황산은 1.33×10^{12} pores/ cm^2 , 옥살산 11.30×10^{11} pores/ cm^2 , 크롬산은 10.04×10^{11} pores/ cm^2 으로 나타났다.

3.3. 양극산화에 의한 표면의 상태변화

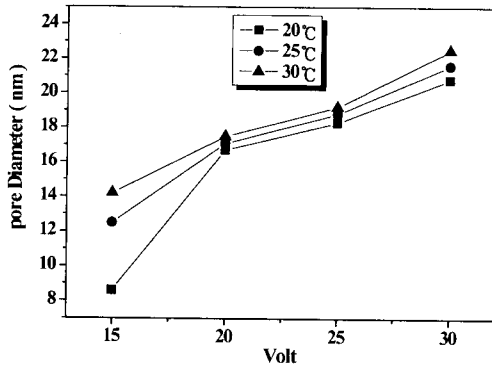
양극산화에 의해 형성되는 산화피막의 두께는 전해액의 종류에 의해 차이가 나타나며, 또한 양극산화 시간에 따라 피막이 성장하게 된다. Fig. 8은 각각의 전해액에서 양극산화 시간에 따라 성장되는 기공성 산화피막의 두께를 비교한 것이다. 이때 양극산화 조건은 황산용액의 경우 20°C의 1.5M 전해액을 사용하여 10V의 인가전압에서 시간에 따른 피막두께의 성장을 나타냈으며 옥살산의 경우는 20°C의 0.5M의 농도를 이용하여 15V의 전압을 부하 하였으며, 크롬산의 경우도 20°C의 0.5M의 농도를 이용하여 15V의 전압을 부하하였다. 황산 전해액에서 25분간 양극 산화된 기공성 산화피막의 평균 두께는 6.17 μm 으로 나타났으며 300분의 경우는 15 μm , 500분간 양극산화했을 때는 20.5 μm 로 나타났다. 옥살산 전해액에서 양극산화 되었을 경우 각



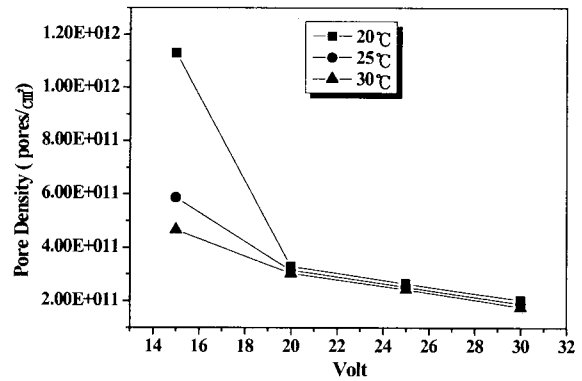
(a)



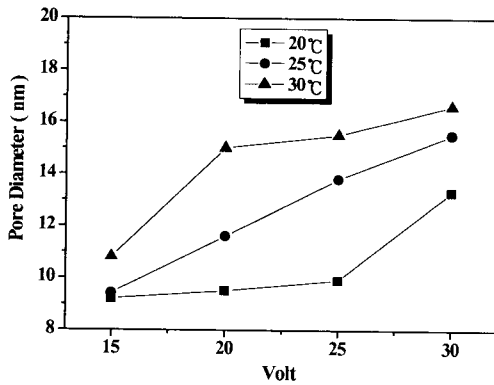
(a)



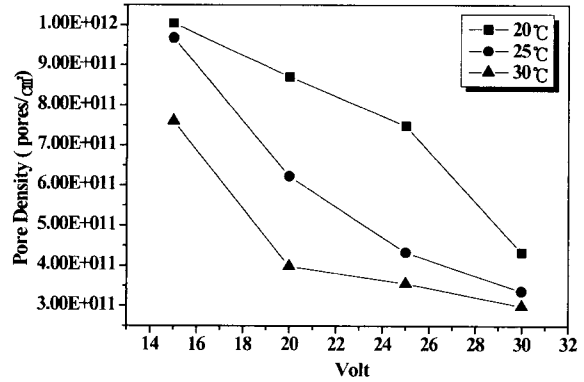
(b)



(b)



(c)



(c)

Fig. 6. The effects of applied potential and electrolytic temperature on variation of surface pore diameter at anodic oxide layer formed in (a) 1.5M sulfuric acid, (b) 0.5M oxalic acid and (c) 0.5M chromic acid.

