

Ni-Fe 합금도금층의 조성 및 우선배향에 미치는 전해조건의 영향

예길촌, 김용웅, 김용희, 김용주

영남대학교 금속공학과

The effect of electrolysis conditions on the composition and preferred orientation of Ni-Fe alloy electrodeposits

Gil-Chon Ye, Yong-Woong Kim, Yong-Hi Kim, and Young-Joo Kim

Dept. Metallurgical Eng., Yeung Nam Univ. 713-749, KOREA

Abstract

The effects of electrolysis conditions on the composition and preferred orientation of Ni-Fe alloy were studied using the sulfate-chloride baths paddle agitated. Cathode current efficiency is higher in the deposits from bath 2 than that of deposits from bath 1. The Fe content of alloy deposits from bath 2 is nearly constant(19~21wt.%) in the wide range of current density, while it decreases noticeably with current density in the deposits from bath 1. The variation of Fe content at the edge of specimen is lower in deposits from bath 2 than those from bath 1. The alloy deposits show (111) & (200) preferred orientation for the deposits from bath 1 and bath 2 respectively.

1. 서 론

퍼멀로이(80wt.%Ni-20wt.%Fe)박막도금층은 양호한 자기특성으로 인하여 기역장치^{1, 2)}, 자기차폐 및 Electronic wire condenser³⁾, Magnetic sleeves for optical switching⁴⁾ 등 전자산업분야에서 사용되고 있다. 최근에는 장식 및 보호피막으로도 활용되고 있다⁵⁾. Ni-Fe 합금도금층의 조성 및 성질은 전해액 조성과 전해조건에 의존되고 있다. 전해액은 황산염⁶⁾, 염화물⁷⁾ 및 황산-염화물용^{4, 8)} 등을 기본액으로 사용하고 첨가물질은 도금층의 외관 및 물성을 향상시키기 위해 사용되고 있다. 또한 Ni-Fe 합금의 조성은 전해액 중의 Ni⁺⁺/Fe⁺⁺ 농도비⁴⁾와 교반속도^{10, 11)} 등의 전해조건에 현저한

영향을 받는다. 이 합금의 조직, 기계적 및 자기적 성질에 대하여 여러종류의 전해액을 사용하여 연구한 바 있다.¹²⁻¹⁵⁾ Nakamura등⁸⁾은 황산-염화물 용을 사용한 Ni-Fe 합금의 이상공석현상과 기계적 성질(경도, 응력, 연성)에 미치는 온도 및 pH의 영향을 조사하였다. Law등⁴⁾은 자성 sleeve용 Ni-Fe 합금전주를 위하여 위의 용조성⁸⁾을 조정하여 전류밀도의 변화에 따른 합금의 Fe 함량과 연자성에 미치는 영향을 조사한 바 넓은 전류밀도 범위에서 Fe 함량변화가 적은 특성을 알 수 있었으며, 다른 종류의 전해액에 비하여 용 안정성 및 도금층의 연성 감소에 미치는 첨가제의 영향이 적은 전해액 특성을 나타냄을 조사하였다. 또한 퍼멀로이 박막층의 조성⁴⁾과 두께의 균일성은 자기적 성질의 균일

성을 유지하는데 필수적 조건이므로 Paddle이동에 의한 전해액 교반장치의 개발 또는 전해조건의 적정화에 의하여 합금도금층의 균일성을 획득하기 위한 연구가 이루어져 왔다^{10)~18)}.

그러나 황산-염화물욕을 사용한 Ni-Fe 합금^{4, 8)}에 있어서 전해액의 총상유동교반에 의한 합금의 조성 및 균일성에 대한 연구는 부족한 단계이며 합금의 우선배향 형성에 관한 연구도 드문 실정이다. 따라서 본 연구에서는 황산-염화물 전해욕⁴⁾을 사용한 Ni-Fe 합금박막의 조성 및 그 균일성과 우선배향에 미치는 전해조건(Paddle교반속도, 전류밀도 및 온도)의 영향을 조사함을 목적으로 한다.

