

自動車用アルミニウム合金材の表面処理

三村 達矢*, 島田 隆登志*

The Surface Treatment for Automotive Aluminum Alloy

Tatsuya Mimura* and Takatoshi Shimada*

Keywords: aluminum alloy, surface treatment, conversion coating, SAM, adhesion, bonding technology

1. はじめに

自動車は昼夜を問わず、ありとあらゆる地域を走行するため、使用される材料は、温度、湿度、寒暖差、酸性雨、飛来塩など様々な環境因子の攻撃に曝される。自動車が何時でも何処でも安心・安全に走行するため、自動車材料にはこれらの環境に耐え得る高い信頼性を持っていなければならない。信頼性の一端を担う耐食性に関して、アルミニウム合金材は元来鋼板と比較して優れており、過酷な環境下でも構造体としての機能を著しく損なうような腐食は生じにくい材料である。しかしながら、塗装用の下地処理としての表面処理を施さずにアルミニウム合金材を自動車に適用した場合、塗膜の剥離や塗膜下での腐食は避けられない。そのため、アルミニウム合金材に対しても表面処理は必須である。

一方、自動車材の表面処理は塗装の下地処理のみではない。現在、自動車ボディの接合には接着剤が多用されている。接着剤の性能を十分に発揮させるためには、表面処理が有効である。さらに、自動車の軽量化・マルチマテリアル化の観点から、接着剤などを介さずに難接着性の樹脂を直接接合するという新たな課題が出てきた。本稿では、塗装の下地処理、接着剤接合および樹脂接合の前処理としての自動車用表面処理について紹介する。

2. 自動車用アルミニウム合金材の表面処理

アルミニウム合金材は自動車の様々な部材に使用されており、その箇所や製造方法は多岐にわたる。アル

ミニウム合金を用いた自動車部材の中でも、自動車ボディシート材の製造には、多くの工程がある^{1)~3)}。

Fig. 1に自動車ボディシート用アルミニウム合金材の製造工程の一例を示す。アルミニウム合金材の製造工程において、軟化処理あるいは溶体化処理と呼ばれる熱処理を実施した後、接着剤接合および樹脂接合の前処理として表面処理が施される。

一方、アルミニウム合金材が自動車ボディになるまでも多くの工程がある。**Fig. 2**にアルミニウム合金板材の加工から塗装までの工程を示す⁴⁾。溶接・接着接合などによって接合され、組み立てられたホワイトボディは、塗装工程直前に表面処理が行われる。ここでの表面処理は、塗装の密着性を高める下地処理として行われる。アルミニウム合金材が自動車ボディになるまでには多数の工程を経るため、工程の変更・省略による合理化検討は常に行なわれている。ただし、素材メーカーでの工程の変更・省略が、自動車メーカーでの工程や自動車の性能に悪影響を及ぼさないように

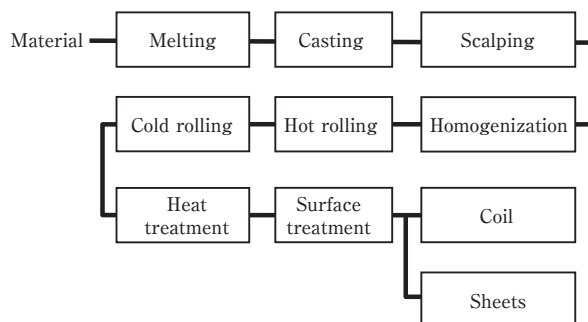


Fig. 1 The manufacturing process used for automotive aluminum products.

* (株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部

No. 2 Research Department, Research & Development Division, UACJ Corporation

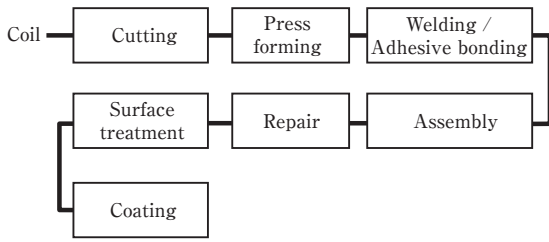


Fig. 2 The general automotive production process steps.

