無電解銅めっきの現状と将来

清水 悟*

*荏原ユーザライト(株) 中央研究所(〒251-0876 神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6)

The Present and Future Trends in Electroless Copper Plating

Satoru SHIMIZU*

*Central Res. Lab., Ebara Udylyte Co., Ltd.(1-1-6, Zengyozaka, Fujisawa-shi, Kanagawa 251-0876)

Keywords : Electroless Copper Plating

1. はじめに

無電解銅めっきは、プリント配線板とプラスチックめっきへの応用から工業的に広まり、さまざまな研究がなされてきた。しかし、構成成分が多く作用機構が複雑なため、未だ未知な部分も多く、メカニズムについて完全に解明されていない。本解説では、無電解銅めっきの基本的な反応機構や用途、今後の応用例について紹介する。

2. 無電解銅めっきの歴史

無電解銅めっきの起源は1940年代後半に、銅塩とロッシェル塩と水酸化ナトリウムからなるフェーリング液にホルムアルデヒドを添加し銅を還元する液が H. Narcus¹⁾ や S. Wein²⁾ により報告されているのが最初とされている。1950年代にプリント配線板のスルーホール導通処理として応用され盛んな研究成果が発表された^{3),4)}。R. M. Lukes⁵⁾ は EDTA 浴でのホルムアルデヒドの酸化反応機構について、W. Goldie⁶⁾ はロッシェル塩浴の各成分がめっき速度に与える影響について、小西⁷⁾ はロッシェル塩浴での反応機構と安定剤の効果について報告している。また、この頃には装飾・機能用途として自動車や電気製品向けのプラスチック上のめっきとして応用され、無電解銅めっきはより工業的に重要な技術として確立された。

電気化学的な研究としては、1965年に斎藤^{8),9)}が無電解銅めっきの各成分が局部アノード反応と局部カソード反応に与える影響について研究し、混成電位論を確立したのが始まりである。広幡¹⁰⁾は安定剤の外部分極曲線への影響を、大野^{11),12)}は分極抵抗法によるめっき速度の推定法について報告するなど、電気化学的手法は無電解銅めっきの反応機構の解明に有効に用いられている^{13)~16)}。

1970年代からは、厚付け無電解銅めっきの皮膜物性改善のためにさまざまな報告がされている。広幡¹⁷⁾は EDTA 浴での添加剤が皮膜延性と結晶性に与える影響について調査し、第一銅イオンの錯化剤として働く化合物が延性を向上さ

せることを報告した。斎藤¹⁸⁾は第一銅イオンの定量法の確立により、ロッシェル塩浴では第一銅イオンの生成が多いが、EDTA やクワドロール[†]浴では第一銅イオンが生成しないことを確認し、これらの浴の添加剤が皮膜表面形状や延性に与える影響について報告している。松岡^{19),20)}は EDTA 浴とクワドロール浴における安定剤が延性や結晶粒径に与える影響や溶存酸素の挙動について調査した。水本^{21),22)}はグリシンを添加した EDTA 浴の皮膜の機械的物性や熱処理の影響について報告した。また最近の報告では J. Li²³⁾ による EDTA/TEA 錯体浴による無電解銅めっきの高速化の研究などがあるが、最近はめっき液の基礎的な研究例は少なくなっている。

3. 無電解銅めっき浴の成分

3.1 ホルムアルデヒド浴

無電解銅めっき浴の成分は銅塩、還元剤、錯化剤、pH 調整剤、添加剤から構成される。表 1 に代表的な無電解銅めっきの組成を示す^{9),26)}。

銅塩には主に硫酸銅や塩化銅が用いられる。銅の標準電極電位は+0.334V と高いため、ホルムアルデヒドのような還元力は弱い酸化速度が速いものが還元剤として適している²⁴⁾。そのため工業的に使用される浴はほとんどがホルムアルデヒドを使用している。ホルムアルデヒドの酸化反応はアルカリ溶液でしか起こらず、pH 12 以上の高アルカリ域で酸化速度が高くなる²⁵⁾。

pH 調整剤には水酸化ナトリウムが使用され、またアルカリ溶液中で銅を溶解させるためにロッシェル塩、EDTA、クワドロールなどの錯化剤が使用される。厚付け用途には 50~70°C の高温で高速な無電解銅めっきが必要であり、高温で安定性が良い EDTA やクワドロールが適している。

