

Title	プラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質とその応用
Author(s)	大久保, 雄司
Citation	科学と工業. 2020, 94(11), p. 330-337
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/84937
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

解影說。

プラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質とその応用

大久保 雄司

フッ素樹脂に含まれる炭素-フッ素(C-F)結合は、一般的な樹脂に含まれる炭素-水素(C-H) 結合よりも結合エネルギーが大きいため、プラズマ処理による表面改質が困難であることが知 られている。筆者の研究グループは、プラズマ処理中に同時に加熱する「熱アシストプラズマ 処理」を開発し、表面改質が難しいフッ素樹脂の接着性を劇的に向上することに成功している。 本稿においては、代表的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に対する熱 アシストプラズマ処理を例に挙げて、接着性とそれを支配するキーファクターについて解説す る。最後に、これまでに得られているフッ素樹脂と異種材料のマルチマテリアル化の成果につ いて紹介する。

キーワード:直接接着,表面化学組成,表面形態,表面硬さ,脆弱層,フッ素樹脂

1 はじめに

改質とは,組成や性質を改良することである。よっ て、"表面改質"とは、バルクの性質はそのままで表面 のみの組成や性質を改良することを意味する。似た用 語として、"表面処理"がある。「表面処理 ≒ 表面改 質」と定義される場合がある一方、「表面処理 ⊂ 表面 改質」(上位概念:表面改質,下位概念:表面処理)と定 義される場合もあり、その反対に、「表面改質 ⊂ 表 面処理」(上位概念:表面処理,下位概念:表面改質)と 定義される場合もある^{1~3)}。筆者が調査した限りで は「表面改質」の明確な定義はなく、研究分野や研究背 景によって理解は異なるが、筆者は主に樹脂の表面を 研究対象としてきたため、表面改質には機械研磨・ブ ラスト加工などの表面を機械的に削る処理や塗装・ めっき・蒸着等の製膜は含まず, 元の材料の表面の性 質を一部残したまま官能基の比率が変化したり、表 面形態が部分的に変化することを意味する、つまり、 「表面改質 ⊂ 表面処理」(上位概念:表面処理, 下位概 念:表面改質)と理解している。

樹脂の表面改質の代表例としては、強酸性や強アル

カリ性の溶液等に浸漬する薬剤処理,高温の火炎で炙 る火炎処理,紫外線(Ultraviolet:UV)を照射するUV処 理,イオンを衝突させるイオン照射,電子線(Electron Beam:EB)を当てるEB照射,そして,プラズマ雰囲 気中に試料を入れる,または,プラズマガスを吹き付 けるプラズマ処理等が挙げられる。大別すると,液相 法と気相法の2種類となるが,本稿においては,後者 を対象とする。

樹脂の表面改質の主な目的としては、インクやペ ンキ等に対する「濡れ性向上」と被着体(生態組織や生 物も含む)との「接着性向上」がある。一般的に、濡れ 性が向上すれば接着性も向上すると認識されている が、必ずしもそうではない。一般的な認識と実際の間 でズレが生じる理由として、接着は大別すると2種類 あり、接着剤を使用して接着する「間接接着」と接着剤 を使用せずに接着する「直接接着」がある、という前 提条件が抜けていることが考えられる。つまり、間 接接着の場合は「濡れ性向上 = 接着性向上」という理 論が基本的には当てはまるが、直接接着の場合は「濡 れ性向上 ≠ 接着性向上」となるので注意が必要であ る。直接接着では、接着剤を使用しないため、接着剤

Surface Modification of Fluoropolymers via Plasma Treatment and Its Applications Yuji OHKUBO 大阪大学 大学院工学研究科 助教 博士(工学) (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1) 本稿の図のカラー版は次の URL より閲覧できます。URL: https://osakaira.com/magagine/

の厚さを均一にして塗布することや接着剤の硬化に時間を要すること、そして、接着時に接着剤がはみ出る こと等を考慮する必要がなくなり、さらに、一般的な 接着剤に含まれる揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds:VOC)を低減できる等のメリットを有する。