するため、全工程を俯瞰した工程設計が必要である。
 素材メーカーにおいて、あらかじめ接着性に加えて塗装との密着性も付与する表面処理を施すことが可能であれば合理的である。しかしながら、鋼材との複合ボディの場合、鋼材用の化成処理を通過する時に剥離する、プレス加工時に剥離し塗膜との密着性が不十分になってしまう、手直しのバフ研磨などで表面処理皮膜が除去されてしまうなどの理由により、素材メーカーによる密着性を向上させる表面処理は実現していない。繰り返しになるが、素材メーカーでの一度の表面処理により自動車に求められる性能全てを付与し、その性能を塗装前まで全て維持することは難しいため、現状では素材メーカーでは主に接着性などを向上させる表面処理を、自動車メーカーでは主に塗装の下地処理としての表面処理をそれぞれ施している。

3. 塗装の下地処理としての表面処理

アルミニウム合金材の代表的な表面処理として、クロム酸クロメート処理やリン酸クロメート処理などの化成処理がある⁵⁾。これらのクロメート処理は塗膜との密着性および皮膜自身の耐食性に優れる。自動車用アルミニウム合金ボディシート材の塗装下地処理においても、かつてクロム酸クロメート処理が使用された⁶⁾。一方、鋼材にはりん酸亜鉛処理が用いられていたため、アルミニウム合金材をフードなど部分的に適用した鋼材／アルミニウム合金材の複合ボディの処理においては、アルミニウム合金材のみに別工程でクロメート処理を行った後、鋼材と組み合わせ再度、鋼板用の表面処理を施していたため高コストであった。さらに、クロメート処理液には六価クロムが含まれるため、環境負荷の観点で問題であった。特に、欧州においては廃自動車 (ELV) 指令によって、2007年7月以降、欧州内へ市場投入される車両部品への六価クロムが原則使用禁止となり⁷⁾、その他の化学物質の使用においてもREACH規制によって化学物質の登録や届出が義務化された⁸⁾。日本国内においても水質汚濁防止法や廃棄

物処理法などで廃水中の六価クロム量が規制されたため、今後自動車ボディシート材用塗装下地としてクロメート処理が使用されることは恐らくないであろう。これらコストおよび環境負荷の観点から、アルミニウム合金材と鋼材とを同時処理する化成処理が望まれ、アルミニウム合金材にもりん酸亜鉛処理が適用されることとなった。

3.1 りん酸亜鉛処理

りん酸亜鉛処理は塗装用金属材料に施す化成処理の一つであり、鋼材用の化成処理としては20世紀初頭から使用されている。自動車用アルミニウム合金材に使用されるりん酸亜鉛処理剤は自動車鋼材用のりん酸亜鉛処理剤をベースに鋼材・アルミニウム合金材の両者に適用するよう改良したものである^{9)~15)}。

Fig. 3にりん酸亜鉛処理における皮膜形成機構の模式図を示す。りん酸亜鉛処理液の主成分はりん酸および可溶性の第一りん酸亜鉛 ($Zn(H_2PO_4)_2$) であり、この処理液にアルミニウム合金材を浸漬させると、アルミニウム合金材表面では以下の反応が起こる。



(1) 式はアルミニウムが溶解するアノード反応であり、(2) 式は水素イオンの還元によるカソード反応である。一方、水溶液中においてりん酸は (3) ~ (5) 式のように三段階で解離し、りん酸亜鉛処理液の弱酸性 (pH2.5 ~ 3.5) の環境下では、第一りん酸イオン ($H_2PO_4^-$) が安定的に存在する。

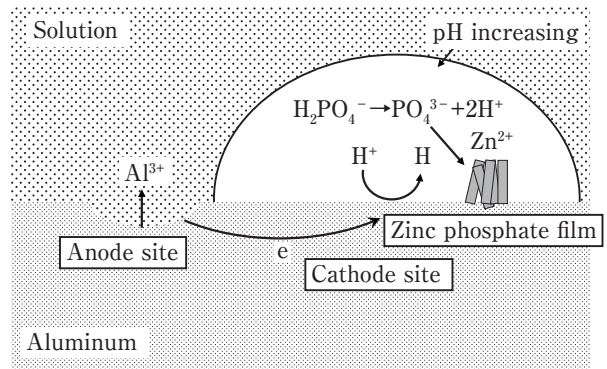
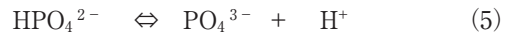


Fig. 3 The formation mechanism of zinc phosphate conversion coating on aluminum alloy surface.

