低誘電材料に対する表面改質と回路形成

渡 邊 充 広^a

^a 関東学院大学 材料・表面工学研究所 (〒250-0042 神奈川県小田原市荻窪 1162-2)

Surface Modification and Circuit Formation for Low-Dielectric Property Materials

Mitsuhiro WATANABE^a

^a Materials and Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University (1162-2, Ogikubo, Odawara-shi, Kanagawa 250-0042)

Keywords : High Frequency, Low Dielectric Property, Surface Modification, Circuit Formation

1. はじめに

高度情報化社会を迎え、大容量通信システムの構築に向けたインフラの整備とその利用にむけたサービスの展開が進んでいる。昨今、IoTや自動運転への対応も踏まえた5th Generation (5G)時代へと突入し、超高速伝送、大容量通信、低遅延通信、多重接続などが可能となり、より一層の快適な生活環境となることが期待されている。しかしながら、インターネットに接続されるモノの数の増加に伴いデータ量も増大するため、数年後には5Gでは処理できなくなることが予測されている。このため、6Gの実現に向けた技術開発が活発化しつつあり、ITU (国際電気通信連合)においても、2030年の6Gネットワーク実現に向け技術研究グループの構築が始まった¹⁾。5Gでは将来的に100 GHz程度までの拡張が検討されているが、米国の連邦通信委員会(FCC)では95 GHz~3 THzを6G向けに検討するよう推奨している²⁾。このような背景から、対応する電子機器には大量の情報を高速に処理する能力が求められる。多くの電子部品を搭載し、部品相互間を回路で繋ぐプリント配線板(PWB; printed wiring board)はその要ともいえる。一般的に信号が回路を伝搬する際に生じる伝送損失は、周波数が高くなるほど増大するため、6Gの実現には、高周波対応に優れた材料開発と損失の少ない回路形成が望まれる。回路を流れる電気信号の伝搬速度は、絶縁材料の誘電率に反比例するため、材料の低誘電率化が望まれる。また、伝送損失は誘電損失と導体損失に大別され、前者は材料の誘電率、誘電正接が関係し、後者は導体の導電率と表面粗さが関係してくる。流す電流は周波数が高くなるほど、表皮効果の影響を受け導体の表面を流れるようになる。電流が流れる実効的な表面からの厚みを表皮深さと称し、周波数が高くなるほどその値は小さくなる。このため、回路表面に施されるニッケル/金めっきなどの表面処理も導体損失に影響を及ぼすことも懸念されている³⁾。すなわち、高周波対応のプリント配線板には低誘電率、低誘電正接を有し、利用環境下で安定した特性を示す材料が必須となり、加えて、導体損失の低減から、良好な導電率と回路全体の平坦化が重要となってくる。

本稿では、高周波対応の回路形成において必須となる低誘電特性を有する材料についての概要を述べ、低導体損失化に向けた回路形成のためのめっき技術について紹介する。

2. 低誘電特性材料

2.1 誘電特性と伝送特性

物質を構成する分子は同種または異種原子の総合からなり、陽電荷をもつ原子核と陰電荷をもつ電子の集団からできている。分子中の電荷の重心が一致するものを無極性分子、一致しないものを有極性分子と称すが、分子の極性に最も大きな影響を与えるものはハロゲン基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基などのいわゆる極性基である。このような分子から構成されている物質を交番電界におくと周波数に応じた電子成極、原子成極、分子成極および界面成極など各種の成極が起る。成極現象は物質が交番電界におかれたときに物質の電荷の重心のずれが電界の方向に引かれて配向するために起るものであり、これが材料に誘電的な性質を与える要因となっている⁴⁾。

