

## 첨가제에 의한 알루미늄박의 에칭특성변화

김성갑 · 신동철\* · 장재명 · 이종호\*\* · 오한준\*\*\* · 지충수

국민대학교 금속재료공학부

\*성남기술대학 재료과

\*\*한서대학교 화학과

\*\*\*한서대학교 재료공학과

### Effects of the Additives on Etching Characteristics of Aluminum Foil

S.K. Kim, D.C. Shin\*, J.M. Jang, J.H. Lee\*\*, H.J. Oh\*\*\*, and C.S. Chi

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

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

\*\*Dept of Chemistry, Hanseo University, Seosan, 352-820

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

(2000년 9월 9일 받음, 2000년 11월 28일 최종수정본 받음)

**초 록** 고순도 알루미늄 유전체의 내부표면적을 증가 시키기 위하여 1M의 염산 에칭용액에 첨가제를 사용했을 때 나타나는 에칭특성의 변화를 조사하였다. 염산용액에 에틸렌글리콜이 첨가된 혼합용액에서 에칭을 실시 했을 경우 알루미늄 기지 표면에 미세하고 균일한 에치피트가 형성되어 표면적 증가 효과가 크게 나타났으며, 또한 양극 산화 후 측정된 정전용량의 결과에서도 에틸렌글리콜이 첨가된 에칭액에서 제조된 유전체는 표면적 증가에 의한 높은 정전용량 값을 나타냈다.

**Abstract** The effects of additives in the HCl etching solution on etching behaviors of aluminum foil as dielectric film for electrolytic capacitors were investigated. The etch pits formed in 1M hydrochloric acid containing ethylene glycol as an additive contain more fine and homogeneous etch tunnels compared to those in 1 M hydrochloric acid only, which led to the increase in the effective internal surface area of aluminum foil. After anodizing of aluminum foil etched in etching solutions, the LCR meter results have shown that the capacitance of dielectric film etched in hydrochloric acid with ethylene glycol was increased remarkably compared to that etched in hydrochloric acid only.

**Key words** : etch tunnel, ethylene glycol, sulfuric acid, dielectric layer, Al foil, electrolytic capacitors

### 1. 서 론

최근들어 새로운 기능의 전자 제품들의 출현과 HDTV (High Definition TV)와 전기 자동차 같은 첨단 기술이 요구되는 제품들로 인하여 전해콘덴서의 수요가 날로 증대되고 있다. 이러한 알루미늄 전해콘덴서 제조시 {100} <001> 입방정 집합조직을 갖는 고순도 알루미늄박이 사용되고 있으며 방향성 집합조직의 표면에서는 염소이온이 포함된 용액에서 전기화학적 방법에 의한 에칭작업시 금속의 내부터널이 쉽게 형성되고<sup>1~4)</sup> 또한 에칭터널이 규칙적인 방향으로 배열된다.

알루미늄 전해콘덴서에 사용되는 알루미늄 박은 박 내부 표면적을 넓히기 위한 에칭과정과<sup>5,6)</sup> 에칭이 끝난 후에 유전체로 사용하기 위하여 표면에 유전 피막을 형성 시켜 주는 양극 산화과정<sup>7~9)</sup> 있으나, 일반적으로 알루미늄 전해콘덴서의 정전용량을 높이기 위해서는 양극산화 과정 보다는 에칭과정의 변수들을 제어하는 것이 콘덴서 제조의 핵심적인 기술이라 할 수 있다.

이러한 에칭과정은 전해방식으로 알루미늄박을 고온에서

염소이온이 포함된 용액에서 실시하며 박 제조 특성상<sup>4,10)</sup> 미세한 에치터널이 <100> 방향으로 성장하여 터널밀도가 높을수록 표면적 증가에 의한 더 높은 정전 용량을<sup>11,12)</sup> 얻을 수 있기 때문이다. 에칭용액으로는 부식성이 강한 염산 용액을 사용하나 염소이온이 알루미늄박 표면에 흡착하여 과다 용해를 일으킬 경우 오히려 에치피트 및 터널의 크기에 영향을 주어 표면적이 감소될 수도 있다. 따라서 안정적으로 내부 표면적을 향상 시키기 위하여 염산용액에 혼합되는 첨가제에 대한 연구가 많이 진행되어 왔으며 일반적인 첨가제로서 황산이 주로 이용되어 왔다. 이는 황산이온과 염소이온이 경쟁적 흡착관계로 인하여 내부표면적 증가효과를 가져 올 수 있기 때문이며 Flis 등<sup>13,14)</sup>의 연구결과에서 보고된 것처럼 황산첨가로 인하여 좀 더 미세한 에치터널이 형성되기도 한다. 또한 최근에는 전해에칭시 염소이온에 의해 국부적으로 집중되는 용해속도를 감소시켜 좀더 작은 에치피트를 생성하기 위한 목적으로 유기물 첨가에 의한 영향에 대한 연구도 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 에칭액의 첨가제로서 황산과, 유기물 첨가제로 에틸렌글리콜을 사용하였을 때 알루미늄박의 표면에 생성되는 에치

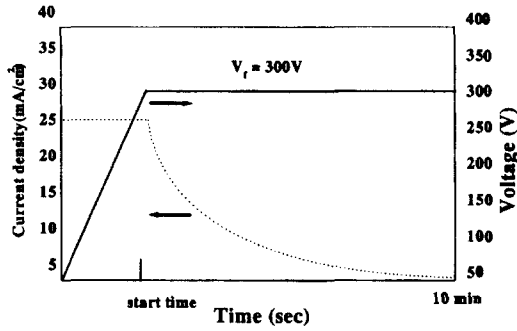


Fig. 1. Relationship between current and voltage during anodizing procedure.

