研究論文

熱可塑性ポリイミドを介した炭素繊維ポリイミド複合材料の
熱融着強度に及ぼす真空紫外光照射の影響川崎 翔大*¹, 山崎 誠仁*², 小笠原俊夫*³, 石田 雄一*⁴

(2020年3月30日受付)

Effect of Vacuum-Ultraviolet Light Irradiation on Thermal Fusion
Bonding Strength of Carbon Fiber-Reinforced Polyimide Composite
with Thermoplastic Polyimide FilmShota KAWASAKI,*¹ Masahito YAMAZAKI,*² Toshio OGASAWARA*³ and Yuichi ISHIDA*⁴

(Received March 30, 2020)

Abstract: This study investigated the effect of vacuum ultraviolet (VUV) light irradiation on the thermal fusion bonding strength of carbon fiber/thermosetting polyimide composite laminates (CF/PI) using a thermoplastic polyimide (TPI) film as a hot-melt adhesive. The adherend (CF/PI) and/or adhesive (TPI) surfaces were irradiated by the VUV light (72 nm) for 4 min in a low oxygen atmosphere ($0.2 \pm 0.1\%$), followed by the thermal bonding of two CF/PI specimens with TPI film adhesive under 320°C. The bonding shear strength was observed to be improved considerably from 18.6 MPa to 36.2 MPa through the VUV light irradiation process. In addition, the fracture behavior changed from an interface fracture mode into a cohesive or adherend fracture mode. To elucidate the surface modification, chemical analyses of the CF/PI and TPI surfaces were carried out based on the X-ray photoelectron spectroscopy. Experimental results revealed that carbonyl and hydroxyl groups were introduced on the CF/PI and TPI surfaces by VUV light irradiation. It was suggested that these functional groups may contribute to improve the bonding shear strength.

Key words: Polyimide, Thermoplastic polyimide, Vacuum-ultraviolet light irradiation, X-ray photoelectron spectroscopy, Surface modification

1. 緒 言

将来開発が検討されている超音速旅客機では巡航時の空力加熱により機体の表面は200°C近くまで上昇するため、軽量かつ耐熱性に優れるポリイミド (PI) 系炭素繊維強化プラスチック複合材料 (CFRP) の適用が期待されている^{1,2)}。耐熱CFRPを航空機機体に適用するためには、CFRPと同等の耐熱性を有する接着・接合技術の確立は不可欠である。このため近年の耐熱性接着剤の分野

では、ポリイミド (PI)、ビスマレイミド、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、シアネートエステルなどの優れた耐熱性を有する耐熱樹脂が注目されている³⁻¹⁰⁾。その中でもPI系接着剤は高い耐熱性と力学特性を持つため、比較的古くから適用が検討されている。しかしながら、多くのPI系接着剤には溶媒として揮発性成分が含まれており、空孔や空隙のない接着層を形成するためには適切な揮発物の除去プロセスが必須となっている^{3,5,8)}。

この問題を解決する方法として本研究では熱可塑性を有するポリイミド系樹脂 (thermoplastic polyimide, TPI) をホットメルト接着剤として適用する手法を提案する。宇宙航空研究開発機構 (JAXA) で開発されたTPIフィルム ISAS-TPI-2 は、耐宇宙環境性と容易な熱融着特性を両立させた、優れた熱可塑性、熱的・機械的特性を有するTPIフィルムである^{11,12)}。熱可塑性樹脂は高い溶融粘度が熱融着時の問題となりやすいが、ISAS-TPI-2 は