각 6.8, 18.4, 19.6 μm 로 측정됐고 크롬산 전해액의 경우는 각각 1.08, 2.4, 22.2 μm 로 나타났다. 황산과 옥살산의 전해액의 경우 양극산화 시간의 경과에 따라 산화피막의 두께증가율은 시간에 비례하여 나타나나 성장률은 일정하지 않고 조금씩 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 크롬산에서 양극산화되는 경우 초기 피막 생성률이 높지 않기 때문에 약 20 μm 두께까지 성장할 동안 피막 생성률은 일정하게 나타나므로 피막두께의 조절이 비교적 용이한 것으로 사료된다. 일반적으로 기공성 산화피막의 두께 성장은 일정시간 이상

Fig. 7. The effects of applied potential and electrolytic temperature on variation of pore density at anodic oxide layer formed in (a) 1.5M sulfuric acid, (b) 0.5M oxalic acid and (c) 0.5M chromic acid.

의 범위에서는 한계가 나타난다고 보고¹⁰⁾되고 있으며, 이 한계는 기공성 산화피막의 기공의 직경이 증가하여 pore wall이 피막표면에서 pore wall의 모양이 원뿔꼴이 되었을 경우이며, 이때까지 성장할수 있는 두께는 최고 120 μm 정도로 보고되고 있다.¹⁰⁾

또한 Fig. 9는 황산과 크롬산 전해액에서 기공성 산화피막을 형성한 후 AFM으로 측정된 결과이다. 황산 전해액에서 10V, 20 $^{\circ}\text{C}$ (a), 18V, 30 $^{\circ}\text{C}$ (b)의 조건으로 피막 형성 후 측정결과 Rms가 각각 133 \AA , 457 \AA 으로 나타났다. 크

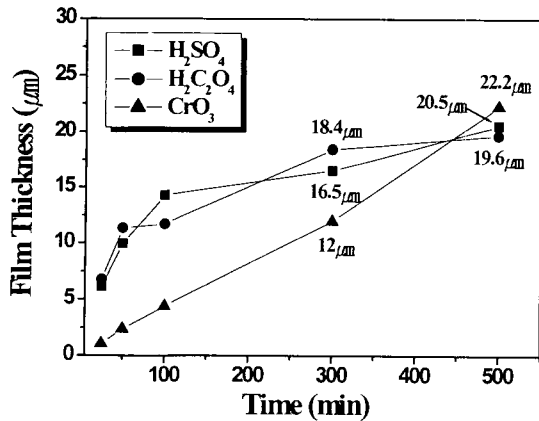


Fig. 8. The relationships between the anodic film thickness and anodization time in various electrolytes at 20°C

롬산 전해액에서는 15V 20°C (c), 30V 30°C (d) 에서 피막 형성 후 측정결과가 각각 Rms 244 Å, 272 Å로 나타났다. 각각의 전해질에서 양극산화 인가 전압과 온도가 증가할수록 표면 거칠기가 증가하였다. 이것은 인가전압이 상승됨에 따라 이온의 이동도 (mobility) 증가와 전류밀도의 집중, 산성 전해질에서의 Joule 열에 의한 용해작용이 온도에 영향을 받아 산화피막의 외부에서 활발히 작용하기 때문에 나타나는 현상이다. 크롬산 전해액에서 생성되는 기공성 피막의 경우가 비교적 표면조도의 차이가 적게 나타났으며, 산화피막 표면의 조도가 일정하면 template로 이용할 경우에 비교적 균일한 길이의 nanowire를 얻을 가능성이 높을 것

로 사료된다.

