

무전해 동 도금용액 속에서 안정제의 역할

최순돈, 박범동

영남대학교 금속공학과

Effects of Stabilizing Additives on Electroless Copper Deposition

Soon-Don Choi, Beom-Dong Park

Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam Univ., 712-749

Abstract

The effects of the stabilizing additives such as NaCN, 2-MBT and Thiourea on bath decomposition, plating rate and surface morphology have been studied. Bath stability was increased in the order of an additive-free bath, and NaCN-, 2-MBT-, and Thiourea-stabilized baths. The stabilizing effects may be attributed to the stability of Cu(II)-complexes. The plating rate is the reverse order of the bath stability. Accelerative effect of 2-MBT in proper quantity(0.3mg/ℓ) may be explained by visualizing it absorbed through benzene ring or sulfur atom on portions of the substrates. The strong bond of the complexing part of the molecule to nearby chelated copper ions would tend to accelerate plating by making it easier for the Cu²⁺-ligand bond to be broken. Surface morphologies of copper deposits depend on the bath additives. Electroless copper deposits from the 2-MBT stabilized baths are finer than the deposits from the NaCN- and Thiourea-stabilized baths due to the strong adsorption on the substrates.

1. 서 론

무전해 동 도금은 Hoffman과 Schumpelt가 포름산동(HCOOH·Cu)을 환원제로 사용한 것이 시초이며, Enderli¹⁾ 및 Noto와 Uno²⁾는 로셀염(KNaC₄H₄O₆·4H₂O), 초당등을 환원제로 사용하였다. 하지만, 이와같은 연구는 초기단계에 불과했으며 도금액의 수명 또한 수 시간밖에 지속되지 못하였다. 이 방법이 유리나 플라스틱 같은 것에 공업적으로 응용한 시기는 플라스틱 산업이 발전하기 시작한 1940년대 중반 경으로서, Upton³⁾은 환원을 위한 촉매로서 소량의 은이나 귀금속을 플라스틱면 위에 사용하였다. 무전해 동

도금은 주로 플라스틱과 같은 비전도체 위의 장식 및 방식용으로만 행하여 지다가 차차 기능 도금으로서의 역할로 수행되고 있으며, 첨단 전자산업의 발전과 함께 집적회로 및 인쇄회로 기판(PCB)의 수요 또한 급격하게 증가함에 따라 균일 석출성을 이용한 무전해 동 도금의 응용 분야도 상당히 광범위하게 넓어지고 있다.

무전해 동 도금이 좀 더 폭넓게 응용되기 위해서는 도금속도의 증가, 도금층의 밀착력 증가 및 평활화 등의 문제를 해결 하여야 하며, 또한 욱의 자발적인 분해를 방지하여 장시간 사용할수 있도록 해야 한다. 여기서 도금액의 자발적인 분해라는 것은 도금액 중의 Cu이온이 불순물 입자

와 촉매 반응에 의해 원하지 않는 곳에서 석출되는 것을 말한다. 이러한 상태는 Cu이온의 손실 뿐만 아니라 도금 공정의 조절도 극히 어렵게 된다. 이러한 자발분해를 방지하는 방법에는 (1)액의 농도, pH, 온도등을 표준 조건이내로 유지시키는 방법, (2)공기 교반을 행하는 방법, (3)용액 내의 고형 입자를 여과하여 제거시키는 방법, (4)안정제를 첨가하는 방법 등이 있다. (1) 및 (2)의 방법은 욕의 안정화에 크게 영향을 주지 못할 뿐만 아니라 그 방법에는 한계가 있다고 할 수 있다. 또한 (3)의 방법은 연속조업을 하는 최근 무전해 도금 방식에는 작업의 효율성이 떨어져 적합하지 못하다고 할 수 있다. 이러한 문제점들은 (4)의 방법을 사용하여 해결되어 질 수 있다. 안정제의 첨가에 의한 자발분해의 방지법은 소량의 첨가로 그 효과가 뛰어나므로 기능 및 공업적인 측면에서 큰 장점이 있다.

