無触媒プロセスによる銅上への 無電解ニッケルめっき膜の析出機構

鈴木芳博*, 高橋昭雄**, 赤星晴夫**, 和嶋元世***, 奈良原俊和****

Mechanism for the Deposition of Electroless Nickel Films on Copper with No Catalyzer

Yoshihiro SUZUKI*, Akio TAKAHASHI**, Haruo AKAHOSHI**,
Motoyo WAJIMA*** and Toshikazu NARAHARA****

The authors investigated a method for electroless plating of nickel with no catalyzer, onto a substrate consisting of copper foil hot-pressed onto polyimide resin, using dimethylamine borane as the reducing reagent. When the substrate surface was oxidized before plating, reduction of the nickel ion was promoted. When solution temperature was high, the copper oxide film was reduced rapidly to copper and its surface morphology was similar to that of the original oxide surface. Accordingly the authors propose mechanism for the reduction of copper oxide film in an electroless nickel plating solution whereby :

- 1) If reduction of the oxide film is rapid, the film partially dissolves into the plating solution, and copper ions in the solution are reduced to copper metal and deposited. Undissolved copper oxide is directly reduced to copper in the film in parallel with the above reaction.
- 2) If reduction of the oxide film is slow, almost all the film dissolves into the plating solution, and the copper ions in solution are reduced to copper metal and deposited.
- 3) The copper metal that has been reduced and deposited is in the active state and a part of it promotes the reduction and deposition reactions of the nickel ion.

Key Words : Copper Surface Treatment, Electroless Nickel Plating, Printed Circuit Board, Adhesion

1. 緒 言

大型計算機の演算速度の高速化に対する要望は年とともに一段と高まってきている。この要望に対処するために半導体素子はもちろんのこと、多層プリント板に対しても以前にも増して厳しい要求仕様が出されてきている。すなわち、半導体素子間の信号の伝送時間を短縮すべく配線の高密度化が求められ、それと併せて、伝送速度そのものを高めるべく、有機絶縁樹脂基材に対しても低誘電率化が進められてきている。その結果、銅配線と樹脂材料との界面において接着力の低下という問題が新たに浮上してきた。

著者らはこの問題に対して微細な凹凸を有する銅配線

上にニッケルを薄付けめっきする方法を採用することにより解決できることを見出している¹⁾。基板上の銅配線にのみ選択的にニッケル膜を形成する方法としては配線が高密度に独立していることから、無触媒プロセスによる無電解ニッケルめっき法²⁾の適用が必要とされる。しかし、銅のような非触媒性金属に無電解めっきによりニッケルを析出させる場合には、パラジウムのような触媒を付与するか、もしくはめっき液中において卑な金属と接触させるプロセスが必要であるとの指摘がある³⁾。しかし、上記したようにこれらの方法はいずれにおいてもプリント板の銅配線への無電解ニッケルめっき法としては実用的には不可能に近い。種々検討を進めていく過程において、無電解ニッケルめっきの際、還元剤としてジメチルアミンボラン (DMAB) を用いることにより無触媒プロセスにより銅配線上に形成した銅酸化膜を還元し、かつ銅配線上にニッケルめっき膜を形成することが可能であることを見出した。本報では上記プロセスにより得られる無電解ニッケルめっき膜の生成機構について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

ポリイミド系樹脂基材上に厚さ 30 μm の電解銅箔を加熱圧着した基板を用い、図 1 に示すような種々の試料基板を作製した。すなわち、塩化第 2 銅エッチング液を用い、粗化处理し (以後、Sa とする)、次いで亜塩素酸系

* 日立エーアイシー(株) 三春工場 (〒977 福島県田村郡三春町字大平 16)

Hitachi AIC Inc., Miharu Works (16, Aza Ohdaira, Miharu-cho, Tamura-gun, Fukushima 977)

** (株)日立製作所 日立研究所 (〒319-12 茨城県日立市大甕町 7-1-1)

Hitachi Res. Lab., Hitachi Ltd. (1-1, Ohmika-cho 7-chome, Hitachi-shi, Ibaraki 319-12)

*** (株)日立製作所 汎用コンピュータ事業部 (〒259-13 神奈川県泰野市堀山下 1)

General Purpose Computer Div., Hitachi Ltd. (1, Horiyamashita, Hatano-shi, Kanagawa 259-13)

**** 日立化成工業(株) 研究開発本部 (〒163-04 東京都新宿区西新宿 2-1-1, 新宿三井ビル内)

Hitachi Chemical Ltd. (Shinjuku-Mitsui Bldg., 1-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 163-04)

Fig. 1 Formation process of various samples.

