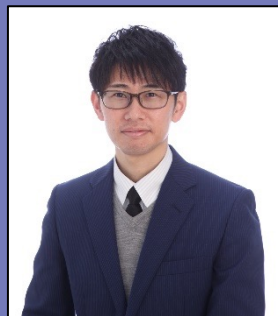


2022/02/03(火) 14:30~14:55
新技術説明会 @ オンライン(Zoom)

番号:7

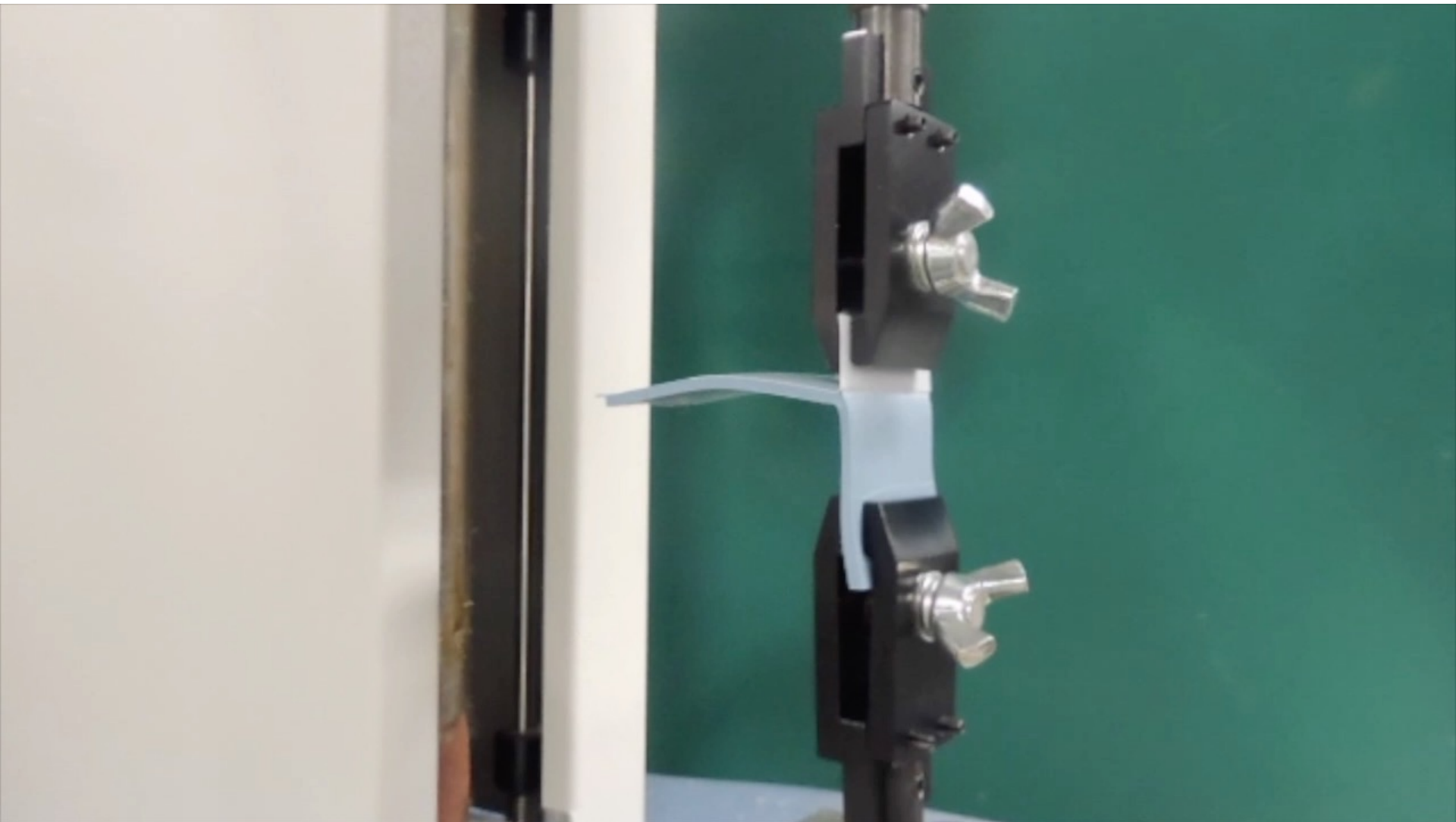
フッ素樹脂と異種材料を エコフレンドリーに強力接着する技術



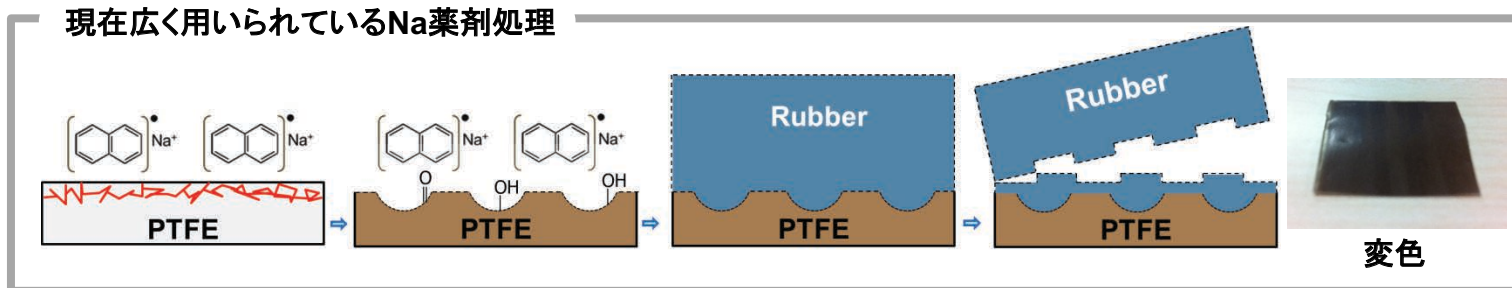
大阪大学 大学院工学研究科
精密工学研究センター
大久保 雄司

e-mail : okubo@upst.eng.osaka-u.ac.jp

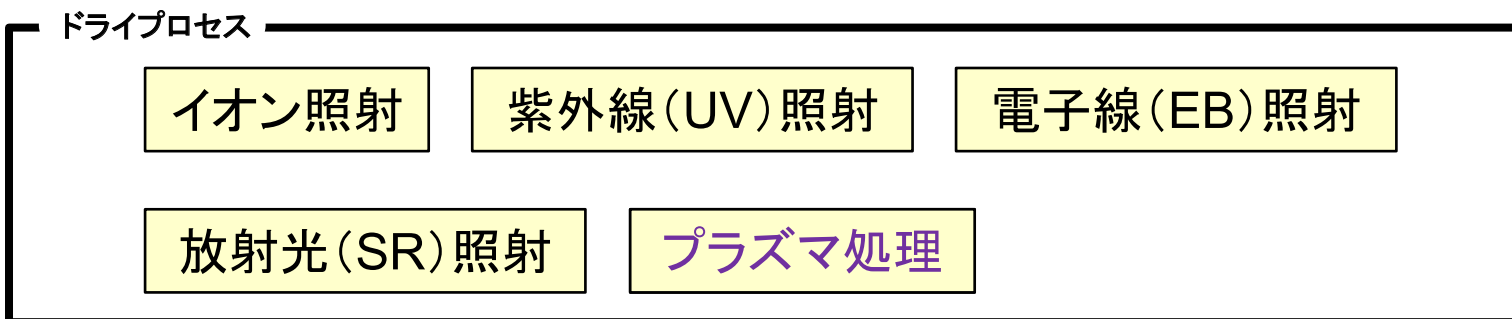
研究成果例 | フッ素樹脂とゴムの接着剤レス接着(動画)



新技術の特徴・従来技術との比較

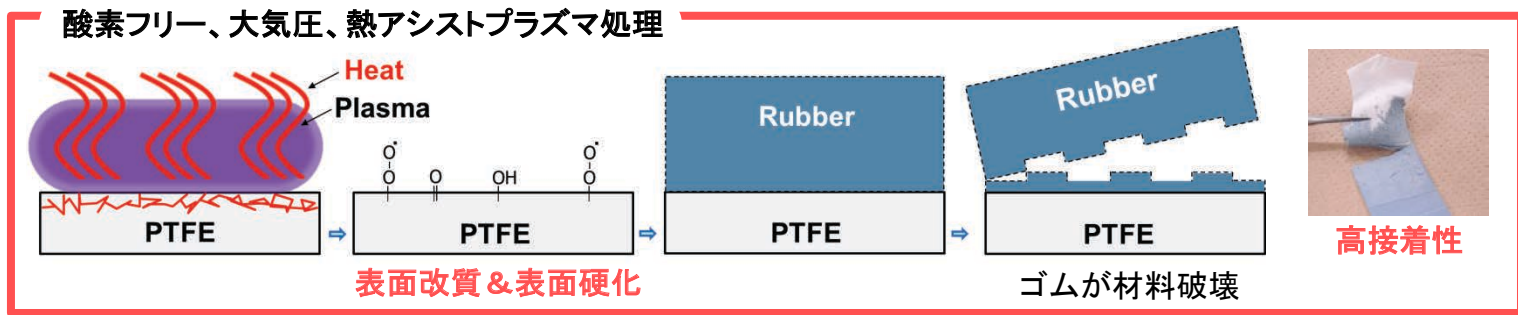
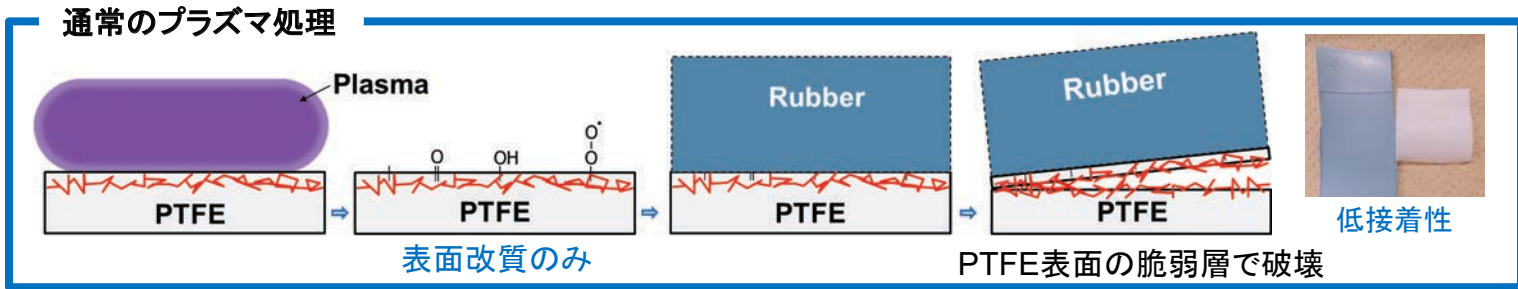
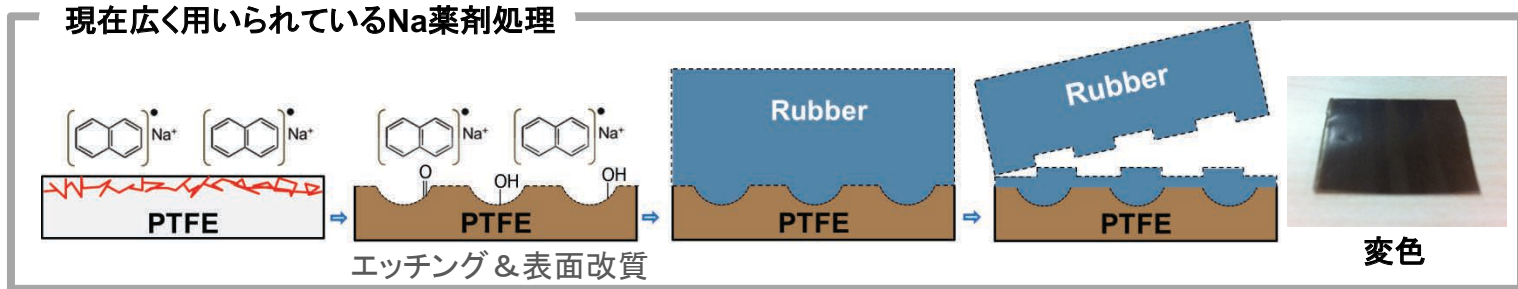


