

알루미늄 기판의 무전해 니켈-구리-인 합금도금에 관한 연구(I)

전해액 및 열처리 조건이 무전해 니켈-구리-인 도금층의 제 물성에 미치는 영향

오 이 식* . 황 용 길**

* 부산공업대학 금속공학과

** 동아대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the Electroless Ni-Cu-P Alloy Plating of Al Base Hard Disk(I)

Effect on some Properties of Electroless Ni-Cu-P Deposits by
Electrolyte and Heat Treatment Condition

Lee-Sich Oh*, Yong-Kil Hwang**

* Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National
University of Technology, Pusan 608-739

** Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University,
Pusan 604-714

Abstract

Electroless Ni-Cu-P alloy plating of Al base hard disk was performed to investigate some properties according to the change of composition. It was found that the composition of Ni and Cu in deposits changed linearly with increasing the mole ratio of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. The increase in hardness by heat - treatment was confirmed to be associated with small size grained crystallization of the amorphous deposits. Acid resistance of all deposits layer, which had been heated up to 300°C , was found to be excellent when immersed in $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ solution, and it showed more superior acid resistance with decreasing Cu content and with increasing P. The resistivity of the deposits heat treated became smaller at temperature more than 500°C , and it became largerly with increasing P content. Cu 44.1wt% alloy(C bath) showed the most superior non-magnetically stable characteristic after heat treatment. It was superiorly with higher temperature and with decreasing P content.

1. 서 론

하드 디스크 하지(下地)재료와 같은 전자부품, 전자회로의 중요 부품인 저항체와 기타 정밀부품 등에

사용되는 박막층은 비자성, 비저항, 내식성 등이 우수하여야 한다. 이러한 용도에 무전해 Ni-Cu-P 도금층이 유용하게 사용할수 있다고 알려져 있다.¹⁻⁹⁾ 이 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 조성변화에 대한 성

질층 F. W. Hirth 등은^{3,4)} 내식성에 미치는 구리의 효과를 전기화학적으로 설명하였지만 결정적인 결론을 얻지 못하였다. 青木公二 등은⁵⁾ 전기저항 특성에 관해 설명하였고, 岡村康弘 등은⁸⁾ 내열성을, 松井富士夫 등은⁹⁾ 비자성에 관한 보고가 있으나 그 수는 수편에 불과하며, 이에 대한 자료가 정립되어 있지 않은 실정이다. 또한 도금층 조성변화에 대한 물질에 대한 자료가 매우 부족하므로 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 조성변화에 대한 여러 성질에 관한 기초자료를 조사할 필요가 있다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 Al기판의 무전해 도금층 조성 조건의 변화에 대해 무전해 도금하여 이에 대한 도금층의 조성 관계 및 열처리 온도와 열분석 온도 등에 따른 정도변화, 도금표면 입자형태와 X-선 회절 시험 비교를 하였다. 또한 도금층 조성에 대한 내식성 관계, 열처리 전후의 전자적 성질 등을 비교 검토하여 무전해 Ni-Cu-P 도금층의 조성변화에 대한 제 성질의 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제작과 전처리

도금용 시편은 JIS 5086 알루미늄 합금 4mm 두께의 판재를 430℃에서 3시간 용체화처리 시킨후 50% 냉간압연을 2회하여 25×20×1mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 그 화학적인 조성은 표 1과 같다. 또한 각종 전처리욕이나 징케이트욕(Zincate bath)의 제조에는 1급시약을 사용하였다.

Table. 1. Composition of 5086 aluminum substrate(wt%)

Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cu	Ni	Cr	Al
3.61	0.32	0.093	0.21	0.023	0.018	0.0058	Tr	bal.

시편의 전처리는^{10,11)} 그림 1의 공정에 따라 냉간 가공한 시편을 연마지(400~1500번)로서 차례로 연마하고, 유기용제(트레클로르 에틸렌)와 알칼리 탈지제로 탈지를 한 다음 산세를 하였다.

알루미늄 합금의 표면에 형성된 산화피막의 장애를 제거하기 위해 1차 징케이트욕으로 처리하고,^{12,13)} 밀착성을 향상시킬 목적으로 50% 질산용액에 15초 동안 용해한후 2차 징케이트욕으로 처리하였다.^{12,13)} 또한 각 공정마다 3회 이상씩 증류수로 세척하여 도금시편으로 사용하여 무전해 Ni-Cu-P 도금을 하였다.