Sa, Sb, Sc-1, Sc-2, Sd : samples obtained by each treatment

の液を用い、表面に銅酸化膜を形成する（以後、Sbとする）。次に、無電解ニッケルめっき液（以後、SA液とする）に浸せきし（以後無電解ニッケルめっきを2 min実施した場合をSc-1, 90min実施した場合をSc-2とする）、それぞれ、試料基板として用いた。なお、比較のため無電解ニッケルめっき液中に硫酸ニッケルを添加しない液（以後、SB液とする）についても調整し、SB液を用い、Sbを還元した試料基板（以後、Sdとする）の生成時の電気化学的挙動についても併せて検討した。試料基板の無電解ニッケルめっき液中での浸せき電位および分極特性を調べる場合、あらかじめアルゴンガスを0.5L/minの速度で10min吹き込んだ。測定中は空気が液に触れないように大気と試料液界面をアルゴンガスで遮断し、特に断らないかぎり、液を静止して実施した。液をかく拌して測定する場合はアルゴンガスをそのまま継続して吹き込んだ。試料液は600mLとし、試料電位の掃引速度は20mV/sとし、測定電位は飽和塩化銀電極電位照合（Ag/AgCl）とした。試料基板の表面形状はSEMにより観察し、また処理膜の表面構造は薄膜XRDにより、また銅上の無電解ニッケルめっき膜の存在はX-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) およびX-ray Micro Analysis (XMA) によっても調べた。薄膜XRDにより試料を調べる際、入射X線の出力を40kV, 200mA, X線の入射角を1°とした。ターゲットとしてCuを用い、ゴニオメータの回転速度を4°/minとした。XRFによる試料を分析する際、ターゲットとしてRhを用い、出力は50kV, 50mAとした。分光結晶はLiFを用いた。XMAにより試料を分析する際、加速電圧は20kVとし、特性X線の検出時間は200s, 検出したスペクトルのエネルギー範囲は0~10.23keVとした。

Fig. 2 Morphologies of treated surfaces.

3. 実験結果

3. 1 表面形状および構造

試料基板Sa, Sb, Sc-1, Sc-2およびSdの表面形状について観察した結果を図2に示す。図2よりSaの表

面は不規則で、かつ粗な形状にエッチングされていることが認められる。Saを亜塩素酸系の液で酸化処理すると、微細な刃状晶の膜で被われる (Sb)。さらにSbを無電解ニッケルめっき液中に2 min間浸せきするとSb基板の表面形状と同様に微細な凹凸状で、かつ連続した微粒状晶になる (Sc-1)。しかし、90min浸せきすると、結晶が大きく成長し、半球状になる (Sc-2)。SdはSc-1と形状が類似している。これらの試料基板の外観はいずれも無光沢でそれぞれSaは赤銅色、Sbは茶色、Sc-1およびSdはともに黒褐色であり、Sc-2は灰色である。薄膜XRDによりSa、Sb、Sc-1、Sc-2およびSdの表面構造について調べた。その結果を図3に示す。図3よりSaおよびSdはCuのみが、またSbは下地の金属銅の回折線以外にCuOの回折線が認められる。なお、Sc-1およびSc-2についてはNiの回折線がCuの回折線と重なるため、Sc-1についてはXRFにより、Sc-2についてはXMAにより元素分析した。その結果を図4および図5に示す。それぞれSc-1およびSc-2基板にはニッケルが存在していることが明らかである。

3. 2 浸せき電位の経時変化

SA液中でのSbの浸せき電位の経時変化について調べた (図6)。液温が低いと、約-0.1Vに到達後、電位がゆるやかに変化する。さらに、浸せきを継続すると、再び電位が急変し、一段目のプラトー電位 (約-0.25V) に達する。この段階では気泡の発生はほとんどない。しかし、次の電位急変点 (液温30℃の場合、基板浸せき

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of treated surfaces ;
▽, Cu ; ▼, CuO ; ●, Ni

Fig. 4 XRF profile of Sc-1.