*1~*3 東京農工大学 (184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

Tokyo University of Agriculture and Technology

*1 特任助教 Assistant Professor, *2 大学院生 Graduate Student, *3 教授 Professor

*4 宇宙航空研究開発機構 主任研究開発員
Senior Researcher, Japan Aerospace Exploration Agency

Fig. 1 に示されるよう非対称の化学構造を有しているため、熔融時に低粘度であり、ホットメルト接着剤として適用できる可能性がある。JAXA が以前開発した ISAS-TPI は、優れた熱的特性（ガラス転移温度 270°C ）を有するが、 350°C を超えると熔融粘度が上昇するという問題があった。一方、ISAS-TPI-2 は柔軟なエーテル結合を多く含む屈曲構造 (1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene (1,3,4-APB)) を導入することで高温における低粘度を実現している。しかしながら ISAS-TPI-2 を構造用接着剤として用いる場合、エポキシ樹脂等のように接着性に優れた官能基を有する樹脂と比べて、界面強度が低くなると考えられる。そのため、界面強度を向上させる表面改質技術の確立が重要となる。

接着強度を向上させるための表面処理技術として、コロナ・プラズマ処理、火炎 CVD (chemical vapor deposition, CVD) 処理、UV/オゾン処理などが研究されている¹³⁻²⁷⁾。また比較的新しい表面処理法としてエキシマランプを用いた真空紫外光 (vacuum UV, VUV) 照射法があり、PEEK, PEI, PES などの難接着性樹脂に対して高い表面改質効果が報告されている^{26,27)}。しかしながら、VUV 光照射を大気中で行うと、大気中の酸素が光を吸収するため改質効果が相対的に低減してしまう。VUV 光のエネルギー減衰を抑制する手法として、低酸素環境で VUV 光照射を行う方法が考えられるが、低酸素環境では VUV 光の減衰が抑えられる反面、オゾンの生成量が大幅に低下し、オゾンによる改質効果は低減する。低酸素・低オゾン環境において、VUV 光照射が接着前処理として有用かどうかについては十分な検証が行われていないため、その表面処理効果を調べることは有用である。

そこで本研究では、熱硬化性ポリイミド樹脂をマトリクスとした炭素繊維/ポリイミド CFRP に対して VUV 光照射処理を実施し、その表面処理の条件が接着強度に与える影響について詳細な調査を行った。VUV 光照射処理条件としては、窒素で充填した低酸素雰囲気グローブボックス内で処理を行い、VUV 光照射が接着強度に

与える影響について圧縮負荷によるせん断試験によって評価した。さらに表面処理による改質効果を調べるため、未処理の試料と表面処理を実施した試料の表面を X 線電子分光法 (XPS) により分析することで、VUV 照射処理が材料表面の化学構造に与える影響を詳細に調査した。

2. 実験方法

2.1 試料

ホットメルト接着フィルムとしては、JAXA が開発した熱可塑性ポリイミド ISAS-TPI-2 (厚さ 0.05 mm , 以下 TPI) を用い、後述するフィルム引張試験および圧縮荷重による接着せん断試験、XPS 計測に供した。TPI の固有粘度は 0.51 dL/g (30°C)、固有粘度から推定される分子量 (M_w) は約 $26,000$ 、ガラス転移温度は 221°C である。また、接着継手の強度の比較用に、構造用エポキシ樹脂系 2 液混合型接着剤 (DENATITE 2204, ナガセケムテックス(株)) を用い、こちらも接着せん断試験に供した。被着体には、JAXA/(株)カネカで開発されたフェニルエチニル末端の熱硬化性ポリイミド樹脂 TriA-X をマトリクスとし²⁸⁾、高強度炭素繊維 (MR50R-12K, 三菱ケミカル) を強化材とする炭素繊維/ポリイミド CFRP 積層板 (以下, CF/PI) を用いた²⁹⁾。TriA-X の化学構造を Fig. 2 に示す。本研究では、4 量体 ($n=4$) のイミドオリゴマーからなるプリプレグから積層板を成形した。CF/PI 積層板の積層構成は、擬似等方積層 ($[45/0/-45/90]_{2s}$) である。積層板から、幅 $10\times$ 長さ $12\times$ 厚さ 2 mm の接着強度試験用サンプルを切り出して被着体とした。TPI フィルムもしくはエポキシ接着剤によって CF/PI 試験片どうしを接着後、圧縮せん断試験および XPS 計測に供した。

2.2 表面処理プロセス

被着体 (CF/PI) の表面処理としては、前処理として #600 の耐水研磨紙で試料表面を研磨した後、エタノールを用いて洗浄を行った。その後、中心波長 172 nm のエキ

Fig. 1 Chemical structure of thermoplastic polyimide (TPI), ISAS-TPI-2.

