알루미늄 에치피트에 ZrO₂ 막의 졸-겔 코팅 및 양극산화 특성

Fei Chen · 박상식[†]

경북대학교 나노소재공학부

Sol-gel Coating of ZrO₂ Film in Aluminium Etch Pit and Anodizing Properties

Fei Chen and Sang-Shik Park[†]

School of Nano Materials Engineering, Kyungpook National University, Gyeongbuk 742-711, Korea

(2014년 3월 28일 접수: 2014년 4월 14일 최종수정: 4월 28일 채택)

Abstract ZrO₂ films were coated on aluminum etching foil by the sol-gel method to apply ZrO₂ as a dielectric material in an aluminum(Al) electrolytic capacitor. ZrO₂ films annealed above 450 °C appeared to have a tetragonal structure. The withdrawal speed during dip-coating, and the annealing temperature, influenced crack-growth in the films. The ZrO₂ films annealed at 500 °C exhibited a dielectric constant of 33 at 1 kHz. Also, uniform ZrO₂ tunnels formed in Al etch-pits 1 μm in diameter. However, ZrO₂ film of 100-200 nm thickness showed the withstanding voltage of 15 V, which was unsuitable for a high-voltage capacitor. In order to improve the withstanding voltage, ZrO₂-coated Al etching foils were anodized at 300 V. After being anodized, the Al₂O₃ film grew in the directions of both the Al-metal matrix and the ZrO₂ film, and the ZrO₂-coated Al foil showed a withstanding voltage of 300 V. However, the capacitance of the ZrO₂-coated Al foil exhibited only a small increase because the thickness of the Al₂O₃ film was 4-5 times thicker than that of ZrO₂ film.

Key words capacitor, dip coating, sol-gel, anodizing, ZrO₂.

1. 서 론

전자전기제품에 있어 사용량이 매우 많은 수동부품중의 하나인 알루미늄 전해 커패시터는 유전체로 고순도(99.99 %)의 Al 박을 양극산화시켜 형성되는 Al₂O₃ 막을 사용한다. 커패시터는 대표적으로 정격전압(rated voltage)과 정전용량(capacitance)의 크기에 따라 적용회로가 결정되며 정전용량은 아래 (1)식과 같이 사용되는 유전체의 유전상수 및 두께에 의해 변화되는 특징을 보인다.

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (1)$$

여기에서, C; 정전용량(capacitance), ϵ_0 ; 진공의 유전상수, ϵ_r ; 유전체의 유전상수, A; 전극의 표면적, d; 유전체의 두께를 의미한다. (1)식에 따르면 동일크기의 커

패시터에서 정전용량을 증가시키기 위해서는 ϵ_r 과 A의 증가 및 d값이 감소해야 가능하다. 반면 커패시터의 정격전압을 증대시키기 위해서는 유전체의 두께를 증가시켜야 하므로 유전체의 두께는 정격전압과 정전용량에 상반되게 영향을 미치는 변수가 된다. 커패시터의 정전용량을 증대시키기 위해 많은 연구가 진행되었는데 Al₂O₃의 유전상수(ϵ_r)는 8~9로 고정되어 있고 유전체의 두께(d) 또한 내전압 특성의 열화로 인해 더 이상의 감소가 한정되어 있기 때문에 전극의 유효표면적(A)의 증대와 Al₂O₃ 막의 특성개선을 위한 노력에 집중되어왔다.^{1,2)} 동일면적의 알루미늄 박에서 유효표면적을 넓히기 위한 공정을 에칭 공정이라 칭하는데 이를 통한 전극 유효 표면적(A)의 증대도 이미 한계에 도달하여 지속적인 요구 사항이라 할 수 있는 커패시터의 소형화 및 내전압 특성의 향상이 크게 진전되지 못하고 있는 실정이다. 이

[†]Corresponding author

E-Mail : parkss@knu.ac.kr (S.-S. Park, Kyungpook Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