筆者の研究グループは、プラズマ処理による樹脂の 表面改質を中心に研究・開発を進めており,本稿で は、接着剤を使用しない直接接着を対象とした表面改 質についてプラズマ処理とフッ素樹脂に絞って紹介す る。これまでの筆者の経験から、プラズマ処理による 表面改質で直接接着における接着のキーファクターと なるのは、「表面化学組成」「表面形態」「表面硬さ」の三 つであると言える。水滴・油滴接触角および表面エネ ルギー計算やX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によって「表面化学組成」を調査・ 報告した論文,および走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM) や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)を用いて「表面形態」を観察・ 報告した論文は多数あるが、「表面硬さ」について調査 した論文は非常に少ない。しかし、直接接着において は、「表面硬さ」も非常に重要であり、是非調査すべき ファクターである。本稿では、フッ素樹脂に対してプ ラズマ処理をおこない、その「表面化学組成」「表面形 態」「表面硬さ」の変化について調査した結果を示し, 「表面硬さ」も直接接着に大きな影響を及ぼすキーファ クターとなり得ることを解説する。

2 熱アシストプラズマ処理の効果:接着性

筆者の研究グループでは、プラズマ処理中に同時に 加熱(熱アシストプラズマ処理)することで、フッ素樹 脂の接着性が劇的に向上することを見出した^{4~7)}。ま ず、その接着性向上効果について紹介する。**表1**にプ ラズマ処理条件およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)とブチルゴム(Isobutene-Isoprene Rubber:IIR) とを直接接着した際の接着強度の関係を示す^{6,7)}。未 処理品(No.1)は全く接着しないが、従来のプラズマ 処理を想定して100℃以下でプラズマ処理した場合 (No.3)でもほとんど接着性は向上せず,手で簡単に 剥がせるレベルであった(図1(a))。一方,No.3と投 入電力密度は同じだが,ヒーターを併用してPTFEの 表面温度を200℃以上に加熱した場合(No.4),接着性 は劇的に向上し,IIRが材料破壊するレベルであった (図1(b))。また,ヒーターは使用せず,投入電力密 度を増加してプラズマの自然昇温により200℃以上に 加熱しながらプラズマ処理した場合(No.5)も,No.4 と同様に劇的に接着性が向上し,IIRが材料破壊した (図1(c))。プラズマ処理中に同時に加熱することで, 劇的に接着性が向上したことは明らかである。それで は、なぜ数倍以上も接着強度が増加し,IIRが材料破 壊に至るほどの結果が得られたかを次からひとつずつ 検証する。

3 熱アシストプラズマ処理の効果:表面化学組成

接着性向上のキーファクターとして真っ先に挙げら れるのが官能基の生成,つまり「表面化学組成」の変化 である。表面化学組成の変化を最も簡易的に確認する 方法として,水滴接触角(Water Contact Angle:WCA) 測定がある。未処理品(No.1)のWCA:115度に対し て,Low-P(No.3)のWCA:65度,Low-P+Heater (No.4) のWCA:104度であり,いずれのプラズマ処理でも WCAが低下したことから濡れ性が向上したことが確



図1 プラズマ処理後の PTFE を IIR と直接接着して T 字剥
 離試験した際の様子

(a)Low-P, (b)Low-P+Heater, (c)High-P

Y. Ohkubo et al., Sci. Rep., 7, 9476 (2017)より引用および一部改編

表 1	PTFE サンプル ID とプラズマ処理条件	(熱処理の有無と表面温度を含む)	および IIR との
	直接接着の結果 ^{6,7)}		

No.	サンプル ID	プラズマ処理	ヒーター加熱	表面温度	接着強度
1	As-received	無	無	-	< 0.1 N/mm
2	Just-heated	無	有	$> 200^{\circ}\mathrm{C}$	< 0.1 N/mm
3	Low-P	有 (7.4 W/cm²)	無	$< 100^{\circ}$ C	< 0.4 N/mm
4	Low-P+Heater	有 (7.4 W/cm²)	有	$> 200^{\circ}$ C	> 2.0 N/mm
5	High-P	有 (21.7 W/cm ²)	無	$> 200^{\circ}C$	> 2.0 N/mm

認された⁷⁾。ただし, IIR が材料破壊するほどの高い 接着性を示した Low-P+Heater の WCA は 100 度を超 えていた。もし接着試験を実施せず, WCA による濡 れ性の評価だけで最適なプラズマ処理条件をスクリー ニングしていた場合は, Low-P+Heater (No.4) は濡れ 性がほとんど低下していないので,表面改質が不十分 な条件とみなされたであろう。

