

ポリスチレン吸着層表面における
感圧接着テープの剥離特性

令和3年度 修士論文

三重大学大学院工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

越須賀 航平

目次

第1章 序論

- 1-1 緒言 . . . 5
- 1-2 参考文献 . . . 7

第2章 ポリスチレン(PS)吸着層の作製と評価

- 2-1 試料 . . . 10
 - 2-1-1 ポリスチレン(PS)
 - 2-1-2 トルエン
 - 2-1-3 シリコン基板
 - 2-1-4 ピラニア溶液
 - 2-1-5 フッ酸溶液
 - 2-1-6 超純水
- 2-2 装置 . . . 12
 - 2-2-1 スピンコーター
 - 2-2-2 真空加熱乾燥機
 - 2-2-3 エリプソメーター
 - 2-2-4 原子間力顕微鏡
 - 2-2-5 接触角計
- 2-3 実験手順 . . . 13
 - 2-3-1 溶液調製
 - 2-3-2 PS 膜の作製
 - 2-3-3 PS 吸着層の作製
 - 2-3-4 膜厚測定
 - 2-3-5 表面形状観察
 - 2-3-6 各試料の表面自由エネルギーの算出
- 2-4 結果と考察 . . . 16

2-4-1	PS 膜および PS 吸着層の膜厚	
2-4-2	PS 膜および PS 吸着層の表面形状の観察	
2-4-3	PS 膜および PS 吸着層の表面自由エネルギーの算出	
2-5	まとめ	・・・19
2-6	参考文献	・・・20
第3章	PS 吸着層上における感圧接着(PSA)テープ剥離強度の評価	
3-1	緒言	・・・21
3-2	試料	・・・22
3-2-1	被着体	
3-2-2	感圧接着(PSA)テープ	
3-3	装置	・・・23
3-3-1	荷重変動型摩擦摩耗試験システム	
3-3-2	力学試験機	
3-4	実験手順	・・・24
3-4-1	PSA テープの貼付方法	
3-4-2	荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験	
3-4-3	力学試験機を用いた 180 度剥離試験	
3-5	結果と考察	・・・27
3-5-1	荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験の結果	
3-5-2	力学試験機を用いた 180 度剥離試験の結果	
3-6	まとめ	・・・34
3-7	参考文献	・・・35

第4章	中性子反射率(NR)測定を用いた PS/粘着剤界面における界面構造の解析	
4-1	緒言	・・・36
4-2	試料	・・・37
4-2-1	重水素化ポリスチレン(d-PS)	
4-2-2	ポリアクリル酸ブチル(PBA)溶液	
4-2-3	シリコン基板	
4-3	装置	・・・38
4-3-1	中性子反射率計	
4-4	実験手順	・・・40
4-4-1	溶液調製	
4-4-2	d-PS 膜および d-PS 吸着層の作製	
4-4-3	膜厚測定	
4-4-4	PBA 溶液の溶媒除去	
4-4-5	d-PS 膜および d-PS 吸着層上への PBA の塗布と NR 測定用セルへのセット	
4-4-6	NR 測定	
4-4-7	表面自由エネルギーの算出	
4-5	結果と考察	・・・42
4-5-1	エリプソメーターを用いた d-PS 膜および d-PS 吸着層の膜厚	
4-5-2	NR 測定	
4-6	まとめ	・・・58
4-7	参考文献	・・・59

第5章	原子間力顕微鏡(AFM)および接触角(CA)計を用いた PSA テープ剥離面の評価	
5-1	緒言	・・・61
5-2	実験手順	・・・62
5-2-1	PSA テープ剥離面における表面形状の観察	
5-2-2	フォースディスタンス(FD)カーブ測定による糊残りの評価	
5-2-3	対水接触角測定による糊残りの評価	
5-2-4	膜厚測定による糊残りの評価	
5-3	結果と考察	・・・63
5-3-1	PSA テープ剥離面の糊残りの評価	
5-3-2	フォースディスタンス(FD)カーブ測定による糊残りの評価	
5-3-3	対水接触角測定による糊残りの評価	
5-3-4	膜厚測定による糊残りの評価	
5-4	まとめ	・・・80
5-5	参考文献	・・・81
第6章	総括	・・・82

謝辞

第一章

序論

1-1 緒言

感圧接着剤(Pressure Sensitive Adhesive; PSA)は、工業¹⁾や医療^{2,3)}における様々な分野でその用途が拡大している。PSAは、化学的性質の異なる基材に対して、外部から軽い接着圧力(1~10 Pa)を短時間(1~5 秒)かけることで、強力な接着剤を形成する特殊な粘弾性ポリマーであり^{4,5)}、一般的には粘着剤と呼ばれる。粘着剤は、固体になることで接着強度を増加させる接着剤に対して、常に濡れた状態を保ち液体と固体の両方の性質を活かして接着する^{4,5)}。そのため粘着剤は一般的に、接着剤に比べ剥離性に優れている材料といわれている。

近年、資源回収による循環型社会の実現に向けて、様々な製品・材料に易解体性を付与することが求められている。また、人とロボットが共存する社会の到来に備え、一定の荷重が加わると、操作部が本体から外れるセーフティ機能により不慮の事故を未然に防ぐ材料設計など、従来の締結部に対する概念とは全く異なる新しい思想に基づいた材料開発が求められている。容易に剥離できる接着材料に関して、被着体の再利用を考慮すると剥離強度の低下だけでなく接着界面での剥離様式の制御も重要である。これまでの易解体性材料の研究例として、接着剤に熱膨張型機能材料^{6,7)}を添加することで接着面積を制御する方法や、紫外線(Ultra Violet; UV)硬化反応により粘着力を低下させる光応答性型粘着剤⁸⁾を中心に、接着剤の機能化からのアプローチが多い⁹⁻¹²⁾。一方で、剥離強度の制御を目指した被着体界面における研究例は少ないのが現状である。そこで本研究では、被着体として特異的な凝集構造をとる有機薄膜に着目した。

有機薄膜は塗装や接着、電子材料分野など幅広い分野で応用されており、製品の小型化や軽量化だけでなく、資源の節約も期待できる材料として注目を集めている。有機薄膜の作製技術は、キャスト法や蒸着法などがあるが、平面基板上に均一な高分子薄膜を作製する技術としてはスピコート法が広く知られている¹³⁾。しかし、スピコート法による急速な溶媒蒸発プロセスは、基板上の高

分子鎖に残留応力をもたらし、その残留応力がフィルムの不安定性や高分子薄膜の特性の変化を引き起こすことも知られている¹³⁾。残留応力の緩和と鎖のコンフォメーションの平衡化を擬平衡状態に近づけるためには、一般的に、バルクのガラス転移温度(Glass Transition Temperature; T_g)をはるかに超える温度で長時間の熱アニールが必要である。これまでにガラス転移温度以上の熱アニール過程で、高分子/無機固体界面に高分子鎖が吸着した層が形成し、吸着した高分子鎖は基板との多点吸着により良溶媒中에서도溶出せず、バルクと異なる分子鎖凝集状態をとることが知られている¹⁴⁾。また、界面吸着鎖の吸着様式は古くから提案されてきたテール・ループ・トレインからなる吸着鎖の構造モデルと一致していると知られている¹⁵⁾。Koga らは局在表面プラズモン共鳴(Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR)を応用したナノプラズモン測定(Nanoplasmonic Sensing measurement; NPS)¹⁶⁾を行うことでポリスチレン(Polystyrene; PS)のバルク層と吸着層それぞれの T_g の評価を行い、バルク層よりも吸着層の T_g が高いことを明らかにし、X線反射率(X-ray Reflectivity; XR)測定と分子動力学(Molecular Dynamics; MD)シミュレーション¹⁷⁾により吸着層は基板界面に高密度に充填されていることを明らかにした。当研究室においても、トライボロジーの観点から、吸着層に対する摩擦挙動の研究が進められており吸着層の低摩擦性が示されている¹⁸⁾。このように、界面吸着層は、密度やガラス転移温度を中心に多くの研究が展開されている¹⁹⁻³⁴⁾が、吸着層を利用したテープ剥離強度の制御は達成されておらず、その接着メカニズムも明らかにされていない。

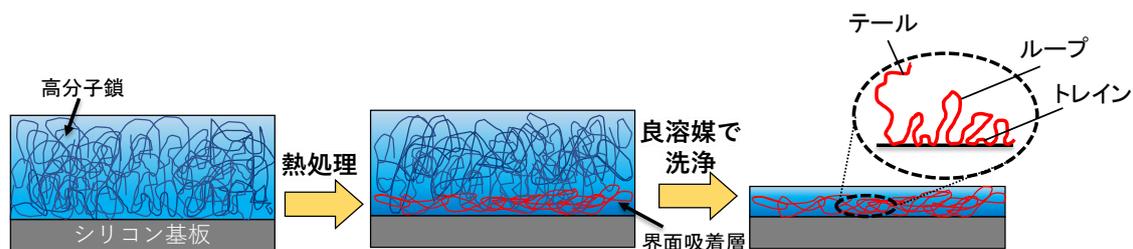


Figure 1. 固体基板界面における界面吸着層の形成のイメージ図.

本論文では、バルクと異なる吸着層の分子鎖凝集状態に着目し、感圧接着テープを用いた 180 度剥離試験に基づく、PS 吸着層の表面におけるテープ剥離挙動の経時変化観察、および、接着界面の中性子反射率(Neutron Reflectivity; NR)測定やテープ剥離面の原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)観察に基づき、分子鎖凝集状態と剥離強度の関係を議論した。

1-2 参考文献

1. 高橋 洋一, *接着の技術*, **40**, 8-12 (2020).
2. 笠原 剛, *接着の技術*, **40**, 18-21 (2020).
3. X. Chen, Y. Wang, Z. Cheng, J. Wei, Y. Shi, J. Qian, *ACS Omega*, **5**, 16, 9408-9419 (2020)., DOI: 10.1021/acsomega.0c00491.
4. Y. Urahama, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **40**, 1179-1184 (1989)., DOI: 10.4139/sfj.40.1179.
5. M. M. Feldstein, R. A. Siegel, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **50**, 739-772 (2012)., DOI: 10.1002/polb.23065.
6. C. Sato, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **39**, 295-301 (2003)., DOI: 10.11618/adhesion.39.295.
7. C. Sato, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **44**, 136-141 (2008)., DOI: 10.11618/adhesion.44.136.
8. M. Hatakei, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **42**, 158-163 (2006)., DOI: 10.11618/adhesion.42.158.
9. Y. Fukamoto, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **52**, 198-207 (2016)., DOI: 10.11618/adhesion.52.198.
10. L. Gong, L. Xiang, J. Zhang, J. Chen, H. Zeng, *Langmuir*, **35**, 15914-15936 (2019)., DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b02123.
11. K. Yamamura, S. Fujii, Y. Nakamura, K. Fujiwara, S. Hisaka, Y. Urahama, *Journal of Applied Polymer Science*, **129**, 1008-1018 (2013)., DOI: 10.1002/app.38772.
12. M. Lamblet, E. Verneuil, T. Vilmin, A. Buguin, P. Silberzan, L. Leger, *Langmuir*, **23**, 6966-6974 (2007)., DOI: 10.1021/la063104h.
13. M. Iijima, Y. Takahashi, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **32**, 531-536 (1989)., DOI:10.3131/jvsj.32.531.
14. Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach, H. Atarashi, K. Tanaka, O.K.C. Tsui, *Macromolecules*, **42**, 7418-7422 (2009)., DOI: 10.1021/ma901851w.
15. M. F. Thees, J. A. McGuire, C. B. Roth, *Soft Matter*, **16**, 5366-5387 (2020)., DOI: 10.1039/D0SM00565G.
16. N. Jiang, M. Sen, M. K. Endoh, T. Koga, E. Langhammer, P. Bjoorn, M. Tsige, *Langmuir*, **34**, 4119-4209 (2018)., DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00122.

17. N. Jiang, J. Shang, X. Di, M.K. Endoh, T. Koga, *Macromolecules*, **47**, 2682-2689 (2014)., DOI: 10.1021/ma5003485.
18. 西脇雄大, 三重大学工学部卒業論文 (2019).
19. C. Housmans, M. Sferrazza, S. Napolitano, *Macromolecules*, **47**, 3390-3393 (2014)., DOI: 10.1021/ma500506r.
20. X. Li, X. Lu, *Macromolecules*, **51**, 6653-6660 (2018)., DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01141.
21. F. Dinelli, P. Pingue, G. Signore, S. Napolitano, *Microscopy*, **280**, 280-286 (2020)., DOI: 10.1111/jmi.12954.
22. J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *Journal of Physical Chemistry A.*, **84**, 178-190 (1980).
23. X. Li, X. Lu, *ACS Macro Letters*, **8**, 1426-1431 (2019)., DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00472.
24. M. Sen, N. Jiang, J. Cheung, M. K. Endoh, T. Koga, D. Kawaguchi, K. Tanaka, *ACS Macro Letters*, **5**, 504-508 (2016)., DOI: 10.1021/acsmacrolett.6b00169.
25. M. J. Burroughs, S. Napolitano, D. Cangialosi, R. D. Priestley, *Macromolecules*, **49**, 4647-4655 (2016)., DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00400.
26. N. Jiang, M. Sen, W. Zeng, Z. Chen, J. M. Cheung, Y. Morimitu, M. K. Endoh, T. Koga, M. Fukuto, G. Yuan, S. K. Satija, J-M. Y. Carrillo, B. G. Sumpter, *Soft Matter*, **14**, 1108-1119 (2018)., DOI: 10.1039/x0xx00000x.
27. M. Inutuka, M. Haraguchi, M. Ozawa, N. L. Yamada, K. Tanaka, *ACS Macro Letters*, **8**, 267-271 (2019)., DOI: 10.1021/acsmacrolett.8b00971.
28. T. Koga, P. Gin, H. Yamaguchi, M. K. Endoh, M. Asada, L. Sendogdular, M. Kobayashi, A. Takahara, B. Akgun, S. K. Satija, T. Sumi, *Polymer*, **52**, 4311-4336 (2011)., DOI: 10.1016/j.polymer.2011.07.039.
29. C. R-Tinoco, D. N. Simavilla, R. D. Priestley, M. Wübbenhorst, S. Napolitano, *ACS Macro Letters*, **9**, 318-322 (2020)., DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00999.
30. N. Jiang, J. Wang, X. Di, J. Cheung, W. Zeng, M. K. Endoh, T. Koga, S. K. Satija, *Soft Matter*, **12**, 1801-1809 (2016)., DOI: 10.1039/c5sm02435h.
31. D. A. Barkley, N. Jiang, M. Sen, M. K. Endoh, J. G. Rudick, T. Koga, Y. Zhang, O. Gang, G. Yuan, S. K. Satija, D. Kawaguti, K. Tanaka, A. Karim, *Macromolecules*, **50**, 7657-7665 (2017)., DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01187.