・環境負荷・表面粗さ・変色の問題から、
「Na薬剤処理」→「ドライプロセス」への置き換えの要求が増加



	接着性	簡便性	コスト	環境負荷	表面粗さ	変色	改質寿命
Na薬剤処理	◎	○	◎	×	×	×	○
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
理想(ドライプロセス)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

新技術の特徴・従来技術との比較

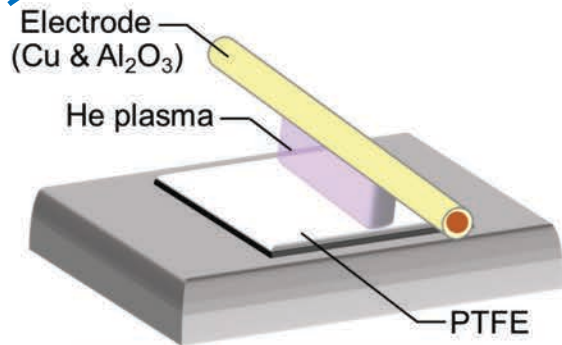


	接着性	簡便性	コスト	環境負荷	表面粗さ	変色	改質寿命
Na薬剤処理	◎	◎	◎	×	×	×	○
従来のプラズマ処理	△	○	○	◎	◎	◎	△
プラズマ処理+α	◎	○	○	◎	◎	◎	◎

1. 「圧力」
2. 「温度」
3. 「ガス種」
4. 「表面グラフト重合」

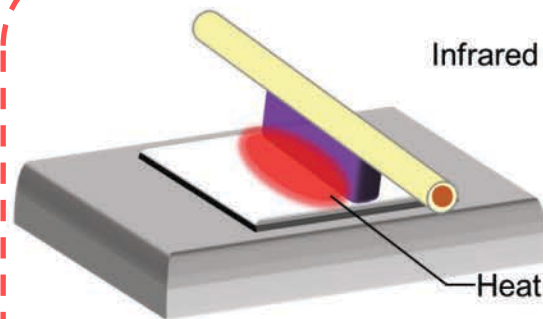
プラズマ処理中の温度とその効果 | 加熱方法

通常のプラズマ処理

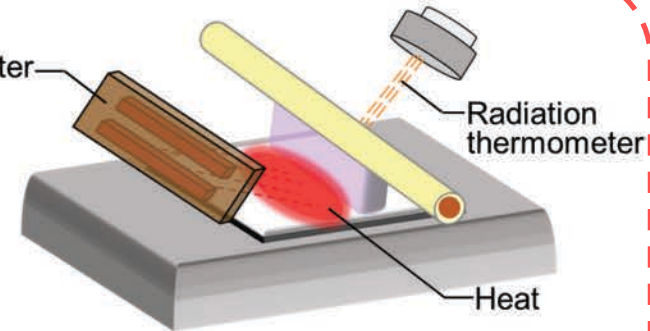


Low-P
8.3 W/cm² (<100°C)

熱アシストプラズマ処理(HAP処理)



High-P
21.7 W/cm² (>200°C)



Low-P + Heater
8.3 W/cm² (>200°C)

プラズマ処理条件

電源周波数	13.56 MHz
電極-試料間距離	1.0 mm
背圧	10 Pa
プロセスガス	He
スキャン速度	2 mm/s
プラズマ処理時間	1200 s
投入電力密度	8.3, 21.7 W/cm ²

- ・ 低電力プラズマ (8.3 W/cm², 100°C以下)
Low-P
- ・ 高電力プラズマ (21.7 W/cm², 200°C以上)
High-P
- ・ 低電力プラズマ (8.3 W/cm², 200°C以上)
Low-P+Heater

プラズマ処理中の温度とその効果 | 接着強度

測定方法: T字剥離試験



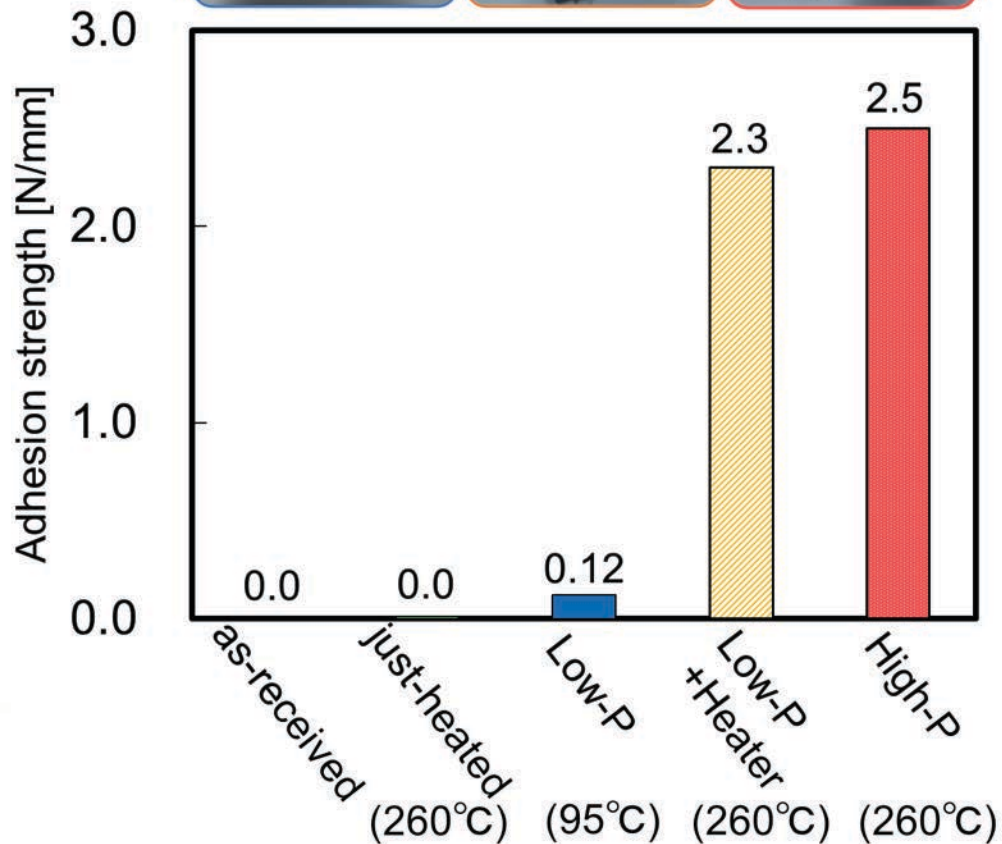
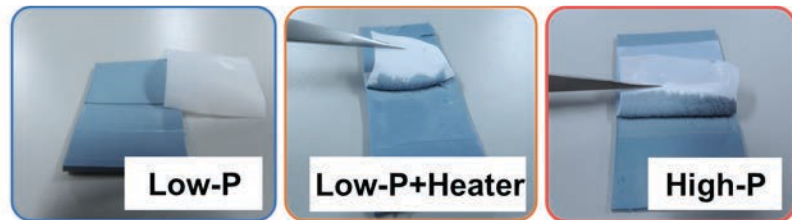
剥離試験中(側面)



剥離試験中(前面)

実験条件

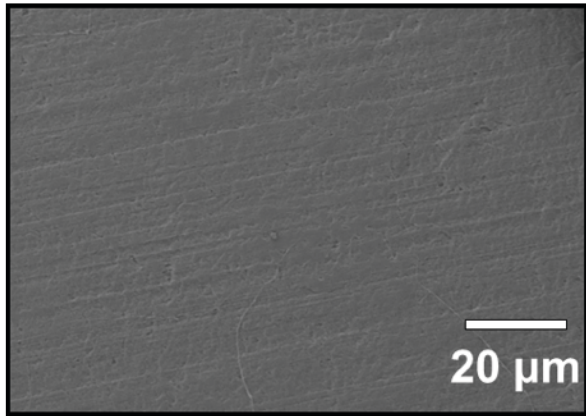
プラズマ	投入電力	Low-P High-P
	照射時間	1200 s
T字剥離試験	試料寸法 (W×L)	30×20 mm ²
	ロードセル	1000 N
	試験速度	10 mm/min



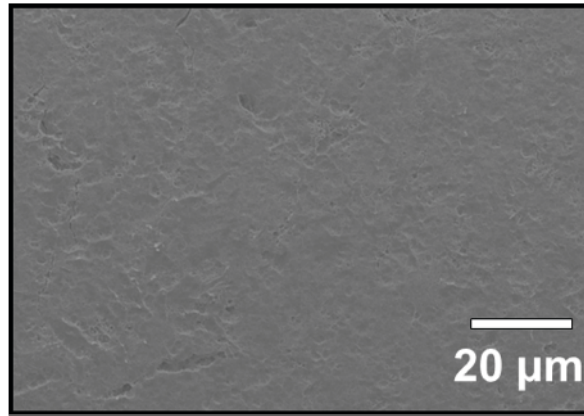
プラズマ処理中の温度とその効果 | 表面粗さ

SEM像 & 共焦点レーザー顕微鏡像

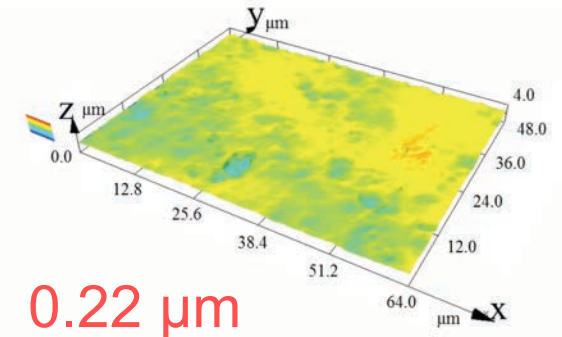
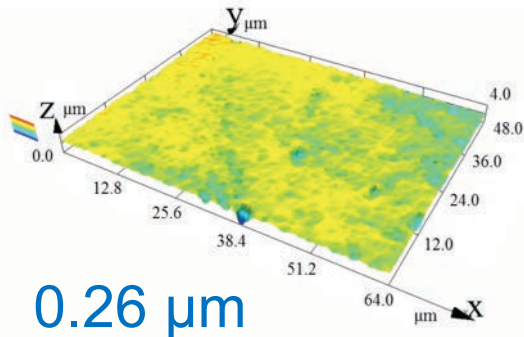
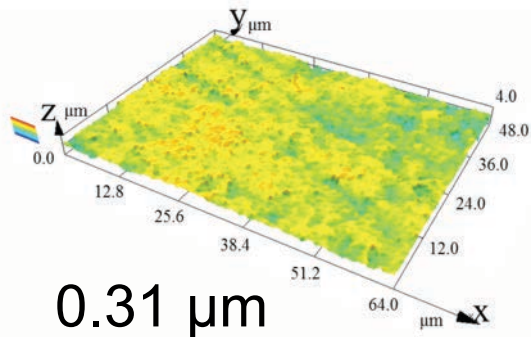
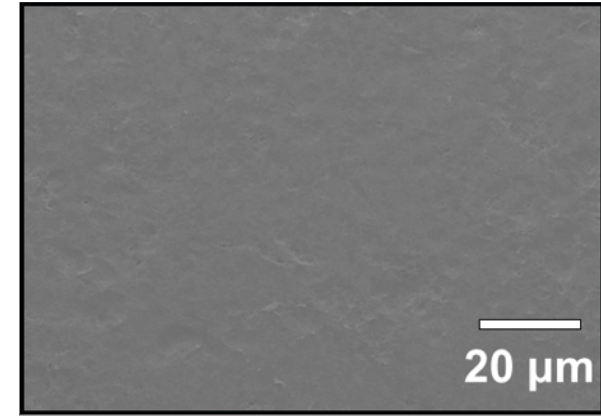
未処理



