

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05723

研究課題名(和文) 熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の接着剤レス強力接合

研究課題名(英文) Adhesive-free strong adhesion of fluoropolymers via heat-assisted plasma treatment

研究代表者

大久保 雄司(Ohkubo, Yuji)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：10525786

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：熱アシストプラズマ処理したフッ素樹脂は未加硫のブチルゴムとは強力に接着するが、未加硫の天然ゴムとは全く接着しなかった。この要因を調査するため、ゴム配合剤の成分を変更し、数種類の未加硫ゴムを調合して、熱アシストプラズマ処理したフッ素樹脂と熱圧縮した。その結果、ゴムに補強材として添加した親水性シリカ粒子が熱アシストプラズマ処理したフッ素樹脂との接着強度に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

さらに、本研究において、熱アシストプラズマ処理を応用することで、接着剤フリーでフッ素樹脂と様々な異種材料(未加硫ブチルゴム、未加硫天然ゴム、無電解銅めっき膜、銀インク膜、銅ペースト膜等)との強力接着を実現した。

研究成果の概要(英文)：Although heat-assisted plasma treatment enables drastic improvement of the adhesion property of polytetrafluoroethylene (PTFE) to isobutylene-isoprene rubber (IIR), plasma-treated PTFE does not strongly adhere to natural rubber (NR). To clarify which rubber compounding agents positively affect the adhesion strength of a plasma-treated PTFE/rubber assembly, several types of unvulcanised rubbers were prepared and thermally compressed to a plasma-treated PTFE sheet. Thus, it was found that SiO₂ addition to rubber drastically increased the adhesion strength of a plasma-treated PTFE/rubber assembly and cohesion failure of rubber occurred with large fractions of SiO₂ although no adhesives were used.

In addition, we successfully realized in strong adhesion between fluoropolymers and other types of materials: silver (Ag) ink film, copper (Cu) paste film, Cu plating film, natural rubber (NR), isobutylene isoprene rubber (IIR), using heat-assisted plasma treatment in this study.

研究分野：接着、表面、界面

キーワード：ポリテトラフルオロエチレン(PTFE) 接着 プラズマ 熱 表面温度 脆弱層 ゴム 金属

1. 研究開始当初の背景

「フッ素樹脂」は、様々な優れた特性を有するが、接着性が悪いという大きな欠点を持つため、利用範囲が制限されていた。本研究グループでは、典型的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に対して投入電力を高くしてプラズマ処理すると、プラズマ照射と同時に熱が加わり、架橋反応が起こって PTFE の表面が強化され、ブチルゴムと PTFE シートとの接着強度が飛躍的に向上することを見出していた。しかし、同条件でプラズマ処理した PTFE シートと天然ゴムは全く接着しなかった。この要因を明らかにできれば (接着メカニズムを解明できれば)、これまで実現していない異種材料同士の強力接着も可能になると考えた。よって、本研究では、接着メカニズムを解明し、さらに、ゴム以外の材料との接着 (被着対象の拡大) に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究グループでは、接着性が極めて乏しいフッ素樹脂に対して「大気圧プラズマ+熱」による表面改質により、接着剤を使用することなくブチルゴムや銅めっき膜との強力接着を実現していた。しかし、それ以外の材料との接着には成功していなかった。そこで、接着剤レスで強力に接着した時のメカニズムを明らかにし、どのような材料であってもフッ素樹脂との強力接着を可能とすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究の目的は「接着剤レスで PTFE とブチルゴムとを強力接着できたメカニズムを解明すること」と「PTFE と接着できる材料を増加させること」そして「PTFE 以外の樹脂にも接着プロセスが適応できるかどうかを検証すること」の3点であった。

これらの目的を達成するために、以下の7つの項目について研究を進めた。

- (1) プラズマ処理後の PTFE の材料分析
- (2) ガス種の変更
- (3) 配合剤を変更したゴムの合成およびそのゴムの接着性評価
- (4) PTFE とゴムとの界面分析
- (5) PTFE 表面の加熱と表面温度測定
- (6) PTFE と金属との接着
- (7) PTFE 以外の樹脂と異種材料との接着

