대한위생학회지. 제18권 제3호(2003)
Korean J. Sanitation. Vol. 18, No. 3, pp35~42(2003)

Ni-Tl-P합금피막을 이용한 수처리장치용 정전류소자의 개발

류 일 광
광주보건대학 환경행정과

Development of constant current device for using in the water treatment controller with Ni-Tl-P alloy deposits

Il-Kwang Ryu
Dept. of Environmental Administration, Kwangju Health College

Abstract

The electric resistance and constant current were investigated on the nickel-thallium-phosphorus alloy deposits by electroless-plating.

The Ni-Tl-P alloy deposits were achieved with a bath using sodium hypophosphit as the reducing agent and sodium citrate as the comlexing agent.

The basic plating solution is composed of 0.1M $NiSO_4$, 0.005~0.01M Tl_2SO_4, 0.1~0.2M sodium hypophosphite and 0.02~0.1M sodium citrate and the plating condition were pH 5~6, temperrature 80~90℃.

The results obtained are summarized as follows:

1) The crystal structure of deposit was amorphous structure as deposited state, became microcrystallized centering on Ni(111) plane by heat treatment at 200℃, and grew as polycrystalline Ni, Ni_3P, Ni_5P_2, Tl, etc. by heat treatment higher than 350℃.

The grain size of plated deposits was grown up to 28.3~42.0nm by heat treatment for 1 hour at 500℃.

2) The electrical resistivity showed a comparatively high value of 192.5~208.3 $\mu\Omega cm$ and its thermal stability was great with resistivity value less than 0.22% in the thermal surroundings of 200℃.

3) Ni-Tl-P alloy deposit showed such good constant current-making- effect in the variation of electric voltage, heat treatment temperature, and the composition of the deposit that it can be put to practical use as the matter of constant current device.

I. 서 론

최근 수처리시설의 각종 제어장치가 대부분 자동화, 전자화되어가는 추세이어서, 각 자동화시스템에 쓰여지는 각종 전자부품 소자들의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

따라서 본 연구자는 무전해도금을 이용하여 니켈-탈륨-인 합금피막을 제조하고 이 합금피막이

갖는 각종 특성을 연구하는 중에 이 합금의 독특한 전기적 특성을 발견하였으므로 이를 이용하여 수처리장치의 자동제어전자부품에 사용되는 정전류소자를 개발하고자 한다.

최근 engineering plastic, new ceramics등의 신소재가 개발되고 이들 소재 상에 밀착성이 좋은 도금이 가능하게 됨으로서, 무전해 도금은 기계적 부품, 전자재료 등의 중요부품 제작에 매력 있는 수단으로서 광범위하게 쓰이고 있다[1].

무전해도금이 가능한 금속으로는 As, Cd, Cr, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, V, Zn 등 14종이나 된다고 하지만[2] 그 중에서 비교적 이용도가 높은 것은 구리, 은, 금 등 주기율표 제1족 금속과 제8족 금속의 니켈, 코발트, 파라듐 등이다.[3] 특히 Ni-P도금층에 Cu,[4] W,[5] Co,[6] Mo,[7] Pd,[8] Cr,[9,10] Fe,[11] Cd,[12] Re[13]등 제3의 합금원소를 첨가하는 3원계 니켈합금도금을 통하여 여러 가지 기능에 맞는 피막특성을 갖는 신소재개발에 많은 연구가 이루어지고 있다.

그중에서 Ni, Cr, W 등을 이용한 정전류 소자는 이미 개발되어 사용하고 있으나 대게는 고온에 대해서 안정적이지 못하고 특히 전압의 변화에 민감하기 때문에 입력 전류에대한 정전압 장치가 또한 필요했었다[14]. 따라서 열에대한 안정 과 전압의 변화에 대해 민감하지 않고, 보다 성능이 향상된 소자의 개발이 필요하였기 때문에 본 연구를 통하여 새로운 정전류소자를 개발하여 이를 수처리장치에 이용할수 있을것으로 사료되어 보고한다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 시편의 전처리

합금피막의 결정구조 및 전기적 특성을 조사하기 위한 시편의 소지로는 96% alumina ceramic기판[(주)村田製作所(日), 35×75×0.35mm]을 사용하였으며 전처리로서 95% acetone으로 30분간 초음파세정 한 후 HF 10% ,H_2SO_4 10%, CrO_3 45g/ℓ의 용액에서 4시간 etching처리한[2] 것을 $SnCl_2$ 1g + HCl 1㎖/ℓ 용액에서 5분간 감수성화 처리하고 $PdCl_2$ 0.1g + HCl 1㎖/ℓ 용액에서 5분간 활성화 처리 하였다.

