

## Al 양극산화에 의한 나노선재용 AAO template 제조

이관희<sup>†</sup> · 이화영 · 정원용

한국과학기술연구원 금속공정연구센터

(2001년 2월 19일 접수: 2001년 3월 27일 채택)

## Anodizing of pure Al foil for AAO as a Nanowire Template

Kwan Hyi Lee<sup>†</sup>, Hwa Young Lee and Won Young Jeung

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received February 19, 2001 : Accepted March 27, 2001)

### 초 록

황산 전해질에서 고순도의 알루미늄 판재를 양극산화 시켜 이방성이 큰 나노기공을 보유한 AAO를 제조하였다. 나노선재를 제조하기 위한 template 재료로서 가장 적합한 AAO를 제조하기 위해 AAO의 나노기공의 크기와 분포 등에 영향을 미치는 양극산화 변수의 영향을 조사하였다. 제조된 AAO의 SEM 관찰을 통해 나노기공의 직경과 분포를 확인할 수 있었고, AAO를 template로 사용하여 교류 전주법으로 제조한 Fe 나노선재를 TEM 관찰하여 나노기공의 길이와 내부 표면상태를 확인하였다. AAO를 SEM으로 확인한 결과 전해질의 온도나 양극산화 전압 등의 변수에 따라 기공의 크기와 분포의 변화가 분명하게 관찰되었으며, 제조된 나노선재는 평균 길이 10  $\mu\text{m}$ , 300~1000 범위의 종횡비를 갖고 있음이 TEM으로 확인되었다.

**Abstract :** AAO template having nano scale pores of high aspect ratio has been prepared through anodizing of aluminum foil in sulfuric acid electrolyte. The effect of anodizing parameters on the pore size and distribution was also examined to obtain the proper AAO as a template material of nanowire. The surface of AAO template prepared was observed by SEM to examine the mean size and distribution of pores generated by the anodizing and Fe nanowires obtained by AC electroforming using AAO template were also observed with TEM to determine the length and shape of them. From the results of work, it was found that the mean size or distribution of pores was influenced significantly by the anodizing parameters such as voltage and temperature of electrolyte. Mean length and aspect ratio of Fe nanowires prepared in the work were found to be 10  $\mu\text{m}$  and 300 to 1,000, respectively.

**Key words :** AAO, Anodizing, Electroforming, Nanowire

### 1. 서 론

알루미늄의 양극산화 기술은 오랜 역사를 갖는다. 이미 1923년에 내부 알루미늄의 보호와 장식용을 목적으로 상업적인 알루미늄의 표면을 양극산화 시키는 기술이 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 양극산화 과정에서 자발적으로 생성된 나노기공을 포함하는 Fig. 1<sup>2)</sup>과 같은 구조 또한 알루미나이트(alumite)라는 상업화된 이름으로 널리 알려져 있다. 최근에는 나노 구조에 대한 산업적인 요구와 관심이 나날이 커지면서, 미세 다층구조,<sup>3)</sup> 나노선재,<sup>4,8)</sup> 나노입자<sup>9)</sup> 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이들 나노 구조에 대한 전기화학적인 제조법은 경제적인 비용절감과 조작의 간편함 그리고 복잡한 형상에 대한 유연성 때문에 새롭게 각광받고 있다.<sup>10)</sup> 이러한 연구동향에 맞추어 AAO(anodic

aluminum oxide)는 강산 분위기에서 양극산화된 알루미늄 산화막으로서 규칙성과 이방성이 큰 나노기공을 보유한 다공성 재료라는 특성 때문에 최근에 새롭게 조명되고 있다. 기공의 직경이 5 nm에서 300 nm, 길이가 1  $\mu\text{m}$ 에서 50  $\mu\text{m}$ 까지 양극산화 변수를 제어하여 조절이 가능하며, 기공의 밀도도  $10^9 \sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 로 고밀도 나노선재를 제조할 수 있는 template 재료이다. 특히 나노기공들이 비교적 규칙적이고 거의 평행하게 배치되어 있어 이방성을 갖는 나노선재를 전기화학적으로 제조하는 데에 가장 이상적인 template라 할 수 있다.