Fig. 5 XMA profile of Sc-2 ;
▽, Cu ; ●, Ni

Fig. 6 Time dependence of immersion potentials of Sb ;
solution : SA
----- 30℃ 40℃
————— 50℃ - · - · - 60℃

Fig. 7 Cathodic polarization curves of Sb ;
solution : NiSO_4 (0.04mol/L) + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.25
mol/L) + H_3BO_3 (0.50mol/L), pH 9.15
----- 30°C 40°C
————— 50°C - - - - - 60°C

後、約1.6min経過)に近づくにつれて、急激に気泡が多く生成するようになる。さらに、基板浸せきを継続すると、気泡発生が急激に低下し、以後、電位は徐々に一定値に近づく。液温が高いと、基板浸せき後、浸せき電位は急変し、速やかに一定値に近づく。

3.3 カソード分極特性におよぼす液温の影響

試料基板としてSbを用い、DMAB無添加SA液中におけるカソード分極特性を調べた。その結果を図7に示す。カソード分極の際、銅基板上への酸化膜の生成による分極特性への影響を避けるため、浸せき電位から卑な方向に電位を掃引した。図7において浸せき電位 $\sim -0.3\text{V}$ に現れる電流ピーク1は液温が高くなるとともに、次第にピーク電流が大きくなる。さらに、 $-0.3 \sim -0.8\text{V}$ に現れるピーク2は液温が高いほど、電流ピークの極大値を示す電位が貴に移行する。銅酸化膜のカソード分極特性についてはCastroらにより検討されており、図7と似たような挙動を示すことが報告されており⁴⁾、低分極域で生ずる電流ピークは $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ であり、高分極域で生ずる電流ピークは $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ であると言われている⁵⁾。図3のX線回折結果からはSbについて Cu_2O の有無は確認できないが、おそらくDMAB無添加SA液においてもピーク1では $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ の反応が、またピーク2では $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ の反応がそれぞれ関与しているのではないかと推定される。

なお、ピーク2を示す電位よりも卑な電位において、再び電流の増加が認められるが、電流増に併せて、気泡発生が認められることから、電流増は水素イオンの還元反応にもとづくものであると考えられる。

さらに、試料基板としてSdおよびSaを用い、それぞれのカソード分極特性についても調べた(図8, 図9)。Sd基板を用いた場合、いずれの液温においても浸せき

Fig. 8 Cathodic polarization curves of Sd ;
solution : NiSO_4 (0.04mol/L) + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.25
mol/L) + H_3BO_3 (0.50mol/L), pH 9.15
----- 30°C 40°C
————— 50°C - - - - - 60°C

Fig. 9 Cathodic polarization curves of Sa ;
solution : NiSO_4 (0.04mol/L) + $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (0.25
mol/L) + H_3BO_3 (0.50mol/L), pH 9.15
----- 30°C 40°C
————— 50°C - - - - - 60°C

直後にピーク電流が認められ、液温が高いほど、ピーク電流が高い値を示した。 -0.15V よりも卑な電位域において電流がほぼプラトーになり、プラトー電流は液温が低いほど、プラトーを示す電位域が広く、かつ低い値を示す。Saの場合にもほぼSdに似たような還元波を示すが、Sdに比べ、ピーク電流の値が小さく、かつピーク電流を示す電位域が狭い。

3.4 カソード分極特性におよぼすかく拌の影響

Sdを用い、アルゴンガス吹き込みにより液をかく拌した場合のカソード分極特性について調べた結果を図10に示す。液をかく拌した場合、図8および図9で認められるような低カソード分極域での電流ピークおよび電流プラトーは認められず、カソード過電圧の増加とともに、電流が次第に高くなる。カソード分極は液温が高いほど、