32. N. Jiang, J. M. Cheung, Y. Guo, M. K. Endoh, T. Koga, G. Yuan, S. K. Satija, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700326-1700336 (2018)., DOI: 10.1002/macp.201700326.
33. M. Asada, N. Jiang, L. Sendogdular, J. Sokolov, M. K. Endoh, T. Koga, M. Fukuto, L. Yang, B. Akgun, M. Dimitriou, S. Satija, *Soft Matter*, **10**, 6392-6403 (2014)., DOI: 10.1039/c4sm00683f.
34. Y. Morimitu, D. Salatto, N. Jiang, M. Sen, S. Nishituji, B. M. Yavitt, M. K. Endoh, A. Subramanian, C-Y. Nam, R. Li, M. Fukuto, Y. Zhang, L. Wiegart, A. Fluerasu, K. Tanaka, T. Koga, *Macromolecules*, **52**, 5157-5167 (2019)., DOI: 10.1021/acs.macromol.9b00597.

第二章

ポリスチレン(PS)吸着層の作製と評価

2-1 試料

2-1-1 ポリスチレン(PS)

重量平均分子量(M_w)が 280 kg/mol の Sigma-Aldrich 社のものを使用した。
以下の式により算出した PS の回転半径(R_g)¹⁾は 9.95 nm である。

$$R_g^2 = \frac{1}{6} n b^2 \quad (2-1)$$

ここで n は重合度($n=2692$)、 b はセグメント長($b=0.47$ nm)である。

2-1-2 トルエン

溶液調製およびバルク層の除去には富士フィルム和光純薬工業株式会社の試薬特級、純度 99.5 % のものを用いた。

2-1-3 シリコン基板

直径： 100 ± 0.5 mm、厚さ： 500 ± 50 μ m、結晶軸：100 の片面鏡面研磨のものを使用した。基板は適切なサイズにカットし、実験に用いた。

2-1-4 ピラニア溶液

濃硫酸(H_2SO_4) (98 vol %, ナカライテスク株式会社) と過酸化水素水(H_2O_2) (30 vol %, 富士フィルム和光純薬工業株式会社) を $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ の体積比で混合したものであり、基板の酸処理・有機物の除去に用いた。

2-1-5 フッ酸溶液

フッ化水素酸水溶液（46 vol%, 富士フィルム和光純薬工業株式会社）を超純水で 10 倍に希釈して用いた。ピラニア酸処理したシリコン基板をフッ酸水溶液に浸すことで表面の自然酸化層を除去し、疎水性表面を得た。

2-1-6 超純水

本研究では超純水として、水道水を日本ミリポア株式会社の Elix（純水製造装置）・Milli-Q 水（超純水製造装置）に循環させて得られる水（比抵抗値は 18.2 M Ω cm）を、フッ酸水溶液の調製および対水接触角測定に用いた。

2-2 装置

2-2-1 スピンコーター (1H-7D, ミカサ株式会社)

基板を試料台に両面テープで固定し、調製した高分子溶液を基板上に滴下して高速回転させることで溶媒を蒸発させ薄膜を作製する装置として用いた。

2-2-2 真空加熱乾燥機 (VOS-601SD, 東京理科器械株式会社)

試料をアニール処理するために用いた。温度は 150 °C で用いた。また、ダイヤフラム真空ポンプ (V-100, 日本ビュッヒ株式会社) を用いて乾燥機内を真空にした。

2-2-3 エリプソメーター (ELC-300, 日本分光株式会社)

作製した薄膜の厚みを測定するために用いた。Xe 光源の波長 260~950 nm を用いて入射角 45.0 ° で行った。

2-2-4 原子間力顕微鏡 (AFM5200S, 日立ハイテク株式会社)

各試料の表面形状観察に用いた。カンチレバーはシリコン製の SI-DF3 (共振周波数 26 kHz、ばね定数 1.8 N/m、先端径 10 nm) を使用した。モードはカンチレバーを共振させながら走査するダイナミック・フォース・モード (Dynamic Force Mode; DFM) で行った。

2-2-5 接触角計 (DMS-401, 協和界面科学株式会社)

各試料の表面自由エネルギーを算出するために用いた。プローブは水とジヨードメタンを用い、測定条件は滴下量 2.0 μ L、気温 25 °C、相対湿度 35 % で行った。

2-3 実験手順

2-3-1 溶液調製

PS/トルエンの溶液を濃度が 3 wt%になるように調製し、25 °C の恒温槽内で 24 h 静置した。

2-3-2 PS 膜の作製

シリコン基板を用途に応じた大きさに切り出し、エタノール中で超音波洗浄を行った。次に、ピラニア酸に基板を浸し、約 90 °C で 60 分間酸処理を行った。ピラニア酸を超純水で十分に洗い流した後、10 倍希釈したフッ化水素酸水溶液 (HF 含有量 4.0 %) に 1 分浸すことで基板表面を疎水化した。上記の処理を終えた基板に PS 溶液を滴下し、スピンドーターを用いて、回転数 2000 rpm で製膜を行った。製膜後、真空加熱乾燥機を用いて 150 °C で 48 時間の真空アニール処理を行った。本実験では以上の過程を経て作製した膜を PS 膜と表記する。

2-3-3 PS 吸着層の作製

上述の PS 膜に、パスツールを用いて良溶媒 (トルエン) をかける操作と、試料を良溶媒に浸漬し 300 rpm 程度で 10 min 攪拌する操作を交互に 2 回ずつ行い、バルク層を洗い流した(Figure 2-1)。その後、再度良溶媒 (トルエン) をかけ流し、温度 150 °C、6 時間の真空アニール処理を再び行った。本実験では以上の過程を経て作製した膜を PS 吸着層と表記する。

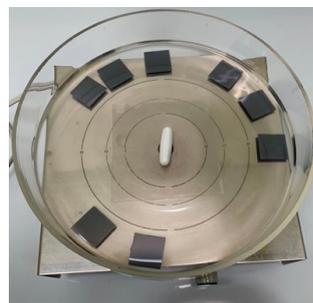


Figure 2-1. PS膜のトルエン浸漬.

2-3-4 膜厚測定

エリプソメーターを用いて試料の膜厚を測定した。スペクトル測定条件は入射角 45.0 °、バンド幅 1.0 nm、レスポンス 0.5 sec、開始波長 300 nm、終了波長 800 nm、データ取り込み間隔 2 nm、分解能 0.1 nm で測定を行った。

2-3-5 表面形状観察

AFM を用いて試料の表面形状の観察を行った。カンチレバーはシリコン製の SI-DF3（共振周波数 26 kHz、ばね定数 1.8 N/m、先端径 10 nm）を使用し、モードはカンチレバーを共振させながら表面を走査する DFM で行った。

2-3-6 各試料の表面自由エネルギーの算出

接触角計を用いて、PS 膜、PS 吸着層の表面自由エネルギーを算出した。測定条件は滴下量 2.0 μL 、気温 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 35 %で行った。表面自由エネルギーは、表面張力と接触角の関係式である Young の式 ²⁾(2-2) (Figure 2-2)と付着仕事 (W_{SL})の関係式である Dupre の式 ³⁾(2-3) (Figure 2-3)を用いて以下のように求められる。

$$\text{Young の式: } \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (2-2)$$

$$\text{Dupre の式: } \gamma_S + \gamma_L = W_{SL} + \gamma_{SL} \quad (2-3)$$

(2-2)式と(2-3)式より

$$\text{Young-Dupre の式: } W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (2-4)$$

が求められる ⁴⁾。ここで、 γ_S は固体の表面自由エネルギー、 γ_L は液体の表面張力、 γ_{SL} は固体と液体の界面張力である。

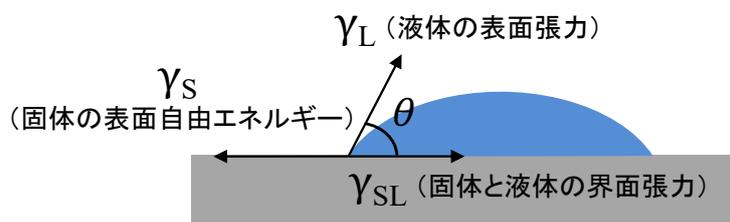


Figure 2-2. 固体表面上の液滴における力のつり合い。

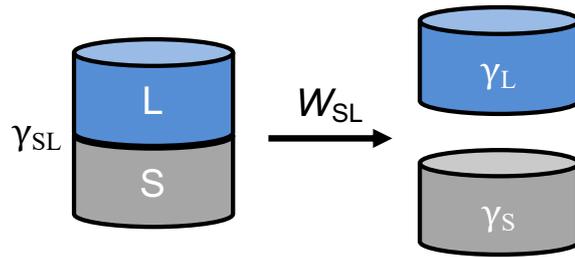


Figure 2-3. 付着仕事のつり合い.

接触角計による表面自由エネルギーの算出にあたり、Owens Wendt の理論⁵⁾を用いることで、表面張力が分散成分(γ^d)と水素結合成分(γ^h)に分けることができる。
(2-5)

$$\gamma^{total} = \gamma^d + \gamma^h \quad (2-5)$$

(2-3)式に(2-5)式を当てはめると、

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \quad (2-6)$$

と変換できる。

ここで、(2-4)式と(2-6)式より

$$\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} = \frac{\gamma_L^{total}(1+\cos\theta)}{2} \quad (2-7)$$

が求められる。

(2-5)式と(2-7)式を用いて固体の表面自由エネルギーを算出するために、 γ^d および γ^h が既知の液体を使って、固体の接触角を測定する。本研究では、水とジヨードメタンを使用した。水とジヨードメタンの γ^d および γ^h の文献値を Table 2-1 に示す⁵⁾。

Table 2-1. 水とジヨードメタンの表面張力。⁵⁾

液体	γ^d [mJ/m ²]	γ^h [mJ/m ²]	γ^{total} [mJ/m ²]
H ₂ O	21.8	51.0	72.8
CH ₂ I ₂	49.5	1.3	50.8

2-4 結果と考察

2-4-1 PS 膜および PS 吸着層の膜厚

エリプソメーターを用いて求めた PS 膜および PS 吸着層の膜厚を Table 2-2 に示した。

Table 2-2. PS 膜および PS 吸着層の膜厚.

厚み [nm]	
PS膜	PS吸着層
169 ± 0.9	10.3 ± 0.1

Table 2-2 より、PS 吸着層は PS 膜に比べてとても薄い膜であることがわかる。また、本実験で使用した PS の R_g は 9.95 nm であり、吸着鎖の膜厚は使用した高分子の R_g と近い値になることが示された。

2-4-2 PS 膜および PS 吸着層の表面形状の観察

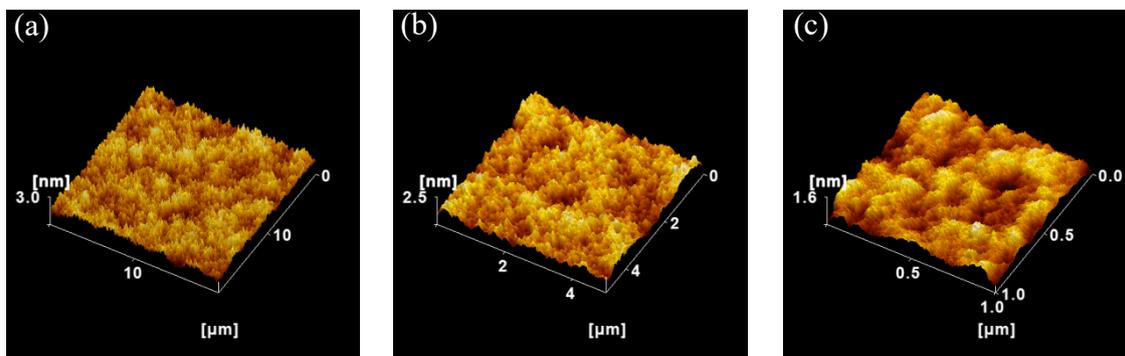


Figure 2-4. PS 膜の表面形状像 (走査範囲: (a) $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ 、(b) $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 、(c) $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$).

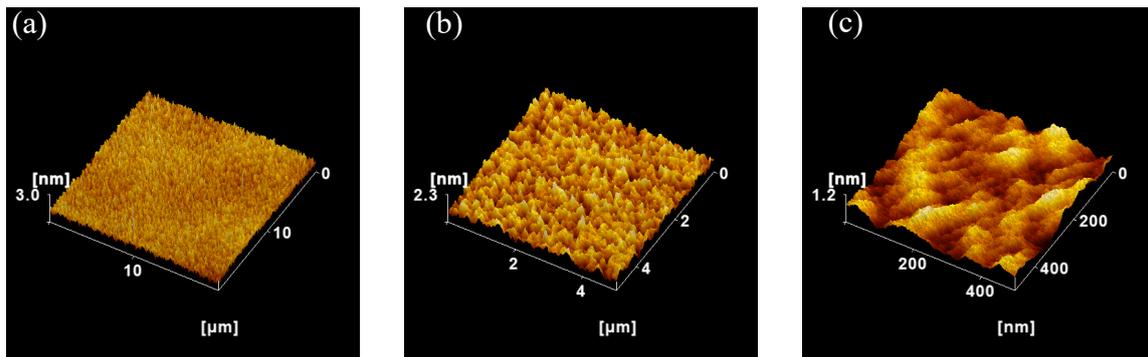


Figure 2-5. PS 吸着層の表面形状像 (走査範囲: (a) 20 μm ×20 μm 、(b) 5 μm ×5 μm 、(c) 1 μm ×1 μm).

AFM を用いて観察した PS 膜および PS 吸着層の表面形状像を Figure 2-4 および Figure 2-5 に示した。走査範囲は、20 μm ×20 μm 、5 μm ×5 μm 、1 μm ×1 μm である。これらの結果より、PS 膜および PS 吸着層はいずれも Si 基板が露出していない連続したポリスチレンの層を形成していることが確認された。また、AFM を用いて観察した表面形状像より、PS 膜および PS 吸着層の表面の二乗平均平方根粗さ(RMS)を評価し、Table 2-3 にまとめた。

Table 2-3. PS 膜および PS 吸着層の RMS 値.