高周波対応の材料を語る際、必ず登場する用語に誘電率と誘電正接がある。誘電率(ϵ)とは、物質が持つ電荷に対して誘電分極が引き起こされる性質の度合いを示す物性値であり、材料特性として示す場合は、比誘電率(ϵ_r)が一般的に用いられる。比誘電率とは、真空の誘電率(ϵ_0)を基準とし物質の誘電率の相対値を示したものである。一般的に導体内を流れる電気信号の伝搬速度は以下の式(1)で示され、比誘電率が低いほど信号伝搬速度は速くなる。

$$V(\text{m/s}) = k \cdot C / \sqrt{\epsilon_r} \dots\dots\dots (1)$$

k : 係数, C : 光速, ϵ_r : 材料の比誘電率

一方、誘電正接($\tan\delta$)とは、誘電体内での電気エネルギーの損失の度合いを表す値で、値が小さいほど損失は少なくなる。誘電正接が大きい場合は、マイクロ波を吸収し信号を効率よく伝送できなくなり、周波数が高くなるほどその現象は著しくなる⁵⁾。高周波回路基板における信号伝搬時の誘電損失は、以下の式(2)で表され⁶⁾、伝送損失は式(3)で示めされ

る⁷⁾。ともに誘電率、誘電正接が大きく影響することが示され、低誘電特性を有する素材の選択が重要であることが理解される。

$$\text{誘電損失 (dB/in)} = (27.3f/C)\sqrt{\varepsilon} \tan\delta \cdots\cdots\cdots (2)$$

C：光速，f：周波数， ε ：誘電率， $\tan\delta$ ：誘電正接

$$\text{伝送損失 (dB/m)} = kf\sqrt{\varepsilon_r}\tan\delta \cdots\cdots\cdots (3)$$

k：定数，f：周波数， ε_r ：材料の比誘電率，
 $\tan\delta$ ：誘電正接

一般的に、樹脂の分子構造において極性基が存在する場合、いわゆる「双極子分極」が起こり、分極が交互に変化する際の内部摩擦によって誘電正接が増加する⁶⁾。また、極性基の存在は、めっきや接着などの加工性の向上に寄与するが、吸湿性を高める因子でもあるため誘電特性の安定性に影響を及ぼす要因ともなる。

2. 2 低誘電特性材料とめっき加工性

回路基板材料は、絶縁樹脂とガラスクロスなどの補強材によって構成されるタイプ、補強材を有しないフィルムタイプ、樹脂中に無機フィラーなどを充填したタイプ、樹脂中に気泡や中空球などで空気を導入したタイプなどに大別される。樹脂としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性/熱可塑性樹脂の混合などが利用される。補強材の形態としては、織布、不織布、フィラー等がある。配線基板材料に求められる特性として、電気特性のみならず加工性、部品実装性、物理的特性などのトータルバランスが重要である。

高周波対応回路基板材料として、フッ素樹脂(主に PTFE：polytetrafluoroethylene)や液晶ポリマー(LCP：Liquid Crystal Polymer)樹脂、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE：modified-Polyphenyleneether)樹脂、BT レジン(Bismaleimide-Triazine Resin)、低誘電ポリイミド樹脂などがよく知られるが、昨今、様々な低誘電特性を有する樹脂材料が各社より展開されている。その一例を表 1 に示した。表内の特性値は公表されている各社資料の値を表記したが、測定方法などが異なる