것의 해결책으로는 기존의 Al_2O_3 산화막보다 더 높은 유전상수를 갖는 산화물의 적용을 통해서만 가능하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 다양한 후보 유전체중 알루미늄 전해 커패시터의 유전체로 적용하기 위해 25~100의 높은 유전상수와 우수한 전기절연성을 보이는 ZrO_2 막을 선택하였다. ZrO_2 막은 여러 분야에의 적용을 위해 다양한 물리, 화학적인 방법 등을 이용하여 제조하였고, 막의 특성을 규명하였지만, 알루미늄 전해 커패시터와는 대부분 다른 적용분야이며 커패시터에의 적용하기 위해서는 해결해야 할 부분이 많이 있다. 커패시터의 용도에 더욱 근접한 방법으로 연구된 경우는 Takahashi 그룹에서 Al 복합산화막을 pore-filling법³⁾과 졸-겔법에 의해 Al-Zr 복합산화물을 제조하여 그 특성을 보고^{4,5)}한 바 있으며 본 연구팀에서도 Al 복합산화물을 졸-겔법에 의해 코팅하여 그 특성을 보고한 바 있다.⁶⁾ 그러나 이들 연구에서도 얇은 막에서의 계면특성평가에 초점이 맞추어져 커패시터에 실제 적용하기 위해서는 에치피트(etch pit) 내부에 수백 nm 두께의 막 형성 및 안정적인 유전 및 전기적 특성의 확보가 필요하다. 본 연구는 알루미늄 에치피트에 ZrO_2 졸-겔 코팅을 위한 초기연구로 딥코팅(dip coating)법을 이용하여 1 μm 직경의 Al 에치피트에 ZrO_2 막의 균일한 코팅 가능성을 평가하고 양극산화 과정에서 Al_2O_3 층의 성장특성과 이에 따른 유전 및 전기적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

막 제조를 위한 ZrO_2 졸은 Zirconium n-butoxide [$\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_4$]를 전구체로 사용하여 0.4 mol/l 농도의 용액을 제조하였으며, 용제는 2 methoxy ethanol [$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$], 첨가제는 초산(acetic acid [CH_3COOH])을 사용하였다. Zr과 Acetic acid의 몰비는 1:6으로 조정하였고 상온에서 60분간 혼합 후 ZrO_2 의 침전을 방지하기 위해 질산(nitric acid [HNO_3])을 첨가하였다. 알루미늄 박은 미에칭박(99.99%, 100 μm 두께)과 에칭박을 사용하였으며 미에칭박은 코팅 전, 과염소산(perchloric acid [HClO_4])과 초산의 혼합액에서 전해연마를 실시하여 박의 표면을 평탄화 하였다. 제조한 ZrO_2 졸을 이용하여 딥코팅에 의해 막을 제조하였는데 시편의 인상속도는 0.5~0.7 mm/s로 조정하였다. 막의 두께는 매회마다 20~25 nm로 형성되었고 제조된 막들은 70 °C의 건조기에서 30분 동안 건조 후 300 °C에서 60분 열처리하였다. 4회에서 8회의 코팅과 건조 및 열처리를 반복하여 일정두께를 갖도록 하였다. 최종 열처리시 균열 발생을 줄이기 위하여 5 °C/min의 속도로 서서히 승온시켜 열처리를 실시하였으며, 400~550 °C의 열처리로에서 60분 동안 열처리하였다. ZrO_2 졸의 제

Fig. 1. Flow chart showing the stepwise method of preparation of ZrO_2 sol and films.

조 및 막 코팅의 상세한 절차는 Fig. 1에 나타내었다. 열처리가 완료된 시편중 일부는 증류수 1 l에 붕산(boric acid [H_3BO_3]) 100 g을 혼합하여 pH 3.2의 양극산화액을 제조한 후 50 mA/cm²의 정전류를 인가하여 300 V까지 양극산화 처리를 하였다. ZrO_2 막의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절장치(XRD, Panalytical X'pert pro)를 이용하였고 증착층의 두께 및 미세 조직 관찰을 위해서 전계방출 주사전자현미경(FESEM-EDX, Jeol, JSM-6700F)을 사용하여 분석하였다. 정전용량 및 유전손실의 유전특성 분석은 미에칭박에 코팅한 시편은 ZrO_2 막 상부에 Pt 전극을 증착하여 임피던스 어널라이저(HP4194A)에 의해 측정하였고 에칭박에 코팅한 시편의 경우, 증류수 1 l에 아디핀산암모늄(ammonium adipate) 150 g을 용해시켜 측정액을 제조하고 코팅 후 양극산화시킨 2매의 Al 박 시편을 5 mm 간격으로 이격하여 침적시켜 측정하였다. 내전압 및 누설전류 특성은 소스메터(Keithley 2410)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 ZrO_2 졸을 이용하여 4회 코팅한 후 450~550 °C의 온도에서 열처리를 진행하였다. Fig. 2는 Al 박 및 ZrO_2 졸이 코팅된 막의 XRD 회절패턴을 보이고 있다. 열처리한 ZrO_2 막은 Al 기판 피크 외에 ZrO_2 결정상의 피크를 보여 제조한 졸은 ZrO_2 막의 제조에 적절하다고 판단하였다. (100) 입방정 집합조직을 갖는 Al 기판에서 ZrO_2 막은 30.3°, 35.1°, 50.6°, 60.2°에서 결정질 피크를 나타냈으며, 이들은 각각 정방정(tetragonal) (111), (200), (220), (311)의 다결정질로 성장하였음을 의미한다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 강도가 다소 증가하여 결정화도가 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 2. XRD patterns of ZrO_2 films annealed at different temperatures (450~550 °C).