Table 1. Basic bath compositions and plating conditions.

$NiSO_4$	0.1 M
Tl_2SO_4	0.005 M
NaH_2PO_2	0.2 M
$Na_3C_6H_5O_7$	0.05 M
pH	5.5
Temperature	90℃

2. 합금피막의 제조

기본 도금욕 조성 및 도금조건을 Table 1.과 같이 하였고, 시약은 특급시약을 사용하였다. 도금조는 삼각플라스크를 사용하였고, 바닥에 산기관을 설치하여 질소가스를 취입하면서 교반하였으며, 도금욕 온도는 설정온도의 ±1℃로 제어하였다. 건욕시는1N-H_2SO_4으로 pH를 조절하였고 도금시는 1N-NaOH를 적하하면서 pH를 제어하여 설정 pH의 ±0.1범위로 조절하였다.

3. 합금피막의 성분분석

합금피막의 성분분석은 주사전자현미경(모델 Noran SⅡ1609. Noran사제)을 이용한 EDS법으로 분석하였으며 accelerating voltage ; 20.00kv. quantitative method ; ZAF, livetime ; 97.0 seconds등의 조건으로 측정하였다.

4. 시편의 열처리

시편의 열처리는 석영관 내에서 Ar분위기로 1시간 유지하였으며, 승온속도는 10℃/min으로 하였고, 냉각속도는 200~350℃의 저온에서 열처리한 시편은 1℃/min으로, 400℃이상의 고온에서 열처리한 시편은 2℃/min으로 서냉하였다.

5. 피막의 결정구조 해석

피막의 결정구조해석을 위하여 alumina ceramic 기판에 12~15㎛두께로 도금한 시편을 X선회절분석을 하였으며, X선 회절분석장치는 Rigaku D/max-1200 (Rigaku사) 를 사용했고, 분석조건으로 target은 Cu, 가속전압 40kV, 전류 20.0mA, scan speed 5.000, start angle 20.0, stop angle 90.0의 2θ구간을 분석하였다. 결과의 해석은

JCPDS(1997) card를 사용하였다.

6. 피막의 미세구조 해석

피막의 미세구조의 해석을 위하여 micro slide glass에 2~3㎛두께로 도금한 후 이 피막을 벗겨낸 박막을 Fishione사의 twin jet 연마기에서 전해연마하여 시편을 만들고 투과전자현미경(모델 JEM-2000 FXII. JEOL社製)으로 관찰하였다. 이때 사용한 전해연마액은 과염소산 10%, 글리셀린 10%, 메탄올 80%을 사용하였고 용액 온도는 0℃ 이하로 하였다.

7. 피막의 전기저항 측정

도금피막의 전기저항 측정은 Kyowa Riken사 저항측정기(모델 K-705RL-B.)로 측정하였으며, 피막의 성분 함량별로, 시편의 열처리 온도별로 각각 측정하였다. 또한 공기 중에서 상압하에 200℃로 열처리하여 열처리 시간에 따른 저항치 변화율을 측정하였다.

8. 정전류 용량 측정

정전류 용량을 측정하기 위하여 복합 임피던스 측정법을 사용하였으며 각 시편에 대하여 전압을 변화시키면서 합금피막의 전기저항요소를 impedance/grain · phase analyzer(4194A, Hewlett Packard Co.)로 측정하였다. 이때 impedance analyzer 로 측정된 값을 HPIB(Hewlett Packard Interface Bus : HP 448-1978, USA) interface에 의하여 computer에 전송하였다.