무전해 등 도금시 안정제의 역할에 대한 연구는 그 대부분이 특허화 되어 있고 일부가 문헌에 발표되어 있다. Schoenberg⁴⁾는 유기 화합물인 HIQSA(8-hydroxy-7-iodo-5 quinoline sulfonic acid), IP(2-iodo-3-pyridinol)와 같은 안정제를 첨가했을 경우 욕의 안정도와 도금속도와의 관계를 연구하였고, Aycock, Huie와 Krauss⁵⁾은 무전해 등 도금의 안정제인 NaCN, V₂O₅ 또는 2-MBT를 첨가했을 때 도금층의 미세 조직과 기계적 성질과 물성에 관한 연구를 하였다. Hung⁶⁾은 무전해 등 도금시 용액내의 Thiourea의 첨가량의 변화에 따른 도금속도의 고찰과 흡착작용에 미치는 영향을 연구하였다. 이와 같은 선행 연구자들의 연구는 도금속도와 물성에 관한 것이 대부분이고, 안정제가 도금용액의 분해에 미치는 안정화 효과에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다.

본 연구는 무전해 등 도금액의 안정제로서 가장 널리 사용되고 있는 NaCN, 2-MBT(C₇H₅NS₂), Thiourea(H₂NCSNH₂)의 첨가량을 변화시켜 무전해 등 도금욕의 분해 시간과 도금 속도와 의 관계를 연구 함으로써 도금액 중의 안정제의 역할을 규명하는데 목적이 있다.

2. 실험방법

2. 1. 안정제의 첨가량에 따른 도금액 분해 시작시간 측정

본 연구에서는 가장 많이 사용되는 안정제로 NaCN, 2-MBT, Thiourea를 선택하였다. 분해 시간 측정용 도금액은 구리원인 CuSO₄·5H₂O, 환원제로 HCHO, 착화제로 Na₄EDTA를 함유하고 있으며, 이때 pH는 12.5이고 온도는 60°C이다. EDTA : Cu의 mol비는 1.1 : 1로서 Cu가 모든 EDTA와 킬레이트를 형성하도록 EDTA의 함량을 조정하였다. 주요한 외적 변수인 안정제 첨가량은 NaCN과 2-MBT의 경우 0.0~20.0mg/ℓ 이고 Thiourea는 0.0~2.0mg/ℓ 이다. 안정제를 첨가하는데 있어서, 오차를 최소화하기 위하여 적당량의 증류수에 희석시키고, 정량화된 뷰렛을 사용하여 도금 용액속에 첨가하였다. 이상의 분해 측정용 도금액의 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Bath Compositions and Plating Conditions.

Metallic salt	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.05M
Reducing Agent	HCHO	0.12M
Complexing Agent	Na ₄ EDTA	0.055M
pH	12.5	
Temperature	60°C ± 0.2	

욕 안정도 측정은 Ramirez⁷⁾와 Schoenberg⁴⁾의 방법을 따른다. 즉, 무전해 도금 용액의 분해 시작 시간을 수분에서 수시간 내에 관찰하기 위하여, 1L 용액속에 PdCl₂ 0.05g, HCl100ml가 함유된 활성화 용액을 두방울(0.1ml) 떨어뜨린 후 도금액이 분해가 일어나지 않고 지속되는 시간을 측정하였다. 여기서는 도금액의 분해가 시작되기까지의 시간을 측정하였으며 도금액의 분해가 시작될 때는 육안으로 식별이 가능할 정도로 급속동이 석출되기 시작하였다. 이러한 PdCl₂의 활성화 용액을 사용하는 이유는 실제 회로기판 제조의 활성화 단계에서 팔라듐 이온이 사용되고, 이후 무전해 등 도금시 혼입되어 도금액을 분해시키는 데 주요한 핵으로 작용하기 때문이다.

2. 2. 무전해 동 도금 실험

일반적으로 무전해 동 도금은 비전도체(플라스틱)를 소지로 사용하지만, 본 실험에서는 단순히 무전해 동 도금시 안정제의 역할을 중점적으로 조사하기 때문에 외적인자를 가능한 한 단순히 하기위하여 소지를 두께 0.1mm이고 15×30mm 크기의 동 박판으로 하였으며 이 시편을 60°C의 알카리 수용액에서 5분동안 침지하여 탈지한 후, 20% HNO₃ 수용액에서 15초동안 예칭하고 이를 건조시켜서 무전해 동 도금에 사용하였다.