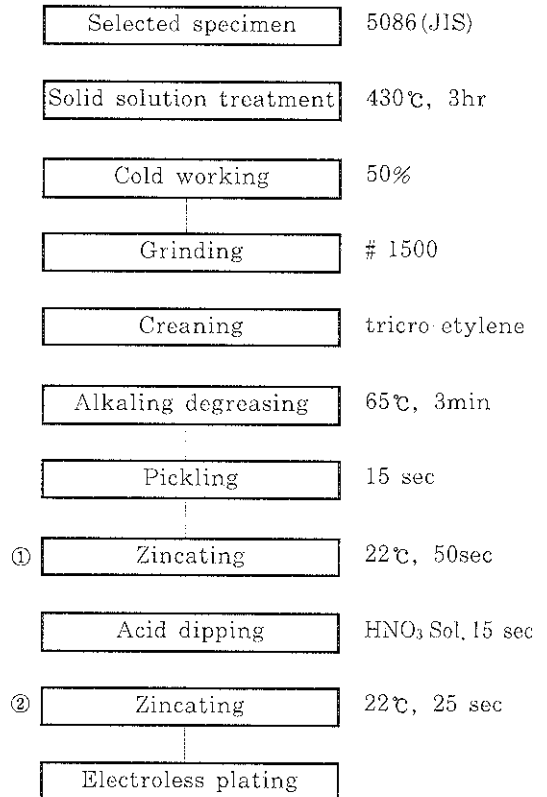


Fig. 1. Flow chart of electroless Ni-Cu-P plating process

2.2. 도금조건과 도금장치

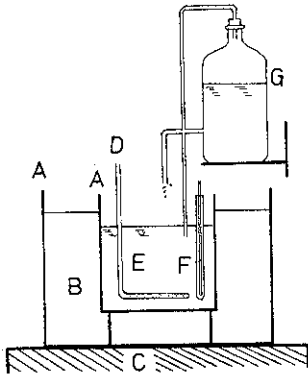
도금욕의 조성은 NiSO₄·6H₂O, 환원제(NaH₂-PO₂·H₂O)와 착화제(Na₃C₆H₅O₇·H₂O과 Ethylenediamine)의 농도를 일정하게 하고 CuSO₄·5H₂O의 농도를 변화시켜 NiSO₄·6H₂O/CuSO₄·5H₂O의 농도비가 20배(A욕), 10배(B욕), 2배(C욕)를 기본욕으로 선택하였으며, 이의 조성은 Table 2와 같다.

여기서 사용한 시약은 모두 1급시약을 사용하였고, 도금욕의 온도 80±1℃, pH 9±0.1의 조건으로 무전해 도금하였다.

도금욕조는 그림 2와 같이 자동온도 조절장치와 증발되는 수분을 자동적으로 공급할 수 있는 장치를 부착하여 사용하였고, 용액의 교반은 공기교반을 하였다. 또한 용액의 용기와 시편결이는 내열온도가 95℃이상이고 내알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌 백을 내벽재로 사용하였다.

Table 2. Bath Composition(Mole)

Composition	A	B	C
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.1	0.1	0.1
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05	0.01	0.05
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.2	0.2	0.2
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.18	0.18	0.18
Ethylenediamine	0.04	0.04	0.04
NiSO ₄ ·6H ₂ O/CuSO ₄ ·5H ₂ O mole ratio	20	10	2



- A: Steel Bath
- B: Silicone Oil
- C: Heater
- D: Air, Bubbling Equipment
- E: Solution
- F: Thermo-Couple
- G: Water-Supply Equipment

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.3. 도금층 조성 및 제 성질조사

무전해 도금시에 음극의 도금층이 미립으로 석출되도록 하여 채취한 시료를 화학분석하여 Ni, Cu와 P의 성분을 조사하였다.

각종 열처리하는 진공열처리로를 사용하여 Ar가스 분위기에서 1시간 열처리하였고, 경도값은 마이크로비커스 경도계 (Akashi Co, MVK-E)를 사용하여 하중 100g으로 하였다.

열처리에 따른 경도변화를 규명하기 위해 도금층의 분말을 시차열분석장치 (Rigaku Co, C/V 8078 B2)를 사용하여 표준물질 α -Al₂O₃, 승온속도 20℃/min으로 열분석 실험을 하였고, 화합물의 조성을 규명하기 위해 X-ray 회절분석 (Rigaku Co, D/MAX011A)를

하였다. 이때 Target는 Cu, 2 θ 를 30~120도의 범위로서 조사하였다. 또한 도금표면층 입자형태는 주사전자현미경 (Jeol사, JSM-35CF)으로 조사하였다.

내산성 실험은 1N-H₂SO₄용액에 72시간 침지하여 시간에 대한 용해량을 측정하여 그 용해량 결과로 결정하였고, 도금층의 부식에 따른 표면형상은 부식액 (중류수 50ml, 비중 1.4인 HNO₃ 용액 75ml의 비율)에 25분 침지한후 주사전자현미경으로 관찰하여 그 부식상태를 조사하였다.

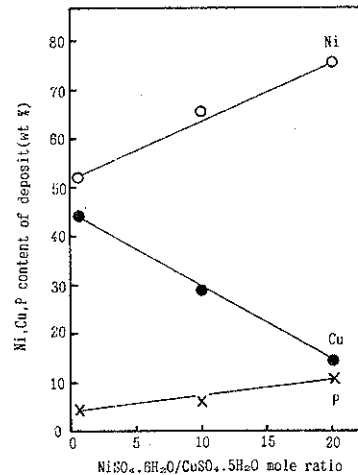
도금층의 比抵抗은 전기저항측정장치 (Yokogawa Electric work Co, Type2768)로 측정하여 제적저항을 ($\mu\Omega$ m) 값으로 검토하였으며, 非磁性은 진동시료형자력계 (VSM, Jinsco Co, Model 155)를 사용하여 최고 3KOe의 자장을 가하여 잔류자속밀도 (Br)로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 무전해 도금층의 조성분석

A, B, C 기본욕의 NiSO₄·6H₂O/CuSO₄·5H₂O의 농도비와 도금층의 조성변화를 그림 3에 나타냈다. 이 농도비에 따라서 도금층의 Ni, Cu, P함량이 광범위하게 변화였다.

따라서 무전해 Ni-Cu-P 도금욕 중에 NiSO₄·6H₂O/CuSO₄·5H₂O mole비가 감소할수록 도금층의 조성은 비례적으로 Cu성분이 증가하였고, Ni과 P의 성분은 감소함을 알수 있었다.