측정 시에 고려되는 인덕턴스의 영향을 줄이기 위하여 시편과 shied box에 고정시킨 BNC adapter 사이의 연결선을 wrapping wire (OK Industries Co.USA)를 사용하여 가능한 짧게 하였고, 측정시의 온도는 상온으로 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. Ni-Tl-P합금피막의 결정구조

Fig.1은 기본 도금욕에서 alumina 기판 상에 60분간 도금한 Ni-Tl-P합금피막의 열처리 온도에 따른 X-선 회절곡선이다. 합금피막의 성분 함량 변화에도 불구하고 모두 같은 패턴의 X선회절곡선이 나타났으며 열처리하지 않은 합금피막은 44°(2θ)부근에서 broad한 curve가 나타날 뿐 결정상이 아닌 비정질의 회절곡선 특성을 보인다. 200℃에서 1시간 열처리한 결과에서는 Ni(111) peak이 나타나기 시작하며 300℃로 열처리한 결과에서는 이 broad한 peak이 결정화의 진행으로 좀더 명확한 Ni(111) peak을 보였고, 350℃이상의 열처리에 의해 32.6° (2θ)에서 Tl(110)면, 46.8° (2θ)에서는 Tl(200)면의 peak과, 51.9° (2θ)에서 Ni(200)면의 peak이, 41.8° (2θ)에서 Ni_3P(231)면의 peak이 나타나기 시작하였고, 44.5° (2θ)에서 명확한 Ni(111)면을 결정할 수 있었다.

따라서 이 합금피막은 Ni과 Tl, Ni_3-P, Ni_5-P_2 의 다결정임을 알 수 있었다. 또한 X선 회절 곡선의 Ni(111) peak 반가폭으로부터 Scherrer[15]식을 이용하여 Ni-Tl-P고용체 결정의 입도를 각 열처리 온도별로 계산한 것이 Table 2와 같다.

Scherrer 식은

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B}$$ 로 주어지며

여기서 λ = 1.54 이고

B = $\frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2)$로부터 구하여

Rad 단위로 고쳤고

θ_B는 X선 회절곡선으로부터

$\frac{1}{2}(2\theta_2 + B)$를 구했다.

여기서 보면 도금된 상태에서는 1.18~3.01nm의 미세 결정들로서 구성되어 있는 거의 비정질이라 할 수 있고 열처리에 따라 점차 결정화되어 500℃의 열처리에 의해 28.3 ~42.0nm까지 그 결정의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 열처리에 의해 Ni의 fcc 결정의 (111)면이 [111] 방향으로 적층되며 확산이 일어나고, Tl은 α형 hcp 구조가 β형 bcc 구조로 상변태 되면서 Ni의 fcc 결정구조내에 치환 고용되기 때문이다.

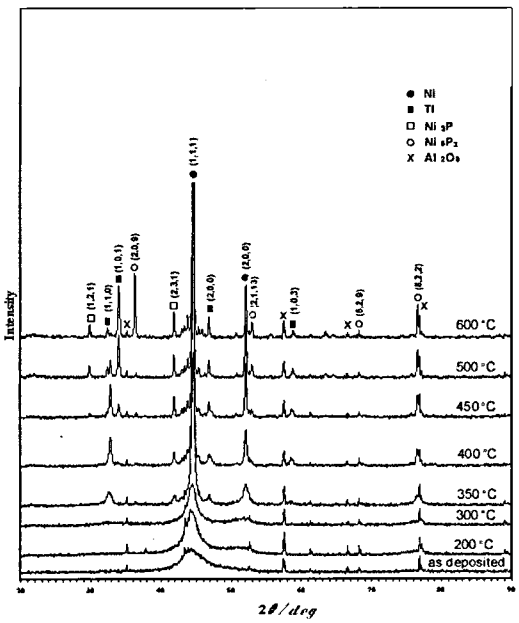


Fig. 1. X-Ray diffraction patterns of Ni87.1%-Tl7.5%-P5.4% alloy deposits with various heating temperatures for 1hr.(Cu kα)

2. 합금피막의 미세구조

Photo 1.의 (A)는 열처리 전 시료의 투과전자현미경(TEM) 관찰조직으로 전형적인 비정질 halo를 나타내고 있으나 halo주변에 Ni결정구조로 보이는 회절이 보인다. 이는 Ni에 함유된 P 및 Tl이 결정구조에 영향을 미쳐 미세결정화로 나타났을 것으로 보인다. 따라서 이 관찰 결과는 Fig. 1.의 열처리 전 시료의 XRD 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

(B)는 200℃로 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 알 수 있으며 200℃ 열처리 시료의 XRD결과에서 Ni peak이 관찰된 것과 일치하고 있다.