しかしながら、(2) 式の反応に伴い、アルミニウム合金材表面近傍の溶液 pH は上昇するため、第三りん酸イオン (PO_4^{3-}) が生成される。この溶液 pH の上昇により、次式による難溶性ホパイト ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: hopeite) 皮膜が形成される。



従来の鋼材用のりん酸亜鉛処理液を用いてアルミニウム合金材を処理すると、鋼材に比べりん酸亜鉛皮膜が形成し難いため¹⁶⁾、1980年代から90年代にかけて、アルミニウム合金材に対するりん酸亜鉛処理性を改善する検討が多くなされた。

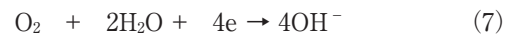
りん酸亜鉛処理性の低さは(1)式の溶解反応速度が小さいことが原因と考え、りん酸亜鉛処理液にふっ素成分を添加し、(1)式の反応を促進させ、皮膜量の増加に大きな効果をもたらした。しかし、過剰なふっ素成分の添加は塗膜との密着性を低下させるため¹⁷⁾、処理性の改善には限界があった。一方、鋼材と同様、アルミニウム合金材表面に亜鉛めっきを施すことでりん酸亜鉛処理性を改善する方法¹⁶⁾、¹⁸⁾も検討され実用化されたが、工程の増加が高コストを招き、より安価にするための改善が強く望まれた。他方、材料側からのアプローチとして、アルミニウム合金へのCu添加により(2)式のカソード反応を促進させ、りん酸亜鉛の核形成を高密度化する手法も検討されたが¹⁹⁾、材料そのものの耐食性を低下させるという問題点があった。これらの改良の中でも革新的な技術は、りん酸亜鉛処理の直前に実施する表面調整の改良²⁰⁾であった。1990年代までは表面調整剤としてりん酸チタン微粒子を分散させたコロイド溶液を使用していたが、粒子同士が凝集しやすく安定性が低かった。1990年代頃からは皮膜成分と同じりん酸亜鉛微粒子を含む表面調整剤を用いることで、アルミニウム合金材表面での安定した核生成が促進され、りん酸亜鉛処理性が飛躍的に向上した。現在では、アルミニウム合金材と鋼材との複合材におけるアルミニウム合金材表面上において、りん酸亜鉛皮膜は安定して形成されている。

3.2 金属酸化膜処理

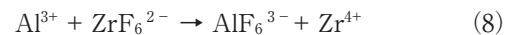
自動車の塗装下地用表面処理として、改良に改良を重ね鋼材からアルミニウム合金材まで適用範囲を広げてきたりん酸亜鉛処理ではあるが、2000年代に入り代替処理の検討も進んでいる。りん酸亜鉛処理においては、皮膜形成反応の副生成物であるスラッジが相当量発生する、また、処理液は皮膜性能の向上のためにニッケル、

マンガンなどの環境負荷の高い金属イオンを含む、というデメリットがあった。これらのデメリットの解決を図ったものが、金属酸化膜処理である²¹⁾、²²⁾。

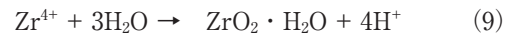
Fig. 4に金属酸化膜処理における皮膜形成機構の模式図を示す。金属酸化膜処理はジルコニウムを用いた化成処理であり、主成分はヘキサフルオロジルコニウム酸とふっ化水素酸である。この処理液にアルミニウム合金材を浸漬させると、アルミニウム合金材表面では、りん酸亜鉛処理液と同様、(1)式によるアルミニウムの溶解反応および(2)式による水素イオンの還元反応に加え次式の溶存酸素の還元反応も起こり得る²³⁾、²⁴⁾。



(1)式で生成した Al^{3+} は、次式によりふっ化物錯体と Zr^{4+} を生成する。



(2)あるいは(7)式の反応に伴う溶液 pH の上昇により、(8)式により生成した Zr^{4+} は析出し、厚さ数十 nm とりん酸亜鉛皮膜 (数 μm) と比べて桁違いに薄い皮膜が形成される。



金属酸化膜処理の注目すべき点は、りん酸亜鉛処理において革新的技術であった核形成のための表面調整工程が必要ないこと、および、皮膜の厚さからも推測されるようにアルミニウムの溶解に伴うスラッジの生成量も大幅に低減したことである。さらに、金属酸化膜処理の耐食性に関しては、鋼材あるいはアルミニウム合金材を問わず、りん酸亜鉛処理と同等以上の性能

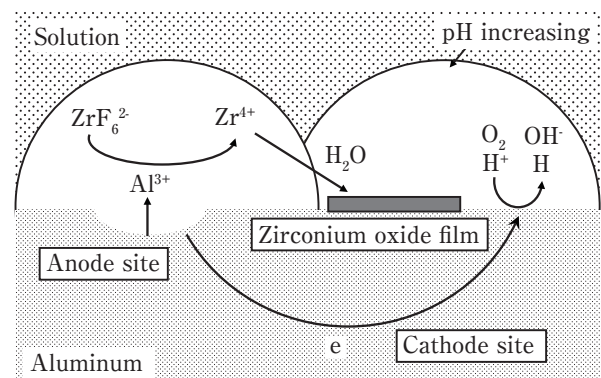


Fig. 4 The formation mechanism of zirconium-based conversion coating on aluminum alloy surface.

