

# 무전해 Co-Cu-P 도금층의 자성에 미치는 도금조건과 도금속도의 영향 Effect of Plating Condition and Plating Rate on the Magnetic Properties of Electroless Co-Cu-P Deposits

오이식 · 박승두

I. S. Oh and S. D. Park

**Key Words** : Electroless Co Cu P Plating(무전해 Co Cu P 도금), Br(잔류자속밀도), Reducing Agent(환원제), Accelerator(촉진제), Stabilizer(안정제), Plating Rate(도금속도), Bath Composition(도금액 조성), Plating Condition(도금조건)

**Abstract** : The effect of bath composition, plating condition and plating rate on the magnetic property of electroless Co-Cu-P deposits were investigated. With increasing CuCl<sub>2</sub> concentration in the bath, plating rate increased, while the Br value of deposit decreased sharply. Deposited surface were inferiority by the increase pH above 10.5, bath temperature higher than 80°C. Plating reaction had been ceased by the increase of pH above 11, bath temperature higher than 90°C and under 40°C. The Br value of deposit was uniform with various concentration of complexing agent(sodium citrate) in the bath. The Br value of deposit was almost equal to that found by the addition of stabilizer (thiourea) and accelerator(NaF). The Br value of deposit was uniform in plating time(20min) and heat treatment temperature(below 200°C), and were confirmed to have adequate bath stability for practical use.

## 1. 서 론

차아인산염을 환원제로 사용하는 무전해 코발트계 도금은 1962년 R.D. Fisher<sup>1)</sup>가 산업화의 응용에 대해 보고한 이래, 많은 연구가 되고 있다.

지금까지 보고 되었거나 연구중인 무전해 코발트계 도금은 무전해 Co-P<sup>2~9)</sup>, Co-Cr<sup>10)</sup>, Co-Ni-P<sup>11~14)</sup>, Co-Ni-Re-P<sup>15)</sup>, Co-Ni-Re-Mn-P<sup>16)</sup>도금 등으로 많이 응용되고 있으나, 그 목적에 따라 아직도 많이 개발되어야 한다고 생각된다. 무전해 코발트계 박막은 진공증착, 전기도금, 무전해 도금으로 제조하고 있으나 Morrison<sup>17)</sup>은 그 제조공정을 비교한 결과 무전해 도금이 가장 유리하다고 하였다.

Ni, Co, Fe의 금속중에서 적어도 1개의 금속과 구리를 주성분으로 하는 무전해 도금층<sup>18)</sup>은 구리의 특성이 부여되기 때문에 내식성, 전자기성 등이 우수하여 전기, 전자부품, 정밀부품(차량, 항공기, 시계부

품 등), 기타용도에 유용하게 사용할 수 있다고 알려져 있다. 무전해 Co-P계와 무전해 Ni-P계의 도금층은 자기 disk, 자기 drum, 자기 tape, 전자계산기용 기록소자와 같은 고밀도 자기기록의 자성(磁性)이나 비자성(非磁性)의 매체재료에 많이 사용<sup>9)</sup>되기 때문에, 도금층의 자성과 전기전도도 같은 물성은 대단히 중요하다. 본 연구자는 무전해 Co-P 도금층에 구리를 첨가한 무전해 Co-Cu-P 도금에 적합한 도금액의 조성과 도금조건, 도금층의 표면상태를 조사하여 무전해 Co-Cu-P 도금이 충분히 활용될 수 있는 가능성을 보고<sup>19,20)</sup>한바 있으나 무전해 Co-Cu-P 도금의 자료는 매우 부족하다고 생각된다. 특히 무전해 Co-Cu-P 도금층의 물성(자성, 전기전도도, 열처리 특성 등)에 대한 보고는 거의 없는 실정이다.

그러므로 본 연구에서는 전에 보고<sup>19)</sup>한 무전해 Co-Cu-P 도금액 조성과 도금조건을 선택하여, 여기에 안정제로 선정된 티오우레아<sup>20)</sup>를 첨가한 도금액을 기본 도금액으로 하여 각 도금액의 조성과 도금조건이 변화가 도금속도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 각 도금조건과 도금속도의 변화가 도금층의 자성에 미치는 영향을 조사하여 무전해

접수일 : 2004년 3월 11일  
오이식(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부  
E-mail : metsiko@pknu.ac.kr, Tel. 051-620-1473  
박승두 : 주식회사 기한(대표이사)

Co-Cu-P 도금층의 자성에 대한 기초자료와 기본 원리를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

