研究論文

大気 UV 処理を施したポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂へのめっき皮膜形成

野村 太郎^{a, b, d*}, 中林 祐稀^{a, b}, 田代 雄彦^{b, c}, 梅田 泰^{b, c}, 本間 英夫^{a, b}, 高井 治^{a, b}

^a 関東学院大学 大学院工学研究科 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^b 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒 250-0042 神奈川県小田原市荻窪 1162-2)

^c 関東学院大学 総合研究推進機構 (〒 236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1)

^d 株真工社 (〒 335-0032 埼玉県戸田市美女木東 2-2-6)

Formation of Plating Films on Polyphenylene Sulfide (PPS) Resins Treated by Atmospheric UV Irradiation

Taro NOMURA^{a, b, d*}, Yuki NAKABAYASHI^{a, b}, Katsuhiko TASHIRO^{b, c}, Yasushi UMEDA^{b, c},
Hideo HONMA^{a, b} and Osamu TAKAI^{a, b}

^a Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

^b Materials and Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University (1162-2, Ogikubo, Odawara-shi, Kanagawa 250-0042)

^c Research Advancement and Management Organization, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

^d Shinkosya Co., Ltd. (2-2-6, Bijogihigashi, Toda-shi, Saitama 335-0032)

Polyphenylene sulfide (PPS), a heat-resistant crystalline polymer with a simple chemical construction, has a high melting point of about 280 °C, outstanding chemical resistance, and noncombustibility established by an industry flammability test with no flame retardant chemicals. Furthermore, PPS is widely used in various fields based on its properties. When the PPS is plated, surface roughening is conventionally treated with a solution of hydrofluoric acid. However, the waste solution of this acid is difficult to treat correctly. It is therefore necessary to resolve this difficulty. This study investigated the plating process on PPS treated using atmospheric UV irradiation. High-quality electroless NiP plating was visually confirmed on the PPS resin surface by surface modification using atmospheric UV treatment. Adhesion strength of about 0.8 kN m⁻¹ was obtained for the treatment. Therefore, plating on the PPS resins was possible after atmospheric UV irradiation, which is environmentally friendly.

Keywords : PPS Resin, Atmospheric UV Irradiation, Surface Modification, Electroless NiP Plating, High Adhesion Strength

1. 緒 言

近年、自動車部品の内装・外装部品は ABS 樹脂などのプラスチックに金属めっきを施したものが主流であるが、自動車内部や排気装置の部品は使用環境の影響で樹脂めっきへの代替が困難である。そのため、耐熱性の高いポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂が注目されている。PPS 樹脂は、結晶性の耐熱性ポリマーである。この樹脂は約 280 °C の高い融点を持ち、優れた耐薬品性と共に難燃剤無添加でも自己消火性の難燃性を示す。ガラスや無機フィラーなどの繊維状材料で強化、充填された PPS 樹脂は耐熱性および高度な機械的性質と共に、優れた寸法安定性を示す典型的なエンジニアリングプラスチックである。それらの特性から、表面に機能性薄膜の付与が強く求められている。しかしながら、湿式法により PPS 樹脂表面に金属薄膜を形成することは、PPS の有

する分子構造から容易ではない。PPS 樹脂は耐薬品性が高く、ポリマー部の溶解が困難であるため、樹脂中に存在する無機充填材のガラス状繊維を硝酸やフッ酸などの強酸で溶解し、凹部を多数形成する手法がめっき前処理として一般的である^{1), 2)}。しかし、ガラス状繊維が充填されていない場合、強酸による粗化処理が難しく、新たな処理法が求められている。また、硝酸やフッ酸などの処理液は安全衛生面や廃水処理などの課題も懸念される。

これまで我々は絶縁樹脂材料への低環境負荷型のエッチング代替処理として、紫外線 (UV) および TiO₂ 処理^{3)~5)}、大気 UV 処理^{6), 7)}、ラジカル水処理⁸⁾、高濃度オゾン水処理^{9), 10)}、ファインバブル低濃度オゾン水処理^{11), 12)}を用い、密着性に優れた導電層の形成技術を検討してきた。そこで本報では、環境配慮型の表面粗化法である大気 UV 処理法を PPS 樹脂に適用し、密着性に優れた導電性皮膜のめっきによる形成を検討した。