4. 研究成果

項目(1)については、熱アシストプラズマ処理後の PTFE の固体 NMR 測定をおこなった。特殊な雰囲気下で電子線により PTFE のバルク全体を架橋させた場合、-185 ppm に新たなピークが現れるのだが、熱アシストプラズマ処理した PTFE においては新たなピークは観察されなかった。また、ガスクラスタイオンビーム (GCIB) によりマイルドにエッチングしながら、X線光電子分光測定 (XPS) を

おこなったところ、熱アシストプラズマ処理した PTFE の表面から 70 nm までは、架橋を示す C-C 結合のピークが観察されていたが、70 nm 以上エッチングするとそのピークはほとんど見えなくなり、100 nm 以上エッチングすると完全に見えなくなり、CF₂ のピークのみが観察されるようになった。このことから、熱アシストプラズマ処理による表面改質深さは 100 nm 以下であることが明らかになった。固体 NMR 測定と GCIB-XPS 測定の結果より、熱アシストプラズマ処理は、PTFE のバルクの性質を保ったまま、表層から 100 nm 程度のみを改質できていることが実証された。

項目(2)として、He ガスと Ar ガスを比較した。He ガスから Ar ガスに変更し、まずは加熱せずにプラズマを生成すると、プラズマの安定性は低下したが、投入電力を下げることで大気圧であっても安定に Ar プラズマ処理できることを確認した。次に、Ar ガスで熱アシストプラズマ処理すると、He ガスで熱アシストプラズマ処理した際と同等の高い接着性を示した。廉価な Ar ガスに変更してもフッ素樹脂は非常に高い接着性を示したため、実用化する上で大きなメリットになると考えられる。

項目(3)として、配合剤の組成を変えた数種類の未加硫ゴムと、熱アシストプラズマ処理した PTFE とを熱圧着させ、配合剤が接着性へ及ぼす影響を評価した。3種類の架橋剤を試したが、いずれも天然ゴム (NR) / PTFE の接着強度は非常に低い値を示した。このことから、架橋剤が接着性に及ぼす影響は低いと判断した。次に、強化剤であるシリカ粒子の添加の有無で接着強度を比較した。シリカ粒子を添加しない場合、接着強度はほぼ 0 N/mm であったのに対し、シリカ粒子を添加した場合は、接着強度が大幅に増加し、天然ゴム (NR) が材料破壊した。このことから、ゴム中のシリカ粒子が PTFE との接着性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった (図1)。そして、これまで接着できていなかった天然ゴムとの接着剤レス接着を実現した。

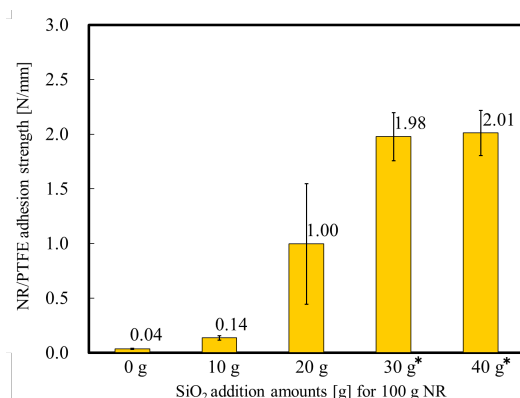


図1 シリカ粒子添加量と接着強度の関係

項目(4)として、顕微 IR を使用して天然ゴム/PTFE の接着界面を観察した。接着界面にもシリカ粒子が存在していることを確認した。さらに、シリカ粒子が PTFE と反応することを確認するため、ゴムがない状態で疎水性と親水性のシリカ粒子を PTFE シートと直接熱圧着して XPS 測定した。図2の XPS スペクトルより、熱アシストプラズマ処理した PTFE と親水性シリカ粒子は強固に接着するが疎水性シリカ粒子と接着しないことを実証した。これらの結果から、シリカ粒子の Si-OH 基と PTFE シートの C-OH 基または C(=O)-OH 基が水素結合または脱水縮合後に化学結合したことで大幅に接着強度が向上することが示唆された。