表面化学組成の変化を詳細に調査するため、X線光 電子分光法(XPS)を利用した。XPS スペクトルには、 全ての元素を網羅してどの元素が表面に存在するか を把握できる Survey スペクトルと、各元素に着目し てどんな官能基が存在するのか、価数はいくつなの かを把握できる Narrow スペクトルがある。本稿では, PTFE 表面に生成された官能基に焦点を当て,炭素 1s 軌道の Narrow スペクトル(C1s-XPS スペクトル)につ いて解説する。図2にプラズマ処理前後の PTFE 表 面の C1s-XPS スペクトルを示す⁷¹。ピーク強度を比 較しやすくするため,292 eV 付近にある CF₂ 由来の ピーク強度が 100 になるように規格化した C1s-XPS スペクトルも下段に示す。プラズマ処理すると,三つ (292 eV,289 eV,286 eV 付近)のピークトップを持 つスペクトルに変化したように見えるが,実際は八つ のピークで構成されている。各スペクトルを八つに ピーク分離し,それらのピーク面積の比率から官能基





(a) As-received 規格化前, (b) Low-P 規格化前, (c) Low-P+Heater 規格化前, (a') As-received 規格化後, (b') Low-P 規格化後, (c') Low-P+Heater 規格化後

Y. Ohkubo et al., J. Adhesion, 96, 776 (2020)より引用および一部改編

表 2	C1s-XPS	スペク	トルをピー	ク分離して算出	した官能基比7)
-----	---------	-----	-------	---------	----------

								単位(%)	
No.	サンプル ID	CF_3	CF_2	C-F	O-C=O	C=O	С-О	C-C	C=C
1	As-received	0	100	0	0	0	0	0	0
3	Low-P	1	50	7	8	10	17	8	0
4	Low-P + Heater	1	63	5	6	6	13	5	0

表 2'	表2をグル	一プ分け	し直した表
------	-------	------	-------

				甲位(%)
No.	サンプル ID	F 系グループ	0 系グループ	C 系グループ
1	As-received	100	0	0
3	Low-P	58	35	8
4	Low-P+Heater	70	25	5

-332 -

W/11- (0/)

の比率を算出した結果を表2に示す。また、比較を容 易にするため、表2の結果をフッ素(F)系グループ, 酸素(O)系グループおよび炭素(C)系グループの三つ に分類した場合の結果を表2'として示す⁷⁾。未処理品 (No.1)ではF系グループのみが存在するが、プラズ マ処理することによって、F系グループが減少し、O 系グループとC系グループが増加した。これはPTFE にプラズマ処理した際の一般的な傾向と良く一致して いる。ただし、Low-P(No.3)はLow-P+Heater(No.4) よりもO系グループの比率が高く, F系グループの 比率が低くなった。O系グループに該当する酸素を 含む官能基は、極性を有するため表面エネルギーを 増加させる,つまり,接着性を向上する官能基と言 い換えられる。WCA の結果と同様に XPS の結果にお いても、Low-P (No.3)はLow-P+Heater(No.4)よりも 高い接着性が予想される表面になっていると言える。 しかし、実際は、表1および図1からわかるように、 Low-P(No.3)はLow-P+Heater(No.4)よりも接着性が 大幅に低い。これらの結果は、表面化学組成を評価す る WCA や XPS の結果を鵜呑みにして最適条件をスク リーニングすることは非常に危険であることを示唆し ている。

4 熱アシストプラズマ処理の効果:表面形態

表面化学組成の他に接着性に大きな影響を与える ファクターとして挙げられるのが「表面形態」である。 表面に凹凸がある場合,接着する際に被着体がその凹 凸に追従して変形可能であれば,接触面積が増加して 界面に働くトータルの分子間力が増加するので接着強 度は増加する。また,その凹凸の中に被着体が入り込 み,錨が引っかかるような構造が界面に形成されれ ば,さらなる接着強度の増加が見込まれる。そこで, プラズマ処理前後の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)に より観察した。図3にプラズマ処理前後のPTFE表面 のSEM 像を示す⁷⁾。未処理品(No.1)のSEM 像では, 切削痕や窪み等が多く散見された。PTFE は熱可塑性 にもかかわらず,非溶融性の樹脂であり,融点以上に 加熱しても完全に溶融しないため,押出成形や射出成 形ができない。そこで,PTFEシートを作製する場合 は、まずはPTFEの粉末を押し固めて円柱状のバルク 体を作製し、その後に切削工具を押し当てて大根の桂 剥きのような形でシート状に加工される。このような 製造工程があるため、PTFEシートの表面には多数の 切削痕が見られる。一方、プラズマ処理後のPTFE表 面では、切削痕が減り、窪みの数および深さが明ら かに減少した。特にLow-P+Heater(No.4)においては、 切削痕もかなり薄くなっており、未処理品よりも平坦 になった。これらの結果より、今回のプラズマ処理条件 においては、表面粗さは増加しておらず、表面形態の 変化が接着性の向上に及ぼした影響は小さいと言える。

