

下地触媒型無電解金めっき

Substrate-Catalyzed Electroless Gold Plating

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第五研究室 室長 工学博士 加藤 勝
MASARU KATO, Ph.D.

Group Manager Central Research Laboratory
Technology & Development Division Kanto Chemical Co.,INC

1. はじめに

金は全ての金属のなかで最も延展性に優れ、大気中、水中、高温中でも酸化されない化学的に極めて安定な金属である。また、銀、銅に次ぐ高い電気伝導率をもち、樹脂封止したときのストレスに耐えうるなど、他の金属にない優れた物理的・機械的性質を備えている。このような特性から、金は電子工業分野において配線材料、接点材料として着目され、金めっき技術が接続端子等の最終表面処理法として広く実用化されてきた。近年、移動体通信や携帯電子機器が急速に普及し、心臓部にあたる「半導体デバイスの微細化技術」が進むとともに、「高密度実装技術」の開発が盛んに行われ、接続信頼性確保のため金めっき技術が益々重要度を増してきている。特に、実装分野において、デバイス、パッケージの内・外部接続端子部のめっき処理は、配線の微細化、複雑化などにもない、従来の電気めっきでは対応困難なものが増え、精密な加工精度に対応できる無電解金めっきへの要求が高まっている。本稿では、電子工業分野で実用化されている無電解金めっきの特長や問題について概説し、新しい無電解めっき技術である下地触媒型無電解金めっきについて詳述する。

2. 金めっきの分類と反応機構

2.1 金めっきの分類^{1,2)}

金めっきは使用する金塩、反応機構、析出膜質等々、様々な観点から分類することができる。その分類系統図を図1に示す。金めっき浴はそれぞれ、膜質、液性、操作条件などを考慮し、使用目的に応じて適宜選択される。

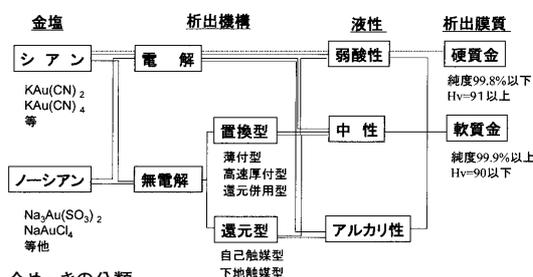


図1 金めっきの分類

使用金塩により液性(pH)、温度等の操作条件、安定性等の特性が決まってくる。そのため、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ 等のシアン化合物を用いたシアン系か、 $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ 等を金源とするノーシアン系かという区別は大きな意味を持つ。シアン系浴は酸性、中性、アルカリ性、電解、無電解、硬質金、軟質金全てに対応している。一方、ノーシアン系浴は、液性は中性、アルカリ性、析出機構は電解、無電解が報告されているが、析出可能な膜は軟質金のみである。

2.2 無電解金めっき

現在、電子工業分野で実用化されている無電解金めっき法は、析出反応メカニズムから置換型と自己触媒型の2種に分類される。2種の浴は要求される膜厚や物性によって使い分けられている。

●置換型無電解金めっき

置換めっきは、下地金属(通常Ni)と金イオンのイオン化傾向の差を利用した析出システムである。置換金めっき浴は後述する自己触媒浴に比較して浴組成は比較的単純であり、浴安定性に優れ、管理が容易、金析出コストが安い等の特長を有する。反面、下地金属(Ni)が金で被覆された時点で反応が停止するため、析出膜厚は薄くな

り(通常は最大 $0.2\mu\text{m}$ 程度)、かつ下地の溶解に起因するピンホールが多く存在する。さらに、溶出した下地金属イオン(通常ニッケルイオン)により浴が汚染される^{3,4)}等の問題点がある。一般的に置換金めっき膜はボンディングには不向きで、主に薄付け金としてはんだ接続のためのNi下地の保護膜や厚付け金めっきの前めっきとして使用される。最近では、置換型でありながら厚付けが可能な高速厚付け置換金めっき^{5,6)}や、置換及び還元が同時に起こるめっき浴^{7,8)}等が報告されている。しかし、これらの浴についての詳細な反応機構等は明らかにされていない。