Fig. 2 Chemical structure of TriA-X imide oligomer.

Fig. 3 Schematic diagram of surface treatment using VUV excimer lamp.

Fig. 4 Schematic diagram of jig for fixing specimen.

シマランプ (SJV01, ウシオ電機(株)) を用いて VUV 光照射処理を行った。ランプの照射強度は 100 mW/cm^2 , 中心波長に対する, 半値幅は 14 nm である。ランプの出力窓サイズは $168 \times 68 \text{ mm}$ であるが場所によって出力が異なっているため, 出力窓の中央付近のみで表面処理を行った。Fig. 3 に表面処理プロセスの模式図を示す。酸素による照射エネルギーの低下を抑制するため, VUV 照射処理は窒素で充填されたグローブボックス (Galaxy, アズワン(株)) 内で実施した。グローブボックス内部には継続的に窒素ガス (純度 99%) が流入しており, ボックス内の酸素濃度が約 $0.2 \pm 0.1\%$ となるように調整されている。ボックス内の酸素濃度は小型の酸素濃度計 (OXY-2, (株) イチネンジコー) をランプ周辺に置いて測定した。

ランプと被着材の距離は 10 mm , 照射時間は 4 分とした。TPI フィルム (接着剤) のみ VUV 照射, CF/PI 積層板 (被着材) のみ VUV 照射, TPI フィルム, CF/PI 積層板の両方に VUV 照射, VUV 照射なしの 4 条件とした。このうち, TPI フィルムに対しては両面に各 4 分間の VUV 照射を, CF/PI 積層板については被着面のみに VUV 照射を行った。VUV 照射後の試料は 30 分以内に

Fig. 5 Geometry and dimensions of a film specimen for uniaxial tensile testing.

Fig. 6 Schematic of the compression shear adhesive test.

グローブボックス内で, Fig. 4 に示すようなジグを用いて被着体を固定した。試験片をジグ内部に設置後, ボルトを締め付ける際に生じるばねの復元力を用いて加圧を行った。ばねによる試験片への型締め付け力は, 各試験片の接着層部に対して平均 1.5 MPa とした。試験片固定後のジグをグローブボックスからすぐに取り出し, 恒温炉 (DN411H, ヤマト科学(株)) による加熱処理を行った。加熱処理条件は, TPI フィルムでは $320^\circ\text{C} \times 90 \text{ 分}$, エポキシ樹脂接着剤では $100^\circ\text{C} \times 60 \text{ 分}$ である。接着層長さは 7 mm である。

2.3 フィルムの単軸引張試験

フィルムの特性が VUV 光照射によって変化する可能性があるため, TPI フィルムに対して単軸引張試験を行い, 表面処理前後のフィルムの機械的特性を調べた。Fig. 5 に単軸引張試験に供したフィルムの形状を示す。試験時のクロスヘッド速度は 5 mm/min とし, 試験片数は各条件に対して 3 本とした。

2.4 圧縮せん断接着強度試験

表面処理が接着強度に与える影響を調べるために, 圧縮負荷による接着部のせん断試験を実施した。Fig. 6 に接着せん断試験の概略図を示す。圧縮せん断接着強度試験には, 機械式万能試験機 (AUTOGRAPH AG-X plus 50 kN , (株) 島津製作所) を使用し, 試験時のクロスヘッド速度は 1 mm/min とした。加えて, 試験後の試験片に対しては破断面の観察を行い, 照射条件が破断形式に与える影響を評価した。試験片数は, 各条件に対して 3 本とした。

Table 1 Tensile strength of TPI before and after surface treatment.