Zirconium butoxide를 이용하여 ZrO_2 졸 제조시 400 °C 이상에서 비정질이 정방정으로 결정화되는 결과가 다수 보고되고 있으며,⁷⁻⁹⁾ 본 연구에서 제조한 ZrO_2 졸도 유사한 경향을 보였다.

Fig. 3은 딥코팅시 인상속도를 달리하여 제조한 ZrO_2 막을 400~550 °C의 범위에서 열처리한 시편의 광학현미경 사진이다. 열처리조건 및 인상속도에 따른 균열 발생 정도를 파악하기 위하여 기판은 미세칭된 알루미늄 박을 사용하였다. 400 °C에서 열처리한 시편의 경우 균열이 적은 표면상태를 보이는 반면 열처리온도가 증가함에 따라 균열의 발생이 심해짐을 알 수 있다. 이는 알루미늄과 ZrO_2 막의 열팽창 계수의 차이에 기인한다고 할 수 있다. 딥코팅에서 인상속도는 졸의 점도와 함께 막의 두께를 결정하는 중요한 변수가 된다.^{10,11)} 0.5~0.7 mm/s의

인상속도에서 제조된 막들은 인상속도가 증가함에 균열의 발생이 증가하였다. 이는 인상속도가 빠를 경우 코팅된 졸이 흘러내릴 시간적 여유가 적어짐에 따라 다량의 졸이 시편에 부착되어 두께가 증가하고 상부와 하부의 두께 불균일이 심화되면서 나타나는 현상이라고 판단된다. 실험조건중 0.7 mm/s의 인상속도 및 550 °C의 열처리온도에서 제조한 막이 균열 발생이 가장 심하였다. 따라서 본 연구에서는 0.5 mm/s의 인상속도 및 500 °C의 열처리 조건을 최적 조건으로 선정하여 이후 실험을 진행하였다.

Fig. 4는 미세칭박에 ZrO_2 막을 8회의 코팅을 실시한 후 500 °C에서 열처리하여 제조한 시편의 단면 SEM 사진(a)과 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화(b)를 보인다. 8회 코팅된 막은 약 210 nm의 두께를 보이는데 여러 시편의 확인 결과 열처리 후 ZrO_2 막의 두께는 1 회당 약 25 nm를 보였다. 열처리한 시편의 단면은 불규칙한 결정질상의 미세구조를 나타내었다. Fig. 4(b)는 ZrO_2 막 위에 상부전극으로 0.3 mm 직경의 Pt를 증착하여 유전특성을 측정한 결과이다. 1 kHz에서 1 MHz의 주파수 영역에서 공진주파수대까지 주파수 증가에 따라 유전상수가 감소하는데 1 kHz에서 33.4의 유전상수를 보인다. 이값은 단사정(monoclinic) ZrO_2 막에서 나타나는 25 이하의 값보다 크다고 할 수 있다.^{12,13)} 한편 유전손실은 1 kHz에서 0.15의 값을 보여 커패시터 유전체로써 다소 큰 값이나 실제 사용조건인 전해액속에서 측정시 손실값은 감소할 것으로 판단된다. ZrO_2 막의 유전상수는 Al_2O_3 막에 비해 3.6배 이상의 큰 값을 보여 동일 크기의 커패시터에서 더 큰 정전용량이 확보될 가능성을 보였다.