3.4. Widening시 기공크기의 변화

Widening 과정은 인산과 같은 특정한 산성 전해액에서 기공성의 양극 산화막을 침지시킨 후 시간에 따른 국부적인 용해 작용이 진행됨에 의해서 pore wall이 용해되며 이로 인해 pore의 직경을 증대시키는 과정이다. Fig. 10은 초기 3가지 조건의 산화피막, 즉 20°C의 1.5M H₂SO₄의 전해액에서 10V의 인가전압에서 25분간 양극산화에 의해 생성된 피막, 20°C의 0.5M H₂C₂O₄의 전해액에서 15V의 인가전압으로 25분간 양극산화된 피막, 그리고 20°C의 0.5M CrO₃의 전해액에서 15V의 인가전압에서 25분간 양극산화된 피막들을 30°C의 0.3M H₃PO₄ 전해액에서 10-30분간 침지시킨 후 시간에 따른 기공크기의 변화를 사진으로 나타냈다. Fig. 10의 (a)는 황산에서 양극산화된 기공막을 10분간 widening 했을 경우 기공의 직경이 약 16.6nm로 나타났으며, 이 증가는 widening하지 않은 상태의 초기직경인 8.3nm에 비하여 두 배정도 증가했고 시간이 지날수록 기공의 직경이 커지는 것을 확인할 수 있었다. 시간의 경과에 따라 기공의 직경이 점차 증가된 후 pore wall이 용해되어 기공간 서로 연결되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 30분이 경과하면 Fig. 10의 (c)와 같이 산화피막이 모두 용해되어서 알루미늄 기지가 드러나 cell base 형태만이 관찰되었다. 따라서 widening 시간이 너무 길어지면 기공이 서로 병합되거나 산화피막이 용해되어 template로 사용하기 어려워진다. (d), (e), (f)와 (g), (h), (i)에 나타낸 옥살산과