添加剤としては、めっき液の液分解を防止するための安定

[†] N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン

表 1 無電解銅めっき浴の組成例

	ロッシェル塩浴(薄付け)	EDTA 浴(厚付け)
銅 塩	CuSO ₄ 0.04 M	CuSO ₄ 0.03 M
錯化剤	ロッシェル塩 0.1 M	EDTA 0.08 M
還元剤	HCHO 0.4 M	HCHO 0.33 M
pH 調整剤	NaOH pH 12.5	NaOH pH 12.5
添加剤	硫黄化合物 0.2 mg/L	2,2'-ビピリジル 10 mg/L PEG-1000 250 mg/L
浴 温	25°C	50°C
めっき速度	0.3μm/15 分	2~3μm/h

剤，速度を促進する促進剤，皮膜の機械的物性を改善する皮膜改良剤，めっき液の表面張力を下げる界面活性剤などがあり，これら添加剤の役割は非常に大きく無電解銅めっき液の性能は添加剤によって決定されるといえる。安定剤の働きには，第1銅イオンとの錯形成，金属銅表面への吸着，ホルムアルデヒド酸化を抑制する作用などがあり，これにより金属銅粒子の析出と浴の自己分解が防止される。安定剤としては無機シアン，2,2'-ビピリジルなどの窒素化合物やチオ尿素・チオシアン酸などの硫黄化合物，水銀，五酸化バナジウムなどの無機化合物が単独あるいは複合して用いられる²⁷⁾。促進剤には，アンモニウム塩やモリブデン酸塩，タングステン酸塩，さらに F. J. Nuzzi²⁸⁾ によるとピリジン，シトシン・グアニジン塩酸塩などに促進効果があると報告されている。皮膜改良剤・界面活性剤として，本間ら²⁶⁾ はビピリジルを安定剤とする EDTA 浴にポリエチレングリコールを添加することで皮膜中の水素含有量が減少し延性が向上することを確認している。

3. 2 ホルムアルデヒドフリー浴

現在，工業用に使用される無電解銅めっきはほとんどがホルムアルデヒドを還元剤として使用しているが，ホルムアルデヒドは臭気が強く人体への悪影響があるなど環境面で問題がある。ホルムアルデヒドフリー化は以前から望まれているが，これに代わり得る還元剤がないためやむなく使用しているのが実情である。ホルムアルデヒド以外の還元剤としては，グリオキシル酸，次亜リン酸塩，DMAB，水素化ホウ素ナトリウム，ヒドラジンなどが報告されているが，実用化されている例は少ない。

グリオキシル酸はホルムアルデヒドの誘導体でありホルムアルデヒドと同様な作用機構で銅を還元することができるため²⁹⁾，ホルムアルデヒドの代替として多くの報告がされている。本間ら³⁰⁾ は，グリオキシル酸浴はホルムアルデヒド浴と比較して析出速度が速く皮膜の延性も良好でスルーホール内の均一析出性が高いことを報告した。板橋ら³¹⁾ はこれらの性質を利用して厚付け無電解銅めっきへの応用を検討した。しかしグリオキシル酸はホルムアルデヒドと比較してカニッツァロ反応による分解が速く，また副生成物であるシュウ酸塩の溶解度が低く老化すると沈殿が生じるので浴寿命が短いのが欠点である。また原料価格もホルムアルデヒドの5倍以上と高く実用化にはまだ課題が多い。

次亜リン酸を還元剤とする浴も多く検討されている。次亜

図 1 次亜リン酸浴のめっき皮膜の表面形状

リン酸は，酸化電位が銅の還元電位と比較してかなり卑であるため，容易に銅を還元するように思えるが，次亜リン酸に対して銅の触媒活性度が低いため銅表面では次亜リン酸の酸化反応が起こらず無電解銅めっきの還元剤としては不向きである¹²⁾。たとえばパラジウム触媒を付与した基材を次亜リン酸浴でめっきしても，パラジウム上では銅の析出反応が開始するが，表面が銅で覆われると活性度が低下し反応が停止してしまう。これに対して A. Hung³²⁾ はクエン酸を錯化剤とする次亜リン酸浴に少量のニッケルを添加し銅-ニッケル合金化することで，自己触媒性が現われ連続的にめっきが可能であることを報告している。藤波ら^{33),34)} はこの浴に添加剤を加えると針状結晶やポラス状の皮膜になる性質を利用して，多層プリント配線板の内層粗化处理として応用した(図1)。最近では J. Li ら³⁵⁾ が，HEDTA を錯化剤とする次亜リン酸浴にチオ尿素を添加することで，速度が増加し，皮膜の電気抵抗値が低下することを報告している。

