プリント配線板の耐電食性に及ぼす樹脂の影響

高野 希*, 柴田 勝司*, 新井 正美*

Influence of Resin on Copper - Migration in Printed Wiring Boards.

Nozomu TAKANO *, Katsuji SHIBATA * and Masami ARAI *

* 日立化成工業株式会社下館研究所 (〒308 茨城県下館市小川1500)

* Shimodate Research Laboratory, Hitachi Chemical Co., Ltd. (1500 Ogawa, Shimodate - shi, Ibaraki 308)

概要 プリント配線板に発生する電食は、絶縁信頼性を著しく低下させる。特に、スルーホール間や内層ライン／スルーホール間等の主にガラス繊維／樹脂の界面に発生する Conductive Anodic Filaments (以下、CAF と略す) は、基板自体の絶縁信頼性に直接影響する現象である。CAF に関してはこれまで様々な要因について検討されているが、樹脂材料と CAF の関係については明確な知見が得られていなかった。そこで、CAF の発生に及ぼす樹脂の影響を明確にすることを目的に、新規な評価法を用いて耐 CAF 性に優れた樹脂材料を検討した。その結果 CAF の発生は、樹脂／めっき銅界面から溶け出す銅の量と溶け出した銅イオンをガラス繊維／樹脂界面で樹脂が捕捉する能力に影響されると推定した。これをもとに耐 CAF 性に優れた樹脂材料を検討した結果、樹脂／めっき界面の銅の酸化を抑制しやすく銅の溶出量を低減できる樹脂系や、溶け出した銅イオンを捕捉しやすい樹脂系ほど耐 CAF 性に優れていることがわかった。FR-4 材に用いられているエポキシ系に関しては、ジシアングリアミド硬化系に比べてフェノール硬化系では銅の溶出量が少ない系や銅イオンを捕捉しやすい系があり、良好な耐 CAF 性を示すことがわかった。また、樹脂／めっき界面から溶け出す銅を低減できる樹脂配合を用いることにより、耐 CAF 性はさらに向上した。

Abstract

The copper migration such as CAF (Conductive Anodic Filament) has recently become serious problem in the field of Printed Wiring Boards. However, the relationship between CAF and resin properties has not yet been clarified. New evaluation techniques concerning the resin materials, which affects the CAF, have investigated. The dissolution of copper surface contacted with the matrix resin was measured electrochemically. And the amount of the oxidized copper at the surface was measured by ESCA. The amount of the copper absorbed on resin powder surface was measured by atomic absorption spectroscopy. It was found that the CAF restraining resin systems prevented the dissolution of copper or captured the dissolved copper - ion. The dissolution of copper depends on the existence of copper oxide at the surface. Phenolic curing type for epoxy resin systems had excellent CAF restraining properties compared with dicyandiamide curing type. It was caused that phenolic hardener was apt to suppress the oxidation of copper and capture the copper - ion. The resin systems suppressed the oxidation and dissolution of copper showed more excellent anti-CAF properties than the conventional systems. Modifying dicyandiamide curing type also showed the same properties.

1. まえがき

近年の電子機器の小型化、高性能化に伴い、その中に搭載される産業用プリント配線板も多層化、高密度化が進んでいる。このようなプリント配線板に用いられる基板についても、その特性や信頼性向上の要求は厳しくなっている。中でも、近年の高密度化により、スルーホール間や内層ライン／スルーホール間隔が狭小化することで、絶縁特性が低下するという新たな現象が発生し、プリント配線板の信頼性にとって重要な問題となってきた。この絶縁特性が低下する原因の一つとして、導体間に発生する銅マイグレーション（電食）の影響が非常に大きいと考えられている。電食は図1に示すように、高湿度環境下において導体間に電位差が生じている場合に、導体である銅が陽極側から溶けだして析出し、絶縁材料を通して陰極側と導通する現象である。

電食はその発生場所から、ライン間のレジスト層や接着剤層に発生するデンドライトとスルーホール間または内層ライン／スルーホール間のガラス繊維／樹脂界面に発生するCAFに分けることができる。特に、ガラス布エポキシ基板のスルーホール間や内層ライン／スルーホール間に多く発生するCAFは、積層板の絶縁信頼性に直接影響するものであり、その

