

## 無電解鍍金에 의한 Ni-Tl-P被膜形成에 관한 研究

류일광\*, 추현식\*\*

\* 광주보건대학, \*\* 조선대학교 공과대학 금속공학과

### A Study on Formation of Ni-Tl-P deposits by Electroless Plating

I. K. Ryu\*, H. S. Chu\*\*

\* Kwangju Health Collage

\*\* Dept. of Metallurgical Engineering Chosun University

#### Abstract

This study investigated the bath compositions and plating conditions and crystal structure used for achieving nickel-thallium-phosphorus deposits by means electroless plating.

The electroless nickel-thallium-phosphorus deposits were achieved with a bath using sodium hypophosphite as the reducing agent and sodium citrate as the complexing agent.

The depositing rate was  $10.5\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$  from the optimistic bath composition, 0.1M nickel sulfate, 0.005M thallium sulfate, 0.2M sodium hypophosphite, and 0.05M sodium citrat and the recommended plating conditions, pH 5.5 and 90°C.

The composition of alloy deposits determined by X-ray analysis(EDS) that the Thallium was increased with major increasing concentration of complexing agent and thallium ion in bath solution, it decreased according to the increasing concentrations of reduction agent in the bath solution, Bit Phosphorus showed a contrary to the thallium.

It was observed from X-ray diffraction analysis, Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The crystalline structure of deposits was amorphous at the first deposited state but it was changed Ni-Tl-Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> polycrystalline when subjected to 1 hour heat treatment of more than 350°C.

TEM observation demonstrated that the microstructure was identical to the result of the XRD at as deposited but it became Ni-Tl-Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub> polycrystalline when heated. And grain size was 10-50nm

#### 1. 서 론

무전해도금은 A.Brenner 와 G.E.Riddell<sup>1)</sup>이 차아인산염을 환원제로하여 용액중의 니켈염을 환원

시킴으로써 고체면에 니켈도금을 할 수 있음을 발견하고 1950년에 특허<sup>2)</sup>를 획득한 이래 많은 연구가 이루어져 기계적기능으로써 내식성<sup>3)</sup>, 내마모성 재료<sup>4)</sup>로 이용되거나 전자산업분야에서 전기저항

피막<sup>5)</sup>, 자성피막<sup>6)</sup>, 고집적IC기판등<sup>7)</sup>의 도체피막의 형성수단으로 널리 이용됨으로써 전자산업의 발전에 중요한 공정기술이 되고 있다.

특히 Ni-P피막을 주체로 한 각종 합금피막의 연구는 활발하여 그동안 Ni-Cu-P<sup>8)</sup> Ni-W-P<sup>9)</sup> Ni-Co-P<sup>10)</sup> Ni-Mo-P<sup>11)</sup> Ni-Pd-P<sup>12)</sup> Ni-Cr<sup>13)</sup> Ni-Fe<sup>14,15)</sup> Ni-Sn-P<sup>16)</sup> Ni-Re-P<sup>17)</sup>등의 신소재 피막재료의 제조에 관하여 연구되어왔다.

최근에는 그동안 무전해도금 기술로서는 거의 불가능 하다고 여겨왔던 주기율표 제Ⅲa ~ Va족 금속의 피막형성에 관한 연구도 활발하여, Sb<sup>18)</sup>, Bi<sup>19)</sup>, In<sup>20)</sup>, Pb-Sn<sup>21)</sup>등의 무전해도금 피막형성에 관한 연구가 보고되고 있다.

본 연구는 Ⅲa에 속하는 금속이면서 아직까지 무전해도금이 시도되지 않은 Thallium을 Ni-P도금피막에 공석시켜 합금피막을 형성시키고자 하였다. Thallium은 수소화붕소 나트륨을 환원제로 하는 니켈도금의 안정제<sup>22)</sup>로 사용된다고 보고되고 있고 니켈과 마찬가지로 차아인산나트륨 환원제에 의해 직접 환원 석출된다는데 착안하여 Ni-Tl-P의 피막형성을 시도하였으며, 본보에서는 도금조건에 관한 검토 결과와 석출피막의 결정구조에 대해서만 보고하고, 석출피막의 특성에 관해서는 계속 연구하여 차후 보고하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전처리

도금조건을 검토하기 위한 素地金屬으로는 市販銅板을 사용하였고, 각종 측정의 편의성을 위하여 7.0×7.1×0.2mm크기의 시편을 사용하였다. 전처리 공정은 탈지후 Table 1과 같은 통상적인 조건으로 감수성화 및 활성화 처리를 하였다.