(C)는 300℃로 열처리한 후의 TEM 관찰조직으로 명시야상에서는 5-10nm의 grain size를 갖는 다결정화가 이루어졌음을 알 수 있으며 회절환도형에서도 다결정을 나타내는 다수의 회절이 관찰되었다. 이 다결정체는 Ni, Tl 및 Ni_5P_2구조를 갖는 회절환도형임을 알 수 있다.

(D)는 400℃로 열처리 후의 TEM 관찰조직으로 명시야상에서는 10-50nm의 grain size를 갖는 다결정화가 이루어져 있음을 알 수 있으며, 300℃로 열처리한 시료의 grain size보다 조대화 되어 있음을 알 수 있다. 회절환도형에서도 다결정을 나타내는 다수의 회절이 관찰되었으며, 이 다결정체는 Ni, Tl, Ni_3P 및 Ni_5P_2의 구조를 갖는 회절환도형임을 알 수 있었다.

3. 합금피막의 전기저항

Fig. 2.는 Ni-Tl-P 합금피막의 열처리 온도에 따른 비저항의 측정 결과이다. 열처리 전 도금된 상태 그대로의 비저항은 192.5~208.3 $\mu\Omega cm$로서 꽤 높은 저항치를 보였으나 열처리 온도가 올라감에 따라 비 저항치는 점차 낮아지다가 400℃의 열처리에서 급격히 낮아졌다. 그 원인은 도금된 상태에서의 피막은 비정질구조 이었으나 300℃ 이상에서부터 결정화가 이루어지기 시작하여 400℃에서는 Ni, Tl, Ni_3P, Ni_5P_2등의 결정체가 석출되어 결정 변태가 일어나기 때문이라고 생각된다.

Table 2. The variation, with heat treating temperature, of grain size of Ni-Tl-P solid solution crystallites as-deposited.

unit ; nm

Alloy	As-deposited	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
Ni93.5%-Tl3.2%-P3.3%	1.54	3.75	4.62	17.3	34.7	42.0
Ni91.4%-Tl5.6%-P3.0%	1.18	1.87	2.89	16.9	33.8	33.8
Ni87.1%-Tl7.5%-P5.4%	1.93	3.38	4.47	16.9	28.3	28.3
Ni77.6%-Tl20.7%-P1.7%	3.01	4.47	8.66	28.3	42.0	42.0