●自己触媒型無電解金めっき

自己触媒型無電解金めっきは析出金属(金)上で酸化触媒活性を有する還元剤の反応を利用して金を析出させるシステムである。自己触媒型無電解金めっき浴としては1970年に沖中らにより報告されたテトラヒドロほう酸カリウム(KBH_4)もしくはDMAB:ジメチルアミンボラン($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)を還元剤とし、 $\text{KAu}(\text{CN})_2$ を金塩として用いたシアン系浴が最も有名である^{9,10)}。本系浴は優れた物性の析出物が得られるが、安定剤等を含まない組成であったためニッケルなどの汚染物質に非常に敏感であった。しかし、現在までにこの浴をベースに多くの改良がなされ、実用浴が提案され用いられている¹¹⁾。シアン系浴の根本的な問題として、シアン自体の基板素材を浸食する性質に加え、強アルカリ性、高温での操作性から、アルカリに弱いポリイミド基板やポジ型レジスト付ウエハー等には応用が困難という点がある。

1986年以降シアン系浴の問題点を解決する目的で、シアン化合物を全く用いないノーシアン系自己触媒型浴の開発が試みられ、日立製作所グループのチオ硫酸金塩の特許¹²⁾を皮切りに、多くの浴が報告されてきている¹³⁾。ノーシアン系浴のほとんどは亜硫酸またはチオ硫酸を錯化剤とした系であり、報告例として、亜硫酸単独浴^{14,15)}、チオ硫酸単独浴¹⁶⁾、更に亜硫酸—チオ硫酸を混合した系で還元剤としてチオ尿素^{17,18)}、アスコルビン酸¹⁹⁻²¹⁾などを用いた浴が報告されている。亜硫酸又はチオ硫酸系の浴は比較的安定性が高いことが特徴であり、いくつかの浴は商品化され、プリント配線板等のめっきに実用化されている^{13,22)}。亜硫酸、チオ硫酸系以外では、チオリンゴ酸、エタンチオールなどを錯化剤としたノーシアン浴が報告されているが、商品化、実用化されて

いるかは明らかではない。

自己触媒型無電解金めっきは、実用面では浴の安定性に問題がある。通常無電解金めっきプロセスでは、下地ニッケルに対して $0.1\mu\text{m}$ 以下の置換金めっきを施し密着性を確保してから、自己触媒型めっきにより金を厚付けするといった2段階プロセスを行う。このようなプロセスの煩雑さも自己触媒型無電解金めっき浴の問題点といえる。また、めっき浴が汚染物質に非常に敏感という報告もある²³⁾。しかし、このような問題点を抱えつつも、微細プロセスの表面処理技術として、従来の電解金めっきでは対応できない部品や実装分野に、自己触媒型無電解めっきが実用化されるようになってきている^{18,22)}。

3. 下地触媒型無電解金めっき

1991年、Iacovangeloらにより新規な無電解金めっきシステムとして下地触媒型無電解金めっきが紹介された²⁴⁾。下地触媒型めっきは還元剤を用いた化学還元型のめっきであるが、被めっき素地金属(Ni)が触媒活性を持ち、析出金属(Au)自体は触媒活性を持たない還元剤を用いるという特異なシステムである。このシステムからの析出膜は従来の置換金に比較すると緻密で著しく細孔が少ない。また、自己触媒型めっき浴のように、浴中にめっき金属が分解析出する事はなく、良好な浴安定性を有する。

逢坂らはこのシアン系下地触媒浴について、詳細な検討を行い、めっき反応及び良好な析出膜を得るためには、素地ニッケルの酸化膜除去、りん含量などの活性制御が極めて重要である事を見出した²⁵⁾。下地触媒めっきの析出膜は、薄膜でも著しく細孔が少ないことから、高信頼性接続のための金めっき方法として期待できる。下地触媒金めっきシステムは現在シアン系浴が報告されているのみである。シアン系下地触媒浴は従来のシアン系自己触媒型浴と同様、シアン自体の浸食性に加え、強アルカリ性、高温での操作が必要という実用上の問題点を有している。

下地触媒型めっきをノーシアン系で実現できれば、金薄膜化によるコストの低減、厚付け時の置換金めっきの省略など、実用プロセスとして様々な利点が期待できる。著者らは、ノーシアン系自己触媒型浴を基本として、下地触媒型無電解金めっきシステムの開発を試みた。その結果、亜硫酸—チオ硫酸混合塩を錯化剤とした系で、亜硫酸が還元剤となり下地触媒反応が進み、安定な無電解金めっき浴

として働くことを見出した^{26,27)}。さらに、この系にヒドロキシルアミンを還元剤として加えることで下地触媒と自己触媒の複合浴として働くことを見出した²⁸⁾。以下にIacovangeloらのシアン系浴とさらに著者らが開発したノーシアン系浴それぞれの下地触媒型無電解金めっき浴について詳述する。