도금피막의 결정구조 및 특성을 조사하기 위한 素地로는 96% Alumina ceramic 기판[(주)村田製作所製, 35×75×0.35mm)을 사용하였으며 전처리로서 95%Acetone으로 30분간 超音波洗淨 한 후

Table 1. Pretreatment process

process	composition	dipping time	temperature
1. Etching	10% HCl	3 min	room temp.
2. Sensitizer	SnCl <sub>2</sub> 1g + HCl 1ml/ℓ	5 min	
3. Actiator	PdCl <sub>2</sub> 0.1g + HCl 1ml/ℓ	5 min	

HF 10v%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%, CrO<sub>3</sub> 45g/ℓ의 용액에서 4시간 Etching처리한 것을 Table 1과 같은 조건에서 감수성화 및 활성화처리를 2회 반복하였다.

### 2.2. 도금욕조성 및 도금조건

Ni-Tl-P의 기본 도금액 조성 및 도금조건은 Table 2과 같이 하였으며, 시약은 특급시약을 사용하였다. 도금조는 질소가스를 취입하여 교반하였으며, 욕온도는 설정온도의 ±1℃로 제어하였다. 건욕시는 1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 pH를 조절하였고 도금시는 1N-NaOH를 滴下하면서 pH를 제어하여 설정 pH의 ±0.1범위로 조절하였다.

### 2.3. 석출 피막의 분석

합금피막의 석출율은 重量法을 사용하였으며, 피막의 성분분석은 주사전자현미경(모델Noran S II 1609. Noran社製)을 이용한 EDS법으로 분석하였으며, 피막의 결정구조해석은 X선회절장치(모델 Rigaku D/max-1200, Rigaku社製)를 사용했고, 미세구조의 해석은 투과전자현미경(모델 JEM-2000 FX II. JEOL社製)을 사용하였다.

Table 2. Basic bath compositions and plating conditions.

NiSO <sub>4</sub>	0.1 M
Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.005 M
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0.2 M
Na-Cit.	0.05 M
pH	5.5
Temperature	90℃

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3. 1. 피막의 석출 및 조성에 미치는 도금 조건의 검토

##### 3. 1. 1 착화제의 선택

니켈과 탈륨 두 이온과의 착염을 형성시킬 필요가 있으므로 먼저 예비실험으로써 니켈도금에서 일반적으로 사용되는 착화제인 Sodium citrate, Succinic acid, Propionic acid, Glycolic acid, Sodium acetate, Lactic acid, Malic acid, Sodium-EDTA 등을 사용하여 도금액을 만들고 도금속도, 도금액의 안정성, 석출피막의 조성, 피막의 상태등을 조사한 결과 Table 3과 같았다.

착화제로써 Succinic acid, Propionic acid, Sodium acetate, Lactic acid 등은 건욕당시는 안정하였으나 가온시 자기분해가 서서히 일어나면서 불안정하였고, 시편을 침적한후 Succinic acid는 45분만에, Propionic acid는 15분만에, Sodium acetate는 25분만에, Lactic acid는 35분만에 급격한 반응으로 완전

분해가 일어났다. Na<sub>2</sub>-EDTA는 전혀 환원반응을 일으키지 않아 피막이 석출되지 않았다.

또한 Sodium citrate 와 Glycolic acid 및 Malic acid는 안정한 상태를 유지했으나 Glycolic acid 와 Malic acid는 피막형성속도가 너무느려서 적합치 않았으므로 본 Ni-Tl-P피막형성에 적절한 착화제로 Sodium citrate를 선정하였다.

##### 3. 1. 2 착화제의 농도

기본욕에서 착화제인 Sodium citrate의 농도만을 변화시킬때 석출속도와 피막의 조성변화는 Fig. 1과 같았다.

sodium citrate의 농도가 0.05M까지는 석출속도가 증가하였으나 그 이상 농도에서는 오히려 급격히 감소 하였고 0.25M이상에서는 석출이 이루어지지 않았다. Minijer와 Brenner<sup>23)</sup>가 무전해 니켈도금욕에서 여러 가지 유기산들에대한 석출속도를 조사한 결과와 거의 비슷한 패턴을 보이고 있으나 Thallium의 첨가로 인해서 석출속도는 약간 낮게