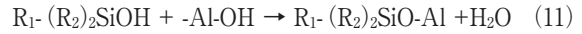
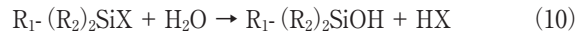
が達成されている。金属酸化膜処理は、従来アルミニウムに対しては実績のある処理である^{25), 26)}。それにも関わらず、自動車用の表面処理として実施されなかった理由は、自動車ボディの主流である冷延鋼板やめっき鋼板などの鋼材に対して、金属酸化膜処理の実績が無かったためである²¹⁾。今後、軽量化などの観点からアルミニウム合金材の使用量が増加すると予測されており、金属酸化膜処理のようにアルミニウム合金材から鋼材に展開される表面処理もまた増加すると考えられる。

3.3 SAM処理

アルミニウム合金材のさらなる塗装耐久性の向上を目的として、種々の表面処理方法の検討が行われている。その一つの手段として近年、SAM (self-assembled monolayer: 自己組織化単分子膜あるいは自己集積化単分子膜) による表面改質が注目されている。SAMは、素材表面に化学吸着する反応性官能基、二次元方向に規則構造をもたらせるスペーサー鎖、および素材表面を機能化させる機能性官能基の三つの部分からなる。SAMは、反応性官能基側がアルミニウム合金材表面に吸着し、吸着後スペーサー鎖同士の分子間力により組織化(集積化)するため、分子がアルミニウム合金材表面に緻密に植えつけられたような構造をとる。

アルミニウム合金材表面に対する反応性官能基として、シラノール基(-SiOH)、ホスホン酸基(-PO(OH)₂)、カルボキシ基(-COOH)などが挙げられる^{27)~32)}。SAMのアルミニウム合金材表面での安定性はこれらの反応性官能基の影響を受ける。**Fig. 5**にアルミニウム合金材表面に対して有機シラン(R₁-Si(R₂)₂X, XはOCH₃, OC₂H₅などの加水分解性官能基)、脂肪酸(R₁-COOH)、および有機ホスホン酸(R₁-PO(OH)₂)に

より形成されるSAMの結合状態の模式図を示す。有機シランの場合、以下の反応により皮膜が形成される(**Fig. 5(a)**)^{27), 28)}。



(10)式は有機シランの加水分解性反応基が加水分解する反応であり、この反応によりシラノールが生成する。このシラノール基がアルミニウム合金材表面に存在する酸化皮膜のOH基(-Al-OH)と(11)式の脱水・縮合反応を起こし、SAMが形成される(**Fig. 5(a)**)。R₂が加水分解性反応基である場合、アルミニウム合金材表面との反応に加え有機シラン同士の反応が起こる。長鎖アルキル基脂肪酸(R-COOH)においても、酸化皮膜のOH基とカルボキシ基との間における脱水反応によりSAMが形成される²⁸⁾。一方、有機ホスホン酸も有機シランや長鎖アルキル基脂肪酸と同様、脱水反応によりSAMが形成される^{27), 28)}。その結合状態に関してはまだ議論が続いているが、**Fig. 5(c)**のように1, 2, あるいは3座配位で結合されていると考えられる。

一方、スペーサー鎖は自己組織化に寄与する。通常、アルキル基が用いられることが多く、アルキル鎖が長いほどvan der Waals力などの分子間相互作用が大きくなるため自己集積化は速まるが、立体障害が大きくなるため初期の吸着は遅くなる³³⁾。したがって、成膜速度、つまり処理速度は薬液の濃度は勿論のこと、スペーサー鎖の長さを考慮する必要がある。

他方、機能性官能基は表面を改質する上で重要な役割を担う。エポキシ塗膜との密着性を高めるために、シラン化合物の一種であるアミノシランSAMを用いた検討がなされている。機能性官能基であるアミノ基は、塗膜中のエポキシ基と化学結合を形成するため、クロメート皮膜を上回る密着性が得られている³²⁾。また2.2で述べた金属酸化膜処理皮膜の上に有機ホスホン酸SAMを形成することで、金属酸化物処理単独よりも糸錆腐食が抑制される³⁴⁾。これは、SAMにより化成処理皮膜と塗膜の密着性が向上したためと考えられる。密着性および耐食性以外の特性として耐摩耗性の向上を目的とした検討もなされている。基板にはアルミニウムではなく金ではあるが、鎖長の長いアルカンチオール分子を用いることで、自己組織化が高まり安定な磨耗特性を潤滑皮膜が得られている。