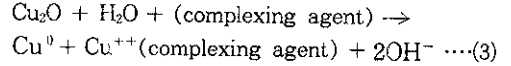
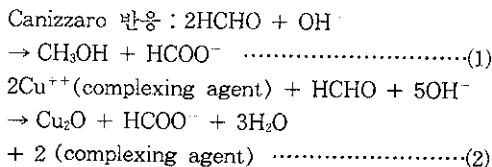
안정제의 첨가량에 따라 도금속도를 측정하기 위해 사용된 무전해 동 도금 용액의 성분함량과 도금조건은 분해 측정용의 경우(Table 1)와 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 구리원, 환원제, 착화제의 농도 및 pH, 도금온도는 고정시키고 안정제인 NaCN, 2-MBT, Thiourea의 농도만을 변화시켰다. 전처리된 시편을 증류수로 세척하여 전처리 공정에서 남은 액을 세정하고 건조시켜 무전해 동 도금액에 침적하였다. 이때 도금시간은 10분, 30분, 60분으로 하고, 각 시간에 대한 도금속도는 무게의 변화량을 측정하여 단위면적당 도금된 양(10⁻⁵g/mm²)으로 나타내었다.

2. 3. 도금층의 표면 조직 관찰

안정제의 첨가가 도금된 표면 조직에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 2000배의 배율로 주사 전자 현미경(S·E·M)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

무전해 동 도금 용액의 자발적 분해를 일으키는 원인은, Canizzaro반응에 의한 Cu₂O 및 Cu⁰의 생성과 피도금체의 표면을 활성화 시키기 위해서 사용된 금속 팔라듐의 혼입이라고 할 수 있다.



반응 (2)와 (3)의 Cu₂O의 생성 및 분해 반응은 Saubestre⁸⁾에 의해 제안되었다. 이 반응으로 인해서 생긴 Cu입자가 용액의 도처에 흩어져 촉매 자리를 형성하게 되고 계속 옥 분해가 일어난다. 안정제는 이와같은 생성을 저지함과 동시에 도금속도가 증가하거나, 그리 감소 시키지 않게하는 역할을 한다. 다음에서 무전해 동 도금액 속에서 안정제의 첨가가 옥분해, 도금속도 및 도금층 조직에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰 해 보고자 한다.

3. 1. 안정제의 첨가가 용액분해에 미치는 영향

욕의 기본조성, pH 및 온도를 고정하는 반면 안정제의 첨가량 만을 변화시켜서 각각의 용액에 활성화 용액을 두방울(0.1ml) 떨어뜨린 후, 도금액의 분해가 일어나지않고 지속되는 시간을 측정해본 결과 Fig.1과 같았다. 모든 경우에 있어서 안정제를 첨가한 욕이 첨가하지 않은 욕보다 분해시작 시간이 길다는 것을 알 수 있다. NaCN을 안정제로 첨가한 조에서는 그 양이 0.1mg/l에서 10.0mg/l 까지는 도금 용액의 지속시간에는 큰 변화가 없었으나, 15.0mg/l 부근에서 상당한 정도의 안정화 현상이 나타나기 시작하였고, 20.0mg/l 이상에서 254분으로 아주 안정된 현상을 보여 주었다. 또한, 안정제로서 2-MBT를 첨가했을 경우 그 지속 효과는 NaCN 첨가량 보다 더 적은 함량을 첨가했을 때에도 그와 비슷한

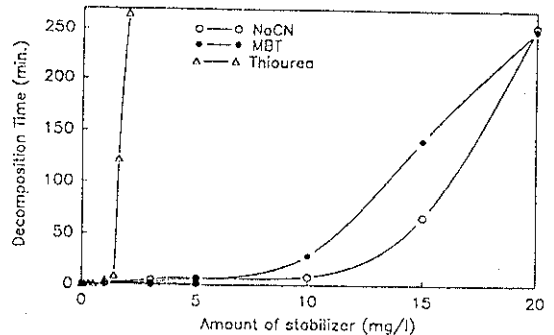
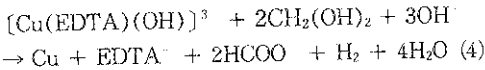


Fig. 1. Decomposition Times of an Electroless Copper Bath with Different Amounts of Stabilizers.