2. 실험방법

퍼벌로이 전기도금은 Table 1과 같이 두 종류의 황산-염화물욕⁴⁾을 사용하였으며 전해조건(전류밀도, Paddle교반속도)을 변화시켜 합금층을 전해하였다. 전해액 2는 전해액 1에 비하여 연자성특성 및 기계적 성질을 향상시키기 위하여 개발되었

Table 1. Baths and Electrolysis conditions

Bath	Composition of Bath(g/L)	Electrolysis conditions
1	FeSO ₄ · 7H ₂ O 10	pH 2.7~3.0
	NiSO ₄ · 6H ₂ O 218	Temp 25°C
	Na-Lauryl sulfate 0.42	Current density 2~8A/cm ²
	NaCl 9.7	
	H ₃ BO ₃ 25	
Saccharin 0.1~1.0		
2	FeSO ₄ · 7H ₂ O 16~20	pH 2.7~3.0
	(Fe ²⁺ = 3.5, 2.5, 2.0g/L)	Temp 40°C, 53°C
	NiSO ₄ · 6H ₂ O 105	Current Density 1~8A/dm ²
	NiCl ₂ · 6H ₂ O 60	
	H ₃ BO ₃ 25	
	Citric acid 0.1~1.0	
Saccharin 1.0~4.0		
Other condition	Cathode	Cu - Sheet
	Anode	Ni - Sheet
	Electrode distance	5.5cm
	Electrode area	4 × 4cm
	Paddle speed	10, 20cm/sec

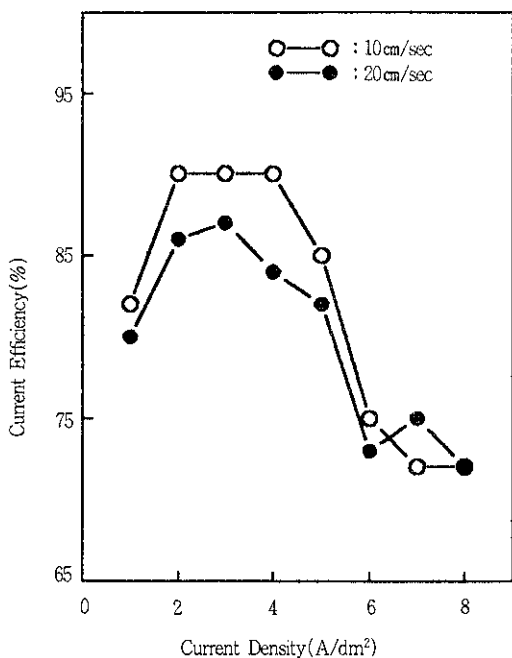
으며 보자력 및 욱의 안정성이 보다 우수함을 조사한 바 있다.⁴⁾ 전해액 2의 경우는 온도 및 Fe 함량을 변화시켜 합금층의 조성변화를 추가로 조사하였다. 전해조(용량 1.5liter)는 Paddle 교반장치¹⁷⁾를 설치하였으며 교반막대의 이동속도는 D.C.모터 속도제어에 의하여 선속도 10cm/sec 및 20cm/sec로 변화시켜 정속도 왕복운동으로 교반시켰다. 전해조건에 따른 음극전류효율은 도금층의 무게와 조성분석치를 이용하여 계산하였다. 합금층의 조성은 두께 4 μ m 정도의 도금층을 박리한 후 원자흡광법(A.A분석)으로 분석하였으며 조건당 4~5개 시편에 대한 평균치로 조성을 결정하였다. 또한 합금도금층의 조성 및 두께균일성을 향상시키기 위해 음극에 Dummy cathode을 부착하였으며¹⁹⁾ 본 음극과 보조전극(Dummy cathode)에 부가된 전류비율은 1:1.2의 비율로 하였다. 도금층의 조성 균일성은 X-선 형광분석기(Outokumpu사 X-Met 880)를 사용하여 측정하였으며, 이때 음극기지는 주석 박판을 사용하였다.

또한 합금전착층의 우선배향은 X-선 회절장치(Cu K α)를 사용하여 측정 조사하였으며 우선배향은 집합조직계수²⁰⁾로 환산하여 결정하였다.