피트 형성변화와 내부표면적 변화를 분석함으로써 알루미늄 박 표면에서의 에칭거동을 규명하고자 하였다.

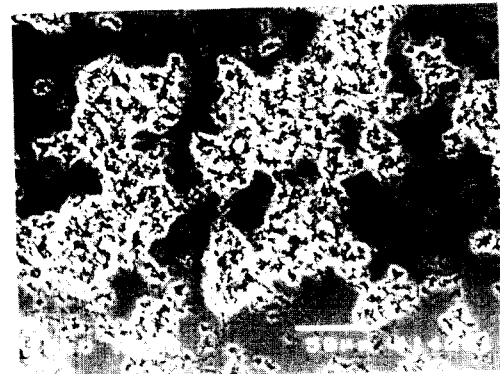
### 2. 실험방법

실험에 사용된 알루미늄 시편은 순도는 99.99%이며 압연과 소둔을 통해 {100} <001> 집합조직을 갖는 두께 100 $\mu$ m인 알루미늄박(Tokai Metals Corp., Japan)을 사용하였으며 전해에칭을 하는 면적(20mm $\times$ 50mm)을 제외한 나머지 부분을 실리콘으로 마스크처리 하였고 전처리 단계로는 0.5M NaOH로 5분간 알카리 탈지를 통해 자연 산화피막을 제거하였으며 1M 황상용액에 5분간 침지시켜 중화 시켰다.

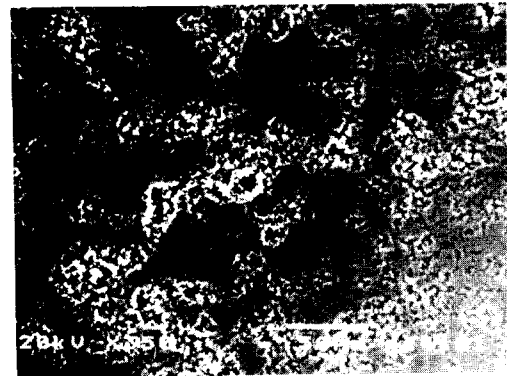
전해에칭은 전해조를 이용하여 셀 안에 설치된 온도계, 자석교반기와 온도조절기를 이용하여 온도조절과 교반을 하였고 음극대극으로서 탄소봉 2개를 이용하였으며 극간거리는 43mm로 하였다. 전해에칭시 전해조의 온도는 85 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C를 유지하였으며 전원공급기를 통하여 전류밀도는 0.1-2.5A/cm<sup>2</sup>의 범위에서 조절 하였다. 에칭된 알루미늄 표면에 양극산화 피막을 생성시키기 위하여 150g/L의 붕산과 1.3mL/L의 암모니아수(25%)의 혼합용액을 전해액으로 사용하였으며 전해액의 온도는 93 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C를 유지하였다. 또한 양극산화 피막생성을 위해 초기에 정전류를 부하한 후 정전압 방식으로 양극산화를 실시하였다. 초기 정전류 부하시 전압은 일정전압에 이르게 될 때까지 상승하게 되고 이 정전압을 기준으로 양극산화를 실시하였다. 정전압을 일정하게 유지할 경우 전극의 전류밀도는 급격히 감소하게 된다. 본 실험에서 양극산화를 위하여 정전압으로 10분간 유지하였으며 양극산화 피막을 형성시키기 위하여 여러종류의 전압을 인가하여 실험을 실시하였고, 초기 전류밀도로서 25mA/cm<sup>2</sup>를 부하하였다. 그림 1은 300V의 전압으로 양극산화를 실시할 경우 전류와 전압의 거동변화를 보여주고 있다.

정전용량의 측정은 직경 50mm인 원통형 관 모형의 전해조에서 LCR미터를 이용하여 120Hz에서 측정하였고 용액의 온도는 30 $^{\circ}$ C를 유지하였다.

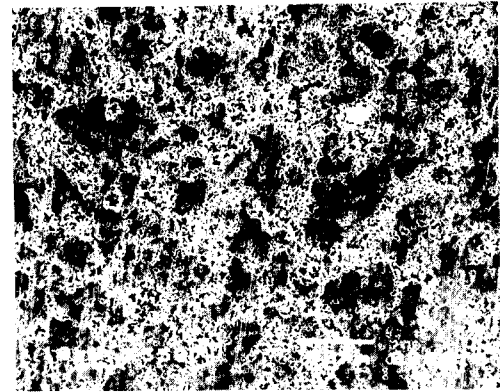
또한 양극산화피막의 관찰은 정밀성과 절삭성이 우수한 초박막절편법(ultramicrotomy)으로 시편을 제작한 후 TEM을 사용하였으며 에칭 실시후 나타나는 알루미늄 기