試料	RMS [nm]
PS膜	0.37 ± 0.01
PS吸着層	0.27 ± 0.02

Table 2-3 より、PS 膜よりも PS 吸着層の表面は平滑であることがわかる。これは、PS 吸着層は基板界面に束縛されているため、熱アニール処理による分子鎖運動の影響が PS 膜に比べて小さいためと考える。

2-4-3 PS 膜および PS 吸着層の表面自由エネルギーの算出

表面自由エネルギーを求めるために行った、液体プローブとして水とジヨードメタンを用いた接触角測定の結果を Figure 2-6 にまとめた。なお、接触角測定では、いずれの試料においても 5 点以上で測定を行い、平均することで結果を得た。

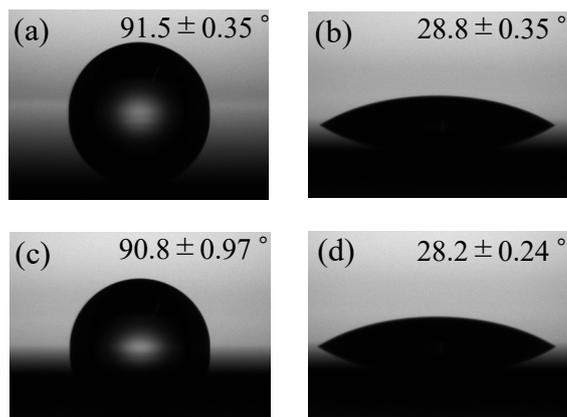


Figure 2-6. 各試料における接触角測定結果：PS 膜（液体プローブ(a)水、(b)ジヨードメタン）、PS 吸着層（液体プローブ(c)水、(d)ジヨードメタン）。

Table 2-4. PS 膜および PS 吸着層の表面自由エネルギー。

試料	表面自由エネルギー [mJ/m ²]
PS膜	45.0
PS吸着層	45.1

2-3-6 に記述した算出方法を用いて PS 膜および PS 吸着層の表面自由エネルギーを算出し、Table 2-4 にまとめた。この結果より、PS 膜および PS 吸着層の表面自由エネルギーに殆ど違いはないと確認された。

2-5 まとめ

この章では、PS 膜を T_g 以上の温度で熱処理することで Si 基板界面に界面近傍の分子鎖が物理吸着し、トルエンで浸漬することで作製された PS 吸着層の評価を行った。エリプソメトリーにより求めた膜厚から、PS 吸着層の厚みは PS 膜に比べて薄く、 R_g に近い値をとることが示唆された。また、AFM を用いた表面形状観察により、PS 吸着層は Si 基板が露出していない連続したポリスチレンの層であることに加え、表面粗さが PS 膜に比べて小さい平滑な層であることが確認された。また、接触角計を用いて表面自由エネルギーの算出を行った結果、PS 膜と PS 吸着層の表面自由エネルギーに顕著な違いはないことが確認された。

2-6 参考文献

1. J. Xavier, S. Sharma, Y. Seo, R. Isseroff, T. Koga, H. White, A. Ulman, K. Shin, S. K. Satijia, J. Sokolov, M. H. Rafailovich, *Macromolecules*, **39**, 2972-2980 (2006)., DOI: 10.1021/ma050454m.
2. T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**, 65-87 (1805)., DOI: 10.1098/rstl.1805.0005.
3. 中前 勝彦, 水町 浩, 浦濱 圭彬, *接着の化学と応用*, 日本化学会 (1998)., ISBN: 4477008880.
4. Y. Akamatsu, *New Glass*, **21**, 27-34 (2006).
5. D. K. Owens, R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741-1747 (1969)., DOI: 10.1002/app.1969.070130815.

第三章

PS 吸着層上における

感圧接着テープ(PSA)テープ剥離強度の評価

3-1 緒言

PSA テープを用いた剥離試験には、90 度剥離試験、180 度剥離試験、T 型剥離試験といった用途に応じた様々な測定方法がある^{1,2)}(Figure 3-1)。その中でも、180 度剥離試験は、PSA テープのたるみによる試験結果への影響が少ないという点から、工業的に広く用いられている剥離試験方法である³⁾。本研究では、180 度剥離試験を採用し、PS 膜および PS 吸着層上における PSA テープ剥離強度を測定した。また、180 度剥離試験は JIS 規格 Z0237:2009 に一部準拠して行った。

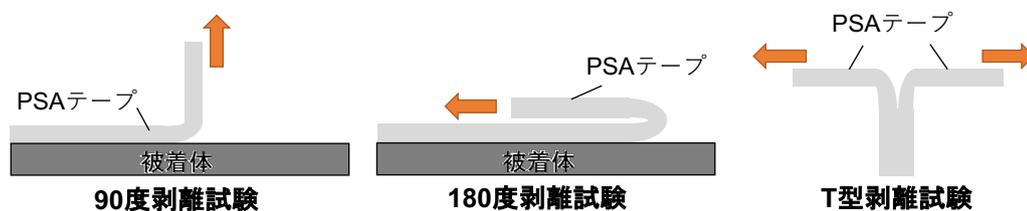


Figure 3-1. PSA テープを用いた剥離試験例.

3-2 試料

3-2-1 被着体

被着体には、第二章で作製した PS 膜および PS 吸着層を用いた。リファレンス試料として Si 基板を用いた。

3-2-2 感圧接着(PSA)テープ

スコッチ超透明テープ S (3M ジャパン株式会社) のテープ幅 12 mm、テープ厚 0.045 mm のものを 180 度剥離試験で用いた。本研究では専用テープカッター (Figure 3-2) でテープ幅を 6 mm にして使用した。

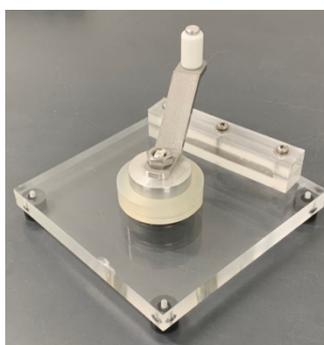


Figure 3-2. 専用テープカッターの写真.

3-3 装置

3-3-1 荷重変動型摩擦摩耗試験システム (HHS2000, 新東科学株式会社)

180度剥離試験において剥離強度を計測するために用いた。モードは一定荷重摩擦測定を選択し、圧子の代わりに底面積 16 mm×24 mm の専用ステンレス治具を用いた。測定条件は移動距離 50 mm、剥離速度 300 mm/min、一定荷重 1 g で行った。

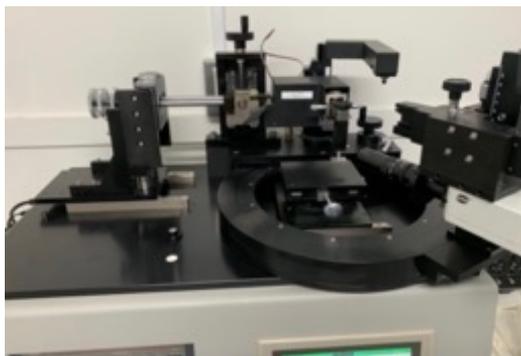


Figure 3-3. 荷重変動型摩擦摩耗試験システムの写真.

3-3-2 力学試験機

180度剥離試験において、剥離強度を計測するために用いた。フォースゲージ (ZTA-50N, イマダ株式会社) を電動計測スタンド (EMX シリーズ, イマダ株式会社) に取り付け使用した。測定条件は、剥離速度 300 mm/min で行った。使用治具は、上部：フィルムチャック (FC-21, イマダ株式会社)、下部：挟み込み治具 (GTW-50R, イマダ株式会社) を使用した。



Figure 3-4. 力学試験機の写真.

3-4 実験手順

3-4-1 PSA テープの貼付方法

PSA テープの貼付荷重を制御するために分銅を用いた。分銅は 100 g および 1 kg のものを用い、PSA テープにかかる圧力を均一にするために分銅の下に制圧板としてアクリル板を敷いた。PSA テープを貼付する際はテープとアクリル板の間にクリーンワイプをはさみ、クリーンワイプを手動で動かした。模式図を Figure 3-5 として下に示した。アクリル板を用いた際の PSA テープに対する圧力面積は 0.6 cm^2 であり、印加される圧力は分銅 100 g の際は 1.7 kPa、分銅 1 kg の際は 16.7 kPa であった。なお、感圧接着テープ貼付直後に剥離する際は 5 分以内に剥離した。荷重は感圧接着テープを貼付時のみ印加し、その後剥離するまでは荷重をかけることなく、室温(25 °C)で静置した。

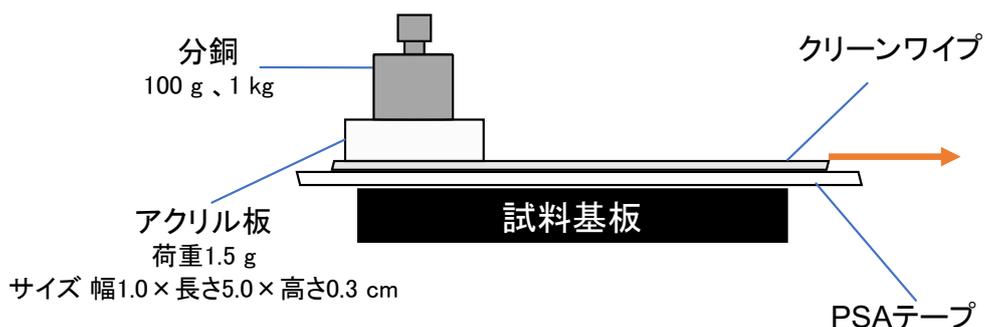


Figure 3-5. PSA テープの貼付方法のイメージ図.

3-4-2 荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験

Figure 3-6 に荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験の模式図を示す。荷重変動型摩擦摩耗試験システムに専用測定子を用いることで PS 膜表面におけるテープ剥離強度を計測した。また、専用測定子の詳細を Figure 3-7 に示す。PSA テープを貼付する試料サイズは、30 mm×30 mm であった。

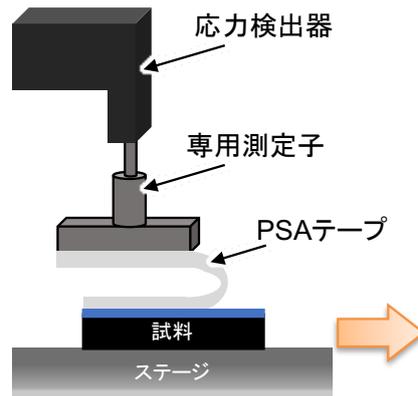


Figure 3-6. 荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験の模式図.

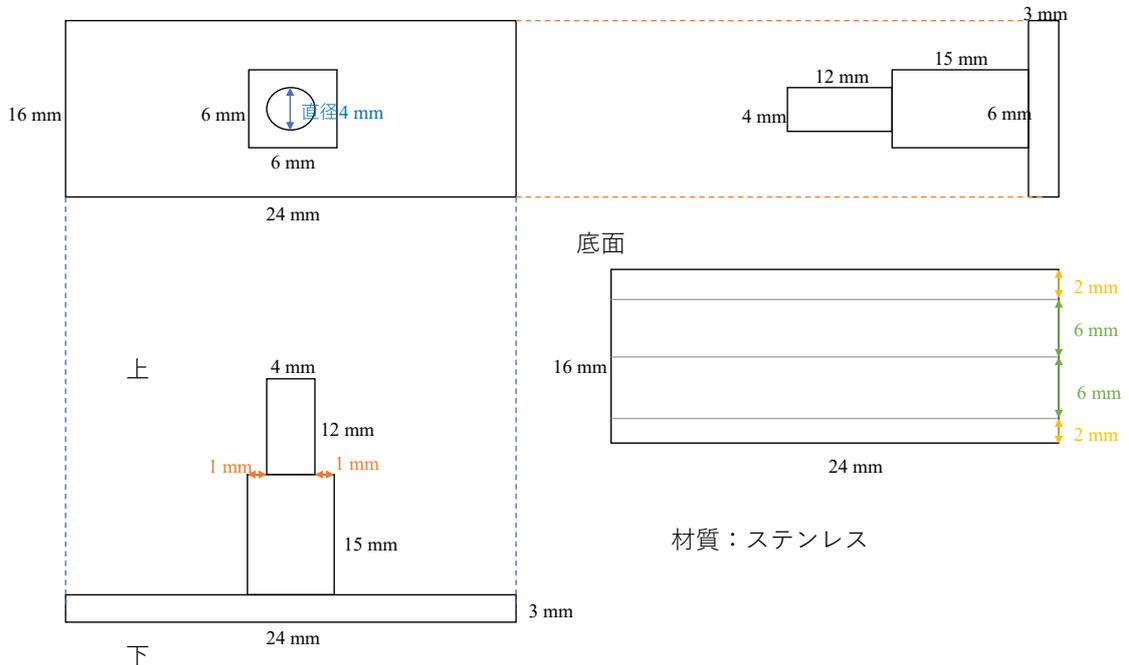


Figure 3-7. 専用測定子の設計図.

3-4-3 力学試験機を用いた 180 度剥離試験

Figure 3-8 に、力学試験機を用いた 180 度剥離試験の模式図を示す。フォースゲージを電動計測スタンドに取り付け、180 度剥離試験を行った。PSA テープを貼付する試料サイズを、2 cm×9 cm にすることで、一枚の試料から連続的な測定を可能とした。これにより、製膜による試料ごとの誤差を減らし、剥離強度のテープ貼付時間依存性を評価した。長方形の試料は、PS 膜および PS 吸着層を製膜後に切り出すことで作製した。

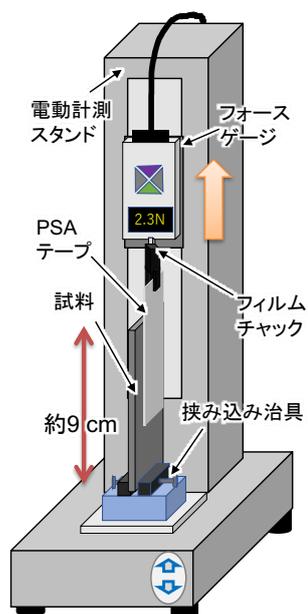


Figure 3-8. 力学試験機を用いた 180 度剥離試験の模式図.

3-5 結果と考察

3-5-1 荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験の結果

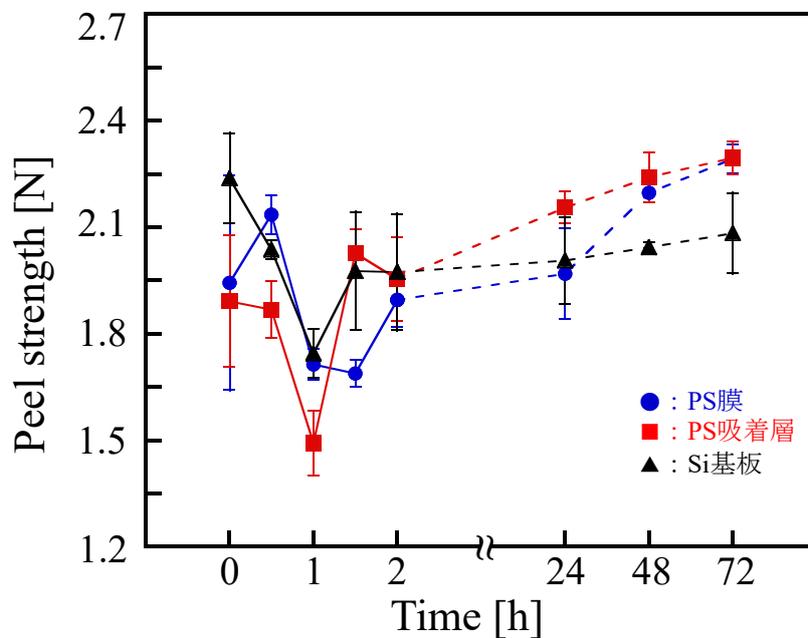


Figure 3-9. 貼付荷重 100 g における剥離強度の経時変化.

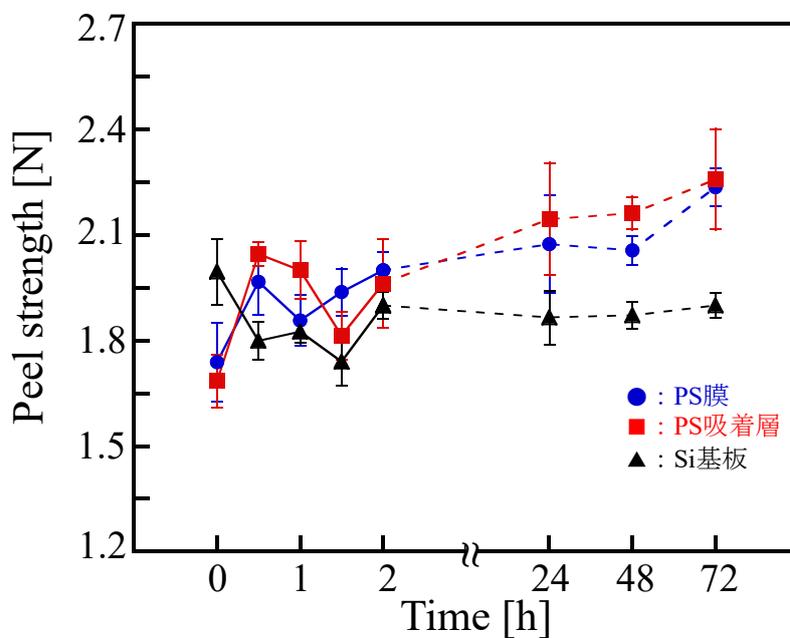


Figure 3-10. 貼付荷重 1 kg における剥離強度の経時変化.

荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験による、PS 膜、PS 吸着層および Si 基板における剥離強度の PSA テープ貼付時間依存性を Figure 3-9 および Figure 3-10 に貼付荷重別にそれぞれ示した。

Figure 3-10 より、貼付時間が 24 h 以降において PS 吸着層 > PS 膜 > Si 基板の順に剥離強度が大きいことがわかる。これは、Si 基板の 2 h 以降の剥離強度の変化が大きくないことから、PS 分子鎖の有無が影響していると考えられる。いずれの試料においても、貼付直後から 2 h 後にかけて剥離強度が増減し、それ以降は大きくなる傾向が確認された。これは Si 基板上においても確認されたため、粘着剤由来の効果だと考えられる。貼付時に印加された荷重により変形した粘着剤は、その弾性反発によりひずみが緩和することで剥離強度が減少する。その後、緩和した粘着剤の濡れが進行し剥離強度が増加したと考えられる。しかし、荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた 180 度剥離試験では剥離距離が 2.5 cm と短く、測定時間ごとに別のサンプルを使用しているため、測定誤差の影響も大きい可能性が考えられた。

そこで、これらの仮説を明らかにするために、同じサンプルから連続的に測定が可能にするため、剥離距離が 90 mm の大きさの試料を作製し、再度 180 度剥離試験を実施した。

3-5-2 力学試験機を用いた 180 度剥離試験の結果

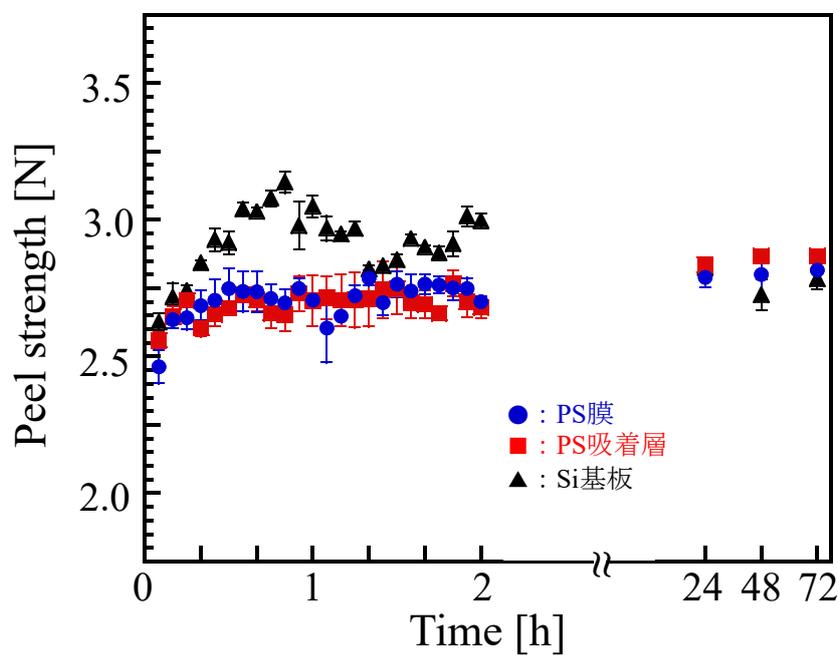


Figure 3-11. 貼付荷重 100 g における剥離強度の経時変化.

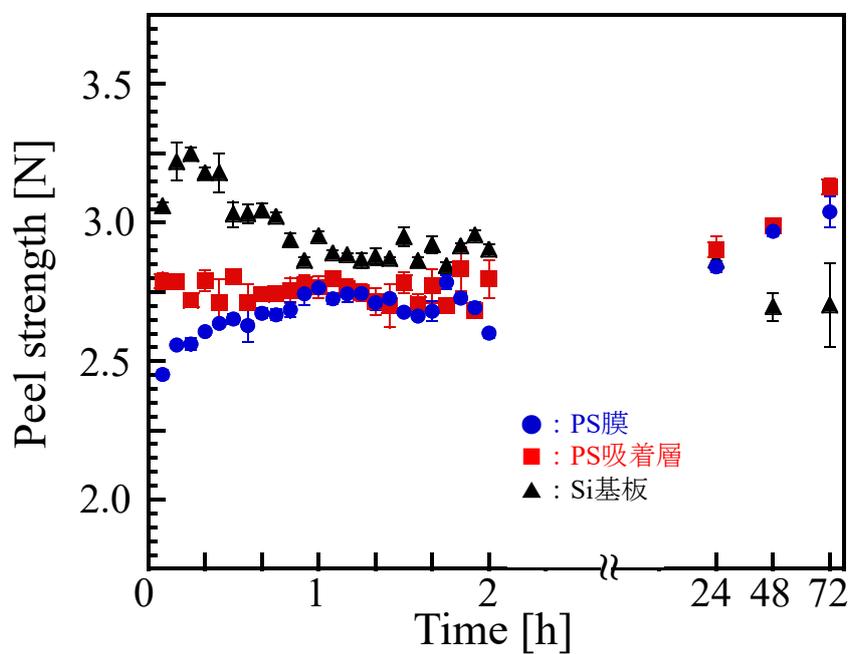


Figure 3-12. 貼付荷重 1kg における剥離強度の経時変化.

力学試験機を用いた 180 度剥離試験による、PS 膜、PS 吸着層および Si 基板における剥離強度の PSA テープ貼付時間依存性を Figure 3-11 および Figure 3-12 に貼付荷重別にそれぞれ示した。いずれの試料においても Figure 3-9 および Figure 3-10 でも示された、貼付直後から 2 h にかけての剥離強度の増減が確認された。特に増減幅が大きい Si 基板に注目すると、貼付荷重を重くすることで剥離強度のピーク時間が左にシフトしていることがわかる。これは粘着剤に印加された力が強いほど粘着剤の濡れの進行が早くなるためと考えられる。しかし、粘着剤の弾性力が影響しているという仮説を本研究では明らかに出来なかったため、今後の課題であると考ええる。

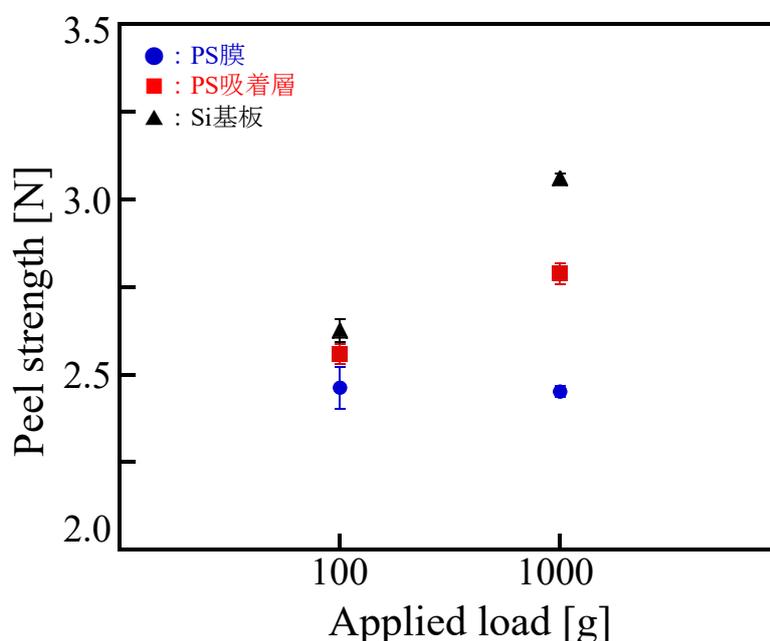


Figure 3-13. 各試料上における剥離強度の貼付荷重依存性（貼付時間 5 min）.

Figure 3-13 は、Figure 3-11 および Figure 3-12 における貼付時間 5 min の各試料の剥離強度を貼付荷重別に比較した結果である。この結果より、貼付時間 5 min において剥離強度は Si 基板、PS 吸着鎖、PS 膜の順で大きいことが確認された。また、剥離強度の大小の差が 100 g よりも 1 kg の方が大きいことが確認された。

粘着剤の濡れ性は剥離強度に対して、大いに影響を与えられられるため、この結果を、表面自由エネルギーと試料の表面形状の観点から考察を行った。

2-4-3において、PS膜とPS吸着層の表面自由エネルギーを算出しているため、ここではPSAテープとSi基板の表面自由エネルギーを算出しTable 3-1にまとめた。PSAテープおよびSi基板における、液体プローブとして水とジヨードメタンを用いた接触角測定の結果をFigure 3-14にまとめた。なお、接触角測定は、いずれの試料においても5点以上で測定を行い、平均することで結果を得た。

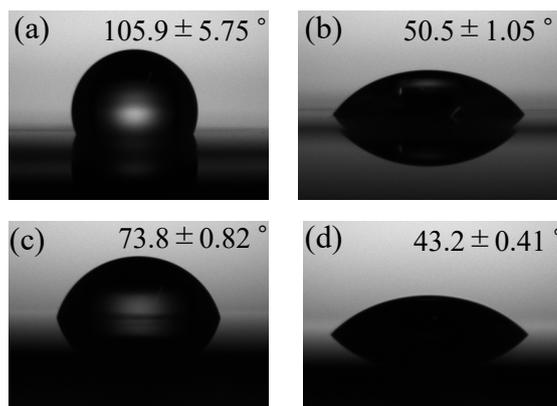


Figure 3-14. 各試料における接触角測定結果：PSAテープ（液体プローブ(a)水、(b)ジヨードメタン）、Si基板（液体プローブ(c)水、(d)ジヨードメタン）。

Table 3-1. 各試料の表面自由エネルギー。

試料	表面自由エネルギー [mJ/m ²]
PSAテープ	32.3
Si基板	41.1
PS膜	45.0
PS吸着層	45.1

表面自由エネルギーの値の差が小さいほど試料間の親和性が高い、つまり界面濡れ性が良いことを示しており、接着の分野では濡れ性が大きいほど接着力が高くなることが知られている^{4,5)}。Table 3-1より、PSAテープの表面自由エネルギーの値との差が一番小さい試料はSi基板であることが確認された。この結果より、Si基板はPS膜およびPS吸着層よりも貼付直後の濡れの進行が早く、粘着剤との接着面積が増加したため、剥離強度が大きくなったと考えられる。また、PS膜とPS吸着層の剥離強度の差は、表面粗さの違いを反映していると考え

えられる。前章の Table 2-3 より、PS 膜よりも PS 吸着層の方が、表面が平滑であることが確認されている。この結果より、PS 吸着層の方が貼付直後の粘着剤との接着面積が大きいことがわかる。この PS 膜と PS 吸着層の粘着剤との接着面積の違いが剥離強度の差に顕れたと考える(Figure 3-15)。



Figure 3-15. 表面形状と濡れ性の相関イメージ.

また、Figure 3-13 に示された、剥離強度の差が 100 g よりも 1 kg の方が大きいという結果は、上記で考察した表面自由エネルギーと表面形状が与える接着面積への影響を強い力で印加することで促進したためと考えられる。

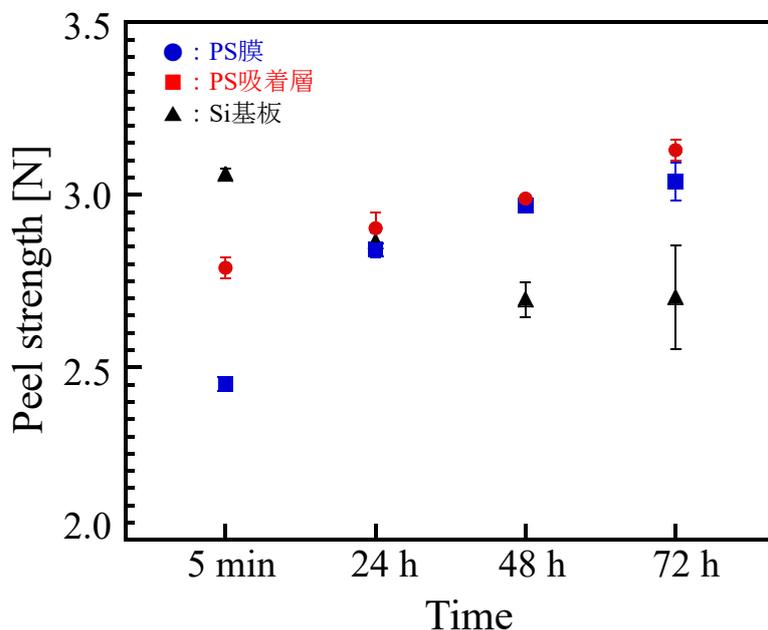


Figure 3-16. 各貼付時間における剥離強度 (貼付荷重 1 kg).

Figure 3-16 は、貼付荷重 1 kg における剥離強度の貼付時間依存性をまとめたグラフである。この結果より、PS 膜と PS 吸着鎖の剥離強度は、貼付時間が長く

なることで増加したことが確認された。この結果は、テープ貼付後から時間が経過することで、PS の高分子鎖と粘着剤の高分子鎖の絡み合いが起き、初期接着に比べ剥離強度の増加に影響を与えたと考えられる。また、PS 膜よりも PS 吸着層の剥離強度が大きい結果は、PS 膜と PS 吸着層における分子鎖凝集状態の違いを反映していると考えられる。PS 吸着層の分子鎖は PS 膜表面の分子鎖と比較して基板に強く束縛されているため、絡み合った粘着剤分子鎖を引き抜く際にも大きな力が必要になると考えられる(Figure 3-17)。しかし、貼付荷重 100 g の条件における剥離強度の経時変化を示した Figure 3-11 において、PS 膜および PS 吸着層の貼付時間 2 h 以降の剥離強度の増加傾向は確認されなかった。貼付荷重の違いは初期接着に強く影響するため、貼付荷重 100 g の条件であっても、長い貼付時間によって粘着剤の濡れが進行し、分子鎖の絡み合いが発生すると考えられる。Figure 3-9 においては、PS 膜および PS 吸着層の貼付時間 2 h 以降の剥離強度の増加傾向が確認されていたため、今後、測定回数を重ね、再検討する必要があると考える。

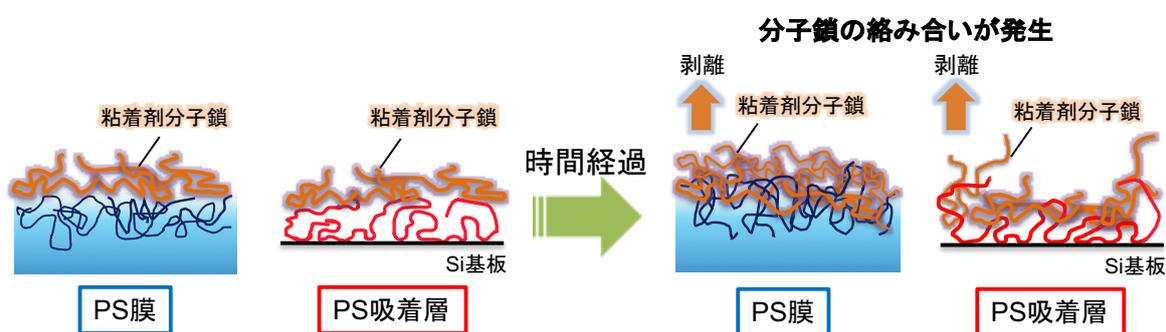


Figure 3-17. PS 膜および PS 吸着層と粘着剤界面の時間依存性の仮説.