현재 나노선재용 template 재료로는 AAO 외에도 고분자나 세라믹 다공성 막이 보고되기도 한다.<sup>5,11)</sup> 나노구조를 제조하기 위한 template로 이용되려면 전착에 사용되는 대부분의 전해액이 산성이므로 산에 대한 화학적 안정성을 가져야하고 절연 성질이 좋아야 하며 제조 가능한 나노기공의 최소 직경, 밀도 등이 알맞아야 한다. Anopore사의 Anodisk같은 상용화된 알루미

<sup>†</sup>E-mail: kwanhyi@kist.re.kr

납 산화막은 직경이 나노구조의 양자효과를 관찰할 수 있을 만큼 충분히 작지 못하며, 나노선재의 제조에 사용되는 nuclear track polycarbonate membrane의 최소 평균 직경은 18 nm로 보고되고 있다.<sup>5,11)</sup> Poretics사 등에서 최근에 10 nm의 template 막이 공급되어 나노선재 제조에 이용되고 있으나<sup>12)</sup> Poretics사의 10, 30 nm template를 이용하여 제조된 금속 나노선재의 측정된 평균직경이 각각  $36 \pm 3$  nm와  $57 \pm 3$  nm였으며, 제시된 직경은 분포된 나노기공의 최소직경에 불과하였다.<sup>13)</sup> 더구나 이들 template 막은 나노기공 간의 평행성이 떨어지고 기공의 밀도도  $6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 로 AAO보다 훨씬 특성 면에서 뒤쳐졌다. 또한 AAO 나노기공의 평균 직경과 밀도는 사용하는 전해질의 종류 및 농도, 양극산화 전압 같은 변수를 변화시켜 쉽게 제어할 수 있는 장점을 갖는다.

AAO의 구조와 생성에 대해서는 아직 명확히 정립된 바가 없으며 나노선재의 template 재료로서 각광받으면서 많은 연구가 진행되고 있다. 전해액 중에서 알루미늄을 양극으로 하여 전류를 흘려주면 초기에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경계층(barrier layer)이 생기고 이때 전압이 충분하면 이 막이 국소적으로 파괴되면서 열이 발생한다. 이 열은 더욱 국소적인 침식을 가속시켜 미세한 다공성의 피막이 되며 전류가 흐른다. 이때 발생하는 산소는 내부의 Al과 결합해 새로운 경계층이 생기고 이러한 과정을 여러 번 반복하면서 피막이 성장한다<sup>2)</sup>는 Keller 등의 설명이 설득력 있게 받아들여지고 있다. Keller 등은 정육각형의 셀이 형성되고 그 중심에 한 개의 나노기공이 존재하며 기공의 지름이 전해액에 따라서 정해진다고 하였다.

본 연구에서는 고순도 알루미늄을 양극산화시킬 때 양극산화 변수가 AAO 나노기공의 크기와 밀도 등에 미치는 영향을 살펴보고, 실제 AAO를 사용하여 전주법(electroforming)으로 Fe 나노선재를 제조함으로써 template 재료로서의 적합성을 확인하고자 하였다. 특히 최근의 연구가 나노선재의 특성을 결정하는 AAO에 대한 체계적인 연구보다는 대부분 나노선재의 제조에 초점이 맞추어져 있어, 장식용과 내부식성 피막 생성에 중점을 둔 Keller나 Murphy의 초창기 연구를 제외하고는 template용 AAO에 대한 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

## 2. 실험방법

AAO는 300  $\mu\text{m}$  두께의 99.9% 고순도 알루미늄( $20 \times 20 \times 0.3$  mm)을 양극산화하여 다공성 피막을 성장시켜 제조되었는데 본 연구에 사용된 Al의 불순물 분석결과를 아래의 Table 1에 나타내었다. 양극산화를 실시하기 전에 시편은 trichloroethylene 용액에서 1시간 동안 초음파 세척을 하여 탈지하였고,  $\text{HClO}_4$ 와  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 의 혼합용액으로 전해연마를 통해 표면을 경면연마하고 초기 산화막(native oxide)을 제거하기 위해 0.5 M NaOH 용액에서 에칭을 실시하였다.

양극산화는 비교적 상온에서 쉽게 실험실 제조가 가능하다고 알려져 있는 황산 전해액을 이용하였는데, 1.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 전해질의 종류와 농도를 고정한 후 온도, 양극산화 전압 등의 변수를 조절하여 AAO 나노기공의 특성을 제어하였다. 양극산화 시간으로 AAO의 두께 즉 나노기공의 길이를 결정하였는데 나노기공의 길이가 10  $\mu\text{m}$ 로 예상되는 40분을 기준으로 하였다. 또한 AAO는 widening 용액이라고 알려져 있는 일부 산성용액에서 부분적인 용해가 일어나 직경을 넓힐 수 있다고 알려져 있