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM micrographs of surface after 1st electro-etching at etching current density of 0.3A/cm<sup>2</sup>(etching time : 83sec, anodic charge : 25Coul/cm<sup>2</sup>). (a) 1M HCl, (b) 1M HCl+1M HS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (c) 1M HCl+3% Ethylene glycol

지상의 표면상태의 변화는 원자현미경(AFM)을 통하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 여러 종류의 에칭용액에 의해 알루미늄 표면에 나타나는 에칭효과를 관찰한 사진으로 각각의 용액에서 0.3A/cm<sup>2</sup>의 전류를 83초간 부하하여 1차 에칭을 실시한 후의 SEM 사진이다. 에칭피트 군(etch pit group)의 분포를 비교해 보면 단일 1M 염산용액에서 1차 에칭만 실시했

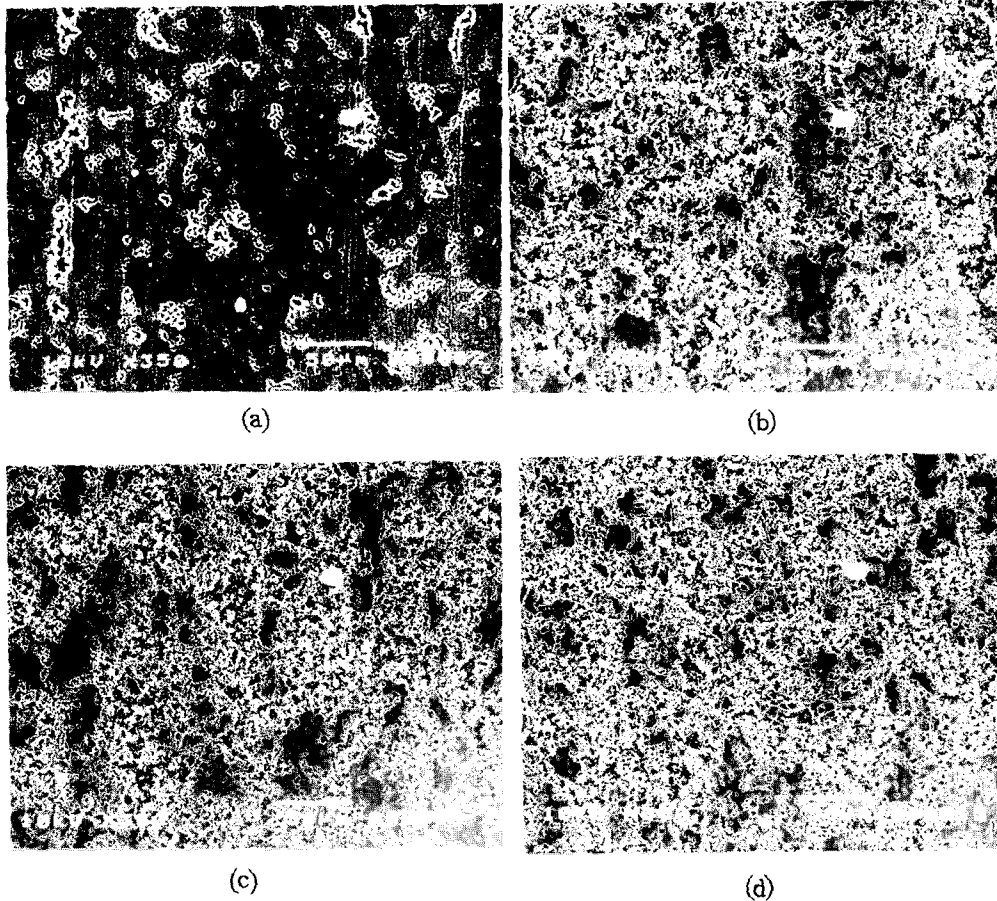


Fig. 3. SEM microrgraphs of surface after 2nd electro-etching at etching current density of 0.3A/cm<sup>2</sup> (1st, 2nd etching time : 83sec, anodic charge : 25 Coul/cm<sup>2</sup>, respectively). (a) 1M HCl, only 1st etching, (b) 1M HCl, 2nd etching, (c) 1M HCl+ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, end etching, (d) 1M HCl+3% ethylene glyco, 2nd etching

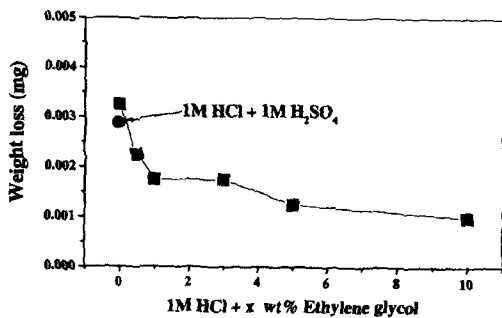


Fig. 4. Effects of the ethylene glycol additive for etching solution on weight loss.