Fig. 3. Optical microscopy images of ZrO_2 films as a function of annealing temperature and substrate withdrawing speed.

Fig. 4. (a) SEM cross-section image and (b) dielectric properties of ZrO_2 film prepared on plane foil.

Fig. 5. SEM images of ZrO_2 coated Al foils; (a) coated surface, (b) surface replica, (c) and (d) cross section replica.

알루미늄 전해 커패시터의 새로운 유전체로 적용하기 위해서는 ZrO_2 졸을 알루미늄 에치피트에 안정적으로 코팅하는 것이 필요하다. 통상 에치피트는 직경이 $1\sim 2\mu\text{m}$ 이고 단위면적당 $10^7\text{개}/\text{cm}^2$ 이상으로 알루미늄 박의 중심부로 성장한 형태로 구성된다.¹⁴⁾ Fig. 5는 Al 에칭박에 ZrO_2 졸을 4회 코팅한 시편의 표면사진(a) 및 표면부 연마 및 알루미늄을 NaOH 수용액에서 부식시킨 후 남은 ZrO_2 터널의 레플리카(replica) 이미지(b~d)이다. (a)의 표면이미지로 부터 에치피트 내벽에 ZrO_2 층이 형성되었음을 알 수 있고 $1\mu\text{m}$ 내외의 직경이 작은 에치피트는 주로 채워진 모습을 보인다. (b)의 ZrO_2 터널 형상으로부터 균일한 두께의 터널이 에치피트의 배열과 같이 형성되

었음을 보인다. 표면상의 피트가 막힌 부분은 마운팅하여 연마시 알루미늄 연마분말의 잔류로 인하여 나타나는 모습이다. (c) 및 (d)는 ZrO_2 졸이 코팅된 알루미늄 박의 단면을 연마하여 관찰한 레플리카 사진으로서, 중심의 비어있는 부분은 알루미늄박 중심부의 에칭되지 않은 알루미늄 심이 부식되어 사라진 모습이다. 약 $25\mu\text{m}$ 의 길이를 갖는 에치피트가 ZrO_2 터널로 균일하게 형성되어 알루미늄 에치피트에 ZrO_2 유전체막이 안정적으로 형성될 수 있음을 보였다. 그러나 통상의 알루미늄박에서 얻어지는 에치피트의 직경이 $1\mu\text{m}$ 내외인 작은 피트가 막히는 현상이 일어나므로 일정두께 이상의 막 코팅을 위해서는 에치피트의 직경을 확대하는 알루미늄 박

Fig. 6. Voltage-time(V-T) and leakage current properties of ZrO_2 coated foil and etching foil anodized at 300 V.

Fig. 7. SEM images of (a) ZrO_2 tunnel, (b) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tunnel anodized at 300 V and (c) schematic diagram showing the dimension of oxide tunnel.

에칭에 관한 연구가 필요하다.

100~200 nm 두께를 갖는 ZrO_2 터널로 구성된 시편의 V-T(Voltage-Time) 특성 측정 결과 약 15 V의 전압까지 상승하는 결과를 보였으며, 그 전압이 내전압이라고 할 수 있는데 커패시터에 적용하기에는 너무 낮은 값이며, Al_2O_3 막을 추가로 형성하였을 때의 내전압과 터널 형상 변화를 확인하기 위하여 300 V에서 양극산화 처리를 하여 ZrO_2 터널외부에 Al_2O_3 막을 형성하였다. Fig. 6은 ZrO_2 터널 및 Al 에칭막에 양극산화를 진행하여 측정한 내전압(Voltage-Time) 및 누설전류 특성을 보이며 각 시편은 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 Al_2O_3 로 표시하였다. 특성은

오봉산암모늄(ammonium pentaborate) 수용액에서 0.4 mA/cm^2 의 전류를 인가하여 측정하였다. 두 시편의 내전압 특성은 큰 차이를 보이지 않으며 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 시편은 8초 후 312 V의 최대전압을 보인 후 전압이 다소 감소하는 일반적인 특성을 보였다. 양극산화막의 내전압은 V-T 곡선으로부터 180초 후의 전압값으로 규정하는데 303 V를 나타내었다. Fig. 6(b)는 누설전류의 변화를 보이는데 $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 시편이 Al_2O_3 시편에 비해 전압증가에 따라 누설전류가 다소 빠르게 증가하였으며 40 V에서 $7.9 \times 10^{-5} \text{ A}$ 를 보이다가 260 V까지 유사한 값을 보인다. Al_2O_3 시편의 경우 140 V를 초과해서는 $\sim 10^{-5} \text{ A}$ 의 누설전류를

보이면서 서서히 증가하는 특성을 보였다.