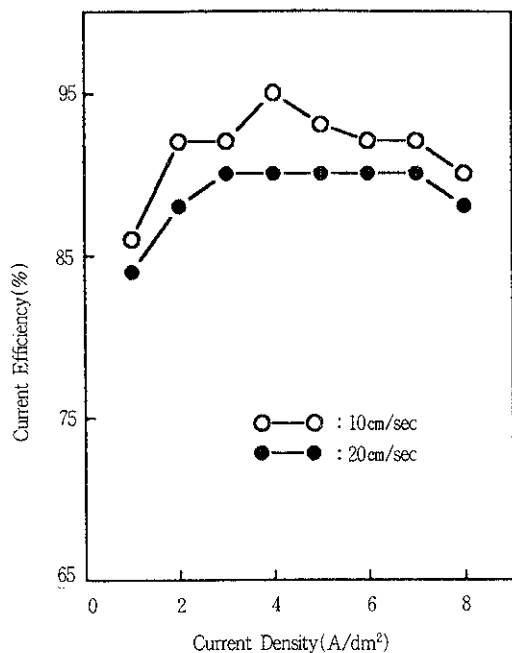
3. 연구결과 및 고찰

3.1 음극전류효율

전해조건에 따른 음극전류효율은 Fig. 1의 결과와 같다. 전해액 1의 경우 전류효율은 전류밀도가 1~8A/dm² 범위에서 증가함에 따라서 90~70% 범위에서 변화되었으며 1A/dm²의 저전류 및 6A/dm² 이상의 높은 전류밀도 영역에서는 그 효율이 70~80% 범위로 저하되었다. 반면에 전해액 2의 경우는 전류밀도가 2~8A/dm² 범위에서 88~95%의 양호한 전류효율을 나타냈으며 1A/dm²의 저전류밀도에서 효율은 84~86%로 약간 저하되었다. 위의 두 전해액의 경우 Paddle의 교반속도가 10cm/sec에서 20cm/sec로 증가됨에 따라서 전류효율이 다소 저하됨을 알 수 있었다. 이 결과는 교



(a)



(b)

Fig. 1. Cathode current efficiency vs. current density.

1-a : For Bath 1 1-b : For Bath 2

반속도의 증가에 따라서 음극표면의 수소개스의 제거가 촉진되어 음극에서 수소환원이 용이하게 되고 따라서 수소개스 발생율이 금속성분의 석출증가분보다 크게 된 때문이라 생각된다. Andricacos²¹⁾ 등도 Ni-Fe 합금전해시 회전음극의 회전속도가 증가될수록 음극효율이 낮아짐을 발표한 바 있다. Kang¹⁹⁾의 sulfate욕을 사용한 Ni-Fe 합금전해의 경우 (C.E. : 20~50%)와 비교하면 본 실험의 황산-염화물욕의 경우는 음극전류효율이 매우 양호한 결과임을 알 수 있었다. Horkans⁵⁾는 Ni-Fe 합금전해의 경우 염화물욕이 황산염욕보다 높은 음극전류효율을 나타냄을 조사하였으며 이 결과는 염화물욕의 경우 Cl⁻이온이 금속이온의 환원을 촉매하며 동시에 황산염욕에 비하여 수소단계전류밀도가 보다 낮는데 기인하는 것으로 해석하였다. 따라서 본 실험의 전해액 2의 경우는 Cl⁻이온의 영향뿐만 아니라 전해액 1에 비하여 전해온도가 53로 보다 증가되어 금속이온의 환산을 보다 촉진함으로써 전류효율을 증가시킨 것으로 판단된다.

3.2 Ni-Fe 합금층의 조성 및 조성균일성

전해조건의 변화에 따른 합금층의 Fe함량은 Fig. 2~4의 결과와 같다. 황산염욕에 NaCl을 첨가한 전해액 1의 경우는 Fig. 2의 결과와 같이 전류밀도가 1~8A/dm²의 범위에서 증가됨에 따라서 합금층의 Fe함량은 40~13% 범위에서 현저히 감소되었으며 교반속도가 10cm/sec에서 20cm/sec로 증가함에 따라서 Fe 함량은 3.5~7% 정도로 보다 증가됨을 알 수 있었다.