* E-mail : t_nomura@shinkosya.co.jp

Table 1 PPS materials composition

Sample	Filler	Additive	Content
PPS-OL	None	Olefin copolymer (Elastomer)	Low (1 ~ 5 wt%)
PPS-OM			Middle (5 ~ 10 wt%)
PPS-OH			High (10 ~ 20 wt%)

2. 実験方法

2. 1 試験基板

試験基板は、PPS 樹脂プレート (DIC 製) を 50 mm × 50 mm (t = 2 mm) に切り出した。すべての基板は、応力緩和のために 80 °C, 1 時間の熱処理を行った。また、表 1 に示す樹脂中のオレフィン系共重合体の比率を変化させた。共重合体の含有率が 1 ~ 5 wt% の樹脂を PPS-OL, 5 ~ 10 wt% の樹脂を PPS-OM, 10 ~ 20 wt% の樹脂を PPS-OH とした。さらに、すべての基板はガラス状繊維が含有していないものを使用した。

2. 2 大気 UV 処理法

大気 UV 処理には、高出力低圧水銀ランプ (300 W) を 1 本備えた小型紫外線照射装置 (江東電気製, KOL1-300S) を用いた。本ランプは 184.9 nm と 253.7 nm の主要波長を持ち、ランプ表面から 30 mm の距離に試験基板を設置し、大気中で UV 照射を行った。処理時間は 0 ~ 20 min の範囲で 4 水準変化させ、めっき析出性および密着強度から最適条件を決定した。また、紫外線積算光量計 (浜松ホトニクス製, UV POWER METER C8026) により波長 253.7 nm および 184.9 nm の被照射強度を測定し、前者は $60 \pm 5 \text{ mW/cm}^2$ であり、後者は $6 \pm 1 \text{ mW/cm}^2$ であることを確認した。

2. 3 めっき工程

2. 3. 1 大気 UV 処理法によるめっき工程

本実験で行った一連のめっき工程を表 2 に示す。アルカリ

Table 2 Experimental procedure using atmospheric UV irradiation

UV irradiation in the atmosphere □
Alkaline treatment: 65 °C, 2 min (NaOH, 100 g/dm ³) ▽
Conditioning: 45 °C, 2 min (CC-231 Rohm and Hass, 10 vol%) ▽
Catalyzing: 45 °C, 2 min (PdCl ₂ , 0.3 g/dm ³) ▽
Accelerating: 45 °C, 1 min (NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O, 19 g/dm ³) ▽
Electroless NiP plating: ca. 0.3 μm ▽
Thermal treatment: 80 °C, 60 min □
Acid activation: r.t., 30 sec. (H ₂ SO ₄ , 10 vol%) ▽
Electrolytic Cu plating: ca. 20 μm ▽
Thermal treatment: 80 °C, 60 min ▽ : Rinsing, □ : No rinsing

浸漬液は、試料表面の脱脂を目的として水酸化ナトリウム 100 g/dm³ の溶液を用いた。コンディショニング溶液は、後続の触媒を試料表面に均質に吸着させるための表面調整であり、市販品の CLEANER CONDITIONER™ 231 (CC-231, Rohm and Hass) を純水で 10 倍に希釈したものを用いた。初期の無電解 NiP めっきの反応は、触媒表面 (本工程ではパラジウムに該当) 近傍でしか進行しないため、試料表面にパラジウムを吸着させる必要がある。そこで触媒溶液は塩化パラジウム 0.3 g を純水に溶解させ、これに濃塩酸 1.0 μm³ を添加し全容量を 1.0 dm³ とした。還元処理溶液は、ホスフィン酸ナトリウム一水和物 19 g を純水に溶解させ 1.0 dm³ に調整した。これは試料表面に吸着した Pd 触媒を金属に還元することによって、無電解 NiP めっきを円滑に析出させる金属核を形成する目的で行った (この処理を導入しない場合は未析出になることもある)。引き続き、表 3 の無電解 NiP めっきで約 0.3 μm の導電層を形成した。さらに、密着強度測定のため、硫酸銅めっき浴で約 20 μm まで厚膜化させ、無電解 NiP めっき後および電気銅めっき後は密着性改善のため、80 °C, 60 min の熱処理を行った⁸⁾。

