光表面活性化によるシクロオレフィンポリマーの接合： 接合強度評価とマイクロ流路への応用

谷口 義尚^{a,*}, 金 永鍾^b, 萩生 真知子^a, 田口 好弘^a, 杉村 博之^b

^aアルプス電気(株) 技術本部 材料技術部(〒981-3280 宮城県仙台市泉区明通 3-31 仙台開発センター)

^b京都大学 大学院工学研究科 材料工学専攻(〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Photo-Activation Bonding of Cyclo-Olefin Polymer Plates: Evaluation of the Bonding Strength and Application to Micro-Fluidic Chips

Yoshinao TANIGUCHI^{a,*}, Yong Jong KIM^b, Machiko HAGIOI^a, Yoshihiro TAGUCHI^a and Hiroyuki SUGIMURA^b

^aMaterial Engineering Department, ALPS ELECTRIC., LTD.(Sendai R&D Center 3-31, Akedori, Izumi-ku, Sendai-shi, Miyagi 981-3280)

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Kyoto University(Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

For application to synthetic resin parts and to the fabrication of microfluidic devices made of cyclo-olefin polymer (COP), an adhesive-less bonding technology was developed: photo-activation bonding. A Xe excimer lamp irradiating vacuum ultraviolet (VUV) light of 172 nm wavelength was used as a light source for COP surface modification. The surface modification procedure is extremely simple. A COP plate placed in air with atmospheric pressure is irradiated with the VUV light. Based on VUV photochemistry assisted with atmospheric oxygen, a modified layer including large amounts of polar functional groups (-OH, -CHO, -COOH, etc.) is formed on the COP plate. The VUV-modified COP plates were bonded at a low temperature through attractive interactions between the modified layers on the COP plates without deforming the plates' preformed microstructures. A strength test of bonding was conducted to elucidate the effects of surface modification and bonding conditions such as VUV-irradiation distance (d_{VUV}), VUV-irradiation time (t_{VUV}), bonding pressure (P_B), bonding temperature (T_B), and bonding time (t_B).

Keywords : Vacuum Ultra-Violet, Cycro-Olefin Polymer, Surface Modification, Adhesive-Less Bonding, Micro-Fluidic Chip

1. 緒 言

近年、微小空間での化学反応の重要性が基礎と応用の両面から注目されるようになり¹⁾、さらに、半導体微細加工技術を応用したマイクロ化学技術の発展と相まって、化学分析や有機合成、溶媒抽出、細胞培養、微粒子合成等のさまざまな化学プロセスが、マイクロ流路チップ上において行なわれるようになってきた^{2),3)}。マイクロ流路チップには、光学的な検出機構がしばしば必要となることから、従来は主に光学的に透明な部材のガラス基板が用いられてきた。しかし、ガラス基板からなるマイクロチップは、外部からの衝撃により破損しやすく、輸送時や廃棄時などにおける重量も問題となる。また、加工性や量産性に欠け、コストが高いという問題も抱えている。そのため、ガラス基板に比べて軽量で破損しにくく、大量生産によりコストダウンが可能な合成樹脂基板を用いたマイクロ流路チップの開発が進められている。シクロオレフィンポリマー(Cyclo-Olefin Polymer, COP)と呼ばれる飽和炭化水素系の非晶質プラスチックは、可視光領域で透明で複屈折が小さい。そのため、光学レンズ系に用いられるほど優れた光学的性質を有する。特に、バックグラウンドの蛍光

強度がガラスに匹敵するほど低いことから、蛍光検出系のマイクロ流路デバイスへの応用が期待されている。しかしながら、疎水性樹脂であるCOPは濡れ性や接着性が低く、このことがCOP製マイクロ流路チップの製造における障害の一つとなっている。プラスチック製マイクロ流路部材の接合技術は、COPに限らず重要な開発課題のひとつである。接合圧による流路の圧壊や接着剤のはみ出しによる流路の埋没がない、マイクロメートルレベルの精密さを有する高精度接合技術が求められている。