전류밀도의 증가에 따라서 Fe함량이 감소된 결과는 합금전해시 전류밀도의 증가에 따라서 철의 부분전류밀도의 증가율에 비하여 니켈의 부분전류밀도의 증가율이 보다 높은 사실에 기인한 것^{14, 19)}으로 판단된다. Andricacos²¹⁾도 염화물욕을 사용한 Ni-Fe 합금에서 전류밀도증가에 따른 Fe함량의 변화가 본 실험결과와 동일한 경향을 나타냄

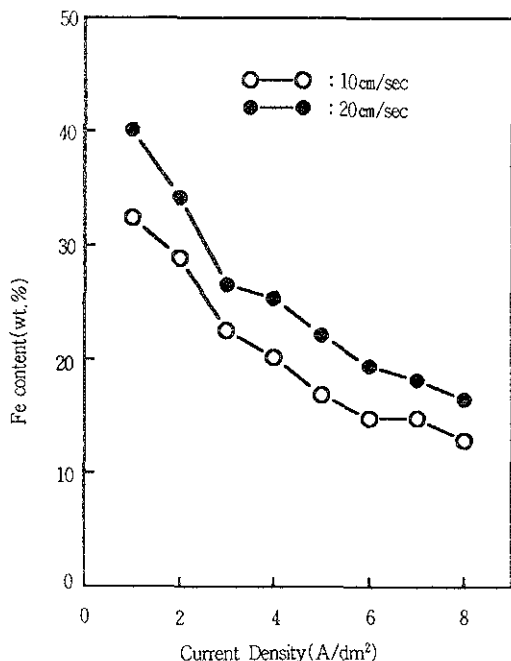
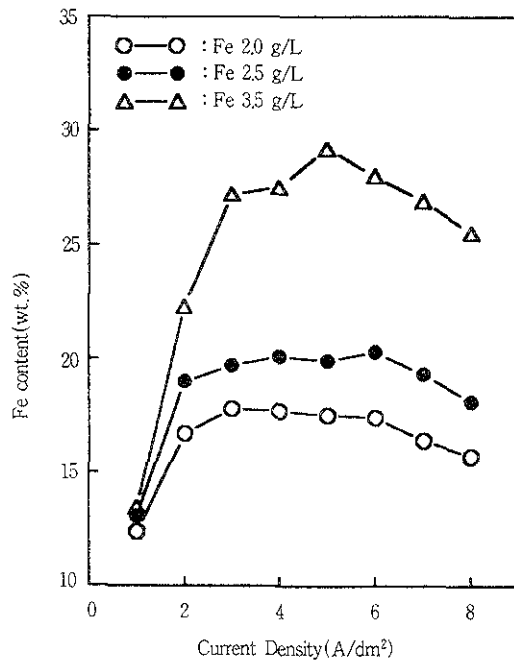


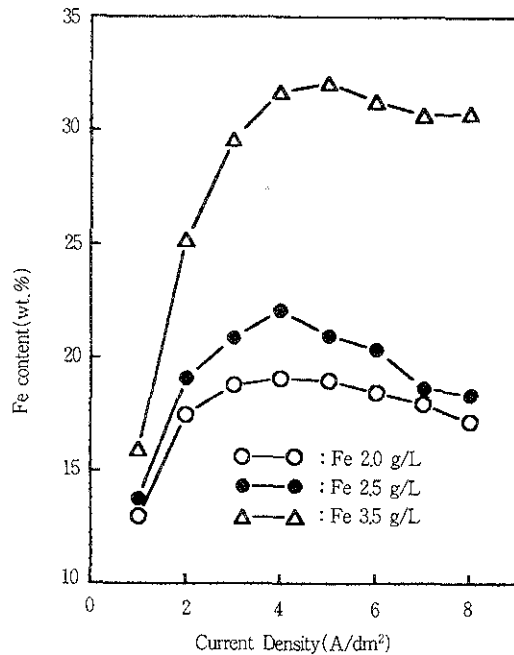
Fig. 2. Fe content of Ni-Fe alloy electrodeposits vs. the electrolysis conditions for Bath 1