5 熱アシストプラズマ処理の効果:表面硬さ

SEMによってPTFEの表面形態を観察後、PTFE シートの製造方法を調査したところ、切削工程におい て PTFE 表層には低分子量の脆い層(脆弱層)が導入さ れることがわかった。脆弱層があることは、接着した 際に脆弱層内部で剥離が起こりやすくなってしまうた め接着強度が低くなる,つまり,脆弱層の存在は直接 接着においてデメリットにしかならない。プラズマ処 理によってこの脆弱層が除去されたことで PTFE の接 着性が向上したのではないかと仮定し, 脆弱層の有無 について間接的であっても良いので数値化できないか と考え、表面硬さの測定に至った。なお、材料の硬さ を測定する場合は、材料に対して圧子を押し込み、荷 重を圧痕表面積で除算して算出されることが一般的で あるが、筆者の研究グループは柔らかいフッ素樹脂の 試料表層のみの硬さを測定するため, ナノインデン ター(Nanoindentor:NI)を使用し、荷重-変位曲線から NI 硬さを測定した。そして、50 点以上異なる箇所で NI硬さを測定し、その相乗平均値を表面硬さと定義 した。

図4にプラズマ処理前後のPTFEの表面硬さヒスト

(a) (b) (c) 20 μm

図3 プラズマ処理前後の SEM 像 (a)As-received, (b)Low-P, (c)Low-P+Heater Y. Ohkubo *et al.*, *J. Adhesion*, **96**, 776 (2020)より引用

— 333 —

解 説





グラムを示す⁷⁾。未処理品(No.1)の表面硬さ:110 MPa に対して, Low-P(No.3)の表面硬さ:129 MPa, Low-P+Heater(No.4)の表面硬さ:168 MPa であり, いずれ のプラズマ処理においても表面硬さは増加していた。 ただし,その増加率は大きく異なり, IIR が材料破壊 するほどの高い接着性を示した Low-P+Heater (No.4) の表面硬さは約 1.5 倍であったが, Low-P (No.3)の表 面硬さは約 1.2 倍であった。つまり,この表面硬さの 違いが接着性向上に大きな影響を及ぼしたと言える。 誌面の都合上,詳細については割愛するが,プラズマ 処理で表面硬さが増加する要因としては二つ考えられ る。一つ目はプラズマ処理による樹脂表面のエッチン グにより軟質な脆弱層が除去されたことであり,二つ 目は C-C 架橋の生成により三次元網目構造を形成し たことである。

接着剤を使用せず直接接着する場合,表面改質後の 「表面化学組成」と「表面形態」はもちろん重要である が,「表面硬さ」も接着強度を増加させる重要なファク ターの一つになることを示した。これは,図5(a)に 示すように、下地が脆い(表面硬さが低い)状態で O 系グループの官能基を生成しても、被着体を剥離する 際にその脆弱層内で破壊が起こるため接着強度が低く なる⁶⁾。一方、図5(b)のように、下地がしっかりし た(表面硬さが高い)状態で O系グループの官能基を 生成すれば、脆弱層中での破壊が起こらなくなり、界 面も強固に接着しているため、IIRの材料破壊が起こ るレベルの接着強度が得られる⁶⁾。つまり、プラズマ 処理中の加熱は、エッチングレートの増加により脆弱 層除去を加速する役割を果たしていると言える。プラ ズマ処理中の加熱によるエッチングレートの詳細につ いては文献を参考にして頂きたい^{8,9)}。