Fig. 10 Cathodic polarization curves of Sd ;
solution : NiSO_4 (0.04mol/L) + $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_7$ (0.25
mol/L) + H_3BO_3 (0.50mol/L), pH 9.15
----- 30°C 40°C
————— 50°C - · - · - 60°C

Fig. 11 Anodic polarization curves of Sd ;
solution : SB
----- 30°C 40°C
————— 50°C - · - · - 60°C

小さい。

3. 5 アノード分極特性におよぼす液温の影響

銅を下地とした時のDMABのアノード分極特性を調べるためにSB液を用い、Sdを試料基板とした時のアノード分極特性におよぼす液温の影響について調べた。その結果を図11に示す。図11より浸せき電位は液温が高いほど、貴であるが、約 -0.9V よりも高い電位域では液温が高いほど、DMABの酸化反応が進みやすいことが認められる。

4. 考 察

無電解めっきによって析出したニッケルはそれ自身がd軌道に空位の電子軌道を有している。還元剤がニッケル上に吸着した場合、ニッケル中の空位の電子軌道に電子を供与し、供与された電子はニッケルの伝導体で自由電子となり、ニッケル金属に新たに吸着したニッケルイ

オンに電子を与え、ニッケルイオンを金属ニッケルとして還元析出させる作用があると言われている^{6), 7)}。

しかし、金属銅についてはd軌道が満たされていることから、上記したような金属ニッケルの場合と同じような自己触媒説^{6), 7)}をもとにDMABによる金属銅上への酸化銅の還元機構、さらには金属銅上へのニッケルの還元析出機構について言及することは困難である。ところで、金属の表面は不規則構造にともなって多数の欠陥が存在しており⁸⁾、これらの欠陥はエネルギー的に高い状態にあり、これらが直接酸化還元反応の活性点となる場合が多いことが示されている^{9), 10)}。例えば、d軌道電子が満たされている金属銀上で、ギ酸が酸化される反応は点欠陥(表面空孔)が触媒活性点となることが示されている¹¹⁾。おそらく、DMABを還元剤として用いた場合、銅めっき膜表面上の欠陥が自己触媒的な作用をすると考えるのが妥当ではないかと考える。

無電解めっきには幾つかの還元剤が実用化されており、これらのうち次亜リン酸は第Ⅷ族の原子上でのみ触媒活性を有すると言われている⁷⁾。事実、著者らもDMABの代わりに次亜リン酸を還元剤として用い、通常は無電解ニッケルめっき条件により¹²⁾、Sd上にニッケルめっきしようとしたが、ほとんどめっき反応が進行しないことを確認している。

しかし、ホルムアルデヒド、DMAB、水素化ホウ素カリウム(KBH_4)などの還元剤は第Ⅷ族以外の金属、例えば銅上でも触媒活性を有することが示されている⁷⁾。しかし、その一方で銅に対してはホルムアルデヒドは触媒活性があるものの¹³⁾、DMABは触媒不活性であるとの報告もある¹⁴⁾。したがって、同一金属であっても金属の状態^{9), 15)}が異なる場合、あるいは還元剤の種類が同じであっても、成分の濃度、液温、pHなどの条件が異なる場合、金属の触媒活性が大きく影響され、還元剤の反応駆動性も大きく左右されるのではないかと考えられる。

そこで、以下にDMABによる銅酸化膜の還元機構について検討し、次いで、ニッケルがDMABにより銅上で還元析出する際の反応機構における支配因子について考察した。

4. 1 浸せき電位の経時変化

SB液を用い、Sbの浸せき電位の経時変化を調べた(図12)。その結果、SB液を用いた場合はSA液の場合(図6)に比べ、各段のプラトーを示す浸せき時間域が長くなり、かつ各プラトー電位が卑になる。図6に比べ、図12の各段のプラトー電位の時間域が長くなる理由は以下のように推定される。すなわち、まず、銅酸化膜が還元され、多量の銅酸化膜があると、還元された銅酸化膜の一部が活性状態を維持し、それらはニッケルイオンの還元反応に寄与する。還元析出したニッケルは銅酸化