プラズマ処理 25 W (90°C)



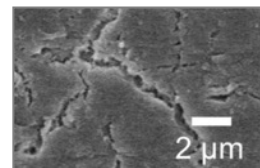
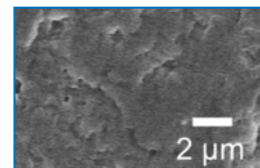
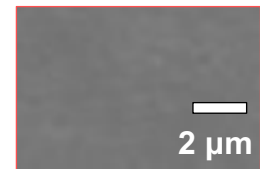
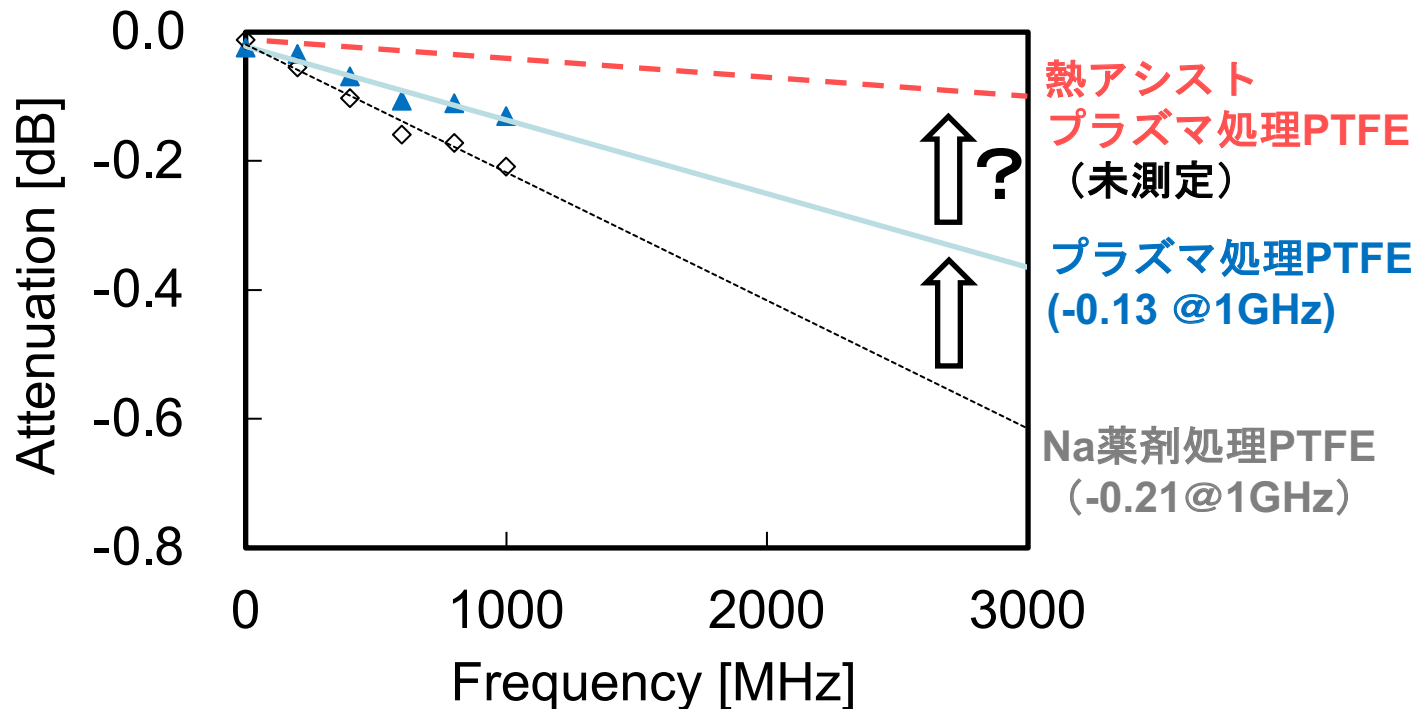
プラズマ処理 65 W (260°C)



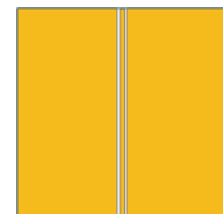
- 熱アシストプラズマ処理すると、多数の切削痕が消失
- プラズマ処理中の温度が高いほど平滑化が進行

プラズマ処理中の温度とその効果 | 伝送損失

高周波特性



コプレナー型
(通過測定S₂₁)

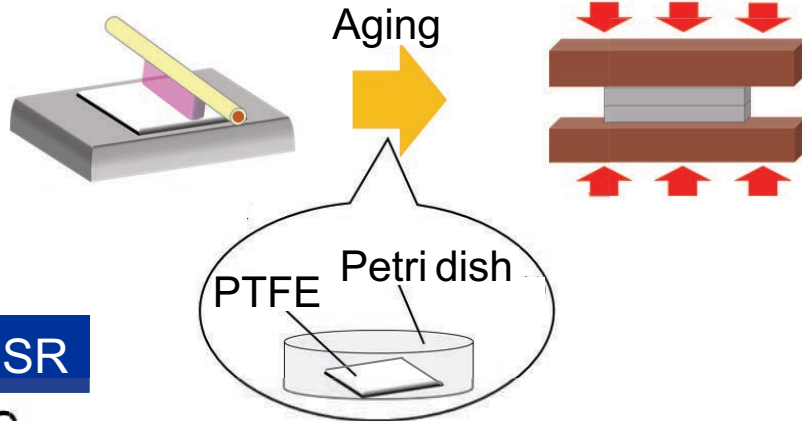


- 熱アシストプラズマ処理により表面粗さが減少
→ 伝送損失をさらに低減できる可能性あり
(高周波特性がさらに良くなる可能性あり)

プラズマ処理中の温度とその効果 | 改質寿命

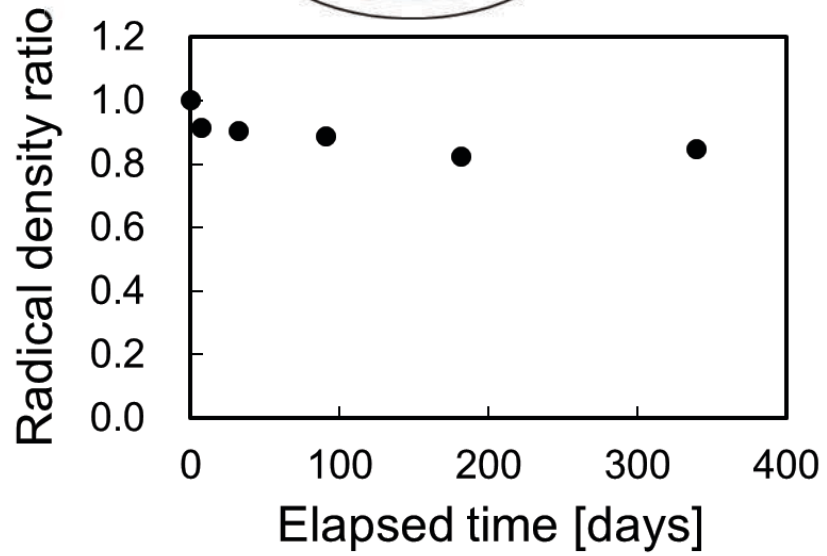
プラズマ処理

熱圧縮

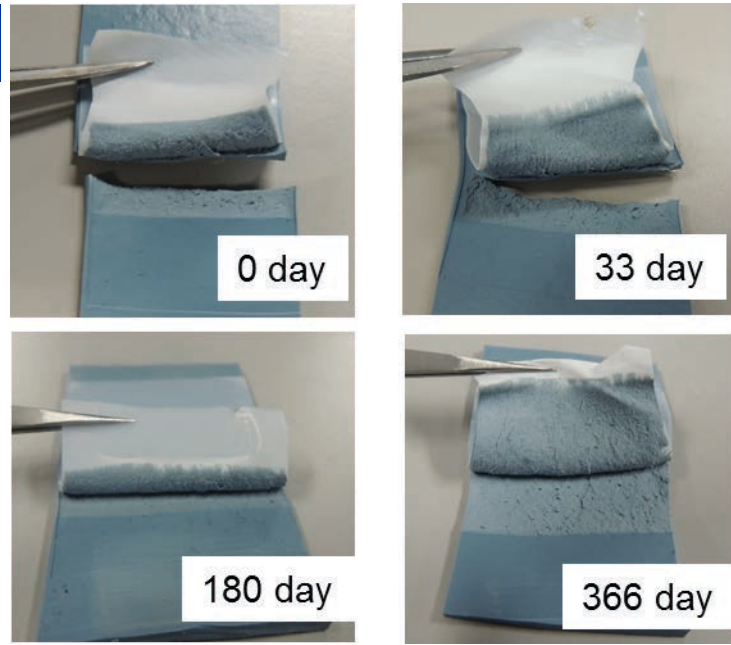


Experimental conditions	
RF power	65 W
Plasma irradiation time	1200 s
Elapsed time [days]	0, 33, 180, 366

ESR



接着強度



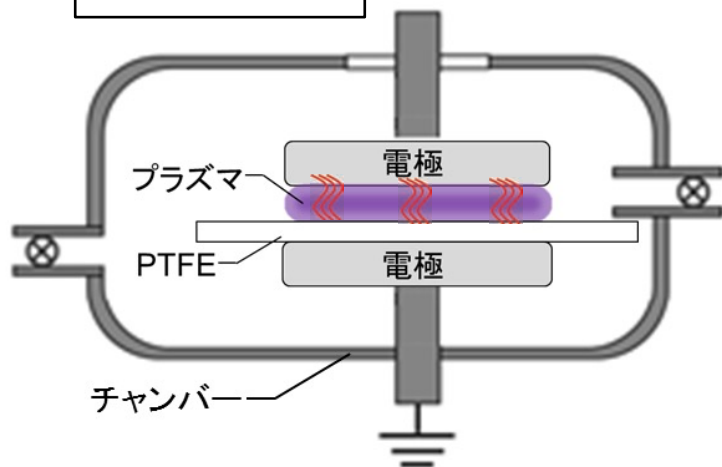
熱アシストプラズマ処理してから1年後に熱圧縮してもゴムが材料破壊!