3-6 まとめ

180度剥離試験により、PS膜上およびPS吸着層上におけるPSAテープ剥離強度の経時変化を評価した。貼付時間5minにおいて剥離強度はSi基板、PS吸着鎖、PS膜の順で大きいことが確認された。また、貼付時間5minにおける剥離強度の差が100gよりも1kgの方が大きいことが確認された。初期接着において剥離強度がSi基板>PS吸着層>PS膜の順で大きいという結果は、各試料における表面自由エネルギーと表面形状による粘着剤との接着面積の違いが影響しており、貼付荷重を重くすることでその影響を促進させると考えられた。

また、PS膜上およびPS吸着鎖上における剥離強度は、貼付時間が長くなることで増加していることが確認された。この結果は、Si基板からは確認されないことから、テープ貼付後から時間が経過することで、PS分子鎖と粘着剤分子鎖の絡まり合いが起き、剥離強度の増加に影響を与えたと考えられる。また、PS膜上よりもPS吸着層上の剥離強度が大きい結果は、PS膜とPS吸着層における分子鎖凝集状態の違いを反映していると考えられる。PS吸着層の分子鎖はPS膜表面の分子鎖と比較して基板に強く束縛されているため、絡み合った粘着剤分子鎖を引き抜く際にも大きな力が必要になると考えられる。

3-7 参考文献

1. K. H. Tsai, K. S. Kim, *International Journal of Solids and Structures*, **30**, 1789-1806 (1993)., DOI: 10.1016/0020-7683(93)90234-X.
2. K. Maeda, *Japanese Journal of Polymer Science and Technology*, **4**, 216-222 (1955)., DOI: 10.1295/kobunshi.4.216.
3. Y. Inao, N. Saeki, T. Sugisaki, M. Shimizu, K. Inaba, K. Kishimoto, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **48**, 308-313 (2012)., DOI: 10.11618/adhesion.48.308.
4. Y. Urahama, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **31**, 47-58 (1989)., DOI: 10.4139/sfj.40.1179.
5. K. Sugita, *Journal of Printing Science and Technology*, **35**, 202-210 (1998)., DOI: 10.11413/nig1987.35.202.

第四章

中性子反射率測定(NR)測定を用いた PS/粘着剤界面 における界面構造の解析

4-1 緒言

異種高分子材料界面において、分子鎖の緩和および拡散による界面層を評価することは非常に重要である。また、埋もれた界面構造解析として中性子反射率 (Neutron Reflectivity; NR)測定はとても有効である。NR 測定において、水素原子と重水素化原子は、本質的に化学的に同一であるにもかかわらず、中性子散乱長密度(Scattering Length Density; SLD)が大きく異なる。この性質を活かすことで、高分子の化学的性質を大きく変更することなく、重水素化によってラベリングすることが可能である。また、中性子は透過率が高いため、非破壊で埋もれた界面の構造を解析することが可能である。そのため、NR 測定は異種材料の界面形成を確認するために広く用いられている^{1,2)}。本研究では、重水素化ポリスチレン(d-PS)と粘着剤主成分であるポリアクリル酸ブチル(Poly butyl acrylate; PBA)を用いることで、d-PS/粘着剤(PBA)接着界面の界面構造の観察を行った。

4-2 試料

4-2-1 重水素化ポリスチレン(d-PS)

M_w が 110 kg/mol、多分散度(M_w/M_n)が 1.06 の Polymer Source 社のものを使用した。ポリスチレンの軽水素(H)が全て重水素(D)に置換されている d-8 体であり、NR 測定での軽水素と重水素とのラベリングのために使用した。d-PS の回転半径(R_g)は式(4-1)より 6.01 nm であった。

$$R_g^2 = 1/6 nb^2 \quad (4-1)$$

ここで n は重合度($n=982$)、 b はセグメント長($b=0.47$ nm)である。

4-2-2 ポリアクリル酸ブチル(PBA)溶液

M_w が 99 kg/mol (by GPC in Toluene) の Sigma-Aldrich 社のものを使用した。NR 測定の粘着剤主成分として用いた。また、NR 測定で用いる際はトルエンを完全に揮発させてから用いた。

4-2-3 シリコン基板

縦横の長さ 40 mm、厚さ 7 mm のものを実験に使用した。

4-3 装置

4-3-1 中性子反射率計

d-PS と PBA（粘着剤主成分）の界面構造を解析するために NR を利用した。NR 測定には茨城県東海村の大強度陽子加速器施設(J-PARC) 物質・生命科学実験施設(MLF) BL16 のソフト界面解析装置(SOFIA)を用いた^{3,4)}。NR 測定では陽子ビームを 25 Hz で水銀ターゲットに照射し、原子核が粉砕された際に飛び出す白色中性子（パルス中性子ビーム）を用いている。白色中性子の波長領域は 0.2~0.88 nm を用いており、飛行時間(Time-of-Flight; ToF)法によりそれぞれの中性子の波長を求めることができる。これにより入射角を変更せずに一定の q 範囲の測定が可能である。中性子反射率測定では、試料からの反射プロファイルをダイレクトビームのプロファイルで割ることで反射率を求めることができる。ToF は、次の式から中性子源と検出器間の距離 L' (17.9 m) を使用して波長 λ に変換される。

$$\lambda [nm] = 3.956 \times 10^{-6} [m^2/s] \times t [ms] / L' [m] \quad (4-2)$$

変換された波長および反射率から、以下の試料深さ方向の中性子の移行運動量 q の関数として反射率プロファイルを得る。反射率のデータは縦軸が反射率、横軸は移行運動量 q で表される。 q は、入射角 θ および波長 λ に依存し、次の式で表される。

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad (4-3)$$

中性子ビームの入射角は、0.3°、0.75°、1.8°で行い、データを結合させることで、反射率曲線を広い q 範囲でカバーした。

測定により得られた反射率曲線を解析ソフトウェアである motofit⁵⁾を用いてモデル解析することで SLD プロファイルを得ることができる。そのプロファイル中の SLD の分布から d-PS/PBA の膜厚方向の構造解析を行った。Figure 4-1 に典型的な SLD プロファイルの一例を示した。

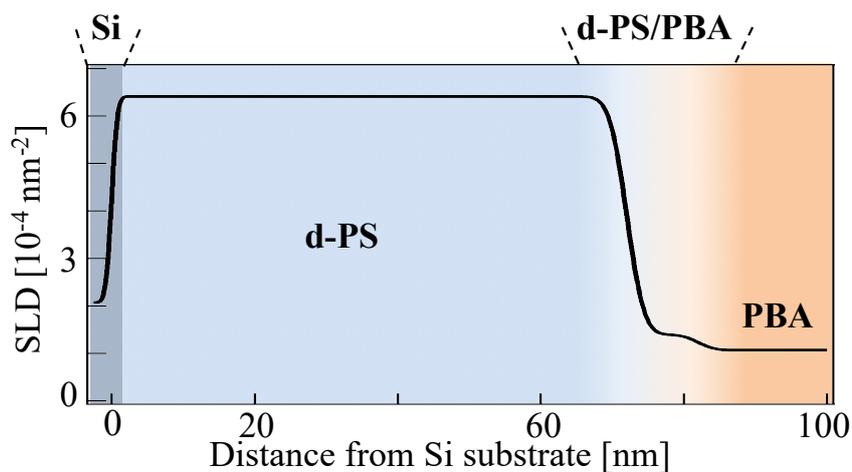


Figure 4-1. SLD プロファイルの例.

SLD は以下の式を用いて計算できる。

$$SLD = \frac{(\sum b_i)dN_A}{M} \quad (4-4)$$

ここで、 b_i は核種 i の散乱長、 d は物質の密度、 M は分子量（高分子であれば繰り返し単位当たり）、 N_A はアボガドロ数(6.02×10^{23} /mol)を示している。

Table 4-1 に各物質の SLD を示す。

Table 4-1. 各物質の散乱長密度.

Materials	$\sum b_i$ [fm]	d [g/cm ³]	M [g/mol]	SLD [10 ⁻⁴ nm ⁻²]
d-PS	106.536	1.12	112	6.41
PBA	20.738	1.087	126	1.07
Si	4.1491	2.33	28	2.07
Air	N/A	N/A	N/A	0

4-4 実験手順

4-4-1 溶液調製

(d-PS/トルエン) の溶液を濃度が 2 wt%になるように調製し、恒温槽(25 °C)内で 24 h 静置した。

4-4-2 d-PS 膜および d-PS 吸着層の作製

2-3-2、2-3-3 で記述した PS 膜および PS 吸着層の作製手順と同様の手順で行った。

4-4-3 膜厚測定

エリプソメーターを用いて試料の膜厚を測定した。

4-4-4 PBA 溶液の溶媒除去

150 °C のホットプレート上で PBA 溶液の溶媒であるトルエンを 27 日間揮発させ、その後、150 °C で 8 h 真空乾燥を行うことで、トルエンを完全に除去した。

4-4-5 d-PS 膜および d-PS 吸着層上への PBA の塗布と NR 測定用セルへのセット

大気中 40 °C の環境下において PBA を d-PS 膜および d-PS 吸着層上に塗布した。PBA は室温(25 °C)でゴム状態のため、膜上に厚さ 3 mm のシリコンゴムで囲いを作り、そこへ塗布した(Figure 4-2)。その後、ガラス製のセルで蓋をし、アルミ製の自作セルで PBA が漏れない様に固定をした(Figure 4-3)。なお、d-PS 膜に PBA を塗布した試料を d-PS 膜/PBA、d-PS 吸着層に PBA を塗布した試料を d-PS 吸着層/PBA と表記する。

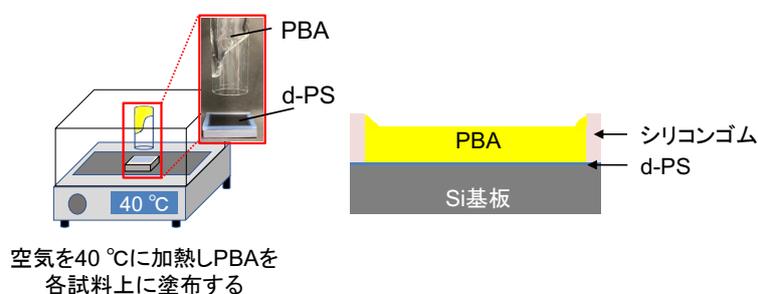


Figure 4-2. d-PS 膜および d-PS 吸着層上への PBA の塗布のイメージ図.

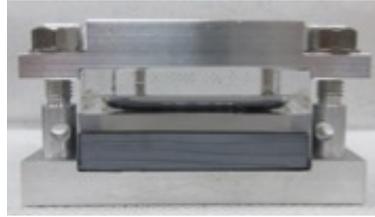


Figure 4-3. NR 測定用試料のアルミ製自作セルへのセット.

4-4-6 NR 測定

d-PS と PBA（粘着剤）の界面構造を解析するために NR 測定を利用した。測定は PBA を塗布した後、約 72 h 後に行った。PS 膜および PS 吸着層を測定する際は膜表面から中性子ビームを入射させた。一方、PBA を塗布後自作セルにセットした試料を測定する際は Si 基板から中性子ビームを入射させた(Figure 4-4)。中性子ビームの入射角 θ は、 0.3° 、 0.75° 、 1.8° で行った。

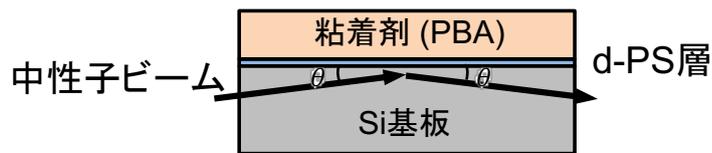


Figure 4-4. 特注セルを使用した NR 測定方法の模式図.

4-4-7 表面自由エネルギーの算出

接触角計を用いて、d-PS 膜、d-PS 吸着層、PBA の表面自由エネルギーを算出した。試薬は水とジヨードメタンを用い、測定条件は滴下量 $2.0 \mu\text{L}$ 、気温 25°C 、相対湿度 35%で行った。d-PS 膜および d-PS 吸着層と PBA の表面自由エネルギーを比較することで、d-PS と PBA の界面親和性を評価した。

4-5 結果と考察

4-5-1 エリプソメーターを用いた d-PS 膜および d-PS 吸着層の膜厚

エリプソメーターを用いて求めた d-PS 膜および d-PS 吸着層の膜厚を Table 4-2 に示した。

Table 4-2. d-PS 膜および d-PS 吸着層の膜厚.

膜厚 [nm]	
d-PS膜	d-PS吸着層
71.7	6.65

本実験で使用した d-PS の R_g は 6.01 nm であることから、2-4-1 の結果と同様に吸着層の厚みは使用した高分子の R_g に近い値になることが示唆された。

4-5-2 NR 測定

d-PS 膜の NR 測定によって得られた反射率曲線を Figure 4-5 に、SLD プロファイルを図 4-6 に示した。

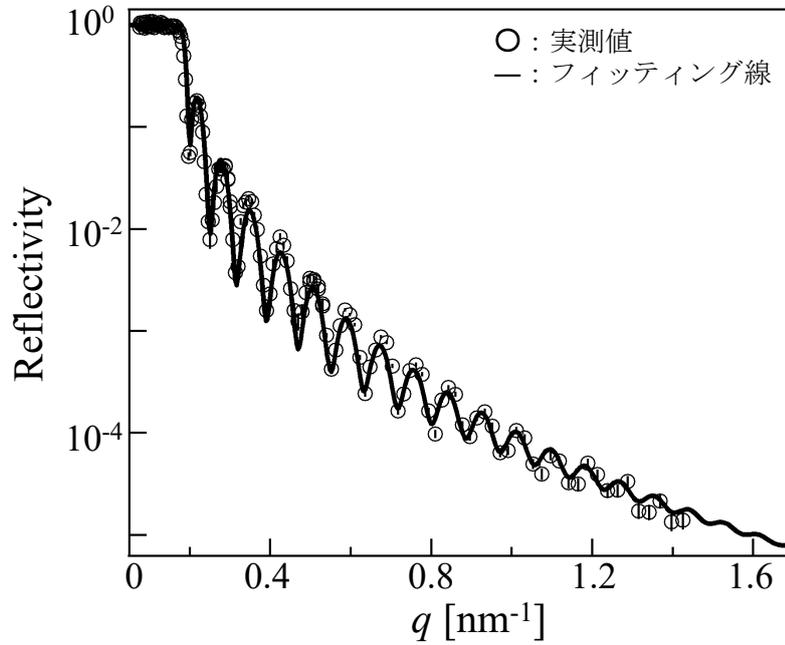


Figure 4-5. d-PS 膜の反射率曲線.