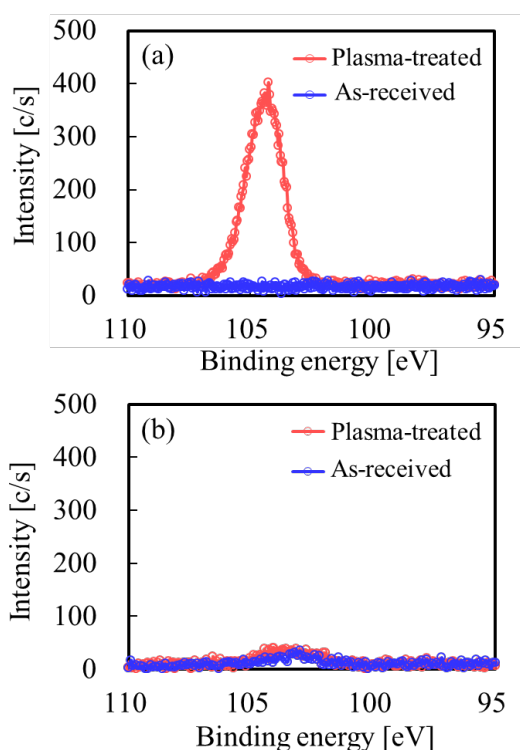


図2 未処理 PTFE および熱アシストプラズマ処理した PTFE とシリカ粒子の接着性確認 (a) 親水性シリカ粒子と熱圧着した場合の Si2p-XPS スペクトル、(b) 疎水性シリカ粒子と熱圧着した場合の Si2p-XPS スペクトル

項目(5)については、プラズマ処理装置にハロゲンヒーター(表面加熱源)を設置し、プラズマ照射と加熱を別の機構でおこなうことで、プラズマ処理中の加熱が接着強度に及ぼす影響を調査した。また、放射温度計もプラズマ処理装置内に設置し、プラズマ処理中の PTFE 表面温度をリアルタイムで測定できるようにした。ヒーターで加熱しながらプラズマ処理した PTFE とブチルゴムを熱圧着したところ、強力に接着できており、T 字剥離試験を実施したところ、ブチルゴムが材料破壊を起こした。外部から加熱を加えれば、低電力のプラズマ処理であっても強力接着が可能であることを示した。

項目(6)については、金属箔ではないが、無電解銅めっき膜、銀インク膜、銅ペースト膜を熱アシストプラズマ処理した PTFE と接着剤フリーで強力接着することに成功した。銀インクのインクジェット印刷により銀配線の直接描画を、銅ペーストのスクリーン印刷により銅配線の直接描画を PTFE シート上で実現した。PTFE シートを折り曲げても金属配線が剥離することはなく、高密着でフレキシブル基板にも対応可能であることを示した。

項目(7)については、PTFE 以外の樹脂として、FEP、PFA、ETFE を対象材料として、熱アシストプラズマ処理をおこない、ブチルゴムとの接着性を評価した。いずれの樹脂においても、剥離試験中にブチルゴムが材料破壊し、極めて接着性が高いことがわかった。本処理が PTFE 以外のフッ素樹脂に対しても有用であることが実証された。また、プラズマ処理中の最適温度はそれぞれの樹脂ごとに異なることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

大久保雄司、山村和也、PTFE の用途を拡大する革新的な表面処理技術、繊維社『加工技術』、査読無、50 巻、2015、pp.316 - 322
DOI:なし

大久保雄司、山村和也、フッ素樹脂/異種材料(ゴム・金属)の強力接着、日本接着学会『接着の技術』、査読無、35 巻、2016、pp.38 - 42
DOI:なし

大久保雄司、山村和也、大気圧プラズマを用いたフッ素樹脂と異種材料の革新的接合技術、『エレクトロニクス実装学会誌』、査読無、19 巻、2016、pp.127 - 131
DOI: 10.5104/jieip.19.127