プラスチック部材の濡れ性や接着性を改善するために、さまざまな表面処理技術が用いられており、プラズマや紫外光を用いた表面処理が有望視され、実際にマイクロ流路部材の接合に使われている^{4)~7)}。波長200 nm以下の紫外線は、特に真空紫外(Vacuum Ultra-Violet, VUV)光と呼ばれ、その光子エネルギーが通常のUV光よりも大きく、プラスチック材料の表面改質光源として期待されている^{8),9)}。代表的VUV光源であるエキシマランプも、さまざまなプラスチック材料の表面改質に用いられている^{10)~17)}。われわれの研究グループでは、VUV光(波長172 nmのXeエキシマランプ光)を大気中でCOP表面に照射するとCOP基板に表面改質層が形成され、接着剤を使わずにCOP部材同士をガラス転移点以下の低温で接合できることを見出し、実際にCOPマイクロ流

* E-mail : yoshinao.taniguchi@jp.alps.com

路プレートの接合に応用した^{18),19)}。続いて, Shinohara らも VUV 光処理による COP プレートの接合が, プラズマ表面処理と同様に有効であることを報告している²⁰⁾。本論文では, VUV 光表面活性化接合に基づく量産性のあるマイクロ流路生産技術の開発をめざし, 射出成型 COP プレートの接合に関する研究を行った成果について報告する。実際の工業生産に最適な, 大気圧空気中でのオープンな VUV 光照射環境下での表面改質に焦点を絞り, 表面活性化条件・接合条件と接合強度の関係を詳細に検討し, 接合プロセスを最適化した。

2. 実験

2.1 接合強度評価試料の作製

COP ペレット (ZEONEX-480R, ガラス転移点 138 °C, 日本ゼオン) を原料に, COP 基板 (長さ 76 mm, 幅 26 mm, 厚さ 1 mm) を射出成型によって作製した。成型には離型剤を用いていない。大気中に置いた COP プレートに, VUV 光を照射した。光源には, ウシオ電機製のエキシマランプ UEM50L-172F (光強度: 10 mWcm^{-2}) もしくは UER20-172 (光強度: 10 mWcm^{-2}) を使用した。発光波長は 172 nm, 半値幅は 14 nm である。本研究では, VUV 光照射距離 (VUV-irradiation distance, d_{VUV}) および VUV 光照射時間 (VUV-irradiation time, t_{VUV}) の 2 つが, 表面処理工程における制御因子である。次に, 同条件で VUV 光を照射した 2 枚の COP 基板を VUV 光照射面同士が接触するように重ね, 加熱プレス機により所定の圧力・温度で密着させた。照射プレス中の圧力・温度およびプレス時間を, それぞれ, 接合圧力 (Bonding pressure, P_b), 接合温度 (Bonding temperature, T_b), 接合時間 (Bonding time, t_b) と呼ぶ。図 1A に示すように, 2 枚の基板が直交するように接合した。したがって, 接合面積は $26 \times 26 \text{ mm}^2$ となる。

2.2 接合強度の評価

接合強度評価は, 東京試験機製小型卓上試験機 LSC-1/30-2 を使用し, 押し込み曲げ試験により定量的に評価した。図 1 に, 評価方法の模式図を示す。試料保持治具上に置いた接合試料の接合エリアの中央に半径 12 mm の圧子を接触させ, 上から押し込んでいく。押し込むにつれ接合面が湾曲し接合面に剥離応力が負荷される。さらに押し込みを続けていくとある時点で接合面が剥離し, 2 枚のプレートが分離する。押し込み圧子への負荷をロードセルで測定すると, 剥離するまでは次第に負荷が増加していくが, 剥離した時点で不連続かつ急激に負荷が減少する (図 1C: 剥離前は 2 枚の基板を同時に曲げる力を必要とするが, 剥離後は 1 枚の基板を曲げる力だけで良くなるため)。負荷曲線から求めた各最大負荷を接合面積で割った値を, 接合強度の指標とした。この測定では, 基板の湾曲によって剥離させるため, 負荷の大きさと接合面にかかる剥離応力は, 正の相関はあっても同等ではない。また, 測定値には COP プレート 2 枚分の曲げ抵抗が含まれる。このように, 得られた値は真の接合強度とは異なるが, 全て同じ仕様の COP 基板を使っているため曲げ抵抗の寄与分は常に一定であると考えてよい。多くの測定結果を吟味した結果, 相対的な接合強度比較には十分な精度と再現性があったことから, 剥離せずに曲げることのできる最大負荷 (Flex Resistance) を,

Fig. 1 Evaluation of bonding strength by means of a push-and-bending test. A) Schematic illustration of the bending rest. B) Picture of the sample-holding jig and a sample. C) Separation of the bonded COP plates due to push-and-bending of a sample. D) A typical load-distance curve.