3.1 シアン系下地触媒型無電解金めっき

●浴組成と析出機構

表1にIacovangeloらにより報告されたヒドラジンを還元剤としたシアン系下地触媒型無電解金めっき浴の基本浴組成及びめっき条件 (Bath A) を示す²⁴⁾。本浴の析出機構を模式的に図2に示す。本システムはヒドラジンの酸化反応に対する触媒活性がニッケルと金では異なることを利用している。a) ニッケル表面でヒドラジンが酸化し(還元剤として機能する)、金の核発生と核成長が進行する、b) 金上でヒドラジンは酸化しない(金上で還元剤として働かない) = ニッケル表面が完全に金で覆われた時点で金析出が停止する、というものである。

Iacovangeloらは、ヒドラジン濃度と金析出量およびニッケル溶解量の関係を調べている。ヒドラジン無添加の場合は、金の実析出膜厚と浴中のニッケル溶解量から計算される析出膜厚は比較的近い値となり、金はニッケルと置換析出している。ヒドラジン添加条件では、KCN濃度により差はあるものの、溶解したニッケル量から算出した金析出膜厚(置換反応による)は、実際に測

表1 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴の浴組成

Bath A	
K ₂ CO ₃	0.75 mol/l
KOH	0.87 mol/l
KCN	0.01 mol/l
KAu(CN) ₂	0.017 mol/l
N ₂ H ₄ ·H ₂ O	0.50 mol/l
pH	≒ 13
Temp.	80°C

C.D. Iacovangelo *et al.*, 1991²⁴⁾

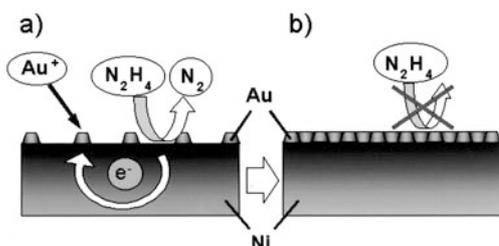


図2 下地触媒型無電解金めっき(A浴)の反応モデル
a) ニッケル表面でのみN₂H₄が還元剤となり金の核発生と核成長が進行
b) ニッケル表面が完全に金で覆われた時点で金析出が停止

定した金膜厚よりも少ない。すなわち置換だけで金析出が起こっているのではなく、金析出が下地触媒反応によっても進行していることが示唆されている。

●下地膜組成、前処理の影響

Iacovangeloらは、下地ニッケルとして、CVDによるNi膜や無電解NiB膜を用いている。しかし、工業的により広く用いられている無電解NiP膜での検討は行っていない。逢坂らは高りんタイプの無電解NiP (P:15.4wt.%)膜を下地として無電解NiB膜との比較を行い、以下に示す知見を得ている。NiB (B:5.4wt.%) 素地上においては特別な前処理を行わず通常の水洗のみで均一で密着性のよい金めっき膜を得ることができたが、高りんタイプのNiPでは不均一で密着性の悪い金めっき膜となった。更に、析出膜の違いの原因を調べるために、金の初期析出状態を電顕(SEM)にて観察した(図3)。図3よりNiB下地では金の核発生が緻密なために、連続膜を作りやすいと考えられるが、NiP下地では、初期のAu核の発生密度がまばらであり、結晶成長が優先され、連続膜になりにくいことが確認できる。このような初期のAu核発生密度の違いはヒドラジンの酸化反応に対する下地の触

表2 金析出外観に及ぼす素地NiP膜のP含量及び前処理の影響

P Content [wt.%]	金表面状態		
	前処理無	HCl ¹⁾	FS ²⁾
15.4(high)	×	×	×
10.5(middle)	×	×	×
4.7(low)	×	×	○

(T.Osaka *et al.*, 2000²⁵⁾)

○: 密着性、均一性良
×: 密着性、均一性不良
* 1 10vol.%, 30秒
* 2 0.1M NH₄F + 0.1M NH₂SO₃Na, 15秒, 70°C

