

알루미나 나노템플레이트의 기공형성에 미치는 2차 양극산화의 영향

조수행 · 오한준* · 주은근 · 유창우 · 지충수 †

국민대학교 금속재료공학부
*한서대학교 재료공학과

Effects of 2nd Anodization on the Pore Formation for Alumina Nano Templates

S.H. Cho, H.J. Oh*, E.K. Joo, C.W. Yoo, and C.S. Chi †

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, Seoul, 136-702

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

(2002년 5월 25일 받음, 2002년 7월 8일 최종수정본 받음)

Abstract Porous anodic aluminum oxide layer for nano templates was prepared in acidic solutions. In order to investigate effects of 2nd anodization on ordered formation behaviors of the porous oxide layers, electrochemical and microstructural studies were performed, primarily using TEM, FE-SEM, AFM, and Ultramicrotomy. The pore diameter of the anodic oxide layer increased approximately linearly with increasing voltages, and to the contrary, the pore density decreased. It was shown that 2nd anodizing on the cell base after dissolving 1st anodic oxide layer was remarkably effective for forming ordered array of the pores, comparing with the case for 1st anodization only. And for controlling the diameter of pores, widening method by chemical dissolution seemed more practical than by electrochemical methods.

Key words: nano template, porous alumina, second anodizing, widening

1. 서 론

알루미늄의 양극산화에 의해 생성되는 기공성 산화피막¹⁾은 기공의 배열이 매우 규칙적일 뿐 아니라 기공의 크기가 미세하므로 산업적으로 이용 가능성이 매우 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 기공성 알루미나는 여과장치, 증착 마스크(evaporation masks), 자기 기록장치(Magnetic recording media), 촉매(catalyst)²⁻⁴⁾ 등의 분야에서 사용될 수 있으며 또한 이러한 기공성 알루미나를 템플레이트⁵⁾로 이용하면 나노선재(nanowire), 나노섬유(nanometer-size fiber) 등을 제조하는데 사용될 수 있다. 이러한 나노 템플레이트는 기공성 알루미나를 알루미늄 기지에서 분리시켜 사용하며, 나노 템플레이트의 기공 직경을 수십에서 수백 나노미터로 제어할 수 있을 뿐 아니라 기공의 형태가 수직의 원통형으로 형성되는 특징이 있다. 이와 같은 기공성 알루미나 템플레이트의 장점을 이용하면 전자기학, 광학, 마이크로 공학^{6,7)} 등의 여러 분야에서 사용될 수 있는 다양한 종류의 nanostructure를 제조할 수 있어 최근 관심이 증대되고 있다.⁸⁾ 일반적으로 기공성 알루미나는 Fig. 1⁹⁾ 처럼 벌집구조(honeycomb structure)의 조밀한 육각 원주형(columnar hexagonal)으로 형성되어야 하나, 대부분의 경우 셀의 형태가 명확하게 나타나지 않거나 비규칙적인 다각형 형태로 기공과 셀의 배열이 규칙성에서 벗어나는 경

우가 많다. 따라서 템플레이트 재료로 사용되기 위해서는 기공이 규칙적으로 형성되어야 할 뿐 아니라 기공의 직경을 제어할 수 있어야 다양한 크기의 나노구조 재료를 제조할 수 있다.

따라서 본 연구는 균일한 기공을 갖는 템플레이트의 제조를 목적으로, 양극 산화법으로 형성된 알루미나 피막을 용해한 후 2차 양극산화를 실시하여 기공성 알루미나를 재형성시켰으며 이 과정에서 양극산화피막의 용해 정도가 2차 양극산화 과정에서 재 형성되는 기공성 피막의 기공크기와 분포에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 또한 양극산화 과정에서 생성된 기공성 알루미나 피막의 크기 제어를 위해 widening 기법을 병행하여 실시하였다.

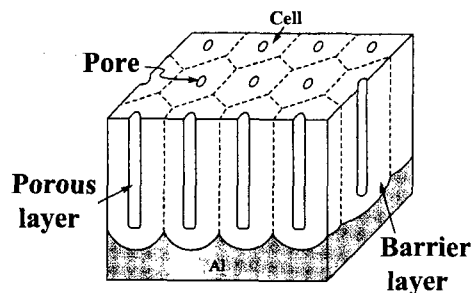


Fig. 1. Cylindrical cell model of the porous-type oxide film.¹⁾

† E-mail: cschi@kookmin.ac.kr

2. 실험 방법

본 실험의 시료는 두께가 300 μm 의 판상(sheet) 형태의 알루미늄(순도 99.98%)을 사용하였으며, 시편의 유지류 및 불순물을 제거하기 위한 예비처리로서 0.5M NaOH 수용액에서 3분간 탈지한 후, 탈이온수(deionized water)로 세척과정을 거쳐 30% HNO₃에서 3분간 중화처리를 실시했다. 또한 알루미늄 시편의 균일한 표면조도와 산화피막을 일정하게 형성시키기 위해, 과염소산과 에틸알콜을 혼합한 용액에서 직류 20V, 7 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, 500mA/cm² 조건에서 2분간 전해연마(electro polishing)를 실시하였다. 전해연마 후 시편 표면에 잔류 혼합용액이 남지 않도록 탈 이온수로 세척을 실시했다.