6 熱アシストプラズマ処理の応用例

この熱アシストプラズマ処理により PTFE と異種材 料を強力接着した例をいくつか紹介する。表3に接着 強度の一覧を示す。

ここまでは、接着剤を使用しない直接接着の結果と その要因について述べてきたが、サンプル A ~ C の



図5 プラズマ処理中の加熱が接着性に及ぼす影響

(a) Low-P, (b) Low-P+Heater

Y. Ohkubo et al., Sci. Rep., 7, 9476 (2017)より引用および一部改編

表3 PTFE/ 異種材料の接着強度の一覧表

サンプル	被着体/フッ素樹脂	接着試験	接着強度
А	PTFE/シアノアクリレート接着剤(非弾性)/SUS304	90 度剥離試験	1.3 N/mm
В	PTFE/シリコーン接着剤(非弾性)/SUS304	90 度剥離試験	1.6 N/mm
С	PTFE/エポキシ接着剤(非弾性)/SUS304	90 度剥離試験	1.3 N/mm
D	PTFE/エポキシ接着剤(弾性)/SUS304	90 度剥離試験	> 2.0 N/mm
Е	PTFE/イソブチレンイソプレンゴム(IIR)	T 字剥離試験	> 2.0 N/mm*
F	PTFE/天然ゴム(NR)	T 字剥離試験	> 2.0 N/mm*
G	PTFE/シリコーンゴム(PDMS)	T 字剥離試験	> 2.0 N/mm*
Н	PTFE/シリコーンゴム(PDMS)/Cu	90 度剥離試験	> 2.0 N/mm*
Ι	PTFE/シリコーンゴム(PDMS)/SUS430	90 度剥離試験	> 2.0 N/mm*
J	PTFE/シリコーンゴム(PDMS)/ガラス	90 度剥離試験	> 2.0 N/mm*
К	Ag インク膜/PTFE	90 度剥離試験	1.2 N/mm
L	Cu ペースト膜/PTFE [※]	90 度剥離試験	1.3 N/mm
М	無電解 Cu めっき膜/PTFE ^{**}	90 度剥離試験	1.9 N/mm

*材料破壊, ※熱アシストプラズマ処理後にグラフト処理を実施

結果(表 3)からもわかるように、熱アシストプラズマ 処理した PTFE は、接着剤を使用した間接接着におい てももちろん有効である。瞬間接着剤の代表例である シアノアクリレート接着剤や構造用接着剤の代表例で あるエポキシ樹脂とも良好な接着性を示し、いずれも 1 N/mm 以上の高い接着強度を示す。また、サンプル CとDの比較より、硬い接着剤(非弾性体)を柔軟な 接着剤(弾性体)に変更することで接着強度を増加する ことも可能である。

本稿においては,IIRとの強力接着について紹介し たが,天然ゴム(Natural Rubber:NR)との強力接着も 可能である。なお,ゴムと PTFE が直接反応して接着 しているのではなく,ゴムの中に含まれる親水性のシ リカ粒子(補強剤)と PTFE が反応して接着しているた め,理論的には親水性のシリカ粒子を添加すればどの 種類のゴムであっても強力接着が可能である。詳細に ついては文献を参考にして頂きたい¹⁰⁾。 また、被着体であるシリコーン樹脂(Polydimethylsiloxane:PDMS)にプラズマ処理することで親水性のシ リカ粒子表面と同様にシリコン-水酸基(Si-OH 基)を 生成し、PTFEと反応させることも可能である。先行 研究^{11~14)}において、PDMS は金属やガラス等と接着 できることが報告されていたため、熱アシストプラズ マ処理と組み合わせることで、PDMS を介して PTFE と金属および PTFE とガラスの強力接着も実現した (図 6)¹⁵⁾。PDMS を固体接着剤と見なすこともでき、 理論的には PDMS と接着可能な被着体は全て PTFE と の強力接着も可能となった。接着剤レスの本技術は、 食品用途や医療用途への応用が期待されている。

現状では、金属箔および金属板と PTFE の強力接着 には至っていないが、金属インクや金属ペーストとの 接着性は良好であり、インクジェット印刷やスクリー ン印刷によって PTFE 上に金属配線を強固に、かつ直 接描画することが可能である(図7)^{16,17)}。無電解銅



図 6 PDMS を介した PTFE と異種材料の強力接着の実現 Y. Ohkubo et al., Sci. Rep., 7, 9476 (2018)より引用

-335 -





Agインク膜のパターニング(インクジェット印刷)





(Cu) めっきについては、パラジウム・スズ(Pd・Sn) 触媒を PTFE 上に付着する工程が入るため、アミノ基 を有する低分子をプラズマ処理後にグラフト化する必 要はあるが、プリント配線板の日本電子回路工業会 (JPCA) 規格値 0.98 N/mm¹⁸⁾を十分満たす接着強度が 得られている⁴⁾。5G および 6G 対応の高周波用プリ ント配線板および高周波用フレキシブル基板への応用 が期待されている。