以上のように、SAMは様々な特性をアルミニウム合金材表面に付与することが可能であり、塗装下地処理以外にも後述する素材メーカーで実施する接着接合の

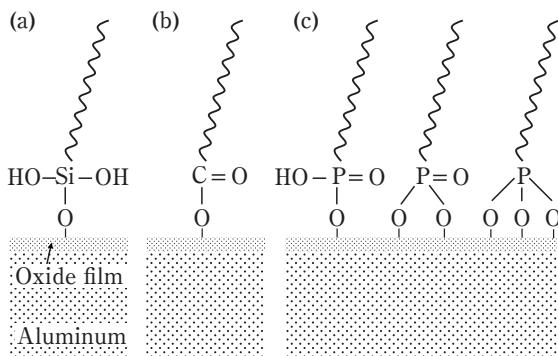


Fig. 5 The schematic diagram of self-assembled monolayer on aluminum alloy surface: (a) organosilane, (b) fatty acid with long-chain alkyl group and (c) phosphonic acid.

前処理としての表面処理にも応用可能である。今後、自動車用アルミニウム合金材への適用拡大が期待される。

4. 接着接合の前処理としての表面処理

自動車ボディにおいて、接着剤は防錆性、対疲労性、車体剛性、振動特性などの向上に寄与する^{3), 35)}。接着剤の性能を十分に発揮させるために、多くの自動車用アルミニウム合金材には酸洗材が用いられる。洗浄を表面処理に分類するには、些かの抵抗をお持ちになるかもしれないが、酸洗によるマグネシウム酸化皮膜の除去工程は接着接合性に強く影響を及ぼすため、ご容赦頂きたい。

自動車用アルミニウム合金材の酸洗の必要性は、Fig. 1に示したように板材製造工程における軟化あるいは溶体化処理（熱処理）などに関連する。5000系および6000系のボディシート用アルミニウム合金板材においては、この熱処理工程で、表面近傍の合金成分であるマグネシウムが酸化・拡散・濃縮し、表面にマグネシウムを含む比較的厚い酸化皮膜を形成する³⁶⁾。

Fig. 6に熱処理工程後、5000系アルミニウム合金材（Al-4.5Mg）をアセトン洗浄、酸洗した後のオージェ電子分光法による深さ方向の分析結果を示す³⁶⁾。熱処理工程後にアセトン洗浄したアルミニウム合金材表面はマグネシウムリッチな酸化皮膜層となっていることが分かる（Fig. 6 (a)）。この酸化皮膜層中のマグネシウム濃度は、合金中のマグネシウム添加量が多いほど濃化し、酸洗によって除去される（Fig. 6 (b)）。マグネシウム酸化皮膜層は脆弱であるため、板材の接着接合部が皮膜層部分で破断しやすくなる。そのため、酸洗によりマグネシウム酸化皮膜層を除去することは接着性の向上に寄与する表面処理となる。Fig. 7にアセトン洗浄および酸洗処理した5000系アルミニウム合金材（Al-4.5Mg）を用いてせん断試験片を作製し、塩水噴霧した際の引張りせん断強度の経時変化を示す³⁶⁾。塩水噴霧時間に依らず、酸洗したアルミニウム合金材のせん断強度はアセトン洗浄したそれよりも大きく、酸洗による接着性の向上は明らかである。

5. 樹脂接合用の前処理

工業的に用いられる合成樹脂は、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の大きく二つに分類される³⁷⁾。アルミニウム合金材表面に存在するOH基は、樹脂材料の極性基（酸または塩基）と酸・塩基反応によって結合する³⁸⁾。