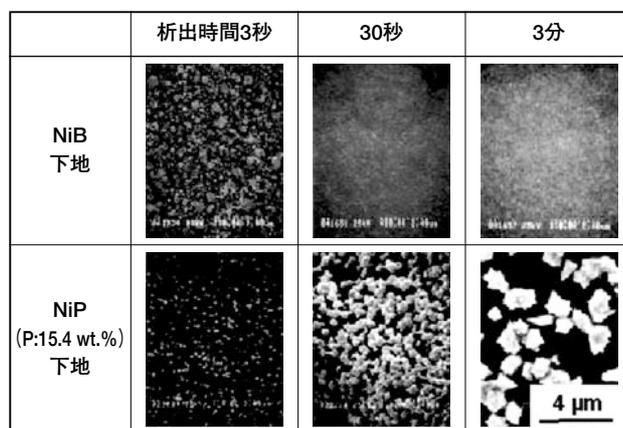


図3 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴(Bath A)からの金析出初期形態(SEM写真)

媒活性度の差によるものであり、NiBとNiP下地膜の表面状態の差がこの違いを与えているとしている。

また、逢坂らはNiP膜中のりん含有量や前処理法を適切に選択することにより、均一な金膜を成膜することができるかどうかを検討した。りん含量の異なる3種(15.4,10.5,4.7wt.%)のNiPめっき膜を用い、前処理なし(水洗のみ)、ふっ化アンモニウムとスルファミン酸ナトリウムの混合液処理(FS処理)、10%塩酸処理の3種の前処理を施し、金めっきを行った。

その結果、表2に示すように、低りんタイプNiP膜にFS処理を行った場合のみ均一で密着性の良い析出膜が得られ、そのほかの条件ではいずれも良好な析出は得られなかった²⁵⁾。更に低りんNiP(P:4.7wt.%)素地を用い、前処理なしとFS処理を行った時の金析出膜についてオージェ電子分光分析(AES)による組成分析を行った。図4にその結果を示す。

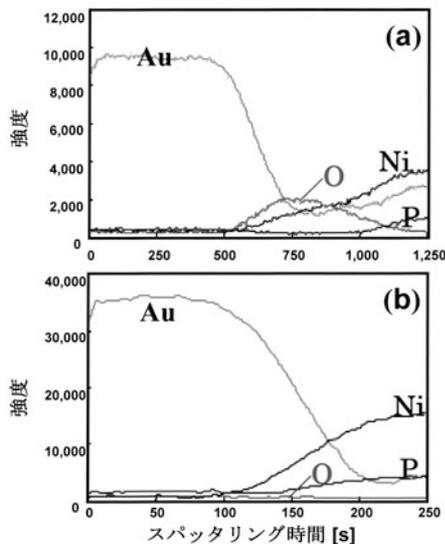


図4 NiP(P:4.7wt.%)下地上金析出膜のAES深さ方向分析(Bath A)²⁵⁾
a) 前処理無 b) FS処理

前処理なしの膜(a)では金とニッケルとの間にニッケルの自然酸化に由来すると考えられる酸化膜の存在が認められる。一方、FS処理の膜(b)では酸素がほとんど認められない。このことからFS処理によりニッケルの自然酸化膜が除去され、その結果NiP下地上に密着性のよい均一な金皮膜が得られていることが明らかである。さらに、下地NiP表面の自然酸化膜は、NiPめっき後の水洗過程において形成することが確認された。NiPめっき後の洗浄溶液として溶存酸素の少ない窒素脱気水やヒドランなどの還元剤溶液を用いると、FS処理などの特別な前

処理を施さなくとも、密着性の良い均一な金めっき皮膜を得ることができることを報告している。

●めっき膜厚の制御と有孔度

IacovangeloらはNiB素地を用いて、錯化剤であるKCN濃度を変化させると、金の析出膜厚を制御できることを報告している²⁴⁾。逢坂らは低りんタイプのNiP(P:4.7wt.%)素地を用い、KCN濃度と析出膜厚の関係を調べた。その結果を図5に示す。NiP(P:4.7wt.%)素地でもKCN濃度によって金の析出膜厚の制御が可能であることを見出した。KCN濃度が高くなるに従い、最大析出膜厚が増大した。また、30分及び60分のめっき析出膜について、定電流電解法²⁹⁾により評価した有孔度測定結果を図5に示した。図中暗色又は黒色に見える部分は、電解により孔を通して金表面に溶出してきたニッケルがジメチルグリオキシムにより赤く呈色した部分であり、金膜上に孔が存在している部分である。析出膜の有孔度は置換金と比較して著しく低いこと、また、厚膜となる高シアン濃度の方が有孔度が高いことが分かった。