その他の還元剤として，DMAB，水素化ホウ素ナトリウム³⁶⁾，ヒドラジン¹²⁾ などが検討されているが，これらは還元力が強く液分解しやすい欠点があり実用化されていない。

最近では A. Vaskelis ら³⁷⁾ が報告したコバルト(II)塩を還元剤とする無電解銅めっきが注目されている。この浴は $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{e}^-$ の酸化反応を銅の還元を利用しており，中性域でめっき可能であること，水素ガスの発生が無いことが特徴である。M. Sone ら³⁸⁾ はこれと同様の原理で Fe^{2+} を還元剤とする浴で各種錯化剤の検討を行っている。これらの浴は浴寿命が短く連続使用には難点があり，今後の改良が期待される。

4. 無電解銅めっきの反応機構

ホルムアルデヒドを還元剤とする無電解銅めっきの化学反応式を示す⁹⁾。

アノード反応：

副反応：

主反応の他に、副反応としてホルムアルデヒドの不均化反応であるカニッツァロ反応(5)や Cu_2O の生成(6)、 Cu_2O の不均化反応(8)がある。(3)式のホルムアルデヒドの酸化反応は pH が 12 以上で促進されるが、pH 12.5 以上では(5)式のカニッツァロ反応が優先する。そのため pH が高すぎるとめっき速度が低下し、また浴中の溶存酸素も低下して Cu_2O が生成されやすくなり浴が不安定となる。無電解銅めっき浴はカニッツァロ反応により常にホルムアルデヒドとアルカリが消費されるため、濃度を保つには定期的な補給が必要である。

無電解銅めっきの浴分解は、(8)式の Cu_2O の不均化反応で金属銅粒子が析出することによって起こる。生成した Cu_2O は(9)式に示すとおり酸素により Cu^{2+} に酸化される。そのため常時空気を通気し溶存酸素濃度を高く保つことで浴分解を防ぐことができる。 Cu_2O の生成は錯化剤によって異なり、 Cu^{2+} との安定度定数が高い EDTA 浴では Cu_2O の生成は非常に少ないが、ロッシェル塩浴ではホルムアルデヒドが存在しなくとも Cu_2O が生成し²⁰⁾、(9)式により溶存酸素が低下する。そのためロッシェル塩浴は高温では安定性に欠け、通常は 30℃前後の温度で使用される。溶存酸素濃度は過剰に高くてもめっき液の活性度を低下するので、2～5 ppm の適度な濃度に保つ必要がある。無電解銅めっきに安定剤として使用される 2,2'-ビピリジルやシアン化合物は、 Cu_2O と錯体を形成しトラップすることによりめっき浴の安定性を向上する。

無電解銅めっきを連続使用すると(1)(5)式の反応によりギ酸

やメタノールが生成し、また銅塩とアルカリの補給により塩類も蓄積するため、めっき液の比重は徐々に増加する。比重の増加にともない溶存酸素濃度が低下し浴安定性が低下するので液比重 1.1 程度が液の更新目安とされている。

5. 無電解銅めっきの用途

5. 1 プラスチックへのめっき

プラスチックへの金属化処理「プラめっき」は、導電性の付与、耐熱性・機械的性質の改善、金属質感の付与などの目的で古くから行われており、自動車部品や家電製品の ABS 樹脂へのめっきとして普及した^{39)~41)}。プラスチックへの無電解銅めっきで重要な点は樹脂との密着性であり、ABS 樹脂へのめっきではクロム酸／硫酸のエッチング液で樹脂表面を粗化する方法で密着が確保されている。密着性の向上にはエッチング条件の他に樹脂の組成や成形条件も重要で、松永ら⁴²⁾は、これらの条件が密着強度に与える影響について調査している。ABS 樹脂の他にもさまざまなエンジニアリングプラスチックへのめっきも可能であるが、それぞれの樹脂に適したエッチング工程を選択する必要がある⁴³⁾。プラめっきには当初はコストが安い無電解銅めっきが多く使われていたが、密着性が無電解ニッケルと比較してやや劣ることやザラなどの不良が発生しやすい欠点があり最近では無電解ニッケルめっきが主流である。