ため参考値として捉えて頂きたい。

高周波用途に多く利用されている PTFE は、フッ素原子と炭素原子のみからなるフッ素樹脂で、デュボン社によってテフロンとして商標化された。分子構造に強固な C-F 結合をもつ高分子重合体で、その分子構造により耐薬品性、耐熱性、電気特性にきわめて優れた性能を示す。また、PTFE は無極性で優れた誘電特性を示し、温湿度、周波数の影響を受けにくく安定していることから高周波、高速対応回路基板用材料として利用されている。しかしながら、加工性は一般的なエポキシ樹脂材料に比較し劣り、特にめっき性については難めっき材料に位置する。一般的には、銅箔が接着された CCL (Copper Clad Laminate) 材料を利用し回路加工がなされるが、スルーホール (TH：Through-hole) やビアホール (Via-hole) へのめっき加工の際は、撥水性を有する PTFE 樹脂面にめっきを施すことになり、一般的な無電解めっきプロセスでは密着不良もしくは未析出となりやすい。このため、表面改質により樹脂表面に十分な濡れ性を付与させる必要がある。PTFE は $-(\text{CF}_2\text{-CF}_2)_n-$ の構造式で示されるが、表面改質は結合エネルギーの大きな C-F 結合をいかにして切断するかである。手法として、金属ナトリウム系の薬液を用いる手法が知られるが、窒素ガス中で処理しなければならないほか、水の混入による発火の危険性もあり一般的ではない。その課題を改善した処理に、テトラエッチ(株式会社潤工社/登録商標)がある。ナトリウム-ナフタレン錯体を用いた化学的な処理で、溶剤中にフッ素材を浸漬することで、脱フッ素(F)による親水性官能基の導入と粗面化がなされる。反面、処理溶剤の長期安定性に欠け、処理後の洗浄工程において多量の洗浄液が必要となるなど課題もある。このため、各種のガスを用いた真空プラズマ処理が主流化している。多くは脱フッ素後、アミノ基を形成させて親水性を付与する表面改質となっている。近年では、フッ素樹脂表面に密着の良い導電膜形成についても検討がなされ、大気圧プラズマ処理による表面改質法^{8),9)}、熱アシストプラズマ法¹⁰⁾など乾式法による多くの導電膜形成技術の報告がなされ、めっき前処理としての有効性も確認

表 1 低誘電特性材料の一例

樹脂タイプ	メーカー	品番	比誘電率	誘電正接	吸湿率(%)
フッ素樹脂 (PTFE)	淀川ヒューテック(株)	ヨドフロン	2.2 (1 MHz)	0.0002 (1 MHz)	0
フッ素樹脂 (PTFE)	中興化成工業(株)	CH2868D	2.28 (12 GHz)	0.0015 (12 GHz)	0.005
フッ素樹脂 (PTFE)	ロジャース (米国)	CuClad217	2.17 (10 GHz)	0.0009 (10 GHz)	0.02
シクロオレフィンポリマー (COP)	日本ゼオン(株)	ZF-16	2.3 (1 GHz)	< 0.001 (1 GHz)	< 0.01
シクロオレフィンポリマー (COP)	日本ゼオン(株)	L-24	2.3 (1 GHz)	< 0.001 (1 GHz)	< 0.01
ポリフェニレンエーテル (PPE)	利昌工業(株)	CS3379	3.0 (1 GHz)	0.002 (1 GHz)	0.09
MEGTRON	パナソニック(株)	R5785 (N)	3.4 (1 GHz)	0.001 (1 GHz)	0.06
EXPEEK	クラボウ(株)	エクスピーク [®]	3.07 (10 GHz)	0.0033 (10 GHz)	0.07
ポリスチレン系	クラボウ(株)	オイデイス [®] HNL	2.34 (10 GHz)	0.00054 (10 GHz)	0.12
液晶ポリマー (LCP)	(株)クラレ	CTQ	3.3 (28 GHz)	0.002 (28 GHz)	0.04
ポリイミド (PI)	荒川化学工業(株)	PIAD	2.5 (10 GHz)	0.0017 (10 GHz)	0.6
ポリイミド (PI)	東レ・デュボン(株)	カブロン H/V	3.2 (1 GHz)	0.0085 (1 GHz)	2.3
芳香族ポリエーテル	JSR (株)	ELPAC HC-F0502	2.67 (10 GHz)	0.0059 (10 GHz)	0.7
低極性樹脂	昭和電工(株)	MCL-HS200	3.7 (10 GHz)	0.0040 (10 GHz)	—
ポリメチルペンテン	三井化学ファイン(株)	FR-TPX T130	2.17 (12 GHz)	0.0007 (12 GHz)	0.01
低損失 BT レジン	三菱ガス化学(株)	HL972LFG/LFG (LD)	3.4 (10 GHz)	0.002 (10 GHz)	0.27