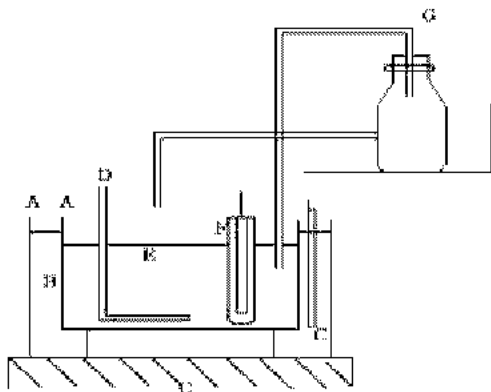
### 2.1 시료 및 실험장치

본 실험의 소지용으로 사용된 재료는 Table 1과 같은 조성인 10mm 두께의 5086 알루미늄 합금 판재를 430°C에서 3시간 용체화처리 시킨 후 50% 냉간압연을 2회하여 25×20×2.5mm의 크기로 제작하여 사용하였고, 각종 도금액 조성이나 전처리액 및 아연화처리액(zincate bath)의 제조에는 1급 시약을 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.

무전해 도금장치는 Fig. 1과 같이 비닐관을 통해 용액하부로부터 기포발생기를 사용하여 공기교반을 하였고, 용액의 용기와 시편결이는 내열온도가 95°C 이상이고, 내알칼리성 및 내산성이 강한 폴리에틸렌 백을 내벽재료로 사용하였다. 처리물량은 도금속도를 고려하여 소지면적 10cm<sup>2</sup>당 도금액의 부피를 1000ml 이상으로 하였다.



- A : Steel bath
- B : Silicone oil
- C : Heater
- D : Air, bubbling equipment
- E : Solution
- F : Thermo-couple
- G : Water-supply equipment

Fig. 1 Schematic diagram of experiment apparatus

### 2.2 도금액 조성파 도금조건

전처리는 Fig. 2의 공정에 따라 알루미늄 합금 (5086)판을 비프연마기와 연마지 1500번까지 연마한 후 2중 아연화 처리방법을<sup>21)</sup> 이용하였다. 아연화처리는 Table 2 액을 사용하였고, 탈지, 산세, 아연화처리 등의 상세한 처리방법은 전보<sup>19)</sup>와 같다. 무전해 Co-Cu-P 도금도 전에 보고<sup>19)</sup>한 결과로 가장 양호한 도금액 조성파 도금 조건에 전보<sup>20)</sup>에서 선택한 Thiourea를 첨가하여 Table 3과 같은 무전해 Co-Cu-P 도금의 기본도금액으로 사용하였다.

Table 2 Composition of zincate solution (g/L)

NaOH	ZnO	FeCl <sub>3</sub>	Rochelle salt	NaNO <sub>3</sub>	Container
120	20	2.5	25	1	steel

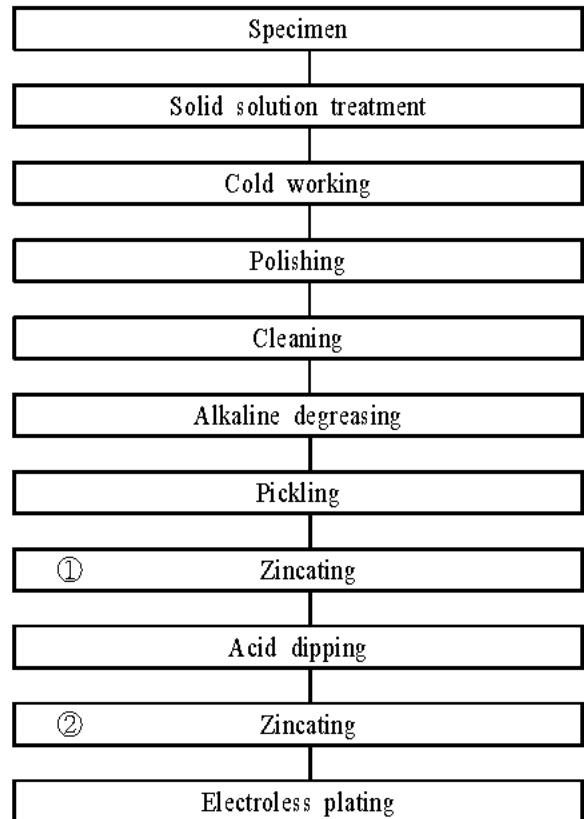


Fig. 2 Flow chart of electroless Ni-Cu-P plating process

Table 3과 같은 기본도금액의 각 도금액 조성파 도금조건을 변화시켰을 때의 도금속도와 도금층의 자성을 조사하였다. 또한 착화제로 에틸렌디아민 (Ethylenediamin), 촉진제로 불화나트륨(NaF)도 첨가하여 조사하였다.