을 조사한 바 있다. 또한 Kang 등¹⁹⁾은 황산염욕을 사용한 Ni-Fe 합금층의 Fe 함량이 전류밀도의 증가에 따라서 현저히 감소됨을 조사한 바 본 전해액 1의 경우도 동일한 경향을 나타내었으나 본 전해액 1의 경우는 그 감소율은 보다 완만하였다. 또한 교반속도가 증가됨에 따라서 음극표면에 수소발생이 촉진되고 동시에 음극표면의 국부적 pH 증가로 인해 Fe(OH)₂층의 형성이 촉진됨으로써 합금층의 Fe 함량이 증가된 것으로 생각된다. Dahms 등²²⁾은 Ni-Fe 합금전해의 경우 음극표면의 높은 pH 영역에서 Fe(OH)₂층이 형성됨으로써 니켈이온의 전착을 억제하고 따라서 합금의 Fe 함량이 현저히 증가되는 이상형 합금전해 (Anomalous codeposition)의 특징이 나타남을 해석한 바 있다. Kang¹⁸⁾ 및 Andricacos 등^{16, 21)}은 황산염욕을 사용한 Ni-Fe 합금전해의 경우 교반속도가 증가함에 따라서 음극전류효율이 다소 감소되고 합금층의 Fe 함량이 증가됨을 발표한 바 있다.



(a)

(a) Paddle speed 10cm/sec.



(b)

(b) Paddle speed 20cm/sec.

Fig. 3. Fe content of Ni-Fe alloy electrodeposits vs. electrolysis conditions for Bath 2.

이상의 결과 전해액 1의 경우는 교반속도가 10 cm/sec 및 20cm/sec인 경우 각각 3~4A/dm² 및 5~6A/dm²의 전류밀도조건에서 합금의 Fe함량이 19.4~22.6%로써 양호한 자성을 나타내는 Fe조성 (20wt.%Fe)에 대체로 근접함을 알 수 있었다. 한편 염화물로서 NiCl₂를 첨가한 전해액 2의 경우는 Fig. 3과 같이 전해액 중의 Fe조성이 2.0g/L에서 3.5g/L로 증가됨에 따라서 합금층의 Fe함량은 증가되어 첨가량의 영향이 현저하였다. 전류밀도가 1A/dm²으로 낮은 조건에서는 Fe함량이 12~16%범위로 현저히 저하되었으나 2~8A/dm²의 넓은 전류밀도의 범위에서 Fe함량은 대체로 일정한 값을 나타내었다.

따라서 전류밀도의 증가에 따라서 Fe함량이 뚜렷이 감소되는 전해액 1의 결과에 비하여 전해액 2의 경우는 전류밀도의 변화에 대하여 대체로 안정된 합금조성을 나타냄을 알 수 있었다. 전해액 2의 경우 넓은 전류밀도의 범위에서 Fe함량이 일정하게 유지된 결과는 음극전류효율(Fig. 1-b)이 88~95%범위에서 대체로 일정하고 따라서 음극표면 부위에 철수산화물의 형성률이 전류밀도의 변화에도 불구하고 일정하게 유지된데 기인한 것으로 판단되나 이러한 전해액의 특성에 대한 원인은 더 규명되어야 할 과제라 생각한다. 그러나 1A/dm²의 저전류밀도에서는 음극표면에서의 pH상승이 미소하여 철수산화물 형성이 억제됨으로써¹⁴⁾ 흡착된 철수산화물에 의한 니켈이온의 방전속도 저지효과가²²⁾ 감소되므로 니켈 전착율이 증가되고 따라서 합금의 철함량이 현저히 감소된 것으로 판단된다.

또한 Paddle교반속도가 10cm/sec에서 20cm/sec로 증가됨에 따라서 합금의 Fe함량은 Fig. 3~4와 같이 다소 증가되었는데 이 결과는 전해액 1의 결과와 유사하였다.