されている。また、プロファイルフリーの銅箔を使用しつても高い密着強度を示す CCL も展開されるようになった(表 1 CH2868D)。

高周波用途におけるフレキシブルプリント配線板(FPC: Flexible Printed Circuits)材料としても注目される LCP は、大きく分類して、熱により溶融して液晶相を発現するサーモトロピック液晶と、セルロースやポリアミノ酸、アラミドなど溶媒に溶解して液晶相を発現するリオトロピック液晶(lyotropic, 溶液型)に分けられる。電子部品用材料として工業化されているのは、耐熱性や難燃性の観点からサーモトロピック液晶(thermotropic, 溶融型)に属する全芳香族ポリエステルであり、全芳香族ポリエステルは便宜上、その耐熱性により I 型、II 型、III 型に分類される。回路基板への適用の場合、部品実装における耐熱性の点から鉛フリー半田(260℃程度)に使用できるのは、I 型、II 型となる¹¹⁾。

LCP へのめっきは、一般的なめっき工程では析出性、密着性が劣るため、水酸化カリウム(KOH)水溶液¹²⁾やエチレンジアミン水溶液などでの前処理¹³⁾により表面処理が行われているが、近年では、プラズマ処理¹⁴⁾、紫外線(UV)照射¹⁵⁾により表面にカルボキシル基などの官能基を形成させ、親水性を付与した後にめっきを行う手法などが報告されている。

PPE (PPO)樹脂は、低誘電特性、低吸水性に優れた熱可塑性樹脂であるが、プリント配線板のような電子材料用途には、耐溶剤性、耐熱性が改善された熱硬化性の変性 PPE (m-PPE)が利用されている。熱硬化性へ変性するためには、架橋基を PPE の分子鎖に導入する方法と熱硬化性樹脂とのアロイ化の 2 種類の方法があり、高分子反応でアシル基を分子鎖に導入する方法¹⁶⁾、熱硬化性樹脂としてトリアリルイソシアヌレートを用い PPE 樹脂と複合化する方法¹⁷⁾、および熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を用い PPE 樹脂と複合化する方法¹⁸⁾など多数報告されている。プリント配線板加工における TH や Via などの穴壁(樹脂上)へのめっき加工は、デスマイアプロセスを含む一般的な無電解銅めっきプロセスで処理は可能であるが、デスマイア性は FR-4 に比較し劣るため条件確認が必要である。

BT レジンは 1974 年に三菱瓦斯化学(株)で発明された耐熱性付加重合型熱硬化性樹脂であり、その成分は西独バイエル社が発明したトリアジン成分と、ビスマレイミド成分からなる。熱重合反応により合成される BT レジンは、分子内にイミド環を有するポリイミド樹脂の一種に分類される¹⁹⁾。これまで、半導体パッケージ用途での利用が主たるものであったが、高周波用途向けに低損失性を進化させた新たな BT 基材(表 1 HL972LFG)が開発され、5G の高周波数領域での高速・低損失信号伝送に対応する低誘電率、低誘電正接特性の高精細配線が可能な材料として期待されている。BT レジンへのめっき処理については、既存のデスマイアプロセスを含む常法で対応可能である。

フッ素系材料に近似的な誘電特性を示す樹脂として、オレフィン系樹脂材料がある。表 1 に示したシクロオレフィンポリマー(COP: cyclo-olefin polymer)は、シクロオレフィンをモノマーとして合成される脂環構造を有するポリマーであり、光学用プラスチックを意図して開発されてきた²⁰⁾。しかし

