

전해 콘덴서용 알루미늄박의 에칭특성에 미치는 황산첨가의 영향 II. 유전층의 조직 및 임피던스 분석

김성갑 · 유인종* · 신동철** · 오한준*** · 지충수

국민대학교 금속재료공학부

*국방과학연구소

**성남기능대학 재료과

***한서대학교 재료공학과

Effects of Addition of Sulfuric Acid on the Etching Behavior of Al foil for Electrolytic Capacitors

II. Microstructures of Dielectric Layers and AC Impedance Analysis

S.K.Kim, I.J.Yoo*, D.C.Shin**, H.J.Oh*** and C.S.Chi

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

*Agency for Defence Development, Daejeon, 305-600

**Dept of Materials, Sungnam Polytechnic Col., Sungnam, 461-711

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

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

초 특 전해콘덴서용 알루미늄박을 ammonium adipate 용액을 이용하여 65°C에서 10 분간 100V 및 140V로 각각 양극 산화시켜 산화 알루미늄 유전체를 만들었다. 유전층의 두께, 화학양론적 관계, 결정구조 등을 RBS 및 TEM을 이용하여 분석하였고, 알루미늄박의 에칭시 황산 첨가로 인한 표면적의 변화는 임피던스 분석법으로 조사하였다. 생성된 유전피막은 100V 및 140V의 전압을 사용했을 경우 각각 약 130nm 및 190nm 두께의 비정질로 나타났으며 피막의 알루미늄과 산소 원소의 화학양론적 비는 약 2:3의 비율로 존재했다. 또한 유전피막은 전자빔의 조사에 의해 쉽게 γ -Al₂O₃ 형태의 결정질로 변태 되었다. 염산 에칭에 황산 첨가시 나타나는 알루미늄박의 표면변화는 임피던스 분석결과와 정전 용량의 변화가 일치하는 경향을 나타냈다.

Abstract Aluminum foil for electrolytic capacitors was anodized at the voltage of 100 V and 140V for 10 minutes in ammonium adipate solution to form aluminum oxide layer on aluminum substrate as an dielectric film. The thickness, the stoichiometry and the crystal structure of the layer were investigated by using RBS and TEM. In addition EIS technique was employed to study the effects of addition of sulfuric acid on the increment of the foil surface area. It was found that the thickness values of the layers anodized at 100V and 140V were about 130 nm and 190 nm respectively and the stoichiometry of the elements of aluminum and oxygen was 2:3. The anodic oxide layer was shown to be amorphous, but the structure irradiated with electron beam resulted in the transformation into crystalline structure of γ -Al₂O₃. From a comparison of the impedance results and the capacitance variation to investigate the effects of sulfuric acid addition to the etching bath of hydrochloric acid, the EIS technique could be useful to analyze the capacitance variation.

Key words : anodic oxide film, dielectric layer, electrolytic capacitors, RBS, impedance

1. 서 론

알루미늄 표면 위에 전기 화학적 방법에 의해 형성되는 양극산화피막(anodic oxide)은 기공형(porous type)과 장벽형(barrier type) 산화피막으로 구분이 된다.¹⁾ 기공형 산화피막은 원통형 육각주 모형을 하여 이중구조(duplex structure)로 이루어져 있으며 높은 기공도로 인해 전해착 색과 도료를 입혀 색을 내는 것이 쉬울 뿐만 아니라 내식성과 내마모성의 특성을 가지고 있어 장기간 색을 유지할 수 있는 장점이 있다.^{2,3)} 또한 양극산화 후 소지금속인 알루미

늄을 용해시켜 기공형 산화피막을 분리할 경우 membrane 등으로 이용할 수 있을 뿐 아니라 기능의 다양화를 유도할 수 있다.

전해콘덴서에 주로 사용되는 장벽형 산화피막의 경우는 기공형 산화피막이 산성이나 알칼리성에서 형성되는 것과 달리 pH 5-7 정도의 전해액에서 형성이 된다. 이렇게 형성된 유전피막(dielectric film)은 열처리하였을 경우 재결정화를 통하여 결정 입도가 미세화하고 결정밀도가 증가하게 되므로 결정질(crystalline) 양극산화 피막은 비정질(amorphous) 피막에 비해 유전상수가 높고 전해콘덴서의