Fig. 3. Effect of NiSO₄·6H₂O/CuSO₄·5H₂O mole ratio on deposited composition

3.2. 경도 및 내식성의 변화

그림 4는 A, B, C 도금액 중에서 부전해 도금한 시료를 각각 1시간 열처리한 시편에 대해 열처리 온도에 따른 경도값의 변화이다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 경도가 증가하여 A욕의 도금층은 365℃ 부근에서 최대의 경도값(Hv 874)을 나타냈고, B욕과 C욕은 400℃ 부근에서 각각 최대의 경도값(Hv 851 Hv 801)을 보였다.

그러나 Cu성분이 가장 많은(Cu 44.1%)C욕의 도금층의 최대 경도값은 B욕과 A욕의 도금층에 비해 상당히 감소하였다. 또한 B욕과 C욕의 도금층은 425℃ 이상의 온도에서는 급격히 경도가 감소하였으나 Ni과 P성분이 가장 많은 A욕의 도금층은 600℃에서도 어느정도 큰 경도값(Hv 601)을 유지하였다. 이러한 원인을 규명하기 위해 열분석 실험과 X ray 회절 실험 및 도금표면 입자 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다.

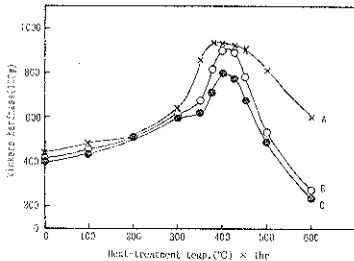


Fig. 4. Effect of heating temperature on hardness of electroless deposits(A,B,C bath)

그림 5의 열분석한 결과 A욕에서 부전해 도금한 도금층은 340℃와 389℃에서 발열반응을 나타내었다. 340℃에서의 급격한 발열반응은 Ni₃P(그림6(c) X ray 회절시험)가 생성된 때의 반응열이라고 생각되며, 이때 경도의 증가는 Ni₃P 화합물의 석출에 의한 경화현상과 내부응력의 증가¹⁴⁾ 때문이라고 생각된다. 즉 열처리하지 않은 도금층은 비소염자와¹⁵⁾ 비정질¹⁶⁾로 해석되는 준 안정상이고 열처리함에 따라 결정질의 Ni₃P 화합물이 석출되며, 이 결정질 Ni₃P 화합물은 매우 큰 취성과 경도를 갖게 되므로¹⁷⁾ 석출경화의 원인이 된다고 생각된다. 또한 389℃에서의 발열반응은 일부의 Ni₃P의 생성과 Ni₃P 화합물에 비해 경도가 작다고 생각되는 Cu₃P 화합물의 반응열 때문이라고 생각되기 때문에 400℃부근에서 약간의 경도감소가 있었다고 생각된다. 그리고

450℃ 이상에서 경도의 감소는 석출화합물이 응집 성장하여 조대화화 내부응력의 소멸이¹⁴⁾ 일어나기 때문에 연화되었다고 생각된다. 또한 그림6에서와 같이 Cu₃P의 피크(Peak)가 발생하지 않은 것은 Ni₃P 생성에 비해 Cu함량이 적어 Cu₃P의 생성이 매우 적기 때문이라고 생각된다.

그림 5의 B와 C의 도금층은 A욕의 도금층에 비해 약 35℃정도 높은 온도에서 발열반응을 나타내었다. 이러한 원인은 B와 C욕의 도금층은 A욕의 도금층에 비해 Ni와 P의 성분이 적으므로 상대적으로 약간 높은 온도에서 Ni₃P가 생성되기 때문이라고 생각된다. B와 C욕의 도금층에 대한 경도변화의 양상은 35℃ 정도 높은 온도에서 A욕과 비슷하였다.

그러나 425℃ 이상의 온도에서 급격한 경도의 감소는 열처리 온도가 높을수록 그림 7과 8의 결과와 같이 Ni₃P와 Cu₃P 화합물의 피크가 크게 발생함에 따라 석출화합물의 응집 성장하여 조직이 조대화되어 연화되는 속도가 A욕의 도금층에 비해 매우 크기 때문이라고 생각된다. 특히 C욕의 도금층의 최대경도가 A와 B욕 도금층의 최대 경도에 비해 크게 감소한 것은 Cu함량이 많아서 Cu₃P 화합물이 많이 생성되기 때문이라고 생각된다.

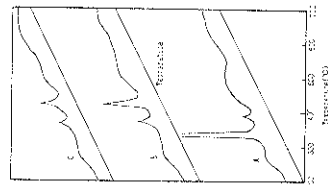


Fig. 5. DTA curve of Ni-Cu-P deposit powder from A,B and C bath

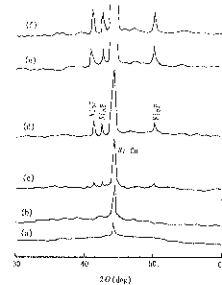


Fig. 6. X-Ray diffraction of deposits for heating temperature(A bath)
 (a) as deposited (b) 300℃, 1hr
 (c) 365℃, 1hr (d) 450℃, 1hr
 (e) 500℃, 1hr (f) 600℃, 1hr

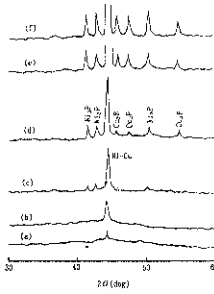


Fig. 7. X-Ray diffraction of deposits for heating temperature(B bath)
 (a) as deposited (b) 300°C, 1hr
 (c) 400°C, 1hr (d) 450°C, 1hr
 (e) 500°C, 1hr (f) 600°C, 1hr