接合強度の指標として採用した。同じ条件で 3 組の接合試料を作製し接合強度を測定した場合には, 値の平均値, 最大値, 最小値を表示し, 接合試料が 1 組の場合はその強度値をグラフに表示した。なお, この測定で強度値がおおむね 3 Ncm^{-2} かそれ以上の値が得られれば, COP マイクロ流路を作製に活用できることを確認している。

2.3 接合面の均一性評価

接着面の均一性は, 日立エンジニアリング・アンド・サービス社製の超音波映像装置 (Scanning Acoustic Tomography, SAT) によって評価した。SAT 像では, 接合欠陥があると, そこで超音波が反射されるため画像上で明るく表示される。

3. 結果および考察

反応過程の詳細と反応後の表面分析の結果については既に報告してある^{19),21),22)}。したがって, ここでは簡単に述べるだけにとどめる。空気中で VUV 光を使用すると, 空気中の酸素分子・水分子によって VUV 光が吸収され, 酸素と水の光化学反応によって一重項酸素原子, 三重項酸素原子, オゾン分子, ヒドロキシルラジカル等の活性酸素が発生する。これらの活性酸素種は, COP 高分子を酸化する。酸化反応によって, 極性官能基 (-OH, -CHO, -COOH) が形成され, COP 表面は疎水性から親水性へと変化する。同時に, 高分子の一部が酸化により CO_2 , H_2O 等の低分子になって脱離し, 表面がエッチングされる。加えて高分子の主鎖が切断され, 表面に残る COP 高分子は低分子量化する。その結果, 粘着性の高い親水性改質層が表面に形成され, オリジナルの表面より表面粗さが小さくなり, 表面はより平滑になる。加熱プレスによって表面改質層同士が接着し, COP 基板が接合される。

図2は、接合強度のVUV光照射距離依存性を示す。照射距離10 mmでのVUV光照射時間10 min後のCOP基板の水滴接触角は約30度、照射距離5 mmでは約12度となった。照射前のCOP基板の水滴接触角は約100度であり、VUV光照射によって親水性表面改質層が形成されたことを示している。照射距離が5 mmと10 mmでは、照射距離が短い方が同じ照射時間でより強く親水化している。VUV光は空気中の酸素分子に吸収されるため、照射距離10 mmより5 mmの方が試料表面でのVUV光照射強度が高くなる。照射距離5 mmでは、照射距離10 mmの場合より接合強度が大きいという結果が得られた。照射距離5 mm以下ではさらに表面VUV光強度が高くなり、より強固な接合が得られるものと推定したが、実験結果では逆に接合強度が低下した。短距離では、より強力なVUV光が試料表面に照射されるため、表面改質層の厚みが増すが、同時に高分子鎖の切断も進みさらに低分子量化するはずである。このような表面改質層の機械的強度は、大きく劣化していると考えられる。接触面での化学的相互作用による結合力は十分にあるものの、その接合部をささえる下部層が強度劣化しそこで破断しやすくなるため、トータルの接合強度が低下したと結論した。結局、図2に示すように、照射距離5 mmが最適な照射距離であるという結論を得た。以降は、各接合条件依存性を、照射距離5 mmで調べた結果を述べる。

図3に、接合強度の接合圧力依存性を示す。COP基板のVUV光照射条件は、大気中・照射距離5 mmである。接合温度が80 °Cの場合、接合圧力1 から4 MPaにかけて接合強度は単調に増加し、接合圧力4 MPa以上ではほぼ一定値—約4 Ncm⁻²—となった。SAT像(図3B)を見ると、接合圧力4 MPa未満では、接合部位の周辺に接合が不十分なエリアが見られるが、接合に4 MPa以上かければほぼ全域で均一に接合できている。また、接合温度を100 °Cまで上げれば、1

Fig. 2 Bonding strength dependent on VUV-irradiation distance (d_{VUV}). The samples were prepared by the VUV-irradiation in air with an irradiation time (t_{VUV}) of 10 min and by the bonding at a bonding pressure (P_B) of 4.4 MPa and a bonding temperature (T_B) of 110 °C.