このように、PTFEと多種多様な材料とのマルチマ テリアル化に成功している。今回は、PTFEに絞って 紹介したが、四フッ化エチレン・パーフルオロアル コキシエチレン共重合体(Perfluoroalkoxyalkane:PFA) や四フッ化エチレン・エチレン共重合体(Ethylene Tetrafluoroethylene Copolymer:ETFE)など他のフッ素 樹脂に対しても同様に高い接着強度が得られている。

7 まとめ

本稿では、プラズマ処理によって PTFE を表面改質 し、接着性とそれに及ぼすファクターについて解説 した。インクやペンキ等の濡れ性を向上する場合は、 WCA と XPS による表面化学組成の評価および SEM や AFM による表面形態の観察によって表面改質条件 のスクリーニングが可能であるが、接着する場合に は、それらだけでは不十分であり、表面硬さも十分考 慮する必要がある。つまり,表面において酸素を含む 官能基の割合を増加したり,表面を凸凹にして比表面 積を増加させたりしても,その下地が脆ければ,界面 は接着していてもその下の脆い箇所(脆弱層内部)で破 壊が起こり,低い接着強度になってしまう。接着剤を 利用する場合は,その脆弱層と共に硬化して,ある程 度の接着強度が得られる場合があるが,接着剤を使用 せずに直接接着する場合は,表面硬さにも注意を払う 必要がある。よって,樹脂の接着においては「表面化 学組成」「表面形態」に加えて「表面硬さ」も非常に重要 なファクターであり,筆者は「表面硬さ」測定の実施も 推奨している。

また,熱アシストプラズマ処理した PTFE が様々な 材料との接着に適用可能なことを紹介した。今後の展 開としては,生産性を向上させるため,プラズマ処理 装置の大面積化および高速処理の実現に向けて注力す る予定である。

謝辞

生ゴムは、兵庫県立工業技術センターよりご提供頂きま した。銀インクおよび銅ペーストは、日油(㈱よりご提供頂 きました。本研究は、JSPS 科研費 JP15K05723、大阪大学内 のマッチングプランナー制度、兵庫県 COE プログラム、各 企業との共同研究費によって、運営・実施されました。本 研究を推進するにあたり、大阪大学関係者の皆様、本研究 に取り組んでくれた在校生および修了生の皆様、材料提供 から詳細な測定まで親密にお付き合い頂きました共同研究 企業・研究機関の皆様に、改めて厚く御礼申し上げます。

(2020年8月17日受付)

文 献

- 1) 杉本克久, 日本金属学会会報, 23, 373 (1974).
- 2)本間禎一,表面技術, 43, 1091 (1992).
- 3)上條栄治,日本ゴム協会誌,70,340 (1997).
- 4)大久保雄司,石原健人,佐藤 悠,遠藤勝義,山村 和也,表面技術, 67, 551 (2016).
- Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *RSC Adv.*, 7, 6432 (2017).
- Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani,
 K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *Sci. Rep.*, 7, 9476 (2017).
- Y. Ohkubo, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *J. Adhesion*, 96, 776 (2020).
- 8) 大久保雄司, 接着の技術, 39, 1 (2019).
- 9) Y. Ohkubo, T. Nakagawa, K. Endo, K. Yamamura,

RSC Adv., 9, 22900 (2019).

- Y. Ohkubo, M. Shibahara, K. Ishihara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *J. Adhesion*, 95, 242 (2019).
- S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, S. Gangopadhyay, *J. Microelectromech. Systems*, 14, 590 (2005).
- B. Samel, M. K. Chowdhury, G. Stemme Gangopadhyay, *J. Micromech. Microeng.*, 17, 1710 (2007).
- 13) V. Sunkara, D. K. Park, Y. K. Cho, *RSC Adv.*, 2, 9066 (2012).
- R. W. R. L. Gajasinghe, S. U. Senveli, S. Rawal, A. Williams, A. Zheng, R. H. Datar, R. J. Cote, O. Tigli, *J. Micromech. Microeng.*, 24, 075010 (2014).
- Y. Ohkubo, K. Endo, K. Yamamura, *Sci. Rep.*, 8, 18058 (2018).
- 16) 大久保雄司、山村和也、エレクトロニクス実装学 会誌、19,127 (2016).
- 17) 大久保雄司,日本接着学会誌,54,4 (2018).
- 18) 日本電子回路工業会編,"電子回路基板規格",第 3版, JPCA-UB01, p.7 (2017,日本電子回路工業会).