KCN濃度による金めっき膜厚の制御機構および有孔度の違いを調べるため、金析出状態の電顕(SEM)観察を行った結果を図6に示す。KCN濃度が高い方がNiP

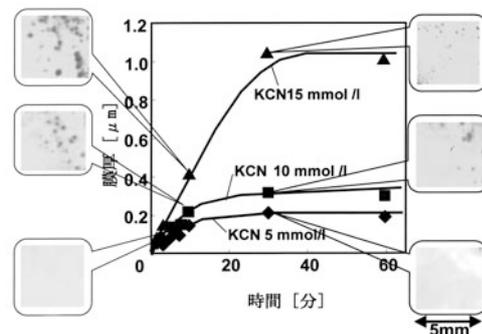


図5 金析出膜厚及び膜有孔度に及ぼすシアン濃度の影響(Bath A)²⁵⁾
(有孔度は定電流電解法²⁷⁾により評価)

	析出時間5秒	10秒	60秒
KCN 0.005 mol / l			
KCN 0.015 mol / l			

図6 シアン系下地触媒型無電解金めっき浴(Bath A)からの金析出初期形態に及ぼすシアン濃度の影響(SEM写真)²⁵⁾

(P:4.7wt.%) 下地上での初期のAu核発生密度がまばらであり、核発生よりも結晶成長が優先されることが分かる。そのために、KCN濃度が高い場合はめっき膜に孔が多く存在するようになる。この孔の存在により下地NiPが金で完全に覆われないために、**図5**に示すように、KCN濃度が15mmol/Lの場合には下地触媒反応による金析出が30分程度まで進行する。一方、低KCN濃度(5mmol/L)の場合は、早期に微細結晶によって下地が覆われてしまうので、約10分以降は膜厚の成長は認められない。さらにKCN濃度が高いときにめっき膜の有孔度が高く、KCN濃度が低いときには有孔度が低くなる原因も、このような結晶成長過程の相違によるものであると考えられる。

3.2 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき

●浴組成と析出機構

著者らが開発したノーシアン系下地触媒型無電解金めっき浴の組成及び操作条件を表3(Bath B)に示す²⁶⁾。自己触媒型金めっき浴として用いられているチオ硫酸-亜硫酸塩混合溶液を基本浴として、ニッケル上でのみ還元剤として作用する化合物の探索を行った。その結果、特に還元剤を添加しない基本浴で、ニッケル上で金の析出が認められた。この現象はKruklikら^{30, 31)}により報告されているが、本系は自己触媒型浴として作用すると述べている。著者らは、この系について詳細な検討を行った結果、ニッケル上で金析出が起こるが、金上では全く金の析出は認められなかった。そこで、浴中の溶解ニッケル量から置換反応による金析出量を計算した結果(**図7**)、置換浴ではほぼ計算値と実測値が等しいのに対して、基本浴(Bath B)では、ニッケル溶解量から計算した値よりも多量の金の析出が確認された。従って、この浴では下地触媒型無電解金めっき反応が主として進行し、一部下地ニッケルの置換反応も進行していることが分かる。さらに、本浴からのニッケル上への金の析出には亜硫酸の存在が不可欠である。そのことは局部反応の分極曲線を測定することから明らかとなった。S₂O₃²⁻単独、SO₃²⁻単独では金析出が生じるための電位の交差がなく、S₂O₃²⁻とSO₃²⁻混合の場合のみ金イオンの還元反応と酸化反応の電位が交差し、無電解めっき混成電位が成立し、金析出が可能であった。従って、亜硫酸が還元剤として機能し、チオ硫酸は金と錯体をつくり、金析出電位を混成電位まで移動する役割を果たしていることが明らかとなっている。

表3 ノーシアン下地触媒型無電解金めっき浴の浴組成及び浴条件²⁶⁾

Bath B	
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	0.01 mol/l
Na ₂ SO ₃	0.32 mol/l
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0.08 mol/l
Na ₂ HPO ₄	0.32 mol/l
pH	9 (NaOH)
Temp.	60°C