Treatment	Mechanical property	Average	Standard deviation
Untreated	Young's modulus [MPa]	3707	226
	Tensile elongation [%]	11.3	9.0
	Tensile strength [MPa]	114.8	2.9
Treated	Young's modulus [MPa]	3529	75
	Tensile elongation [%]	9.9	1.4
	Tensile strength [MPa]	117.5	1.1

2.5 X線光電子分光法による表面分析

VUV 光照射処理による表面改質効果を調べるため、X線光電子分光法 (XPS) を用いて、接着前の CF/PI 積層板および TPI フィルムの表面分析を行った。VUV 光照射処理から表面分析までの時間は約 90 分とし、その間は官能基の変化を抑制するため試料を窒素で充填された密閉容器に保存した。Al-K α 線源 (1486.6 eV) を備えた XPS システム (PHI X-tool, ULVAC-PHI, Inc.) を用い、15 kV および 50 W の条件で測定した。測定条件としては、X 線スポットのサイズは直径 200 μ m、光電子の取り出し角は試料表面に対して 90 度とした。Ar スパッタ処理は実施せず、スキニング範囲としては、0 ~ 1100 eV の範囲でワイドスキャン、275 ~ 295 eV (C1s) の範囲でナロウスキャンを行った。

3. 実験結果と考察

3.1 VUV 光照射後のフィルムの強度

Table 1 に、TPI フィルムの引張強度の測定結果を示す。VUV 光照射前後で TPI フィルムの強度に顕著な差異は確認されなかった。このことから、VUV 光照射による改質効果はごく表面のみであり、フィルム全体の強度を変化させるほど深い範囲に影響を及ぼさないことが確認された。

3.2 圧縮せん断接着強度試験

TPI による熱融着によって、CF/PI 積層板を良好に熱融着できることが確認された。Table 2 に、せん断強度の測定結果を、Fig. 7 に代表的な破壊形態の写真を示す。VUV 未照射の TPI フィルムを接着剤として用いた場合の接着せん断強度は 18.6 MPa であり、エポキシ樹脂系接着剤による接着強度 (20.5 MPa) と比較して遜色のない結果が得られた。また、被着材である CF/PI 積層板の表面に VUV 光照射を行うことで、接着強度は約 2 倍の 36.2 MPa に大きく向上した。次に TPI フィルムのみに VUV 光照射を行った場合を見ると、接着強度の平均値は 24.5 MPa (約 1.4 倍) に向上したが、強度のばらつき

Table 2 Compression shear adhesive strength.

Adhesive	VUV irradiation condition	Shear strength [MPa]	
		Average	Standard deviation
TPI film	Untreated	18.6	4.8
	CF/PI	36.2	2.2
	TPI film	24.6	10.0
	CF/PI + TPI film	30.0	2.1
Epoxy (EP)	Untreated	20.5	1.1

Fig. 7 Photographs showing the fracture surface of each treatment condition.

は大きくなった。これらのことから、VUV 光照射による表面改質は、被着材 CF/PI、および接着剤 TPI フィルムのどちらに実施しても有効であることがわかった。ただし、TPI フィルムに VUV 光照射を行った場合は強度のばらつきが大きい傾向となった。これは、TPI フィルムの熔融時の流動により、表面の改質部も流動するため、

接着強度がばらつく要因になったものと考えられる。TPI フィルムに VUV 照射を行った場合の最大強度時 (Fig. 7 (c)) と最低強度時 (Fig. 7 (d)) の破断面を見ると、最大強度時は CF/PI 側が破壊しているが、最低強度時は TPI フィルムおよび界面が破壊していることがわかった。