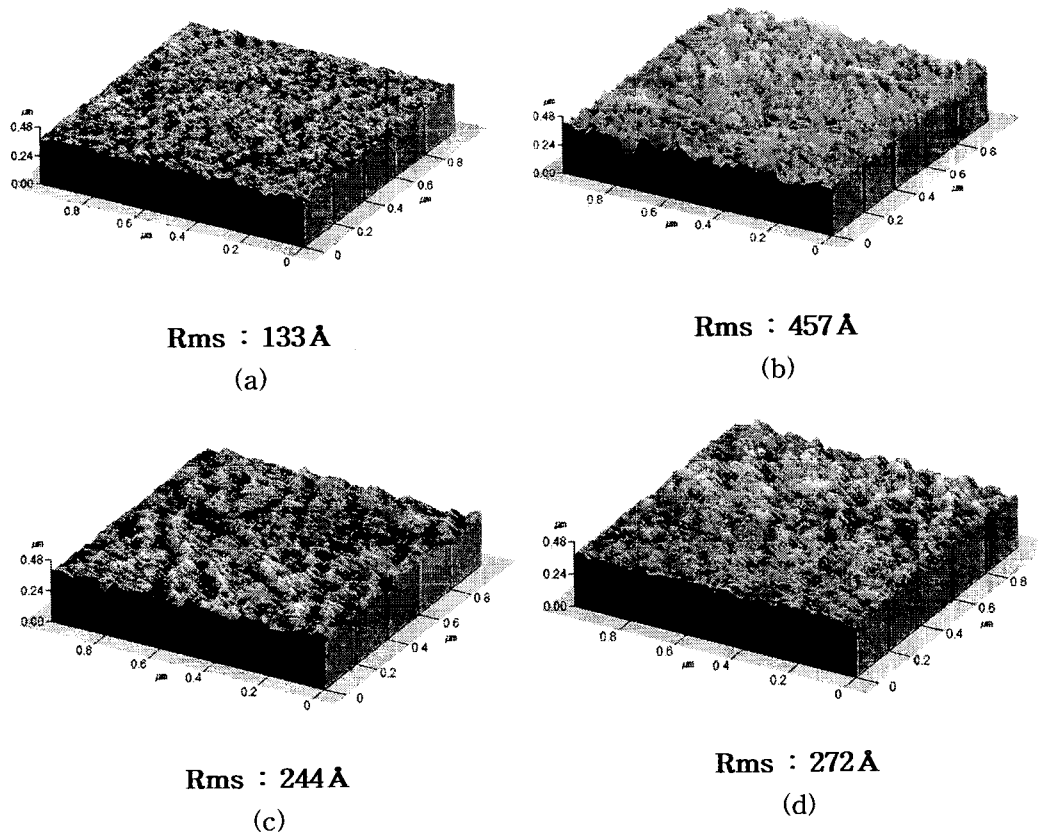


Fig. 9. AFM images and RMS roughnesses of the anodic oxide films formed (a) in 1.5M H₂SO₄ solution at 20°C for 10V, (b) in 1.5M H₂SO₄ solution at 30°C for 18V, (c) in 0.5M CrO₃ solution at 20°C for 15V and (d) in 0.5M CrO₃ solution at 30°C for 30V.

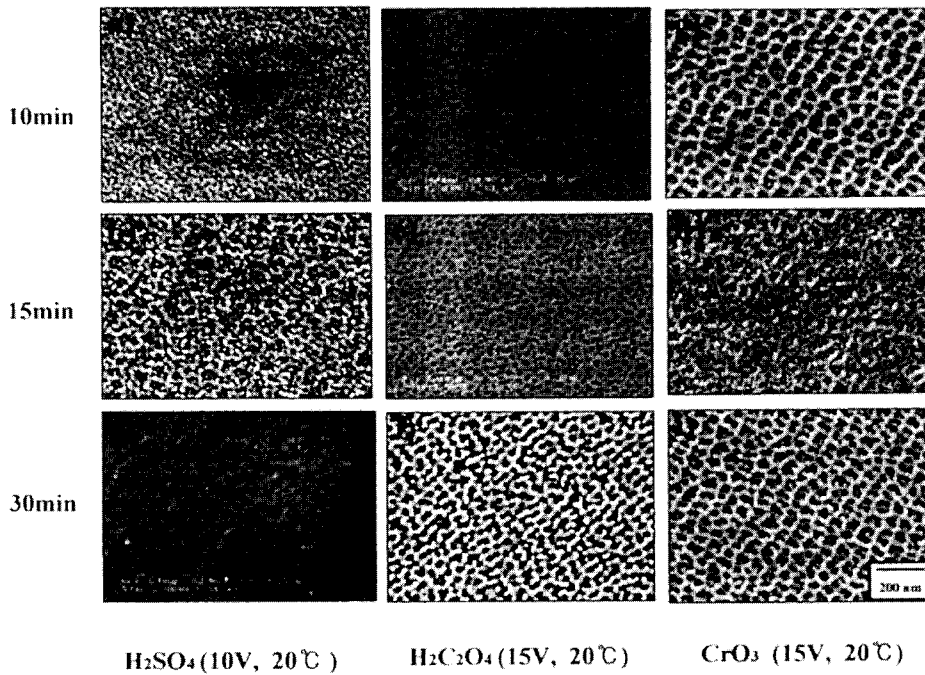


Fig. 10. The relationships between the time for widening process in 0.3M H₃PO₄ solution at 30°C and pore diameter formed in (a)(b)(c) H₂SO₄ solution at 20°C for 10V, (d)(e)(f) H₂C₂O₄ solution at 20°C for 15V and (g)(h)(i) CrO₃ solution at 20°C for 15V.

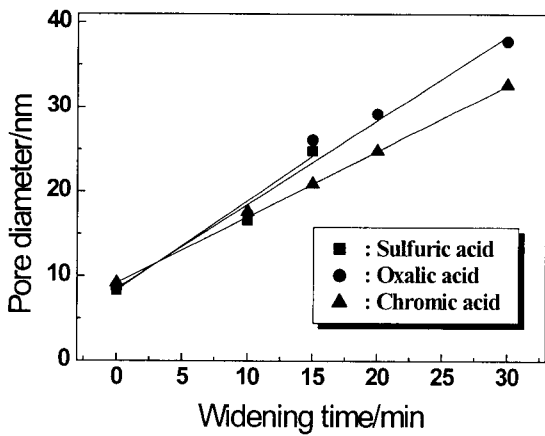


Fig. 11. The variation of pore diameters with widening time for anodic porous films formed in 1.5M sulfuric acid(10V), 0.5M oxalic acid(15V), and 0.5M chromic acid(15V) at 20°C for 25min.