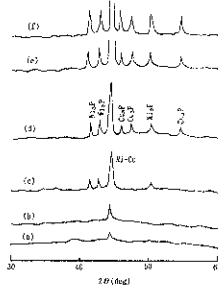
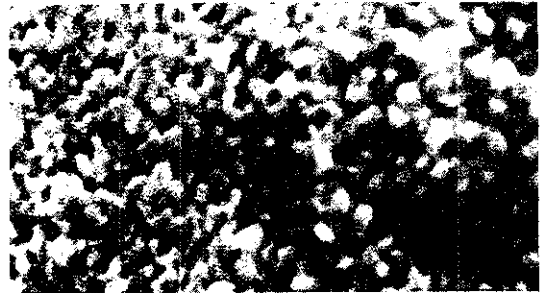


Fig. 8. X-Ray diffraction of deposits for heating temperature(C bath)
 (a) as deposited (b) 300°C, 1hr
 (c) 400°C, 1hr (d) 450°C, 1hr
 (e) 500°C, 1hr (f) 600°C, 1hr

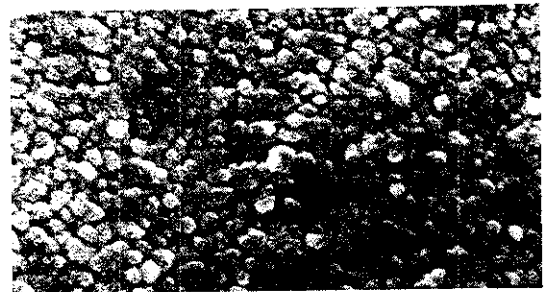
이러한 내용을 확인하기 위해 열처리 온도에 따라 도금표면 입자형상을 조사한 것이 사진 1, 2와 3이다. 3종류의 도금층의 경우 도금된 상태의 표면조직은 사진 2(a)와 같이 결정입자가 형성되지 않음을 보여주고 있다.

이러한 원인은 도금층이 모두 미소입자¹⁵⁾나 비정질¹⁶⁾로 되어 있기 때문이라고 생각된다. 사진 1(a), 2(b)와 3(a)의 결과와 같이 300°C에서 미소입자와 비정질이 결정화 과정을 지나 400°C에서 사진 1(b), 2(c), 3(b)와 같이 결정질인 Ni_3P 와 Cu_3P 화합물 석출에 따라 석출입자가 비교적 조밀함을 알 수 있었다. 따라서 이 부근 온도에서 최대의 경도가 되는 원인이 된다고 생각된다. 이 이상의 온도에서 열처리한 것은 열처리 온도가 증가함에 따라 Ni_3P 와 Cu_3P 의 석출물이 응집 성장하여 조대화 되었으며, 따라서 연화성 입자가 됨으로써 급격한 경도 감소가 이루어진 것으로 생각된다. 그러나 A욕의 도금층을 500°C로 열처리한 사진 1(d)는 사진 2(e)와 사진 3(d)에 비

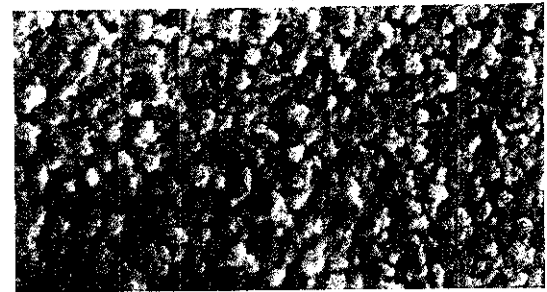
해 도금층 표면의 결정입자가 훨씬 조밀하기 때문에 경도의 감소가 적었다고 생각된다.



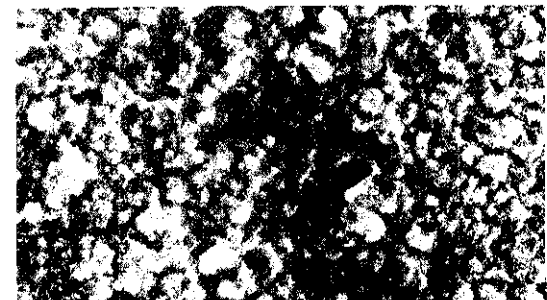
(a) 300°C, 1hr



(b) 400°C, 1hr

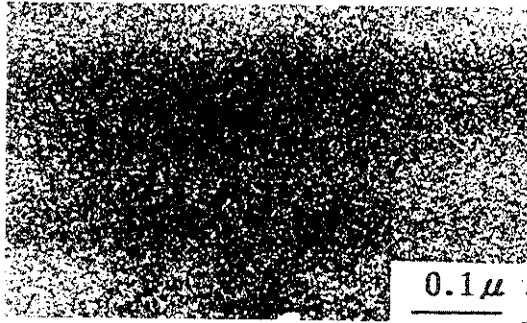


(c) 450°C, 1hr



(d) 500°C, 1hr

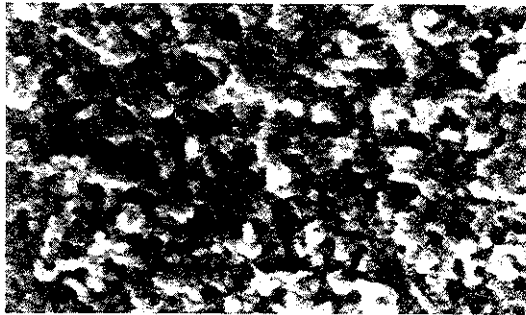
Photo 1. Scanning electron micrographs of electroless plating surface after heat treatment(A bath)



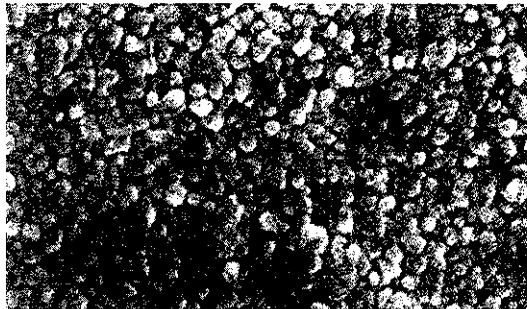
(a) as deposited



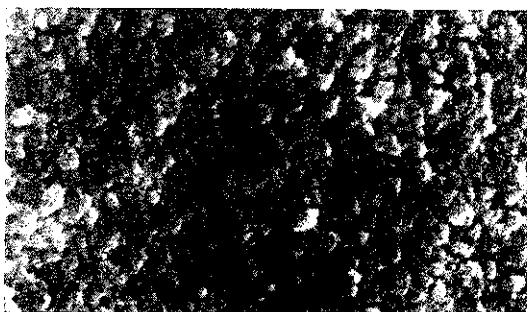
(e) 500 °C, 1hr



(b) 300 °C, 1hr



(c) 400 °C, 1hr



(d) 450 °C, 1hr

Photo 2. Scanning electron micrographs of electroless plating surface after heat treatment(B bath)

그림 9는 A, B와 C욕의 도금층을 각 조건에서 열처리한 시편을 1N H_2SO_4 용액에 72시간 침지하였을 때의 내산성을 나타냈다. $NiSO_4 \cdot 6H_2O/CuSO_4 \cdot 5H_2O$ mole比가 환수축 모든 열처리 조건에서 무게 손실은 적게되고 따라서 내산성은 양호 하였다. 이러한 원인은 Cu_3P 와 Ni_3P 등의 생성량에 관계 된다고 생각되나 좀 더 검토할 필요가 있다고 생각된다. 또한 도금층의 조성에 관계없이 결정질의 Ni_3P 와 Cu_3P 의 화합물이 생성되지 않은 300°C에서 열처리한 도금층의 내산성이 가장 양호 하였으며, 결정질이 생성된 400°C 이상에서 열처리한 도금층은 열처리 온도가 높을수록 내산성이 감소하였다. 그러므로 300°C에서 열처리한 도금층은 도금층내의 각 비정질 성분입자가 결정화 과정에서 부동태화로 변하기 때문에 난용성의 입자로 되나, 결정질인 Ni_3P 와 Cu_3P 의 생성과 온도 증가에 따라 이들 화합물이 성장 응집하여 용해성 입자가 되기 때문이라 생각된다.

이러한 원인으로써 비정질은 결정질에서와 같이 국부부식을 받지 않을 뿐만 아니라¹⁸⁾ 부동태화가 촉진되어서 매우 안정한 내식 피막으로 작용하기 때문이라고¹⁹⁾ 생각된다. 따라서 비정질 입자 상태로 된 공석(共析)된 도금층의 내산성이 보다 향상됨을 알 수 있었다. 그림 10은 P함량에 대한 내산성을 나타내었는데 P함량이 많을수록 매우 양호하였다. 이러한 원인은 P함량이 많을수록 결정립 경계나 표면의 환경이 저하 하기때문에 부식전위가 상승하고 부식전류

는 감소하여 내산성이 증가하거나²⁰⁾, P함량의 증가에 따라 비정질이 이루어 지며 이 비정질의 균일한 조직이 표면에서의 국부 부식 발생을 억제하고, 또한 Ni의 부식으로 표면에서의 P농도가 증가하여 이것이 내식성 보호피막을 형성하기 때문이라고²¹⁾ 생각된다. 사진 4,5와 6은 A,B와 C옥의 도금층을 증류수 50ml와 HNO₃(1.40) 7ml비율의 혼합액에 25분 침지하였을 때의 부식형태를 주사전자현미경 사진으로 조사한 것이다. 도금층 조성과 열처리 온도에 따른 부식형상을 보면 그림 9와 10에서의 내산성 설명과 비교적 일치하였다.

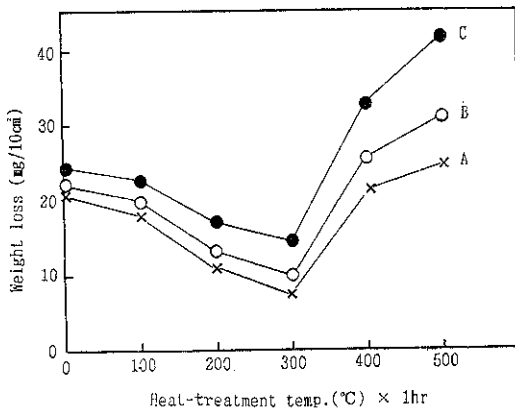


Fig. 9. Weight loss of heat-treated deposits at 1N-H₂SO₄

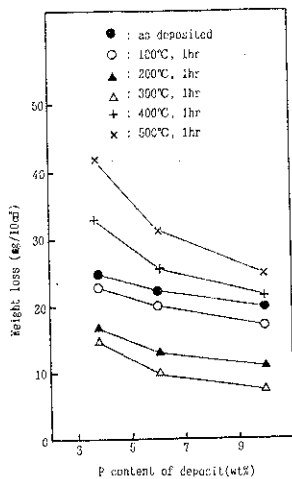
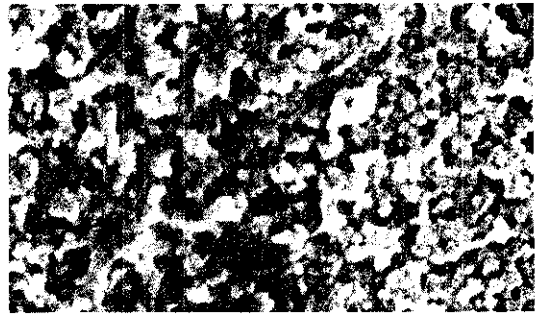
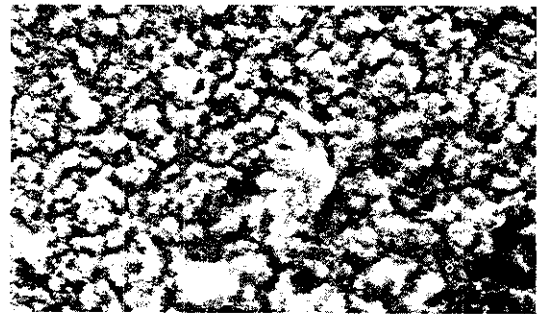


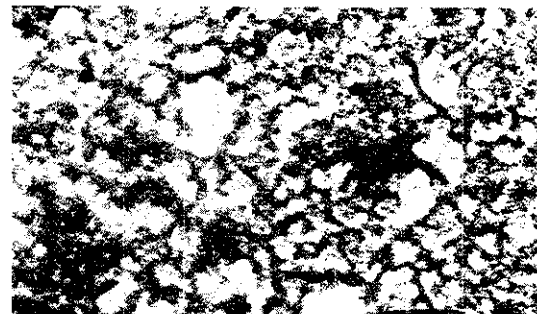
Fig. 10. Effect of phosphorus content on weight loss



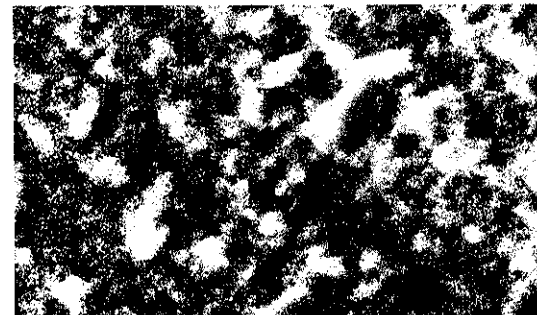
(a) 300°C, 1hr



(b) 400°C, 1hr



(c) 450°C, 1hr



(d) 500°C, 1hr

Photo 3. Scanning electron micrographs of electroless plating surface after heat treatment(C bath)

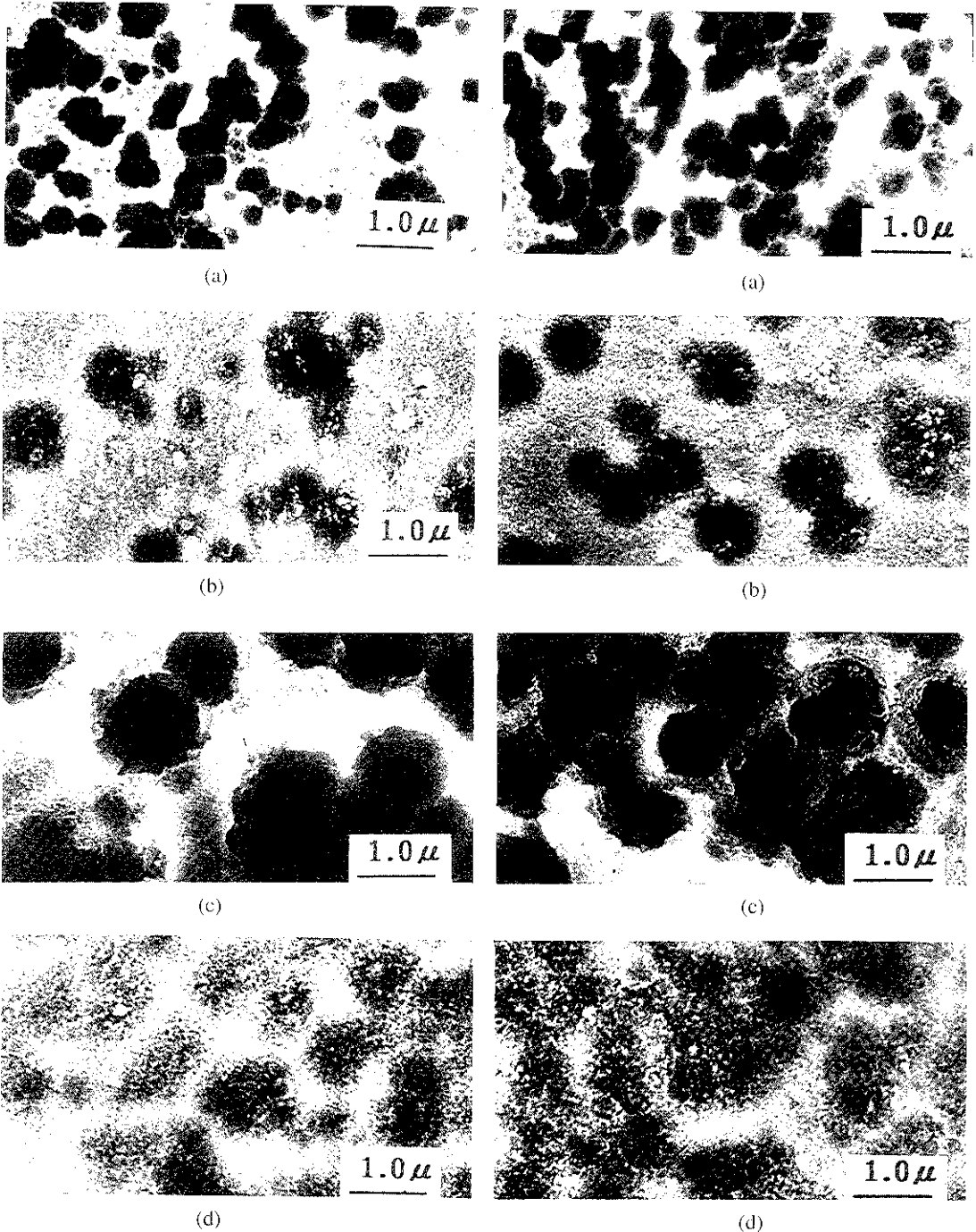
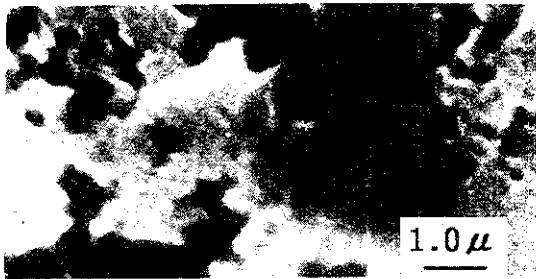


Photo 4. Scanning electron micrographs of electroless plating surface for immersion test(HNO_3) after heat treatment(A bath)
 (a) as deposited (b) 300°C, 1hr
 (c) 400°C, 1hr (d) 500°C, 1hr

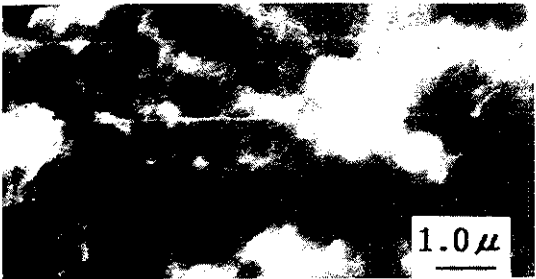
Photo 5. Scanning electron micrographs of electroless plating surface for immersion test(HNO_3) after heat treatment(B bath)
 (a) as deposited (b) 300°C, 1hr
 (c) 400°C, 1hr (d) 500°C, 1hr



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 6. Scanning electron micrographs of electroless plating surface for immersion test (HNO₃) after heat treatment(C bath)
 (a) as deposited (b) 300°C, 1hr
 (c) 400°C, 1hr (d) 500°C, 1hr

3.3. 比抵抗과 比磁性的 변화

그림 11은 A, B와 C욕의 도금층을 각 열처리 조건에 대한 比抵抗을 나타낸다. 500°C 이하에서는 Cu함량이 많을수록 比抵抗값이 감소되었다.

300°C 이상에서 比抵抗이 약간 증가하는 것은 Ni₃P와 Cu₃P의 화합물이 생성되기 때문이라고 생각된다. 500°C 이상에서는 比抵抗이 급격히 감소하였고, 이 감소율을 Cu함량이 적을수록 증가하였다. 이러한 원인은 P의 함량이나 Ni-Cu, Cu₃P 및 Ni₃P의 생성량에 관계 된다고 생각되나 좀 더 검토할 필요가 있다고 생각된다.

그림 12는 P함량에 대한 比抵抗을 나타내었다. 도금층의 P의 함량이 증가함에 따라서 500°C 이하 온도의 열처리 조건에서 比抵抗은 증가 하였으나 550~600°C 고온에서는 比抵抗이 반대로 감소하였다.

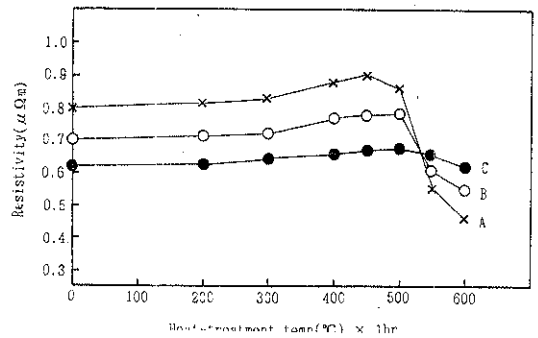


Fig. 11. Resistivity change of deposits for heating temperature(A,B,C bath)

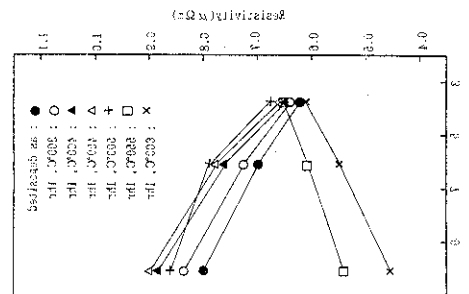


Fig. 12. Effect of phosphorus content on resistivity

그림 13은 A, B와 C욕의 도금층을 각 열처리 조건에 대한 잔류자속밀도를 나타냈다. 잔류자속밀도는 300°C까지는 큰 변화가 없으나, 300°C 이상의 온도에서 Cu함량이 많은 C욕의 도금층은 서서히 감소한데 비해 Cu함량이 적은 A욕의 도금층은 급격히 증가하였다. 이 원인은 열처리에 의한 Cu₃P 화합물의 결정

화가 촉진될수록 比磁性이 양호하나, Ni₃P 화합물은 결정성이 좋은 도금층 일수록 比磁性이 감소하기²²⁾ 때문이라고 생각된다. 그림 14는 P함량에 대한 잔류자속밀도를 나타낸 것인데 P함량이 적을수록 Fe₃P의 생성량이 적고 Cu₃P 생성량이 많다고 생각되기 때문에 比磁性이 양호하였다. 따라서 Cu의 함량이 많은 C욕의 도금층(Cu 44.1%)은 300℃ 이상의 열처리에서 열처리 온도가 높을수록 P함량이 적을수록 比磁性이 가장 양호하였음이 확인되었다.