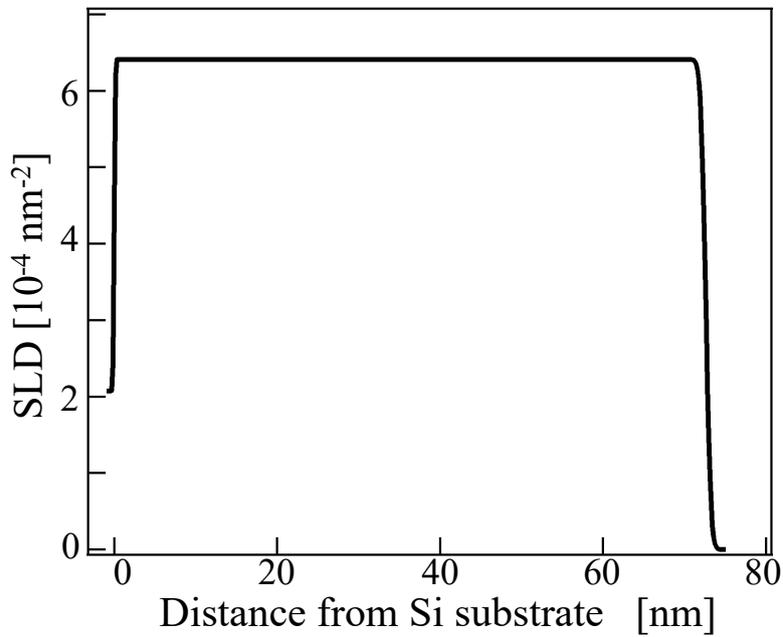


Figure 4-6. d-PS 膜の SLD プロファイル.

4-4-5 の手順で d-PS 膜に PBA を塗布した試料の NR 測定によって得られた反射率曲線を Figure 4-7 に、SLD プロファイルを図 4-8 に示した。

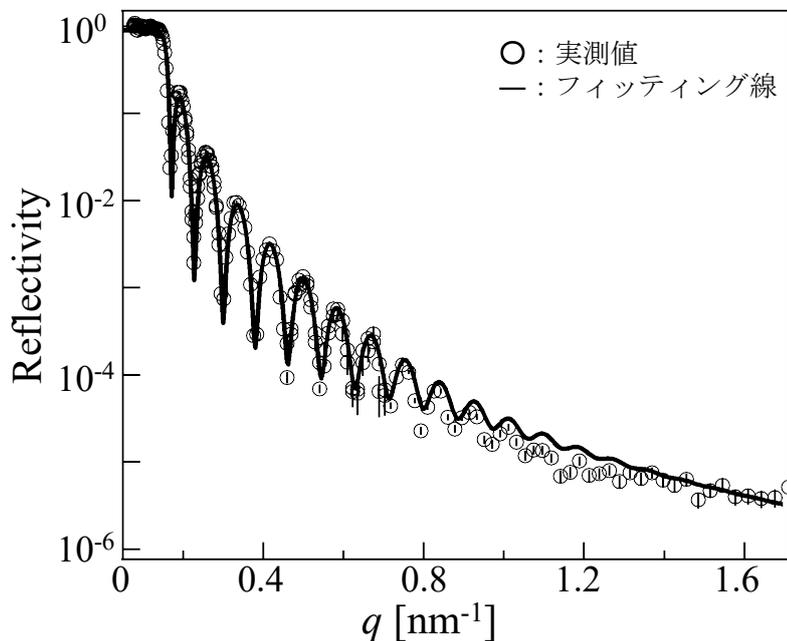


Figure 4-7. d-PS 膜/PBA の反射率曲線.

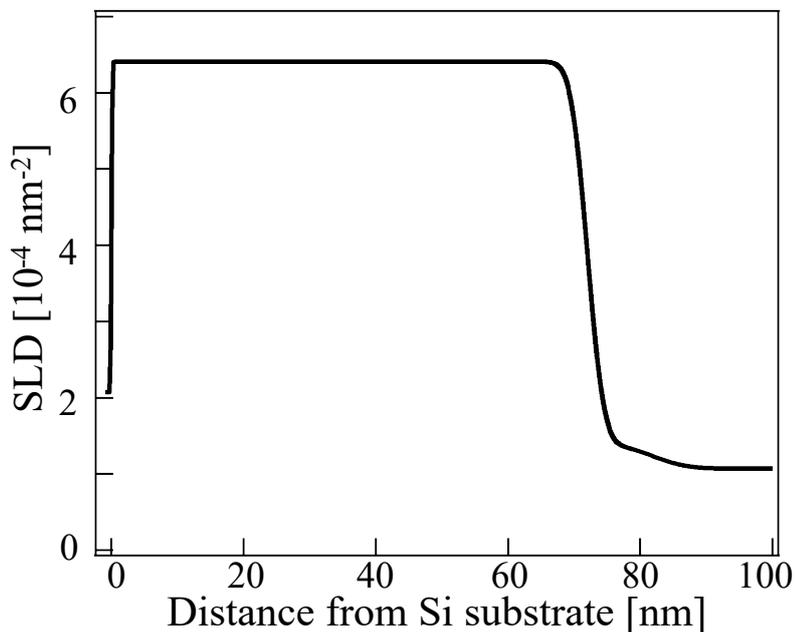


Figure 4-8. d-PS 膜/PBA の SLD プロファイル.

d-PS/PBA 界面に d-PS と PBA の混合層が存在すると仮定した結果、実測値にフィッティング線が一致する信頼性の高い SLD モデルを作成することができた。また、フィッティングの精度を示す χ^2 は、d-PS 膜 : 14.983、d-PS 膜/PBA : 16.6124 であった。 χ^2 は値が小さいほどフィッティングの精度が高いことを示している。

次に、Figure 4-5 から Figure 4-8 に示した d-PS 膜と d-PS 膜/PBA の反射率曲線および SLD プロファイルを Figure 4-9 および Figure 4-10 にそれぞれ示した。

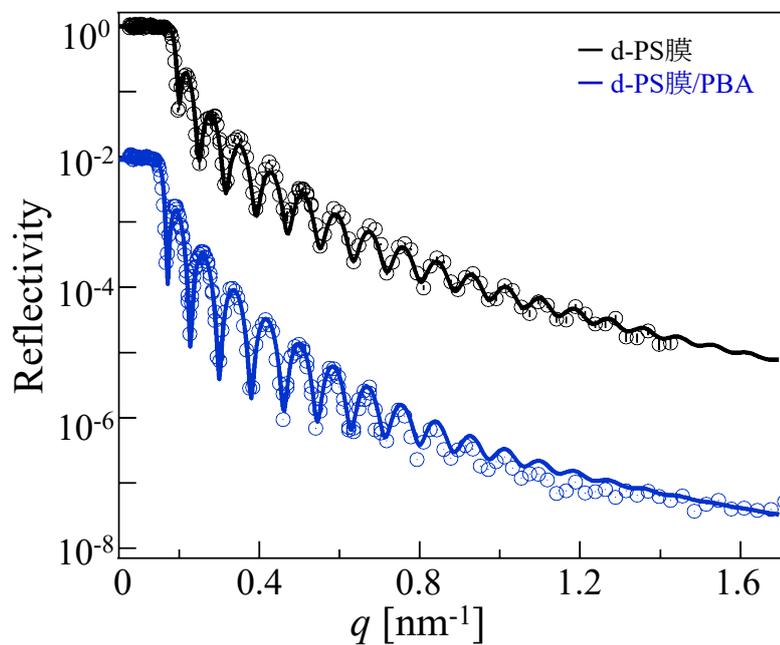


Figure 4-9. d-PS 膜および d-PS 膜/PBA の反射率曲線.

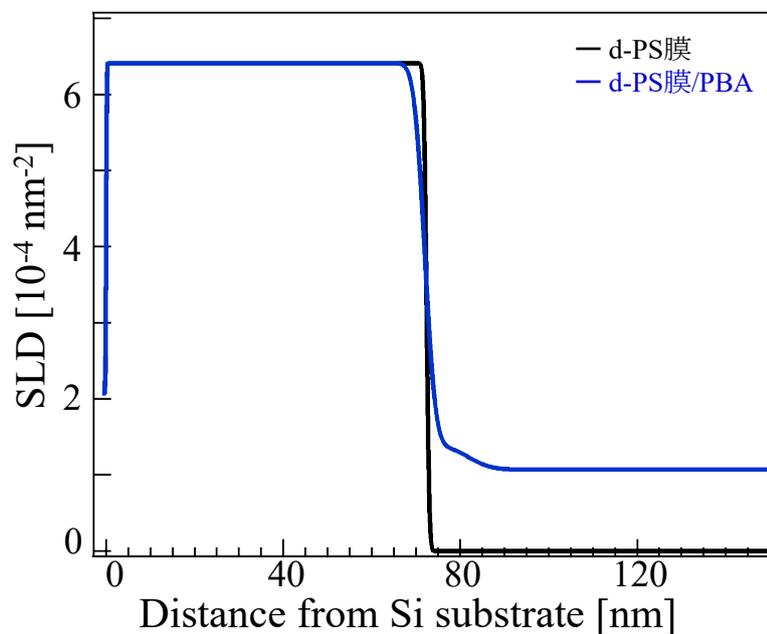


Figure 4-10. d-PS 膜および d-PS 膜/PBA の SLD プロファイル.

PS 膜および PS 膜/PBA の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメータの値を Table 4-3 および Table 4-4 に、膜厚方向の構造モデルを Figure 4-11 に示した。

Table 4-3. PS 膜の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメータ値.

bkg: 1.0×10^{-7}	thickness [nm]	SLD [10^{-4} nm^{-2}]	roughness [nm]
air		0	
d-PS	72.398	6.41	0.5
Si		2.07	0.1

Table 4-4. PS 膜/PBA の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメータ値.

bkg: 1.0×10^{-7}	thickness [nm]	SLD [10^{-4} nm^{-2}]	roughness [nm]
PBA		1.07	
d-PS/PBA	10	1.3913	4.142
d-PS	72	6.41	2
Si		2.07	0.1

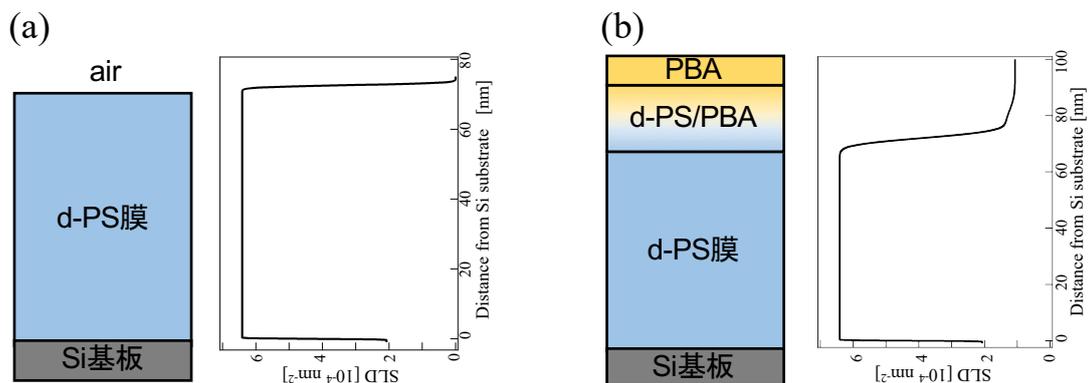


Figure 4-11. 膜厚方向の構造モデル ((a) PS 膜、(b) PS 膜/PBA).

4-4-2 の手順で作製した d-PS 吸着層の、NR 測定によって得られた反射率曲線を Figure 4-12 に、SLD プロファイルを図 4-13 にした。

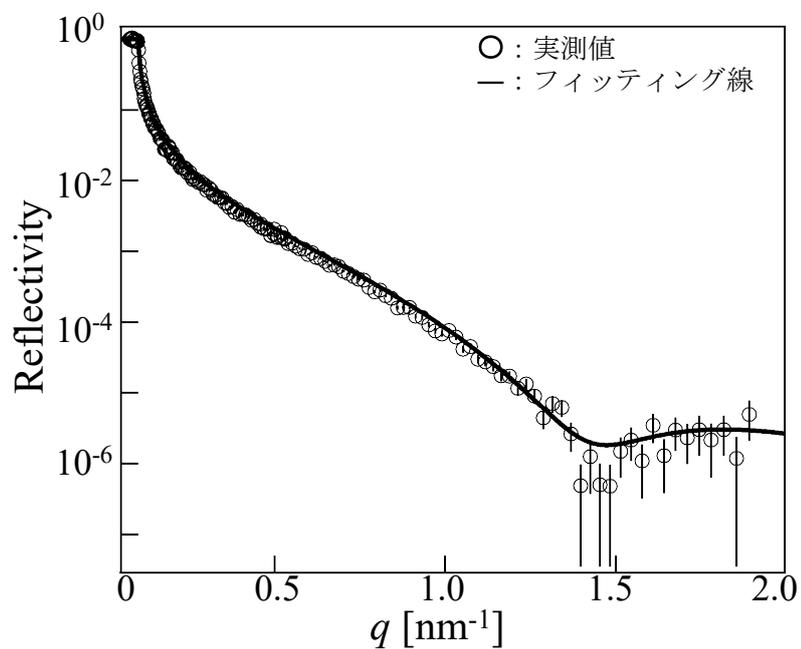


Figure 4-12. d-PS 吸着層の反射率曲線.

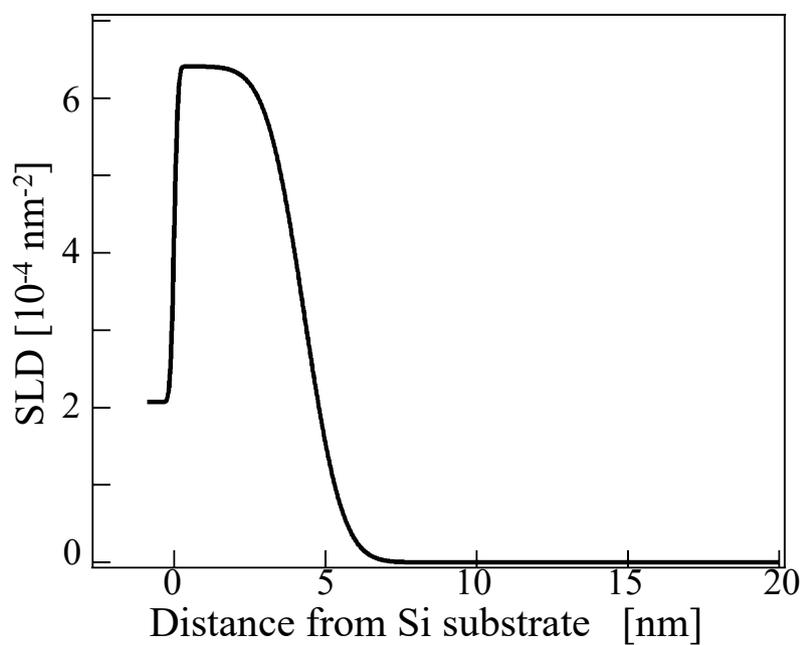


Figure 4-13. d-PS 吸着層の SLD プロファイル.