용량이 증가될 뿐 아니라, 양극산화피막 형성시 생긴 결합 등을 감소시키는 데에도 도움이 된다.^{4,5)} 이와 같이 유전체의 특성에 영향을 미치는 인자들은 대단히 복잡하고 다양하나 지금까지 알루미늄 전해콘덴서에 대한 연구는 주로 내부 표면적을 증가시키는 측면에서 많이 이루어져 왔으며⁶⁻⁹⁾ 에치 터널 위에 형성되는 유전피막의 공정에 따른 피막의 성장속도, 화학양론적 관계, 조직의 구조 등에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 논문에서는 장벽형 양극산화 피막의 조직을 연구하기 위하여 중성용액에서 산화피막을 만들고 RBS 및 TEM을 이용하여 두께, 형태, 깊이에 따른 원소 분포, 산화피막의 원자비, 결정 구조의 변화 등을 조사하였다. 또한 전해에칭용액으로 사용되는 염산용액에 황산을 첨가하여 알루미늄박의 표면에 에치 팻트의 밀도, 에치터널의 형상 변수를 변화시키고 교류 임피던스 방법을 통하여 정전용량의 변화와 결부시켜 임피던스 분석을 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 유전체 피막의 관찰

본 실험에 사용된 알루미늄 시편은 순도는 99.98%이며 두께는 0.1 및 0.3mm의 박형태이며 유전피막을 균일하게 형성하기 위하여 양극 산화시키기 전에 먼저 전해연마를 실시했다. 용액은 과염소산(perchloric acid) 200ml 및 에틸알코올 800ml를 혼합하여 5°C, 직류 20V에서 전해연마를 하였다. 양극산화는 pH 7.4의 0.83M ammonium adipate를 이용하여 65°C에서 각각 100V 및 140V 정전압하 조건에서 유전피막을 형성시켰으며 각 공정 전후에는 시편을 탈이온수(deionization water)로 충분히 수세한 후 건조시켰다.

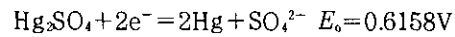
양극산화피막을 관찰하기 위하여 TEM(transmission electron microscope) 관찰용 시편제작은 정밀성과 절삭성이 우수한 초박막절편법(ultramicrotomy)을 이용하였다.^{11,12)} 박편 시료준비는 먼저 양극산화한 시편을 적절히 절단 후 Agar100, DDSA, MNA 등의 수지와 BDMA 경화제를 서로 혼합하여 포매(embedding)를 하였다. 캡슐에 알맞게 절단한 시편을 콤팩트 오븐에서 curing 온도를 60°C로 하여 24시간 고화시켰다. 그리고 trimming 작업은 glass knife를 이용하였으며 최종적으로 시편절단(sectioning)은 diamond knife로 하였다. Ultramicrotome을 사용하여 절단한 시편은 TEM에서 조직 및 피막의 두께를 측정하고 전자빔에 의한 유전피막의 변태는 전자 회절상을 이용하여 분석하였다.

유전피막의 depth profile, 화학양론적 관계 및 두께를 관찰하기 위하여 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy)을 이용하였다. RBS 실험은 2 MeV의 에너지를 지닌 알파입자(He^{2+})를 시편에 조사시킨 후 입사빔 방향으로부터 170° 후방에서 검출하였다. 또한 실험 값과 모의 실험(simulation) 값을 상호 비교할 수 있게 rump 프로그램을 이용하여 분석하였다.^{13,14)}

2.2. 임피던스 측정

기준전극으로서 Hg/Hg₂SO₄ 전극을 이용하였으며 측정시의 확산 전위차를 방지하기 위하여 Hg/Hg₂SO₄ 기준전극의 용액은 측정조와 동일한 전해액을 사용하였다.

Hg/Hg₂SO₄ 전극에서 전기화학적 평형반응은 다음과 같다.



여기서 표준수소 전극전위에 대한 참조전극 $E_H(Hg/Hg_2SO_4)$ 은 전해질의 활동도 ($a = \gamma_{\pm} c_{\pm}$)에 관한 Nernst식에 의 존되며, 아래식으로 표현된다.¹⁵⁾

$$E_{H(O)} = E_0 - RT/(zF) \ln(\gamma_{\pm} c/mol L^{-1})$$

여기서 c 는 용액의 몰농도, γ_{\pm} 는 용액의 평균활동도 계수이다.

따라서 표준 수소전극에 대한 0.5M K₂SO₄의 기준전극의 전위는 다음과 같다.

$$0.5M K_2SO_4, E_H(Hg/Hg_2SO_4) = 0.676V$$

이때 상대전극(counter electrode)은 백금전극을 이용하였고 작업전극(working electrode)의 기하학적 표면적은 1cm²이었다.