～2 MPaの接合圧力で目標とする接合強度(3 Ncm⁻²以上)が得られることもわかった。なお、接合圧力5 MPa以上では、COP基板の圧力による塑性変形が無視できなくなるため、接合圧は4 MPa台ないしそれ以下が望ましい。

図4に、接合強度のVUV光照射時間依存性(大気中・照射距離5 mmでの照射)を示す。接合圧力3.6 MPa・接合時間10 minでの結果である。VUV光照射時間に対する依存性は小さく、同じ接合温度では0.5～15 minの全範囲でばらつきの範囲内にあった。接合温度70 °Cでは接合強度3 Ncm⁻²以上、接合温度80, 90 °Cでは接合強度3.5 Ncm⁻²以上となり、接合強度は、接合温度の高い方が大きくなる傾向にある。この結果は、VUV光照射時間によってCOPの表面状態が大きく変化することを考えると、大変興味深い。例えば、VUV光照射時間1 minでは、COP表面の水滴接触角は60度前後であるが、照射時間10 minでは20度以下まで低下する。約100度あった水滴接触角が、少なくとも60度前後まで親水化すれば、十分な接合強度でCOPの光活性化接合ができることを示している。図4Bには、90 °Cで接合した試料のSAT像を示す。VUV光照射時間0.5, 1 minの試料は、接合部周辺に接合不良が認められた。短時間のVUV光照射であって

Fig. 3 Bonding strength at various P_B . Before bonding, the samples were treated with the VUV-irradiation in air at d_{VUV} of 5 mm and t_{VUV} of 10 min. A) Bonding strengths estimated by the push-and-bending test. B) SAT images of the areas bonded at T_B of 80 °C and t_B of 10 min. Numerical symbols in each picture indicate P_B used for bonding the sample.

も強度としては十分な値が得られるが、3 min 以上の VUV 光照射時間とすることが望ましいことがわかった。射出成型によって作製した COP 基板には、反りと数十 nm レベルの微細な凹凸があり、VUV 光照射が均一であっても接合が不均一になることがある。試料の周辺部では反りのために実際の接合圧力が低くなり、接合不良の原因となる。平均的に見るとやや過剰な表面改質を施すことで、接合不良を減らすことができる。また、VUV 光照射には COP 試料表面を平滑化するという効果があり¹⁹⁾、VUV 光照射時間を延ばすと実質接合面積が増加する。

接合温度は接合を支配する重要な因子である。そのことは、図 3、図 4 の結果にも示されているが、接合強度の接合温度依存性をより詳細に検討し、温度の影響を明らかにした。COP 基板を、大気中で照射距離 5 mm・照射時間 5 min の条件で VUV 光処理した試料の接合強度を、各接合温度で評価した結果を図 5 に示す。接合圧力 0.9 MPa および 1.7 MPa では、接合温度 70 °C 以下では全く接合されなかった。接合温度 80 °C で、接合強度 2 Ncm⁻² 前後の接合強度が得られた。この強度でも接合したプレート同士が簡単に剥離することは無いが、マイクロ流路プレートの接合・封止には不十分であっ

た。接合温度が高く・接合圧力が大きく・接合時間が長いほど接合強度が大きくなった。接合温度 90 °C 以上・接合圧力 1.7 MPa・接合時間 10 min で、目標仕様 3 Ncm⁻² 以上を満たす接合強度が得られた。接合圧力を 1.7 MPa の倍以上にすると、接合可能温度範囲はさらに広がった。図 5 の●は、接合圧力 3.6 MPa での結果を示す。接合温度 70 °C 以上で目標値を上回る。それ以下の温度でも、低接合圧力の場合のように全く接合できないのではなく、2 Ncm⁻² を超える接合強度を示した。