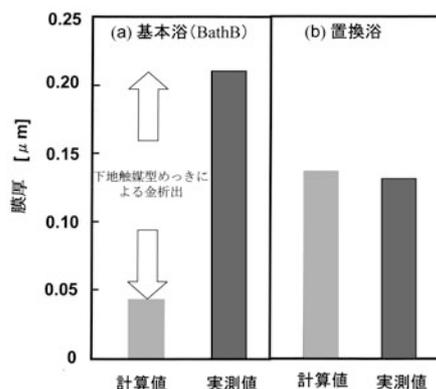


図7 基本浴(Bath B)及び置換型金めっき浴の金析出膜厚実測値および溶解ニッケルイオンから算出した金膜厚計算値の比較

●下地膜組成、前処理の影響

シアン系下地触媒型無電解金めっきでは、下地ニッケル膜組成および前処理条件が金めっき皮膜の膜特性に大きく影響する。そこで基本浴(Bath B)の特性を調べるため、下地の組成と前処理を同時に変化させて検討を行った。

下地として無電解NiB(B:5.4wt.%)膜、高りん(P:15.4wt.%)および低りん(P:4.7wt.%)タイプNiP膜の3種類を用い、前処理としてFS処理、塩酸処理及び亜硫酸ナトリウム溶液処理を施し、金めっきを行った。その結果、シアン系の場合と同様、高りんタイプNiPでは前処理法のいかに関わらず不均一な析出膜となった。低りんタイプNiPではいずれの前処理でも均一で密着性のよい良好な金めっき皮膜が得られた。

一方、シアン系の場合とは異なり、NiB上での析出膜の均一性は低りんタイプNiP上に比べて著しく悪い結果となった。しかし、浴中のチオ硫酸濃度を低下させた場合や、シアンイオンを含む溶液で前処理することで、析出性が改善される傾向も認められた。無電解NiB素地上で均一な析出膜が得られない点に関して結論は出ていないが、チオ硫酸がNiB表面に何らかの作用をしてSに由来する吸着層を形成(これはシアンイオンにより除去可能)され、金の析出を妨げているのではないかと考えている。

●NiP上の金めっき膜厚の制御と有孔度

基本浴 (Bath B) のチオ硫酸濃度を变化させた場合のめっき析出挙動を図8に示す。シアン系下地触媒型浴において、錯化剤KCNの濃度により最大析出膜厚を制御できることを図6に示したが、同様にチオ硫酸の濃度によって金めっき膜厚の制御が可能であった。さらに、膜の有孔度を調べた結果、シアン系と同様にチオ硫酸濃度が高く、めっき膜厚が厚いものほど有孔度が高いという結果が得られた。

これらの結果は図9に示す初期の金析出状態により説明ができ、チオ硫酸濃度の高いものほど下地NiP上での初期のAu核発生密度がまばらであり、核発生よりも結晶成長が優先されるために、析出膜に多くの孔が残存すると考えられる。

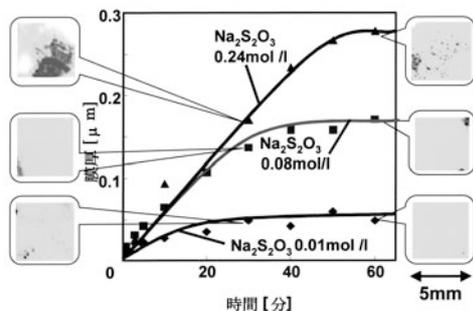


図8 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき (Bath B) からの金析出膜厚及び有孔度に及ぼすチオ硫酸濃度の影響

	析出時間5秒	30秒	3分
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.01 mol/l			
Na ₂ S ₂ O ₃ 0.24 mol/l			

図9 ノーシアン系下地触媒型無電解金めっき浴 (Bath B) からの金析出初期形態に及ぼすチオ硫酸濃度の影響 (SEM写真)

3.3 ヒドロキシルアミンを用いたノーシアン系下地触媒及び自己触媒混合型金めっき

●浴のpHと析出機構

前節でチオ硫酸-亜硫酸混合塩浴では亜硫酸が還元剤となり、下地触媒型無電解金めっきが進むことを示した。この基本浴に自己触媒性も付加することができれば、実用上の利点大きい。種々の還元剤について添加効果を検討した結果、ヒドロキシルアミンが金析出に有効であることを見出した。基本浴 (Bath B) に0.1mol NH₂OH·

HClを添加した浴をヒドロキシルアミン浴 (Bath C) とした。ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) では、NiP素地上で均一な析出が可能ばかりでなく、基本浴 (Bath B) では前処理のいかんにかかわらず析出が困難であったNiB素地上でも、均一な金析出が可能であった。