또한 본 실험에서 임피던스의 측정과 평가를 위하여 임피던스 분석장치(Zahner, IM6)를 이용하였으며, 본 실험에 사용된 주파수 범위는 10mHz~1MHz이고 3 전극계에서 모든 측정이 이루어 졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피막의 전자회절상

그림 1은 알루미늄 시료를 140V에서 10분 동안 양극 산화하여 장벽형 피막을 형성시키고 ultramicrotome을 이용하여 절단한 후 TEM으로 관찰한 단면조직과 전자회절도형(diffraction pattern)이다. 양극산화 피막은 알루미늄 기지를 따라 균일하게 생성되어 있으며(그림 1(a)) 피막의 두께는 약 190nm로 측정됐고 고순도의 알루미늄 기지에는 특별한 조직은 나타나지 않았으며 단지 박편에 잔류되어 있는 스트레인에 의한 bend contour만이 관찰되고 있다. 유전피막의 결정구조를 조사하기 위하여 관찰된 전자회절도형은 그림 1(b)에서와 같이 환형(ring)의 넓고 퍼진 후광(halo) 형태로 비정질 피막이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 반면에 알루미늄 기지에서 관찰한 회절 패턴(그림 1(c))은 전형적인 단결정 도형으로 indexed pattern(그림 1(d))으로부터 정대축이 [011]이며 또한 이 방향이 피막의 표면과 수직인 방향으로 절단된 박편의 수직인 축이므로 이 시료의 (100) 집합조직이 지배적인 방위라는 점과 일치하는 결과로 볼 수 있다.

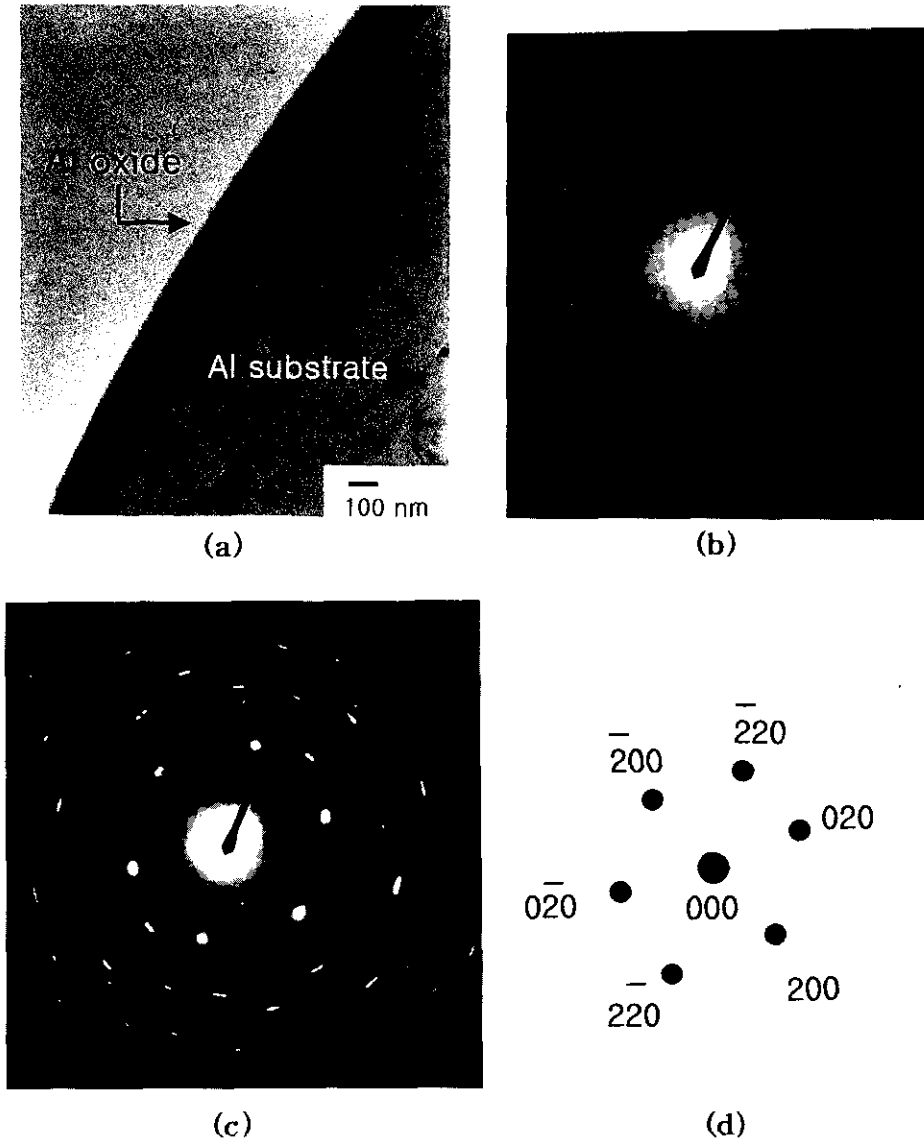


Fig. 1. TEM micrographs of anodic oxide layer formed at the current density of 10 mA/cm² and anodic voltage of 140 V in ammonium adipate solution. (a) cross section of anodic oxide layer formed on aluminum substrate. (b) electron diffraction pattern for aluminum oxide (amorphous layer). (c) electron diffraction pattern for aluminum substrate. (d) indexed pattern showing zone axis of [011] for (c)