Table 3. Effect of complexing agents for bath stability

Complexing agents	Amount of deposit (mg/cm <sup>2</sup> /hr)	Bath stability	pH after plating	Deposit appearance	Deposition metals (w%)		
					Ni	Tl	P
Sodium citrate	9.54	stable	5.3	bright	87.72	8.04	4.24
Succinic acid	25.72*	decomposition	4.0	semi-bright	85.89	11.69	2.42
Propionic acid	78.32*	decomposition	3.2	semi-bright	79.11	8.91	11.98
Glycolic acid	2.28	stable	3.8	bright	79.67	9.00	11.33
Sodium acetate	61.15*	decomposition	3.7	bright	86.82	8.53	4.66
Lactic acid	31.71*	decomposition	3.5	bright	90.53	3.99	5.48
Malic acid	0.54	stable	5.4	dull	-	-	-
Na <sub>2</sub> -EDTA	-	nonreaction	5.5	-	-	-	-

※ data is replace truth data into deposit amount of 1hr.  
 The plating bath composition : Complexing agents 0.1M, NiSO<sub>4</sub> 0.1M,  
 Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.005M, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0.2M,  
 The plating conditions : pH 5.5 and temperature 90°C

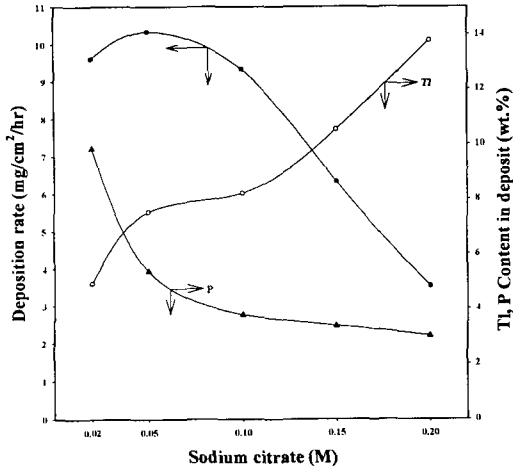


Fig. 1. Effect of sodium citrate concentration on the deposition rate and composition of Ni-Tl-P deposit.

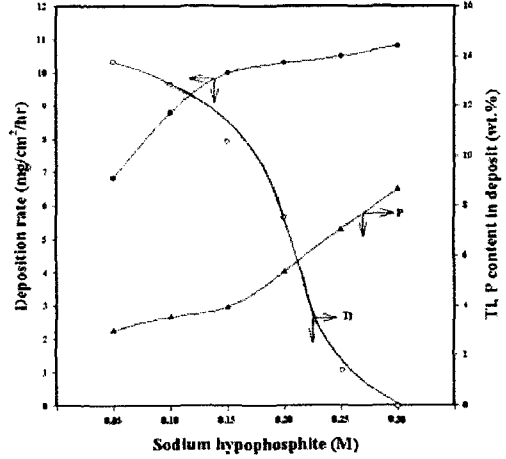


Fig. 2. Effect of Sodium hypophosphite concentration on the deposition rate and composition of Ni-Tl-P deposit.

나타나고 있다. 이는 Thallium이 석출억제제로 작용하고 있기 때문인 것으로 보인다.

또한 도금피막은 착화제의 농도가 증가함에 따라 Tl의 함량은 증가하고 P의 함량은 감소하는 석출의 경향을 보였다. 따라서 Tl함량이 높은 피막을 얻고자 할 경우는 착화제의 농도를 높게 건욕하면 가능하나 반면 석출속도를 고려하여야 한다.

### 3. 1. 3 환원제의 농도

기본욕에서 환원제인 Sodium hypophosphite의 농도를 변화시킬때의 피막의 석출속도와 그 조성의 변화는 Fig. 2와 같았다. Sodium hypophosphite 농도가 저농도에서는 농도의 증가에 따라서 석출속도는 빠르게 증가하였으나 0.15M이상에서는 거의 완만한 증가를 보였다.

그러나 피막의 조성중 Tl 함량은 0.1M이상에서는 급격히 감소하여 0.3M이되면 전혀 석출되지 않았다. 반면 P의 함량은 증가하는 경향을 보여서 Tl과 P은 서로 상반된 석출을 보였다. 본 연구에서는 Ni도금을 주체로 생각하여  $[Ni^{2+}]/[H_2PO_4^-]$ 를 0.5의 범위로 한 NiSO<sub>4</sub> 0.1M에 대해 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>

0.2M을 기본욕으로 채용하였으나 0.1~0.2M이 적정 농도이었다.