소지면적은 20×25×2.5mm로 하고 목적외의 부분은 석출을 방지하기 위해 수지로 도포하고, 무전해 Co-Cu-P 도금 전후의 무게를 0.1mg 까지 정밀하게 평량하여 단위면적당의 석출된 무게차이로 도금속도를 측정하였다. pH 조정은 NaOH를 사용하여 조절하였고, 도금액의 온도편차는 ±1°C, pH의 편차는 ±0.1°C의 범위에서 조사하였다. Table 3의 기본 도금액에서 도금한 무전해 Co-Cu-P 도금층의 조성<sup>20)</sup>은 대략 Co 55%, Cu 40%, P 5%이다. 도금층의 조성은 도금층이 미립으로 석출되도록 하여 채취한 시료를 화학 분석하였다.

도금층의 자성은 진동시료형 자력계(VSM, Jinfo Co, Model 155)를 사용하여 최고 3 KOe의 자장을 가하여 자화 모멘트(Moment)를 측정해서 식(1)에 의해 잔류자속밀도(Br)를 계산하여 측정하였다.

$$Br = 4\pi \frac{\delta}{\nu} \quad (1)$$

Br : 잔류자속밀도(Gauss)

δ : 자화 Moment(emu)

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 도금액 조성농도의 영향

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 CoCl<sub>2</sub> 농도를 0.05~0.2M로 변화시켰을 때의 도금속도와 도금층의 자성에 미치는 영향을 검토하였으며, 그 결과를 Fig.3에 나타냈다. CoCl<sub>2</sub> 농도가 0.1M까지는 도금속도가 증가 하였으나 이 이상의 농도에서는 완만하게 감소하였다. 이러한 원인은 전보<sup>19)</sup>에서 설명한 것과 같다고 생각된다. 그러나 CoCl<sub>2</sub> 농도가 감소할수록 잔류자속밀도(Br)가 감소하는 것은 코발트 농도가 적어짐에 따라 상대적으로 착화제의

비율이 증가하기 때문에 매우 안정된 착화물이 형성되어 석출된 결정입자가 미세화 되어, 이로 인해 잔류자속밀도의 저하<sup>22)</sup>가 초래되는 것으로 생각된다. 또한 CoCl<sub>2</sub> 농도가 증가하면 도금층의 Co 성분이 증가하며, 도금층의 Cu 조성이 감소<sup>20,24)</sup>하기 때문에 잔류자속밀도가 증가된다고 생각되나 이에 대해서는 좀 더 검토가 필요하다고 생각된다. 도금속도는 CoCl<sub>2</sub> 농도0.1M 까지도 증가하고, 그 이상의 농도에서는 감소하는데 비해 잔류자속밀도는 CoCl<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 증가하여, 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 양상은 없었다.

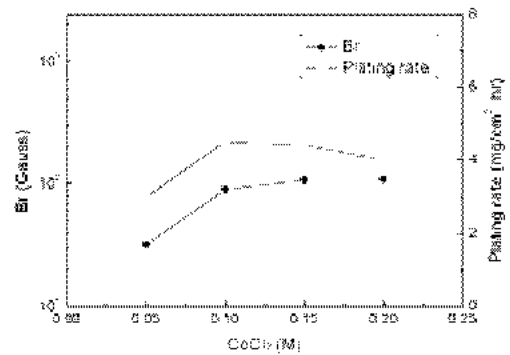


Fig. 3 Effect of CoCl<sub>2</sub> concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 CuCl<sub>2</sub> 농도를 0.01~0.05M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 대한 영향을 Fig. 4에 나타냈다. CuCl<sub>2</sub> 농도가 0.03M까지는 도금속도가 완만하게 증가하였고, 이 이상의 농도에서는 도금속도가 약간 증가하였다. 이러한 원인은 전보<sup>19)</sup>에서의 설명과 같다고 생각된다. 잔류자속밀도는 CuCl<sub>2</sub>농도가 증가할수록 급속히 감소하였다. 이러한 원인은 CuCl<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 Cu 성분이 증가되기 때문이라고 생각되며, 특히 CuCl<sub>2</sub> 0.05M에서 잔류자속밀도가 2

Table 3 Basic bath composition and plating condition for electroless Co-Cu-P plating

Classification	Reagent	Concentration(M)	
		Base	Variation
Metal source	CoCl <sub>2</sub>	0.1	0.05~0.20
	CuCl <sub>2</sub>	0.03	0.01~0.05
Reducing agent	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	0.2	0.1~0.4
Complexing agent	Sodium citrate	0.3	0.1~0.4
	Ethylenediamine		0.02~0.08
Accelerator	NaF		50~200 ppm
Stabilizer	Thiourea	0.8 ppm	0.2~1.2 ppm
pH		10	8~11
Bath temperature		80 °C	40~90 °C

Gauss로 급격히 감소하여 비자성(非磁性)이 되었다. 이 원인을 조사하기 위해 0.05M 농도액에서 석출된 도금층을 분석한 결과 대략 Co 38%, Cu 56%, P 6%의 조성으로 Ni-Cu 및 Co-Cu계에서 Ni과 Co 성분이 40% 이하가 되면 비자성이 된다는 문헌<sup>23)</sup>과 일치하였다. 도금속도는  $\text{CuCl}_2$  농도가 증가할수록 대체로 증가하나 잔류자속밀도는 급속히 감소하였다. 그러므로 도금속도가 증가하면 잔류자속밀도는 급격히 감소한다.