発生要因も表1に示すように材料や成形条件および回路加工工程とすべての項目にわたって存在していると考えられる。

これまで、耐CAF性を向上させるためにガラス布の処理剤等によるガラス繊維／樹脂界面の接着性の向上や基板の樹脂分を増やす^{1),2)}、ドリル加工時に穴内壁粗さが小さくなる加工条件とする、樹脂に含まれる加水分解性塩素の低減やめっき工程時の不純イオンによる汚染を防ぐ³⁾等の検討が行われてきた。

これに対して樹脂材料に関しては、ビニルトリアジン誘導体を含むエポキシ樹脂の反応、物性に関する研究^{4),5)}やエポキシ樹脂系のガラス転移温度、吸水率等とCAFの関係について検討されてきたが、いまだはっきりとした相関は得られていない。また、ポリイミド系やBTレジン等は良好な耐CAF性を有することが指摘されているが、樹脂材料とCAFの関係については不明確な点が多い。

本報告では、CAFの発生現象を解析することによりCAFに及ぼす樹脂の影響を推定し、新規な評価方法を用いて耐CAF性に優れた樹脂材料を明らかにした。

2. CAF試験結果および樹脂材料の評価方法

まず、各樹脂材料を用いて作製した基板のCAF試験を行った。その試験結果およびCAFによる導通破壊部分の観察結果から、CAFに及ぼす樹脂の影響を推定した。

表1. CAFの発生要因

項 目	要 因	
材 料	樹脂（吸水率、硬化系、添加剤等）	
	基材（ガラス布、処理剤等）	
成形条件	塗 工 条 件	（樹脂分、含浸状態、界面の接着性等）
	プレス条件	
回路加工	ドリル加工性（穴内壁粗さ等）	
	スミア処理やめっき工程時の基板汚染等

現 象	発 生 場 所	
デンドライト	ライン～ライン	レジスト、 接着剤層内に発生
CAF	A 内層～スルーホール	ガラス繊維/樹脂 界面に発生
	B スルーホール～スルーホール	

図1. 銅マイグレーションの発生状態

樹脂材料とCAFの関係は不明確

簡便な評価法により耐CAF性に
優れた樹脂材料の検討を行う

CAF試験パターン

図 2. CAF試験方法

2.1 CAF 試験方法

CAF 試験用試料は、図 2 に示す 1.6mm 厚の両面板に 1.25mm ピッチで 400 穴のスルーホールを有するパターンを用いて作製した。ドリル条件は直径が 0.9mm のドリルを用い、樹脂材料の違いによる穴内壁粗さを極力小さくするため、回転数は 60,000 rpm，送り速度は 1,800mm/分とした。スルーホール内壁間隔は 0.35mm と非常に狭く、スルーホール間での CAF 試験としては厳しい条件となっている。また、CAF 試験条件は、85°C/90% RH 雰囲気中 100 V 印加で行い、吸湿条件としても厳しい条件とした^{注)}。

2.2 CAF 試験結果

表 2 に、本研究で使用した樹脂材料と CAF による導通破壊までの日数を示す。試験にはエポキシ系およびポリイミド系樹脂を選び、エポキシ系については通常の FR-4 材に用いられているジシアングリアミド硬化系（以下、Dicy 硬化系と略す）とフェノール硬化系を用いた。また、吸水率は CAF 試験開始後 10 日目の値を示した。

ポリイミド系である # 7 は、導通破壊までの日数も 40 日以上と長く優れた耐 CAF 性を示した。エポキシ

表 2. CAF試験結果

樹脂	エポキシ系							ポリイミド系
硬化剤	フェノール系				ジシアングリアミド系			DDM ²⁾ 系
試番	# 1 (基本配合)	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	# 7	
吸水率 (%) ¹⁾	0.30	0.40	0.39	0.30	0.61	0.53	0.60	
導通破壊までの日数(日)	>40	>40	19	14	8	6	>40	

1) 85°C/90%RH 雰囲気中 10 日目の値

2) ジアミノジフェニルメタン

シ系については、フェノール硬化系の基本配合とした # 1 や # 2 が Dicy 硬化系に比べて導通破壊までの日数が 5 倍以上も長く優れた耐 CAF 性を示すことがわかった。

一方、吸水率との関係を比較すると、同じエポキシ系の場合は耐 CAF 性に優れたフェノール硬化系が Dicy 硬化系に比べて低い吸水率を示した。これに対して、ポリイミド系では吸水率が高いにもかかわらず優れた耐 CAF 性を示すことがわかった。

このことから、基板の吸湿は CAF の発生に大きく影響するが、この吸湿が CAF の成長に及ぼす影響は樹脂材料により異なると考えられる。つまり、吸湿性以外の何らかの樹脂特性が CAF の発生に影響していると推定できる。

そこで、CAF により導通破壊した部分の観察を行い、樹脂材料が CAF に及ぼす影響を推定した。図 3 に、導通破壊部分の断面図を示す。

導通破壊部分は、図 1 で示したようにスルーホール間のガラス繊維/樹脂界面で発生した CAF であり、陽極側のめっき界面が破壊によりふくれている。

この結果をもとに、樹脂材料が CAF に及ぼす要因を推定し、その評価方法について検討した。図 4 に、CAF の発生状態をモデル的に示す。

CAF の発生に樹脂が関与する部分としては、①の樹脂/めっき界面（以下、めっき銅界面と略す）、②の樹脂部分および③のガラス繊維/樹脂界面がある。CAF の発生は、①から溶け出した銅イオンが③を移行、析出する現象である。優れた耐 CAF 性を示すためには、①のめっき銅界面から銅が溶け出しにくい、溶け出した銅イオンが③のガラス繊維/樹脂界面で樹脂に捕らえられ移行できなくなることが必要であると考えられる。この①と③で発生する現象に

注) 絶縁抵抗の測定は、ADVANTEST 社製 TR8601 HIGH MEGOHM METER を用い、図 2 のパターンに示す A-B 間に 100V 印加して 1 分後の値を絶縁抵抗値とした。

図 3. CAFにより導通破壊した部分の断面図

図 4. CAFの発生モデル

について樹脂材料が及ぼす影響を評価することにした。表 3 に、(A)と(C)で発生する現象と要因およびその評価方法を示す。

(A)で発生する銅の溶出については、銅アノード分極法を用いて評価した。このアノード分極法は、一般に金属の表面腐食状態(酸化状態)を評価する際に用いられている^{7),8)}。本研究では、めっき銅を基板からはがした際のはく離表面を試料として、樹脂材料の違いによる銅の溶出量を評価した。

表 3. 樹脂材料がCAFに及ぼす影響とその評価法

現象	場所	要因	評価法
銅の溶出	(A)	めっき銅の基板はく離表面の酸化状態	銅アノード分極法
銅の移行	(C)	界面特性(接着性、銅の吸着性等)	銅捕捉能測定

図 5. めっき銅の溶出量の評価法(銅アノード分極法)

また、樹脂材料の違いによるめっき銅はく離表面の酸化状態は ESCA により分析し、めっき銅はく離表面の酸化状態が銅の溶出量に及ぼす影響を推定した。

(C)で発生する銅イオンの移行、析出については、ガラス繊維/樹脂界面の樹脂が銅を捕捉する能力に影響されていると考えた。そこで本研究では、基板自体がどれだけ銅を捕捉できるかを評価するため、各樹脂材料について銅イオンの吸着量を測定した。

以下、各評価法について詳細に説明する。

2.3 めっき銅の溶出量の評価法

めっき銅の溶出量の評価に用いた銅アノード分極法とその分極曲線を図 5 に示す。

0.2mm厚の両面板をエッチング後十分水洗し、基板表面にめっき処理を行ったのち熱処理を施した。熱処理工程は、回路加工工程時に基板が受ける加熱条件を想定して160℃/0.5時間とした。

めっき銅を基板からはく離後、このはく離表面を試料電極として、めっき銅はく離表面から溶け出す銅の量をポテンシostatにより測定した。その

際、電極間にかかる電位は、一定速度（10 mV / 秒）で上昇させた。この条件で測定した銅アノード分極曲線は、図5に示すような形態となる。この曲線は、電位の増加にしたがって銅が溶け出し始める活性領域と銅の表面に酸化被膜が形成され、銅の溶出量が減少する不動態領域およびさらに酸化被膜が溶解し始める過不動態領域に分けることができる。

本評価に用いた電位の領域は、いずれの樹脂材料とも過不動態領域にまで達する 0～500 mV とした。また、銅アノード分極曲線は、使用する溶液の pH によりその絶対値が異なる。本研究では、樹脂材料の違いによる分極曲線の差が顕著に現われる pH 6.86 の緩衝溶液を用いた。

各樹脂材料におけるめっき銅の溶出量は、得られた分極曲線の積分値（以下、S 値と略す）を尺度とした。つまり、この S 値が小さい基板ほどめっき銅界面から溶け出す銅の量は少なく、CAF は発生しにくいと考えた。

2.4 めっき銅はく離表面の ESCA 分析

銅の溶出量を評価した試料を用いて、めっき銅はく離表面の銅の酸化状態を ESCA により分析した。ESCA は Perkin - Elmer 社製 MODEL - 5100 を用い、X 線励起源として Mg および Al Anode を用いた。めっき銅はく離表面の酸化状態は、Mg Anode を用いた場合に 930～975 eV の結合エネルギーに現われる CuO ピークの相対値で評価した。

2.5 銅捕捉能の評価法

銅捕捉能の評価は、図6に示す基板粉の銅イオン吸着性試験により行った。試料は各樹脂材料とも同じ処理剤、織り形態のガラス布を用いた基板を粉碎し、80メッシュパスした基板粉を用いた。この粉を 1 mol の硫酸銅水溶液に浸漬し室温で約1時間かくはん後、水洗し基板粉に付いた硫酸銅を洗い落とした。次に、2 mol / m³ の希塩酸に浸漬し室温で約1時間かくはん後、基板粉が吸着したと考えられる銅を溶かし出し、ろ過液中の銅濃度を原子吸光により測定した。

各樹脂材料における銅捕捉能は、得られた銅濃度を尺度として評価した。つまり、銅濃度が高い基板ほどめっき銅界面から溶け出した銅イオンを捕らえる能力が高く、CAF は発生しにくいと考えた。

図6．銅捕捉能の評価法（銅イオンの吸着性を測定）

3．評価結果および耐 CAF 性樹脂材料の検討

各樹脂材料について、めっき銅の溶出量および銅捕捉能の評価を行い、CAF との関係を明らかにした。この結果をもとに、耐 CAF 性に優れた樹脂材料を検討し、得られた樹脂材料を用いて CAF 試験を行った。

3.1 めっき銅の溶出量と CAF の関係

図7に、各樹脂材料における銅アノード分極曲線の測定結果と CAF による導通破壊までの日数との関係を示す。

エポキシ（フェノール硬化）系の基本配合以外の系では、導通破壊までの日数が長く耐 CAF 性に優れた樹脂材料ほど S 値は小さくなる傾向を示した。特に、耐 CAF 性に優れたポリイミド系の S 値は、エポキシ（Dicy 硬化）系の 1/3 以下となった。また、エポキシ（フェノール硬化）系の中には、ポリイミド系

図7．めっき銅の溶出量とCAFの関係

と同程度のS値を有する系もあった。これらのことから、めっき銅界面から溶け出す銅の量は樹脂材料により大きく異なることがわかった。エポキシ（フェノール硬化）系の中には、基本配合のようにS値が大きくエポキシ（Dicy硬化）系と同程度であるにもかかわらず高い耐CAF性を示す系があるが、その他の樹脂材料ではめっき銅の溶出量が少ない系ほど耐CAF性に優れることがわかった。このエポキシ（フェノール硬化）系の基本配合が高い耐CAF性を示す理由については、後の銅捕捉能の節で説明する。

次に、樹脂材料がめっき銅の溶出量に及ぼす影響を検討するため、めっき銅はく離表面の酸化状態をESCAにより分析した。

3.2 めっき銅はく離表面のESCA分析

図7に示した試料の中でS値が異なる2種類の樹脂材料について、めっき銅はく離表面の酸化状態をESCAにより分析した。結果を図8に示す。S値が大きい樹脂材料のめっき銅はく離表面では、940, 950, 960, 970 eV付近に4本のピークが認められた。これらは酸化銅（CuO）のピークであり、このことからめっき銅はく離表面は酸化されていることがわかる。これに対して、S値が小さくめっき銅界面から溶け出す銅の量が少ないと考えられる樹脂材料は、酸化銅のピークが認められなかった。

この分析結果から、S値が小さい樹脂材料、つまりめっき銅界面が酸化されていない樹脂材料を用いた基板では、ガラス繊維／樹脂界面に溶け出しやすい酸化銅の生成が少なく、その結果優れた耐CAF性を示すことがわかった。

3.3 銅捕捉能とCAFの関係

図7でS値が同程度であったエポキシ系の試料について、銅捕捉能の測定結果と導通破壊までの日数

図8. めっき銅の基板はく離表面のESCA測定結果

との関係を図9に示す。硬化系にかかわらず、導通破壊までの日数が長く耐CAF性に優れた樹脂材料ほど、銅濃度が高いことがわかった。特に、フェノール硬化系の基本配合では、銅捕捉能がDicy硬化系の2倍以上と非常に優れた系であることがわかる。このように銅捕捉能に優れた系では、ガラス繊維／樹脂界面に溶け出した銅イオンを捕捉しやすく、その結果優れた耐CAF性を示すと考えられる。

3.4 耐CAF性に優れた樹脂材料の検討

各樹脂材料におけるめっき銅の溶出量と銅捕捉能の評価結果から、耐CAF性に優れた樹脂材料を推定した。めっき銅の溶出量と銅捕捉能の評価結果をまとめて、図10に示す。（ ）内は、各樹脂系における導通破壊までの日数を示した。

耐CAF性が低いエポキシ（Dicy硬化）系は、めっき銅の溶出量も多く銅捕捉能も低い。これに対して

図9. 銅捕捉能とCAFの関係
(S値が同程度のエポキシ系)

図10. 耐CAF性に優れた樹脂材料

表 4. 樹脂系の違いによる耐CAF性の比較

項 目	エポキシ系	ポリイミド系
硬化剤	フェノール系 (基本配合)	ジシアジアミド系 DDM系
めっき銅溶出量 (S値)	×	×
銅捕捉能 (銅濃度)	○	×
耐CAF性	○	◎

めっき銅の溶出量を低減

エポキシ（フェノール硬化）系の中には、めっき銅の溶出量が低減できる系や基本配合のように銅捕捉能に優れた系があり、これらの樹脂材料では優れた耐CAF性を示すことがわかった。また、ポリイミド系では、めっき銅の溶出量が少なく、かつ銅捕捉能にも優れていることがわかる。

これらのことから、耐CAF性に優れた樹脂材料としては、S値が小さいか、銅濃度が高いかの少なくとも一方を満足しなければならないことがわかる。つまり、めっき銅界面の銅の酸化を抑制し銅の溶出量をいかに低減できるか、また溶け出した銅イオンをいかに捕捉できるかが重要になる。

さらに、ポリイミド系のように、めっき銅の溶出量が少なく、かつ高い銅捕捉能を示す樹脂材料は、耐CAF性材料として非常に優れていると考えられる。そこで、各樹脂材料について耐CAF性をさらに向上させるための指針を表4に示した。

エポキシ系では、フェノール硬化系の基本配合やDicy硬化系はめっき銅の溶出量が多い。さらに、耐CAF性を向上させるためには、この銅の溶出量を低減する必要がある。

CAFの発生現象からもわかるように、めっき銅界面から溶け出す銅はCAFが発生し始める最初の現象である。このめっき銅の溶出をいかに低減できるかが耐CAF性を向上させる大きなポイントになると考えられる。

そこで、これらエポキシ系について、めっき銅界面から溶け出す銅の量を低減できる樹脂材料を種々検討し、耐CAF性の向上をはかった。めっき銅の溶出量が低減できる樹脂配合を用いて作製した基板のCAF試験結果を、図11、図12に示す。

図11. めっき銅の溶出量を低減したジシアジアミド硬化系の耐CAF性

図12. めっき銅の溶出量を低減したフェノール硬化系の耐CAF性

図11に示すように、耐CAF性が低かったDicy硬化系でも、めっき銅の溶出量を低減できる樹脂配合を用いた#8は#5に比べて導通破壊までの日数が5倍以上長くなり、耐CAF性は向上している。

また、図12に示すように、フェノール硬化系については、基本配合でも導通破壊までの日数が100日以上と長く、Dicy硬化系に比べて優れた耐CAF性を示している。これに対してめっき銅の溶出量を低減できる樹脂配合を用いた#9、#10、#11では、さらに長期試験後の絶縁劣化が小さくなっている。

これらの結果をまとめて、表5に示す。

フェノール硬化系およびDicy硬化系とも、めっき銅界面から溶け出す銅の量を低減することにより、耐CAF性は向上している。特に、高い銅捕捉能を示

表 5. エポキシ系におけるめっき銅の溶出量の影響

項 目	エ ポ キ シ 系				ポリイミド系
硬 化 剤	フェノール系 (基本配合)		ジシアンジアミド系		DDM系
銅溶出量低減	無	有	無	有	——
めっき銅溶出量 (S値)	×	○	×	○	○
銅 捕 捉 能 (銅濃度)	○	○	×	×	○
耐CAF性	○	◎	×	○	◎

すフェノール硬化系の基本配合では、ポリイミド系と同等以上の優れた耐 CAF 性を有することがわかった。このことから、エポキシ系に関しては、めっき銅界面から溶け出す銅の量を低減できる樹脂配合を用いることにより、耐 CAF 性はさらに向上することがわかった。

4. まとめ

プリント配線板に用いられる基板について、樹脂材料面から耐 CAF 性との関係を検討した。CAF により導通破壊した部分の観察から CAF に及ぼす樹脂の影響を推定し、新規な評価方法を用いて耐 CAF 性に優れた樹脂材料を検討した結果、以下の結論を得た。

- 1) CAF の発生は、樹脂／めっき界面から溶け出す銅の量（めっき銅の溶出量）や、溶け出した銅イオンをガラス繊維／樹脂界面の樹脂が捕捉する能力（銅捕捉能）に影響されると推定した。
- 2) めっき銅の溶出量の評価は、銅アノード分極法により行った。めっき銅の溶出量が少ない樹脂材料ほど、耐 CAF 性に優れることがわかった。このような樹脂材料を用いた場合は、めっき界面が酸化されておらず、溶出しやすい酸化銅が少ないことがわかった。
- 3) 樹脂／めっき界面から溶け出した銅イオンを捕捉する能力に優れた樹脂材料ほど、優れた耐 CAF 性を示すことがわかった。
- 4) 同じエポキシ系でも、ジシアンジアミド硬化系に比べてフェノール硬化系では、めっき銅の溶出量が少ない系や銅捕捉能に優れた系があり、

これらの系は良好な耐 CAF 性を示すことがわかった。

- 5) エポキシ系に関しては、めっき銅の溶出量を低減できる樹脂配合を用いることにより、ジシアンジアミド硬化系、フェノール硬化系とも耐 CAF 性をさらに向上できることがわかった。

謝 辞

本研究において、銅の溶出量の評価方法および銅捕捉能の評価方法に関する有益なご助言をいただいた、本研究所の長谷川清研究員、ならびに部員各位に深く感謝いたします。

(1990. 4. 13—受理)

文 献

- 1) D. J. Lando, 他 2 名: “Conductive Anodic Filaments in Reinforced Polymeric Dielectrics: Formation and Prevention”, 17th Ann. Proc. Rel. Phys. 51-63 (1979)
- 2) 塩見, 他: “電子デバイス・部品の故障解析と材料評価”, サイエンスフォーラム社 (1984)
- 3) 淡野, 他 3 名: “ガラス基材銅張積層板の絶縁信頼性”, サーキットテクノロジー, **3**, 4, 212-219 (1988)
- 4) 鎌形, 他 2 名: “2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジンとイソシアヌール酸の分子間化合物とエポキシドとの反応”, 高分子論文集, **42**, 12, 899-902 (1985)
- 5) K. Kamagata: “Adhesive Properties of Cured Epoxy Resin Containing the Intermolecular Compound of 2, 4-Diamino-6-Vinyl-s-Triazine and Isocyanuric Acide”, J. Appl. Poly. Sci., **34**, 261-269 (1987)
- 6) 高萩, 他 3 名: “絶縁基板上の銅移行について”, 電子通信学会技術研究報告, **84**, 314, 19-24 (1985)
- 7) 小泉, 他 3 名: “伸銅品の変色機構について, 1. 高湿環境中における銅の酸化”, 伸銅技術研究会誌, **15**, 211-221 (1976)
- 8) J. R. G. Evans, 他 1 名: “Adhesion of Polyethylene to Copper: Reactions between Copper Oxide and the Polymer”, J. Adhesion, **9**, 267-277 (1978)