電子機器の用途では電磁波を遮断するためのシールドとして、プラスチック製ハウジングへ無電解銅めっきがされている。銅や銀が他の金属と比較してシールド特性に優れ、特に銅はコストが安いので最適である。ただし銅は表面が酸化しやすい欠点があるので、0.5～1 μm の無電解銅めっきの上に更に置換により Pd 触媒を付与し 0.3 μm 程度の無電解ニッケルめっきを施すことが多い⁴⁴⁾。

5. 2 プリント配線板へのめっき

5. 2. 1 薄付けスルーホールめっき

無電解銅めっきはプリント配線板のスルーホールの導電化処理として実用化され、急速な発展を遂げた。リジッド基板の場合はエポキシ樹脂とガラス、フレキシブル基板の場合はポリイミドが絶縁層として用いられているので、まず 0.3～0.5 μm の薄付け無電解銅めっきでこれらの絶縁層上を導電化処理し、次いで 20 μm 程度の電気銅めっきで厚膜化する手法が一般的である。スルーホールめっき工程を表 2 に示す。スルーホールめっきでは、ボイドなどの欠陥が無く均一に無電解銅めっきを析出させることと基板の銅箔と銅めっき間の密着を確保することの二点が重要である。コンディ

表 2 プリント配線板用のスルーホールめっき工程

工 程	役 割
クリーナー・コンディショナー	脱脂・洗浄，Pd 吸着のための予備処理
ソフトエッチング	銅箔のエッチング処理（約 1 μm）
プレディップ	キャタライザー浴の成分濃度の安定化
キャタライザー	めっき開始のためのパラジウム触媒の付与
アクセレレーター	パラジウム触媒の金属化，Sn の除去と Pd ²⁺ の還元
無電解銅めっき	電気銅めっきのための導電化処理（0.3～0.5 μm）

ショニング処理は、エポキシやガラス、ポリイミドなどのさまざまな基材に対して適度に均一に Pd 触媒を吸着させるための前処理である。これは Pd 吸着が多ければ密着不良、少なければ無めっきとなるためである。無電解銅めっき開始の触媒には、Pd/Sn の混合コロイドタイプかあるいはアルカリ性の Pd イオン錯体タイプが用いられる。一般的なディップ方式ではコロイドタイプ、水平搬送の装置ではイオンタイプが使用される例が多い。

無電解銅めっきは低温で付きまわりが良いタイプが適しており、主にロッシェル塩浴や EDTA 浴が使用される。ロッシェル塩浴は錯化剤の分解性が良い利点があるが、安定剤にシアンを使用しないと安定性が低いという欠点もある。EDTA 浴は錯化剤の分解性は悪いが、析出開始が速く安定性も良いことから、最近では EDTA 浴が主流となっている。

5. 2. 2 厚付け無電解銅めっき

プリント配線板への厚付け無電解銅めっきはフルアディティブ法⁴⁵⁾や図 2 のような高多層基板⁴⁶⁾などに一部で使用されている。大型コンピュータ用の基板は配線層が数 10 層で板厚が 5 mm 以上ありスルーホールのアスペクト比は 10~25 と非常に高く、電気銅めっきでは均一電着性の悪さからスルーホール中央部の膜厚が薄くなってしまいう問題がある。そこを無電解銅めっきのみで成膜すれば電流分布に起因する膜厚の低下が無いので比較的均一な析出性が得られる。これらの方法では無電解銅めっき皮膜がそのまま回路となるので、熱衝撃に対する皮膜物性、特に高い延性が要求される。無電解銅めっき皮膜は水素脆性の影響で電気銅めっき皮膜と比較すると延性が劣る欠点があり、皮膜物性の向上について多く検討されている。皮膜延性を向上するには添加剤の選定と浴管理が非常に重要である^{19),21),26)}。最近では板橋らにより皮膜物性が良いグリオキシル酸浴の適用や⁴⁷⁾、添加剤がビアホール内の均一析出性に与える影響⁴⁸⁾について報告されている。