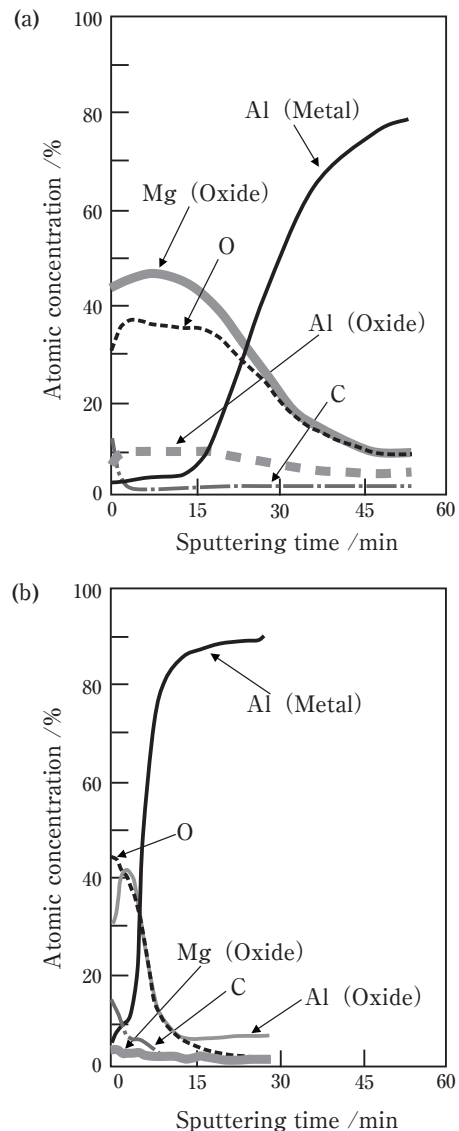


Fig. 6 Depth chemical profiles by Auger electron spectroscopy of 5000 series aluminum alloy (Al-4.5Mg) surface: (a) after rinse with acetone and (b) after acid pickling.

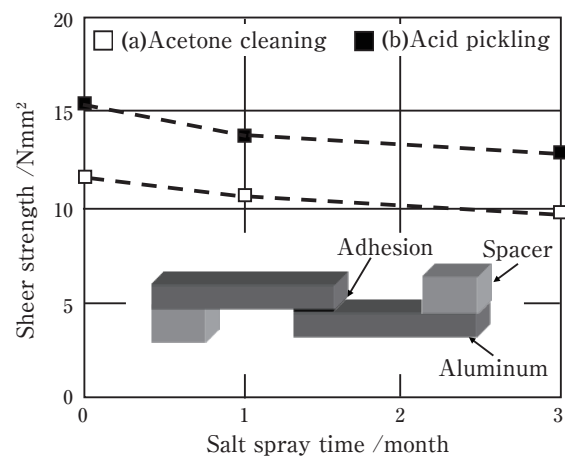


Fig. 7 The time variation of lap shear strength on salt spray test for 5000 series aluminum alloy (Al-4.5Mg): (a) after rinse with acetone and (b) after acid pickling.

アルミニウム合金材表面における樹脂の濡れやすさは、樹脂材料の極性基の影響を強く受ける。熱硬化性樹脂は立体網目状の構造を持つものが多く、硬化前は極性基が多いため、濡れ易い樹脂といえる。一方、自動車の内装や熱交換器の部材には、成形が容易な熱可塑性樹脂が多く用いられる。しかしながら、熱可塑性樹脂は直鎖状の構造を持ち、極性基がないあるいは極性基が少ない分子が多いため、アルミニウム合金材に対して直接接合することは難しい。一般に、表面処理により樹脂との接合性をもたらすには、二つの方法が考えられている³⁹⁾。一つは分子間力および化学結合の導入であり、もう一つは機械的な効果の付与である。分子間力および化学結合により接着力を向上させるためには、樹脂に見合った官能基を付与する必要がある。一方、機械的な効果の付与、つまりは、表面の凹凸に樹脂が入り込み発生するアンカー効果は、樹脂が凹凸に入りさえすれば良いため、様々な樹脂に適用可能である。

そこで、様々な樹脂との接合性を向上させるための表面処理として、当社はKO処理[®]を開発した⁴⁰⁾。KO処理は、アルミニウム合金材に対して重金属イオン等を含まない低環境負荷のアルカリ性電解液中で交流電解し、樹脂との接合性を向上させる。Fig. 8にKO処理皮膜の表面SEM像および断面TEM像を示す。この非常に細かな樹枝状の厚さ約200 nmの酸化物皮膜に樹脂が入り込むことで、優れたアンカー効果を発揮する。Fig. 9にセロハン粘着テープ、エポキシ系樹脂およびポリプロピレン樹脂との剥離強度あるいはTピール強度を示す。いずれの樹脂に対しても、KO処理材は比較材として用いた無処理材よりも優れた接合性を示し、さらに難接着性のポリプロピレン樹脂でも良好な接合