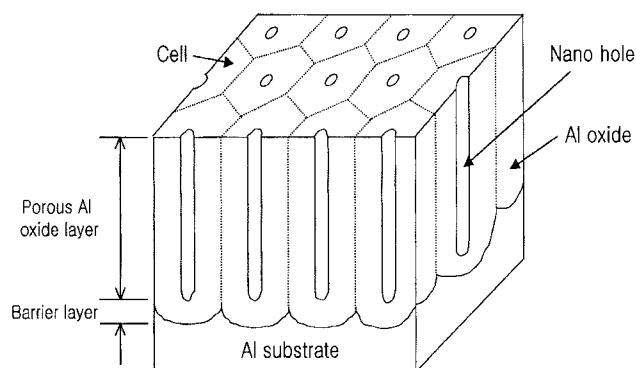


Fig. 1. Schematic diagram of AAO(anodic aluminum oxide) structure<sup>2)</sup>.

으며<sup>14,15)</sup> 본 연구에서도 인산을 widening 용액으로 이용하여 기공의 길이와 피막의 성질이 동일한 상태에서 직경이 다양한 AAO를 제조하였다.

AAO의 구조는 Fig. 1에서 처럼 금속 알루미늄과 다공성 산화피막 사이에 경계층이 존재한다. AAO의 최종 목적이 나노선재를 제조하기 위한 template이므로 이어지는 전주공정을 용이하게 하기 위해서 이 경계층의 두께를 최소화해야 한다. 일반적으로 경계층의 두께와 양극산화 전압 사이에는 10 Å/V의 비율로 비례관계에 있기 때문에<sup>16)</sup> 양극산화 전압을 단계로 나누어 감소시켜 최종 AAO를 제조하였다.

제조된 AAO를 template로 사용하여 황산철과 붕산 혼합용액 교류전주법(10 V<sub>ac</sub>)에 의해 철 나노선재를 제조하였으며 XRD와 TEM으로 확인할 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 양극산화 전압이 15 V이고, 20°C의 황산 전해질에서 40 분 동안 anodizing을 실시하면서 기록된 전류밀도의 변화이

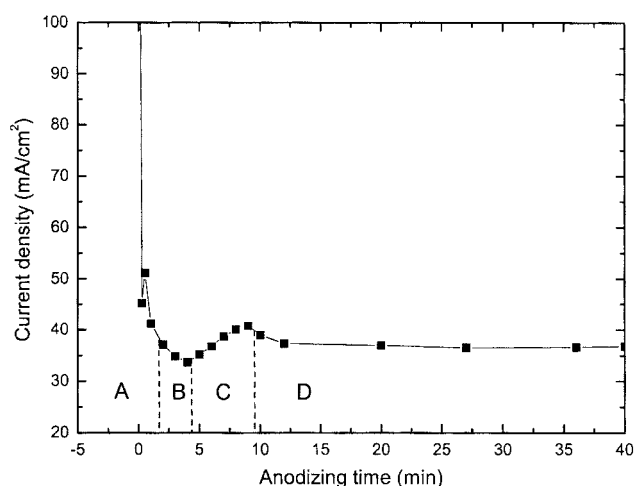


Fig. 2. Variation of anodizing current density according to anodizing time. Anodizing was conducted in 1.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sulfuric acid at 20°C and 15 V.

Table 1. Impurities analysis for Al foil

nitrogen	arsenic	copper	iron	manganese	silicon	zinc
$\leq 0.005\%$	$\leq 0.0002\%$	$\leq 0.005\%$	$\leq 0.006\%$	$\leq 0.002\%$	$\leq 0.02\%$	0.005%

다. Fig. 2에 A, B, C, D로 표시한 것처럼 양극산화 시 전류 밀도의 변화는 AAO의 생성 단계와 맞물려서 크게 네 영역으로 나누어질 수 있다. 처음 A영역은 알루미늄 표면에 얇고 균일한 경계층이 생성되는 영역이다. 경계층은 부도체 산화막의 일종이므로 표면에서 저항이 증가하여 전류가 급격히 감소하게 된다. 경계층의 성장과 함께 알루미늄과 알루미늄의 부피 차이에 의해 표면의 부피팽창이 발생되고 산화피막은 평탄하지 못하고 요철이 발생하게 되고 전류밀도의 감소세가 상대적으로 완화되는데<sup>16)</sup> B영역에서 이러한 현상이 진행된다. 표면이 불균일하게 형성되면 초기 전류밀도 분포(primary current density distribution)에 따라 전류밀도 분포가 균일하지 않으며 음극과 기하학적으로 가까운 표면일수록 전류밀도가 집중된다. 전류밀도가 클수록 전원에서 공급되는 전하와 전해액의 산화 반응에 의한 용해작용 때문에 미세한 기공이 생기며, 기공이 생긴 자리에서는 새로운 알루미늄 표면이 노출되어 전류밀도의 양이 증가하게 되는데, C영역이 여기에 해당한다. 기공의 생성이 늘어 나면서 전류밀도는 점차 증가하다가 더 이상 새로운 기공의 생성 없이 기공의 깊이만 깊어지는 평형단계에 이르게 되고 전류 밀도도 일정하게 유지되며 피막의 두께만 증가하는 영역 D에 이르는 것으로 보인다.