Fig. 12 Potential-immersing time curves of Sb;
solution: SB
----- 30°C 40°C
———— 50°C ———— 60°C

Fig. 13 Arrhenius plots of the induction time of gas generation (I_i) for Sb;
A: SA solution, without stirring
B: SA solution, with stirring
C: SB solution, without stirring
D: SB solution, with stirring

膜の還元反応およびニッケル自身の自己触媒的な還元反応に寄与し、還元反応を促進するのではないかと考えられる。

Meerakkerによれば、DMABは次式

に従って酸化されることが示されている¹⁶⁾。図6および図12における2段目のプラトー電位への到達時点ではまだ気泡発生が認められない。したがって、少なくともこの段階までは(1)の反応が優先的に生じているものと考えられる。しかし、2段目のプラトー電位終了直前では急激な水素発生が生じており、この段階では(2)の反応も急激に進むものと考えられる。さらに、浸せきを継続した場合、気泡発生速度は低下するものの、気泡が引き続き発生することから少なくとも(2)の反応はニッケルの還元反応に対しても継続して関与するものと考えられる。

4. 2 無電解ニッケルめっき液の安定性

DMAB無添加SA液中におけるSbのカソード分極特性(図7)およびSB液中におけるSbのアノード分極特性(図11)の測定結果より、銅電極上に銅酸化膜が存在する場合、アノード反応が律速反応であると考えてよいであろう。しかし、反応が進むにつれて銅酸化膜が少なくなると、図8より次第にカソード反応が律速になるものと推察される。本めっき液系において無触媒プロセスにより銅上にニッケルを析出させた後も、液の分解を抑制し、ニッケル上でのみ、めっき反応を安定に維持することが可能である理由としては3.4節で述べたように

ニッケル錯体の補給が律速となり、急激なニッケルの析出反応が抑制されているためではないかと考えられる。

4. 3 銅酸化膜の還元過程

SA液およびSB液の2種を用い、Sb基板を浸せきした時の気泡が急激に発生するのに要する時間[誘導時間(I_i)]におよぼすかく拌の有無の影響について調べ、アレニウスプロットした(図13)。図13よりSB液を用い、かく拌ありの場合を除き、いずれの条件においても液温30~60°C ($1/T$ として $3.3 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$)の範囲において、 $-\log(I_i)$ と $1/T$ との間に直線関係があり、活性化反応支配であるとしてよいであろう。また、SB液を用い、かく拌ありの場合においては液温40~60°C ($1/T$ として $3.2 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$)において直線性が認められるものの、 $1/T$ が $3.25 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 以上では直線から偏倚し、 $1/T$ が $3.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ においては15min経過しても電極表面からの気泡発生が認められなかった。これらの直線性が認められる温度域においては直線の勾配がほぼ似ていることから、液の種類およびかく拌の有無による反応条件を変えても各条件による活性化エネルギーが同程度に見積られ、各試料液におけるSbの還元反応が同じ経路を辿って進むのではないかと推察される。銅酸化膜の厚さについて4.4節において求めた銅酸化膜がすべてCuOであると仮定し、求めた。銅酸化膜の還元に要する電気量が約 $0.23 \text{C}/\text{cm}^2$ であることから、CuOの見かけの密度が $6.4 \text{g}/\text{cm}^3$ であるとする、見かけの平均膜厚が $0.14 \mu\text{m}$ である。また、図2で認められるようにSbの表面は微細な刃形状をしてお

り、見かけの表面積に比べ、真の表面積は、はるかに大きいものと考えられる。したがって、銅酸化膜の厚さがミクロ的には不均一であり、極めて薄い部分もあり、基板を試料液中に浸せきすると、銅酸化膜の一部が溶解し、下地金属銅の一部が溶液と直に接する可能性があるものと思われる。おそらく、結果として、液中のDMABが下地銅に直接、吸着するようになり、それに併せて銅表面上では電荷が局在化し^{10), 17), 18)}、DMABが酸化され易くなるのではないかと考えられる。一方、試料表面では酸化銅の溶解により、生成した銅イオンも次第に飽和濃度に近づき、その結果、銅イオンの還元反応が容易になるものと推察される。ただし、液温が60℃では気泡発生反応が瞬時に進むことからこの条件下では酸化銅の一部は銅イオンとして液中に解離せずに直接酸化銅の固相内で金属銅に還元析出するものと考えられる。なお、液をかく拌した場合、 I_L が大きくなることから、DMABによる銅酸化膜の還元反応は銅酸化膜へのDMABの吸着補給よりも、銅酸化膜の溶解による銅イオンの生成反応によって律速されているのではないかと考えられる¹⁹⁾。