Table 3 Bath composition and operating conditions of electroless NiP plating

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.10 mol/dm ³
C (OH) (CH ₂ COOH) ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
H ₂ NCH ₂ COOH	0.10 mol/dm ³
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.20 mol/dm ³
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.20 mol/dm ³
Na ₂ S ₂ O ₃	2 mg/dm ³
Bi (NO ₃) ₃	1 mg/dm ³
NaOH	0.50 mol/dm ³
Bath pH	8.0
Bath temperature	45 ± 1 °C

Table 4 Experimental procedure using nitric acid and hydrofluoric acid etching solution

Degreasing: 50 °C, 5 min (Ace clean A-220 30 g/dm ³ , Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ▽
Drying □
Etching: 40 °C, 20 min (HNO ₃ 1.0 dm ³ /dm ³ , (NH ₄) HF ₂ 150 g/dm ³) ▽
Ultrasonic rinse: r.t., 10 min ▽
Conditioning: 45 °C, 5 min (CondriiserSP: 10 vol%, Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ▽
Catalyzing: 45 °C, 5 min (Catalyst C-10: 1 vol%, Okuno Chemical Industries Co., Ltd.) ▽
Accelerating: 45 °C, 5 min (H ₂ SO ₄ 10 vol%) ▽
Electroless NiP plating: ca. 0.3 μm ▽
Thermal treatment: 80 °C, 60 min ▽ : Rinsing, □ : No rinsing

2. 3. 2 従来法によるめっき工程

比較として、従来法により処理した PPS 樹脂サンプルを表 4 の工程で作製した。エッチング溶液は、62% 硝酸 1.0 dm³ にフッ化水素アンモニウム 150 g を溶解させ 1.0 dm³ に調整した。エッチング条件は浴温 40 ℃、処理時間 20 min で行った。その後、表 3 の無電解 NiP めっき浴で約 0.3 μm の導電層を形成した。さらに、大気 UV 処理法と同様に電気銅めっきを行い、各めっき処理後に 80 ℃、60 min の熱処理を行った。

2. 4 評価方法

2. 4. 1 無電解 NiP めっき後の析出状態

試験基板に無電解 NiP めっき処理を施した後の析出状態をレンズ交換式一眼レフレックスタイプデジタルカメラ(ニコン製、D5200)で撮影し、めっきの被覆率を目視で求めた。

2. 4. 2 密着強度測定

無電解 NiP めっき後に熱処理を行った試験基板のテープ剥離試験を行った。また導電層と樹脂界面の密着強度は、上記テープ試験で剥離のないものを電気銅めっき後、熱処理を行い、10 mm 幅の切れ込みを入れ、引張試験機(東洋精機製作所製、ストログラフ E2-L05)を用いて 50 mm/min の速度で垂直に引き剥がした。また、1 枚の試験基板から異なる 3 箇所を引き剥がし、その平均値を求め、最大値と最小値をエラーバーで示した。さらに、各樹脂における大気 UV 処理法と従来法の密着強度を比較した。

2. 4. 3 表面形態観察および表面粗さ測定

大気 UV 処理前後の試験基板の表面形態は、金蒸着後、走査型電子顕微鏡(キーエンス製、VE-9800、以下 SEM)を用い、加速電圧 10 kV および 20 kV で観察した。また、走査型プローブ顕微鏡(セイコーインスツル製、SPI4000 E-Sweep、以下 SPM)の AFM モードで表面粗さを測定した。

2. 4. 4 改質処理前後の表面状態

大気 UV 処理による樹脂の改質効果は、接触角計(協和界面科学製、DMe-201)を用い、表面濡れ性を $\theta/2$ 法により水接触角を求めた。また、大気 UV 処理前後の表面官能基の情報を得るためにフーリエ赤外分光分析装置(日本分光製、FT/IR-4100typeA、以下 FT-IR)を用い、ZnSe 製の専用プリズムを取り付けた ATR 法にてスペクトルの測定を行った。さらに、処理前後の表面結合基の変化を捉えるために X 線光電子分光装置(Kratos Analytical 製、AXIS-ULTRA DLD、以下 XPS)で測定した。XPS の X 線光源は Al の K α 線(1486.6 eV, 10.0 mA, 15 kV)を用いた。測定データは、C1s を 285.0 eV となるようにチャージアップ補正を行い、CasaXPS (Casa Software 製)を用いてピーク分離を行った。