プラズマ処理中に使用するガス種とその効果

現状 ガス置換型(ダイレクト方式)

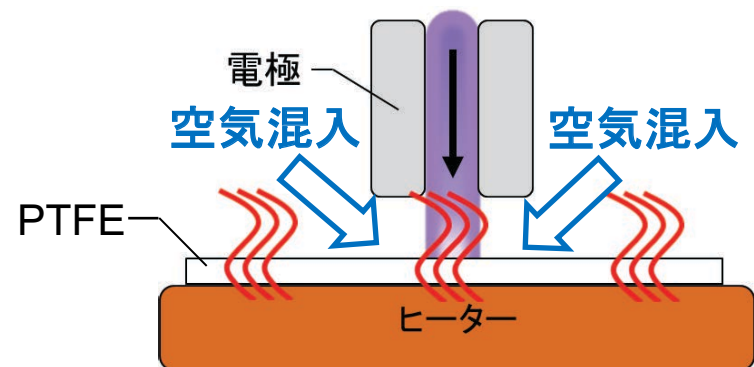
今後 大気開放型(ジェット方式)

(a) ガス置換型 ダイレクト方式



- ・ 真空引き必要(バッチ式)
- ・ 試料サイズ制限有り
- ・ 空気混入無し

(b) 大気開放型 ジェット方式

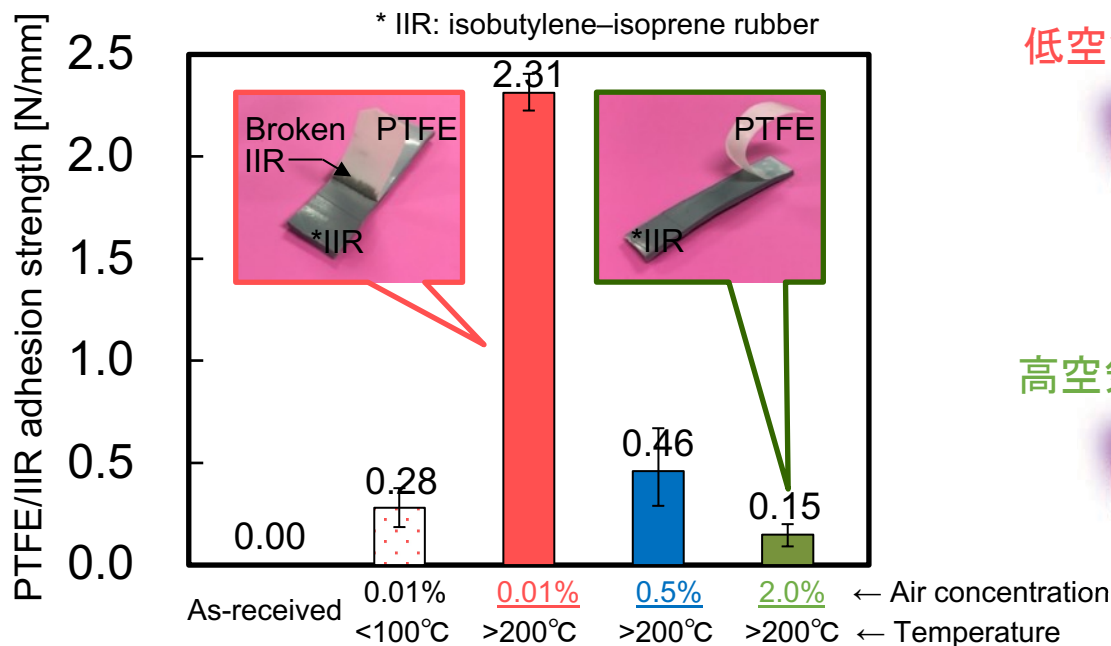


- ・ 真空引き不要(連続処理可能)
- ・ 試料サイズ制限無し(低プラズマ密度)
- ・ 空気混入有り

プラズマ処理中に使用するガス種とその効果

熱アシストプラズマ処理中の空気濃度の増加により、

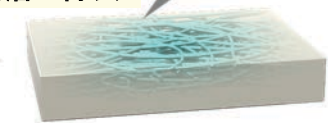
- 密着性が大幅に減少(空気濃度0.5%でもNG)
- ↓
- 酸素を含む官能基の減少(接着性低下の主要因)
 - 表面硬さの低下(接着性低下の副要因)



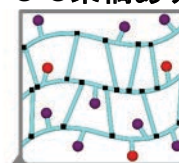
低空気濃度 (0.01%)



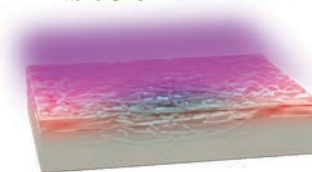
脆弱層の除去



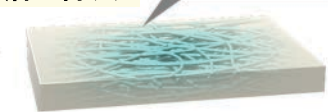
C-C架橋あり



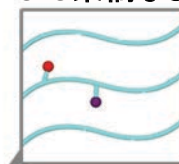
高空気濃度 (2.0%)



脆弱層の除去

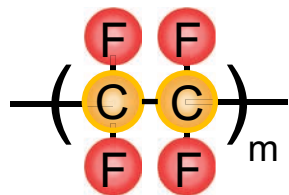


C-C架橋なし



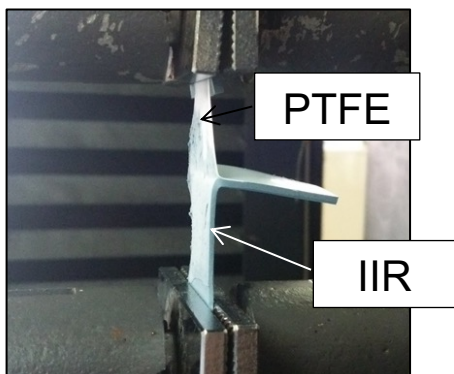
✓ 接着性を向上するためには、高表面温度かつ低空気濃度の両方が必須

研究成果 | 接着強度の一覧表(代表値)

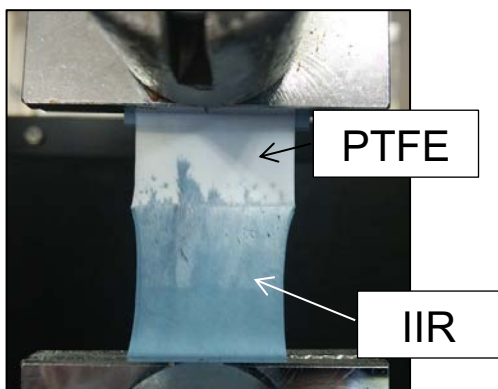
サンプル	[N/mm]	
エポキシ接着剤/PTFE	1.3	 <p>間接接着</p> <p>★: グラフト化有り</p>
Agインク膜/PTFE★	1.6	
Cuペースト膜/PTFE★	1.3	
Cuめっき膜/PTFE★	1.9	
SUS304箔/PTFE	1.1 [☆]	
超平滑Cu箔/PTFE	1.0 [☆]	
シリコーンゲル/PTFE	>1.0 [*]	
天然ゴム(NR)/PTFE	>2.0 [*]	<p>直接接着 (接着剤レス)</p> <p>☆: PTFE破壊</p> <p>*: 被着体破壊</p>
シリコーンゴム(PDMS)/PTFE	>2.0 [*]	
ガラス/PDMS/PTFE	>2.0 [*]	
Cu/PDMS/PTFE	>2.0 [*]	
SUS430/PDMS/PTFE	>2.0 [*]	
ブチルゴム(IIR)/PTFE	>2.0 [*]	

間接接着でも直接接着でも1.0 N/mm以上の高い接着強度が得られる。

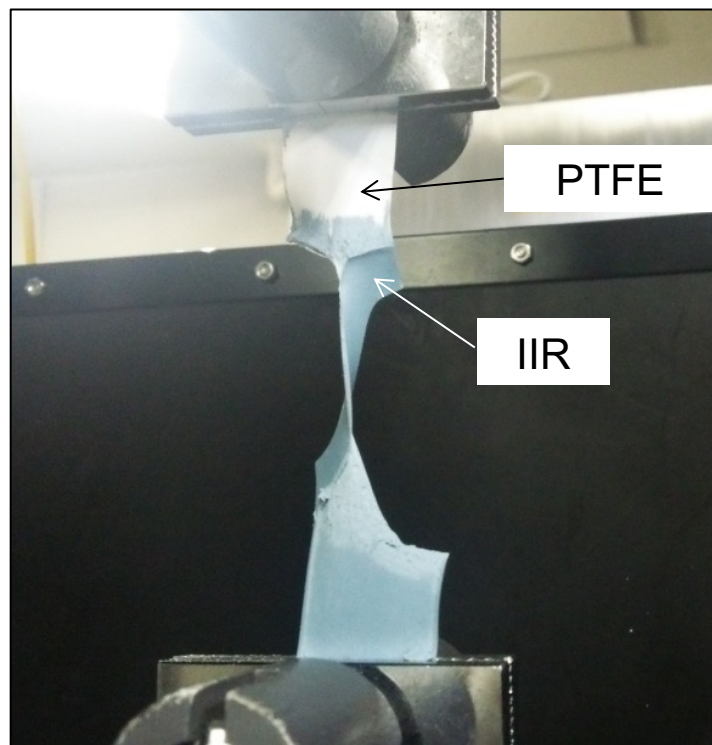
研究成果 | 未加硫ブチルゴム (IIR) とPTFEの強力接着 (静止画)



T型剥離試験の様子 (側面)



T型剥離試験の様子 (正面)



プラズマ処理による表面改質により、
界面剥離せず、ブチルゴムが材料破壊

接着剤なしで高接着性を実現！

➤ これまで諦めていた材料どうしの接着を可能に！

研究成果 | 加硫済シリコーンゴム (PDMS) と PTFE の強力接着

No.	Sample condition		Adhesion strength [N/mm]
	PDMS	PTFE	
1	×	×	0.0 ± 0.0
2	×	○ ^{**}	0.0 ± 0.0
3	○ [*]	×	0.0 ± 0.0
4	○ [*]	○ ^{**}	2.6 ± 0.2 ^{**}
5	○ [*]	○ ^{***}	0.1 ± 0.1

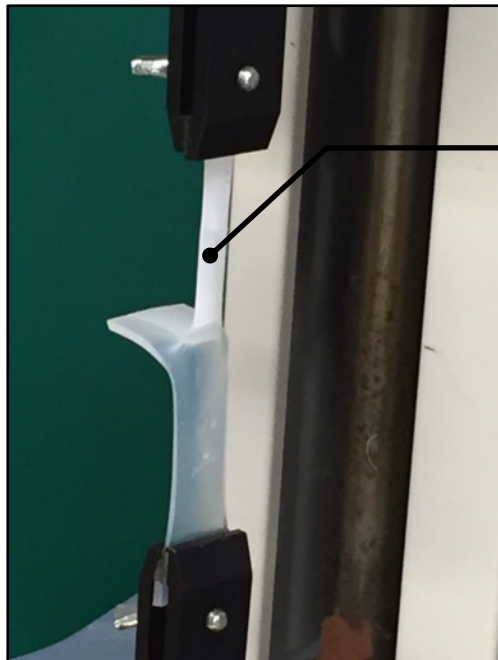
× : プラズマ処理無し、○ : プラズマ処理あり

* : PJ処理

** : プラズマ処理 + α

*** : 通常のプラズマ処理

- ✓ 両側へ処理することは必須
- ✓ PTFEへはプラズマ処理 + αのみ有効



PTFEの延伸
(PTFEの材料破壊)