### 3. 1. 4 탈륨의 농도의 영향

Fig. 3은 기본욕에서 Thallium농도를 변화시키면서 도금한 경우의 피막 석출속도와 조성변화를 나타낸 것이다. Tl농도는  $[Tl^+]/[Ni^{2+}]$ 가 0.1인 0.01M까지의 증가는 도금속도에 별 영향을 미치지 않았으나 그 이상의 농도에서는 도금속도가 급격히 감소하였다. 그러나 도금피막중의 Tl함량은 도금욕중의 Tl농도에 의존성이 커서 거의 비례하여 증가하였고 P의 함량은 반대로 감소하였다. 이는 Tl의 석출이 P의 석출을 방해하는 것으로 생각된다.

### 3. 1. 5 pH의 영향

기본욕에서 pH를 3~10까지 변화시키면서 도금한 결과 도금욕이 pH 3.0이하에서는 거의 도금이 이루어지지 않았고 pH가 3.0이상의 산성욕에서는 pH가 증가함에 따라 석출량도 증가하였으나 pH 6.0이상이 되니 오히려 감소하였고 석출피막도 취약하여 부스러지면서 박리현상이 나타나서 도금조건으로서는 적합치 않았으며, pH8.

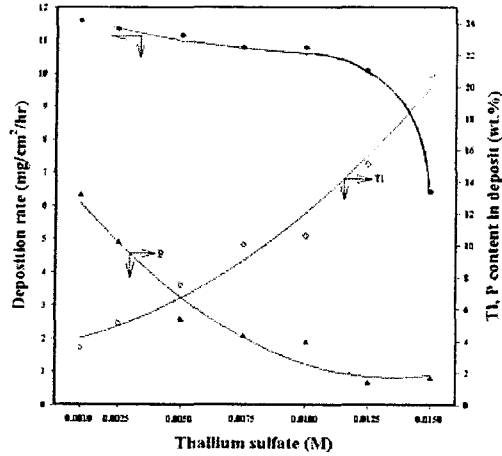


Fig. 3. Effect of Thallium sulfate concentration on the deposition rate and composition of Ni-Tl-P deposit.

0이상 알칼리성에서는 전혀 도금이 되지 않았다.

Fig. 4는 pH 3.0부터 6.5까지의 도금피막석출량과 석출피막의 조성을 나타낸 것이다. pH변화에 따른 석출피막의 조성은 pH의 영향을 크게 받아서 Tl의 경우는 pH4.0이하에서는 전혀 석출되지 않았으나, 그이상에서는 pH증가에 따라 석출량도 많아져 피막중의 Tl함량이 크게 증가하는 경향을 보였고, P의 경우는 반대로 pH의 증가에

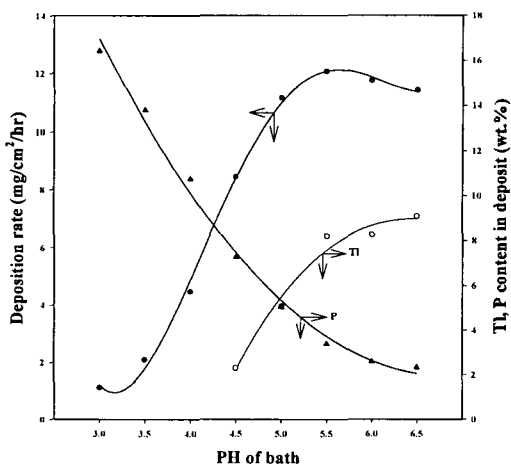


Fig. 4. Effect of solution pH on the deposition rate and composition of Ni-Tl-P deposit.

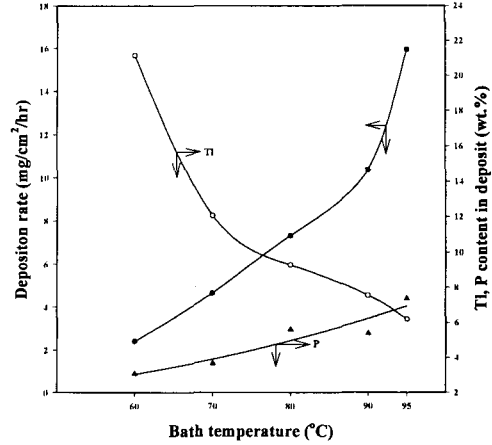


Fig. 5. Effect of bath temperature on the deposition rate and composition of Ni-Tl-P deposit.