次に CF/PI と TPI フィルムの両方に VUV 光照射を行った場合を見ると、CF/PI のみを改質した場合よりも接着強度が低下していた。この理由として、VUV 光照射により TPI フィルムの表面の化学結合が切断され、表面の力学特性の低下し、それにより接着強度が低下した可能性も考えられる。さらに、代表的な構造用接着剤であるエポキシ接着剤で接着した場合と、TPI フィルムで接着した場合を比較すると、VUV 光照射を行うことでエポキシ接着剤を用いた場合よりも高い接着強度が得られることがわかった。この理由として、TPI フィルムはエポキシ樹脂と比べて延性に優れているため、接着層端部の応力集中による強度の低下を抑制できたためであると考えられる。

3.3 XPS 分析結果

窒素雰囲気下における VUV 光照射による化学結合の変化を特定するため、XPS による表面分析を行った。Fig. 8 に CF/PI のワイドスキャンを行った結果を示す。ワイドスキャンの結果からは、離型剤として使用されている Si や、ピールブライ (テフロン含浸ガラスクロス) に使用されている F はほとんど検出されなかった。そのため、耐水研磨紙による研磨で表面の離型剤は除去されていると考えられる。Fig. 9 および Fig. 10 に VUV 光照射前後の CF/PI の C1s ピーク、Fig. 11 および Fig. 12 に VUV 光照射前後の TPI フィルムの C1s ピークのスペクトルを示す。図中の各化学結合のピークは、C1s スペクトルに対して波形分離を行ったものである。各結果のスペクトルの波形に対して、XPS データ解析用ソフトウェア CasaXPS (Casa Software Ltd 製) を用いて C1s ピークのケミカルシフト分析を行った。ケミカルシフト分析によって得られた、C—C、C—N、C—O、C=O、—N—C(=O)—の面積割合を Table 3 に示す。

まず CF/PI の結果を見ると、VUV 光照射後にアミド結合を示す —N—C(=O)— のピークが表面処理後に強調されている。代表的なポリイミドの化学構造である PMDA (pyromellitic dianhydride)-ODA (4,4'-oxydiphenylene) 構造 (Kapton) では、—N—C(=O)— はイミド環の C—N 結合の切断によって生じることが報告されている^{30,31)}。TriA-X は PMDA-ODA 構造と主骨格構造が類似しており、VUV 光照射によってイミド環の化学結合が部分

Fig. 8 Wide spectra of the ground CF/PI surface and CF/PI surface treated by the VUV irradiation.

Fig. 9 Normalized C1s spectra of the ground CF/PI surface.

Fig. 10 Normalized C1s spectra of CF/PI surface treated by the VUV irradiation.

的に切断された可能性が唆される。プラズマ処理によりイミド基開環反応が生じていた場合、—C(=O)—と一級アミノ基—(NH₂)—が生じることが報告されているが³²⁾、VUV 光照射でも同様の反応が発生している可能性が唆される。

一方、極性官能基であるカルボニル基(—C(=O)—)、水酸基(—(C—OH)—)ピークを見ると、—C(=O)—のピークは新たに生じており、—(C—OH)—の割合も増加していることがわかった。本研究で用いた TriA-X ポリイミドは、隣接するイミドオリゴマーのフェニルエチニル

Fig. 11 Normalized C1s spectra of the ground TPI film surface.

Fig. 12 Normalized C1s spectra of TPI film surface treated by the VUV irradiation.

Table 3 Composition of different species of TPI film and CF/PI surfaces measured using XPS and determined by peak fitting the C1s detail peak.

	VUV irradiation	C—C/C—H	C—N	C—O/C—O—C	C=O	N—C=O	$\pi-\pi$
CF/PI	Untreated [at%]	40.1	31.4	19.0	—	4.9	3.7
	Treated [at%]	33.8	20.5	25.9	7.3	9.5	3.0
TPI film	Untreated [at%]	44.9	26.9	16.5	—	7.2	4.4
	Treated [at%]	33.7	24.3	24.0	—	13.7	4.3

末端が互いに反応することで硬化反応が進行する³³⁾。硬化反応後は、部分的に—(C=C)—結合が残留する。カルボニル基と水酸基は、フェニルエチニル基に由来する架橋構造の一部が切断され、雰囲気中の酸素（オゾン）によって酸化されたことによって生じたものと考えられる。