기공성 산화피막을 만들기 위해 17 $^{\circ}\text{C}$ 의 0.05M H₂C₂O₄ 전해액에서 20V~80V의 양극전압을 20분간 인가하여 1차 양극산화를 실시하였으며, 알루미늄이나 나노 템플레이트에서 규칙적 세공의 형성을 위해, 1차 양극산화에서 형성된 기공성 산화피막을 6wt%의 H₃PO₄과 1.8wt%의 H₂CrO₄ 혼합용액에서¹⁰⁾ 제거한 후, 초기와 동일한 조건으로 2차 양극산화를 실시하였다. 또한 알루미늄 피막을 혼합용액에 침지하여 시간에 따른 용해(dissolution)상태의 변화를 관찰하였으며 제조된 산화피막 기공의 직경을 제어하기 위해 30 $^{\circ}\text{C}$ 의 H₃PO₄ 전해액에서 widening을 실시하였다.

기공성 산화피막의 두께 및 형상은 TEM(투과전자현미경)을 이용하여 조사하였으며, 기공의 크기 및 밀도는 FE SEM으로 관찰하였다. TEM 관찰을 위한 시편제작은 정밀성과 절삭성이 우수한 초박막절편법(Ultramicrotomy)을 이용하였다.^{11,12)} 이때 시편을 포매(embedding)하기 위한 방법으로서 점도가 낮은 acryl계 수지인 A액(methyl methacrylate 30ml)과 B액(n-butyl methacrylate 70ml)을 서로 혼합하여 중합 촉진제인 BPO(benzoyl peroxide) paste를 1.5% 첨가하여 충분히 교반 후, 포매 캡슐내에 시료와 포매수지를 넣고 오븐에서 60 $^{\circ}\text{C}$ 에 12시간 중합시켜 고화하였다.¹³⁾ 포매 시편을 glass knife로 정형(trimming)한 후 절단 시 다이아몬드 칼의 clearance angle은 6 $^{\circ}$ 로 하였으며, arm의 속도를 0.2mm/sec⁻¹로 40nm씩 전진시켰으며, 시편들을 400mesh 구리 그리드(Cu grid)에 전져서 TEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2차 양극산화법에 의한 기공성 알루미늄의 형성

템플레이트로 사용되는 기공성 알루미늄의 형상 변화는 나노구조의 형상 변화와 밀접한 관련이 있으므로 양극 산화법에 의한 알루미늄 템플레이트 제조시 기공의 크기 조절은 아주 중요한 제조 인자의 하나이다. 그러므로 이러한 기공의 특성 변화를 알아 보기 위하여 여러 조건에서 양극산화를 실시하고 생성된 알루미늄 피막내의 기공크기의 변화를 조사하였다. 양극산화 방식은 초기 25mA/cm²의 정전류를 인가하면 산화피막 생성되며 전압이 증가되는데, 전압이 30V까지 상승되었을 경우 정전압 모드로 바꾸어 25분간

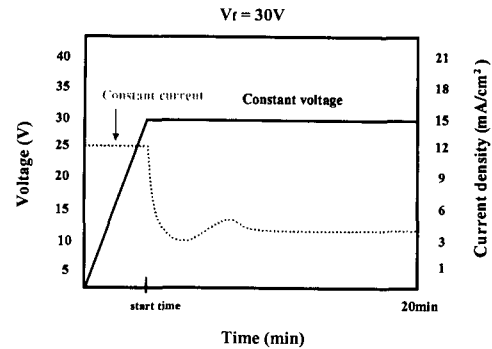


Fig. 2. Voltage and current curves depending on anodizing time in 0.05M oxalic acid at 17 $^{\circ}\text{C}$.

일정하게 유지하면 전류밀도는 산화피막의 성장에 따라 변하게 되면서 산화피막의 성장은 계속된다. 이러한 전압 인가방식은 Fig. 2와 같으며 이때 전해액으로는 17 $^{\circ}\text{C}$ 의 0.05M H₂C₂O₄ 용액을 사용했다.