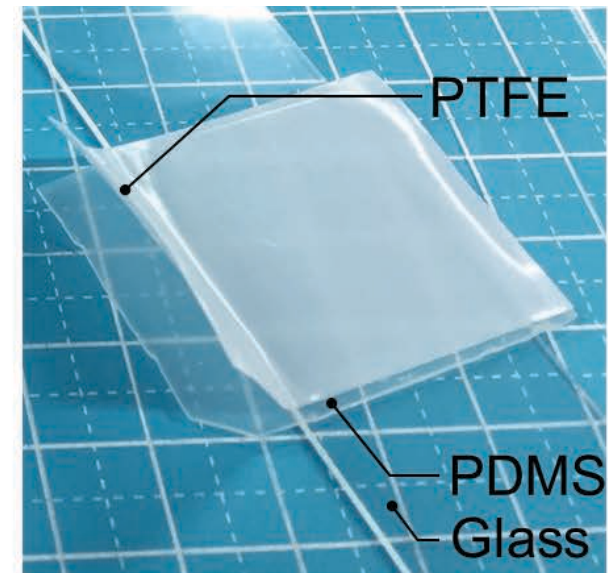
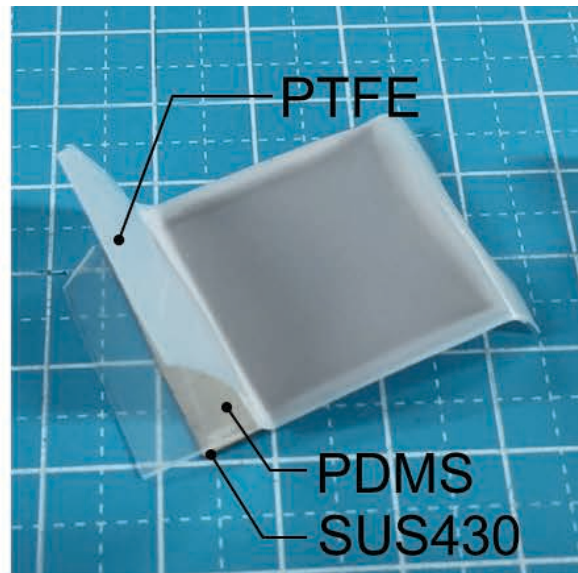
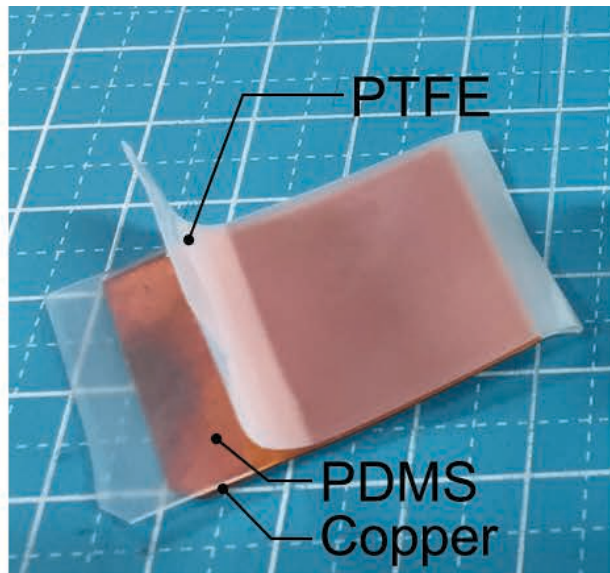
PDMSも
材料破壊

補足 | シリコンゴム (PDMS) を中間層とした積層体

プラズマ処理したPDMSは、同種のPDMS、異種の金属・ガラスと容易に接着可



本技術との組み合わせでフッ素樹脂と異種材料の接着も容易に！

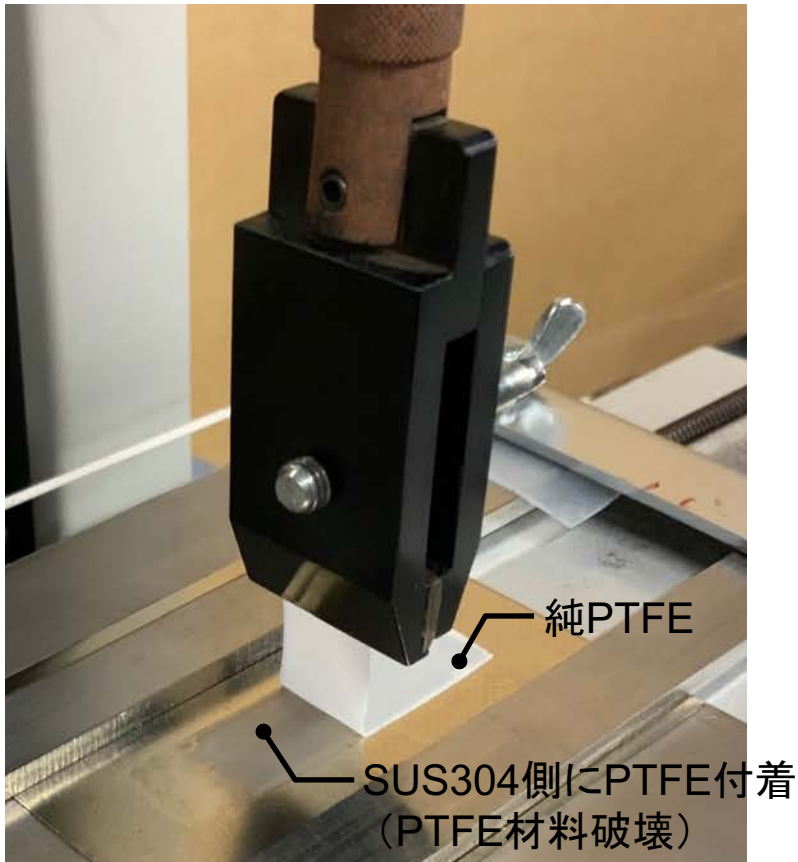


- ✓ PDMSを介したPTFEと金属との接着剤レス強力接着を実現
- ✓ PDMSを介したPTFEとガラスの接着剤レス強力接着を実現

Y. Ohkubo, et al., *Sci. Rep.* **8** (2018) 18058.

研究成果 | 金属酸化物(SUS304箔)とGC-PTFEの強力接着

90度剥離試験

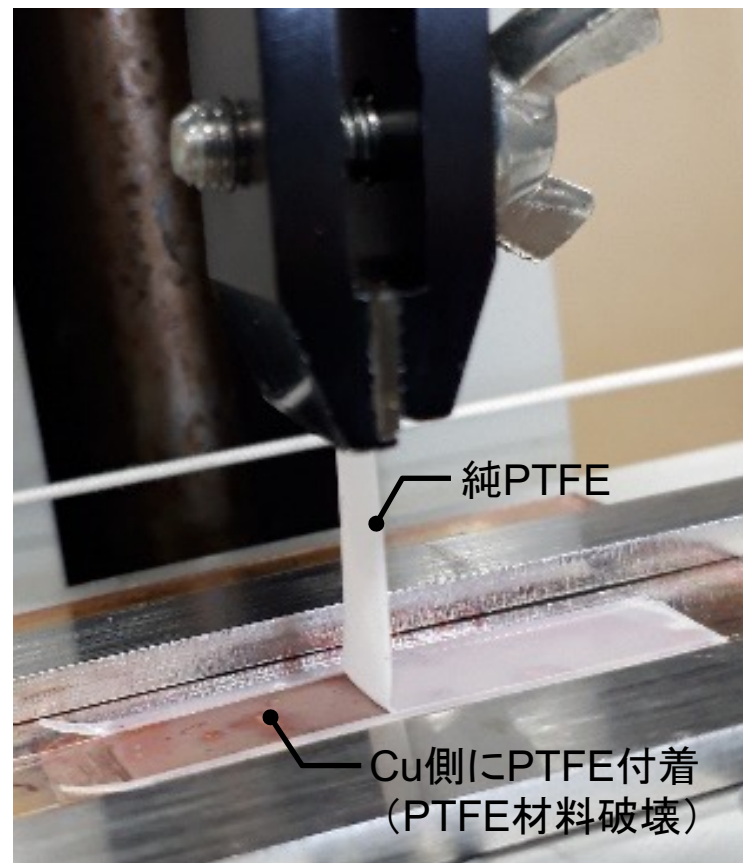
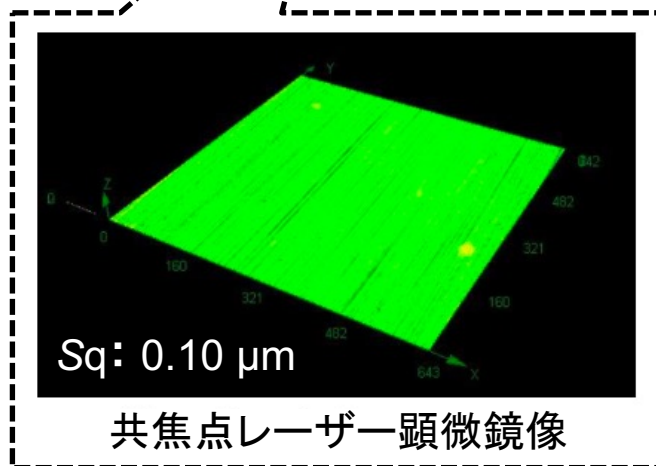
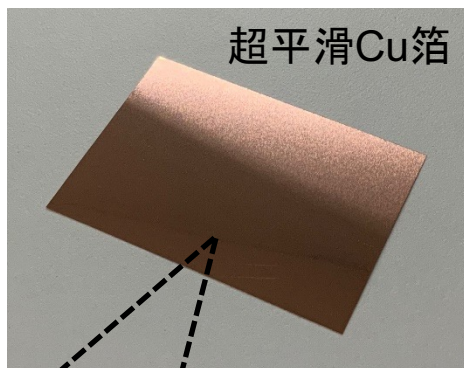


- GC-PTFEあっても金属酸化物箔との強力接着(1.1 N/mm以上)が可能

研究成果 | 超平滑金属箔とPTFEの強力接着

90度剥離試験

2021/09/03プレスリリース → 日刊工業新聞09/17掲載, 科学新聞10/08掲載



- 超平滑 Cu箔であっても1.0 N/mm以上の高い接着強度が得られる。

研究成果 | 金属スパッタリング膜とPTFEの強力接着

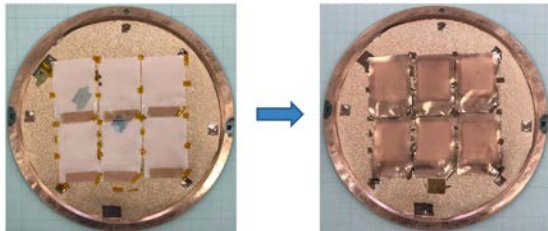
接着強度 (Cu)