次に、TPI フィルムの結果を見ると、VUV 照射後に—N—C(=O)—のピークが増加しているのはCF/PIと同様である。また、—C(=O)—の割合が増加しており、接着強度の変化は—N—C(=O)—の増加が寄与していると考えられる。—O—C(=O)—が認められず、—C(=O)—の割合が変化しなかった理由は、TPI がフェニルエチニル末端を持たないためであると考えられる。また、Table 4 に各元素量の割合を示す。CF/PI と TPI フィルムはともに、表面の酸素量が増加していることがわかる。XPS の結果ともあわせて考えると、VUV 照射によってポリイミドの化学構造の一部が切断され、そこにグローブボックス内に少量存在する酸素（オゾン）がポリイミドの一部を酸化・結合したものと考えられる。

以上の結果より、CF/PI に VUV 照射を施した際に生じる接着強度の変化は、イミド環の局所的な化学結合の切断と、雰囲気中に残存する酸素によるポリイミドの酸化によって生じたカルボニル基と水酸基の増加によってもたらされている可能性が示唆された。これらの反応によって生じた官能基は、接着剤である TPI フィルムと

Table 4 The elemental ratios of surface of CF/PI and TPI film.

		Element ratio [at%]		
		C	O	N
CF/PI	Untreated [at%]	86.2	10.7	2.8
	Treated [at%]	76.5	17.2	2.9
TPI film	Untreated [at%]	83.3	12.9	3.8
	Treated [at%]	75	19.6	5.2

の結合に寄与し、結果として高い接着強度が発現したものと思われる。

4. 結 言

本論文では、窒素雰囲気下において、CF/PI および TPI フィルムへの真空紫外光照射処理が接着強度に与える影響について調査を行った。また、真空紫外光照射が接着強度に与える影響を明らかにするために、窒素雰囲気中における真空紫外光の表面処理後の試料表面の観察を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

- CF/PI あるいは TPI フィルムへ真空紫外光照射処理を行うことで、接着強度が大幅に向上した。また、CF/PI に真空紫外光照射処理を行った場合、破壊形態が界面破壊から被着体破壊に移行しており、十分な接着結合強度が得られることがわかった。

- TPI フィルムへ表面処理をした場合、接合強度の平均値は向上するが、TPI フィルムの流動により接着強度にばらつきが生じた。
- TPI フィルムに VUV 光照射を行っても TPI フィルムの強度はほとんど変化しておらず、VUV 光照射による改質効果は、TPI フィルムのごく表面のみの改質である可能性が示された。
- XPS 計測の結果、真空紫外光照射前後で表面の化学構造が変化しており、CF/PI および TPI フィルムの両方において、特にアミド結合を示す $\text{N}-(\text{C}=\text{O})-$ のピークと水酸基 $-(\text{C}-\text{OH})-$ のピークが強調されていた。このため、これらの官能基が接着強度の向上に寄与している可能性が示された。
- CF/PI には、極性官能基であるカルボニル基のピークが新たに観測されており、これは、フェニルエチニル基に由来する架橋構造の一部が切断され、雰囲気中の酸素（オゾン）によって酸化されたことによって生じたものと考えられる。