図 6 に、接合強度の接合時間依存性を示す。接合温度 100 °C では、接合圧 1.7 MPa での接合の方が、圧力 0.9 MPa での接合よりも強い接合が得られた。しかし、30 秒以上の

Fig. 4 Bonding strengths at various t_{VUV} . The VUV-irradiation for these samples were conducted in air at d_{VUV} of 5 mm. A) Bonding strengths at T_B of 70, 80 or 90 °C estimated by the push-and-bending test. B) SAT images of the bonding areas bonded at T_B of 90 °C, P_B of 3.6 MPa and t_B of 10 min. Numerical symbols in each picture indicate t_{VUV} used for bonding the sample.

Fig. 5 The dependencies of bonding strength on T_B . The VUV-irradiation of these samples were conducted in air at d_{VUV} of 5 mm with t_{VUV} of 5 min.

Fig. 6 The dependencies of bonding strength on t_B at various P_B and T_B . The VUV-irradiation of these samples were conducted in air at d_{VUV} of 5 mm with t_{VUV} of 1, 5 or 10 min.

接合時間であれば、接合強度は接合時間にはほとんど影響されなかった。接合温度を低く (70 °C) VUV 光照射時間を短く (1 min) し、接合には不利な条件で接合圧力を高目 (3.6 MPa) に設定し実験を行った。その結果、図 6 に示すように 30 秒から 30 分の接合時間で、接合強度に大きな変化はみられなかった。接合温度、接合圧力が所定の条件 (圧力が低い時は温度を高く、温度が低い時は圧力を高く) を満たせば、接合時間 1 min 以内でも、十分な接合強度が得られることがわかった。

接合温度が高ければ必要な接合圧力は低くなり、逆に、接合温度が低いとより高い接合圧力が必要となる。接合温度が高い場合には、接合面での高分子鎖の動きや化学反応性が高まることが予想されるため、その効果で接合強度が上昇することが考えられる。しかし、図 6 に示したように接合時間 1 min 程度で、接合時間 5 min・10 min と匹敵する接合強度が得られている。接合時間を 5 min, 10 min と長くとした場合においても、接合温度依存性を示す主原因が化学反応性の大小であるとは考えにくい。そこで、接合温度・圧力の接合強度への影響は、接合基板同士の物理的な接触面積の問題にあると考察した。実験に供した COP 基板は射出成型により作製しており、完全な平坦基板ではなく微小な反りがある。凸型の 2 枚の COP 基板を接触させた場合、初期的には部分的な接触しか得られないため、圧力をかけて基板同士を押し付けることによって、基板を変形させながら接触面積を増加させる。接合強度は有効接触面積に比例するはずであり、基板の変形度合・変形のしやすさに影響を受ける。圧力が高いほど基板の変形は大きく、温度が高いほど基板は変形しやすくなる。そのため、本論文で示したような接合強度に対する接合圧力・接合温度依存性が生じることになる。また、COP 基板表面もミクロに見れば完全な平滑面ではなく、成型金型の表面凹凸に由来する数十 nm レベルの表面粗さが存在する。微細な凹凸のある面同士を接触させると、物理的な接触は双

方の凸部の頂点に限定されるが、圧力をかけることによって凸部の接触点から変形が始まり (つまり、凸部の先端がつぶれ点接触から面接触となる)、有効接触面積が増加する。この場合も、圧力が高いほど・温度が高いほど変形が顕著になり、結果として接合強度が増加することになる。