3. 結果および考察

3. 1 めっき析出状態

大気 UV 処理による PPS 樹脂の表面改質効果を検討するため、各種基板に 0 ~ 20 min 大気 UV 処理後、表 2 の一連の処理により無電解 NiP めっきを施した。その析出状態を図 1 に示す。未処理(大気 UV 処理 0 min)において、各基板の被覆率は約 20 ~ 55% とめっきは全面析出せず、テープ試験で剥離するほど密着強度は低かった。また、従来法で処理した基板の被覆率も約 90 ~ 98% とめっきは全面析出せず、同様にテープ試験で剥離した。一方、大気 UV 処理後の基板は、処理時間 5 min では被覆率が約 65 ~ 80% と全面析出に至らなかった。次に、処理時間 10 min では被覆率が約 95 ~ 100% と向上したものの、角部に未析出箇所が発生した。さらに、処理時間 20 min の条件下では、無電解 NiP めっきは再現性良く全面析出することを確認した。また、前処理の触媒化工程において、大気 UV 処理時間が長いほど、基板の色

	Untreated substrate	Conventional method	Atmospheric UV irradiation time		
			5 min	10 min	20 min
PPS-OL
Cover ratio	25 %	90 %	75 %	97 %	100%
PPS-OM
Cover ratio	20 %	94 %	65 %	95 %	100 %
PPS-OH
Cover ratio	55 %	98 %	80 %	100 %	100 %

Fig. 1 Surface appearance after electroless NiP plating using conventional method and atmospheric UV irradiation

が濃く変化し、表面にパラジウムが多く吸着していることを確認した¹³⁾。

Fig. 2 Comparison of adhesion strength among various PPS resins using conventional method and atmospheric UV irradiation

3. 2 密着強度測定

各樹脂における大気 UV 処理法と従来法の密着強度の関係を図 2 に示す。従来法において、無電解 NiP めっき後にテープ試験で剥がれたため、密着強度はほぼ 0 kN/m であった。一方、大気 UV 処理法ではオレフィン系共重合体の含有率が高いほど、密着強度は高くなった。PPS-OH において、処理時間 5 min は図 1 のように無電解 NiP めっきは全面析出しなかったため、最適処理条件は析出性が良好で、かつ密着強度 0.86 kN/m を示した 20 min とした。他の樹脂 (PPS-OL および PPS-OM) においても、同様の結果を示したため、最適処理時間は全て 20 min とした。

3. 3 表面形態観察

未処理および大気 UV 処理後の PPS-OH における表面 SEM 像を図 3 に示す。未処理と比較して UV 処理後の基板表面には微細なディンプルが形成され、アルカリ処理を施すと改質された成分の一部が除去されたことによりさらに明瞭となり¹⁴⁾、多数のディンプルが確認された。他の 2 種も同

Fig. 3 SEM images of the PPS resins (PPS-OH) surface after each treatments

Fig. 4 AFM images of the PPS resins before and after atmospheric UV irradiation for 20 min

様の結果であった。これはABS樹脂と同様に^{5),15)}、PPSマトリックス中に微細なエラストマー成分が分散されていると考えられ、改質処理により表層のエラストマー成分が除去されやすい状態となり、アルカリ処理により微細なディンプルが多数形成されたと考えられる。

次に、未処理および大気UV処理(20 min)後の表面粗さを図4に示す。PPS-OL、PPS-OMおよびPPS-OHの未処理における算術平均粗さ(Ra)はそれぞれ1.4 nm, 2.2 nmおよび1.7 nmであり、十点平均粗さ(Rzjis)はそれぞれ54.7 nm, 32.8 nmおよび75.5 nmであった。さらに大気UV処理後のRaはそれぞれ8.1 nm, 9.2 nmおよび10.0 nmであり、Rzjisはそれぞれ143.9 nm, 204.9 nmおよび229.7 nmであった。このことから、エラストマー成分が増加すると表面粗さは大きくなることを確認した。さらに、大気UV処理20 minにおける表面粗さは最大値を示しているため、密着強度との相関性があると考えられる。また、PPS樹脂に対しUV改質処理を施しても、フッ酸処理のような樹脂中に存在するガラス状繊維を溶解することで形成される粗い表面構造は示さず¹⁶⁾、素材の平滑さを維持していることを確認した。従って、UV改質された樹脂と導電性皮膜との密着性は、従来法のフッ酸による粗い凹部を形成させる数 μm の物理的なアンカー効果とは異なり、ナノオーダーのアンカー効果であると考えられる。

Fig. 5 Water contact angle of PPS resins using atmospheric UV irradiation

Fig. 6 FT-IR spectra of the PPS resins (PPS-OH) using atmospheric UV irradiation

3. 4 表面状態観察

未処理基板および大気UV処理後のPPS樹脂表面の水接触角測定結果を図5に示す。処理は1, 5, 10および20 min行った。PPS-OL、PPS-OMおよびPPS-OHの未処理における水接触角がそれぞれ91.5°, 72.9°および79.4°であったのに対し、処理時間わずか1 minで水接触角はそれぞれ51.4°, 44.3°および49.1°と著しく濡れ性は向上し、さらに処理時間20 minにおいて水接触角はそれぞれ26.5°, 35.2°および31.2°と大幅に低下した。また、PPS-OLは、他の2種の樹脂より処理時間に伴って接触角は小さくなるが、オレフィン系共重合体の含有率により改質度合は若干異なっていた。

次に、大気UV処理を0, 5, 20 min行った試験基板(PPS-OH)におけるFT-IRのスペクトルを図6に示す。未処理では、3050 ~ 3000 cm^{-1} 付近の芳香環に起因するピーク、1750 cm^{-1} 付近にC=O伸縮振動の吸収ピークおよび1250 cm^{-1} 付近にC-O伸縮振動を確認した¹⁷⁾。UV照射後には、3300 cm^{-1} 付近にO-H伸縮振動の吸収ピークの発現を確認した。さらに、素材状態で確認されたC-O、C=OおよびO-Hは照射時間が長くなるほど、吸収強度は大きくなった。さらに、オレフィン系共重合体の含有率が高いほど、それら親水性の吸収強度は大きくなった。このことから、大気UV処理を行うことで素材表面に極性基が発現し、濡れ性を向上させたと考えられる。

また、1430 cm^{-1} 付近にS-Cに起因するピークが増加していることから、PPS樹脂の主鎖の切断により生じたチルラジカルの二量化により、ジスルフィド構造が生成したと考えられる¹⁸⁾。他の試験基板(PPS-OLおよびPPS-OM)においても同様の結果を示したが、PPS骨格中に存在するS-C結合の吸収強度はオレフィン系共重合体の含有率の低いPPSO-Lが最も大きかった。

Fig. 7 XPS spectra of C1s for the PPS resin (PPS-OH) before and after atmospheric UV irradiation: (a) Untreated substrate, (b) UV irradiation for 5 min, (c) UV irradiation for 10 min, (d) UV irradiation for 20 min

さらに、PPS-OH における大気 UV 処理前後の XPS-C1s スペクトルを図 7 に示す。未処理の PPS 樹脂では、その構造に起因する炭素-炭素単結合(C-C)、炭素-水素結合(C-H)および炭素-硫黄結合(C-S)が、それぞれ 285.0 eV および 287.0 eV に確認された。一方、大気 UV 処理後の PPS 樹脂では、炭素-炭素単結合(C-C)および炭素-水素結合(C-H)のピークは減少し、未処理では確認されなかった親水性に起因する炭素-酸素単結合(C-O)のピークが 288.1 eV およびカルボキシル基(-COO)のピークが 290.2 eV に発現した。さらに、表面改質が進行するに従って、それら親水性のピークの増加を確認した。他の 2 種の樹脂も同様に親水性のピークの発現を確認したが、ピークの増加はあまり確認されなかった。また、UV 処理によって生じた分解生成物は表面に残留するため、上記の結果は大気 UV 処理によって生成された成分の一部であることが考えられる¹⁴⁾。

以上の結果より、大気 UV 処理によりカルボキシル基およびヒドロキシ基のピークが増加し、樹脂表面の酸化が進行したことが示唆された。さらに後続のアルカリ処理において、親水性であるカルボン酸(-COOH)を Na 塩に置換することにより強親水性(-COONa)へ変化したと考えられる¹³⁾。また、XPS において炭素-水素結合(C-H)のピークが減少していることから、樹脂表面における高分子鎖が切断され、改質層の極表層の低分子化が起こったと考えられる¹⁹⁾。さらに PPS 樹脂に対して UV 光が作用すると、酸化劣化を伴い、主鎖の切断により生成されたフェニルラジカルの芳香環への置換反応が起こり、ラジカル種を付与した PPS 分子が生成され、引き続き、酸化反応および水素吸着が起こり、-COOH 基が付与された PPS 分子が生成されたと考えられる^{18), 20)}。また、それと同時にフェニルやチールラジカルの芳香環への置換反応による架橋構造およびチールラジカルの二量化によるジスルフィド構造などが生成される。したがって、大気 UV 処理によって改質された PPS 樹脂表面には、高分子鎖の切断による低分子化したものと架橋反応により高分子化したものが混在していると考えられる²¹⁾。

4. 結 言

大気 UV 処理を用いたガラス状繊維を含有しない PPS 樹脂への表面改質について種々検討した結果、高い密着力を有する導電性皮膜が形成可能であった。オレフィン系共重合体の含有率が高いほど、樹脂の表面粗さが増加し、密着強度が高くなることを確認した。また、UV 改質処理はフッ酸による粗い凹部を形成させる方法とは異なり、素材の平滑性を維持していることを確認した。

したがって、本処理法は、従来法のような有害なフッ酸を

使用しない環境配慮型の表面改質処理法として有用である。

謝 辞

本研究は、平成 24 年度採択文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成事業の研究の一部として実施された。また、本研究を行うにあたり、試験基板を提供して頂いた DIC 株式会社様に深謝致します。

(Received May 17, 2017 ; Accepted August 23, 2017)

文 献

- 1) K. Sato ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, (10), 1044 (1998).
- 2) W. Fhujikawa, N. Fukazawa, J. Shirakami, T. Shimaya ; *Abst. 30th Meet.*, p. 456 (*Jpn. Inst. Electron. Packag.*, 2016).
- 3) K. Watanabe, T. Fujimura, T. Nishiwaki, K. Tashiro, H. Honma ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, **7**, (2), 136 (2004).
- 4) M. Sugimoto, K. Tashiro, T. Bessho, I. Koiwa, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, (2), 162 (2006).
- 5) T. Bessho, K. Tashiro, M. Sugimoto, H. Honma ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, **9**, (6), 472 (2006).
- 6) 斎藤 開, 本間英夫, 山下嗣人 ; 新めっき技術, p. 306 (関東学院大学出版会, 2011).
- 7) M. Sugimoto, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, (5), 294 (2008).
- 8) Y. Nishimura, S. Suzuki, K. Tashiro, Y. Umeda, T. Yamashita ; *Materials Science and Technology of Japan*, **50**, (4), 146 (2013).
- 9) T. Bessho, F. Yoshinaga, K. Inoue, I. Koiwa, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, (9), 659 (2006).
- 10) M. Satoh, Y. Miyoshi, K. Kakiyama, A. Tanaka, K. Yamazaki ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **62**, (2), 127 (2011).
- 11) K. Tashiro, Y. Umeda, H. Honma ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, (5), 195 (2015).
- 12) T. Nomura, H. Nakagawa, K. Tashiro, Y. Umeda, H. Honma, O. Takai ; *Trans. IMF*, **94**, (6), 322 (2016).
- 13) Y. Umeda, T. Nomura, H. Nakagawa, Y. Nakabayashi, K. Tashiro, H. Honma, O. Takai ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, **19**, (7), 492 (2016).
- 14) K. Baba, Y. Nishimura, M. Watanabe, H. Honma ; *J. Jpn. Inst. Electron. Packag.*, **13**, (6), 447 (2010).
- 15) 三田 達 ; 高分子大辞典, p.14 (丸善出版, 1994).
- 16) S. Kawagishi ; *Journal of The Adhesion Society of Japan*, **26**, (2), 71 (1990).
- 17) R. M. Silverstein, F. X. Webster ; 有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMRの併用, p. 73 (東京化学同人, 2003).
- 18) Z. Osawa, S. Kuroda, S. Kobayashi, F. Tanabe ; *ACS Advances in Chem. Series*, **249**, 127 (1996).
- 19) H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y. J. Kim, T. Ichii, K. Murase ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, (12), 662 (2013).
- 20) Z. Osawa ; *Kobunshi*, **46**, (6), 398 (1997).
- 21) M. Tsunooka ; *Nippon Gomu Kyokaishi*, **68**, (5), 274 (1995).