전해액의 온도가 40°C에서 53°C으로 증가됨에 따라서 합금의 Fe함량은 Fig. 4와 같이 27~40% 범위에서 13.5~32%범위로 감소되는 결과를 나타내었다. 이 결과는 합금의 철함량이 철수산화물층

을 통한 니켈 및 철이온의 상대적 확산속도에 의해 결정되므로⁶⁾ 욱온도가 증가됨에 따라서 니켈이온의 확산속도가 철이온의 경우보다 증가된데 기인한 것으로 판단된다. Nakamura등¹⁴⁾은 황산-염화물 욱을 사용한 Ni-Fe 합금전해에서 욱 온도의 증가에 따라서 합금의 Fe함량이 감소됨을 조사하고 이 결과는 온도의 증가에 따라서 니켈이온의 부분전류 밀도가 철의 경우에 비하여 보다 증가된데 기인한 것으로 해석한 바 본 결과도 이에 일치하는 것으로 생각된다. 이상의 결과를 검토하면 전해액 2의 경우는 전해액의 Fe조성 및 온도가 2.5g/L 및 53°C이고 전류밀도가 2~6A/dm²의 넓은 범위의 조건에서 Fe함량이 20~21%인 합금박막을 얻을 수 있었다.

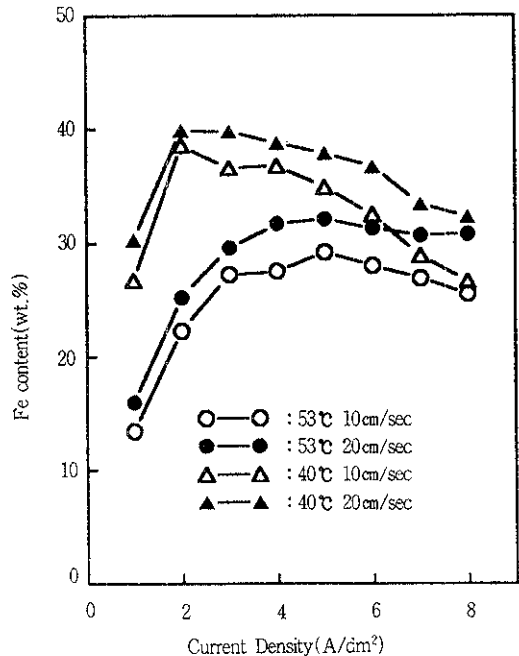


Fig. 4. Fe content of Ni-Fe alloy electrodeposits vs. temperature and current density for Bath 2.

퍼멀로이 도금층의 조성 및 두께의 균일성은 자성의 균일성에 매우 민감한 영향을 미치므로 특히 자기기록용 박막의 조성균일성은 Fe조성 및 두께의

편차가 각각 1% 및 5% 이내로 유지되어야 한다. 따라서 도금층의 균일성 개선을 위하여 보조전극(Dummy cathode) 및 교반장치의 설치 또는 최적의 전해조건에 대한 연구가 이루어져 왔다^{17-19, 21)}.

본 실험에서 전해액 및 전해조건의 변화에 따른 조성의 균일성은 Table 2의 결과와 같다. 전해액 1을 사용한 D.C. 전해조건 경우는 보조전극 설치여부에 따라서 시편중심 위치의 조성에 대한 가장자리 위치의 Fe 조성의 편차는 각각 3~10% 및 5~14% 범위로서 보조전극을 설치한 경우 조성편차가 약간 낮아짐을 알 수 있었다. 반면에 전해액 2을 사용한 전해조건에서는 보조전극 설치여부에 따라서 편차값이 각각 1.7~4.0% 및 2.5~7.0% 범위로서 보조전극이 부가된 경우 그 편차는 뚜렷이 감소되었다. 따라서 본 실험에서는 전해액 2의 경우가 전해액 1의 결과에 비하여 조성편차가 보다 감소됨을 알 수 있었다.