을 경우 표면에 생성된 각각의 에치 피트의 반경은 비교적 크게 형성되어 있고 에치피트 군이 불균일 하게 분포하고 있음을 볼 수 있다. 이는 염소이온이 표면에 흡착되어 활발한 용해작용을 일으키는데 이때 생성된 에치 피트를 중심으로 지속적인 용해작용이 진행되었기 때문이다.<sup>15)</sup> 황산용액이 첨가된 경우와 에틸렌글리콜이 첨가된 경우는 비교적 작은 에치피트 군이 형성되어 있음을 알 수 있으며, 특히 에틸렌글리콜이 첨가된 경우는 작고 균일한 에치피트들이 형성되어 있었다.

그림 3은 1M 염산 용액에서 0.3A/cm<sup>2</sup>의 전류를 부하 하

여 83초간 1차 에칭을 실시한 후 계속하여 여러 가지 용액에서 1차와 동일한 조건의 전류를 부하하여 2차 에칭을 실시한 표면에 생성된 에치피트의 분포 상태를 관찰한 결과이다. 또한 1M 염산 용액에서 1차 에칭한 결과와 2차 에칭을 실시했을 경우 알루미늄 표면에 형성된 에치피트의 분포를 그림 3의 (a)와 (b)에 나타내었으며 2차 에칭을 실시한 경우는 1차 에칭을 실시한 경우에 비하여 에치피트가 비교적 균일하게 분포되어 있었으며 다른 용액에서 에칭을 실시한 경우도 그림 2와 그림 3을 비교해 보면 비슷한 경향이 나타나는 것을 알 수 있었다. 그림 3에서 2차 에칭의 효과를 비교해 보면 1M의 염산용액에 1M 황산이 첨가된 혼합용액의 경우에 비하여 1M 염산 용액에 에틸렌글리콜이 첨가된 용액에서 2차 에칭된 경우가 표면에 많은 수의 에치피트를 형성시켰다. 이는 첨가된 에틸렌글리콜은 유기산으로서 염산용액과 혼합되어 주로 화학적 침식작용에 관여하기보다는 용액내의 점성을 증가시켜 염소이온의 부식속도를 억제시키는 효과를 가져오므로<sup>14,16)</sup> 과도한 표면용해를 감소시키고 전체적으로 균일한 에치피트를 얻을 수 있는 것으로 사료된다. 이와 같이 에틸렌글리콜이 첨가된 용액이 부식에 미치는 영향을 그림 4에 나타내었으며 알루미늄 시편을 여러 용액에서 90℃의 온도에서 360초 침지시킨 후의 무게손실을 비교한 결과이다. 에틸렌글리콜이 포함되어

않은 1M 염산 용액으로부터 에틸렌글리콜이 첨가될 경우 초기에 무게 손실률이 급격히 감소하고 있는 것을 나타내는데 이것은 에틸렌글리콜이 첨가될 경우 용액의 점성을 증가시켜 알루미늄박의 표면에서 염소이온의 부식속도에 영향을 주어 과도한 부식을 억제하는 것을 잘 보여주고 있다.

그림 5는 여러 가지 에칭 용액에서 1차 에칭을 실시한 후 원자현미경을 사용하여 알루미늄 기지의 표면 상태 및 평균 거칠기(RA, roughness average)를 나타내고 있다. 그림 5에서 평균 거칠기는 (a)인 단일 염산용액에서 에칭한 경우에서 보다 (b)와 (c)의 황산과 에틸렌글리콜을 첨가제로 사용한 경우에서 평균 거칠기를 보면 점점 작아지는 것으로 나타났는데 이는 단일 염산용액을 사용한 경우 표면의 과다용해로 인하여 표면 거칠기가 크게 나타난 것을 잘 보여주고 있다. (d)는 (c)조건에서 에칭 후 장벽형(barrier type) 양극산화를 형성시킨 후의 표면상태를 보여주는 그림이며 양극산화 후에는 표면에 생성된 산화피막에 의해 표면 거칠기가 감소되고 있음을 보여주고 있다.

그림 6은 여러 용액에서 1차 에칭을 실시한 후 이 시편을 양극산화를 실시하고 이때 에치피트 내부에 생성된 유전피막을 관찰하기 위하여 기지조직의 알루미늄을 선택적으로 용해시킨 후 SEM으로 유전피막의 횡단면을 관찰한 사진이며 이 결과를 통하여 에칭시 형성된 에치터널의 형상을

알 수 있다.

그림 6에서 에치터널의 분포는 에틸렌글리콜이 첨가된 용액의 경우는 염산용액에서 생성된 에치터널에 비하여 표면부위에서 에치터널의 형성이 밀집되어 있지 않고 표면내부로 깊게 진행되어 표면적 증가효과를 나타내고 있으며 염산용액에 황산용액이 첨가된 혼합용액의 경우에 생성된 것은 에치터널의 폭이 더욱 좁게 나타났다. 이는 첨가된 황산용액중의  $SO_4^{2-}$ 이온이 존재하고 있던 염산의  $Cl^-$ 이온과 경쟁적인 흡착 음이온으로 존재하므로 표면부의 침식에 필요한  $Cl^-$ 이온의 수를 상대적으로 감소시키는 효과를 나타내므로 그림 6(b)과 같은 작은 에치터널이 생성된 것으로 사료된다. 또한 이때 생성된 에치터널은 알루미늄 시편이 {100}방향으로 집합조직을 가지기 때문에 서로 수직방향으로 음이온들이 침투되어 에치터널이 나타나며, 그 형태와 크기는 그림 7의 투과전자현미경 사진을 통해 알 수 있었으며 에치터널이 {100}방향에 수직인 {010}방향으로도 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 8은 산화피막의 성장특성을 알기 위하여 순수한 알루미늄 시편을 붕산과 암모니아수의 혼합용액에서 100V와 140V의 전압을 통해 10분간 각각 양극 산화를 실시하고 이때 생성된 산화피막을 TEM으로 관찰한 사진이다. 산화피막은 알루미늄 기지를 따라 균일하게 생성되어 있고