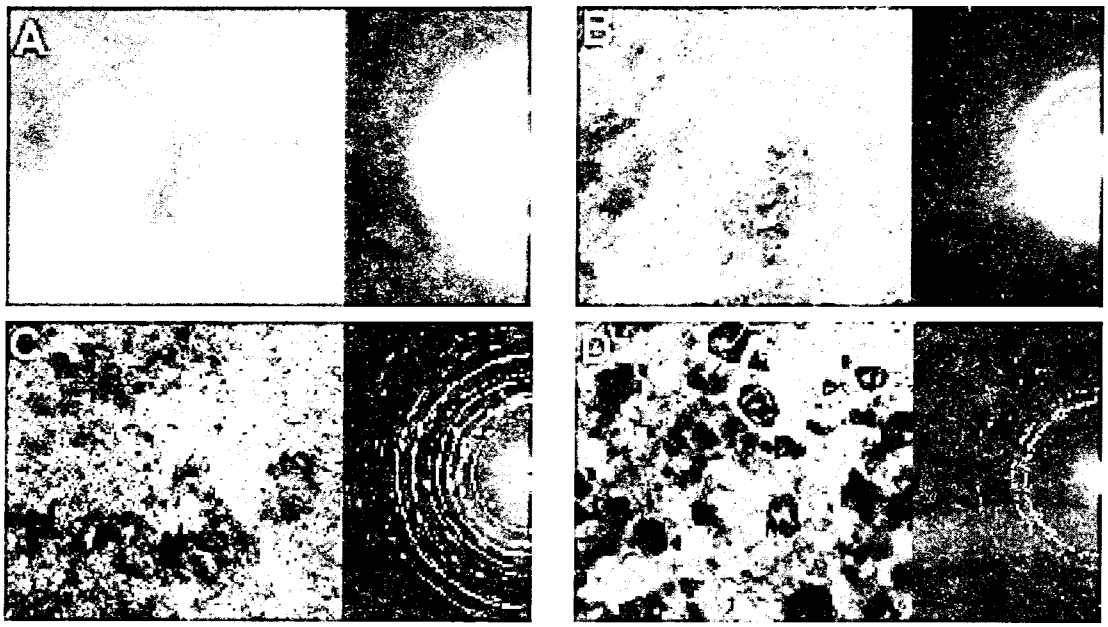


Photo. 1. TEM images and THEED patterns of electroless Ni84.5%-Tl5.4%-P10.1% alloy deposit with various heat treatment temperatures.

A) as deposited B) 200℃ C) 300℃ D) 400℃

Ni-W-P합금피막은 400℃에서, 그리고 Ni-Mo-P 합금피막은 500℃에서 오히려 비저항이

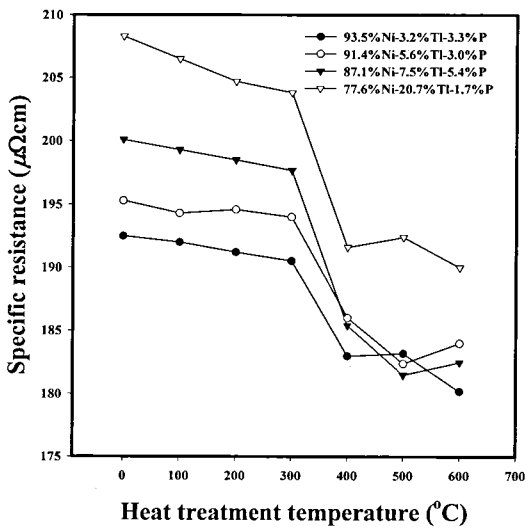


Fig. 2. Effect of heat treatment temperature on specific resistance of electroless Ni-Tl-P alloy deposits.

증가하는 경향을 보이고 Ni-Re-P 합금피막은 500℃에서 급격한 감소를 보이는 저항특성들을 갖고 있다고 보고되고 있다.[14] 본 연구에서 제조한 Ni-Tl-P합금피막의 경우는 Ni-P합금피막 또는 Ni-Re-P 합금피막과 유사하게 400℃의 열처리에 의하여 비저항치가 감소하는 전기적 특성을 보이고는 있으나 비저항치는 Ni-P합금피막 보다는 상당히 높기 때문에 저항체로서의 가치는 더 높다고 판단된다. 또 도금피막중의 탈륨함량에 따른 비저항치는 도금된 상태 그대로에서는 탈륨함량의 증가에 따라 비저항치도 증가함을 보였으나 400℃의 열처리에 의해서는 거의 비슷함을 보였다.

Fig. 3.은 열처리 시간과 저항치의 변화율과의 관계이다. 이때 저항치의 변화율은 200℃의 항온조 중에서 무부하 상태로 공기중 1시간 방치한 후의 저항치를 기준으로 하고 200℃에서 각각의 시간동안 열처리 후 측정한 저항치와의 비이다.

Ni-Tl-P 합금피막은 처음 200℃에서 1시간 열처리한 시편이나 12시간 열처리한 시편의 저항치에 변화가 별로 크지 않고 0.22% 이하로써 통상적

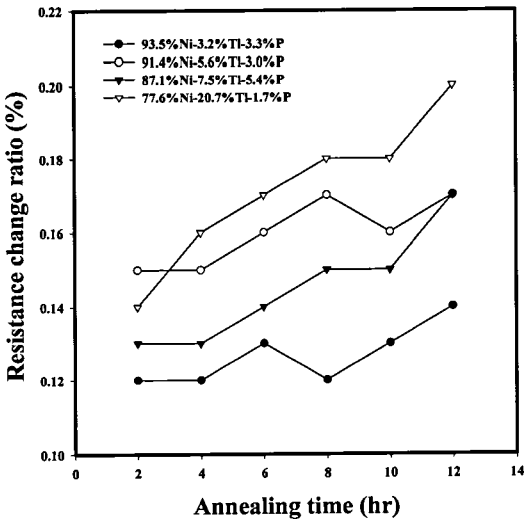


Fig. 3. Relation between resistance change ratio and annealing times at 200℃.