ながら、既存の COP は非晶性の樹脂であるため、ガラス転移温度を超えると樹脂が軟化してしまい、半田リフロー耐性が要求されるフレキシブルプリント基板(FPC)等への展開は難しかったが²¹⁾、近年、樹脂の合成時に立体規則性の制御を行うことにより、融点を有する結晶性 COP が開発された²²⁾。加えて、COP へのめっき加工はこれまで困難であったが、紫外線照射などにより表面にカルボキシル基などの官能基を有する改質層を形成することで、良好な密着を有するめっき皮膜の成膜が可能となったこともあり²³⁾、優れた誘電特性と低吸湿性を有する COP は、高周波アンテナ、ミリ波帯に対応する回路基板材料として期待されている²⁴⁾。

3. 低損失回路形成技術

3.1 回路表面粗さと導体損失

伝送速度が 10 GHz を超えて、更なる高速化の必要性が高まっている昨今、伝送路を理想状態に近づけ、導体損失の影響を低減させることが重要課題となってきた。伝送信号は表皮効果によって、周波数が高くなるほど導体表面を伝搬するようになる。導体表面の粗さと伝送損失は密接な関係にあり、粗いほど損失は増加する傾向にある。実際に電流が流れる範囲の深さは表皮深さで表され、周波数が高くなるにつれてその値は小さく(浅く)なる。一般的に導体は、導電率と加工性に優れた銅で形成され、各周波数における表皮深さは次式(4)で示される。10 GHz の場合で約 0.66 μm 、100 GHz では約 0.21 μm となる²⁵⁾。

$$\delta = 2.1\sqrt{1/f} \dots\dots\dots (4)$$

δ : 表皮深さ [μm], f : 周波数 [GHz]

マイクロストリップ構造(誘電体の上面に回路、下面に GND)の場合、信号は回路下面側に流れやすくなる。この部分は数 μm の粗さによるアンカー効果によって導体の密着を得ている部分である。表皮効果による伝送損失を低減するためには、導体表面の低粗度化が重要であり、とりわけアンカー部分の低粗度化、平滑化が望まれる。図 1 にアンカー部の粗さ(Rz)と導体損失の関係を示した。

常法で得られる回路は前記したように数 μm の粗度によるアンカー効果で基材樹脂と密着している。図 2 にサブトラクティブ法によって形成された回路を示した。樹脂面には銅箔

図 1 界面粗度と伝送損失の関係(マイクロストリップ回路)

マット面のプロファイルの転写痕の凹凸が観察されるが、この凹凸が回路裏面側の粗面状態と一致する。断面写真は樹脂と回路の界面部のアンカー状態を示す。回路に微細な隆起部があった場合、電流は隆起部に沿って流れることになり、抵抗が増大して損失が大きくなる。

回路形成方法として別法にセミアディティブプロセス (SAP: Semi-Additive Process) がある。プロセスの概要は、樹脂表面をエッチングにより適度に粗化した後、無電解めっきによって導電性のシード層を形成し、フォトリソプロセスによってめっきレジストを形成し、電気銅めっきにより回路部を厚膜化した後、レジスト剥離、シード層エッチングによって回路形成がなされる。また、銅箔厚 1~5 μm の極薄箔を CCL の銅箔として利用し、SAP と同様の工程で回路形成を行う m-SAP 法(modified Semi Additive Process)も注目されているが、いずれも基材と回路はメカニカルなアンカー効果による密着である。

3. 2 平滑面への回路形成

高周波対応回路形成として、平滑面への回路形成が注目されるが、最大の壁は良好な密着性を如何に達成するかである。高周波対応材料として適する樹脂の多くは濡れ性が低いこ

図2 CCLを用いたサブトラクティブ法による回路形成

図3 COP 平滑面上への回路形成

とから、めっき性や接着性には不向きである。このような材料の場合、前記したように表面改質により官能基を付与させることが重要となる。マイクロストリップ回路のように基板表面に位置する回路は、加工時、実装時も含め外的要因を受けやすいことから、良好な密着性の確保は必須である。