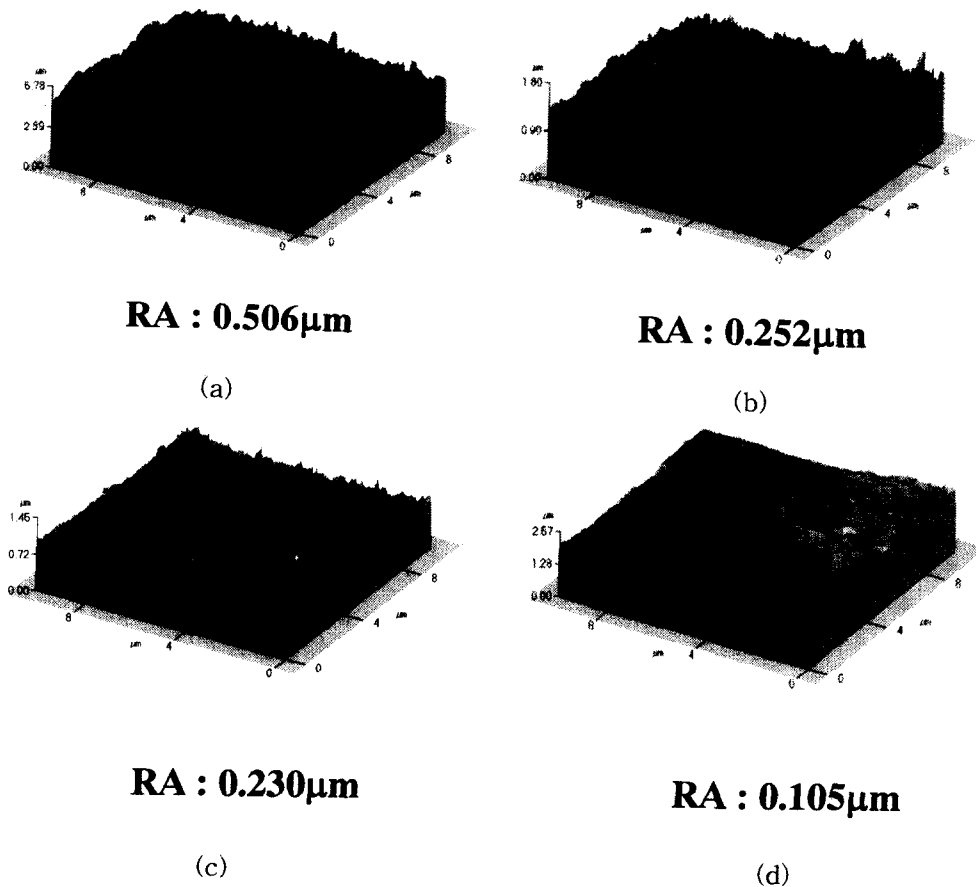


Fig. 5. AFM images and RMS roughness of the etched surface in different etching solutions. (a) 1M HCl, etching, (b) 1M HCl+ 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etching, (c) 1M HCl+ 3% ethylene glycol, etching, (d) 1M HCl+ 3% Ethylene glycol