5. 2. 3 ビルドアップ法

電子機器の高性能化のためにプリント配線板は常に高密度

図 2 高アスペクト TH への厚付け無電解銅めっき

化が要求されており、現在では多層板の製造法としてビルドアップ法⁴⁹⁾が携帯電話など小型電子機器には必要不可欠な技術となっている。この工法は回路形成された基板の上に絶縁樹脂と銅回路層を 1 層ずつ順次積み重ねていく方法で、各層の回路間は絶縁層へのプラインドビアホール形成と銅めっきにより接続される。またセミアディティブ法により回路形成することでさらに配線ピッチ間の縮小が可能となる。これに使用する無電解銅めっきはビアホール内の付きまわりと樹脂上の密着性が重要となる。微小径ビアホールではホール内への銅イオンの供給が少なくなるためビアホール底部で無電解銅めっきが薄くなり層間の接続不良が起こりやすい。そのためビアホール内に銅イオンを供給する工夫や⁵⁰⁾、また図 3 のように安定剤の選定によりビアホール底部の付きまわりは改善される。樹脂との密着性については、過マンガン酸などによる樹脂の化学的な粗化により密着向上が図られており、それとともに無電解銅めっき前処理の最適化や安定剤の選定によっても密着性は改善される^{51),52)}。

今後はさらなる配線の微細化と電気信号遅延の解消のために、樹脂の粗化をせずに化学結合だけで平滑樹脂と銅間の密着性を確保する技術が必要であり、図 4 のように酸化チタン光触媒と紫外線の併用による樹脂の表面改質処理により化学的密着を向上させる方法などが検討されている^{53),54)}。

6. 無電解銅めっきの今後の展開

最近の無電解銅めっきの応用例としては、環境対応のためのホルムアルデヒドフリー化と LSI の配線形成やマイクロパターン形成などのナノテクノロジーへの応用が融合された技術に関するものが多い。LSI の微細配線形成には、トレン

安定剤 A (接続不良)

安定剤 B

図 3 プラインドビアホールへの無電解銅めっき

過マンガン酸粗化処理

表面改質処理

図 4 L/S=10 μm/10 μm の配線パターン

図5 無電解銅めっきによるLSI配線の埋め込み

チやコンタクトホールを硫酸銅めっきにより埋め込むダマシン法が現在主流であり、この導電層にはPVDやCVDによるCuシード層が使われているが、高アスペクト比な配線ではトレンチやホール底部での膜厚が不足しボイドが発生する問題がある。この問題に対してZ. Wangら⁵⁵⁾や川北ら⁵⁶⁾は、グリオキシル酸を還元剤とするナトリウムフリーの無電解銅めっきによる埋め込みについて報告している。

ガラスやポリイミド・液晶ポリマーへの無電解銅めっきは密着が得られにくいこれまで困難とされてきたが、これらは電子分野で重要な材料であり無電解銅めっきによる金属化が盛んに研究されている。ガラスへの無電解銅めっきは藤嶋ら⁵⁷⁾の方法のように酸化亜鉛膜などを中間層に用いないと全く密着が得られない。M. Izakiら^{58),59)}は化学成膜による酸化亜鉛膜の形成と無電解銅めっきの密着向上を報告した。赤松ら^{60),61)}はシラン系単分子膜を形成したガラスやポリイミド上に酸化チタン光触媒あるいはクエン酸等の還元助剤を使用して、紫外線による銅のダイレクトパターン形成について検討している。バインダー層を使用しないガラス上への直接無電解銅めっきとしては齋藤ら⁶²⁾はセンシタイザー・アクチベーター法とグリオキシル酸浴を用いたガラス上への直接無電解銅めっきについて発表しており、久保田ら⁶³⁾も同じ前処理法でガラス上への部品実装に耐えられる高密着な無電解銅めっき法を確立している。液晶ポリマーへのめっきでは、梅原⁶⁴⁾らが次亜リン酸浴で密着性の向上を検討し、また福谷⁶⁵⁾らはアミノ基含有シラン化合物の薄膜パターンを形成し無電解銅めっきの微細パターンを形成している。

縄舟らは、 Co^{2+} を還元剤とする無電解銅めっきが中性で水素ガス発生が無いことに着目し、アスコルビン酸やピピリジルを添加するなどの改良を加え、図5のようなLSI配線への埋め込み⁶⁶⁾やインクジェット法によるポリイミドへのダイレクトパターン形成⁶⁷⁾などに応用している。稗田⁶⁸⁾らはSi基板表面にアミノ基含有シラン化合物の薄膜パターンを形成し無電解銅めっきで銅パターンを形成後、Nafionシート上に銅パターンを転写する方法を発表した。この技術はナノ燃料電池の電極へ応用の可能性がある。