Fig. 7은 300 V로 양극산화하기 전, 후의 시편 표면을 연마 및 부식시킨 레플리카 이미지이다. (a)는 ZrO_2 를 4회 코팅한 시편이며 Fig. 5에 보인 것처럼 ZrO_2 터널이 안정적으로 형성되어 있는데 300 V로 양극산화시킨 (b)에서는 ZrO_2 터널외부에 두꺼운 Al_2O_3 층이 형성되었다. 일반적으로 양극산화에 의해 형성되는 Al_2O_3 층은 비정질의 경우 $1.3\sim 1.7\text{ nm/V}^{15,16}$ 의 성장속도를 갖고 열처리를 거친 결정질의 경우 $0.8\sim 1.3\text{ nm/V}^{17,18}$ 를 갖는 것으로 보고된다. Al_2O_3 층의 두께는 평균 $0.45\sim 0.50\text{ }\mu\text{m}$ 를 보이며 약 1.5 nm/V 의 두께성장을 보였다. 한편 초기에 형성된 ZrO_2 터널은 Al_2O_3 층의 터널 내부방향으로의 성장으로 인해 에치터널 원형을 유지하지 못하고 수축 파괴된 듯한 형상을 보인다. (c)는 SEM 사진에 나타난 이미지를 도식화 한 것인데 각 터널의 크기 및 각 층의 두께가 일정하지 않아 다수의 에치피트 형상의 크기를 평균하여 나타내었다. 에치피트 내부에 형성된 ZrO_2 터널은 $0.1\sim 0.11\text{ }\mu\text{m}$ 의 두께와 $1.3\sim 1.4\text{ }\mu\text{m}$ 의 외경을 보이는데, 양극산화가 진행되어 Al_2O_3 가 형성된 후 ZrO_2 터널의 내경은 $0.65\sim 0.75\text{ }\mu\text{m}$ 로, 외경은 $0.85\sim 1.05\text{ }\mu\text{m}$ 로 수축하였다. 이것은 양극산화가 진행시 Al의 산화가 Al 소지 금속 방향으로 진행하기도 하지만 또 반대로 Al 소지 금속 바깥방향으로 Al_2O_3 층이 형성됨을 의미한다. Al_2O_3 층의 형성과정은 ZrO_2 졸을 코팅 후 건조 및 열처리하는 과정에서 유기물의 휘발로 인해 미세 균열이나 기공의 형성을 유발하고 양극산화 과정중에 이러한 균열부 내부로 전해액과 물로부터 분해된 O^{2-} 이온이 내부로 확산하여 Al_2O_3 층을 형성하고 Al^{3+} 이온의 ZrO_2 층으로의 확산으로 인해 새로운 층을 형성하는 것으로 생각할 수 있다.⁴⁾ (c)에 나타난 도식으로 부터 대략 Al_2O_3 층의 반은 Al 금속 소지 내부 방향으로, 반은 Al 금속 소지 외부 방향으로 성장함을 알 수 있다. Fig. 7의 ZrO_2/Al_2O_3 터널과 Al 에칭박에 ZrO_2 층 코팅없이 300 V로 양극산화한 Al_2O_3 터널 시편의 정전용량은 각각 $0.525\text{ }\mu\text{F/cm}^2$ 와 $0.493\text{ }\mu\text{F/cm}^2$ 를 보였다. ZrO_2 층의 코팅을 통해 약간의 용량값의 증가는 있으나 이 값은 큰 의미를 갖지 못한다. ZrO_2 층이 높은 유전상수를 가짐에도 불구하고 용량값의 증가가 크게 이루어지지 않는 이유는 300 V에서 양극산화 후 ZrO_2 층에 비해 저유전상수층인 Al_2O_3 층의 두께가 4~5배 증가하고 ZrO_2 층의 파괴가 진행되면서 용량 증가에 기여하지 못했다고 할 수 있다.