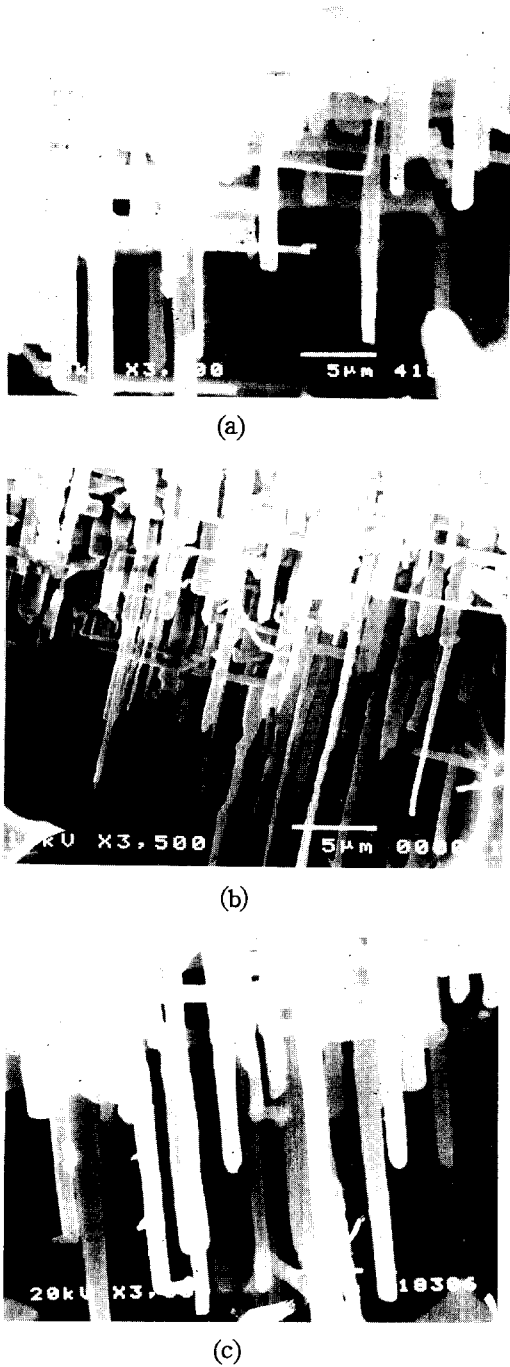


Fig. 6. SEM micrographs of the oxide replicas of aluminum foil. (a) 1M HCl, (b) 1M HCl+1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (c) 1M HCl+3% Ethylene glycol

100V의 전압에서 생성된 피막의 두께는 약 130nm이며 140V의 전압에서는 약 190nm의 두께로 형성되어 있어 전압에 의한 산화 피막 두께의 생성률은 1.34nm/V로 나타났다. 이러한 알루미늄 산화피막의 성장률에 대한 연구는 Takahashi등에 의해 보고 된 바 있는데 그는 중성 용액에서 기공성의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막 기저부에 형성되는 장벽형 산화피막 (barrier-type, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 경우, 전압에 따른 피막 성장률은 1.42nm/V로 보고 하였다.<sup>17,18)</sup> 이는 본 실험에서 나타난 결과와 거의 일치하고 있음을 보여준다. 그림 9는 1M 염산용액과 황산이 첨가된 혼합 용액에서 여러 가지 전류밀

도로 1차 에칭을 실시한 후 150V와 250V로 양극 산화 피막처리를 실시 한 후 측정된 정전용량을 나타낸 결과이다. 일반적으로 정전용량과 아래의 식 (1)으로 나타내게 된다.

$$C = \epsilon \epsilon_0 A / d_{ox} \quad (1)$$

여기서 C는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 정전용량이며 d<sub>ox</sub>는 산화 피막의 두께, ε는 알루미늄의 유전상수, ε<sub>0</sub>는 진공의 유전율(ε<sub>0</sub>=8.8510<sup>-12</sup>F/m), A는 표면적을 나타낸다. 따라서 정전용량의 증가는 식 (1)에 의해 에칭에 의해 생성되는 내부 표면적의 증가를 의미하게 된다. 그림 9의 결과에서 같은 에칭 조건일 경우라도 그 이후의 양극 산화피막 공정시 부하 되는 전압에 의해 정전용량의 차이가 나타났다. 즉 그림 9(a)의 경우처럼 1차 에칭 후 150V의 전압으로 피막처리를 실시한 경우 황산용액이 첨가제로 혼합된 경우는 염산용액만을 사용하여 에칭한 경우에 비하여 에치터널의 폭이 작으나 비교적 균일하게 에치피트가 분포하여 전반적인 내부 표면적은 전류밀도의 증가와 더불어 증가하므로 이후 양극산화 피막을 실시한 이후의 정전용량은 점차 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 같은 에칭 조건에서 250V의 전압으로 산화피막 처리를 실시했을 경우 실제 알루미늄 기지에서의 에칭거동은 150V에서 설명된 경우와 같이 황산이 첨가된 경우 많은 수의 작은 에치터널에 의해 내부 표면적은 증가되나 250V에서 형성된 양극산화 피막은 150V의 경우와 달리 두껍게 형성되므로 이때 생성되는 피막은 좁은 폭을 갖는 에치피트의 내부를 막아 버리기 때문에 피막 생성 이후의 표면적은 감소된다. 또한 같은 조건에서 에칭된 경우 150V의 저압에서 양극산화 시킨 경우가 250V의 경우에 비해 정전용량이 크게 나타나는 것은 생성된 피막두께가 얇기 때문이며 이는 식 (1)을 통해서 알 수 있다.

그림 10은 1M 염산 용액에 첨가되는 에틸렌글리콜의 양에 따라 각각 0.3A/cm<sup>2</sup>의 전류를 부하하여 1차 에칭과 2차 에칭을 하고 양극산화시킨 후 정전용량의 변화를 나타내었다. 그림 10에서 에칭 용액에 첨가되는 에틸렌글리콜의 양과 관계없이 1차 에칭에 비해 2차 에칭을 실시한 후 피막 처리를 한 경우가 표면적 증가에 따라 정전용량이 높게 나타났다으며 염산에 첨가된 에틸렌글리콜은 약 3%까지 첨가시 정전용량 상승에 미치는 영향이 증대되었다. 에틸렌글리콜이 유기산으로 용액내의 염산이온의 부식속도를 제어함으로써 표면에 균일한 에치피트와 에치터널을 형성시켜 표면적이 증가된 결과라 생각된다. 이는 그림 4에서 같이 에틸렌글리콜의 첨가시 염산용액에서 측정된 알루미늄의 무게손실 결과와 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