7. おわりに

無電解銅めっきはプリント配線板やプラスチックへのめっ

きとして工業的に発展し、さまざまな手法で解析されてきた。今後は半導体・ナノテクノロジー分野へ応用され、さらに重要な技術になっていくと思われるが、皮膜のブリスト発生要因や密着性、皮膜構造に関する研究例は少なく、いまだ未知な部分も多く残されている。さらなる研究や各分野への応用に期待したい。

(2006-11-29 受理)

文 献

- 1) H. Narcus ; *Metal Finishing*, **45**, (9), 64 (1947).
- 2) S. Wein ; *Metal Finishing*, **46** (8), 58 (1948).
- 3) A. E. Cahill ; *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, **44**, 130 (1957).
- 4) E. B. Saubestre ; *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, **46**, 294 (1959).
- 5) R. M. Lukes ; *Plating*, **51**, 1066 (1964).
- 6) W. Goldie ; *Plating*, **51**, 1069 (1964).
- 7) 小西三郎 ; 金属表面技術, **16**, 111 (1965).
- 8) 斎藤 圃 ; 金属表面技術, **16**, 300 (1965).
- 9) 斎藤 圃 ; 金属表面技術, **17**, 258, 264 (1966).
- 10) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦 ; 金属表面技術, **23**, 465 (1972).
- 11) 大野 淳 ; 金属表面技術, **32**, 546 (1981).
- 12) 大野 淳, 若林 理, 春山志郎 ; 電気化学, **53**, 190 (1985).
- 13) M. Paunovic ; *Plating*, **55**, 1161 (1968).
- 14) 斎藤 圃, 本間英夫 ; 金属表面技術, **29**, 403 (1978).
- 15) 永田弘人, 小岩一郎, 逢坂哲彌, 吉井敏文 ; 金属表面技術, **36**, 230 (1985).
- 16) 水本省三, 縄舟秀美, 松本邦勝, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木建 ; 表面技術, **41**, 912 (1990).
- 17) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦 ; 金属表面技術, **21**, 550 (1970).
- 18) 斎藤 圃, 本間英夫 ; 金属表面技術, **29**, 88, 190 (1978).
- 19) 松岡政夫, 伊藤達志, 林 忠夫 ; 金属表面技術, **33**, 385 (1982).
- 20) M. Matsuoka and T. Hayashi ; *Metal Finishing*, **83**, (6), 85 (1985).
- 21) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄, 木下朱美, 荒木 建 ; 金属表面技術, **36**, 64 (1985).
- 22) 水本省三, 縄舟秀美, 川崎元雄 ; 金属表面技術, **39**, 301 (1988).
- 23) J. Li and P. A. Kohl ; *Plating & Surf. Fin.*, **91**, (2), 40 (2004).
- 24) 神戸徳蔵 ; 無電解めっき, p. 7 (槇書店, 1984).
- 25) 広幡兵伍, 老田昌弘, 本城克彦 ; 金属表面技術, **23**, 393 (1972).
- 26) 本間英夫, 水嶋信也 ; 金属表面技術, **34**, 290 (1983).
- 27) 豊永 実 ; プリント配線板のめっき技術, p. 129 (槇書店, 1996).
- 28) F. J. Nuzzi ; *Plating & Surf. Fin.*, **70**, (1), 51 (1983).
- 29) J. Darken ; *Printed Circuit World Conventions V Glasgow*, B 6/2 Technical paper (1990).
- 30) 本間英夫, 小松素明, 藤波知之 ; 表面技術, **42**, 913 (1991).
- 31) 板橋武之, 赤星晴夫, 飯田 正, 高井英次, 西村尚樹 ; エレクトロニクス実装学会誌, **5**, 252 (2002).
- 32) A. Hung ; *Plat. Surf. Finish.*, **75**, (1), 62 (1998).
- 33) 藤波知之, 寺島佳孝 ; 電子材料, **31**, 144 (1998).
- 34) 藤波知之, 黄 顯程, 本間英夫 ; エレクトロニクス実装学会誌, **1**, 66 (1998).
- 35) J. Li and P. A. Kohl ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C 631 (2002).
- 36) F. Pearlstein and R. F. Weightman ; *Plating*, **60**, 474 (1973).