Cu蒸着条件

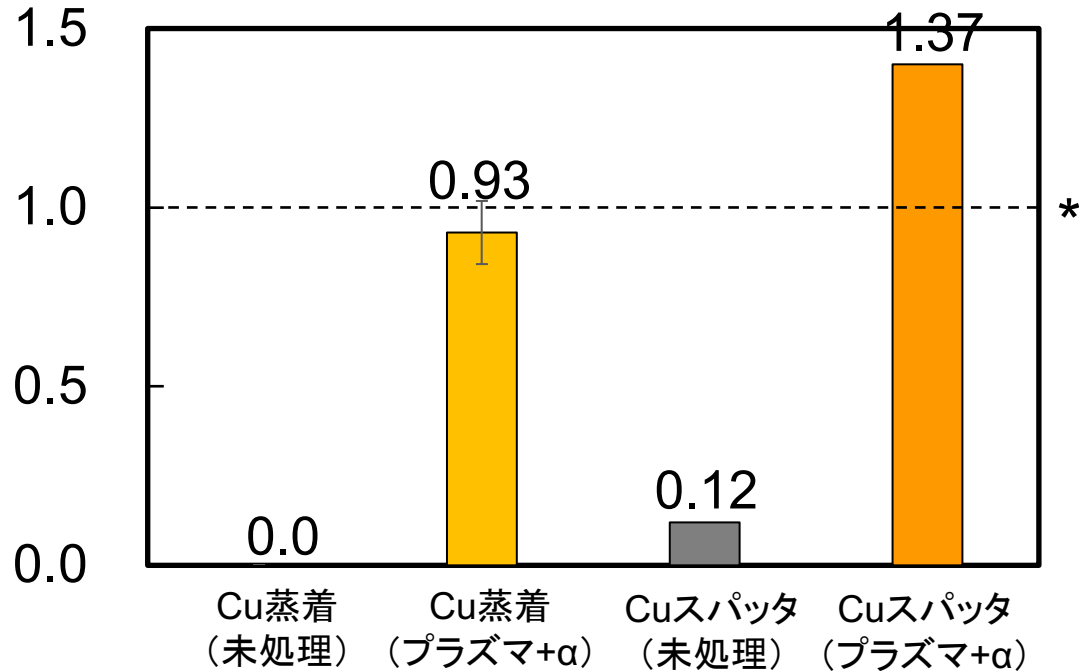
基板	PTFE
膜厚	300 nm
背圧	およそ 1.0×10^{-5} Pa
ターゲット試料	Cu

Cuスパッタリング条件

基板	PTFE
膜厚	300 nm
プロセスガス	Ar (50 sccm)
背圧	5.0×10^{-4} Pa
投入電力	100~200 W
ターゲット試料	Cu



Cu/PTFE adhesion strength [N/mm]

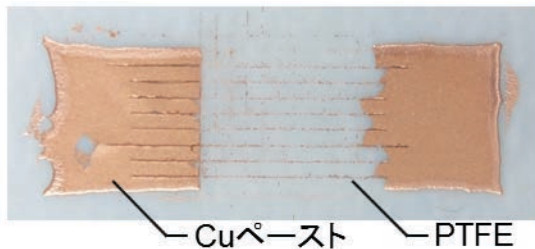


乾式法によって製膜してた金属膜とも高い接着性
(接着性: 蒸着 < スパッタリング)

研究成果 | 金属ペースト膜とPTFEの強力接着

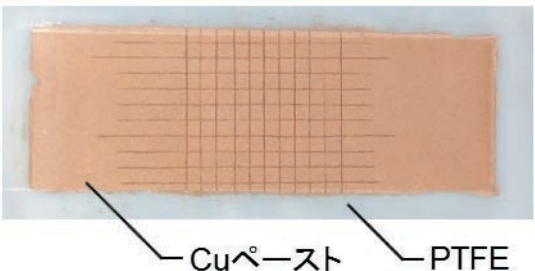
テープ剥離試験

金属化後のPTFE (処理なし)

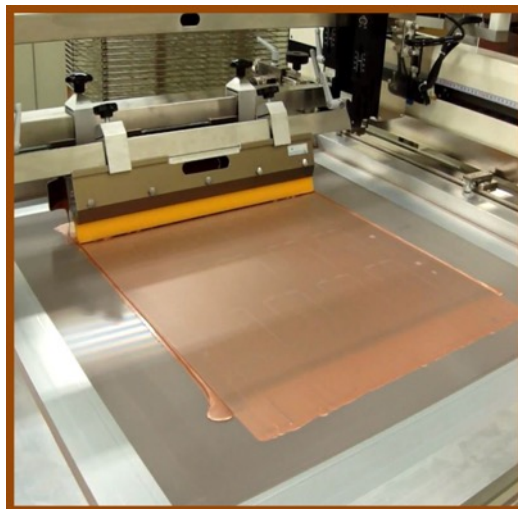


接着強度: **低** (0/100)

金属化後のPTFE (処理あり)

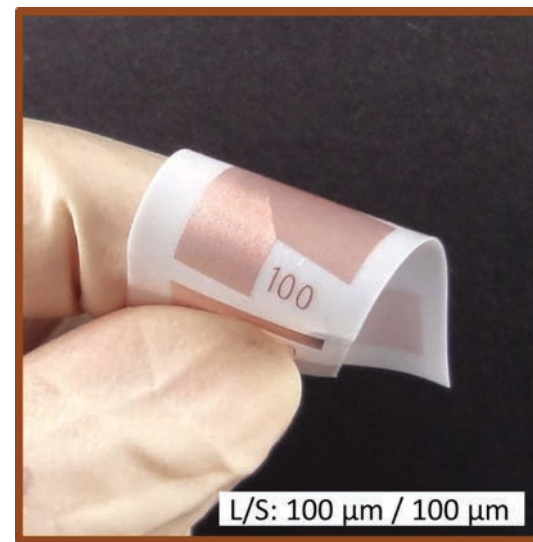
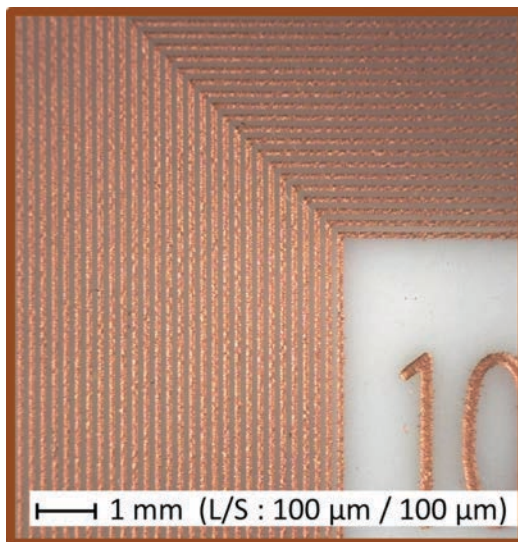


接着強度: **高** (100/100)



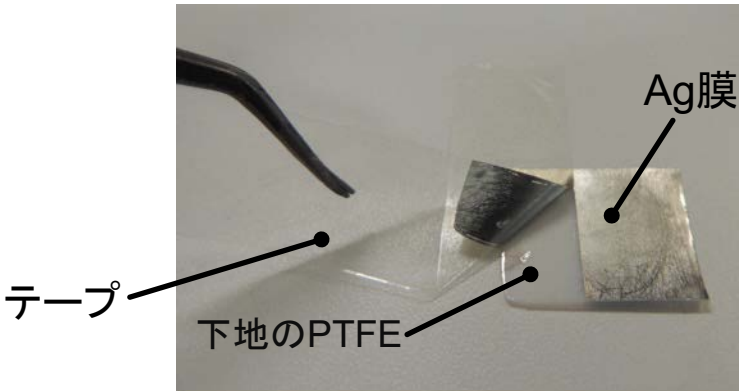
スクリーン印刷法により
配線パターンの作成に成功
(L/S = 100 / 100 μ m)

↓
折り曲げてもCuペースト
配線の剥離なし!

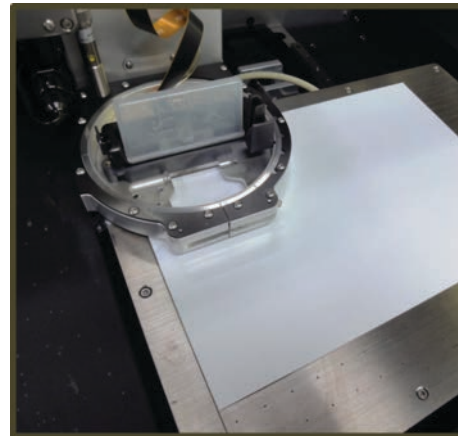


研究成果 | 金属インク膜とPTFEの強力接着

金属化後のPTFE (処理なし)



Ag膜は剥離



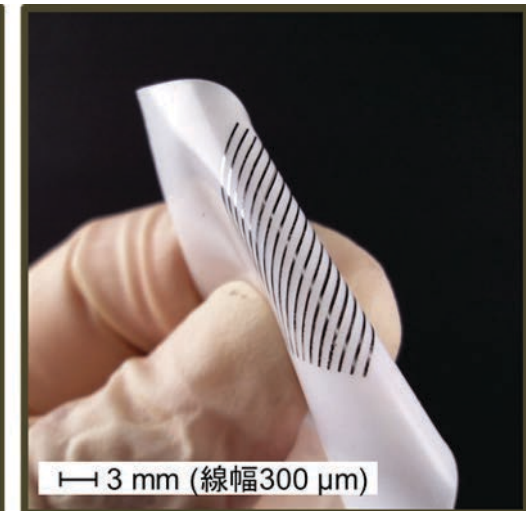
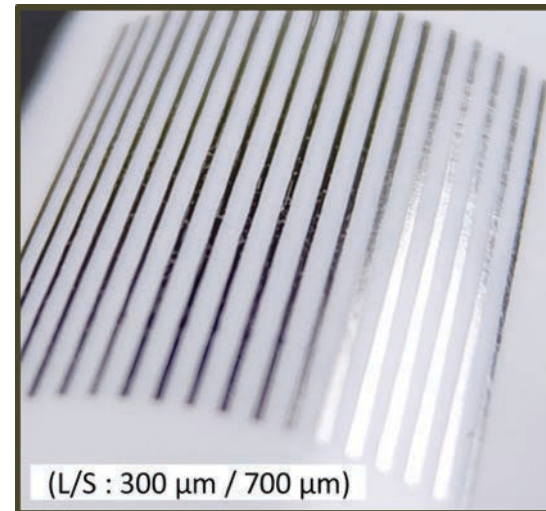
インクジェット法により
配線パターンの作成に成功
(L/S = 300 / 700 μm)

↓
折り曲げてもAgインク
配線の剥離なし！

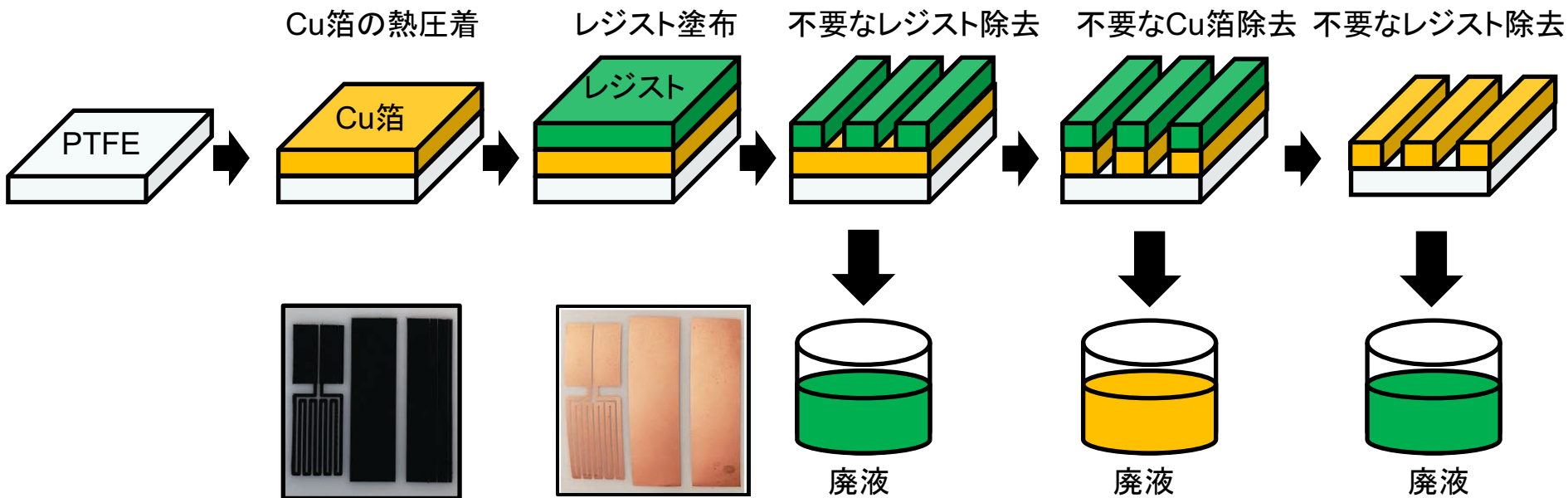
金属化後のPTFE (処理あり)



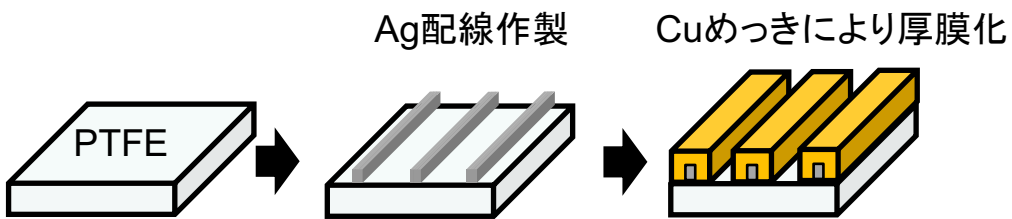
Ag膜は剥離せず



サブトラクティブ法(従来法)



ピュアアディティブ法(本手法)

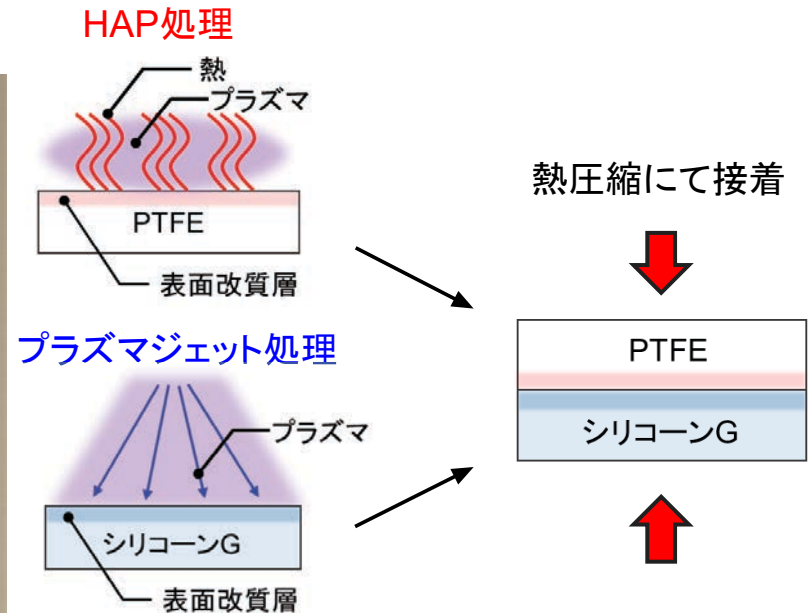


- 工程数2分の1
- 廃液量10分の1以下

→ エコフレンドリー

研究成果 | ゲルとPTFEの強力接着(動画)

PTFE/シリコーンゲルの着脱の様子



小松出, 東芝レビュー75 (2020) 66

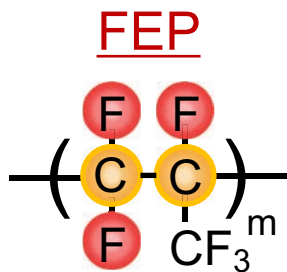


<想定用途>

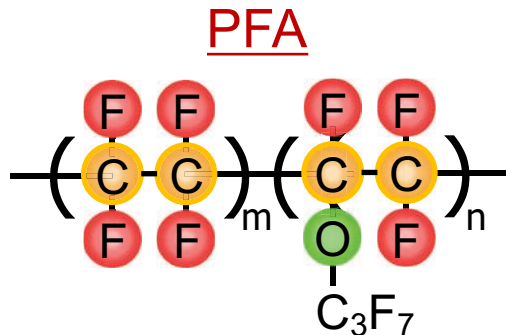
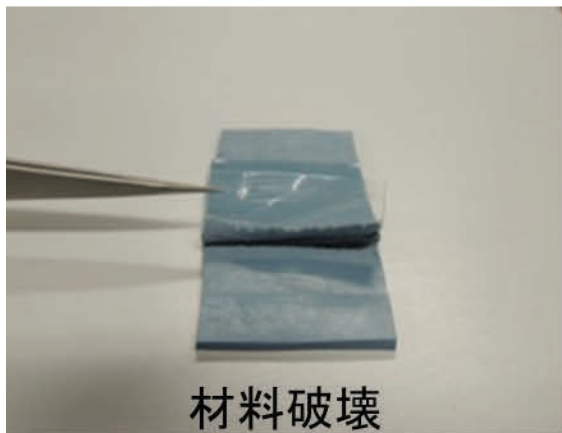
着脱可能な

- 薬液飛散防止用シート
- 高滑り性シート
- IoTデバイス・センサー

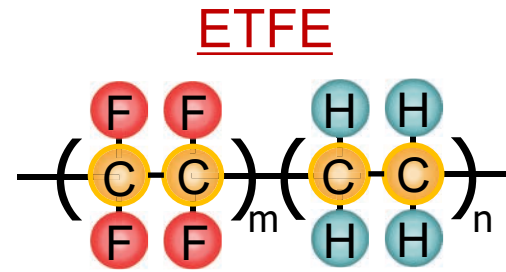
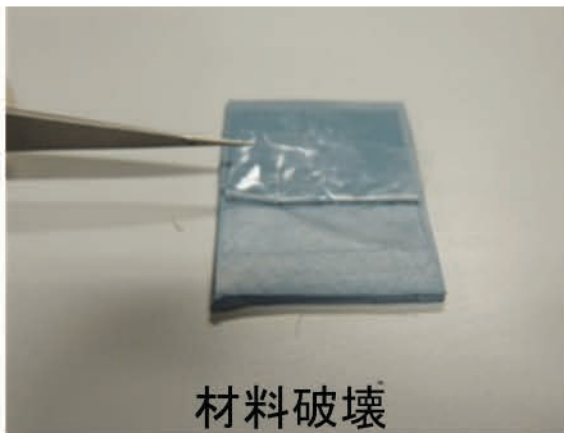
補足 | 研究成果 | ゴム／溶融性フッ素樹脂



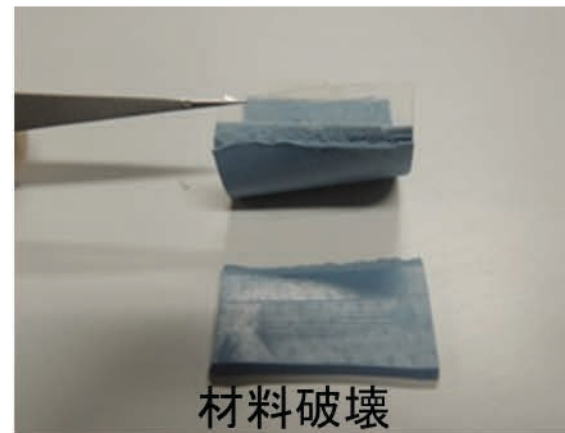
ゴム／FEP



ゴム／PFA

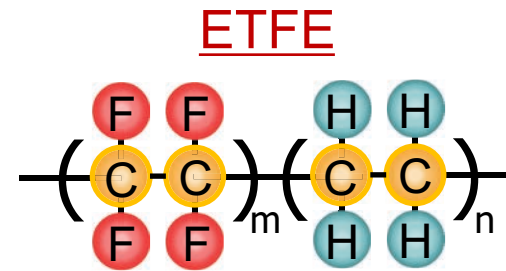
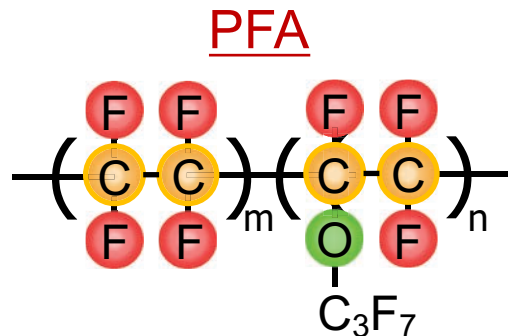
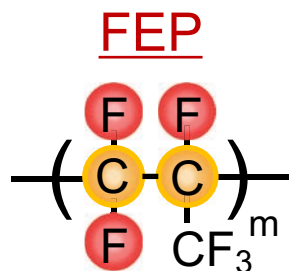