4-4-5 の手順で d-PS 吸着層に PBA を塗布した試料の NR 測定によって得られた反射率曲線を Figure 4-14 に、SLD プロファイルを Figure 4-15 に示した。

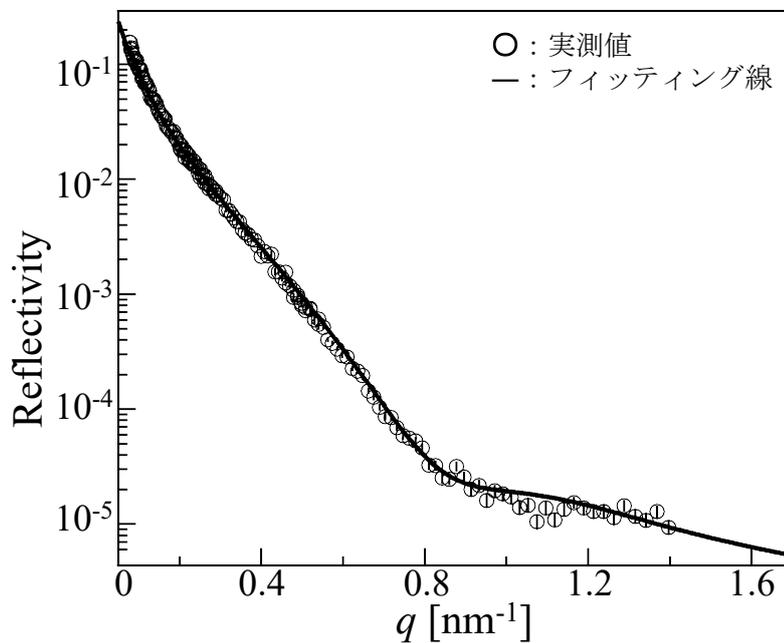


Figure 4-14. d-PS 吸着層/PBA の反射率曲線.

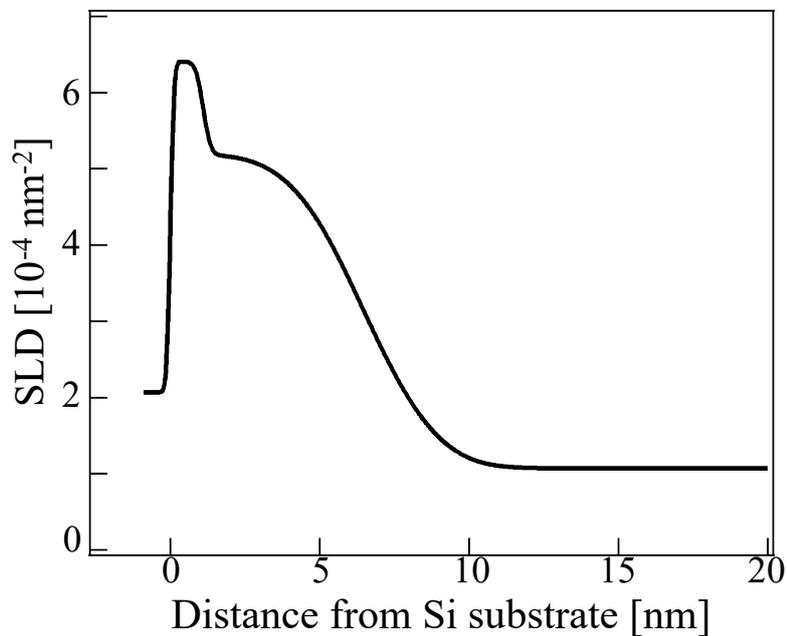


Figure 4-15. d-PS 吸着層/PBA の SLD プロファイル.

d-PS 膜/PBA の場合と同様に、d-PS/PBA 界面に d-PS と PBA の混合層があると仮定した結果、実測値にフィッティング線が一致する信頼性の高い SLD モデルを作成することができた。また、フィッティングの精度を示す、 χ^2 は d-PS 吸着層 : 16.5916、d-PS 吸着層/PBA : 3.97267 であった。 χ^2 は、値が小さいほどフィッティングの精度が高いことを示している。

次に、Figure 4-12 から Figure 4-15 に示した d-PS 吸着層と d-PS 吸着層/PBA の反射率曲線および SLD プロファイルを図 Figure 4-16 および Figure 4-17 それぞれ示した。

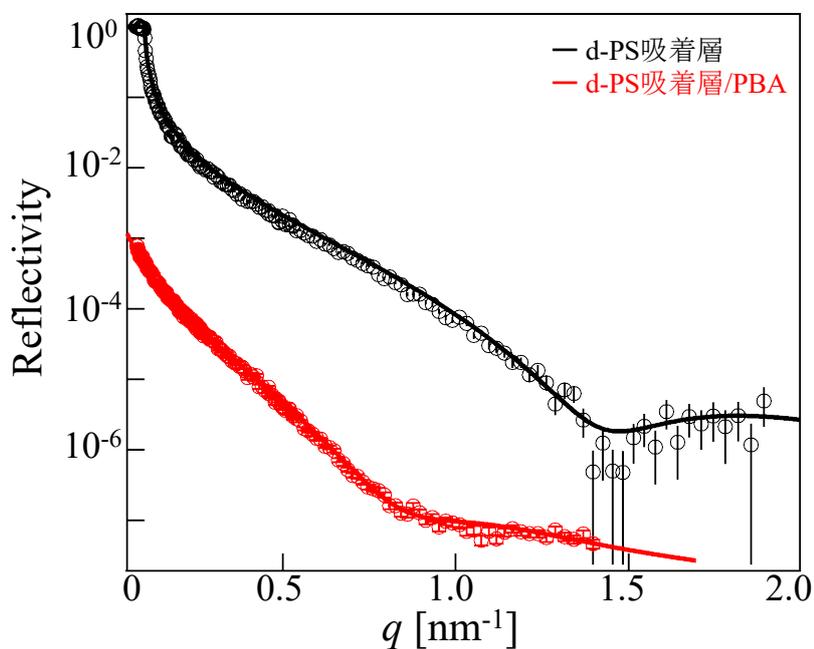


Figure 4-16. d-PS 吸着層および d-PS 吸着層/PBA の反射率曲線.

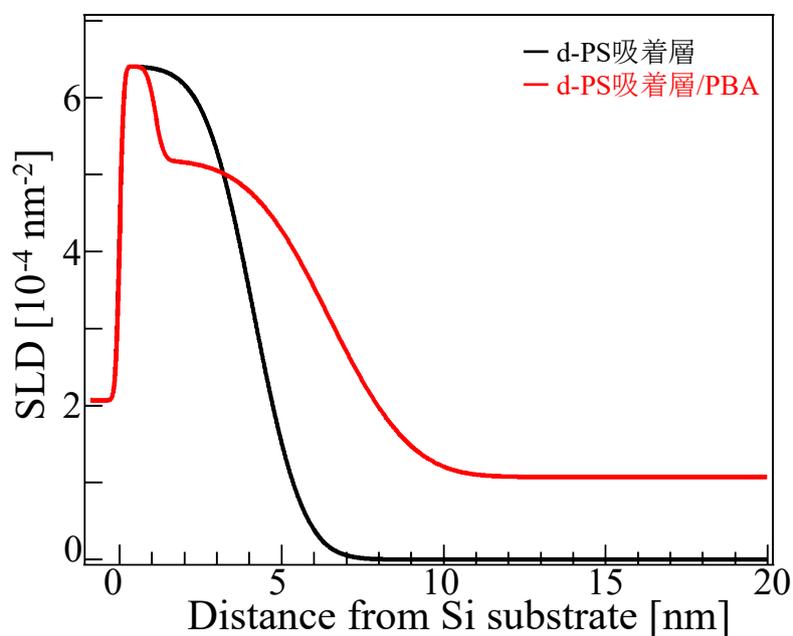


Figure 4-17. d-PS 吸着層および d-PS 吸着層/PBA の SLD プロファイル.

PS 吸着層および PS 吸着層/PBA の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメーターの値を Table 4-5 および Table 4-6 に、膜厚方向の構造モデルを Figure 4-18 に示した。

Table 4-5. PS 吸着層の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメーター値.

bkg: 2.8×10^{-7}	thickness [nm]	SLD [10^{-4} nm^{-2}]	roughness [nm]
air		0	
d-PS	4.3003	6.41	90.9948
Si		2.07	0.1

Table 4-6. PS 吸着層/PBA の反射率曲線のフィッティングに用いた各パラメーター値.

bkg: 1.0×10^{-6}	thickness [nm]	SLD [10^{-4} nm^{-2}]	roughness [nm]
PBA		1.07	
d-PS/PBA	1.0	1.08	0.5
d-PS/PBA	2.5	1.2	0.1
d-PS/PBA	5.3	5.2	1.9
d-PS	1.1	6.41	0.2
Si		2.07	0.1

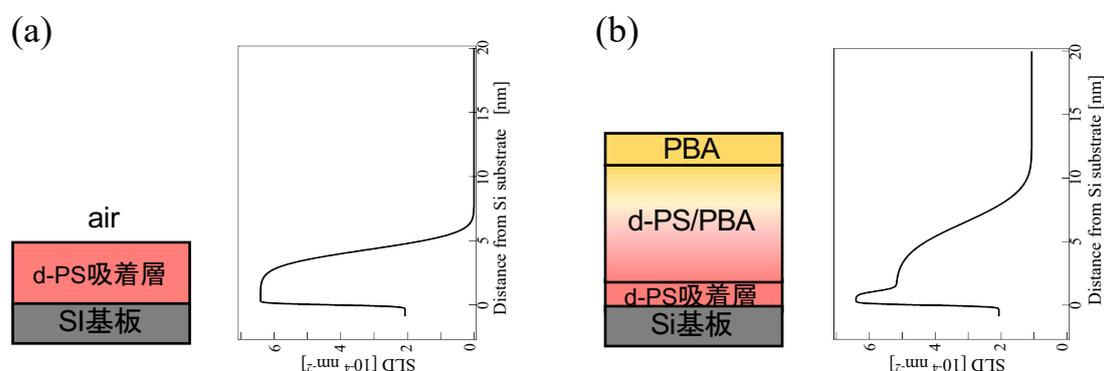


Figure 4-18. 膜厚方向の構造モデル ((a) PS 吸着層、(b) PS 吸着層/PBA).

次に、PBA を塗布したことによる d-PS 膜および d-PS 吸着層の界面の広がりを確認するために Figure 4-10 および Figure 4-17 を d-PS の占める体積分率(Φ_{d-PS})で規格化をおこなった。体積分率(Φ_{d-PS})は式 4-5 を用いて算出した。

$$\frac{SLD_{layer} - SLD_{PBA}}{SLD_{dPS} - SLD_{PBA}} = \Phi_{dPS} \quad (4-5)$$

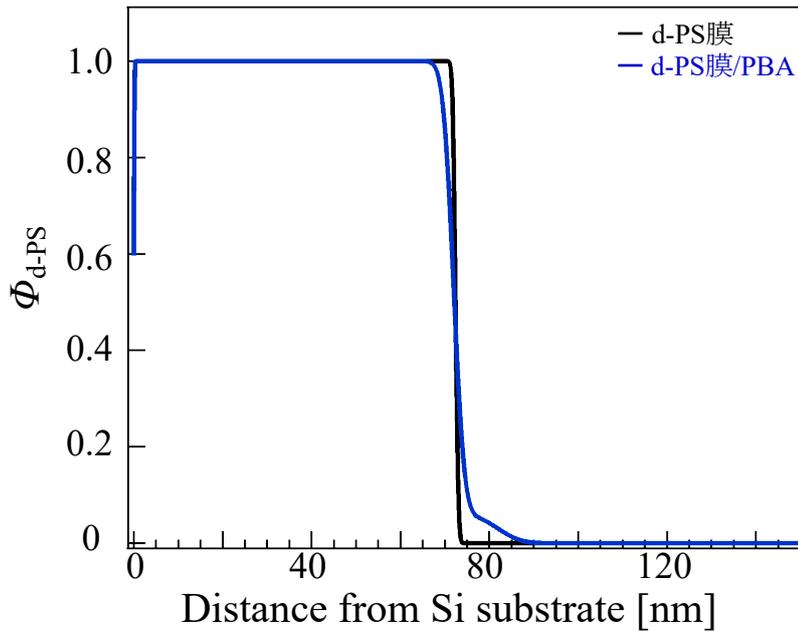


Figure 4-19. d-PS 膜および d-PS 膜/PBA の体積分率プロファイル.

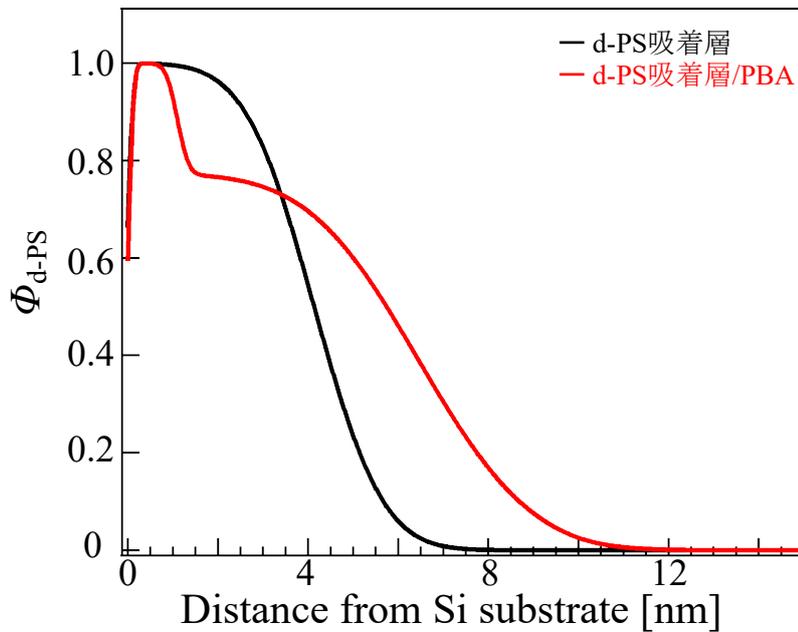


Figure 4-20. d-PS 吸着層および d-PS 吸着層/PBA の体積分率プロファイル.