Fig. 3은 1차의 양극 산화법에 의해 형성된 산화피막과 2차의 양극 산화법에 의해 생성된 기공성 알루미늄의 표면 변화를 나타냈다. 2차 양극산화의 경우는 1차의 양극 산화에 의해 생성된 피막을 인산과 크롬산의 혼합 전해액에서 완전히 용해시킨 후 동일한 방법으로 양극산화를 실시하였다. Fig. 3(a), (c), (e)는 양극 전압을 20, 30, 40V로 인가한 후 25분간 일정하게 유지시켰을 때 생성된 알루미늄의 표면 기공을 나타낸 것이다. 각각의 그림에서 cell 조직은 다소 규칙적이지 못한 hexagonal 형태를 보여주고 있다. 이러한 알루미늄 피막은 기공의 크기나 분포가 불규칙적이어서 template로 사용하기에는 적절치 못하다. 또한 이러한 불규칙적인 기공 구조의 원인은 porous layer에서 하단부와 표면 기공까지의 기공벽(pore wall)이 완전히 수직을 나타내지 않기 때문으로, 이것은 표면 근처에서 만곡(distortion)이 되었거나¹⁴⁾ 기공의 직경이 표면에서 산성 전해질에 의한 선택적 pitting 현상에 의해 일부 식각이 발생하여 기공 길이가 불균일한 현상을 나타냈기 때문으로 사료된다. Fig. 3(b), (d), (f)는 1차 양극산화에 의해 생성된 기공성 산화피막을 완전히 제거한 후 2차 양극산화를 하여 형성시킨 산화피막의 표면을 나타낸 것이다. 표면에서 cell조직의 윤곽이 잘 나타나고 형태도 hexagonal에 가깝게 형성되어 있으며, 기공의 직경과 분포도 1차 양극산화와는 달리 전체적으로 규칙적인 분포 양상을 보여준다. 2차 양극산화 과정이 규칙적인 cell 조직과 기공크기에 미치는 영향에 대해서는 아직 명확하게 밝혀진 바는 없으나 cell의 배열에 영향을 미치는 기지 표면의 불순물이나, 기지 자체 내의 전위 등이 1, 2차로 가해지는 전압과 전하에 의해 점차 소멸되어 1차 양극산화에서 불규칙하게 형성된 cell의 배열이 2차 양극 산화시에는 규칙성을 띄게 되는 것으로 사료된다.¹⁵⁾ 또한 cell의 크기와 기공의 직경이 인가전압이 증가될수록 비례하여 점점 커지는 것을 관찰할 수가 있는데, 전압이 증가될수록 전원에서 공급되는 전하량에 의해 산성 전해액에서의 산화반응이 활발해져 알루미늄 기지의 표면에서 형성되는 기공의 형성을 증대시키는 것으로 사료된다.

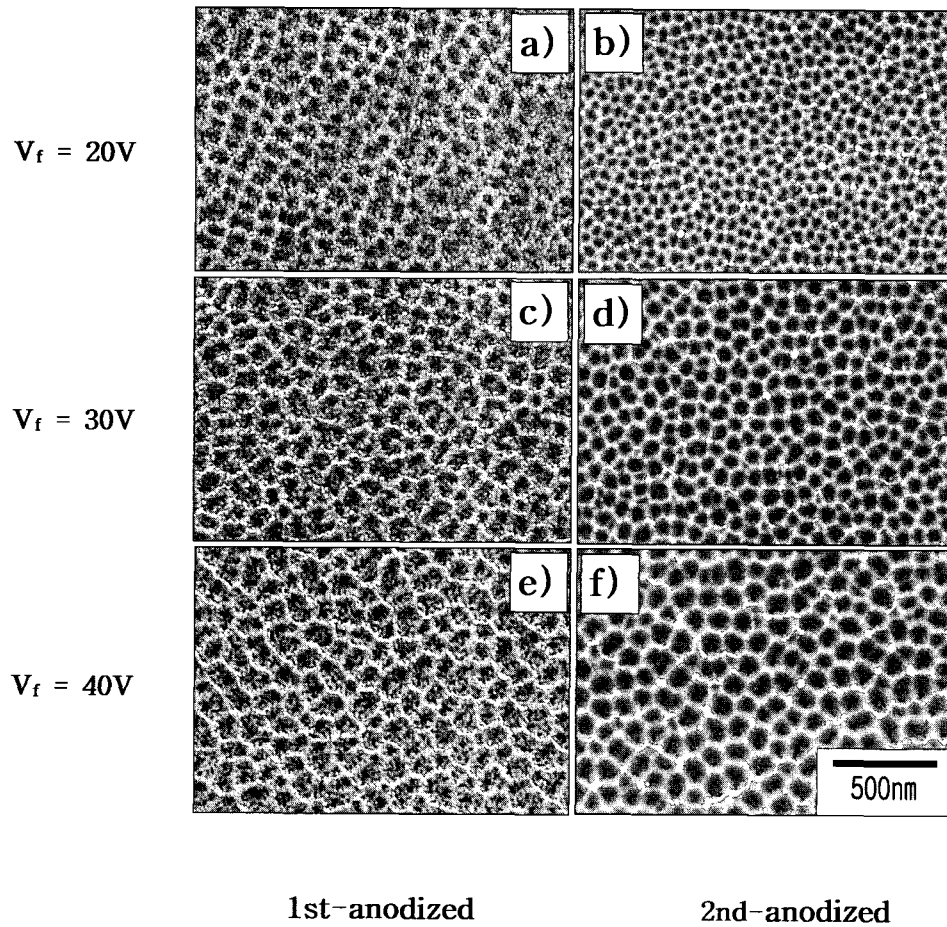


Fig. 3. SEM images of anodic alumina surface formed in 0.05M oxalic acid at 17°C under constant voltage of 20V (a)(b), 30V (c)(d), and 40V (e)(f) for 25min.