효과를 나타내었다. 즉 10.0mg/l 부근에서 NaCN 보다 3배 이상의 안정화 효과를 나타내었고, 15.0mg/l 부근에서 약 2배의 안정화 효과가 있었으나 그 이상에서는 큰 차이가 없었다. 이에 반하여, Thiourea를 첨가했을 경우에는 0.5mg/l 정도까지는 다른 안정제와 별 다른 차이가 없었으나, 그 이상에서는 현저히 뛰어난 안정화 효과를 나타내었고, 2.0mg/l 이상 첨가시에는 옥의 분해를 측정하기가 거의 불가능 하였다. 안정화 효과를 살펴보면 Fig.1에 나타난 바와같이 Thiourea가 가장 뛰어난 안정화 효과를 나타내고 그 다음 순이 2-MBT, NaCN이며 안정제를 넣지 않은 경우가 가장 안정화 효과가 나쁨을 알 수 있다. 안정제 첨가에 따른 안정화 효과는 용액내의 첨가제의 거동을 살펴봄으로서 규명될 수 있다. 먼저 안정제가 첨가되지 않은 무전해 도금액은 주요성분으로 EDTA, HCHO와 Cu이온을 함유하고 있고 주요 환원 반응은 pH=12~13범위에서 다음과 같다⁹⁾.



여기에서 Formaldehyde는 수용액에서 Methylene Glycol(CH₂(OH)₂)로 존재한다. EDTA는 Cu이온과 결합해서 Cu(EDTA)²⁻ 혹은 Cu(EDTA)(OH)³⁻의 형태로 존재 함으로써 과다한 농도의 유리 Cu이온수를 줄이면서 용액을 안정화 시킨다.

Fig.2는 EDTA와 3종류 안정제의 비공유 전자쌍을 나타낸 것이다. EDTA는 6자리, CN은 1자리, 2-MBT는 2자리, Thiourea는 3자리 리간드를 가지며, 이와같은 리간드와 금속이온은 킬레이트 혹은 착화물을 형성한다. 안정제가 없는 무전해 등 도금액의 분해정도가 안정제(NaCN, 2-MBT, Thiourea)가 첨가된 용액의 분해 정도보다 큰 이유는 CN⁻, sulfur-ligand에 의한 착화물이나 킬레이트의 안정도가 EDTA 킬레이트의 안정도 보다 크기 때문이다. 예로, 본 연구에 사용된 안정제 중 가장 안정화 효과가 작은 cyanide의 안정화상수치는(β) logβ = 25이며 Cu-EDTA의 안정화 상수치는 logβ=18.8이다¹⁰⁾. 이때 Cu이온당 ligand 갯수는 각각 4개와 1개이다. Fig.2에서 보는바와 같이 2-MBT는 ligand가 S와 N의 2개이며 분자내 이들 원자가 Cu이

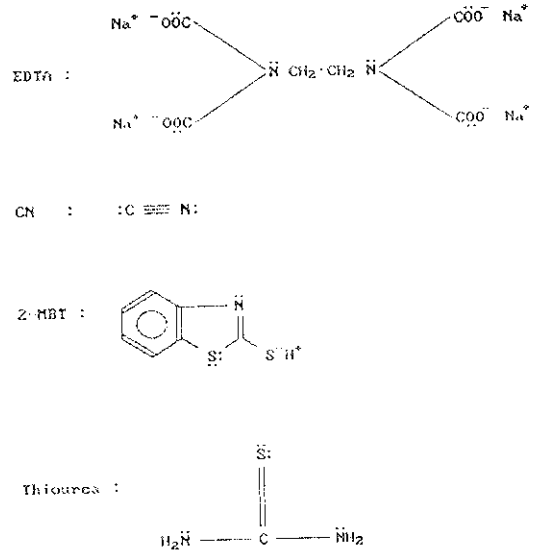


Fig. 2. Ligands of Na₄EDTA and Stabilizers.