研究の一部は、JSPS 科研費 JP 19K04851 の助成を受けたものです。また、今回の XPS 計測に協力していただいた東京工業高等専門学校教育技術支援センターの雑賀章浩氏に感謝を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 久保田弘敏：日本航空宇宙学会誌，**48**, 552 (2000), 4-10.
- 2) Boeing Commercial Airplane Company : NASA Contractor Report 4233 (1989).
- 3) S. Ebnesajjad & A. Landrock : *Adhesives Technology Handbook* (3rd Ed.), William Andrew, Chippenham (2014), pp. 93-331.
- 4) A. Clair & T. Clair : NASA Technical Memorandum (1983), 84587.
- 5) K. Naito, M. Onta & Y. Kogo : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **36** (2012), 77-85.
- 6) C. Park, S. Lowther, J. Smith Jr., J. Connell, P. Hergenrother & T. Clair : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **20**, 6 (2000), 457-465.
- 7) S. Smeltzer III, M. Kovach & W. Hudson : Fabrication of titanium bonded joint specimens for high temperature testing, NASA NTRS (2005).
- 8) L. da Silva, R. Adams & M. Gibbs : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 1 (2012), 69-83.
- 9) G. Wang, G. Fu, T. Gao, H. Kuang, R. Wang, F. Yang, W. Jiao, L. Hao & W. Liu : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **68** (2016), 80-86.
- 10) 日本材料科学会：接着と材料，裳華房 (1996), pp. 113-116.
- 11) 木村優介，青柳隆夫，宮内雅彦，石田雄一，横田力男：日本ポリイミド・芳香族系高分子会議(2017), pp. 37-38.
- 12) 横田力男：高分子，**57**, 9 (2008), 747-751.
- 13) S. Hamdan & J. Evans : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **1**, 1 (1987), 281-289.
- 14) H. Iqbal, S. Bhowmik & R. Benedictus : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 6 (2010), 418-424.
- 15) M. Banea & L. Da Silva : *Proc. IME J. Mater. Des. Appl.*, **223**, 1 (2009), 1-18.
- 16) A. Kinloch & C. Taig : *J. Adhes.*, **21**, 3-4 (1987), 291-302.
- 17) T. Zeiler, P. Pfeffer, M. Kurner & H. Munstedt : *Macromol. Symp.*, **126** (1997), 267-281.
- 18) A. Kruse, G. Krüger, A. Baalman & O.-D. Hennemann : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **9**, 12 (1995), 1611-1621.
- 19) J. Comyn, L. Mascia, G. Xiao & B. Parker : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 2 (1996), 97-104.
- 20) N. Inagaki, S. Tasaka, T. Horiuchi & R. Siuama : *Appl. Polym. Sci.*, **68**, 2 (1998), 271-279.
- 21) C. Mandolino : *Surf. Coat. Technol.*, **366**, 25 (2019), 331-337.
- 22) M. Strobel, V. Jones, C. Lyons, L. Ulsh, M. Kushner, R. Dorai & M. Branch : *Plasma Polym.*, **8**, 1 (2003), 61-95.
- 23) J. Hill, E. Karbushewski, A. Lin, M. Strobel & M. Walzak : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **9**, 12 (1995), 1575-1591.
- 24) M. Walzak, S. Flynn, R. Foerch, J. Hill, E. Karbushewski & A. Lin : *J. Sci. Technol.*, **9**, 9 (1995), 1229-1248.
- 25) I. Mathieson & R. Bradley : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 1 (1996), 29-31.
- 26) E. Arikan, J. Holtmannspötter, T. Hofmann & H. Gudladt : *J. Adhes.*, **96**, 10 (2018).
- 27) E. Arikan, J. Holtmannspötter, F. Zimmera, T. Hofmann & H. Gudladt : *Int. J. Adhes. Adhes.*, **95** (2019), 102409.
- 28) M. Miyauchi, Y. Ishida, T. Ogasawara & R. Yokota : *Polymer Journal*, **45**, 6 (2013), 594-600.
- 29) 石田雄一：日本航空宇宙学会誌，**68**, 2 (2020), 38-42.
- 30) 井狩頌平，石田修一，松岡 敬，平山朋子，加藤聖隆：材料，**59**, 9 (2010), 705-711.
- 31) G. Chang, S. Jung, Y. Lee, I. Choi, C. Whang, J. Woo & Y. Lee : *J. Appl. Phys.*, **81**, 1 (1997), 135-138.
- 32) 宮内恭子，渡邊寛人，山辺秀敏，湯浅 真：色材協会誌，**91**, 5 (2018), 151-158.
- 33) D. Cho & L. Drzal : *J. Appl. Polym. Sci.*, **76** (2000), 190-200.