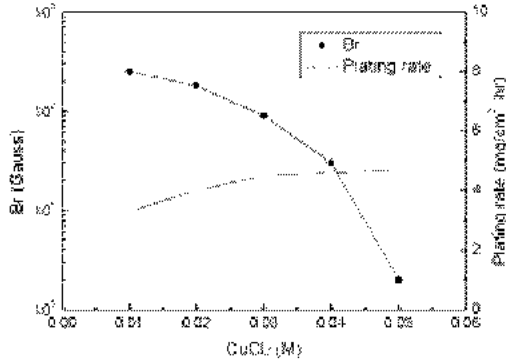


Fig. 4 Effect of  $\text{CuCl}_2$  concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 환원제 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) 농도를 0.1~0.4M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 Fig. 5에 나타냈다.  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  농도 0.3M까지는 도금속도가 완만하게 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 감소하였다. 0.3M 이상의 농도에서 도금속도의 감소는 환원제의 농도가 과잉으로 되면 도금액 내에서 자발적 분해가 일어나 도금액이 불안정해지기 때문<sup>25)</sup>이라고 생각되며, 0.3M 농도에서 도금층의 표면이 양호한 편이 아니었고, 0.4M 농도에서의 도금층 표면은 매우 불량하였다. 따라서 환원제의 양이 많으면 자발적 분해가 일어나기 때문에 금속이온의 농도와 환원제의 농도가 적정비를 유지해야 된다고 생각된다. 잔류자속밀도는  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  농도 0.3M까지는 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 감소하였다. 이러한 원인<sup>22)</sup>은 환원제의 농도가 증가함에 따라 도금층의 P 성분이 증가하여 단자구(單磁區)의 비율이 증가하나, 환원제의 농도가 과잉이 되면 P 성분이 과잉이 되기 때문에 결정 입자가 미세화 되어 잔류자속밀도가 일정하거나 감소된다고 생각된다. 도금속도와 잔류자속밀도는  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  농도 0.3M까지는 대체로 증가하나 이 이상의 농도에서는 감소하였다. 따라서 잔류자속밀도와 도금속도의 증가와 감소는

대체로 같은 양상임을 알 수 있다.

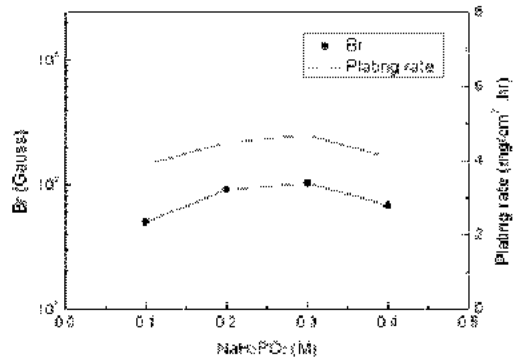


Fig. 5 Effect of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

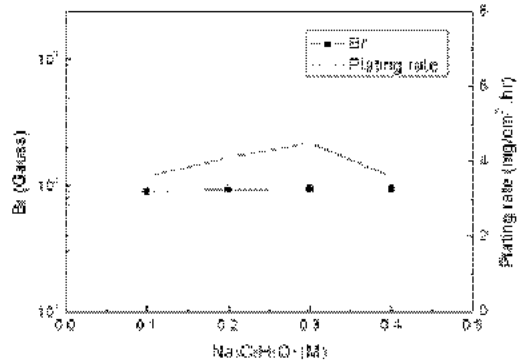


Fig. 6 Effect of sodium citrate concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

Fig. 6은 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 착화제인 Sodium citrate 농도를 0.1~0.4M로 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸 것이다. Sodium citrate 농도 0.3M까지는 도금속도가 완만하게 증가하였으나 이 이상의 농도에서는 도금속도가 감소하였다. 이러한 원인은 전보<sup>19)</sup>에서 설명한 내용과 같다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Sodium citrate 농도에 관계없이 거의 일정하였다. 따라서 착화제로서 사용할 경우 착화제의 농도와 도금속도에 관계없이 잔류자속밀도는 거의 변화가 없음이 확인된다. 또한 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 양상은 없었다.