전해액 2의 경우는 전해액 1의 경우에 비하여 전류밀도의 변화에 따른 함금층의 평균 Fe 함량의 변화가 대체로 미소하여 안정된 경향을 나타냄으로써 음극의 위치에 따른 전류밀도의 차이에도 불구하고 조성의 편차가 감소된 것으로 생각 된다. 반면에 전류밀도의 변화 또한 함금조성의 변화에 따

Table 2. Composition uniformity of Ni-Fe alloys according to the electrolysis conditions

C.D.A /dm ²	Bath 1				Bath 2			
	Without Aux. Eld.		With Aux. Eld.		Without Aux. Eld.		With Aux. Eld.	
	Fe (wt.%)	% ^x	Fe (wt.%)	% ^x	Fe (wt.%)	% ^x	Fe (wt.%)	% ^x
3	30	-14	25 26	-10 -10	23	7	23 22	1.7 3.2
4	27	-12	20	-8	23	5	23 25	-4 3
5	25	-10	21 26	-5 -4	24	-2.5	23 24	-2.5 2.5

른 조성편차값은 어떤 변화의 경향을 나타내지 않았다.

따라서 본 연구에서는 전해액 2를 사용한 전해조건이 전류밀도의 변화에 따른 조성편차가 비교적 낮고 안정된 값을 나타낸 것으로 판단되나 보조전극의 배치등 여러조건을 조정하여 편차를 보다 개선시키는 일은 앞으로의 과제라 판단된다.

3.3 합금박막의 우선배향

Ni-Fe 합금도금층의 우선배향은 Table 3의 결과와 같이 각각 형성되었다. 전해액 1의 경우는 (111)격자면의 집합조직이 우세한 (111)+(200) 혼합배향이 형성된 반면 전해액 2의 경우는 (200)격자면의 집합조직이 우세한 (200)+(111) 혼합배향을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 전류밀도의 변화는 우선배향의 변화에 영향을 미치지 않은 결과를 나타내었다.

Table 3. Texture coefficients of Ni-Fe alloy electrode-positis .

C.D A/dm ²	Bath 1		Bath 2	
	Texture coefficient (hkl)		Texture coefficient (hkl)	
	(111)	(200)	(111)	(200)
1	2.3	1.7	1.6	2.4
2	2.4	1.6		
3	2.6	1.4	1.6	2.4
4			1.6	2.5
5	2.6	1.4	1.8	2.2
7			1.7	2.3
8	2.7	1.3		

Anderson²³⁾ 및 Uehara 등²⁴⁾은 Ni-Fe 도금층이 (111) 집합조직이 우세한 (111)+(200) 혼합배향을 나타냄을 조사한 바 본 실험의 전해액 1의 결과와 유사하였다. Ye 등^{25, 26)}은 니켈도금층의 경우 주로 (110) 또는 (100) 우선배향이 형성되고 따라서 (111) 우선배향이 형성되지 않음을 조사한 바 있으

더 본 전해액 1을 사용한 Ni-Fe 합금층은 (111) 우선배향을 나타내어 단일 성분의 니켈도금층의 경우와 비교하여 상이한 우선배향을 나타낼 수 있었다. 퍼멀로이 도금층의 경우는 니켈전해의 경우와 달리 이상형 합금현상을 나타냄으로써 전해시 니켈이온의 공급이 다소 억제되고, 첨가제의 흡착 작용에 의해 격자표면에너지가 (111)격자면에 비하여 보다 큰 (110) 또는 (200)격자면의 결정성장이 상대적으로 억제됨으로써 Ni-Fe 합금층의 우선배향은 (111)집합조직이 우세한 (111)+(200) 혼합배향을 나타낸 것으로 판단된다. 전해액 2의 경우는 전해액 1에 비하여 온도가 53°C로 증가되고 음극전류효율이 보다 양호하여 음극표면에 니켈이온의 공급이 보다 촉진됨으로써 격자표면에너지가 큰 격자면의 결정성장에 대한 억제효과가 상대적으로 감소됨으로써 (111)격자면에 비하여 격자표면에너지가 보다 큰 (200)격자면의 결정이 우선적으로 성장함으로써 (200)조직이 우세한 (200)+(111)혼합배향을 나타낸 것으로 판단된다. Ye등²⁵⁾은 니켈전해의 경우 음극과전압이 증가되어 니켈이온의 공급이 불충분한 조건일수록 (111)격자면등 격자표면에너지가 큰 격자면의 우선배향이 형성되는 것으로 해석한 바 있다.