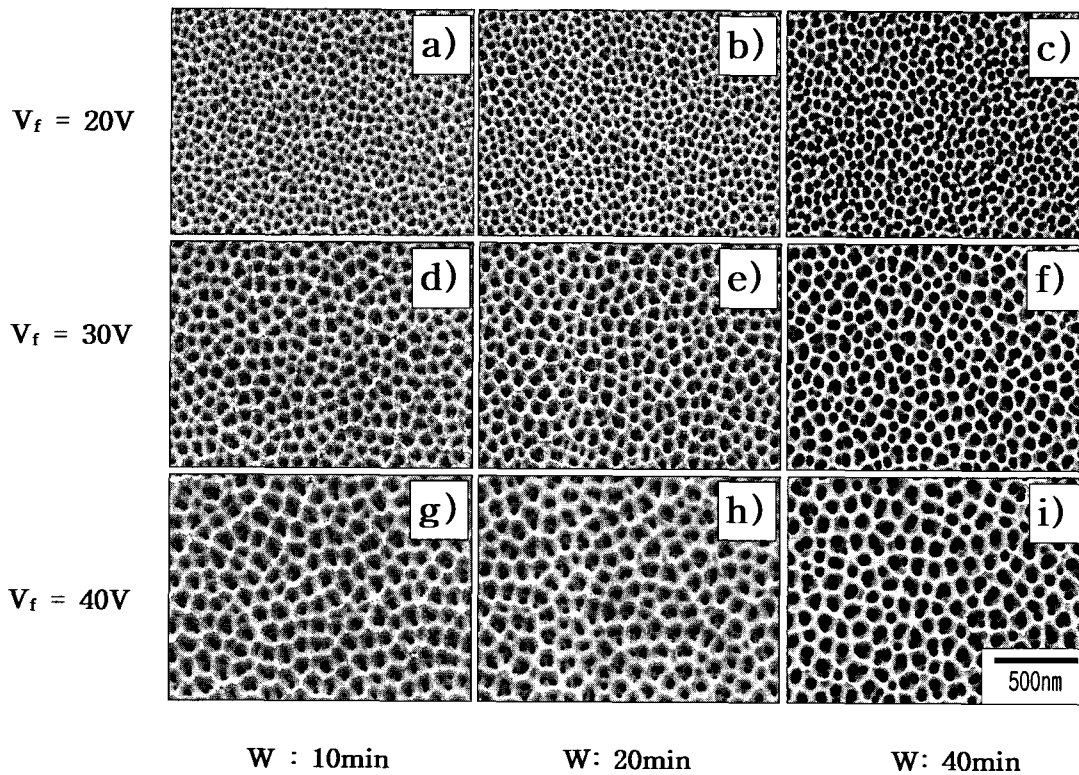


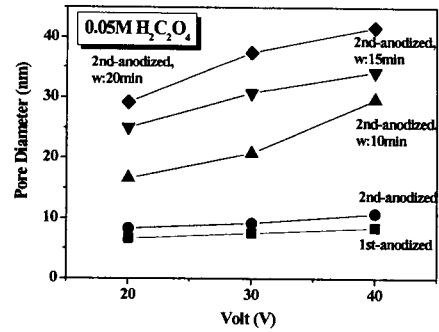
Fig. 4. SEM images of the pores of 2nd-anodized layers formed at various applied voltages in 0.3M H_3PO_4 solution at 30°C according to the widening time.

3.2. Widening 처리에 의한 표면의 특성 변화

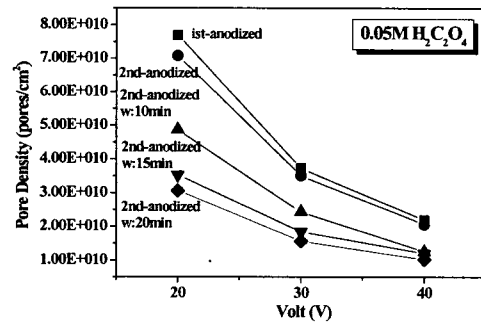
알루미늄의 미세기공의 크기를 제어하기 위해 2차 양극 산화에 의해 생성된 산화피막을 인산용액에 침지하여 widening을 실시하고 침지 시간에 따른 cell 조직과 기공 크기의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4 (a), (b), (c)는 20V의 인가전압에서 2차 양극산화에 의해 생성된 알루미늄의 표면 변화를 나타냈으며, widening 처리 시간에 따라 기공의 직경이 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 10분간 침지 시에는 기공의 직경이 16.6nm에서 20분간 유지 시에는 29.2nm로 약 1.7배가 증가하였다. 하지만 침지 시간이 40분간 되었을 때는 기공의 크기는 계속적으로 증가하여 41.7nm로 거의 원형에 가까워지는 형상을 나타내고 있으나, cell의 형상은 거의 없어진 것을 보여주고 있다. 이는 인산의 용해 작용으로 인해 알루미늄 표면의 최외부면이 어느 정도 식각이 된 것으로 보이며, 낮은 인가 전압에서 형성된 산화피막¹⁴⁾은 화학적으로 불안정한 것도 하나의 이유로 사료된다.

Fig. 4 (d), (e), (f)는 30V의 양극 전압에서 형성된 알루미늄의 표면 상태의 변화를 보여주며, 기공의 직경과 cell의 크기가 widening 시간에 따라서 증가하는 것을 관찰할 수가 있다. 기공의 직경은 10분간 widening시 20.8nm에서 20분간 침지할 경우에는 37.5nm, 40분간 침지할 경우 47.6nm로 약 1.34nm/min의 비율로 기공의 직경이 증가됨을 알 수 있다. 40V에서 형성된 알루미늄의 표면변화 (Fig. 4 (g), (h), (i))도 마찬가지로 침지 시간에 따라 기공 크기의 증가 현상을 뚜렷하게 관찰할 수 있으며, 기공의 형태와 직경이 균일한 것을 알 수가 있다. Widening 시간에 따른 기공 직경 변화는 초기 10분간 침지할 경우 29.7nm에서 20분 경과 후에는 41.7nm로 1.2nm/min의 비율을 나타내고 있으며, 40분 경과 후에는 59.5nm로 거의 일정한 비율로 용해되고 있으나 widening 시간이 지날수록 용해속도는 감소되는 것을 관찰할 수 있는데, 낮은 인가 전압에서 형성된 알루미늄과 달리 높은 전압에서 형성되는 피막은 전계 (electric field)에 의한 강성 증가로 어느 정도 화학적인 저항성이 증가되며, 또한 인가전압에 의존하는 장벽층 (barrier layer)과 기공벽 (pore wall)이 전압의 증가와 함께 두꺼워져¹⁵⁾ cell의 크기를 확장시키는 역할을 하므로 widening 과정에서 용해작용의 영향이 줄어들기 때문인 것으로 사료된다.

이러한 기공크기와 기공밀도들의 변화에 대해 관찰한 결과는 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5 (a)의 경우는 20, 30, 40V의 인가전압에서 1, 2차 양극산화를 통해 생성된 알루미늄의 기공의 크기 변화와 widening의 영향에 대해 나타낸 것이며, 기공의 직경이 양극 인가전압의 증가와 widening 시간에 따라서 선형적으로 증가되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 5(b)는 기공의 밀도변화에 대해 나타냈으며, 기공 밀도는 기공 직경이 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소되는 것을 보여준다. 인가전압에 따른 기공 밀도는 평균 10^{10} pores/cm²이었으며, 20V의 인가전압으로 2차 양극 산화에 의해 생성된 피막의 기공 밀도는 7.08×10^{10}



(a)



(b)

Fig. 5. Effects of applied anodic voltages on the surface pore diameters formed at 17°C for 25min in H₂C₂O₄.

pores/cm²으로 나타났다. 이 산화피막을 widening 처리할 경우 시간에 따라 기공의 직경 증가 및 병합과정에 의해 기공 밀도는 감소하여 침지 시간이 20분이 경과되면 밀도는 3.07×10^{10} pores/cm²로, 40분이 경과하면 2.12×10^{10} pores/cm²로 낮아졌다. 일반적으로 기공크기와 밀도는 Fig. 5 (a)와 (b)에서 보여지듯 서로 반비례의 관계를 나타내나 기공의 밀도는 균일한 기공크기와 분포에 의존하므로 높은 기공밀도를 얻기 위해서는 기공을 규칙적으로 형성시켜 분포시키는 것이 중요한 변수인 것으로 사료된다.

3.3. 기공성 알루미늄 피막의 단계별 용해

2차 양극산화를 실시하여 규칙적인 기공이 생성되는 것은 1차 양극 산화시 생성된 cell의 재배열 때문이며, 이 효과를 얻기 위해 1차 양극 산화시 생성된 피막을 완전히 용해시킨 후¹⁰⁾ 2차 양극산화를 실시해야 되는 것으로 알려져 있으나, 여기에 대한 구체적인 연구는 별로 보고되지 않고 있다. 따라서 1차 양극 산화에서 생성된 산화피막의 용해정도가 2차 산화피막의 기공형태에 미치는 영향에 대해 실험을 실시하고 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 6(a)는 17°C의 H₂C₂O₄ 전해액에서 80V의 인가전압으로 5분간 1차 양극산화를 통하여 기공성 알루미늄을 형성시킨 후, 이 산화피막을 크롬산과 인산 혼합용액에 1분간 침지하여 알루미늄을 일부 용해시키고, 다시 1차 양극 산화방식과 같은 조건으로 2차 양극산화를 실시하여 생성된 피막의 표면기공 형태를 FE SEM으로 관찰한 사진으로, 기공의 형성이 규칙적이지 못하고 cell의 형태가 명확하

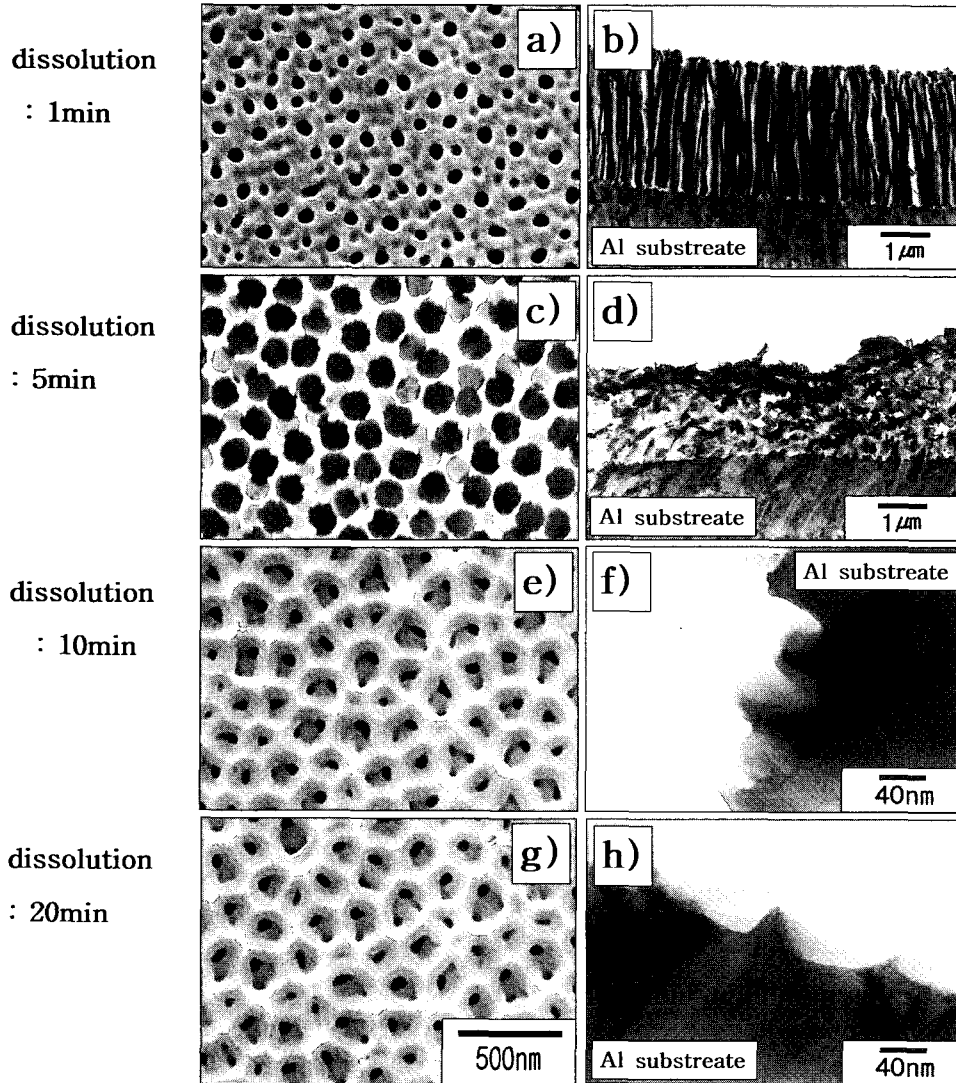


Fig. 6. SEM and TEM images showing the effects of dissolution of 1st-anodized layer on pores characteristics of 2nd-anodized layer formed in 0.05M $H_2C_2O_4$ at 17°C for 80V for 25min, and widened in 6wt% H_3PO_4 and 1.8wt% H_2CrO_4 mixed solution.

게 나타나지 않았으며, 표면에 산발적으로 pitting의 흔적이 보이고 있다. Fig. 6 (b)는 1차 양극 산화된 피막이 1분간 용해되어 2차 양극산화 이전의 피막의 단면을 TEM으로 나타낸 사진으로, 용해과정을 통해 1차 양극 산화시 형성된 알루미늄 피막이 약 $3\mu m$ 정도 남아 있는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 이 상태에서 2차 양극산화를 실시하였을 경우, 잔여 피막을 따라 기공이 재형성 (Fig. 6(a)) 되었으며 피막 끝단부에서 용해로 인한 거칠기 증가와 1차 양극산화에서 알루미늄 기지 표면의 불순물의 영향과 유사한 효과로 인해 기공의 분포가 불규칙한 것으로 사료된다. Fig. 6 (c)는 1차 양극 산화된 피막을 혼합용액에 5분간 용해한 후 2차 양극산화를 실시한 것으로, 1분간 침지했을 경우보다 기공의 분포가 규칙적으로 나타나나 pore wall이 일부 식각된 것이 보여지며, cell의 형태도 나타나지 않았다. 또한 Fig. 6 (d)는 1차 양극 산화피막이 5분간 용해된 피막의 단면으로, 용해 작용이 국부적으로 장벽층 (barrier layer) 까지 도달하여 잔존하는 porous 알루미늄이 무질서

하게 뒤섞여 있는 상태를 보여주고 있다.

Fig. 6 (e)는 1차 양극산화 피막이 10분간 용해된 후, 2차 양극산화를 실시한 알루미늄의 표면 관찰한 결과이며 표면에서 육각 cell의 형태가 나타나기 시작했다. 이때 2차 양극산화를 실시하기 전인 피막 단면을 관찰한 결과, Fig. 6 (f)에서와 같이 1차 양극 산화시 형성된 알루미늄 피막은 거의 용해되어 피막의 일부만 남아 cell base가 나타난 것을 알 수 있으며, 침지 시간을 더 길게 하여 20분간 실시했을 때는 Fig. 6 (g), (h)에서 보여지듯이 완전히 1차 양극산화에서 생성된 피막이 용해되어 명확한 cell base가 관찰되었다. 기공의 분포도 규칙적이고 cell의 형태도 뚜렷하게 보여지고 있다. 결론적으로 1차 양극 산화시 형성된 알루미늄 피막을 완전히 용해한 후 2차 양극산화를 실시하는 것보다 규칙적인 기공의 분포를 유도할 수 있는 것을 알 수가 있다. 이러한 현상은 1차 양극산화시에는 기공성 산화층이 불순물에 의한 결함 및 기지내 전위 등에 의해 생성 및 성장과정에서 영향을 받아 불규칙한 기공층이 발달되나 이

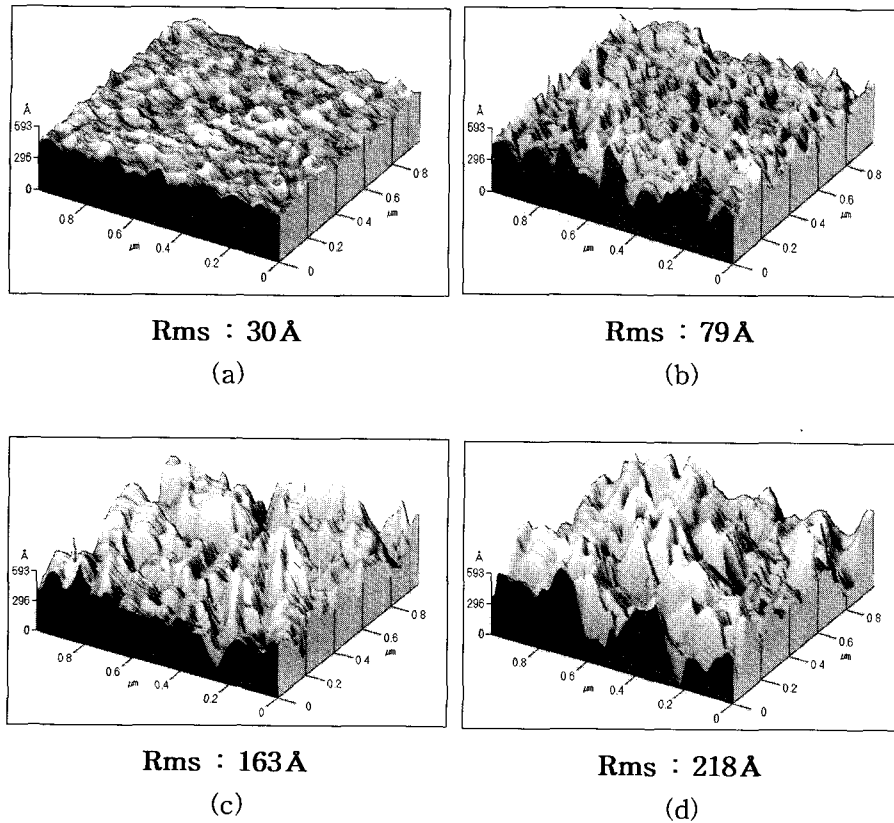


Fig. 7. AFM images and RMS roughnesses of the anodic alumina films formed by 2nd anodization in 0.05M $H_2C_2O_4$ solution at 17°C and 80V for 5min after dissolving 1st anodic film for widening time of (a) 1min, (b) 5min, (c) 10min, and (d) 20min.

한 1차 산화층을 용해, 제거하고 2차 양극산화를 시키면 기저면에 결함 및 전위가 감소하고 활성층이 형성되며 cell base의 재배열로 기공이 보다 균일하고 규칙적으로 성장되는 것으로 사료된다.¹⁰⁾

또한 Fig. 7은 80V의 인가전압으로 1차 양극 산화를 실시하고 이때 생성된 알루미늄 피막을 6wt% H_3PO_4 와 1.8wt% H_2CrO_4 혼합용액에서¹⁰⁾ 침지 시간을 달리하여 피막을 용해시킨 뒤, 동일한 조건으로 2차 양극산화를 실시한 후 형성된 피막의 표면상태를 AFM으로 측정된 결과이다. Fig. 7 (a)는 1분간 알루미늄 피막을 용해한 후 2차 양극 산화를 실시한 경우의 표면 상태이며 이때의 Rms는 30 Å로 나타났다. Fig. 7 (b)의 경우 용해 시간이 5분 경과 후의 Rms는 79 Å로 나타났고, Fig. 7 (c), (d)는 용해 시간을 10분과 20분으로 하여 2차 양극산화를 실시하였는데, 각각 Rms가 163 Å, 218 Å으로 나타났다. 동일한 인가전압과 전해조 온도에서 2차 양극산화로 생성된 피막의 표면 거칠기 값이 차이는 것은 Fig. 6에서 알 수 있듯이 용해시간을 길게 할수록 2차 양극산화시 표면에 나타나는 cell의 형상이 더욱 뚜렷해져서 거칠기를 증가시키기 때문인 것으로 보인다.