그림 2(a)는 100V에서 양극 산화시킨 시료의 TEM 단면조직 사진으로 산화피막부분에 전자빔을 조사시킨 조직이다. 비정질 상태의 피막 층이 전자빔의 조사에 의하여 새로운 상이 고립된 (isolated) 형태로 무작위로 생성되며 조사시간이 길어질수록 체적 분율이 증가하는 현상을 보여주고 있다. 피막 부분에 대한 전자회절도형은 그림 2(b)와 같으며 ring pattern 형태로 나타나 비정질 피막이 결정구조를 갖는 미세한 조직으로 변태 되었음을 알 수 있고 회절도형에 색인(indexing)한 결과가 표시되어 있다. 색인에 있어서 일반적으로 결정구조를 갖는 산화 알루미늄은 여러 종류가 있으나 본 실험에서 생성가능성이 큰 α -Al₂O₃¹⁶⁾ 및 γ -Al₂O₃¹⁷⁾에 대해서 d-spacing을 비교 검토하였으며 표 1과 같이 산화피막이 각각의 면간 거리와 강도의 세기에서 α -Al₂O₃보다는 γ -Al₂O₃의 결정구조에 거의 비슷하여 γ -

Al₂O₃로 결정화된 것으로 볼 수 있다. 또한 산화 알루미늄의 열처리에 있어서 기 보고⁵⁾된 바에 의하면 비정질 구조가 400~600℃에서 γ -Al₂O₃로 결정화되는 것으로 알려져 있으며 이러한 현상은 산화 피막내의 알루미늄과 산소 원자들간에 서로 외부 에너지에 의하여 활성화(activation)되어 원자의 재배열(rearrangement)이 일어나므로 구조가 변하여 결정화되는 것으로 해석된다.

3.2. 유전층 피막의 RBS 분석

그림 4는 알루미늄을 100V에서 양극산화 시킨 시편의 표면을 RBS법으로 얻은 스펙트럼이다. 영역 4는 2 MeV의 에너지를 가진 알파 입자가 입사되어 표면의 유전피막내의 알루미늄 원자에 의해 산란이 된 후 시료 외부로 방출될 때 에너지가 손실되는 정도에 따라 생기는 채널 폭(channel width) 부분이다. 채널 크기는 바로 에너지 값으로 환

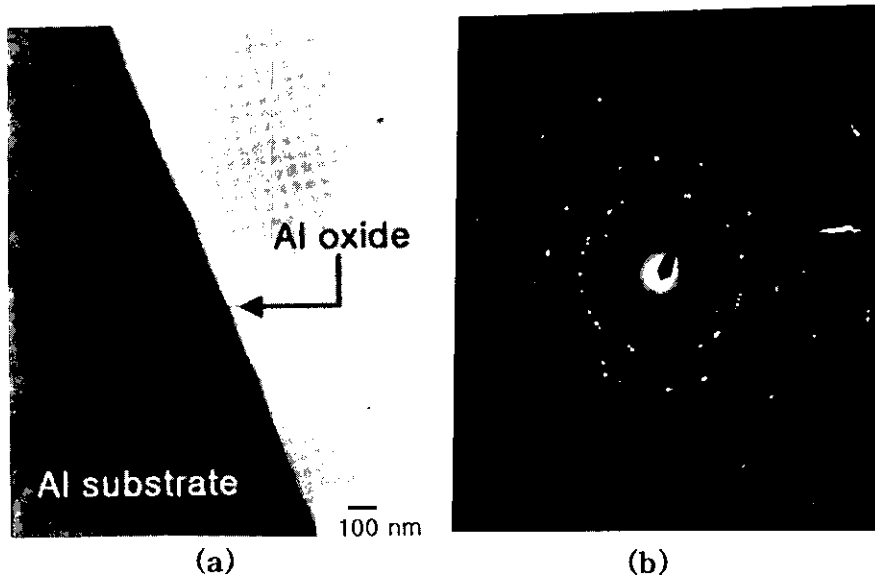


Fig. 2. TEM micrographs of the anodic oxide layer irradiated with electron beam. (a) cross section of anodic oxide layer and aluminum substrate. (b) electron diffraction pattern of the oxide layer.