浴のpHを7とした条件では、図10(a)に示すように、金上ではほとんど金析出は認められず、NiB上でのみ初期10分に金析出が起こり、その後析出は停止した。このことより浴pH7ではヒドロキシルアミンは金及びニッケル下地上で還元剤として機能せず、下地ニッケルと金の置換反応と亜硫酸を還元剤とした下地触媒反応のみが進むことが確認された。

一方、浴のpH9では図10(b)に示すように、金上でも時間経過にともない直線的に膜厚が増加し、ヒドロキシルアミンを還元剤とした自己触媒反応が進むことが明らかとなった。一方、NiB上では最初の金析出速度が速くなっており、そののち金上での析出速度に一致する。このことはめっき初期NiB下地が露出している時はNiB上の下地触媒反応と析出した金上での自己触媒反応が合わせて起こり、下地NiBが全て金に覆われると、金上での自己触媒反応のみが進むことを示している。

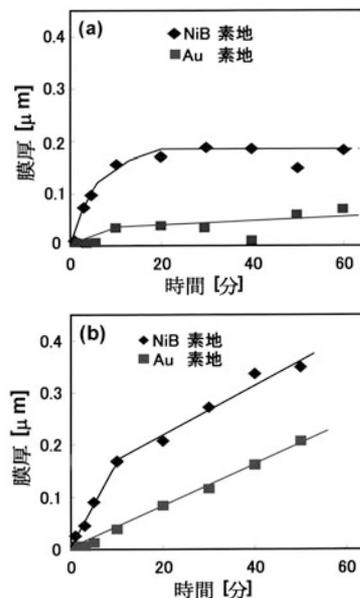


図10 ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) からの金析出膜厚の時間変化 (a) pH7, (b) pH9

●浴のpHと有孔度

ヒドロキシルアミン浴 (Bath C) はpHにより析出機構が異なるため、析出膜特性も大きく異なる。浴のpH条件を7及び9としたときの析出断面を調べた結果を図11に示す。pH7では、図11(a)に示すように金/ニッケル界面

にニッケルと金の置換反応が起こった時のニッケル溶解によると考えられる溝が多数認められる。一方、pH9 (図11(b))では置換反応がほとんど起こらないことから、金/ニッケル界面ではこのような溝は認められず、ニッケル(NiB)上に下地触媒反応により金が析出していることが確認できる。また、有孔度については置換反応の比率が高いpH7からの析出膜は多数の細孔が存在するが、pH9では自己触媒反応による膜成長がともに起こるため細孔がほとんどない良好な析出膜が得られている。但し、ヒドロキシルアミン浴(Bath C)、pH9条件では有孔度は低下しているが、同時に密着性の低下も認められる。これは置換反応がほとんど起こらない事に起因している可能性も考えられる。従って、有孔度及び密着性ともに良好な金めっき皮膜を得るためには、置換反応、下地触媒反応、自己触媒反応が適当な比率を持つて起こる浴組成と操作条件を設定することが必要である。

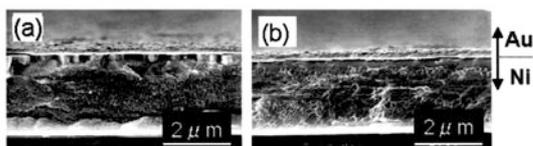


図11 ヒドロキシルアミン浴(Bath C)からNiB素地上の金析出物の断面SEM写真 (a)pH7, (b)pH9

4. まとめ

今回新しいめっき法として紹介した下地触媒型無電解金めっきは、自己触媒型と同じ化学還元型めっきであるが金属の触媒活性の差を利用した特異的なめっき方法である。その特長を生かし実用面では、従来の置換型および自己触媒型プロセスの問題点を解決できるシステムとして期待できる。シアン系、ノーシアン系いずれの場合も、錯化剤濃度により最高到達膜厚の制御が可能で、薄膜でも有孔度の低い析出物が得られる。また、ノーシアン系では、第二還元剤の併用により下地触媒及び自己触媒混合型のめっきも可能であり、厚付けも可能である。今後の実用化のためには、浴組成の最適化、下地Niと前処理条件の設定、はんだ接続性やボンディング性能など実用物性の評価等の検討が必要である。

電子部品の高密度化、微細化が進み、素材への適応性からノーシアン系自己触媒型無電解金めっきが実用技術として定着してきている。さらなるファインパターン化、環境問題への対応等から、ますますノーシアン浴への要