전보<sup>19)</sup>에서 무전해 Co-Cu-P 도금시에 착화제로 Ethylenediamine의 첨가는 도금속도를 감소시키기 때문에 사용하지 않는 것이 바람직하다고 하였다. 그러나 차아인산나트륨을 환원제로 사용하는 무전해 도금에서 착화제는 한 종류 또는 2가지 이상의 착화제를 동시에 사용할 수 있으며, 착화제로

Sodium citrate를 사용할 경우에는 Ethylenediamine 을 동시에 사용할 수 있다는 보고<sup>18)</sup>가 있다. 그러므로 착화제로 Sodium citrate를 첨가한 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 Ethylenediamine 농도 0.02~0.08M을 첨가하여 2종류의 착화제를 사용할 때의 도금속도와 잔류자속밀도의 영향을 나타낸 것이 Fig. 7이다. Ethylenediamine의 농도가 증가할수록 도금속도는 크게 감소하였다. 이러한 결과는 착화제인 Sodium citrate를 첨가한 전보<sup>19)</sup>의 도금액에 안정제로 Thiourea를 사용해도 무전해 Co-Cu-P 도금에서 Ethylenediamine의 사용은 적절치 않음을 의미한다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Ethylenediamine의 농도에 관계없이 거의 일정하여, Fig. 6과 Fig. 7의 결과 착화제의 농도에 관계없이 도금층의 자속잔류밀도는 거의 변화가 없음이 확인되었다. 그러므로 도금속도는 감소해도 잔류자속밀도는 변화가 없었다.

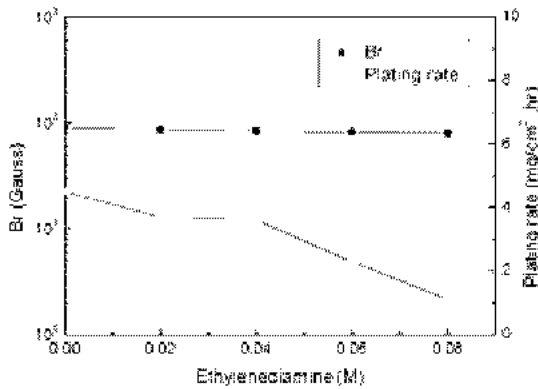


Fig. 7 Effect of ethylenediamine concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

전보<sup>20)</sup>에서 일반적으로 사용하는 촉진제인 불화나트륨(NaF)을 첨가해도 도금속도가 별로 차이가 없기 때문에 촉진제의 선택은 좀 더 검토할 필요가 있다고 하였다. 그러나 촉진제를 첨가 하였을 때 잔류자속밀도에 미치는 영향을 조사할 필요가 있기 때문에 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 촉진제(NaF)를 50~200 ppm 첨가 하였을 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타냈다. 촉진제를 첨가하지 않았을 때(NaF 0 ppm)의 도금속도(4.5 mg/cm<sup>2</sup> .hr)와 촉진제를 첨가하여(NaF 100 ppm) 최대의 도금속도(4.6 mg/cm<sup>2</sup> .hr)와는 거의 같았다. 그러므로 전보<sup>19)</sup>의 도금액에 촉진제로 NaF를 첨가해도 도금속도가 거의 같으므로 촉진제로 불화나트륨의 선택은 적절치 않다고 생각

된다. 잔류자속밀도는 촉진제의 첨가량에 관계없이 거의 일정하였다. 그러므로 잔류자속밀도와 도금속도에 관계되는 양상은 없었다.

Fig. 9는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 안정제인 Thiourea를 0.2~1.2 ppm 첨가시의 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸 것이다. Thiourea첨가시의 도금속도 변화와 도금액의 안정성이 우수한 성질에 대한 설명은 전보<sup>20)</sup>와 같다고 생각된다. 잔류자속밀도는 Thiourea의 첨가량에 관계없이 거의 일정하였다. 도금속도와 잔류자속밀도는 한정된 Thiourea의 첨가량 (0.8 ppm)까지 거의 변화가 없음이 확인되었다. 그러므로 Fig. 8과 Fig. 9의 결과 잔류자속밀도는 촉진제(NaF)와 안정제(Thiourea)의 첨가량에 관계없이 거의 변하지 않음을 의미한다고 생각된다.