Table 1. Comparison of the d-spacings obtained from the specimen in Fig. 2 with those of other known aluminum oxides.

Specimen experimental value		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3^{16}$ S.G: R3c(167)			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{17}$ S.G: Fd3m(227)		
d	Int.	d_{hkl}	hkl	I/I _R	d_{hkl}	hkl	I/I _R
5.91	w						
					4.56	111	40
3.90	m						
		3.48	012	45			
2.72	m				2.80	220	20
		2.55	104	100			
2.37	s	2.38	110	21	2.39	311	80
		2.17	006	2	2.28	220	50
		2.09	113	66			
1.87	vs	1.96	202	1	1.98	400	100
1.47	m	1.51	018	14	1.52	511	30

산이 되며 이러한 채널 쪽에 상응하는 에너지 손실 값 즉, ΔE (loss energy from incident beam, eV)는 피막의 두께와 아래와 같은 관계가 있으며 이 식을 이용하여 알루미늄 표면 위에 형성된 피막의 두께를 계산했다.¹⁸⁾

$$\Delta E = K E_0 - E_1(t)$$

$$= t \left(\frac{K}{\cos\theta_1} \frac{dE}{dX} \Big|_m + \frac{1}{\cos\theta_2} \frac{dE}{dX} \Big|_{out} \right)$$

$$= [\epsilon] N t \tag{1}$$

ΔE : loss energy from incident beam (eV),
 K : kinematic factor
 E_0 : energy before collision (eV),
 E_1 : energy after collision (eV)

$\frac{dE}{dX}$: lost energy per unit length,
 ϵ : stopping cross-section (eV · cm²)
 θ_1 : incident angle, θ_2 : scattering angle
 N : atomic density (atoms/cm³),
 t : thickness of film (cm)

영역 4에서 채널 쪽의 측정 결과로부터 얻은 ΔE 는 84.7KeV가 되고 형성된 산화피막을 비정질로 가정하고 밀도를 3.1g/cm³로 하여 원자밀도를 구하고 이러한 값들을 식 (1)에 대입하면 유전피막의 두께는 약 130nm가 된다. 그림 4는 그림 3과 같은 조건이나 양극산화 전압을 140V로 하여 피막을 형성시킨 경우의 실험결과이며 그림 1과 비교

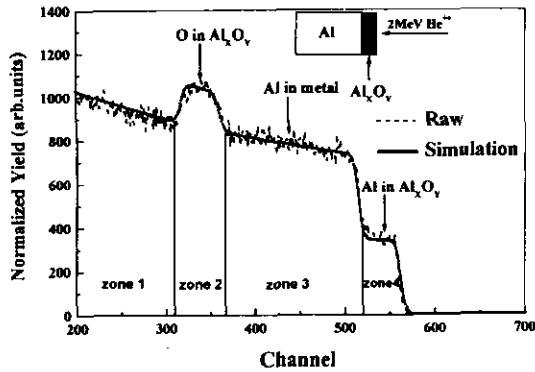


Fig. 3. Rutherford backscattering spectrum obtained from the anodic oxide layer formed on aluminum substrate at the anodizing voltage of 100V and the corresponding Rump simulation curve.

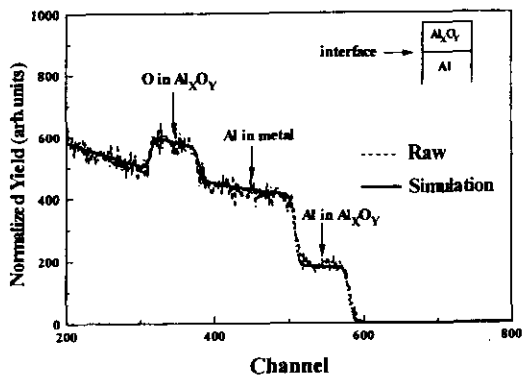


Fig. 4. Rutherford backscattering spectrum obtained from the anodic oxide layer formed on aluminum substrate at the anodizing voltage of 140V and the corresponding Rump simulation curve.