我々は、これまで低誘電特性を有する各種材料の平滑面を UV 照射によって表面改質を行い、改質面へのめっきによる導体形成について検討を行ってきた。図3に UV 照射による表面改質とめっき処理によって、COP の平滑面上に形成した回路を示した。184.9 nm と 253.7 nm の UV 光を最適条件下で照射し表面改質を行った後、無電解めっきにより銅シード層を形成後、電気銅めっきにより厚膜化を行い、サブトラクティブ法により回路形成を行った。図4にそのプロセスの概要を示した。なお、無電解銅めっき後、セミアディティブプロセスへの展開も可能である。

各処理の目的を簡潔に述べると、UV 照射後のアルカリ処理は、UV 照射によって脆化した部分の排除と強親水性化を目的とし、表面調整処理は界面活性剤の作用により、次工程の触媒付与において改質層への触媒浸透性を高める目的で行う。無電解銅めっき皮膜の析出にあたっては、初期反応速度を抑えることで、図5に示す改質層にめっき液が浸透しやすくなり、改質層内に銅が析出することでナノアンカー的な効果が発現し、良好な密着性が得られるメカニズムとなっている。析出速度が速い場合、改質層表面での反応が支配的になり、改質層内部での析出反応が阻害され密着力は低下する。なお、UV 照射による表面改質で発現する官能基は、樹脂の

図4 UV 改質面へのめっき処理

図5 UV 改質層の FT-IR 分析と断面 TEM 像

種類に限らずほぼ同様である。高周波用途基材での密着強度としては、COPで約10 N/cm、LCPおよびm-PPEで約8 N/cmを得ている。UV照射による改質層の厚みは50~100 nmであり、照射条件、素材によって変化するが、改質層の厚みの変動が導体損失に与える影響は少ない。これは改質層内に析出した銅が不連続な状態となっており、この部分に信号が流れにくいことにある。故に、改質層形成はめっき密着性を優先して構わない²⁶⁾。しかしながら、過度なUV照射は、改質部の脆化に繋がるため材料毎に最適化を図ることが重要である。

導体損失を低減するうえで樹脂面と接する無電解銅めっきの役割は大きい。上記した平滑面への密着性のほかに導電率も重要な要素となる。PWBで使用される無電解銅めっき浴を錯化剤種で分類すると、還元剤にホルマリンを用いるロッシュ塩浴、EDTA浴、そして一般的ではないが、次亜リン酸塩を還元剤に用いたクエン酸塩浴に大別できる。次亜リン酸塩を還元剤に用いためっき浴の場合、微量なNiを添加するため析出した銅皮膜にはNiとPが共析し皮膜抵抗が高くなるため、導体損失低減化においては不利となる。SAP法で回路形成を行う場合、シード層となる無電解銅めっき皮膜の導電率の向上化も検討すべき課題といえる。

3.3 ストリップラインにおける表面処理

ストリップラインは、GNDプレーンに絶縁層を介し挟まれた伝送線路となっている。この場合、回路表面と絶縁樹脂との接着性を高めるために粗化处理(図6)が行われている。現在、主に用いられている処理は酸化銅処理、耐酸性を高めた酸化銅還元処理、そしてマイクロエッチング粗化处理に大別できる。これらの処理により物理的アンカー効果を発現させ絶縁樹脂との接着性を確保している。しかしながら、前記したように導体損失を低減するうえで回路全体の平滑化が好ましく、今後はアンカー効果による物理的接着方法から化学的相互作用による接着方法への検討が望まれる。

4. おわりに

5G時代を迎えた昨今、総務省からは早くも「Beyond 5G推進戦略-6Gへのロードマップ-」が2020年6月30日に公表され、より高い周波帯域の活用となることは明確である。周波数が高くなるほどアンテナや配線での損失が大きくなるため、配線長の短縮化や損失の小さい配線基板の選定が重要