- 37) A. Vaskelis, E. Norkus, J. Jaciauskiene and J. Reclaitis ; *Galvanotechnik*, **90**, 1556 (1999).
- 38) M. Sone, K. Kobayashi, M. Saitou and Y. Sato ; *Electrochim. Acta*, **49**, 233 (2004).
- 39) 友野理平 ; 金属表面技術, **16**, 19 (1965).
- 40) 小西三郎 ; 金属表面技術, **16**, 111 (1965).
- 41) 中村 実, 斎藤 囲 ; 金属表面技術, **16**, 546 (1965).
- 42) 松永正久, 萩生田善明, 伊藤僖候 ; 金属表面技術, **19**, 223 (1968).
- 43) 岡村寿郎, 川岸重光, 神戸徳蔵, 鷹野 修 ; 無電解めっきの応用, p. 83 (槇書店, 1991).
- 44) 中村憲二 ; 表面技術, **49**, 1263 (1998).
- 45) 川本峰雄, 赤星晴夫, 吉村豊房, 山崎 宏, 石丸敏明 ; サーキットテクノロジー, **6**, 72 (1991).
- 46) 和嶋元世 ; サーキットテクノロジー, **9**, 88 (1994).
- 47) 板橋武之, 赤星晴夫, 飯田 正, 高井英次, 西村尚樹 ; エレクトロニクス実装学会誌, **5**, 252 (2002).
- 48) 板橋武之, 赤星晴夫, 飯田 正 ; 表面技術協会第 108 回講演大会要旨集, p. 22 (2003).
- 49) 塚田 裕 ; 回路実装学会誌, **13**, 65 (1998).
- 50) 阿部真二, 藤波知之, 青野隆之, 本間英夫 ; 表面技術, **48**, 433 (1997).
- 51) 石橋純一, 小林 健, 市川卓美, 本間英夫 ; エレクトロニクス実装学会誌, **1**, 483 (1998).
- 52) S. Siau, A. Vervaet, E. Schacht and A. V. Calster ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (2), C 133 (2004).
- 53) 渡邊建治, 藤村 翼, 西脇泰二, 田代雄彦, 本間英夫 ; エレクトロニクス実装学会誌, **7**, 136 (2004).
- 54) 別所 毅, 井上浩徳, 石川久美子, 小岩一郎, 本間英夫 ; 表面技術, **57**, 157 (2006).
- 55) Z. Wang, O. Yaegichi, H. Sakaue, T. Takahagi and S. Shingubara ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, C 781 (2004).
- 56) 川北 泉, 長谷川円, 沖中 裕, Y. Shacham-Diamand, 逢坂哲彌 ; 表面技術協会第 113 回講演大会要旨集, p. 178 (2006).
- 57) 藤嶋 昭, 吉識 肇 ; 機能材料, **14**, (1), 33 (1994).
- 58) M. Izaki and J. Katayama ; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, (1), 210 (2000).
- 59) 大友さとみ, 片山順一, 伊崎昌伸 ; 第 16 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム講演集, p. 347 (2006).
- 60) 赤松謙祐, 池田慎吾, 縄舟秀美 ; 表面技術, **56**, 665 (2005).
- 61) 有村英俊, 内田 衛, 木村明寛, 赤松謙祐, 縄舟秀美 ; 第 16 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム講演集, p. 79 (2006).
- 62) 齋藤裕一, 清田浩之, 和久田陽平, 本間英夫 ; 表面技術協会第 114 回講演大会要旨集, p. 99 (2006).
- 63) 久保田浩, 鈴木邦明, 三森健一 ; 第 16 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム講演集, p. 223 (2006).
- 64) 梅原弘次, 新保一樹, 斉藤 徹, 有泉昇次, 小早川紘一, 佐藤祐一 ; エレクトロニクス実装学会誌, **7**, 328 (2004).
- 65) 福谷修平, 浅倉秀一, 不破章雄 ; エレクトロニクス実装学会誌, **8**, 325 (2005).
- 66) 縄舟秀美, 樋口晋吾, 赤松謙祐, 内田 衛 ; 表面技術, **54**, 683 (2003).
- 67) 縄舟秀美 ; 第 15 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム講演集, p. 1 (2005).
- 68) 稗田純子, 齋藤永宏, 太田理一郎, 高井 治 ; 表面技術, **56**, 113 (2005).