비례하여 감소하다가 pH6.5에서는 P이 전혀 석출되지 않았다. 이러한 경향은 무전해 니켈도금의 알칼리욕에서도 마찬가지로 pH가 증가할수록 피막중의 P함량이 감소 하였다고 보고하고있다<sup>24)</sup>.

### 3. 1. 6 온도의 영향

기본욕에서 도금욕 온도를 변화시킬때의 도금피막의 석출률과 그 조성을 Fig. 5에 나타낸다. 도금욕온도가 50°C에서는 전혀 도금이 이루어지지 않았고 60°C이상부터 온도의 증가에 따라 석출속도도 증가하여 80°C까지는 60°C때의 석출량의 거의 2배씩 증가하였다. 한편 Tl의 석출은 온도의 증가에 따라 감소하였고, 반대로 P은 증가하는 경향을 보였다.

### 3. 1. 7 도금시간의 영향

기본욕의 조성과 조건에서 도금시간에 따른 피막 석출량의 변화를 Fig. 6에 나타낸다.

피막의 석출량은 도금시간에 따라 거의 직선적으로 비례하여 증가하나 60분 이후부터는 석출속도가 둔화되는 경향을 보였다. Photo 1은 기본욕에서 5분간부터 90분까지 도금시간에 따른 표면 형태의 변화이다. 도금시간에 따른 석출형태를 보

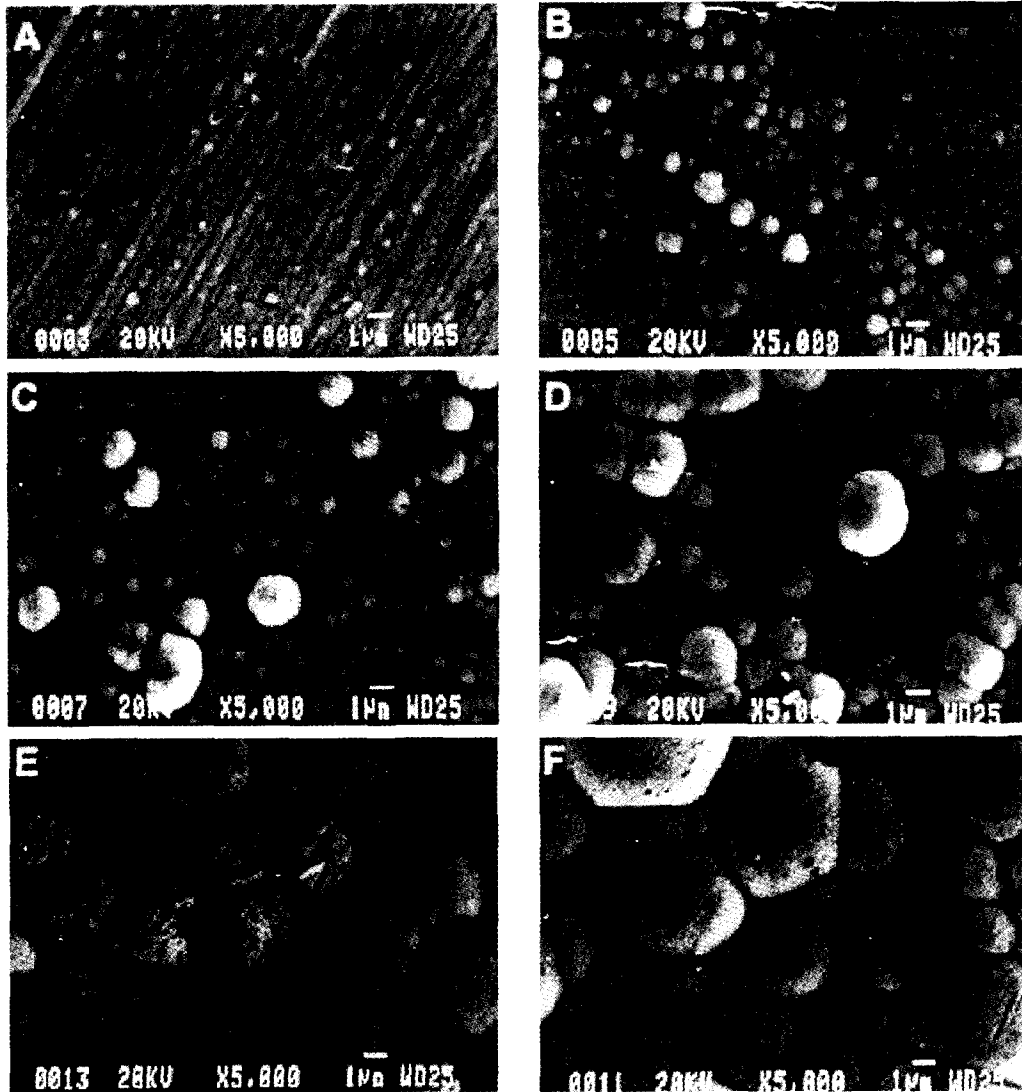


Photo 1. Scanning electron micrographs of electroless Ni-Ti-P deposit various on the plating times. (magnification 5,000X). A) 5 min. B) 10 min. C) 20 min. D) 30 min. E) 60 min. F) 90 min.

다 명확히 관찰하기 위하여 표면을 Buff 광택을 낸 Cu시편을 사용하여 도금하였으며, 각각의 시편을 Ar분위기에서 400℃로 1시간 열처리(열상승 속도는 10℃/min로 하였으며, 냉각속도는 2℃/min으로 냉각하였다.)한 후 SEM촬영한 것이다. 처음 5분 경과시에는 미세한 핵 형성이 보였으나, 시간이 경과하면서부터 서서히 결정입자가 성장

되어 표면을 덮어 가는 것이 관찰되었다.

### 3. 2. 석출 피막의 결정구조

#### 3. 2. 1 X-선 회절 결과

Fig. 7은 기본육에서 Alumina 기판상에 60분간 도금한 석출피막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절곡선이다. 시료의 열처리는 Ar분위기에서 1시

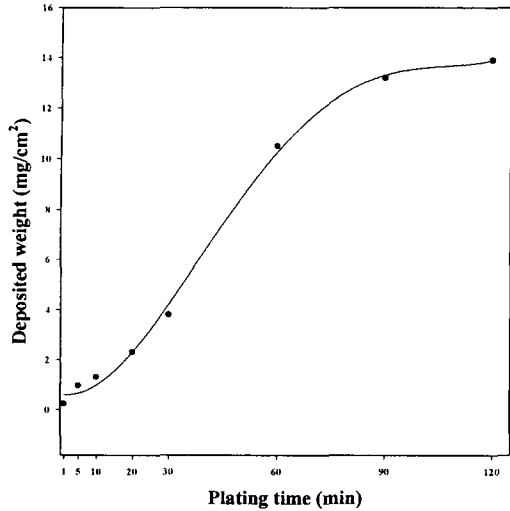


Fig. 6. Relation between plating time and amount of deposit

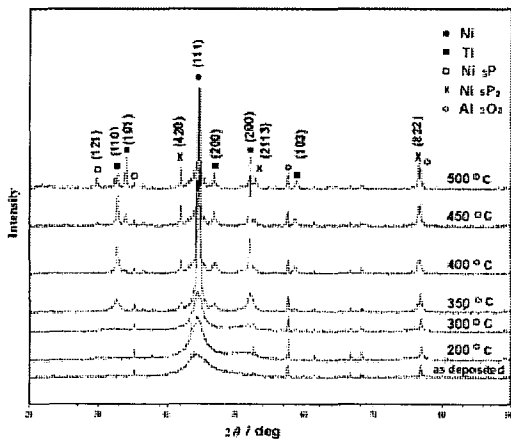


Fig. 7. X-Ray diffraction patterns of Ni-7.5%Ti-5.3%P deposit with various heating temperatures. (Cu ka)

간 유지하였으며, 승온속도는 10°C/min, 냉각속도는 200-350°C의 저온에서는 1°C/min, 400°C이상의 고온에서는 2°C/min로 서냉하였다.

열처리하지 않은 도금피막은 44° (2θ) 부근에서 broad한 curve가 나타날 뿐 결정상이 아님을 알 수 있다. 그러나 200°C에서 1시간 열처리한 결과에서는 Ni(111) peak이 나타나기 시작하며 300

°C의 열처리한 결과에서는 이 broad한 peak이 결정화의 진행으로 좀더 명확한 Ni(111) peak을 보였고. 350°C이상의 열처리에 의해 32.6° (2θ)에서 Ti(110)면, 46.8° (2θ)에서는 Ti(200)면의 peak과, 51.9° (2θ)에서 Ni(200)면, 41.8° (2θ)에서 Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>(420)면의 peak이 나타나기 시작하였고, 44.5° (2θ)에서 명확한 Ni(111)면을 결정할 수 있었다

따라서 이 도금피막은 Ni, Ti과 Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 다결정임을 알 수 있었다.