5. 結 言

無触媒プロセスによる銅上への無電解ニッケルめっき膜の析出機構について調べ、以下の結論を得た。

- (1) 還元剤としてDMABを用いることにより銅上に無触媒法により無電解ニッケルめっき膜を形成できる。
- (2) 基板として表面を酸化処理した銅板を用いることによりニッケルイオンの還元反応が促進される。
- (3) 液温を高くし、銅酸化膜を瞬時に金属銅に還元することにより金属銅を元の酸化膜に類似した形状で析出させることができる。
- (4) (2)および(3)の結果より銅酸化膜およびニッケルイオンの還元反応は以下の機構に従って進むものと推定した。すなわち、酸化還元反応が速い場合、銅イオンの一部は無電解ニッケルめっき液中に解離し、解離した銅イオンの一部は金属銅に還元され、析出する。上記反応と並行して未解離の銅酸化膜は銅酸化膜固相内において直接金属銅に還元される。還元析出した銅は活性状態にあ

り、それらの一部はニッケルイオンの還元反応を促進する。

謝 辞

本研究の遂行に当たり終始ご指導いただいた(株)日立製作所日立研究所材料第1部部长工学博士沼田俊一氏ならびに(株)日立製作所神奈川工場の関係者の方々に感謝する。
(1993-5-20 受理)

文 献

- 1) Y. Suzuki, T. Takada, M. Ono, H. Akahoshi, A. Nagai, A. Takahashi, S. Amagi, T. Narahara, M. Wajima, K. Kogawa; US Pat. 5021296 (1991)
- 2) A. Brenner; *Metal Finishing*, **52**, 61 (1954)
- 3) 石橋 知; 金属表面技術, **12**, 447 (1961)
石橋 知; 姫路工業大学研究報告, No.12, 60 (1960)
- 4) A. M. Castro Luna de Medina, S. L. Marchiano, A. J. Arvia; *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 121 (1978)
- 5) 小泉達也, 古谷修一, 黒羽敏明, 前田靖男; 伸銅技術研究会誌, **15**, 211 (1976)
- 6) 本間英夫; サークットテクノロジー, **7**, 112 (1992)
- 7) 松岡政夫; 表面技術, **42**, 1058 (1991)
- 8) 岡本 剛 鑑修, 石川達雄, 紫田俊夫 共訳; 電析と腐食, p.40 (産業図書, 1970)
- 9) 慶伊富長; 触媒化学, p.136 (東京化学同人, 1981)
- 10) 大谷南海男; 金属の塑性と腐食, p.37 (産業図書, 1976)
- 11) 日本金属学会; 金属物性講座10, 界面物性, p.87 (丸善, 1976)
- 12) 金属表面技術協会; 金属表面技術講座9, 無電解メッキ, p.86 (朝倉書店, 1968)
- 13) 大野 淑, 若林 理, 春山志郎; *DENKI KAGAKU*, **53**, 190 (1985)
- 14) 大野 淑, 若林 理, 春山志郎; *DENKI KAGAKU*, **53**, 196 (1985)
- 15) 実験化学便覧編集委員会; 実験化学便覧, p.44 (共立出版, 1971)
B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai; *Surf. Sci.*, **30**, 454 (1972)
- 16) J. E. A. M. Van Den Meerakker; *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 395 (1981)
- 17) 慶伊富長; 触媒化学, p.137 (東京化学同人, 1981)
- 18) 中川 哲; 防食技術, **26**, 461 (1977)
- 19) 前田正雄; 電極の化学, p.261 (技報堂, 1969)