大久保雄司、石原健人、佐藤悠、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理によるポリテトラフルオロエチレンと無電解銅めっき膜の密着性向上、『表面技術』、査読有、67 巻、2016、pp.551 - 556
DOI: 10.4139/sfj.67.551

大久保雄司、山村和也、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質、シーエムシー出版『月刊-機能材料』、査読無、36 巻、2016、pp.13 - 20
DOI:なし

大久保雄司、山村和也、接着剤なしでフッ素樹脂と異種材料を接合する技術、化

学工業社『月刊-ケミカルエンジニアリング』、査読無、61巻、2016、pp.34 - 40
DOI:なし

Y. Ohkubo, K. Ishihara, H. Sato, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, Adhesive-free adhesion between polytetrafluoroethylene (PTFE) and isobutylene-isoprene rubber (IIR) via heat-assisted plasma treatment, RSC Advances, 査読有、Vol. 7、2017、pp. 6432 - 6438
DOI: 10.1039/c6ra27642c

Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, Drastic improvement in adhesion property of polytetrafluoroethylene (PTFE) via heat-assisted plasma treatment using a heater, Scientific Reports, 査読有、Vol. 7、2017、Art. no. 9476(pp.1 - 9)
DOI: 10.1038/s41598-017-09901-y

大久保雄司、フッ素樹脂の接着性を劇的に改善する熱アシストプラズマ処理の開発、日本接着学会誌、査読有、54巻、2018、pp.4 - 16
DOI:未決定

Y. Ohkubo, M. Shibahara, K. Ishihara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, Effect of rubber compounding agent on adhesion strength between rubber and heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE), J. Adhesion, 査読有、2018、印刷中
DOI: 10.1080/00218464.2018.1428095

Y. Kodama, Y. Ohkubo, T. Oshita, Y. Nakano, T. Uehara, T. Aoyama, K. Endo, and K. Yamamura, Surface modification of fluoropolymer using open-air plasma treatment at atmospheric pressure with Ar, Ar + O₂, and Ar + H₂ for application in high-adhesion metal wiring patterns, 『表面技術』、査読有、69巻、pp.155 - 162
DOI:未決定

[学会発表](計24件)

大久保雄司、石原健人、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂と金属膜の強力接合、表面技術協会 第132回講演大会

大久保雄司、石原健人、青木智紀、小玉

欣典、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の長寿命表面改質 - フッ素樹脂の高密着性メタライジング -、表面技術協会 関西支部 第17回 関西表面技術フォーラム

石原健人、大久保雄司、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、柴原正文、長谷朝博、本田幸司、山村和也、大気圧プラズマを用いたフッ素樹脂の表面改質 - 大気圧プラズマ処理と熱アシスト大気圧プラズマ処理の比較 -、表面技術協会 関西支部 第17回 関西表面技術フォーラム

大久保雄司、石原健人、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、山村和也、ポリテトラフルオロエチレンの密着性に及ぼすプラズマ処理中の加熱の影響 - ポリテトラフルオロエチレンと異種材料の強力接合 -、日本接着学会 第11回若手の会

大久保雄司、フッ素樹脂/異種材料(ゴム・金属)の強力接着、日本接着学会「異種材料接着のための界面科学」セミナー

大久保雄司、小玉欣典、久保田和宏、澤田公平、石原健人、青木智紀、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理によるポリテトラフルオロエチレンシート上への無粗化高密着性銅ペースト膜の作製、表面技術協会 第133回講演大会

大久保雄司、大気圧プラズマ処理と高分子グラフト重合による表面改質 - フッ素樹脂への金属膜の形成 -、日本学術振興会 第127回研究会「新たな価値を生み出す高分子の表面改質」