4. 결 론

Zirconium n-butoxide를 전구체로 사용한 졸을 이용하여 Al 에칭 박 위에 ZrO_2 막을 코팅하였다. 안정적인

ZrO_2 졸을 이용하여 딥코팅 후 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 열처리한 ZrO_2 막은 정방정의 결정질 구조를 보였다. $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 ZrO_2 막은 1 kHz에서 Al_2O_3 에 비해 3.6배 큰 값인 33의 유전상수를 나타냈으며 ZrO_2 졸은 직경 $1\text{ }\mu\text{m}$ 내외의 알루미늄 에치피트에 균일하게 코팅되어 약 $25\text{ }\mu\text{m}$ 길이의 ZrO_2 터널을 형성하였다. 그러나 200 nm 이하의 두께를 갖는 ZrO_2 막은 내전압이 15 V이하로 낮아 커패시터에 사용하기에는 낮은 값을 보였다. 내전압의 증가를 위해 ZrO_2 막이 형성된 알루미늄 박을 300 V에서 양극산화한 결과 양극산화피막인 Al_2O_3 층이 ZrO_2 터널 외부를 감싸면서 형성되어 내전압이 300 V로 상승하였다. 한편, Al_2O_3 층이 성장하면서 ZrO_2 터널이 수축 파괴되는 양상을 보이고 Al_2O_3 층의 두께가 크게 증가하여 ZrO_2 코팅 알루미늄 박의 정전용량 증가효과는 미미하였다. 따라서 내전압 증가를 위해 양극산화에 의해 Al_2O_3 층을 형성하게 되면 용량증가에 크게 기여하지 못하므로 에치피트의 직경을 확장시키고 원하는 내전압을 얻을 수 있을 정도의 두께를 갖는 ZrO_2 만의 터널상 형성이 필요하다.

감사의 글

본 연구는 국토교통부 철도기술연구과제(13RTRP-C068 308-01)지원으로 수행되었음.

References

1. R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck and R. C. Alkire, J. Electrochem. Soc., **131**, 13 (1984).
2. H. Takahashi and M. Nagayama, Electrochim. Acta, **23**, 279 (1978).
3. M. Shikanai, M. Sakairi, H. Takahashi, M. Seo, K. Takahiro, S. Nagata and S. Yamaguchi, J. Electrochem. Soc., **144**, 2756 (1997).
4. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, S. Hirai and S. Yamaguchi, J. Electroanal. Chem., **473**, 250 (1999).
5. K. Watanabe, M. Sakairi, H. Takahashi, K. Takahiro, S. Nagata and S. Hirai, Electrochemistry, **67**, 1243 (1999).
6. S. S. Park and B. T. Lee, J Electroceramics., **13**, 111 (2004).
7. T. Ivanova, A. Harizanova, T. Koutzarova, N. Krins and B. Vertruyen, Mater. Sci. Eng. B, **165**, 212 (2009).
8. L. F. Cueto, E. Sanchez, L. M. Torres-Martinez and G. A. Hirata, Mater. Charact., **55**, 263 (2005).
9. K. Joy, I. J. Berlin, P. B. Nair, J. S. Lakshmi, G. P. Daniel and P. V. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **72**, 673 (2011).
10. S. M. Attia, J. Wang, G. Wu, J. Shen and J. Ma, J. Mater. Sci. Technol., **18** (3), 211 (2002).
11. J. Brinker, G. C. Frey, A. J. Hurd and C. S. Ashley, Thin

- Solid Films, **201**, 97 (1991)
12. C. Y. Ma, F. Lapostolle, P. Brionis and Q. Y. Zhang, Appl. Surf. Sci., **253**, 8718 (2007).
13. P. Y. Kuei, J. D. Chou, C. T. Huang, H. H. Ko and S. C. Su, J. Cryst. Growth, **314**, 81 (2011).
14. J. H. Jeong, C. H. Choi, K. H. Oh and D. N. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **32**, 378 (1994)
15. K. Shimizu, G. E. Thompson and G. C. Wood, Thin Solid Films, **81**, 39 (1981).
16. Y. Xu, G. E. Thompson, G. C. Wood and B. Bethune, Corros. Sci., **27**(1), 83 (1987).
17. T. Kudo and R. S. Alwitt, Electrochim. Acta, **23**, 341 (1978).
18. H. Takahashi, C. Ikegami, M. Seo and R. Furuichi, J. Electron Microsc., **40**, 101 (1991).