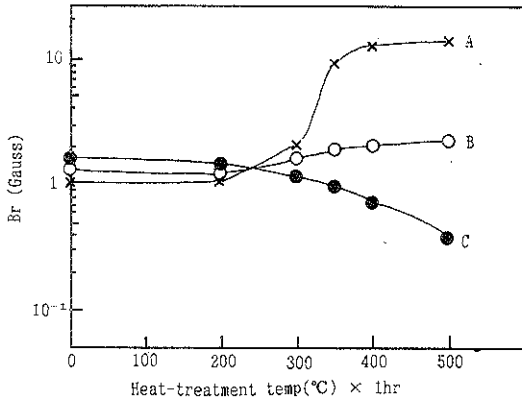


Fig. 13. Effect of heating temperature on Br of electroless deposits(A,B,C bath)

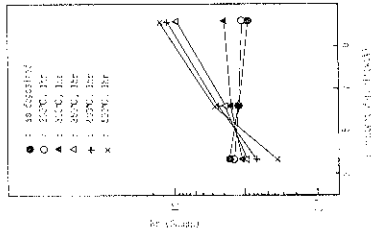


Fig. 14. Effect of phosphorus content on Br

결 론

- 1) 부전해 Ni-Cu-P 도금욕 중에 황산구리 농도가 증가할수록 도금층의 조성은 비례적으로 Cu이 증가하였고, Ni성분과 P의 성분은 감소하였다.
- 2) 열분석한 결과 성분 P가 많을때(10.2%)는 340℃에서 발열 피크(Peak)가 크게 발생하였고, 이때에 Ni₃P가 형성되었다. 또한 389℃에서 발열 피크가 발생한 것은 Cu₃P와 Ni₃P의 화합물이 형성 되었기 때문이다. 그러나 P의 성분이 적을때(6.1%와 3.8%)는 35℃ 정도 높은 온도에서 발열 피크가 발생하였다.
- 3) 도금층의 최대 경도는 조밀한 Ni₃P 화합물이 형성되는 열처리 온도에서 최대치를 나타내었다.
- 4) 내산성은 결정질인 Ni₃P와 Cu₃P의 화합물이 형

성되지 않은 온도(300℃)에서 열처리된 도금층이 가장 양호하였다. 또한 내산성은 Cu 성분이 적을수록, P의 성분이 많을수록 양호 하였다.

- 5) 열처리에 의한 比磁抗의 변화는 500℃ 이상의 온도에서 급격한 감소를 보였고, 이 감소율은 P의 성분이 많을수록 급격히 증가 하였다.
- 6) 比磁性度는 Cu함량이 많을수록 증가하여 44.1 wt%(C욕)에서 열처리 온도가 높을수록, P의 함량이 적을수록 가장 양호하였다.

후 기

이 논문은 1990년도 문교부지원 한국학술진흥재단의 지방대학육성 학술 연구조성비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) F. Pearlstein, R. F. W eightman : Electrochem. Tech, 6(1968) 427
- 2) R. M, Lukes : Plating, 51 (1964) 1066
- 3) F. W, Hirth, H. Speckhardt : Galvanotechnik, 64 (1973) 452
- 4) F. W, Hirth, H. Speckhardt : Galvanotechnik, 65 (1974)105
- 5) 青木公二, 鷹野修, 石橋知 : 金屬表面技術, 30 (1979) 126
- 6) 鷹野修, 青木公二 : 金屬表面技術, 34 (1983) 316
- 7) N.-P. Zielys, J. J. Vinkevicius, R. B. Karsokine : Liet. TSR Mokslu Akad, Darb, B6, 151 (1985) 3
- 8) 岡村康弘, 二見照治, 河田燕, 古賀篤, 松井富士夫 : 金屬表面技術, 38 (1987) 74
- 9) 松井富士夫, 崎藤昌弘 : 金屬表面技術, 38 (1987) 96
- 10) D. S, Lasmore : Plating and Surface Finishing, June (1985) 36
- 11) F. Keller, W. G, Zellely : J. Electrochem, Soc, May (1950) 143
- 12) ASTM B235 - 73 : "Preparation of and Electroplating on Aluminium Alloy by the Zincate Process" (1974)
- 13) G. A, Dibari : Plating and Surface Finishing, May (1977) 68

- 14) K. M, Gorbunva, M. V, Ivanov, V. P, Moisev : Electroless Deposition of Nickel - Boron Alloy, J. Electrochem,Soc, 120 (1973) 613
- 15) A. H, Graham, R. W, Lindsay, H. J, Read : Journal of the Electrochemical Soc, 112 (1965) 401
- 16) K. Parker : Plating and Surface Finishing, 68 (1981) 71
- 17) K. Parker : Plating, 61 (1974) 834
- 18) 橋木功二 : 材料科學, 15 (1978) 834
- 19) 増本健 : 金屬表面技術, 32. 1981 (649)
- 20) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘 : 金屬表面技術, 32. (1981) 410
- 21) M. Ratzker, D. S, Lashmore, K. W, Pratt : Plating and Surface finishing, 73 (1986) 74
- 22) 小岩一郎 : 金屬表面技術, 34. 6 (1983) 330