Y. Ohkubo, K. Ishihara, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, T. Aoki, Y. Kodama, K. Endo, and K. Yamamura, Surface modification of polytetrafluoroethylene (PTFE) by heat-assisted atmospheric pressure plasma treatment for improving adhesion between PTFE and isobutylene-isoprene rubber (IIR), 15th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE2016)

大久保雄司、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、山村和也、フッ素樹脂の密着性に及ぼす熱アシストプラズマ処理の効果、日本接着学会 第12回若手の会

大久保雄司、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂への高密着性金属膜・金

属配線の形成、エレクトロニクス実装学会 機能性ハイブリッド材料研究会「次世代エレクトロニクス実装を支える異種材料接合・接着技術」

小玉欣典、大久保雄司、青木智紀、中川哲哉、原田朋実、遠藤勝義、大下貴也、山村和也、大気圧プラズマ処理を用いたフッ素樹脂の表面改質におけるプロセスガス加熱の効果、表面技術協会 関西支部 第 18 回 関西表面技術フォーラム

小玉欣典、大久保雄司、青木智紀、中川哲哉、原田朋実、遠藤勝義、大下貴也、山村和也、大気開放型ガス加熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質、表面技術協会 第 135 回講演大会

中川哲哉、大久保雄司、青木智紀、小玉欣典、原田朋実、遠藤勝義、山村和也、プラズマ処理時のプロセスガスが PTFE の密着性に及ぼす影響、日本機械学会 関西学生会平成 28 年度学生員卒業研究発表講演会

大久保雄司、柴原正文、長谷朝博、本田幸司、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理したポリテトラフルオロエチレンとゴムとの接着性に及ぼすゴム配合剤の影響、日本接着学会 第 55 回年次大会

中川哲哉、大久保雄司、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理の接着性向上効果に対する電極間距離の影響 - 凹凸を含む三次元構造体への応用に向けた検討 - 、精密工学会 関西支部 2017 年度関西地方定期学術講演会

大久保雄司、熱アシストプラズマ処理を用いたフッ素樹脂と配線材料との革新的接着技術、エレクトロニクス実装学会 関西ワークショップ 2017

大久保雄司、大気圧プラズマプロセスを用いたフッ素樹脂の表面改質とめっき膜・金属インク膜・金属ペースト膜の密着性向上、技術情報協会 技術セミナー「プリント配線板の微細配線形成と表面処理技術」

小玉欣典、大久保雄司、青木智紀、中川哲哉、遠藤勝義、大下貴也、山村和也、微量ガス添加が大気圧 Ar プラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質効果に及ぼす影響 - フッ素樹脂と Ag インク膜の密着性向上への応用 - 、表面技術協会 第 136 回講演大会

中川哲哉、大久保雄司、青木智紀、小玉欣典、遠藤勝義、山村和也、熱アシストプラズマ処理の接着性向上効果に対する表面温度の影響 - プラズマ処理中のヒータ加熱によるフッ素樹脂の接着性向上効果 - 、精密工学会 2017 年度秋季大会

Y. Kodama, Y. Ohkubo, T. Oshita, T. Aoki, T. Nakagawa, K. Endo, and K. Yamamura, Effect of O₂ or H₂ gas addition to Ar gas on surface modification of fluoropolymer using atmospheric pressure plasma -Application for highly adhesive Ag wiring pattern on plasma-treated fluoropolymer-, Advanced Materials and Nanotechnology

21 上原剛、中野良憲、大下貴也、小玉欣典、大久保雄司、山村和也、未来のエレクトロニクス社会を実現するプロセス技術への挑戦、PLASMA2017 シンポジウム

22 中川哲哉、大久保雄司、小玉欣典、青木智紀、柴原正文、長谷朝博、本田幸司、遠藤勝義、山村和也、フッ素樹脂の接着性を向上する熱アシストプラズマ処理の実用化に向けた検討、日本接着学会 第 13 回若手の会