앞서 언급한 것처럼 AAO가 갖는 template로서의 장점은 간단한 양극산화 변수를 제어하여 원하는 최종 나노선재의 형상을 결정짓는 template를 제조할 수 있다는 사실이다. 일반적인 장식재나 내부식성 피막을 위한 AAO는 피막의 경도나 염색성 등의 성질이 중요하지만 template용은 나노기공의 직경과 길이 그리고 밀도가 가장 중요한 특성이다. 이중 나노기공의 길이는 양극산화 시간을 조절하여 제어 가능하다. 본 연구에서 실험적으로 확인한 결과 20°C, 1.2 M 황산 전해액에서 양극산화 시간이 10분일 때 생성된 다공성 산화피막의 두께는 평균 2.5  $\mu\text{m}$  였으며, 40분일 때 평균 11  $\mu\text{m}$ , 600분 동안 진행되면 두께는 평균 150  $\mu\text{m}$ 에 이르는 것으로 보아 시간에 거의 비례하지만 양극산화가 진행됨에 따라 피막의 성장속도는 조금씩 감소한다고 할 수 있다. 따라서 AAO 제조의 핵심은 나노기공의 길이보다는 원하는 직경의 나노기공을 원하는 밀도로 얼마나 균일하게 분포시키느냐라고 할 수 있다.

나노 기공의 밀도, 는 Eq. 1과 같다고 알려져 있다.<sup>16)</sup>

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

Eq. 1에서  $\rho_{\text{pore}}$ 는 pores/ $\text{\AA}^2$ 의 단위로 나타낸 나노기공의 밀도이며,  $\alpha$ 는 근사치 1.15의 상수,  $D_{\text{pore}}$ 는  $\text{\AA}$  단위의 나노기공의 직경,  $\beta$ 는 양극산화에 사용된 산의 종류와 온도에 의존하는 상수이며  $V$ 는 양극산화 전압이다. 기공의 직경,  $D_{\text{pore}}$ 에 대한 양극산화 전압의 영향은 적기 때문에, 사용되는 산의 종류, 온도 그리고 pH(산의 농도)가 주요 변수라 할 수 있다.<sup>16)</sup> 따라서 산의 종류와 농도를 1.2 M 황산으로 고정한 본 연구에서는 양극산화 전압과 시간을 조절하여 원하는 기공의 밀도와 분포를 제어하였다. 황산 전해액을 사용할 경우  $D_{\text{pore}}$ 는 50에서 150  $\text{\AA}$ 로 알려져 있으며<sup>16)</sup> 20°C에서 15 V로 양극산화를 실시하여 SEM으로 확인한 결과 평균 70  $\text{\AA}$ 이었다.  $\beta$ 는 16  $\text{\AA}/\text{V}$ 의 값을 갖는 상수이다. Eq. 1에 의해 이론적으로 구한 양극산화 전압과 밀도 사이의 관계와 본 연구에서 측정된 값을 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 측정치와 이론치의 경향이 비교적 잘 일치하고 있으며 Eq. 1을 통해 양극산화 전압과 기공 밀도 사이의 관계를 예측할 수 있음을 확인하였다. Fig. 3에서 ■ 기호로 표시된 a, b, c, d 각 지점에서의 SEM 사진을 나타낸 것이

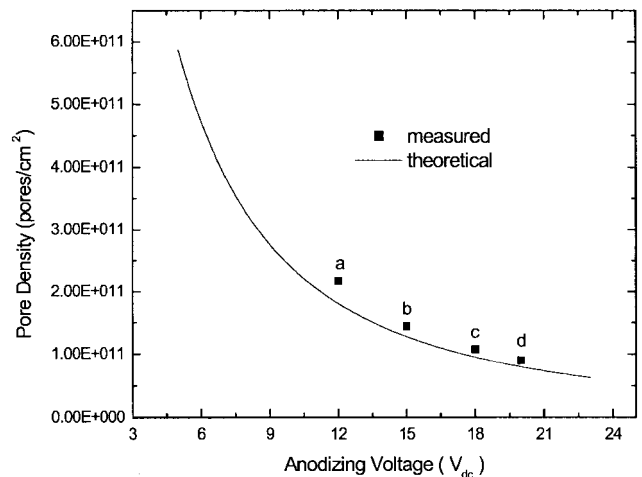


Fig. 3. Relation between anodizing voltage and pore density.