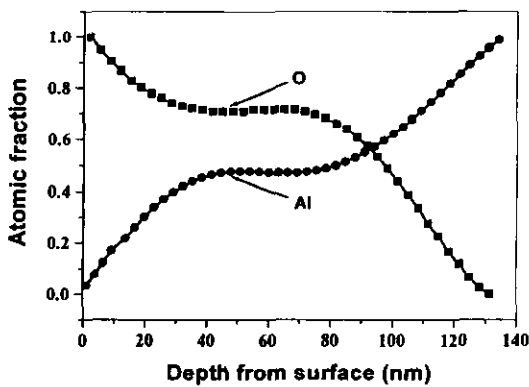


Fig. 5. Concentration profiles of Al and O elements in depth obtained from analysis of the RBS spectrum of Fig. 3 for the anodic oxide layer formed at 100V.

해서 영역 4에 해당하는 피막내의 알루미늄 원자에 의한 에너지 손실 폭이 증가된 것을 볼 수 있으며 유전피막의 두께는 계산 결과 약 190nm로 나타났다. 이러한 실험(raw) 데이터로부터 계산된 피막의 두께와 RBS rump program을 이용하여 모의 실험(simulation)을 한 결과가 그림 3 및 4에서 보는 바와 같이 양극산화 전압 100V 및 140V의

두 가지 경우 모두 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 실험의 경우 유전피막의 형성율은 약 1.34nm/V임을 알 수 있었다. Shikanai 등¹³⁾은 유전피막의 형성율은 전압과 비례하여 증가하며 비정질 피막에서는 1.3-1.7nm/V이고 결정질 피막의 경우에는 0.8-1.3nm/V로 성장한다고 보고하였다. 피막구조는 3-1절에서 언급된 바와 같이 전자회절도형에서 비정질 상태임을 나타내고 있으므로 원자밀도 계산에서의 비정질 구조의 가정은 무리가 없어 보이고 피막 두께의 계산결과도 TEM으로 관찰된 결과와 잘 일치하는 경향을 보이고 있다. 따라서 본 실험에서 생성된 유전피막의 형성율은 Shikanai의 결과와 비교해 보면 비정질 구조의 피막 형성율 범주에 속하나 비교적 낮은 범위의 값을 보이고 있다고 할 수 있다.

그림 5는 RBS 데이터를 이용하여 얻은 표면으로부터 깊이 따른 Al 및 O원자의 농도분포이다. 전해질과 인접한 산화피막의 최외부에서 소지금속인 알루미늄과의 계면까지 Al의 원자 분율이 점진적으로 증가하는 것을 보여주고 있으며 반대로 O의 원자 분율은 감소하는 양상을 보여주고 있다. 양극산화 반응은 Al^{3+} 이온과 O^{2-}/OH^- 의 이온이 높은 전계 강도(field strength)로 인해 서로 쌍방향으로 이동하는데^{19,20)} 이는 양극산화 과정에서 금속이온과 산소이온이 이동하여 산화피막이 형성되는 것을 보여주기 위해 Xe를 maker로 사용하여 실험한 Davies 등²¹⁾의 실험결과와 같은 경향을 보여주고 있다. 또한 그림 3은 피막 형성시 화학 양론적으로 Al_xO_y 의 X,Y가 계속적으로 변화하는 것을 보여 주고 있으며 대부분의 경우 피막의 중간영역에서는 알루미늄과 산소원자의 원자 분율의 비가 2:3이 되어 Al_2O_3 의 당량비를 갖는 산화피막이 형성되는 것으로 나타났다. 그러나 이러한 원자비가 결정형 구조임을 의미하는 것은 아니며 비정질 상태에서 단지 화학양론적 비율이 같은 값을 나타내고 있다고 볼 수 있다.

3.3. 교류 임피던스 분석

알루미늄박을 각각 다른 용액에서 터널에칭 시킨 후 ammonium adipate용액을 이용하여 배리어 타입의 양극산화 피막을 형성시킨 후 이 시편의 표면상태를 임피던스 분석법을 통하여 조사하였다. 이때 소지 알루미늄의 터널에칭은 1M HCl 용액에서 실시하였으며, 에칭효과를 높이기 위해 1M HCl용액에 1M H_2SO_4 용액이 첨가된 용액에서도 추가로 실시하였다. 또한 표면상태의 비교를 위해 에칭을 실시하지 않고 제조된 장벽형의 산화피막에 대해서도 임피던스를 측정하였다. 그림 7은 각각의 표면에서 측정된 임피던스 결과를 주파수변화에 따른 임피던스량과 위상차의 변화를 알 수 있게 Bode-diagram으로 나타내었다. 이때 모든 임피던스 측정은 표면의 변화가 일어나지 않는 정전위(open circuit potential)에서 실시하였다.