23 大久保雄司、界面制御によるフッ素樹脂と異種材料の強力接着、日本接着学会 接着のための表面制御と分析セミナー Part

24 Y. Ohkubo, M. Shibahara, A. Nagatani, K. Honda, K. Endo, and K. Yamamura, Adhesion property of heat-assisted plasma-treated polytetrafluoroethylene (PTFE) -Realization in extremely high adhesion of PTFE and other types of material-, 6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-VI)

〔図書〕(計 2 件)

大久保雄司 他 44 名、シーエムシー出版 書籍『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 - 』、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質、2016、pp.114 - 124

大久保雄司 他 55 名、技術情報協会 書籍『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 - 』、熱アシストプラズマ処理によるフッ素樹脂の表面改質と異種材料の接着性向上、2017、

〔産業財産権〕

出願状況（計5件）

名称：金属含有膜付き誘電体基材の製造方法
発明者：大久保雄司、山村和也、小玉欣典、澤田公平、久保田和宏
権利者：大阪大学、日油(株)
種類：特許
番号：特願 2015-169648 号
出願年月日：2015年8月28日
国内外の別：国内

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
発明者：山村和也、大久保雄司、石原健人
権利者：大阪大学
種類：特許
番号：PCT/JP2015/75272
出願年月日：2015年9月4日
国内外の別：外国

名称：フッ素系樹脂フィルムの表面処理装置及び方法
発明者：中野良憲、上原剛、山村和也、大久保雄司
権利者：大阪大学、積水化学工業(株)
種類：特許
番号：特願 2016-007202、PCT/JP2016/082749
出願年月日：2016年1月18日
国内外の別：国内・外国

名称：積層体及びその製造方法
発明者：大久保雄司、山村和也、石原健人、柴原正文、長谷朝博、本田幸司
権利者：大阪大学、兵庫県
種類：特許
番号：特願 2017-108427
出願年月日：2017年5月31日
国内外の別：国内

名称：表面処理方法及び装置
発明者：大下貴也、上原剛、青山哲平、山村和也、大久保雄司、小玉欣典
権利者：大阪大学、積水化学工業(株)
種類：特許
番号：特願 2018-019880
出願年月日：2018年2月7日
国内外の別：国内

取得状況（計1件）

名称：フッ素系樹脂フィルムの表面処理装置及び方法
発明者：中野良憲、上原剛、山村和也、大久保雄司
権利者：大阪大学、積水化学工業(株)
種類：特許
番号：特許第 6150094 号
取得年月日：2017年6月2日
国内外の別：国内・外国

〔その他〕

ホームページ等

<https://www.hs.ura.osaka-u.ac.jp/ohkubo>

[yuji/](#)

新聞掲載

日刊産業新聞（11面）「フッ素樹脂と金属膜 強力接合技術を開発 阪大など基板実用化目指す」（2016年1月27日）
化学工業日報（12面）「フッ素樹脂と金属膜 プラズマ処理で接合 阪大・積水化学・日油と共同」（2016年1月27日）
化学工業日報（1面）「フッ素樹脂と金属膜の接合 阪大・積水化学・日油 3年内めど実用化」（2016年10月14日）
日刊工業新聞（23面）「フッ素樹脂の密着性、1年超持続 阪大、加熱プラズマ処理で成功」（2017年2月7日）
日刊工業新聞（25面）「フッ素樹脂、熱アシストプラズマ処理で高い接着性 - 阪大が解明」（2017年8月30日）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大久保 雄司 (OHKUBO, Yuji)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：10525786

(2) 研究分担者

山村 和也 (YAMAMURA, Kazuya)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60240074

柴原 正文 (SHIBAHARA, Masafumi)
兵庫県立工業技術センター・材料・分析技術部・主席研究員
研究者番号：80470219

長谷 朝博 (NAGATANI, Asahiro)
兵庫県立工業技術センター・材料・分析技術部・上席研究員
研究者番号：10470220

本田 幸司 (HONDA, Koji)
兵庫県立工業技術センター・皮革工業技術支援センター・主任研究員
研究者番号：20553085

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし