The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

科学と工業，94(11)，330～337(2020)

解説

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℃	＜0.1 N/mm
3	Low-P	有 (7.4 W/cm^2)	無	＜100℃	＜0.4 N/mm
4	Low-P+Heater	有 (7.4 W/cm^2)	有	＞200℃	＞2.0 N/mm
5	High-P	有 (21.7 W/cm^2)	無	＞200℃	＞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[7]。ピーク強度を比較しやすくするため，292 eV 付近にある CF_2 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

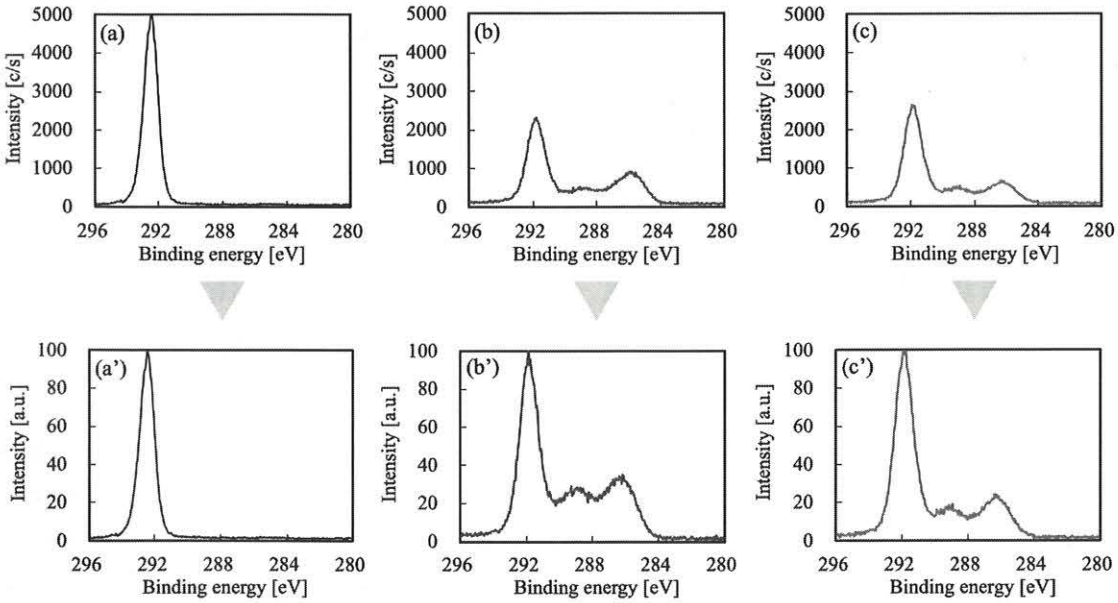

図 2　プラズマ処理前後の C1s-XPS スペクトル

(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	C-O	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 をグループ分けし直した表[7]

単位(%)