그림 6에서 소지가 에칭 되지 않은 배리어 타입의 산화피막의 경우에서 위상차 곡선은 중간의 주파수영역에서 전형적인 산화피막의 생성시 나타나는 평활한 상태의 영역이 나타났으며, 소지 알루미늄의 에칭에 의해 이 영역에서 변화가 나타났다. 임피던스의 경우 배리어 타입의 산화피막은

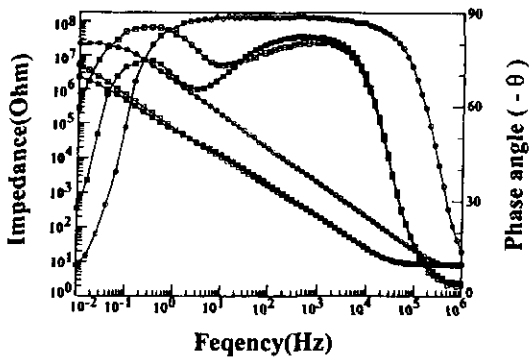


Fig. 6. Bode-plot for the specimens in different etching conditions. ○ : non-etched, □ : etched 1M HCl, ▴ : etched 1M HCl+ 1M H₂SO₄ solution.

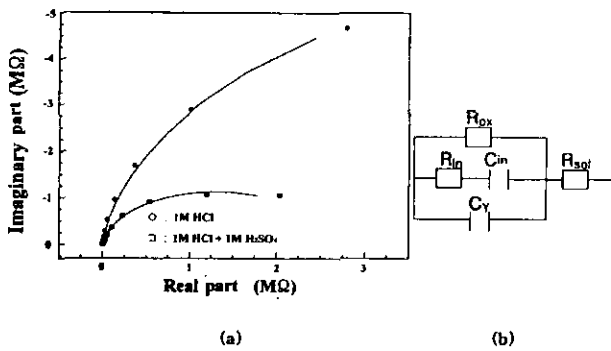


Fig. 7. Impedance analysis for the anodized specimens etched in two different types of etching solutions. (a) Nyquist plot for the anodized specimens after etching in 1M HCl and 1M HCl+ 1M H₂SO₄ etchants respectively. (b) the equivalent circuit for (a). R_{ox}: Oxide resistance, C_v: Capacitance of oxid layer, C_{in}: Capacitance correlative with inner etched tunnel surface, R_{sol}: resistance of electrolyte.

소지가 에칭된 산화피막들의 경우와 비교해 전구간의 주파수영역에 대하여 약 10배 이상 크게 나타나고 있으며, 소지가 에칭된 산화피막의 임피던스를 비교해 보면 염산과 황산에서 에칭된 경우는 염산에서만 에칭된 경우에 비하여 저주파 영역으로 갈수록 임피던스량은 감소되는 경향을 나타내고 있다. 이것은 에칭방법의 차이에 의해 나타나는 현상으로 보이며 표면적이 클수록 임피던스는 감소하므로 염산과 황산에서 소지를 에칭한 경우가 염산에서만 에칭한 경우에 비해 표면적이 증가하는 것을 나타내고 있다.

그림 7은 소지 알루미늄을 각각 1M 염산용액과 여기에 1M 황산을 첨가한 용액들에서 에칭한 후 산화피막을 생성시킨 피막의 임피던스 측정 결과를 등가회로를 사용하여 평가한 후 그 결과를 Nyquist 도식법으로 나타내었으며 실험결과와 평가결과는 잘 일치하는 것으로 나타나고 있다. 이때 등가회로에서 사용된 파라미터로는 산화피막의 bulk 저항을 나타내는 R_{ox}와 산화피막의 유전용량(capacitance)을 나타내는 C_v, 에칭된 터널의 pore내부의 저항과 관련된 R_{in}, 터널내부의 표면과 관련된 용량 C_{in}, 그리고 전해질 저항을 나타내는 R_{sol} 등이 사용되었으며 그 평가결과는 표 2에 나타내었다. 이때 나타난 결과에서 산화피막의 생성과정은 모두 같은 조건이므로 임피던스의 변화는 소지 알루미늄

Table 2. Evaluated impedance parameters for the equivalent circuit of Fig. 6(b)

	R	R _{in}	C _{in}	C _v	R
1M HCl	14MΩ	19KΩ	798nF/cm ²	694nF/cm ²	8.3Ω
1M HCl+ 1M H ₂ SO ₄	3MΩ	60KΩ	1.4μF/Cm ²	597nF/cm ²	8.2Ω

의 에칭상태에 의해 가장 큰 영향을 받게 된다.