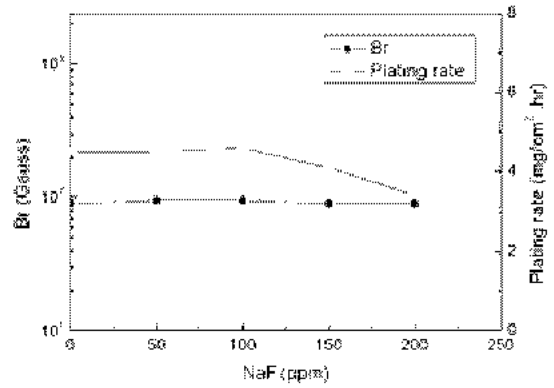


Fig. 8 Effect of NaF concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

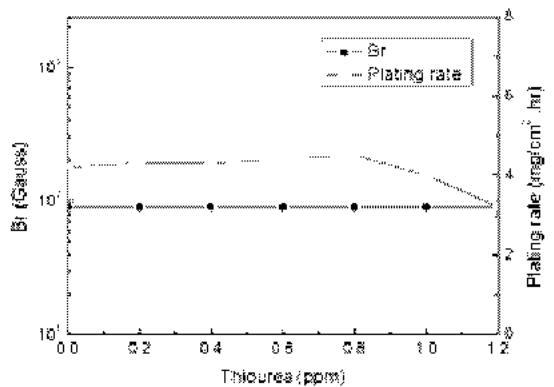


Fig. 9 Effect of thiourea concentration on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

### 3.2 도금조건외 영향

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 pH 8~11로 변화할 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는

영향을 Fig. 10에 나타냈다. pH 10 까지는 pH가 증가할수록 도금속도가 증가하였다. 이것은 환원제의 산화가 촉진되면서 환원구동력이 크기 때문이라고 생각된다. pH 10 이상에서는 도금속도가 감소하였다. pH 10.5 이상에서 도금층이 검게 변하거나 부풀음이 생기는 등 도금층의 표면이 불량하였고, 도금속도가 급격히 감소하였다. 특히 pH 11 이상에서는 도금이 되지 않았다. 이러한 원인은<sup>25)</sup> 도금액중의 금속이온과 착화제의 착화합물이 형성되거나 pH가 증가하여 염기성의 과량으로 인해 도금액이 불안정해져서 자발적 분해가 일어나기 때문에 도금층의 표면이 불량하거나, 도금속도의 감소 및 도금이 되지 않는다고 생각된다. 잔류자속밀도는 pH 10까지는 거의 비슷하였으나 pH 10 이상에서 급격히 감소하였다. 이러한 원인<sup>5,9,24)</sup>은 pH가 증가하여 너무 염기성이 되면 안정한 착화합물이 우선적으로 생성되어 도금속도가 저하되고, 그 결과 석출입자가 미세화 되어 강자성체의 초미립자에서 볼 수 있는 Super paramagnetic한 거동을 나타내어 자속밀도가 감소된다고 생각된다. 그러므로 pH 10 이상에서 pH가 증가할수록 도금속도와 잔류자속밀도는 감소한다.

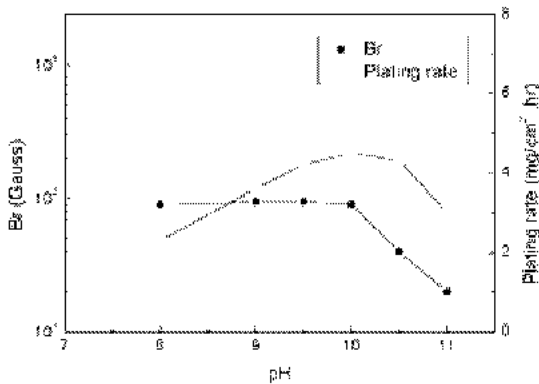


Fig. 10 Effect of pH on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 도금액의 온도를 40~90°C 까지 변화시켰을 때의 도금속도와 잔류자속밀도에 미치는 영향을 검토하였으며, 그 결과를 Fig. 11에 표시하였다. 40°C 이하에서는 도금이 거의 진행되지 않았고, 60°C까지는 도금속도가 완만하게 증가하였고, 60°C~80°C에서는 도금속도가 급격히 증가하였다. 80°C~90°C에서는 도금속도가 거의 비슷하였고, 도금층의 표면이 검게 변하는 등 도금층도 불량하였으며, 90°C 이상에서는

도금이 되지 않았다. 특히 80°C 이상에서는 분말형태의 흑색침전이 다량 생기는 것으로 보아 자발적 분해반응이 급격히 일어남을 확인할 수 있었다. 그러므로 도금액 온도 80°C 이상에서는 도금액의 안정성이 매우 저하되기 때문에 도금하기에는 적합하지 않았다. 잔류자속밀도는 도금액의 온도 80°C까지는 비슷하였으나 80°C 이상에서는 감소하였다. 이러한 원인은 80°C 이상에서 자발적 분해 반응이 일어나는 것과 관계된다고 생각되나 이에 대해서는 좀 더 검토할 필요가 있다고 생각된다. 도금속도가 잔류자속밀도에 미치는 영향은 상관관계가 없다고 생각된다.