ゴム／ETFE

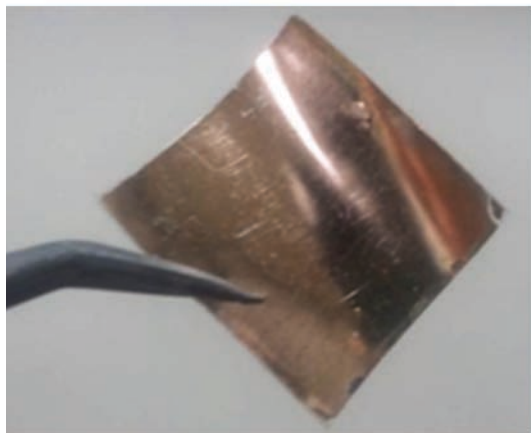


- ・ 非溶融性および溶融性フッ素樹脂、どちらも接着性が大幅に向上

補足 | 研究成果 | 金属／熔融性フッ素樹脂



Cuめっき膜／PFA

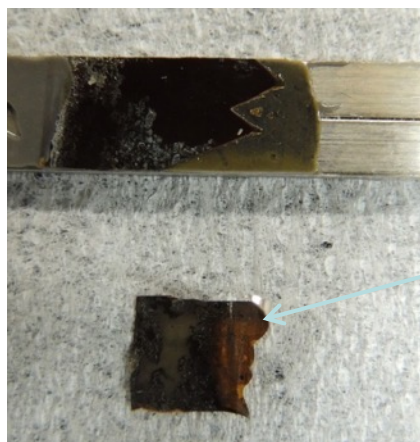
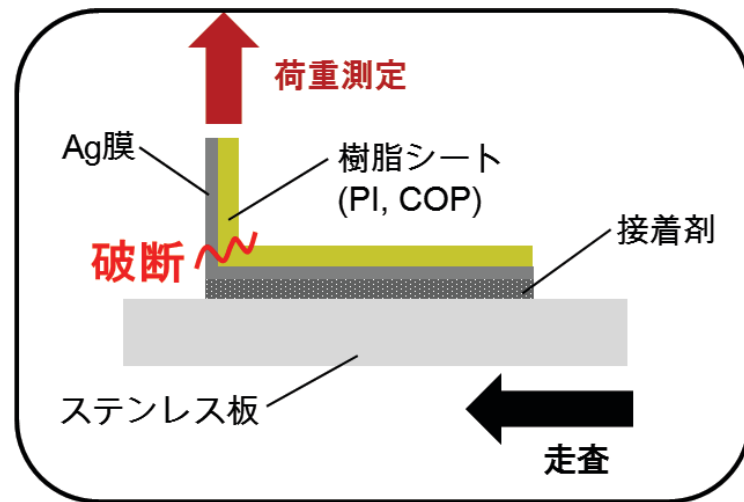
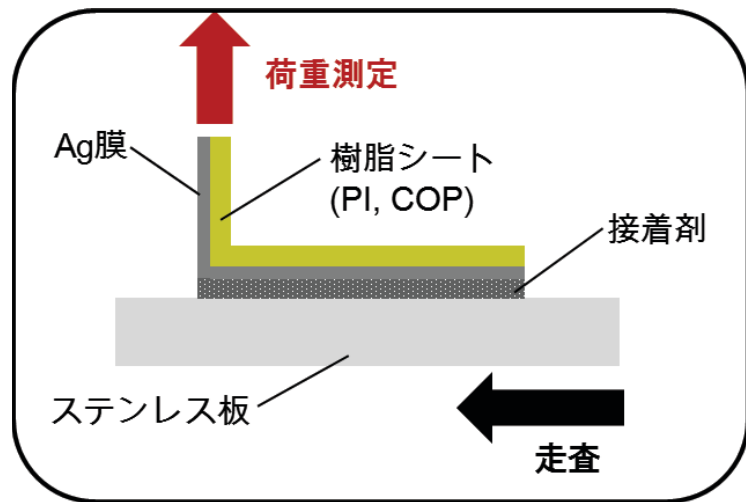


Agインク膜／PFA

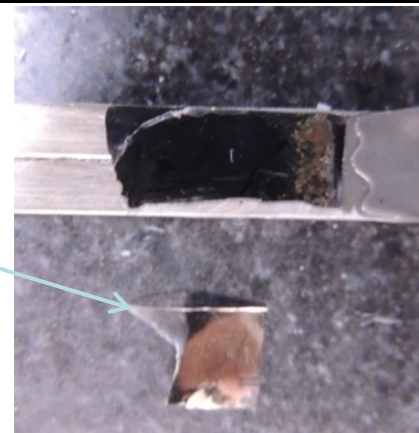


- ・ 非熔融性および熔融性フッ素樹脂、どちらも接着性が大幅に向上

補足 | 研究成果 | フッ素樹脂以外の樹脂



Ag膜 / PI



Ag膜 / COP

樹脂シートの
材料破壊

フッ素樹脂以外の樹脂 (PI, COP, PE, PEEK, PDMS等) にも応用可能

従来技術とその問題点

既に実用化されているものには、Naを使用した化学エッチング法があるが、

- ・ 人体に有害であり、悪臭を有する。
- ・ 洗浄水を大量に使用し、廃液処理の問題もある(高環境負荷)。
- ・ 表面粗さを増加させてしまう(プリント配線板への応用は不可)。
- ・ Naが樹脂表面に残存してしまう。

等の問題があり、代替方法が強く望まれている。

代替方法として、UV処理・コロナ処理・プラズマ処理が試されているが

他の樹脂には効果があっても、フッ素樹脂(PTFE)への効果は極めて低い。

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術の問題点であった、異臭問題を解消することに成功した。
- 従来法では大量の廃液が生じてしまい環境負荷が大きかったが、本技術は廃液を生じないエコフレンドリーな技術である。
- 接着剤を使用せずに接着できるため、VOC排出量を低減できる。
- 従来法では接着強度を大幅に向上できるが、フッ素樹脂の表面を凸凹にしてしまう。一方、本技術では表面を凸凹にすることなく強力接着できるため、プリント配線板の伝送損失低減が可能となった。
- 通常のプラズマ処理よりも表面改質の寿命が非常に長く、実用化する上で極めて有用である。

想定される用途

- これまでにNa薬剤を使用してフッ素樹脂と異種材料を接着していた部品をエコフレンドリーに置き換えられる。
- 本技術の特徴を生かすためには、接着剤の混入が問題視される医療分野や食品分野に適用することで、接着剤を使用せずにフッ素樹脂と異種材料を強力接着できるというメリットが大いに生きると考えられる。
- 表面粗さが極めて小さい銅箔とフッ素樹脂を直接接着する技術は、理論的に世界一伝送損失の低いプリント配線板を作製できる。
- 金属配線／PTFE／ゲル積層体によって、着脱可能なIoTデバイスの高周波対応（低伝送損失化）が可能となる。

実用化に向けた課題

- プラズマ処理の面積拡大(100 mm × 80 mm → 300 mm × 300 mm) および連続処理(300 mm幅 Roll to Roll)に向けて、大型のプラズマ処理装置を改造中である。
- 接着剤レスの直接接着はHeガスでしか実現できていない。
 - 廉価なArやN₂ガスを使用したプラズマ処理条件を探索中である。
- 処理後の洗浄は不要だが、プラズマ処理時間が長い(300秒)。
 - プラズマ処理時間の短縮化に向けた実験に着手している。
- 平坦な材料にしか適用できていない。
 - 複雑な立体形状への処理を可能とする装置開発に着手している。

企業への期待

- 難接着材料(特にフッ素樹脂)にお困りの企業からの相談を希望します。
- 接着剤レス化を目指している企業からの相談を希望します。
「有償MTAまたは共同研究契約 → 技術開発 → 本技術の実用化」
(企業からの共同研究員派遣を望んでいます、学位取得も可)
- 接着剤レスが有効である医療・食品分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。
- フッ素樹脂／ゲル積層体の新たな用途の提案を希望します。
- 「出願済み特許をライセンスしたい」というご相談も歓迎いたします。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 表面改質成型体の製造方法、及び該表面改質成型体を用いた複合体の製造方法
- 出願番号 : 特願2015-175199 (出願日:平成27年9月4日)
- 出願人 : 大阪大学、兵庫県(兵庫県立工業技術センター)
- 発明者 : 山村和也、大久保雄司、石原健人、他3名
- 登録番号 : 【特許第6715461号】*

その他の特許出願 (* JST国際出願支援 採択)

- ✓ 特願2014-038876 “誘電体基材表面の金属化方法及び金属膜付き誘電体基材”
【特許第6551391号】
- ✓ 特願2015-169648 “金属含有膜付き誘電体基材の製造方法”【特許第6564283号】
- ✓ 特願2017-108427 “積層体及びその製造方法”【特許第6846781号】*
- ✓ 特願2018-105432 “接合体及びその製造方法” *
- ✓ 特願2021-140261 “発明の名称(未公開)” 出願日:2021年8月30日
- ✓ 特願2021-194990 “発明の名称(未公開)” 出願日:2021年11月30日

産学連携の経歴

- 2004年～2012年 大学発ベンチャー企業 設立 → 経営 → 技術移転
- 2006年～2012年 大学発ベンチャー企業の代表取締役社長 就任
- 2013年～現在 企業との受託研究・共同研究の実施：28社
- 2016年～現在 JST外国出願支援制度に採択：3回
- 2016年～2019年 JSTマッチングプランナープログラムに採択
JST地域産学バリュープログラムに採択

参考図書・参考文献

- 高分子の表面改質について

- * 貞本満 著『高分子のプラズマ表面処理』, 情報機構 (2010).
- * 小川俊夫 監『高分子の表面改質・解析の新展開』—普及版第1刷—, CMC出版 (2012).

- 熱アシストプラズマ処理について

- * 大久保雄司 他, エレクトロニクス実装学会誌 **19**, 127 (2016-3).
- * 大久保雄司 他, 表面技術 **70**, 551 (2016-10).
- * Y. Ohkubo et al., RSC Advances **7**, 6432 (2017-1).
- * 大久保雅章 監(分担執筆:大久保雄司 他):『プラズマ産業応用技術—表面処理から環境, 医療, バイオ, 農業用途まで—』第2章3節, 114 (2017-7).
- * Y. Ohkubo et al., Scientific Reports **7**, 9476 (2017-8). ← Gold Open Access
- * 技術情報協会 監(分担執筆:大久保雄司 他):『異種材料の接着・接合マルチマテリアル化—接合方法、接合メカニズム、界面制御、強度評価—』第5章2節, 208 (2017-10).
- * 大久保雄司, 日本接着学会誌 **54**, 4 (2018-1). ← お奨め(総合論文)
- * Y. Ohkubo et al., Scientific Reports **8**, 18058 (2018-12). ← Gold Open Access
- * 大久保雄司, 表面技術 **70**, 96 (2019-2). ← お奨め(総合論文)
- * Y. Ohkubo et al., The Journal of Adhesion **95**, 242 (2019-3). ← Gold Open Access
- * Y. Ohkubo et al., RSC Advances **9**, 22900 (2019-7). ← Gold Open Access
- * Y. Ohkubo et al., The Journal of Adhesion **96**, 776 (2020-5). ← Gold Open Access
- * Y. Ohkubo et al., Japanese Journal of Applied Physics **59**, 077004 (2020-6). ← Gold Open Access

補足 | プレスリリース (8件)

- 1回目 (2014/03/12) 「金属インク膜とPTFEの密着性向上」
- 2回目 (2014/09/08) 「ゴムとPTFEの密着性向上」
- 3回目 (2016/01/19) 「PTFE上での金属配線パターンニング」
- 4回目 (2017/01/25) 「フッ素樹脂の表面改質状態を超長寿命化」
- 5回目 (2017/08/24) 「低コストでプラズマ処理の表面改質能力向上」
- 6回目 (2018/12/25) 「接着剤レスでフッ素樹脂と金属・ガラスを接着」
- 7回目 (2021/06/22) 「銀ナノ粒子で樹脂素材に抗菌/抗ウイルス性を付与」
- 8回目 (2021/09/03) 「接着剤レスでフッ素樹脂と超平滑Cu箔を強力接着」

→ 新聞掲載 日刊工業新聞 2021年9月17日, 科学新聞 2021年10月8日

- ・ 大阪大学 遠藤研究室 ホームページ (in Research)
http://www.upst.eng.osaka-u.ac.jp/endo_lab/
- ・ Researchmap 大久保雄司 (in MISC)
<https://researchmap.jp/okb>

お問い合わせ先(連絡先)

大阪大学 共創機構 イノベーション戦略部門

知的財産室 リサーチ・マネージャー

担当コーディネーター

田畑 憲一 (TABATA Norikazu)

TEL 06-6879-4854

e-mail tabata-norikazu@uic.osaka-u.ac.jp

大阪大学 大学院工学研究科 附属精密工学研究センター

助教 / 大久保 雄司 (OHKUBO Yuji)