표 2에서 소지금속을 염산과 황산의 혼합용액에서 에칭한 경우 R_{in}은 60KΩ로서 염산용액에서 에칭한 경우인 19KΩ에 비해 높게 나타났다. 이것은 1M 염산과 1M 황산의 혼합용액에서 에칭에 의해 형성된 에치터널은 단지 1M 염산에서 에칭된 경우에 비해 내부 pore가 깊고 좁게 형성되었기 때문에 에치터널 내부의 저항이 상승한 것을 의미한다. 또한 C_{in}의 경우도 1.4μF/cm²으로 염산용액에서 에칭한 경우에 비해 높게 나타났으며 이는 염산과 황산의 혼합용액에서 에칭한 경우는 단일 염산의 경우에 비해 에치터널의 내부표면적이 증가하였기 때문에 나타난 현상으로 에치터널이 깊게 형성되거나 많이 형성된 것을 의미한다.

따라서 임피던스의 분석 결과를 통하여 염산과 황산의 혼합용액에서 에칭한 경우는 단일 염산에 비해 미세하고 균일한 에치터널이 형성되어 표면적의 증가효과를 가져오는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1) pH 7.4의 0.83M ammonium adipate 용액에서 생성되는 양극 산화피막의 두께는 전압에 의존하며 부하전압이 100V와 140V의 경우 각각 약 130nm, 190nm로 나타났으며 전압에 대한 피막 형성률은 약 1.34nm/V로 나타났다.

2) 유전피막은 생성 초기에 비정질 형태로 생성되며 피막을 구성하는 알루미늄 과 산소 원자의 화학 당량비는 일반적으로 2:3의 비율로 구성되었다.

3) 생성된 피막에 전자빔을 장시간 조사시킬 경우 초기의 비정질 구조에서 γ-Al₂O₃ 형태의 결정으로 변태되는 것이 관찰되었다.

4) 유전피막의 표면변화는 등가회로를 이용한 임피던스 분석을 통하여 정확하게 평가할 수 있었으며 등가회로의 파라미터의 변화를 통하여 염산과 황산의 혼합용액에서 에칭한 경우는 단일 염산에 비해 미세하고 균일한 에치터널이 형성되어 내부 표면적의 증가효과가 나타나는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S.M. Moon and S.I. Pyun, J. Corr. Sci. Soc. of Korea, **26** (6), 498 (1997).
2. F. Keller, M.S. Hunter, and D.L. Robinson, J. Electrochem. Soc, **100**, 411 (1953).
3. Y.S. Jeong, University of Manchester, Ph. D. Thesis, (1993).

4. R.L. Chiu, P.H. Chang, and C.H. Tung, Thin Solid films, **260**, 47 (1995).
5. R.S. Alwitt, J. Electrochem. Soc, **134**(8), 1891 (1987).
6. C.K. Dyer and R. S. Alwitt, J. Electrochem. Soc, **128**(2), 300 (1981).
7. J. Flis and L. Kowalczyk, J. Appl. Electrochem, **25**, 501 (1995).
8. Z. Ashitaka, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, and K. Shimizu, J. Electrochem. Soc, **146**(4), 1380 (1999).
9. K. Shimizu, K. Kobayashi, G.E. Thompson, and G. C. Wood, J. Mat. Sci.Lett, **11**, **281** (1992).
10. R.L. Chiu, C.H. Tung, and P. H. Chang, J. Electrochem. Soc, **143**(3), 984 (1996).
11. Y. Ki, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, J. Electrochem. Soc, **144**(3), 866 (1997).
12. H. Habazaki, P. Skeldon, G.E. Thompson, and G.C. Wood, Philos. Mag, **73**(2), 297 (1996).
13. M. Shikanai, M. Sakairi, H. Takahashi, M. Seo, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi, J. Electrochem. Soc, **144**(8), 2756 (1997).
14. J. Kolodzey, E.A. Chowdhury, G. Qui, J. Olowolafe, C.P. Swann, K.M. Unruh, J. Suehle, R.G. Wilson, and J.M. Zavada, Appl. Phys, Lett, **71**(26), 3802 (1997).
15. A. Robinson and R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Butterworths p477 (1970).
16. Hung.T et al, Adv. X-ray Anal., **33**, 295 (1990).
17. Rooksby, X-ray Identification and Crystal Structure of Clay, **264** (1951).
18. L C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of surface and thin film analysis", North-Holland, New York (1986).
19. Z. Ashitaka, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, and K. Shimizu, J. Electrochem. Soc, **146**(4), 1380 (1999).
20. O. Jessensky, F. M ler, and U. G sele, Appl. Phys. Lett, **72**(10), 1173 (1998).
21. J.A. Davies, J.P.S. Pringle, R. L. Graham, and F. Brown, J. Electrochem. Soc, **109**, 999 (1962).