Fig. 4이다. 양극산화 전압이 커짐에 따라 기공의 밀도가 감소하는 것을 시각적으로 확인할 수 있었으며, a, b, c, d에서 측정된 평균 밀도는 각각  $2.17 \times 10^{11}$ ,  $1.45 \times 10^{11}$ ,  $1.07 \times 10^{11}$ ,  $9.02 \times 10^{10}$  pores/ $\text{cm}^2$ 였다.

Keller가 제시했던 것처럼 나노기공의 직경은 전해액의 종류와 밀접한 관련이 있기 때문에 크기를 변화시키기 위해 매번 전해액을 교체해야하며 실험조건을 다시 결정해야하는데 이는 좋은 방법이 아니다. 대신 전해액의 온도를 제어하거나 장식용 알루미늄 산화막에 대해 잘 알려진 widening 기법을 이용하는 것이 좋다. Fig. 5는 전해액의 온도를 각각 22, 26, 30°C로 변화시키면서 40분간 15 V로 양극산화 시킨 알루미늄 표면의 SEM 사진이다. 온도 편차는  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지되었으며 전처리 조건 등은 다른 실험과 모두 동일하였는데 전해액의 온도가 높아지면서 나노기공의 직경이 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 (a), (b)의 직경 차이는 거의 오차범위 내에서 변화되고 있어 온도를 통한 정확한 직경의 제어가 어려우며, 온도가 상승함에 따라 전해액에 의한 피막의 식각이 커지기 때문에 양극산화 시간에 대한 피막의 두께를 예측하기 힘들어진다.

앞서 언급했던 것처럼 AAO는 특정한 산에서 국부적인 용해가 일어나 나노기공의 직경을 넓힐 수 있으며, 인산이 대표적인 widening 용 산성용액이다. Widening 시간,  $t_w$ 와 나노기공의 직경,  $D_{\text{pore}}$  사이의 관계는 Nagayama 등<sup>13,14)</sup>에 의해 아래의 Eq. 2로 나타내어질 수 있음이 알려졌다.

$$D_{\text{pore}} = 0.02 - 1.27 \times 10^{-4} \cdot t_w + 4.73 \times 10^{-5} \cdot t_w^2 \quad (2)$$

Eq. 2에서  $D_{\text{pore}}$ 는  $\mu\text{m}$ ,  $t_w$ 는 분의 단위를 갖는다.

본 연구에서도 widening 시간을 조절하여 황산 용액에서 동일한 양극산화 조건으로 만들어진 AAO 나노기공의 크기를 제어하였으며 SEM 관찰에 의한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 확인할 수 있는 것처럼 AAO에 생성되는 나노기공의 크기는 widening 용액에 침적시키는 시간에 의해 간단하게 조절이 가능하였다. 그러나 Fig. 6의 결과는 Nagayama의 결과보다 그 직경이 작은 것으로 관찰되었는데, 이것은 Nagayama의 경우 옥살산 용액을 매질로 AAO를 제작하였고 본 연구에 사용된 황산 용액에서 제작된 AAO 보다 일반적으로 직경이 큰 나노기공이 형성되며, 인산 widening 용액의 흡수도 더 용이하기 때문인 것으로 추정된다. 또한 Fig. 6c에서 알 수 있듯이 widening 시간이 너무 길어지면 나노기공이 서로 병합되어

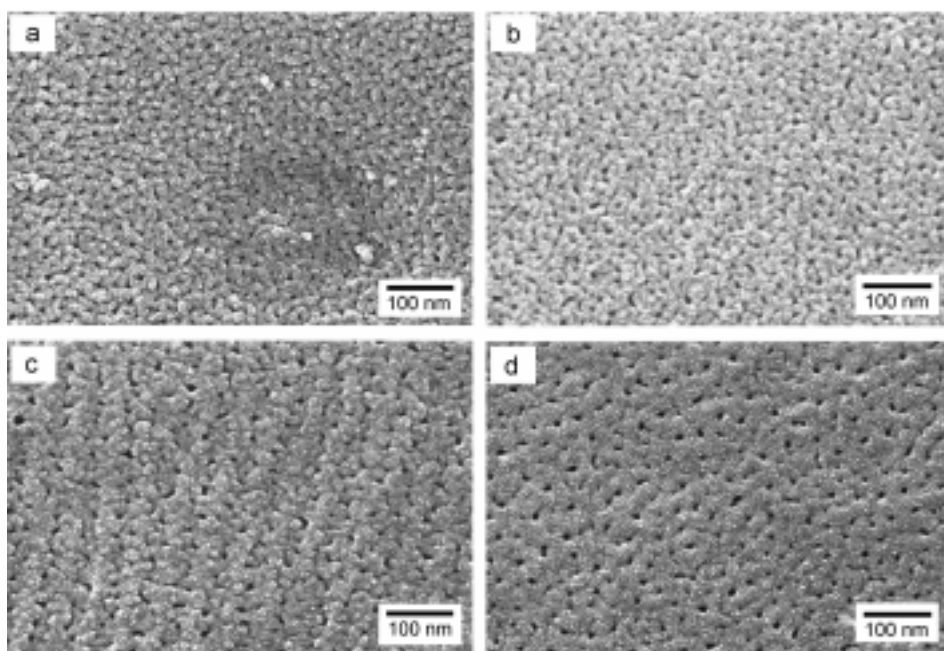


Fig. 4. SEM images of AAO surface which shows different pore densities according to the anodizing voltage. Anodizing was conducted in 1.2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sulfuric acid at 20°C and at (a) 12 V, (b) 15 V, (c) 18 V and (d) 20 V.

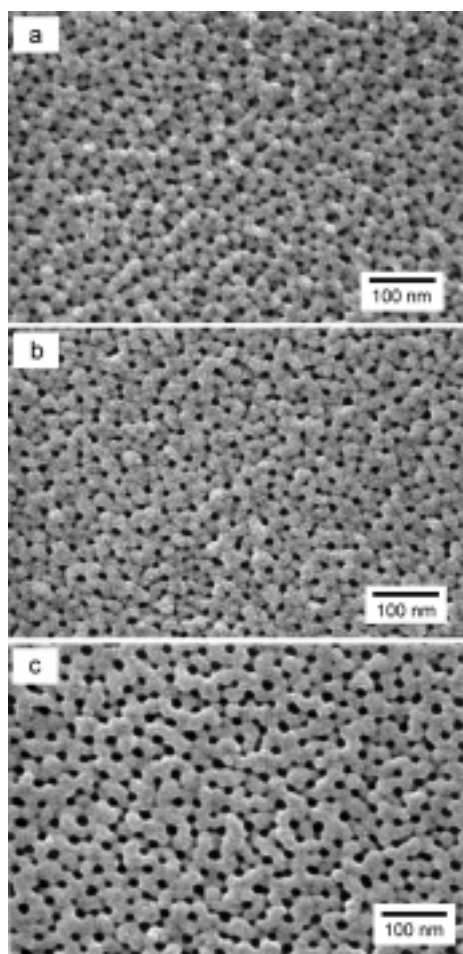


Fig. 5. SEM images of AAO template anodized at (a) 22°C, (b) 26°C and (c) 30°C. The other anodizing conditions are the same as those in Fig. 2.

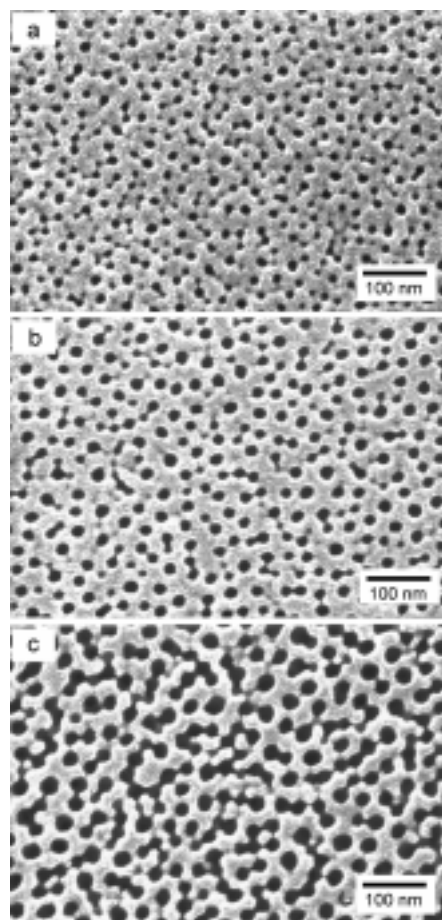


Fig. 6. Surface SEM images of AAO template widened for (a) 10 min, (b) 15 min, and (c) 30 min. The other anodizing conditions are the same as those in Fig. 2. The average pore diameters of each AAO were (a) 17 nm, (b) 26 nm, and (c) 40 nm.

template로 이용하기 어려워진다.

Fig. 1에서 살펴볼 수 있는 것처럼 알루미늄을 양극산화 시켰을 때 생성되는 산화피막은 두 종류로 나뉘어진다. 이방성의 나노기공을 함유한 다공성 산화막이 용액 계면에서 성장하며, 알루미늄 기판과 다공성 산화막 사이에서 비다공성의 경계층 산화막이 10에서 100 nm 두께로 성장한다. 알루미늄의 경계층 산화막은 밸브 효과(valve effect)를 나타내는데 이러한 특성을 활용하면 AAO를 이용하여 쉽게 나노선재를 전주할 수 있다. 즉 절연체인 경계층 산화막에 의해 알루미늄 기판과 나노기공이 분리되어 있기 때문에 직류 전주법으로는 나노선재의 제조가 어렵지만 교류 전주법을 사용하면 밸브효과에 의해 양극 산화전류에 대해선 절연막 역할을 하고 음극 환원전류만 용액에 공급하게 되어 나노선재의 전주가 가능해진다. Fig. 7에는 양극산화에 의해 제조된 AAO의 나노기공에 교류 전주법으로 Fe를 채운 후 XRD 분석을 한 결과이다. 내부 기판으로 사용된 Al과

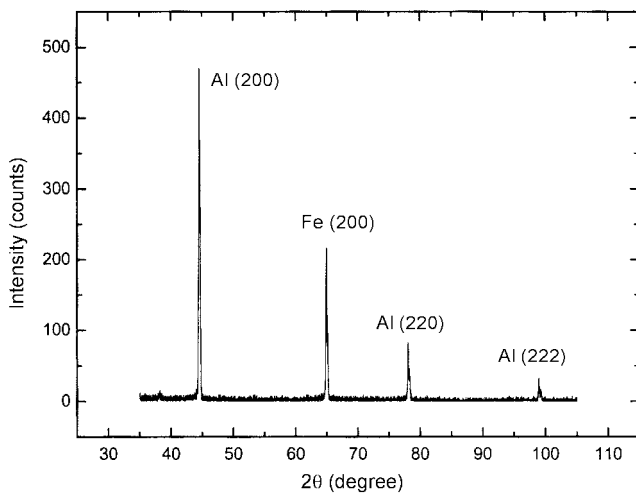


Fig. 7. Typical XRD peaks of Fe nanowire array prepared by ac electroforming using AAO as a nanowire template.

양극산화에 의해 생성된 AAO 피크는 물론이고 Fe 피크가 분명하게 관찰되는 것으로 보아 Fe 나노선재가 생성되었음을 알 수 있다. Fig. 8은 NaOH 용액으로 알루미늄 산화층을 제거하여 Fe 나노선재를 AAO로부터 분리시킨 후 이들을 TEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 6a, b의 AAO를 template로 이용하여 제조한 나노선재는 길이가 평균  $10\ \mu\text{m}$ 였으며, 평균 직경이 각각 18 nm(Fig. 8a)와 28 nm(Fig. 8b)로서 나노기공의 직경과 거의 일치하는 것으로 보아 제조된 나노선재가 나노기공의 모양을 충실히 복사하고 있음을 알 수 있다. 또한 나노선재의 표면형상으로부터 나노기공의 측면 벽이 매끈하게 뚫리지는 않았고 일부 결함도 있음을 알 수 있으며, Fig. 8b에서 나노선재의 굵기가 비교적 차이가 나는 것은 widening 용액이 나노기공의 내부까지 완전히 작용하지 못하였거나, 나노기공이 성장하는 과정에서 직경이 변화된 것으로 추측되며 나노기공의 생성기구에 대해서는 추가적인 연구가 필요한 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고순도 알루미늄을 1.2 M 황산 용액에서 양극산화시켜 AAO를 제조하였으며 이를 template로 사용하여 교류 전주법으로 Fe 나노선재를 제조하였다. 이때 AAO 나노기공의 크기와 밀도 등을 제어할 수 있는 양극산화 변수에 대해 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알루미늄의 양극산화 초기에는 경계층이 형성되면서 전류 밀도의 감소를 관찰할 수 있지만 나노기공이 생성되기 시작하면 전류밀도가 증가하여 10분 정도 양극산화가 진행되면 평형에 도달함으로써 전류밀도는 일정하게 유지된다.
2. AAO template는 양극산화 변수 등을 제어하여 원하는 나노기공의 크기와 밀도를 제어할 수 있다. 양극산화 전압의 경우 나노기공의 밀도에 직접적인 영향을 미쳐 양극산화 전압이 증가할수록 기공의 밀도가 감소하며, 그 경향이 일정하여 수식으로 예측 가능하였다.
3. 나노기공의 직경은 온도가 상승함에 따라 상승한다. 그러나 그 효과는 크지 않으며, 온도나 전해액을 변화시키는 것보다

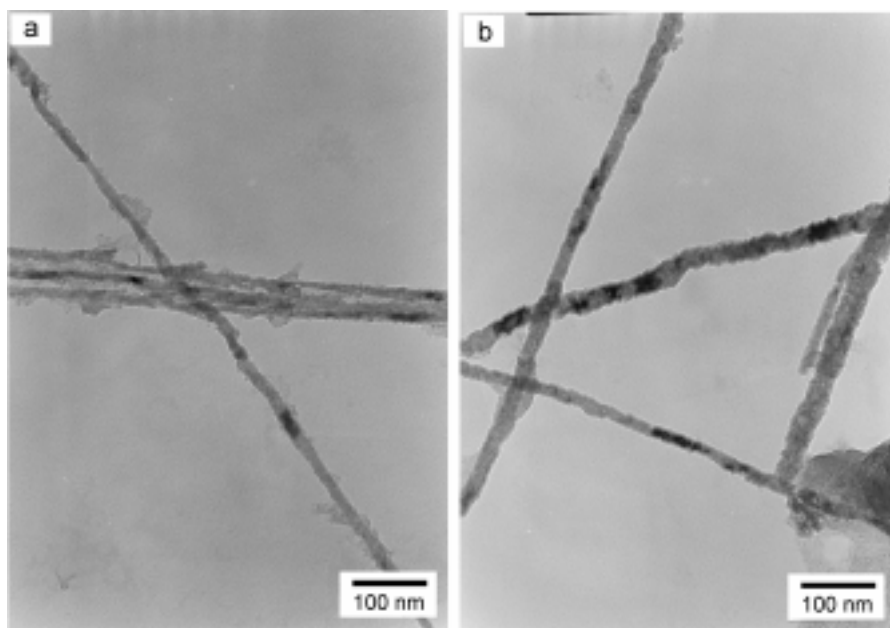


Fig. 8. TEM images of nanowire electroformed in the same AAO template as that (a) in Fig. 6a, and (b) in Fig. 6b. The average diameters of each nanowire were 18 and 28 nm, respectively.

인산용액을 이용한 widening 기법을 이용하면 다른 실험조건의 제어보다 간편하게 제어할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. AAO를 template로 이용하여 Fe를 교류전주법으로 제조한 후 XRD, TEM 분석을 실시한 결과 AAO template에 따라 다양한 직경의 Fe 나노선재를 제조할 수 있음을 확인하였다.

### 참고문헌

1. G. D. Bengough and J. M. Stuart, *Brit. Patent* 223,994 (1923)
2. F. Keller, M. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953)
3. M. Dariel, L. H. Bennett, D. S. Lashmore and M. Z. Harford, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4068 (1987)
4. W. D. William and N. Giordano, *Phys. Rev. B*, **33**, 8146 (1986)
5. T. M. Whitney, J. S. Jiang, P. C. Searson and C. L. Chien, *Science*, **261**, 1316 (1993)
6. L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres and A. Fert, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2484 (1994)
7. A. Blondel, J. P. Meier, B. Boudin and J. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3019 (1994)
8. 이관희, 이우영, 이화영, 정원용, *대한금속재료학회지*, Submitted (2001)
9. M. L. Steigerwald and L. E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 471 (1989)
10. P. C. Searson and T. P. Morffat, *Crit. Rev. Surf. Chem.*, **3**, 171 (1994)
11. C. R. Martin, *Science*, 266, 1961 (1994)
12. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **67**, 1920 (1995)
13. I. Chlebny, B. Doudin and J. -Ph. Ansermet, *Nanocryst. Mater.*, **2**, 637 (1993)
14. M. Nagayama and K. Tamura, *Electrochim. Acta*, **12**, 1097 (1967)
15. M. Nagayama, K. Tamura and H. Takahashi, *Corros. Sci.*, **12**, 133 (1978)
16. S. Wernick and R. Pinner, "Surface treatment and finishing of aluminum", 3rd Ed., Robert Draper Ltd., 260-269 (1964)