### 3. 2. 2 투과전자현미경 (TEM) 관찰결과

Photo 2는 Ni-Ti-P석출 피막의 미세구조를 나타낸 것이다. TEM 관찰용 시편은 기본욕에서 Micro slides glass 상에 30분간 도금하고 석출된 피막을 벗겨내어 사용하였다.

Photo 2의 (a)는 열처리 전 시료의 투과전자현미경 (TEM) 관찰조직으로 전형적인 비정질 halo를 나타내고 있음을 알 수 있다. halo주변에 Ni결정구조로 보이는 회절이 보이나 이 비정질 조직은 불안정하여 TEM의 관찰 중에 전자빔에 의하여 국부적으로 결정화가 진행되었을 가능성도 있다. 따라서 이 관찰 결과는 Fig. 7의 열처리 전 시료의 XRD 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

(b)는 200°C로 열처리한 시료의 TEM 관찰조직으로 명시야상(bright field image) 및 회절환도형 (ring pattern)에서 국부적으로 결정화가 이루어 졌음을 알 수 있다. 회절환도형의 분석 결과 대부분 Ni의 결정구조를 갖고 있음을 알수있으며 200°C 열처리 시료의 XRD결과에서 Ni peak이 관찰된것과 일치하고 있다.

(c)는 300°C로 열처리한 후의 TEM 관찰조직으로 명시야상에서는 5-10nm의 grain size를 갖는 다결정화가 이루어졌음을 알 수 있으며 회절환도형에서도 다결정을 나타내는 다수의 회절이 관찰되었다. 이 다결정체는 Ni 및 Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>구조를 갖는 회절환도형임을 알 수 있다.

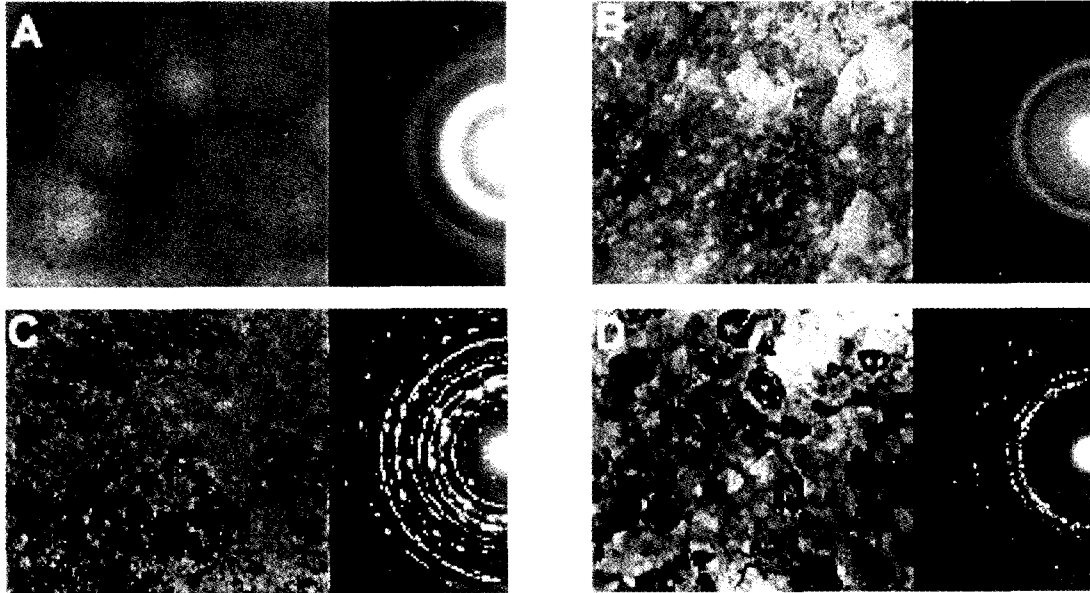


Photo 2. TEM images and THEED patterns electroless Ni-Tl-P deposit on various heat treatment temperatures. A) as deposited B) 200°C C) 300°C D) 400°C

(d)는 400°C로 열처리 후의 TEM 관찰조직으로 명시야상에서는 10-50nm의 grain size를 갖는 다결정화가 이루어져 있음을 알 수 있으며, 300°C로 열처리한 시료의 grain size보다 조대화 되어 있음을 알 수 있다. 회절환도형에서도 다결정을 나타내는 다수의 회절이 관찰되었으며, 이 다결정체는 Ni, Tl 및 Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>의 구조를 갖는 회절환도형임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

구리 및 알루미늄세라믹 기판을 소지재료로 하여 무전해 Ni-Tl-P도금을 실시하였으며, 도금액 조성, 석출피막의 조성, 도금속도, 도금조건, 표면상태, 결정구조, 미세조직등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 착화제로는 Sodium Citrate가 도금속도, 도금액의 안정성, 표면상태 등에서 가장 적당하였

으며, 도금액중의 Sodium Citrate농도가 증가하면 석출피막중의 Tl농도는 증가하였으나 석출속도가 감소하므로 0.02~0.1M이 적정농도이었다.