크롬산에서 형성시킨 기공의 직경도 widening 시간에 따라 증가되는 것을 알 수 있고 시간이 증가함에 따라 마찬가지로 기공이 병합되는 결과를 관찰할 수 있다.

Fig. 11은 widening 시간에 따른 기공의 직경 변화를 비교하여 나타낸 그림이다. 황산에서 생성된 산화피막의 경우 widening 시간이 15분까지는 기공의 직경이 약 1.5nm/min의 비율로 증가하며 그 이상 경과하게 되면 산화피막이 모두 용해되어 기공크기의 변화를 측정할 수 없었으며, 옥살산에서 제조된 산화피막의 경우는 widening 시간에 따라 기공 직경이 0.997nm/min의 비율로 커짐을 알 수 있었다. 그러나 크롬산에서 생성된 산화피막의 경우는 widening 시

간에 따라 기공 직경은 0.777nm/min의 비율로 증가하나 옥살산의 경우와 비교해 볼 때 기공 직경의 변화율이 적고 또한 기공변화의 편차도 적어 기공 크기를 비교적 정확하게 제어할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

산성 전해질에서 알루미늄의 양극산화에 의해 형성된 기공성 막에 대하여 나노선재를 만들 수 있는 template 재료로서의 이용 가능성에 대하여 조사를 실시했다. 이를 위하여 인가 전압 및 양극산화 시간, 전해질의 온도 등의 변수를 주어 조사하였으며 그 결과는 다음과 같았다.

1) 양극산화용 전해액의 온도가 일정할 경우 인가전압이 상승할수록 생성되는 산화 기공성 막의 기공의 크기는 증가하였으며, 인가 전압이 일정할 경우 전해액의 온도가 높아질수록 기공의 크기가 점점 증가되어 전해액의 온도와 인가 전압 모두 기공성 막의 기공 크기에 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 이러한 현상은 전해액의 종류와 관계없이 비슷한 경향을 나타냈다.

2) 양극산화 인가 전압과 전해액의 온도가 증가할수록 생성된 기공성 산화막의 표면 거칠기가 증가하였으며, 크롬산 전해액에서 생성되는 기공성 피막의 경우가 비교적 표면 조도의 차이가 적게 나타났고, 산화피막 표면의 거칠기 편차가 적은 기공성 막을 template로 이용할 경우에 비교적 균일한 길이의 nanowire를 얻을 가능성이 높을 것으로 사료된다.

3) 나노 기공성 막의 기공크기는 인산용액에서 widening 기법을 이용하여 제어가 가능했다. 또한 widening 기법

을 이용해 기공성 막의 기공크기를 제어할 경우 크롬산에서 제조된 AAT (Anodic Alumina Template)가 가장 제어하기 적합한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J.C. Hultten and C.R. Martine, *J. Mater Chem.* **7**, 1075 (1997).
2. C.R. Martine, *Chem. Mater.* **8**, 1739 (1996)
3. S. Kawai and R. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 32 (1975).
4. T.-J. Cheng, J. Jarne and J.-S. Gau, *ibid.*, **137**, 93 (1990).
5. Y.F. Cha and J. Ruckenstein, *J. Catal.*, **55**, 281 (1978).
6. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai and S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**, 514 (1984).
7. T. Yoshino and N. Baba, *ibid.*, **1983**, 955 (1983).
8. N. Osawa and K. Fukuoka, *ibid.*, **50**, 643 (1999).
9. T. Matsuzaki and T. Yamazaki, *Fujitsu Scientific and Technical J.*, **6**, 45 (1980).
10. I. Serbrennikova, P. Vanysek and V. I. Birss, *Electrochim. Acta*, **42**(1), 146 (1997).
11. G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J. M. Swagten and W.J.M. de Jonge, *J. Appl. Phys. Lett.* **73**, 1589 (1998).
12. T. Sato and K. Kaminaga, *Altopia*, p57, 1996 (Jan).
13. K.H. Lee, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **4**, 49 (2001).
14. S. Wernick, R. Pinner and P. G. Sheasby, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and Its Alloys*, 5th ed., vol 1. ASM International, Metals Park, OH (1987)