기공성 알루미늄 피막에서 규칙적인 기공을 형성시키기 위해서는 여러 방법 등이 알려져 있으나, 1차 양극 산화시킨 시간동안 양극산화를 하는 방법과 양극 potential의 변화를 주는 방법 등¹⁵⁾은 시간이 오래 걸리는 단점이 있고 양

극산화 조건의 변수가 많기 때문에 체계적인 방법이 확립되어 있지 않으므로, 2차 양극산화 방법이 가장 효율적인 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1차 양극산화에 의해 생성된 알루미늄 피막과 이를 완전히 용해시킨 후 30V의 인가전압으로 2차 양극 산화를 적정화하여 생성된 기공성 알루미늄 표면 그림이다. Fig. 8 (a)의 1차 양극 산화시 형성된 알루미늄 피막을 용해하고, 2차 양극산화를 실시한 후의 생성막의 기공 크기와 분포를 Fig. 8 (b)에 나타냈으며, 이러한 기공 분포를 가진 알루미늄 피막의 경우 나노 와이어를 제조하기 위한 템플레이트로서 사용 가능할 것으로 사료된다. Fig. 8 (c)는 (b)를 저배율로 관찰한 것이다.

4. 결 론

수산 전해액을 이용하여 규칙적으로 배열된 기공성 알루미늄 피막을 형성시키기 위하여 2차 양극 산화법을 적용하고 제조 조건에 따른 피막의 기공 특성에 대하여 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 양극산화법에 의해 생성된 기공성 산화피막의 기공 직경은 양극산화 전압이 증가할 수록 크기가 거의 직선적으로 증가하였고 밀도는 상대적으로 감소하였다.

2) 산화 피막내에서 생성되는 기공의 직경 조절은 양극 인가전압을 통한 방법보다, 인산을 통한 widening방법이 훨씬 효율적이며 이때 장벽층을 산화 용해 시켜 두께 감소

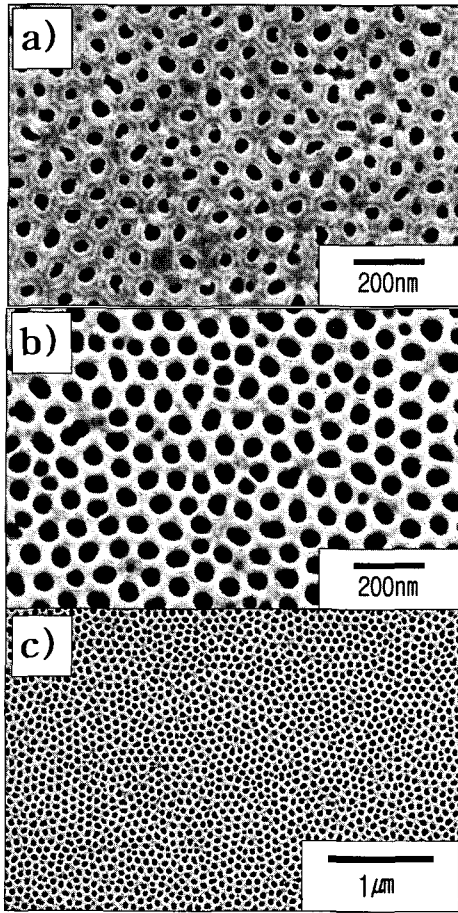


Fig. 8. SEM images of anodic porous layers fabricated in 0.05M $H_2C_2O_4$ at 17°C for 25min, showing (a) anodic film formed by 1st anodization, (b) by 2nd anodization, and (c) low-magnification SEM micrograph of (b).

효과를 가져올 수 있다.

3) 2차 양극산화를 실시했을 경우 1차 양극산화에서 형성된 알루미늄 피막보다 기공의 직경과 분포가 규칙적이며

cell의 형태가 명확하게 관찰되었다. 또한 1차 양극산화에서 생성된 알루미늄 피막을 완전히 용해시킨 후 2차 양극산화를 실시하는 것이 우수한 기공의 특성을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. F. Keller, M.S. Hunter, and D.L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
2. R.G. Furneaux, W.R. Rigby, and A.P. Davidson, *Nature*, **337**, 147 (1989).
3. H. Masuda, and M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L126 (1996).
4. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai, and S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.* **17**, 512 (1984).
5. C.R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 2544 (1997).
6. G.D. Stucky, and J.E. MacDougall, *Science*, **247**, 669 (1990).
7. R.J. Tonucci, B.L. Justus, A.J. Campillo, and C.E. Ford, *Science*, **258**, 783 (1992).
8. C.R. Martin, *Science*, **266**, 1961 (1994).
9. I. Serbrennikova, P. Vanysek, and V.I. Birss, *Electrochim. Acta*, **42**, 146 (1997).
10. H. Masuda, and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
11. Y. Ki, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 866 (1997).
12. H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, *Philos. Mag.* **73**, 297 (1996).
13. G.S. Park, *Bull. Kor. Inst. Met. Mat.*, **9**, 589 (1996).
14. H. Masuda, K. Nishio, and N. Baba, *Thin Solid Films*, **223**, 1 (1993).
15. H. Masuda, and F. Hasegawa, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 5 (1997).