온과 킬레이트를 형성함으로써 용액을 안정화시킨다. Hung⁶⁾에 의하면 Thiourea는 Cu이온과 강한 착화물을 형성한다고 하였다. Thiourea는 2-MBT보다 ligand수를 1개 더 가지고 있으며 그 중 sulfur원자가 안정한 킬레이트의 형성에 주 역할을 한다. Thiourea를 안정제로 사용할 때 도금액에 sulfur가 소량 함유된다^{6, 11)}는 사실로부터 Thiourea는 Cu이온과 강력한 sulfur킬레이트를 형성함을 증명하고 있다.

3. 2. 안정제의 첨가가 도금속도에 미치는 영향.

대부분의 안정제는 첨가제가 없는 경우에 비해 도금속도를 대체로 감소시키는 경향을 나타내었다. NaCN의 경우에는 첨가하지 않은 경우와 비교하여 도금속도의 변화가 거의 없었으며, 2-MBT를 안정제로 사용한 옥에서의 도금속도는 첨가량을 0.3 mg/l로 하였을 때, 첨가하지 않은 옥에 비하여, 도금속도가 증가하였으며 그후 첨가량의 증가에 따라 도금속도는 감소하였다. Thiourea를 안정제로 사용한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해 도금속도가 일률적으로 감소하였고 첨가량을 0.2mg/l 이상으로 증가 시킴에 따라서 급격하게 감소하는 경향을 나타내었으며 0.9mg/l 이상에서는 도금이 되지 않았다. 그 결과는 Fig.3~5에 나타내었다. Thiourea를 첨가

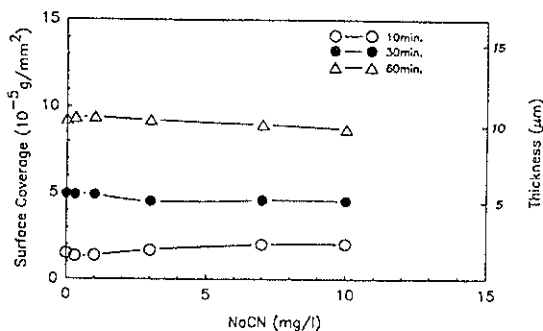


Fig. 3. Changes in Plating Rate of an Electroless Cu Solution with Varying Amounts of NaCN.

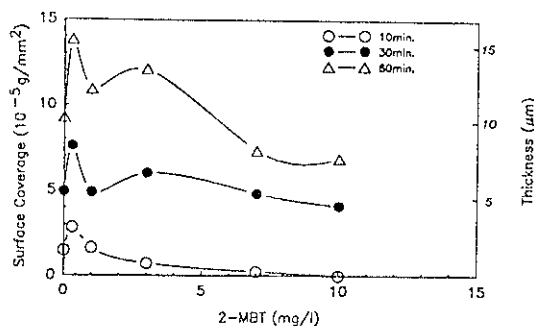


Fig. 4. Changes in Plating Rate of an Electroless Cu Solution with Varying Amounts of MBT.

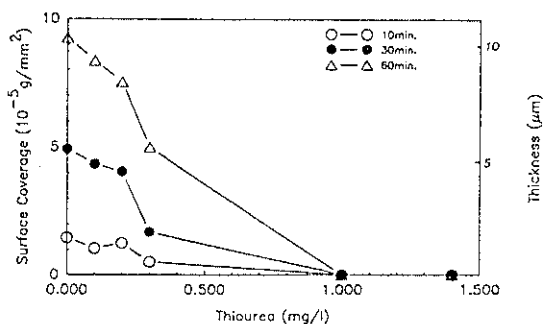


Fig. 5. Changes in Plating Rate of an Electroless Cu Solution with Varying Amounts of Thiourea.

했을 경우 도금이 되는 안정제의 농도범위, 즉 0.9mg/l이하의 농도에서는 3가지의 안정제에 대한 분해시간이 거의 0이기 때문에 도금속도와 분해시간 사이의 관계를 직접 비교할 수 없었다.