No.	サンプル ID	F 系グループ	O 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

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

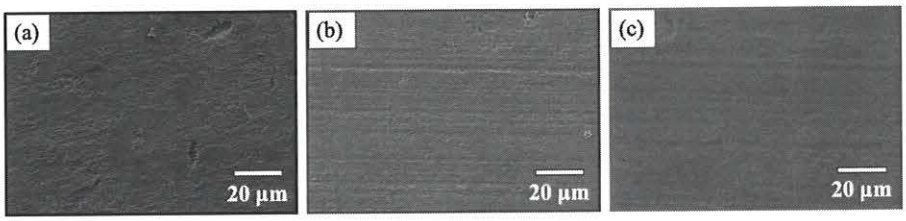

図 3　プラズマ処理前後のSEM像

(a) As-received，(b) Low-P，(c) Low-P+Heater

Y. Ohkubo *et al.*, *J. Adhesion,* **96**, 776 (2020)より引用

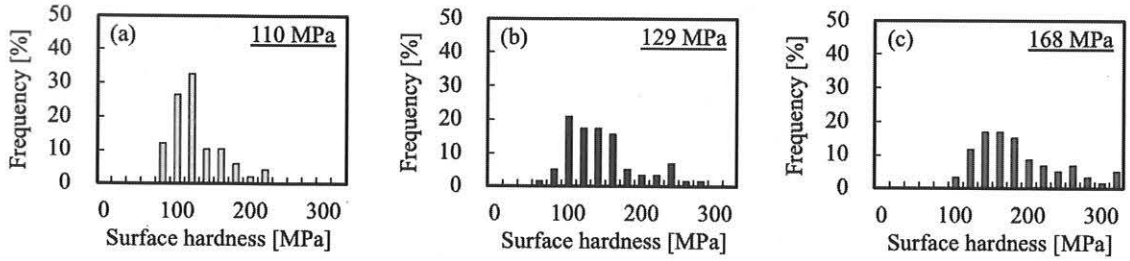

図 4　プラズマ処理前後の表面硬さヒストグラム

(a) As-received, (b) Low-P, (c) Low-P+Heater（下線値：相乗平均値）

Y. Ohkubo *et al.*, *J. Adhesion,* **96**, 776 (2020) より引用

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

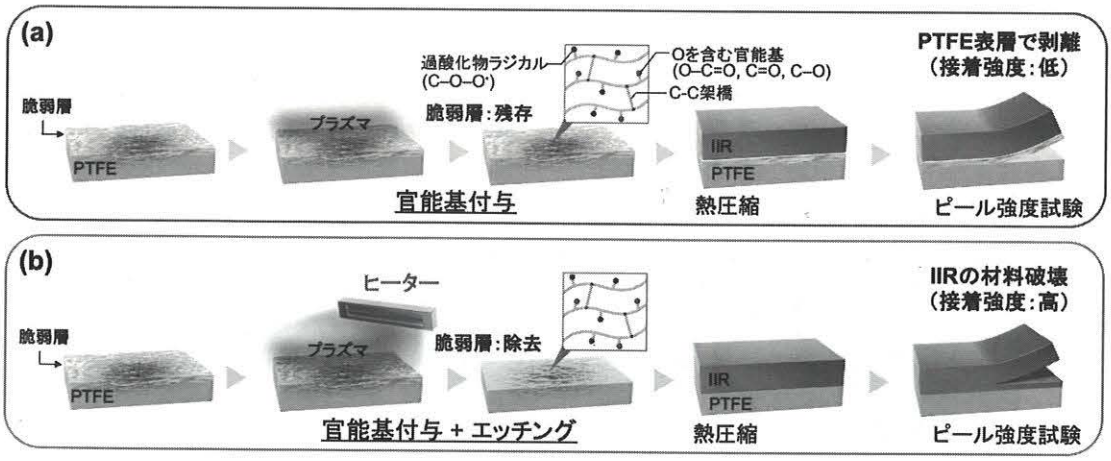

図 5　プラズマ処理中の加熱が接着性に及ぼす影響

(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
A	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
B	PTFE/シリコーン接着剤(非弾性)/SUS304	90 度剥離試験	1.6 N/mm
C	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
E	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*
H	PTFE/シリコーンゴム(PDMS)/Cu	90 度剥離試験	＞ 2.0 N/mm*
I	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*
K	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
M	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

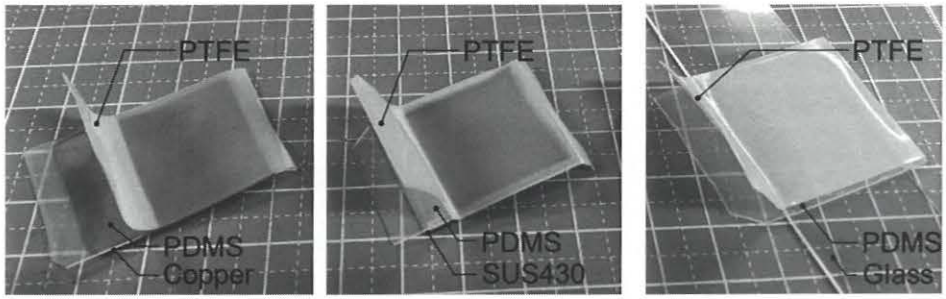

図 6　PDMS を介した PTFE と異種材料の強力接着の実現

Y. Ohkubo *et al.*, *Sci. Rep.*, 7, 9476 (2018) より引用

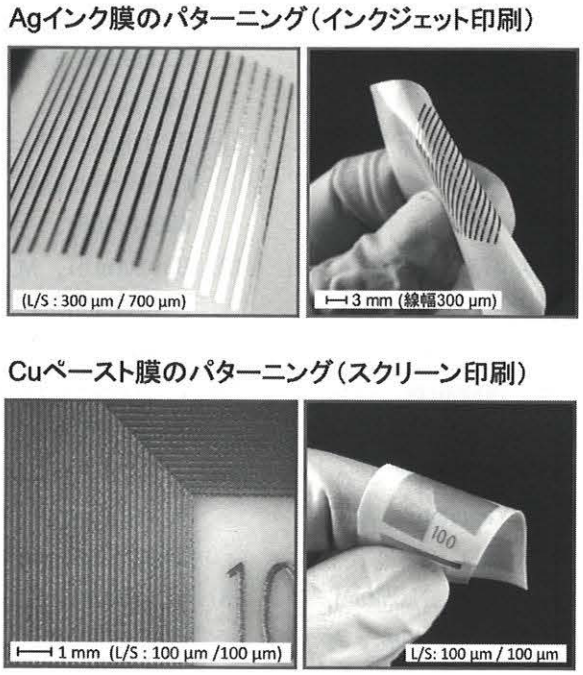

図 7　熱アシストプラズマ処理した PTFE シート上での金属配線パターニング
大久保雄司，山村和也，エレクトロニクス実装学会誌，**19**, 127 (2016) および
大久保雄司，日本接着学会誌，**54**, 4 (2018) より引用

(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/mm[18] 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).
5）Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *RSC Adv.*, **7**, 6432 (2017).
6）Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *Sci. Rep.*, **7**, 9476 (2017).
7）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).
10）Y. Ohkubo, M. Shibahara, K. Ishihara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, K. Yamamura, *J. Adhesion,* **95**, 242 (2019).
11）S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, S. Gangopadhyay, *J. Microelectromech. Systems,* **14**, 590 (2005).
12）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).
14）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).
15）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).