인 전자부품의 열적부하인 200℃이하의 열에 대한 안정성이 우수함을 보여주고 있다. 일반적으로 무전해도금에 의한 Ni-P의 피막은 약 10%정도의 P를 함유하고 있기 때문에 저항온도계수가 커서 저항기로서 사용할 때와 같이 발열을 수반하는 부품에는 치명적인 약점이 되었다.[9] 그러나 Ni-Tl-P합금피막은 이러한 결점을 해결하는 피막이라 생각된다.

한편 열처리 시간 증가에 따라 저항치가 낮아지면서 저항변화율이 약간씩 증가하는 경향을 보이는데 그 이유는 합금피막에서 grain이 저항체(R)이고 boundary layer가 condenser 역할을 하는데 이 저항체인 grain이 열처리에 의해 성장하기 때문에 저항이 떨어진 것으로 생각된다.

4. 피막의 정전류 특성

복합 임피던스 측정장치를 통하여 측정된 Ni-Tl-P 합금피막의 전기적 요소로서 전압을 1, 5, 10, 20, 40volt로 변화시키면서 시간에 따른 전류의 흐름을 측정한 결과를 Fig.5. 에 나타낸다.

여기서 보면 본 Ni-Tl-P피막의 독특한 전기적 특성으로서 전압을 여러 단계로 크게 변화시켜도 전류는 큰 변화 없이 안정적으로 흐름을 알 수 있다. 전압이 1V에서부터 무려 40배나 높은 40V로 주어도 전류는 겨우 0.4mA범위 내에서 변화가 있을 뿐이다. 여기에서는 나타내지 않았지만 80V, 120V, 200V까지 전압을 높여주어도 역시 마찬가지로 큰 변화 없이 안정적이었다. 특히 전압변화에 따른 전류의 흐름 패턴이 전압이 높을수록 흐르는 전류 값도 높게 나타나고 있어 Ohm의 법칙에 정확히 따르고 있음을 알 수 있었다.

이는 합금피막 결정립내의 저항(R)과 입계의 정전용량(C)이 이를 조절해 준 것으로 생각된다. 그 이유는 합금성분 중의 Tl에 있는 것 같다. Tl이 천이금속으로서 전류의 흐름에 따라 α형의 구조가 β형으로 바뀌면서 결정립계의 변화가 생겨 정전류(定電流)효과를 나타낸 것으로 생각된다.

Fig 6.은 Ni-Tl-P 합금피막의 Tl함량에 따른 전류의 흐름변화를 나타낸 것이다. 전압을 5 volt로 고정하였으나 Tl함량의 변화에 따라 전류의 흐름에 약간의 차이를 보이고는 있지만 그 패턴은 일정하며, Tl함량이 증가할수록 복합임피던스가 증가하여 0.1mA범위 안에서 낮은 전류 값을 보이고 있다. 이는 Tl 결정립의 비저항이 크기 때문에 Tl 함량이 증가한 합금피막일수록 저항이 커져서 흐르는 전류량은 낮아진 것으로 보이나 큰 차이를 보이지 않고 있다.