2) 환원제인 Sodium hypophosphite농도는 증가할수록 석출속도 및 피막중의 P함량은 증가하였지만 0.3M이상이면 Tl이 전혀 석출되지 않아 0.1~0.2M이 적정 농도이었다.

3) 도금액중의 Thallium농도는 [Tl<sup>+</sup>]/[Ni<sup>2+</sup>]가 0.1인 0.01M까지는 석출속도에는 별 영향이 없었으나 그 이상의 농도에서는 급격히 감소하였다. 석출피막중의 Tl함량은 도금액중의 Tl농도에 비례하였으며, 반대로 P의 함량은 감소하였다.

4) 도금액의 적정 pH는 5~6 이었고, 적정온도는 80~90°C 이었으며 석출피막의 두께는 도금시간에 비례하였다.

5) 석출피막의 결정구조는 Ni-P도금층의 미세조직과 같이 Ni(111)면을 중심으로 한 전형적인



비정질상이었으나 350°C 이상의 열처리에 의하여 Ni, Ni<sub>3</sub>P<sub>2</sub>, Ti 등의 다결정체가 형성됨을 알수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. A.Brenner and G.E.Riddell ; J.Res.Natl.Bur. Stds., 37 (1946)
2. A.Brenner, G.E.Riddell ; U.S.Patent. 2,532,283 (1950)
3. A.Koji, F.Motoyasu and T. Osamu ; J. Fin. Soc. Jpn., 43 (1992) 857
4. M.Nishira, K.Yamagishi, O.Tagano ; J.Fin.Soc. Jpn., 44 (1993) 140
5. K.Aoki, O.Takano and I.Takasu ; J.Fin.Soc. Jpn., 44 (1993) 1089
6. O.Takano and H.Matsuda ; Electronics, Jan. (1985) 63
7. P.L.Pai ; IEEE Electron Device Letters, vol.10, Sep. (1989) 423
8. F.Pearlstein, R.F.Weightman ; Electrochem. Tech., 6 (1968) 427
9. F.Pearlstein and R.F.Weightman ; Electrochem. Technol., 6 (1968) 427
10. K.Aoki, M.Fukuda and O.Takano ; J. Fin.Soc. Jpn., 43 (1992) 857
11. G.O.Mallory and T.R.Horhn ; Plat.Surf.Fin. Apr. (1979) 40
12. A.H.Graham, M.J.Pike-Biegunshi and S.W. Updegraff ; Plating and Metal Finishing, 70, (1983) 52
13. I.Nakayama, M.Fukawa, T.Homma and T. Osaka ; J. Fin.Soc.Jpn., 43 (1992) 835
14. S.Hotta, M.Sugano and H.Honma ; J. Fin. Soc. Jpn., 44 (1993) 217
15. K.Aoki, O.Takano and T.Nakata ; J.Fin.Soc. Jpn., 44 (1993) 957
16. K.Aoki, O.Takano and I.Takasu ; J.Fin.Soc. Jpn., 44 (1993) 1089
17. J.Kawaguchi, M.Fukawa, K.Iahlh and T. Osaka ; J.Fin.Soc.Jpn., 44 (1993) 418
18. A.Senda, Y.Takano and T.Nakagawa ; J.Fin. Soc.Jpn., 43 (1992) 589
19. A.Senda, Y.Takano and T.Nakagawa ; J. Fin. Soc.Jpn., 44 (1993) 145
20. A.Senda, Y.Takano and T.Nakagawa ; J. Fin. Soc.Jpn., 43 (1992) 694
21. H.Honma, E.Takai and T.Kobayashi ; J.Fin. Soc.Jpn., 44 (1993) 60
22. Man Kim, Sik-Chol Kwon ; J.Met.Fin.Soc. Korea, 19. Dec. (1986) 155
23. C.H.Minjer, A.Brenner ; Plating, Dec. (1957) 1297
24. Woon-Kwan Yeo and In-Hyung Moon ; J.Met. Fin.Soc., Korea. 19. June. (1986) 34