図6 エッチング粗化によるストリップラインの表面状態

となる。配線基板材料としては誘電損失の低減から、低誘電率化、低誘電損失化は必然となるが、環境における誘電特性の安定化や加工性なども含めたトータルバランスを図ることが重要である。また、導体形成においては、表皮効果の影響を考慮し導体損失を低減すべく平滑な面への高密着な導体形成、回路全体の平滑化、導体の高導電率化が重要となってくる。今後、様々な課題の解決に向け、材料技術、表面改質技術、配線加工技術、加えて設計技術等の各専門分野の連携が期待される。

(Received April 25, 2021)

文 献

- 1) MUFG Innovation Hub (2019/07/11).
- 2) FCC News Release, FCC takes steps to open spectrum horizons for new services and technologies (Mar. 2019).
- 3) 白幡大樹; OKIテクニカルレビュー, 第235号, 87, (1), 16 (2020).
- 4) 山田貞吉; 色材協会誌, 33, (6), 278 (1960).
- 5) 平河勝利; サーキットテクノロジー, 9, (3), 215 (1994).
- 6) 岳 杜夫; サーキットテクノロジー, 8, (2), 110 (1993).
- 7) 長谷史郎; 利昌工業(株) Products News, No.187 (2012).
- 8) 田原 充, 大久保雅章; 大阪府立産業技術研究所報告, No.24, 67 (2010).
- 9) 芝原文正, 赤村正守, 神崎 仁, 山村和也; 表面技術, 56, 420 (2007).
- 10) 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).
- 11) 岡本 敏, 細田朋也, 片桐史朗, 大友新治, 伊藤豊誠; 住友化学 2005-I, 4 (2005).
- 12) 梅原弘次, 小早川絃一, 佐藤祐一; エレクトロニクスシンポジウム論文集, 363 (2002).
- 13) 梅原弘次, 亀山 敦, 新保一樹, 齋藤 徹, 有泉昇次, 小早川絃一, 佐藤祐一; 第18回エレクトロニクス実装学術講演大会 セッション, 19A-11 (2004).
- 14) 岡本 敏; 日本接着学会誌, 48, (8), 290 (2012).
- 15) 渡邊充広, 飯森陽介, 松井貴一, 石田卓也, 杉本将治, 本間英夫; エレクトロニクス実装学会誌, 11, (2), 152 (2008).
- 16) Y. Ishii, H. Oda, T. Arai, T. Katayose; *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 614, 486 (1995).
- 17) 石井義行, 黒木正勝, 小田弘治, 新井雄史, 片寄照雄; 高分子論文集, 54, (4), 171 (1997).
- 18) Y. Ishii, H. Yokoyama, T. Arai, S. Kinoshita, T. Katayose; IPC (The Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits), Northbrook, Illinois pp. VII, I-10 (1995).
- 19) 綾野 怜, 岳 杜夫, 永井俊一; 熱硬化性樹脂, 5, (1), 23 (1984).
- 20) 小原禎二; 高分子, 58, (8), 618 (2008).
- 21) 小林禎夫; エレクトロニクス実装学会誌, 18, 311 (2015).
- 22) 原内洋輔, 寶川卓士, 足立 慧, 荒井邦仁, 澤口太一, 早野重孝, 内山 進; 高分子論文集, 75, 477 (2018).
- 23) 渡邊充広, 本間英夫; 特許第4738308 (2011).
- 24) 和田山修平, 小林禎夫, 馬 哲旺; 第24回エレクトロニクス実装学術講演大会 11B-16 (2010).
- 25) 杉本 薫, 大澤知徳, 河合憲一, 切中将樹, 水谷大輔, 渡邊充広, 本間英夫; 表面技術, 69, 38 (2018).
- 26) 石井智之, 渡邊充広, 盧 柱亨, 本間英夫, 高井 治; 表面技術, 70, 410 (2019).