VUV 光処理をしていない COP 基板 (ガラス転移点 138 °C) を加熱プレスし、接合圧力 1.7 MPa で熱融着接合実験を行った。結果を図 7 に示す。接合温度 100 °C では、プレス機から試料を取り出した時点で 2 枚の基板が分離しており、全く接合されていなかった。120 °C での接合強度は約 1 Ncm^{-2} を示し、時間を延長してもほとんど増加しない。この接合強度では、試料に手をかけて引っ張るだけで簡単に剥離してしまうほどであり、接合されているとは言えないレベルの強度である。VUV 光活性化接合で可能な 10 min 以下の短時間での接合はできなかったが、130 °C では接合時間 10 min 以上で 2 Ncm^{-2} 以上の接合強度を得た。一応の接合強度が得られているが、VUV 光活性化接合で得られる最大強度よりかなり低く、接合強度としては不十分である。140 °C では接合時間 10 min 以上で約 3 Ncm^{-2} あるいはそれ以上の接合強度を得た。しかし、接合時間 5 min では 140 °C でも強度が得られず、10 min 以上加熱プレスすることで、ようやく VUV 光活性化接合で得られるレベルの接合強度に到達した。ただし、この接合温度では使用した COP のガラス転移点を超えるため、試料の熱変形が顕著になるため、実際のマイクロ流路チップの作製には適さない。VUV 光表面活性化は、COP 基板の接合において、接合温度を下げ接合時間を短縮する顕著な効果があることがわかった。

以上の接合強度結果を基に接合条件を設定し、実際に COP 製 Y 字型マイクロ流路を作製した。76 mm × 26 mm サイズの COP 基板 (厚さ 1 mm) に Y 字型流路 (流路幅 100 μm ・流路深さ 100 μm) を加工した COP プレートと、同サイズの基板に Y 字型流路の末端にあたる位置に成型した COP プレート (厚さ 1 mm) と、同じ大きさに Y 字型流路の末端にあたる位置・三ヶ所に細孔 (直径 0.5 mm) を開けた COP プレートを、どちらも射出成型により成型した。プレートの反りが大きいと接合不良が発生しやすいため、反り量が 50 μm 以下になるように成型してある。図 8 に外観写真・SAT 像・流路の断面 SEM 像を示す。接合条件は、VUV 光照射距離

Fig. 7 Thermal bonding strength with functions of t_B . The samples without VUV-irradiation were thermally bonded at P_B of 1.7 MPa with T_B of 120, 130 or 140 °C.

Fig. 8 An all-COP micro-fluidic chip fabricated by the VUV photo-activation bonding. A) Photograph of the chip. B) Cross-sectional SEM image of the fluidic channel. C) SAT image of the chip. D) Appearance of the liquid flow test.

−5 mm, VUV 光照射時間−10 min, 接合温度−110 °C, 接合時間−10 min, 接合圧力−4.4 MPa, である。SAT 像(図 8C)には、顕著な欠陥は見られない。同様に接合した別の試料の断面 SEM 像を、図 8B 示す。流路(100 μm 角)の変形が全く無いことがわかる。VUV 光活性化接合により流路が封止され、漏れや剥離が起こらないことを確認するために、作製した Y 字型マイクロ流路への流体注入試験を行った。なお、この試料の接合条件は、照射距離−5 mm, 照射時間−5 min, 接合温度−110 °C, 接合時間−10 min, 接合圧−1.6 MPa である。Y 字の上部にあたる二つの開口部(IN)に接続したチューブから注入し、Y 字の下部にあたる開口部(OUT)に接続しチューブ端を開放し、流速 1 mL/min で水ないしメタノールを 168 時間流したが、漏れや接合部の剥離はなかった。また、OUT 側のチューブを封止して流路に内圧をかける加圧試験を行い、内圧 2 MPa で漏れ・剥離が無いことを確認した。