4. 결 론

두 종류의 황산-염화물 전해액을 사용하여 D.C 전해에 의한 Ni-Fe 합금박막을 도금한 후 합금층의 조성, 균일성 및 우선배향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 염화물로서 각각 NaCl 및 NiCl₂를 첨가한 전해액 1 및 전해액 2의 경우 음극전류효율은 각각 70~90% 및 88~95% 범위로서 전해액 2의 경우가 매우 양호한 효율을 나타내었다.

2) 합금층의 Fe함량은 전해액 2의 경우가 2~8A/dm²의 넓은 전류밀도 범위에서 대체로 일정한 조성으로 유지되었으며 전류밀도의 증가에 따라서

Fe함량이 뚜렷이 감소되는 전해액 1의 경우와 상이하였다. 전해액 2의 경우 53°C 및 3~6A/dm²의 넓은 전류밀도 범위에서 Fe함량이 19~21 wt.%Fe인 합금층을 얻을 수 있었다.

3) 합금층의 가장자리부위의 Fe조성편차는 전해액 2의 경우가 전해액 1에 비하여 비교적 낮고 전류밀도변화에 대응하여 안정된 값을 나타내었다. 전류밀도의 변화는 조성편차값에 거의 영향을 미치지 않았다.

4) Ni-Fe 합금전착층의 우선배향은 전해액 1 및 전해액 2의 경우 각각 (111)격자면 및 (200)격자면의 집합조직이 우세한 (111)+(200) 및 (200)+(111)혼합배향이 형성되었으며 Lee등의 우선배향 형성 이론에 대체로 부합되었다.

참 고 문 헌

1. M. Pushpavanam, V. Raman, and B.A. Sheno : J. Electrochem. Soc., India, 30 (1981) 5
2. I.W. Wolf and B.E. Brain : Proc. Electronic Comp. Conf., (1950) 15
3. I.W. Wolf and V.P. Meconnel : Proc. AES 43rd Ann. Conf., (1956) 215
4. H.H. Law and C.A. Holden : Plat. and Surf. Fin., 79 (1992) 50
5. J. Horkans : J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 45
6. S.W. Srimath, S.M. Mayanna, and B.S. Sheshadri : Surf. Tech., 16 (1982) 277
7. T. Vengris : Akad. Darb., USSR Ser B, No.6 (1978) 15
8. K. Nakamura and T. Hayashi : Metal Finish, 82 (1984) 49
9. V. Raman and B.A. Sheno : Plat and Surf. Fin., 69 (1982) 132
10. E. Beltowska-Lehman and A. Riesenkaamp

- : Surf. Technol., 11 (1980) 349
11. M. Lider and S. Biallozor : Ibid, 21 (1984) 1
 12. E.M. Levy : Plating, 56 (1969) 903
 13. R.D. Maclinnes and K.V. Gow : Plating, 57 (1970) 626
 14. K. Nakamura and T. Hayashi : Plat. Surf. Fin., 72 (1985) 42
 15. R. Walker and S.A. Halagan : Ibid, 72 (1985) 68
 16. E.E. Castellan, P.Valley, and J.V. Powers : U.S. Pat., 4102756 (Jul.25,1978)
 17. J.V. Powers and L.T. Romankiw : U.S. Pat., 3652442 (Mar.28,1972)
 18. T. Kang and J.M. Song : RETCAM(SNU), Annual Research Report, (1992) 197
 19. T. Kang and K.H. Kim : Ibid, (1991) 142
 20. B.F. Rothschild and S. Ander : Plating, 56 (1969) 1241
 21. P.C. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, and L. T.Romenkiw : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 1336
 22. H. Dahms and I.M. Croll : J. Electrochem. Soc., 112 (1965) 771
 23. R.L. Anderson, A. Gangulee, and L.T. Romankiw : J. Electronic Materials, 2 (1973) 161
 24. Y. Uehara : Japanese J. of Applied Phys., 2 (1963) 451
 25. G.C. Ye and D.N. Lee : Plat. and Surf. Finish., 68 (1981) 60
 26. G.C. Ye and D.N. Lee : Proceedings of a Symp. Sponsered by TMS-AIME, (1981) 493