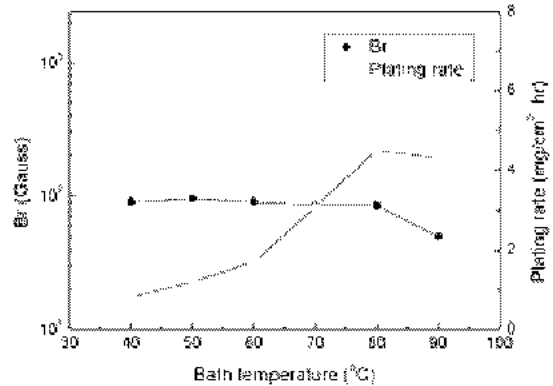


Fig. 11 Effect of bath temperature on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

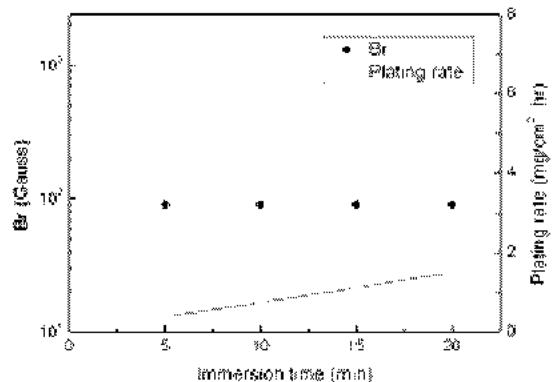


Fig. 12 Effect of immersion time on plating rate and magnetic properties of Co-Cu-P deposits

Fig. 12는 Table 3의 도금액 조성과 도금조건에서 도금 침지시간 5~20분 변화에 대한 도금속도와 잔류자속밀도를 나타낸다. 도금속도는 침지시간에 정확하게 직선적으로 증가하여, 도금초기(20분 이내)에는 도금속도가 침지시간에 정비례하여 증가됨을 확인할 수 있었다. 잔류자속밀도는 침지시간에 관계없이 변화가 거의 없다. 즉, 도금층의 두께와는 관계없이 변화가 거의 없는 것과 같다. 그러므로, 도

금초기에서는 도금층의 두께와는 관계없이 잔류자속밀도는 거의 변화가 없음을 의미한다고 생각된다.

Table 3의 도금액 조성파 도금조건에서 도금층을 50~200°C로 가열하였을 경우의 잔류자속밀도를 Fig. 13에 표시하였다. 도금층의 온도변화에 관계없이 잔류자속밀도는 거의 변화가 없었다. Fig. 12와 Fig. 13의 결과로 도금초기(20분 이하)의 도금층과 도금층의 열적변화(200°C 이하)에서의 실제 응용에 대해 잔류자속밀도는 변화지 않음을 의미한다고 생각된다.

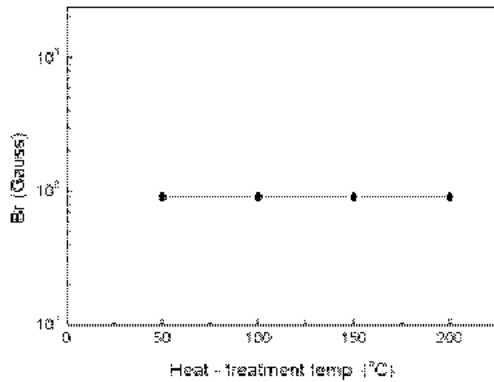


Fig. 13 Effect of heat-treatment on magnetic properties of Co-Cu-P deposits

#### 4. 결 론

소정의 조건에서 무전해 Co-Cu-P 도금층의 자성에 미치는 도금액의 조성파 도금조건 및 도금속도의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도금액중의 염화구리(CuCl<sub>2</sub>)의 농도가 증가하면 도금속도는 증가하나 잔류자속밀도는 급격히 감소한다.
2. 도금액의 pH 10.5와 온도 80°C 이상에서 도금층의 표면이 검게 변하거나 부풀음이 생기는 등 도금층의 표면이 불량하다.
3. 도금액의 pH 11 이상과 온도 40°C 이하 및 90°C 이상에서 도금이 되지 않는다.
4. 착화제(Sodium citrate)의 농도변화에 관계없이 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없다.
5. 안정제(Thiourea)와 촉진제(NaF)를 첨가해도 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화가 없다.
6. 도금초기(20분 이내)와 도금층의 열적변화(200°C 이내)에도 도금층의 잔류자속밀도는 거의 변화없이 일정하다.