4. 結 言

COP 表面を VUV 励起光化学反応によって活性化し、ガラス転移点以下の低温・接合時間 10 min 以内の短時間で、COP 基板同士を接合することに成功した。表面活性化自体は、「大気圧下に置いた COP 基板表面を波長 172 nm のエキシマランプ光を 5 mm の距離をおいて照射する」だけの簡単なプロセスである。酸素雰囲気中で VUV 光照射をすることで、COP を構成する炭化水素高分子と酸素が反応し、粘着性の高い表面改質層が形成される。接合強度に対する、VUV 光照射時間・VUV 光照射距離の影響、接合圧力・接合温度・接合時間の影響を評価し、その評価結果に基づき決定した改質条件・接合条件で、実際に流路を形成した COP 基板を接合した。その結果、水やメタノールを流しても漏れ・剥離のないマイクロ流路プレートを作製することに成功した。VUV 光照射時間、接合時間ともに 10 min 以内であり、量産性のある実用的接合技術であると考えている。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、有益なご助言をいただきました JST イノベーションプラザ京都の皆様のご協力に感謝します。本研究の一部は、重点地域研究開発推進プログラム(育成研究)「プラスチック表面活性化−接合技術の開発とマイクロ流路プレート製造への展開」(平成 20~21 年度)、地域イノベーション創出研究開発事業「次世代予防医療向けプラスチック製マイクロ流路プレートの開発」(平成 22~23 年度)、科学研究費補助金・基盤研究 A「VUV 表面活性化接合」の助成下で遂行されました。

(Received November 1, 2013 ; Accepted March 10, 2014)

文 献

- 1) 増原極微変換プロジェクト編；マイクロ化学：微小空間の反応を操る(化学同人, 1993)。
- 2) 化学とマイクロ・ナノシステム研究会監修；マイクロ化学チップの技術と応用(丸善, 2004)。
- 3) 吉田潤一監修；マイクロリアクターの開発と応用(シーエムシー出版, 2008)。
- 4) H. Shinohara, J. Mizuno, S. Shoji ; *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, **2**, 301 (2007)。
- 5) R. Truckenmüller, P. Henzi, D. Herrmann, V. Saile, W.K. Schomburg ; *Microsyst. Technol.*, **10**, 372 (2004)。
- 6) J. Liu, H. Qiao, C. Liu, Z. Xu, Y. Li, L. Wang ; *Sens. Actuators B*, **141**, 646 (2009)。
- 7) C.W. Tsao, L. Hromada, J. Liu, P. Kumar, D. L. DeVoe ; *Lab Chip*, **7**, 499 (2007)。
- 8) A. Holländer, J. E. Klemberg-Sapieha, M. R. Wertheimer ; *Macromolecules*, **27**, 2893 (1994)。
- 9) U. Kogelschatz, H. Esrom, J.-Y. Zhang, I.W. Boyd ; *Appl. Surf. Sci.*, **168**, 29 (2000)。
- 10) J. Zhang, H. Esrom, U. Kogelschatz, G. Emig ; *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 1179 (1994)。
- 11) A. Hozumi, H. Inagaki, K. Uoe, H. Sugimura, O. Takai, Y. Yokogawa, T. Kameyama ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52**, 893 (2001)。
- 12) A. Hozumi, T. Masuda, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, T. Kameyama ; *Langmuir*, **18**, 9022 (2002)。
- 13) S. Tanaka, Y. Naganuma, C. Kato, K. Horie ; *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 165 (2003)。
- 14) V. Skurat ; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **208**, 27 (2003)。
- 15) M. Charbonnier, M. Romand ; *Intern. J. Adhesion & Adhesives*, **23**, 277 (2003)。
- 16) F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer ; *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 744 (2005)。
- 17) Y.-J. Kim, K.-H. Lee, H. Sano, J. Han, T. Ichii, K. Murase, H. Sugimura ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 307 (2008)。
- 18) Y. -J. Kim, Y. Sonobayashi, H. Sugimura, Y. Taniguchi, Y. Taguchi ; *Polymer Preprints, Japan*, **56**, 2398 (2007) ; Y. Taniguchi, Y. Taguchi, Y. -J. Kim, Y. Sonobayashi, H. Sugimura ; *Polymer Preprints, Japan*, **56**, 2399 (2007) ; 杉村博之, 李 庚晃, 谷口義尚, 田口好弘 ; 特許第4919474号(2012)。
- 19) Y.-J. Kim, Y. Taniguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura ; *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3648 (2009)。
- 20) H. Shinohara, J. Mizuno, S. Shoji ; *Sensors and Actuators A*, **165** 124 (2011)。
- 21) H. Sugimura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **63**, 751 (2012)。
- 22) H. Sugimura, A. Nakamura, H. Nagata, Y. -J. Kim, T. Ichii, K. Murase ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 662 (2013)。