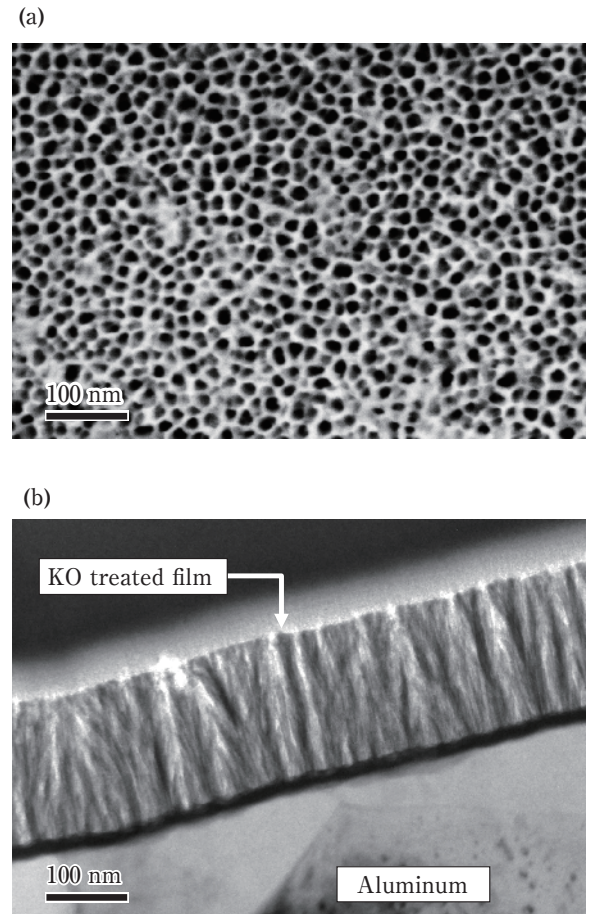


Fig. 8 The image of KO treated aluminum surface: (a) the surface SEM image and (b) cross-sectional TEM image.

体が得られる。今後、アルミニウム合金材との接合が必要とされる新たな樹脂が開発されても、KO処理には樹脂の種類を問わず、十分な接合性が期待できる。

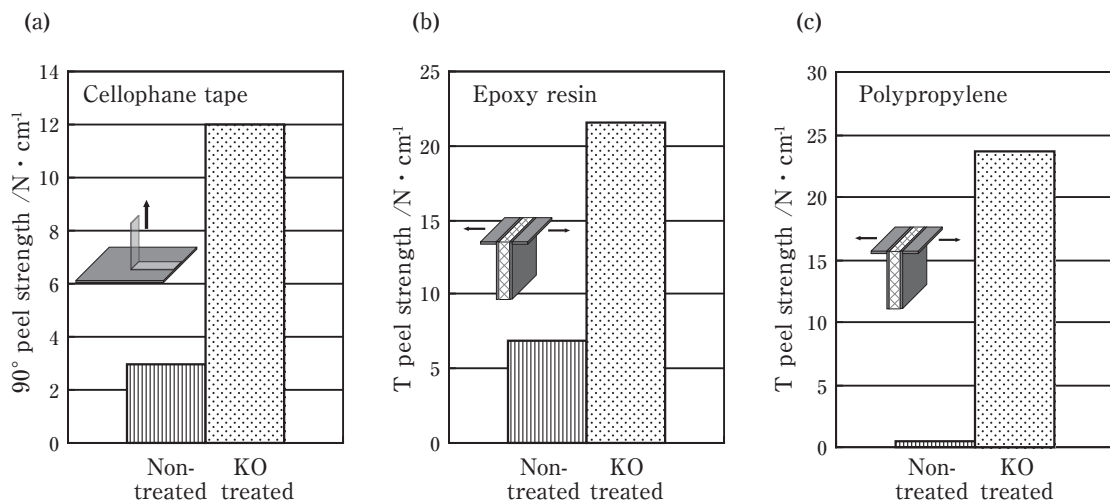


Fig. 9 Comparison of adhesive strength between non-treatment and KO treatment : (a) 90° peel strength with a cellophane tape, (b) T peel test with an epoxy resin and (c) T peel test with a polypropylene.