따라서 여기에서는 실험에 사용된 안정제들의 전 농도범위에 걸쳐서 측정된 도금속도와 분해시간과의 관계를 살펴보았다. 전체적으로 도금속도를 살펴보면 앞에서 설명된 용액의 안정화 효과와 역순위 임을 알 수 있다. 즉, 안정화 효과는 Thiourea가 가장 뛰어났으며 그 다음이 2-MBT, NaCN의 순이며 안정제가 없는 용액이 가장 낮았다. 반면에 안정제 양의 증가에 따라 도금이 잘 되는 순위는 안정화 효과 순위와 반대 임을 알 수 있다. 이는 위의 모든 경우가 착화물 혹은 킬레이트를 형성하고 형성된 착화물의 안정도가 클수록 도금속도가 느리기 때문이다. NaCN 첨가시 도금속도가 거의 변하지 않는 이유는 CN 이온은 2-MBT나 Thiourea보다 킬레이트의 안정도가 낮을 뿐만 아니라 ligand수가 Cu이온당 4개 이어서 용액내 극히 일부분의 Cu이온과 킬레이트를 형성하고 그외는 전부 EDTA와 킬레이트를 형성하기 때문에, 본 연구에서 실시된 첨가 범위에서의 도금속도는 EDTA만 첨가한 경우와 비슷하다. 2-MBT의 경우, 첨가량이 0.3mg/l일때 도금속도가 증가하였다. Hung⁶⁾에 의하면 delocalized π 전자가 도금속도를 증가시킨다고 하였다. 그러나 본 연구 결과는 Schoenberg⁴⁾의 설명에 더 부합된다. 즉, 2-MBT를 소량 첨가시 2-MBT의 Benzene ring(혹은 S원자)은 소지면에 흡착되고 나머지 분자는 킬레이트(Cu-EDTA)된 Cu이온과 결합을 형성한다. 이 결합은 아주 강하고 반면 EDTA와 2-MBT의 Cu-ligand(Fig.6)의 차이에 의해 Cu-EDTA의 ligand가 끊이기 쉽게되어 도금속도가 증가한다. 그러나 2-MBT를 계속 첨가시 소지의 전 표면이 poison되고 또한 강력한 킬레이트를 형성하므로 도금속도가 감소한다. 반면 Thiourea의 경우에 있어서는 S원자가 흡착과 킬레이트 형성을 겸하고 있을 뿐 아니라 킬레이트된

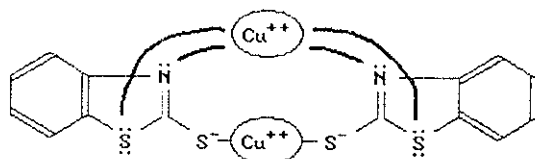


Fig. 6. Cu-ligand Bond between 2-MBT and Cu Ion.

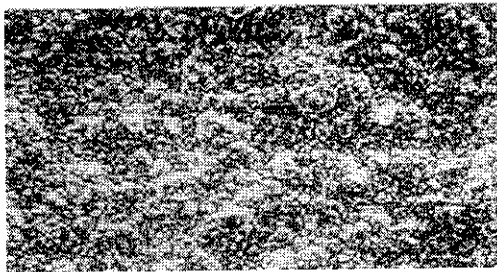
Cu이온과의 결합력이 아주 커서 Cu이온을 유리시키지 않기 때문에 도금속도의 증가 현상을 볼 수 없다. 이러한 현상은 Feldstein과 Lancsek¹²의 연구에서도 볼 수 있다. 이상의 결과로 미루어 보면 도금액 분해 시험에서의 안정제의 역할은 Cu^{2+} 과의 킬레이트의 안정도로 설명될 수 있고, 도금속도 측면에서의 안정제의 역할은 도금소지에서 흡착 및 Cu^{2+} 과의 킬레이트의 생성시 안정도로 설명될 수 있다.

3. 3. 도금 표면의 현미경 조직

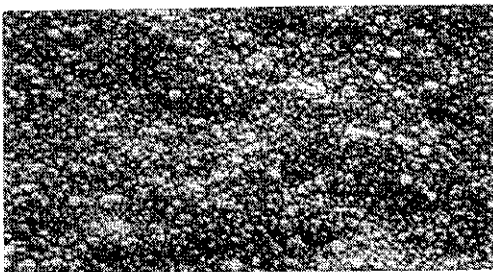
1시간 동안 무전해 동 도금된 도금층의 표면조직은 Fig.7에 나타난 것과 같이 안정제의 종류와 첨가량에 따라 입자의 형상과 크기에 차이가 있었다. 안정제로서 NaCN이나 Thiourea를 첨가한



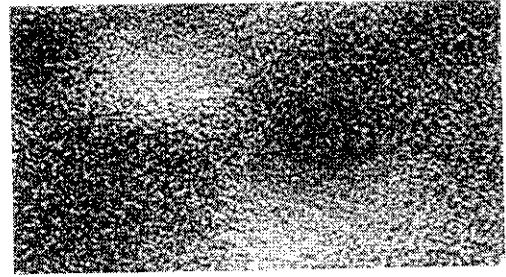
(a)



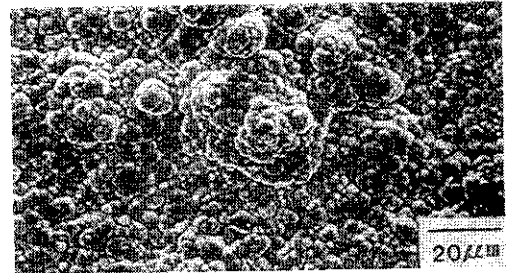
(b)



(c)



(d)



(e)

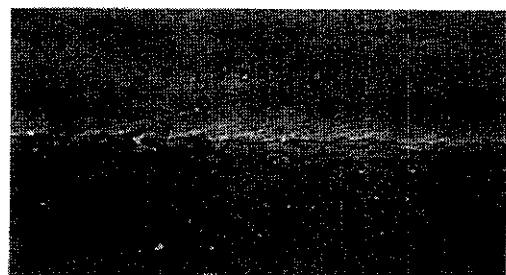
Fig. 7. Surface Morphologies of Cu Deposits after 1hr from non-additive, NaCN, 2-MBT and Thiourea Stabilized Baths.

(a) non-additive (b) 0.3mg/l NaCN

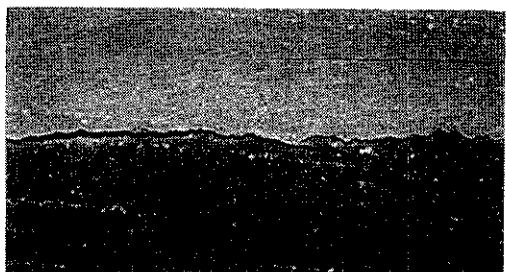
(c) 0.3mg/l 2-MBT (d) 3.0mg/l 2-MBT

(e) 0.3mg/l Thiourea

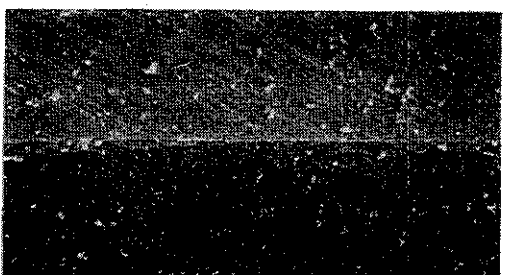
경우의 표면조직은 첨가하지 않은 경우에 비하여 더 조대화 되었고, 2-MBT를 첨가했을 경우 표면조직은 미세화 되었으며 첨가량이 증가할수록 더욱 미세화 되었다. Junginger¹³는 무전해 동 도금에 있어 여러종류의 착화제가 흡착효과나 입자성장 저지효과를 가짐을 증명하였다. 따라서 이러한 표면형상의 차이는 무전해 동도금액 구성 성분 중 EDTA, NaCN 및 Thiourea는 도금소지에 흡착효과가 없거나 작은 반면 2-MBT는 흡착효과가 크기때문에 표면의 조직을 미세하게 만든다고 볼 수 있다. 이러한 미세한 표면조직과 아울러 단면조직인 Fig.8로 부터 판단하면 2-MBT를 안정제로 사용한 경우 평활도가 가장 좋아 우수한 광택성을 기대할 수 있다¹⁴. 이는 2-MBT가 강력한 sulfur 킬레이트를 형성할 뿐 아니라 Thiourea에 없는 Benzene ring에 delocalized π -bond가 있어 소지에 흡착이 잘 이루어졌기 때문이라고 여겨진다.



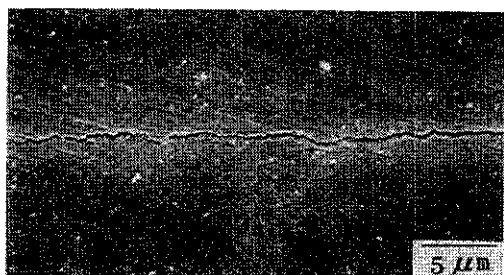
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. Cross Sections of the Electroless Plated Copper Deposits (upper).
 (a) non-additive (b) 3.0mg/l NaCN
 (c) 3.0mg/l MBT (d) 0.3mg/l Thiourea

4. 결 론

무전해 동도금 용액에서 안정제 NaCN, 2-MBT 및 Thiourea의 농도를 변화시켜 가면서 동 도금액의 자발분해를 억제시키는 안정화시간, 도금속도 및 표면조직을 측정해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도금액의 안정화 정도는 안정제를 첨가하지 않은 용액이 가장 낮았으며 그 다음이 NaCN, MBT의 순이며 Thiourea를 첨가한 경우가 가장 우수 하였다. 이는 도금액 내에서 형성된 킬레이트의 안정화 순서와 일치 한다.
2. 도금 속도를 비교하면 안정화 지속 시간과 밀접한 관계가 있다.

도금액 내에서 안정제의 역할이 커서 액 중에서 형성된 킬레이트의 안정화 정도가 클수록 안정제의 첨가량 증가에 따른 도금속도의 감소가 현저하였다. 2-MBT를 적당량(0.3mg/l) 첨가 했을 경우 도금속도는 오히려 증가 하였다. 이는 소자 표면에의 흡착 및 EDTA와 2-MBT의 ligand차이에 의한 유리되기 쉬운 Cu 이온의 생성등으로 설명 될 수 있다.

3. 도금층의 표면조직은 안정제의 종류에 따라 그 미세도에 있어 차이를 보였다. 도금소지의 흡착정도가 클수록 미세한 조직이 얻어 졌으며 2-MBT의 경우는 분자수가 클 뿐 아니라 흡착정도도 커서 미세한 조직 및 평활한 단면 조직이 얻어졌다.

후 기

본 연구는 1992년도 영남대학교 교비학술연구 조성사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Enderli : Ger. Pat., 318, 402, (1920)
2. Noto and Uno : J. Electrochem. Soc. Japan, 2, (1934) 375
3. Upton : J. Electrodepositors Tech. Soc., 22, (1946) 64

4. Leonard N. Schoenberg : Electrochem. Science and Tech., 119, (1979) 1491
5. T.L.Aycock, N.C.Huie, and George Krauss: Metallurgical Transaction, 5, (1974) 1215
6. Aina Hung : J. Electrochem. Soc., 133, (1986) 1350
7. E. R. Ramirez : U. S. Patent 2,88 4,344
8. E. B. Saubestre : Plating, 59, (1972) 563
9. A. Vaskelis and A. Jagminiene : Surface and Coating Technol., 31 (1987) 45
10. L. G. Sillen and A. E. Martell : "Stability Constants of Metal-Ion Complex", The Chemical Society, London, (1964)
11. J. Kivel and J. A. Sallo : J. Electrochem. Soc. 112, (1965) 1201
12. N. Feldstein and T. S. Lancsek : Transactions of the Institute of Metal Finishing, 49, (1971) 157
13. R. Junginger : J. Electrochem. Soc., 135, (1988) 2299
14. Francis J. Nuzzi: Plating and Surface Finishing, Jan., (1983) 51