- 1) 염산용액에 황산 또는 에틸렌글리콜을 첨가한 혼합용액에서 에칭을 실시했을 경우 염산용액만 사용한 경우에 비해 알루미늄 기지의 표면에 미세하고 균일한 에치피트가 형성되어 단면적 증가의 효과가 크게 나타났다.
- 2) 동일한 에칭용액에서 1차 에칭만 실시한 것보다 2차

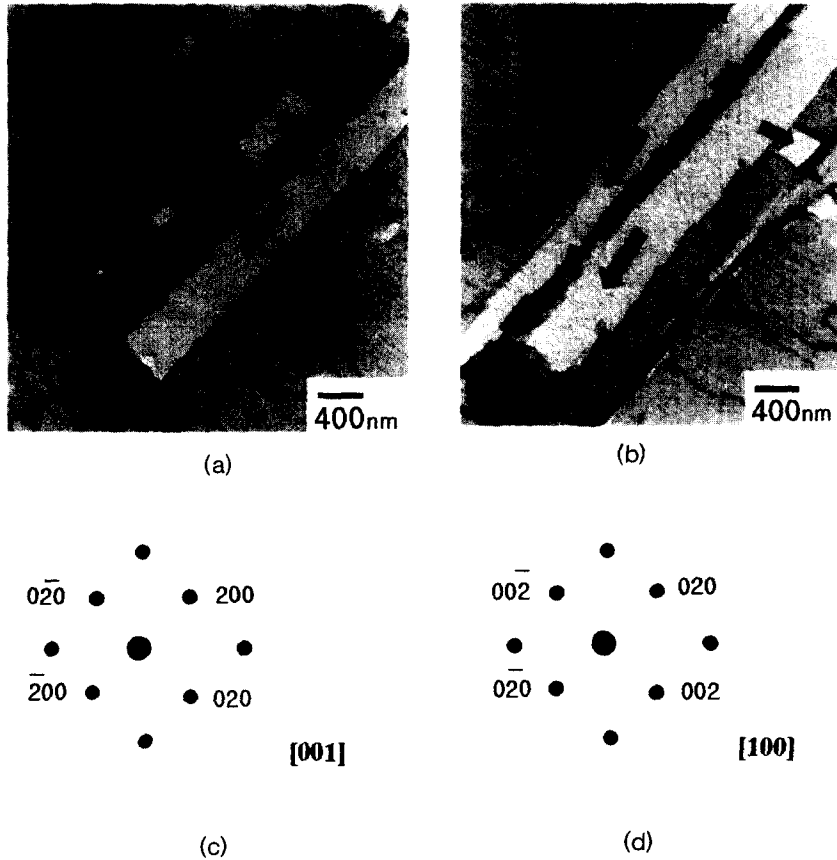


Fig. 7. (a) and (b) TEM micrographs of the cross section of aluminum foil etched in 1M HCl+1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, ⇒ : etch tunnel, (c) and (d) selcted area diffraction patterns of (a) and (b) respectively.

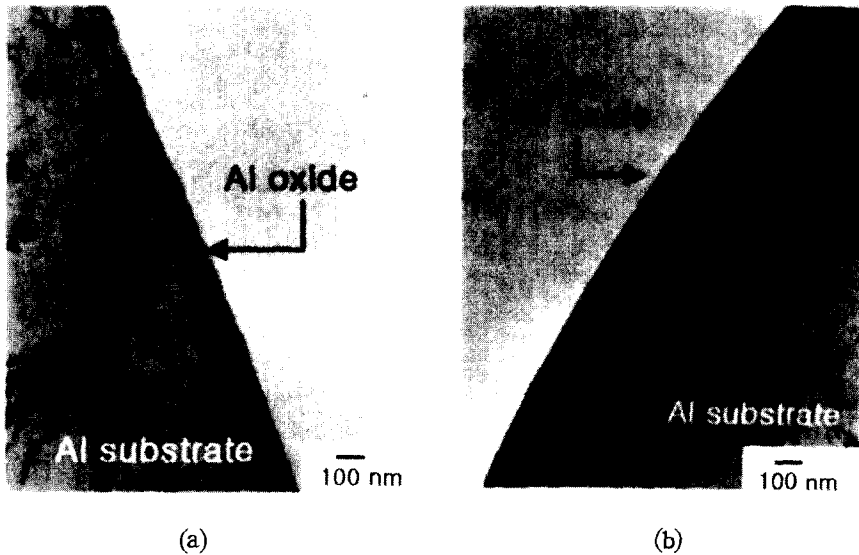


Fig. 8. TEM micrographs section of andodic oxide layer formed on aluminum substrate, (a) anodizing voltage of 100V, (b) anodizing voltage of 140V.

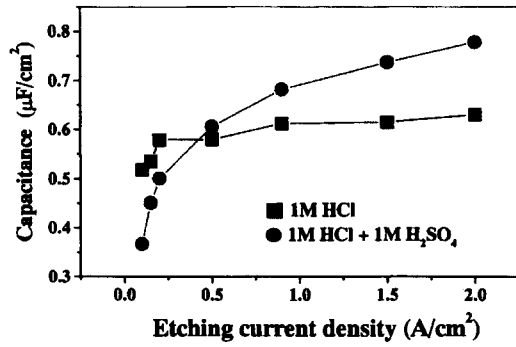
에칭을 하면 양극산화 피막 처리를 실시했을 경우 표면의 단면적 증가로 인한 정전용량의 상승이 현저하게 나타났다.