求は増加するものと考えられ、早期の下地触媒型浴の実用化が期待される。さらに亜硫酸-チオ硫酸系に代わる新しい安定な金錯体の開発なども期待される。

参考文献

- 1) 貴金属の科学 応用編, 田中清一郎監修 田中貴金属工業(株)発行, pp225-247 (1985)
- 2) 最新表面処理技術便覧, 産業技術サービスセンター編 pp337-341 (1989)
- 3) 西山浩二, 渡辺秀人, 表面技術, **48**,393 (1997)
- 4) 村瀬利弘, 表面技術, **40**,800 (1989)
- 5) 中沢昌夫, 若林新一, 特開平5-287541 (1993)
- 6) 大塚邦顕, 鳥養栄一, 川岸重光, 奥野和義, 特開平5-295558 (1993)
- 7) 磯野雅司, 長谷川清, 高橋昭男, 特開平9-143749 (1997)
- 8) 杉山初次, 木名瀬隆, 特開平4-371583 (1992)
- 9) Y.Okinaka, *Plating*, **57**, 914 (1970)
- 10) Y.Okinaka, C.Wolowodiuk, *Plating*, **58** 1080 (1971)
- 11) M.Schlesinger and M.Paunovic,; *Modern Electroplating*, Fourth Edition,705 (John Wiley & Sons, Inc., 2000)
- 12) 牛尾二郎, 宮沢 修, 横野 中, 宮沢 明, 特開昭62-86171 (1987)
- 13) 井上隆史, 表面技術, **52**,410 (2001)
- 14) 進藤義朗, 本間英夫, 第84回表面技術講演大会要旨集,163 (1991)
- 15) Y.Sato, T.Osawa, K.Kaieda, and K.Kobayakawa, *Plating Surf.Finishi*, **81** (9),74 (1994)
- 16) A.Sullivan, and P.A.Kohl, *J.Electrochemical Soc.*, **142**, 2250 (1995)
- 17) T.Inoue, S.Ando, H.Okudaira, J.Ushio, A.Tomizawa, H.Takehara, T.Shimazaki, H.Yamamoto, and H.Yokono, *Proc.45th IEEE electronic Components Technology Conf.*,1059 (1995)
- 18) 井上隆史, 安藤節夫, 牛尾二郎, 奥平弘明, 竹原裕子, 太田敏彦, 山本 弘, 横野 中, 表面技術, **49**,1298(1998)
- 19) 加藤 勝, 新倉恵子, 星野重孝, 大野 涼, 表面技術, **42**, 729 (1991)
- 20) M.Kato, Y.Yazawa and Y.Okinaka, *Proceedings of the AESF Technical Conference, 'SUR/FIN'95*, 805 (1995)
- 21) H.Honma, A.Hasegawa, S.Hotta, and K.Hagiwara, *Plating Surf. Finish.*, **82** (4), 89 (1995)
- 22) N.Hattori, K.Iwamatsu, K.Naito, K.Okuno, Y.Yazawa, K.Kuroiwa, M.Kato, *Proceedings of the 2001 ICEP*, 166 (2001)
- 23) Y.Okinaka, R.Sard, C.Wolowodiuk, W.H.Craft, T.F.Retajczyk, *J.Electrochem.Soc.*, **121**,56 (1974)
- 24) C.D.Iacovangelo and K.P.Zarnoch, *J.Electrochem. Soc.*, **138**, 983 (1991)
- 25) T.Osaka, T.Misato, J.Sato, H.Akiya, T.Homma, M.Kato, Y.Okinaka and O.Yoshioka, *J.Electrochem. Soc.*, **147**, 1059 (2000)
- 26) M.Kato, J.Sato, H.Otani, T.Homma, Y.Okinaka, T.Osaka, and O.Yoshioka, *J.Electrochem.Soc.* **149** (3) C164 (2002)
- 27) J.Sato, M.Kato, H.Otani, T.Homma, Y.Okinaka, T.Osaka, and O.Yoshioka, *J.Electrochem.Soc.* **149** (3), C168 (2002)
- 28) 佐藤 潤, 加藤 勝, 吉澤賢一, 本間敬之, 沖中 裕, 吉岡 修, 逢坂哲彌, 第101回表面技術講演大会要旨集246 (2000)
- 29) F.V.Bedetti and R.V.Chiarenzelli, *Plating*, **53**,305 (1966)
- 30) G.A.Krulik and N.V.Mandich, US Pat. 5,232,492 (1992).
- 31) G.A.Krulik, N.V.Mandich, and R.Singh, US Pat.5,318, 621 (1994).