4. おわりに

自動車用アルミニウム合金材の表面処理として、塗装の下地処理、接着剤接合および樹脂接合の前処理を紹介した。自動車メーカーで実施する塗装下地処理は、長年の技術開発により完成度の高い表面処理となりつつある。一方、素材メーカーで実施する接着剤接合および樹脂接合の前処理は、まだまだ工夫次第で向上できるレベルである。今後、アルミニウム合金材料が異種材料と競争あるいは共存していくためには、これらの前処理としての表面処理をより高い完成度にする必要がある。

参考文献

- 1) 宇野照生, 杉江明士: 住友軽金属技報, **32** (1991), 32-38.
- 2) 井出 正: 溶接学会誌, **60** (1991), 219-226.
- 3) 芦田 正: 溶接学会誌, **70** (2001), 248-252.
- 4) Hans-Joachim Streitberger and Karl-Friedrich Dossel: Automotive Paints and Coatings, 2nd Edition, (2008), 1-11.
- 5) 石井 透: 軽金属, **37** (1987), 460-464.
- 6) 松本 徹, 西野俊哉: 表面技術, **43** (1992), 550-555.
- 7) 國枝直宏: 表面技術, **54** (2003), 512-514.
- 8) 鈴木達也: 木材保存, **34** (2008), 107-111.
- 9) T. S. N Sankara Narayanan: Corrosion Review, **12** (1994), 201-238.
- 10) 金子秀昭: アルミニウムの化成処理, カロス出版, (2003).
- 11) 安原清忠: 軽金属, **40** (1990), 753-760.
- 12) 中山隆臣: 表面技術, **64** (2013), 640-644.
- 13) 松島安信: 実務表面技術, **35** (1988), 2-8.
- 14) Editor of Metal Finishing: Metal Finishing, **56**, No. 4 (1958), 71-74.
- 15) Ervin C. Tinsley: Metal Finishing, **56**, No. 8 (1958), 70-73.
- 16) 池田貢基, 豊瀬喜久郎, 林 壮一, 兼子鉦一, 望月朝夫: まてりあ, **34** (1995), 801-803.
- 17) 石井均: 表面技術, **48** (1997), 961-965.
- 18) 小山高弘, 長谷川義文, 竹田委千央, 林 壮一, 兼子鉦一, 望月朝夫: 軽金属学会 第85回秋期大会講演概要, (1993), 39-40.
- 19) 山口恵太郎, 当摩 建: 軽金属学会 第94回春期大会講演概要, **94** (1998), 153-154.
- 20) 石井 均: 表面技術, **61** (2010), 232-238.
- 21) 中山隆臣, 細野 宏: 色材協会誌, **79** (2006), 382-389.
- 22) 児玉 敏: 色材協会誌, **79** (2006), 442-448.
- 23) O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu, and K. Nisancioglu: Surface and Coatings Technology, **184** (2004), 278-290.
- 24) F. Andreatta, A. Turco, I. de Graeve, H. Terryn, J. H. W de Wit and L. Fedrizzi: Surface and Coatings Technology, **201** (2007), 7668-7685.
- 25) 湯浅 真: 表面技術, **22** (2001), 122-127.
- 26) N. J. Newhard Jr.: Conversion coatings-chromate and non-chromate types, Proceedings of Corrosion Control Coatings edited by H. Leidheiser, Science Press, Princeton, (1979), 225-230.
- 27) E. Hoque, J. A. DeRose, P. Hoffmann, B. Bhushan and H. J. Mathieu: Journal of Physical Chemistry C, **111** (2007), 3956-3962.

- 28) J. A. DeRose, E. Hoque, B. Bhushan and H. J. Mathieu: Surface Science, **602** (2008), 1360-1367.
- 29) 穂積 篤, 八木橋信: 防錆管理, **57** (2013), 127-132.
- 30) 杉村博之: 表面技術, **62** (2011), 98-103.
- 31) H. Ozawa and M. Haga: Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry, **60** (2012), 2-23.
- 32) 蓬原正伸, 杉村博之, 高井 治: 表面技術, **52** (2001), 145-146.
- 33) 松浦俊彦, 下山雄平: 表面科学, **23** (2002), 475-482.
- 34) 蓬原正伸: 表面技術, **61** (2010), 251.
- 35) 宮高浩二: 精密工学会誌, **64** (1998), 189-192.
- 36) 宇佐美勉, 長谷川義文: 住友軽金属技報, **34** (1993), 171-178.
- 37) 山尾 忍: エレクトロニクス実装学会誌, **7** (2004), 186-193.
- 38) 前田重義: 色材協会誌, **65** (1992), 565-574.
- 39) 磯山永三, 内山利光: 軽金属, **35** (1985), 176-187.
- 40) 長谷川真一, 三村達矢, 小山高弘, 兒島洋一: 表面技術, **65** (2014), 437-439.



三村 達矢 (Tatsuya Mimura)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部