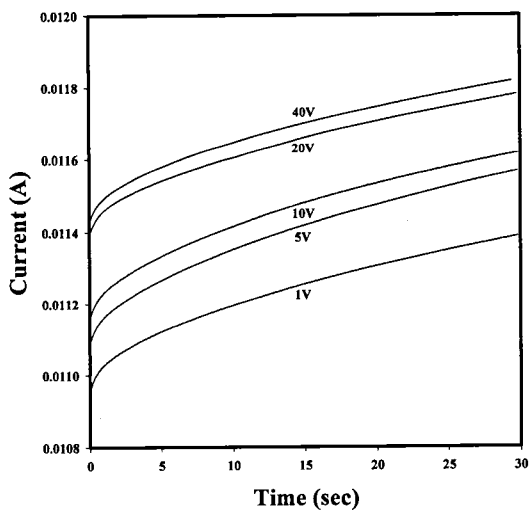
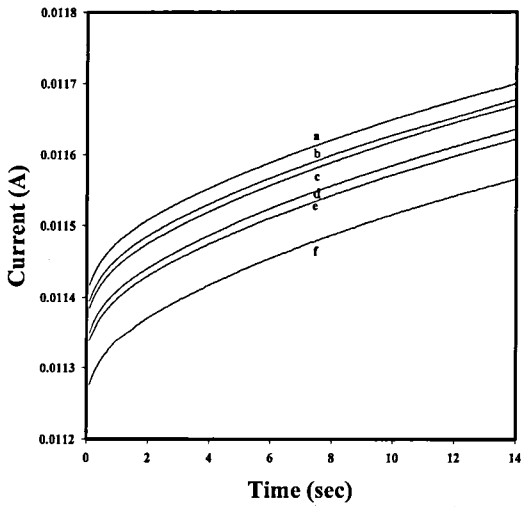


Fig. 5. Current flow vs. time with various voltages of electroless plated Ni87.1%-Tl7.5%-P5.4% alloy deposit.



a) Ni92.3%-Tl1.1%-P6.6%, b) Ni89.9%-Tl5.0%-P5.1%
c) Ni87.9%-Tl8.7%-P3.4%, d) Ni85.5%-Tl10.6%-P3.9%
e) Ni80.6%-Tl15.8%-P3.6%, f) Ni66.9%-Tl32.0%-P1.1%

Fig. 6. Current flow vs. time in various electroless Ni-Tl-P alloy deposits after heat treatment at 300℃ at 5V.

Fig.7.은 Ni-Tl-P합금피막에 대해 열처리 온도에 따른 전류흐름 결과이다. 전압은 5volt로 고정

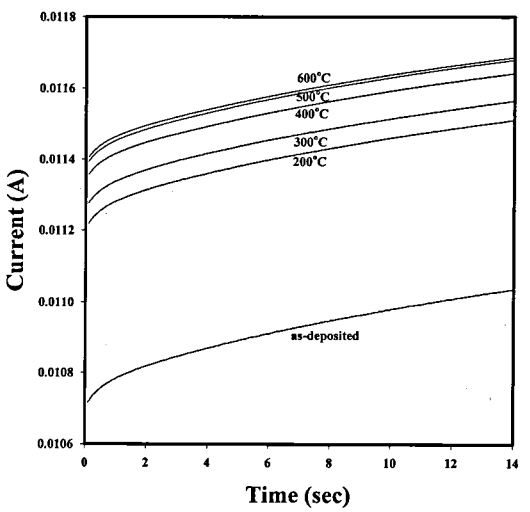


Fig. 7. Current flow vs. time in various heating treatment temperatures of electroless Ni85.5%-Tl10.6%-P3.9% alloy deposit at 5V.

하였으나 흐르는 전류는 열처리온도의 증가에 따라 높은 전류의 흐름을 보였다. 이는 Fig 1.의 XRD측정 결과에서 보여준 바와 같이 열처리전의 도금피막은 비정질의 피막이어서 전기 저항이 매우 크고 열처리 온도의 증가에 따라 결정화가 되어가서 Table 2.에서 보여준 바와 같이 결정립의 크기 또한 커짐으로서 전기저항은 상대적으로 낮아지게 되기 때문이다.

이상의 결과로 볼 때 Ni-Tl-P 합금피막은 전기적 특성에서 우수한 성질을 갖고 있으며 특히 열적 안정성이 뛰어나고 전압이 변하여도 일정한 전류를 흐르게 하는 정전류적 특성을 갖고 있으므로 전자부품의 定電流 素子(constant current device)에 활용할 수 있는 가치가 높다.

Ⅳ. 결 론

본 연구는 알루미나세라믹판을 소지재료로 하여 무전해도금에 의한 Ni-Tl-P합금피막을 제조하고 그 피막의 전기적특성에 관하여 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Ni-Tl-P합금피막의 결정구조는 도금상태 그대로는 비정질상 이었으나 200℃의 열처리에 의해 Ni(111)면을 중심으로 준안정상의 미세결정화가 되고, 350℃이상의 열처리에 의하여 Ni, Ni_3P, Ni_5P_2, Tl 등의 다결정체로 성장됨을 알 수 있었다. 도금피막의 결정립 크기는 열처리에 의해 성장하여 500℃에서 1시간의 열처리에서 28.3~42.0nm가 되었다.