#### 참 고 문 헌

1. R. D. Fisher and W. H. Chilton, 1962, J. Electrochem. Soc., No. 109, p. 485.
2. J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Splotis and J. R. Depew, 1967, "Effect of pH Variation on the Magnetic Properties of Electroless Cobalt Phosphorus Thin Films", plating, Electronics Symposium, May, pp. 533~536.
3. J. S. Judge, J. R. Morrison, D. E. Splotis and G. bate, 1965: "Magnetic Properties and Corrosion Behavior of Thin Electroless Co-P", J. Electrochem. Soc., July, pp. 681~684.
4. 春山志郎, 吉澤 郎, 大野, 1979, "電氣化學的方法による無電解코벨트ぬっき速度の推定", 金屬表面技術, Vol. 30, No. 6, pp. 7~11.
5. 應野 修, 石橋 知, 1968, "アアンモニアルカリ 性無電解코벨트메ッキ膜磁性及ぼすメッキ條件の影響", 金屬表面技術, Vol. 19, No. 6, pp. 20~26.
6. 應野 修, 松田 均, 1983, "無電解Co-P皮膜の電氣抵抗の熱處理による變化", 金屬表面技術 Vol. 34, No. 6, pp. 36~43.
7. 松田 均, 藤尾成昭, 應野 修, 1983, "無電解Co-P めっき皮膜磁性の熱處理による變化", 金屬表面技術, Vol. 34, No. 2, pp. 24~31.
8. 松田 均 應野 修, 1984, "無電解Co-Pめっき膜の皮膜成長と磁性特性", 金屬表面技術, Vol. 35, No. 7, pp. 39~43.
9. 최병익, 여운관, 이주성, 1986, "무전해 도금에 의한 코발트-인 박막의 자성에 미치는 도금 조건과 영향", 금속표면처리, Vol. 19, No. 1, pp. 3~11.
10. S. Iwasaki and K. ouchi, 1978, IEEE Trans. Mag., MAG-14, p. 849.
11. E. L. NiCholson and M. R. Khan, 1986, "Micro-structure and Magnetic Properties of Electroless Plated Co-Ni-P and Co-P Thin Films for Magnetic Recording", J. Electrochem. Soc., Vol. 133, No. 11, pp. 2342~2345.
12. 應野 修 松田 均, 1987, "ピロリソ酸ナトリウムを錯化劑とする無電解Co-Ni-P合金めっき浴", 金屬表面技術, Vol. 38, No. 9, pp. 84~88.
13. J. H. Kefas, 1967, "Evaluation and control of the Magnetic Properties of Continuously

- Plated Electroless Cobalt-nickel-Phosphorus Magnetic Tape”, *Electronics Sym.*, May, pp. 543~548.
14. 應野 修 松田 均, 1983, “ピロリン酸ナトリウムを錯化劑とする無電解コバルト-ニッケルリン合金めっき浴”, *金屬表面技術*, Vol. 34, No. 4, pp. 2~10.
  15. 小岩一郎, 逢坂哲彌, 1987, “垂直磁氣記録媒体として無電解Co-Ni-Re-P合金の初期析出に関する研究”, *金屬表面技術*, Vol. 38, No. 9, pp. 84~88.
  16. 小岩一郎, 岡部 豊, 松原 浩, 逢坂哲彌, 1985, “垂直磁氣記録媒体を目的とした無電解めっきCo-Ni-Re-Mn-P薄膜の磁氣特性へ及ぼすタルトロン酸効果”, *金屬表面技術*, Vol. 36, No. 5, pp. 24~28.
  17. J. R. Morrison, 1968, *Electrochem. Tech.*, 6, p. 419.
  18. 齊藤昌弘, 中林 明, 1985, “無電解めっき方法”, 特開昭 60-262973.
  19. 오이식, 최수인, 1999, “무전해 Co-Cu-P 도금속도에 미치는 도금액조성과 도금조건의 영향”, *부경대학교 논문집*, 제4권, pp. 441~451.
  20. 오이식, 2000, “무전해 Co-Cu-P 도금속도에 미치는 도금조건과 표면상태의 영향”, *한국동력기계공학지*, Vol. 4, No. 2, pp. 31~39.
  21. ASTM B 253-73, 1974, “Preparation and Electro Plating on Aluminium by Zincated Process”.
  22. 조정단, 고석수, 이주성, 1986, “피로인산염욕으로부터 Co-P 자성막의 무전해 도금”, *금속표면처리*, Vol. 19, No.4, pp. 140~148.
  23. 岡村康弘, 二見照治, 河田薫, 古賀篤, 松井富士夫, 1987, “耐熱性無電解Ni-Cu-P合金めっき”, *金屬表面技術*, Vol. 38, No. 9, pp. 74~78.
  24. 鷹野 修, 出口和夫, 石橋 知, 1967, “코발트-니ッケル合金의無電解浴”, *金屬表面技術*, Vol. 18, No. 2, pp. 46~51.
  25. 이대우, 1985, “무전해 니켈도금층의 열처리에 따른 물성변화”, 석사학위논문, 서울대학교, p. 11.