3) 염산 용액에 첨가된 에틸렌글리콜은 약 3%까지 첨가시 정전용량 상승에 미치는 영향이 증가되었으나 더 이상의 첨가시 정전용량의 상승에 미치는 효과는 현저하지 않았다.

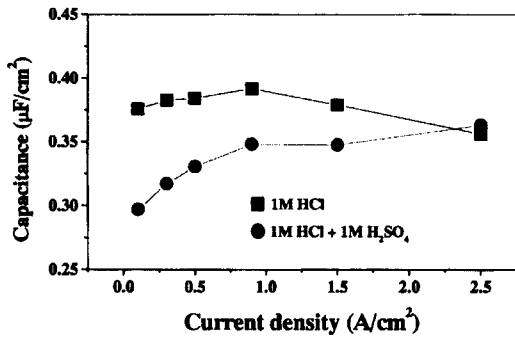
4) 붕산과 암모니아수의 혼합용액에서 전압에 대한 알루

미늄 산화 피막 두께의 생성율은 1.34nm/V로 나타났다.

5) 형성된 에칭터널의 폭이 미세할 경우 알루미늄 기저 조직의 표면적은 증가하나 높은 전압에 의해 두꺼운 양극산화 피막이 생성된 경우는 오히려 에칭터널의 막힘현상에 의해 정전용량이 감소하였다.



(a)



(b)

Fig. 9. Capacitance of dielectric aluminum foil etched in 1M HCl with and without 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> according to the anodizing voltages, (a) anodizing voltage of 150V, (b) anodizing voltage of 250V.

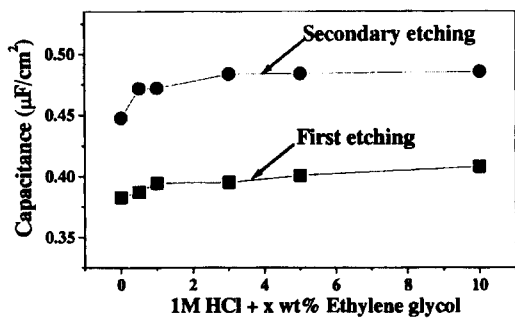


Fig. 10. Effects of the ethylene glycol additive on the capacitance.

참고 문헌

1. A. Hibino, M. Tamaki, Y. Watanabe, and T. Oki, 輕

金屬, **42**, 440 (1992).  
 2. H. Fehlscher, *Werkstoff and Korrosion*, **33**, 146 (1982).  
 3. A. Hibino, and T. Oki, 佳友輕金屬, **34**, 199 (1993).  
 4. E. Makino, K. Takeda, T. Yajima, T. Sato, and E. Sugauma, 金屬表面技術, **39**, 446 (1988).  
 5. N. Osawa, K. Fukuoka, and Z. Tanabe, 佳友輕金屬技報, **35**, 90 (1994).  
 6. L. K. Dyer, and R. S. Alwitt, *J. Electrochem.Soc.*, **128**, 300 (1981).  
 7. V. Srinivasan, and J. W. Weidner, *ibid*, **143**, 880 (2000).  
 8. R. S. Alwitt, *ibid*, **134**, 1891 (1987).  
 9. Y. Li, H. Shimada, M. Sakairi, K. Shigyo, H. Takahashi, and M. Seo, *ibid*, **144**, 866 (1997).  
 10. D. N. Lee, *J of Korean Institute of Engineering*, **29**, 301 (1996).  
 11. J. Schere, O. M. Magnussen, T. Ebel, R. J. Behn, *Corrosion Sci*, **41**, 35 (1999).  
 12. J. J. Jeong, C. H. Choi, and D. N. Lee, *J. Mat. Sci*, **31**, 5811 (1996).  
 13. J. Flis, and L. Kowalczyk, *J. Appl. Electrochem*, **25**, 501 (1995).  
 14. W. J. Rudd and J. C. Scully, *Corrosion Sci*, **20**, 611 (1980).  
 15. 김성갑, 유인종, 장재명, 오한준, 지충수, 한국재료학회, **10**, 369 (2000).  
 16. D. Goad, *J. Electrochem. Soc*, **144**, 1965 (1997).  
 17. H. Takahashi, M. Nagayama, *Electrochim. Acta*, **23**, 279 (1978).  
 18. H. Takahashi, M. Nagayama, *Corr. Sci*, **18**, 911 (1978).  
 19. 泳田伊佐也, 알루미늄 건식전해콘덴서, 일본축전기공업주식회사, 1982.  
 20. H. Takahashi, H. Kamada, M. Kakairi, K. Takahiro, S. Nagata, and S. Yamaguchi, *Electrochem. Soc. Proceedings*, **3**, 253 (1998).  
 21. P. Carbonini, T. Monetta, D. B. Mitton, F. Bellucci, P. Mastroardi, and B. Scatteia, *J. Appl. Electrochem*, **27**, 1135 (1997).