2) 전기저항 특성으로 비저항은 192.5~208.3 $\mu\Omega cm$로서 비교적 높은 저항특성을 갖고 있으며, 통상적인 전자부품의 열적 환경인 200℃의 환경에서 저항치 변화율은 0.22% 이하로 매우 안정성이 우수하였다

3) Ni-Tl-P합금피막은 전압변화에 대한 정전류 효과가 뛰어나서 1volt부터 40volt까지 전압을 변화시켜도 흐르는 전류는 0.4%의 범위 내에서만 변화가 있어 대단히 큰 정류용량을 가지고 있

으며, 피막의 조성 변화 및 열처리 온도의 변화에도 같은 경향의 전류흐름을 보여 열적 부하나 조성의 변화에 관계없이 매우 안정된 정전류효과를 보이고 있어 수처리시설 자동제어용 전자부품의 정전류소자 소재로 활용 가능성이 매우 높다.

감사의 말씀

본 논문은 광주보건대학 및 동부종합건설(주)의 연구비 후원으로 이루어 졌습니다. 감사합니다.

참 고 문 헌

1. 조용균, 안균영, 박용수: Alumina substrate상의 무전해 도금층의 밀착력에 관한연구, 표면공학회지, 24, 187-195, 1991.
2. 石 橋 知 : 無電解めっきの 展望(Ⅰ), ウエムラ ジヤ-ナル, 1, 2-8, 1965.
3. 石 橋 知 : 無電解めっきの 展望(そのⅡ), ウエムラ ジヤ-ナル, 2, 2-9, 1965.
4. 오 이식, 황 용길 : 무전해 니켈-구리-인 도금의 속도와 열처리에 따른 경도 및 내식성 변화, 표면공학회지, 23, 208-217, 1990.
5. T.Osaka, N.Kasai : Magnetic Properties of Electroless Plating Cobalt Alloy Films Codeposited with Nickel and or Tungsten, J.Met.Fin.Soc.Jpn, 32, 309-315, 1981.
6. T.Osamu and M.Hitoshi : Electroless cobalt Alloy Plating for Magnetic Recording Media, J.Met. Fin. Jpn. 36, 63-68, 1985.
7. G.O.Mallory and T.R.Horhn : Preparation of Electroless Plated Ni-Mo-P Alloy Films for a Thin Film Resistor, Plat.Surf.Fin. Apr. 40-46, 1979.
8. A.H.Graham, M.J.Pike-Biegunshi and S.W. Updegraff : Evaluation of palladium substitutes for Gold, Plating and Sur., Finishing, 70, 52 - 58, 1983.
9. I.Nakayama, M.Fukawa, T.Homma and T.Osaka : A Study of Electroless NiCr Alloy Plating Baths, J. Fin.Soc.Jpn., 43, 835-838, 1992.
10. T.Hiura and H.Aoki : Resistance Characteristics of Ni-Cr-P Thin Films Deposited by Electroless Plating, J.E.Telecom.Soc., J61-C, 517-524, 1978.
11. J.R.DePew and D.E.Speliotis : Magnetic Properties of Chemically Deposited cobalt-Iron Films, *J.Plating*, Jun, 705-708, 1967.
12. A.Senda, Y.Takano and T.Nakagawa : Formation of Cadmium Films by Electroless Plating, J.Fin.Soc.Jpn., 43, 967-972, 1992.
13. J.Kawaguchi, M.Fukawa,K.Iahll and T.Osaka : Effects of heat treatment of electroless NiReP Alloy Films on Their Electrical Resistance Properties and Strucure, J.Fin.Soc.Jpn.,44, 418-424, 1993.
14. T.Osaka, M.Fukawa, and J.Kawaguchi : Preparation of Electroless-Plated NiReP Alloy Films for a Thin Film Resistor, Denki Kagaku, 60, 523-530, 1992.
15. 한봉희 : X線回折의 基礎, 제7판, 서울, 東明社, 1995, 233-234.