Figure 4-19 および Figure 4-20 より、d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA いずれの体積分率プロファイルにおいても、d-PS と PBA と接触することで界面が広がり、非対称な d-PS/PBA 界面を形成することが確認された。PS と PBA は室温 (25 °C) で非相溶の関係である^{6,7,8)}と知られているが、本研究においては非対称な界面相を形成した。非相溶の関係であるにもかかわらず、NR 測定により界面相が確認された結果を、PS および PBA における表面自由エネルギー、ハンセン溶解度パラメーター (HSP)⁹⁾、ガラス転移温度(T_g)の観点から考察を行った。表面自由エネルギーを求めるために行った、液体プローブとして水とジヨードメタンを用いた接触角測定の結果を Figure 4-21 にまとめた。なお、接触角測定は、いずれの試料においても 5 点以上で測定を行い、平均することで結果を得た。

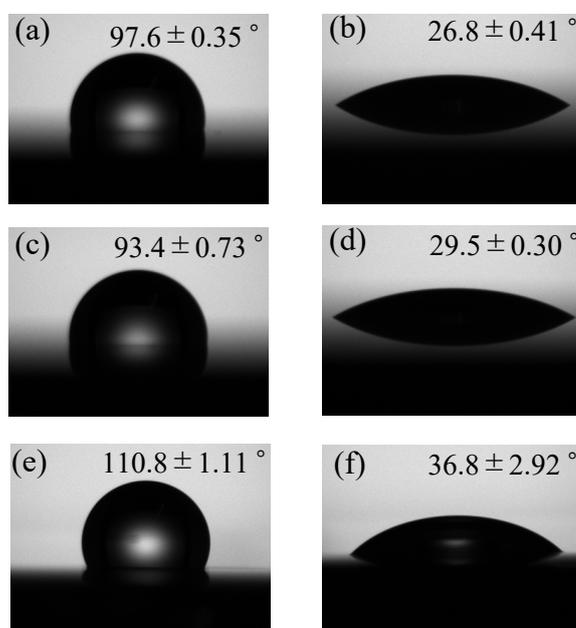


Figure 4-21. 各試料における接触角測定結果：d-PS 膜（液体プローブ(a)水、(b)ジヨードメタン）、d-PS 吸着層（液体プローブ(c)水、(d)ジヨードメタン）、PBA（液体プローブ(e)水、(f)ジヨードメタン）。

Table 4-7. 各試料における表面自由エネルギー.

試料	表面自由エネルギー [mJ/m ²]
d-PS膜	46.8
d-PS吸着層	44.9
PBA	45.8

Table 4-8. 各試料の T_g および HSP 値⁹⁾.

試料	T_g [°C]	HSP値 [(MPa) ^{1/2}]
d-PS	100	18.72
PBA	-55	18.52

Table 4-7 より、d-PS 膜および d-PS 吸着層と PBA の表面エネルギーに顕著な違いは確認されなかった。このことから、界面における親和性は高いと考えられる。さらに、Table 4-8 に示される HSP の値が近いことから試料間の親和性が高いと考えられる。また、PS は室温(25 °C)でガラス状態($T_g=100$ °C)であるが、PBA は室温でゴム状態($T_g=-55$ °C)である。異種高分子界面においてガラス/ゴム界面ではゴム状物質の低い T_g がガラス状物質の T_g を低下させるとの研究例が報告されている¹⁰⁾。よって本研究においても、界面 T_g の低下に伴う分子鎖相互拡散により界面相を形成し、その際に d-PS (ガラス状) と PBA (ゴム状) の分子運動性の違いにより非対称界面が形成されたと考えられる^{11,12)}。また、ガラス/ゴム界面における非対称界面の形成は他の研究においても確認されている¹³⁾ためこの結果の信頼性は高いと考えられる。

次に d-PS 膜/PBA と d-PS 吸着層/PBA の界面構造を比較するために、NR 測定により得られたそれぞれの SLD プロファイルを Figure 4-22 にまとめた。

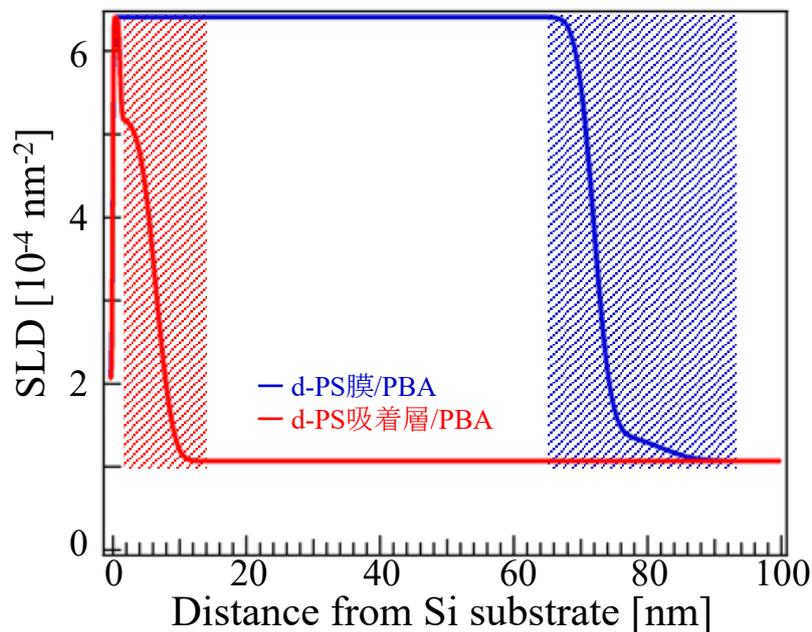


Figure 4-22. d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の SLD プロファイル。
(斜線部 : d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の界面相)

Figure 4-22 より算出した、d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の界面幅を Table 4-9 に、界面の体積分率を Table 4-10 にまとめた。界面幅は、d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の SLD プロファイルにおいて、SLD 値が 6.41 (d-PS の SLD 値) から 1.07 (PBA の SLD 値) まで変化している範囲とした。また、体積分率は、式 4-6 および式 4-7 を用いて算出した。

$$\frac{SLD_{interface} - SLD_{PBA}}{SLD_{dPS} - SLD_{PBA}} = \Phi_{dPS} \quad (4-6)$$

$$1 - \Phi_{dPS} = \Phi_{PBA} \quad (4-7)$$

Table 4-9. d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の界面幅.

	界面幅 [nm]
d-PS膜/PBA	35.72
d-PS吸着層/PBA	12.07

Table 4-10. d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA の界面体積分率.

界面の体積分率	d-PS膜/PBA	d-PS吸着層/PBA
Φ_{dPS}	27.3 %	40.5 %
Φ_{PBA}	72.7 %	59.5 %

Table 4-9 より、d-PS 吸着層/PBA の界面厚は d-PS 膜/PBA 界面厚よりも 3 分の 1 程度であると確認された。また、Table 4-10 より、界面における PS の体積分率が PS 膜の界面より大きいことから、d-PS 吸着層には PBA 分子鎖が拡散しにくいことがわかる。この結果は、d-PS 吸着層は基板界面に多点吸着しているため界面 T_g が高く^{14,15,16}、PBA 分子鎖が d-PS 膜に比べて拡散しにくいからだと考えられた。しかし、剥離試験では、界面厚が薄いとされる PS 吸着層上の剥離強度の方が大きい結果であった。これより、PS 吸着層上の剥離強度は界面厚だけでなく、PS 吸着層の分子鎖凝集状態に起因する運動性の低さも影響していると考えられる。

また、界面幅の厚みの理論値を算出した。界面厚み(L)は、Helfand-Tagami の統計力学的論¹⁷)によって、Flory-Huggins の χ パラメーター¹⁸)および、セグメント長 l と式(4-8)で示されるような関係を持つ¹⁹)。

$$L \approx \frac{2}{\sqrt{6}} l \chi^{-0.5} \quad (4-8)$$

PS/PBA の界面厚み(L)は、ポリスチレンのセグメント長($l=0.46$ nm)および PS/PBA の相互作用パラメータ ($\chi_{\text{PS-PBA}}=0.01$)¹⁸)を用いて算出した結果、3.8 nm であった。この結果は、NR 測定により得られた界面幅の厚みと異なる値であった。しかし、

この近似式は、2つの非混和性高分子間の界面で予想される、界面近傍での鎖のコンフォメーションの変化、界面での鎖端の濃縮を考慮していない²⁰⁾。本研究で得られた界面幅は、PS と PBA の分子運動性の違いに由来する非対称界面を SLD 値の変化により算出したため、Helfand-Tagami の近似式により得られた界面厚みの理論値よりも大きくなったと考えられる。

4-6 まとめ

NR 測定により、d-PS 膜および d-PS 吸着層と粘着剤主成分である PBA の界面構造を評価した。72 h の接触時間により、d-PS 膜/PBA および d-PS 吸着層/PBA いずれにおいても、被着体(d-PS)/粘着剤(PBA)の界面相の形成が確認された。これにより、基板に多点吸着している d-PS 吸着鎖においても PBA 分子鎖との絡み合いが示唆され、この結果は、第三章に記述した、PS 膜上および PS 吸着層上における剥離強度の経時変化は、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖の絡み合いが影響していると考察された結果を支持している。

d-PS 吸着層/PBA の界面厚は d-PS 膜/PBA よりも 3 分の 1 程度であるが、界面における PS の体積分率は d-PS 膜/PBA より大きいことが確認され、d-PS 吸着層は分子鎖運動性が低く PBA が拡散しにくいことが示唆された。これらの結果より、剥離強度は PS/粘着剤の界面厚だけでなく、界面における分子鎖運動性の低さも影響していると考えられる。

次章では、PSA テープ剥離面の状態を評価することでこれまでの考察をより確かなものにしていく。

4-7 参考文献

1. B. B. Sauer, D. J. Walsh, *Macromolecules*, **24**, 5948-5955 (1991)., DOI: 10.1021/ma00022a009.
2. K. Shimokita, I. Saito, K. Yamamoto, M. Takenaka, N. L. Yamada, T. Miyazaki, *Langmuir*, **34**, 2856-2864 (2018)., DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03860.
3. K. Mitamura, N. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, S. Goto, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, *The International Journal for the Science and Technology of Polymers*, **45**, 100-108 (2013)., DOI: 10.1038/pj.2012.156.
4. K. Mitamura, N. Yamada, H. Seto, N. Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, *Journal of Physics: Conference Series*, **272**, 012017-1-4 (2011)., DOI: 10.1088/1742-6596/272/1/012017.
5. N. Andrew, *Journal of Physics: Conference Series*, **251**, 012094 (2010)., DOI: 10.1088/1742-6596/251/1/012094.
6. J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 2664-2670 (2001)., DOI: 10.1002/polb.10019.
7. P. M. Rauscher, J. E. Pye, R. R. Baglay, C. B. Roth, *Macromolecules*, **46**, 9806-9817 (2013)., DOI: 10.1021/ma401498m.
8. D. Feutas Siqueira, D. W. Schubert, V. Erb, M. Stamm, J. P. Amato, *Colloid & Polymer Science*, **273**, 1041-1048 (1995)., DOI: 10.1007/BF00657671.
9. A. R. John, B. B. William, W. Arnold, *Physical Properties. In Organic Solvents*, **2**, 19-551 (1970).
10. T. Chang, H. Zhang, X. Shen, Z. Hu, *ACS Macro Letters*, **8**, 435-441 (2019)., DOI: 10.1021/acsmacrolett.9b00118.
11. M. Inutsuka, K. Tanaka, *Journal of the Particle Accelerator Society of Japan*, **13**, 202-207 (2016).
12. M. Kobayashi, *Journal of the Adhesion Society of Japan*, **52**, 249-254 (2016)., DOI: 10.11618/adhesion.52.249.
13. T. Ougizawa, *Journal of the Surface Science Society of Japan*, **38**, 55-60 (2017)., DOI: 10.11618/adhesion.53.77.
14. N. Jiang, M. Sen, M. K. Endoh, T. Koga, E. Langhammer, P. Bjoorn, M. Tsige, *Langmuir*, **34**, 4119-4209 (2018)., DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00122.

15. M. J. Burroughs, S. Napolitano, D. Cangialosi, R. D. Priestley, *Macromolecules*, **49**, 4647-4655 (2016)., DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00400.
16. K. Tanaka, Y. Tateishi, Y. Okada, T. Nagamura, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 4571–4577 (2009)., DOI: 10.1021/jp810370f.
17. E. Helfand, Y. Tagami, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **34**, 1947-1952 (1996)., DOI: 10.1002/polb.1996.930.
18. A-V. Ruzette, S. T-Giraut, L. Leibler, F. Chauvin, D. Bertin, O. Guerret, P. Gérard, *Macromolecules*, **39**, 5804-5814 (2006).
19. Y. Shigeru, E. Kamei, *The Society of Rheology, Japan*, **23**, 103-108 (1995)., DOI: 10.1678/rheology1973.23.2_103.
20. D. F. Siqueira, D. W. Schubert, V. Erb, M. Stamm, J. P. Amato, *Colloid and Polymer Science*, **273**, 1041-1048 (1995)., DOI: 10.1007/BF00657671.

第五章

原子間力顕微鏡(AFM)および接触角(CA)計を用いた

PSA テープ剥離面の評価

5-1 緒言

PSA テープ剥離強度の評価において、前章で記述した、PSA と被着体の界面構造だけでなく、剥離様式や界面密着性も大きな要素となるため、PSA テープ剥離後の被着体表面状態を評価することが重要となってくる。表面観察法として、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)や、飛行時間型二次イオン質量分析(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry; TOF-SIMS)が挙げられる。しかし、XPS は数 10~数 100 nm 以上のスケールには対応しているが、数 nm スケールを得意としない¹⁾。また、TOF-SIMS は数 nm の厚み方向の評価が可能であるが、平面方向(XY 方向)での分解能が μm オーダーとなり、平面方向の nm オーダーな情報が埋もれてしまう可能性がある。前章より、PS/PSA 界面は数 nm~数十 nm スケールでの界面相を形成していることが示唆されたため、剥離面観察において、平面方向、垂直方向のいずれも nm スケールで評価できる手法が求められた。そこで、近年表面形状を測定する装置として、標準的手法となった原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いた²⁻⁴⁾。AFM とは、カンチレバーと呼ばれる板バネに曲率半径が 10 nm 程度の小さな探針をつけたもので、探針と試料表面との間の相互作用力(引力もしくは斥力)を検出し、nm スケールでの表面構造解析を行う走査プローブ顕微鏡(SPM)の一種である^{5,6)}。AFM には様々なモードがあり、特にカンチレバーのたわみ量から相互作用力を検出するコンタクトモードと、カンチレバーを共振周波数近傍で振動させ、相互作用力によって振動振幅を検出するダイナミック・フォース・モード(DFM)に大別される。DFM はタッピングモードとして認識されている場合もあり、コンタクトモードに比べて走査時の試料へのダメージを低減できる⁷⁾。本実験では柔らかい試料である PSA を用いているため、DFM による測定を行った。更に、剥離面における糊残りの評価として、対水接触角測定を用いた例⁸⁾も

多い。そのため、本章でも、AFM と対水接触角測定を用いた被着体における剥離面の形状観察と糊残りの評価を行い、剥離強度とそれらの関係を明らかにした。

5-2 実験手順

5-2-1 PSA テープ剥離面における表面形状の観察

AFM を用いて、各試料における PSA テープ剥離面の表面形状の観察を行った。カンチレバーはシリコン製の SI-DF3 (共振周波数 26 kHz、ばね定数 1.8 N/m、先端径 10 nm) を使用した。モードはタッピングモード DFM を用いた。PS と PSA の吸着力に起因する位相差より、糊残りを評価した。

5-2-2 フォースディスタンス(FD)カーブ測定による糊残りの評価

AFM の FD カーブ測定により、試料と探針間に作用する凝着力を測定した。カンチレバーはシリコン製の SI-AF01 (共振周波数 16 kHz、ばね定数 0.27 N/m、先端径 10 nm) を使用した。FD 測定は、試料-探針間の距離を変化させた際にカンチレバーに働く斥力 (硬さ) と引力 (凝着力) を測定する方法であり、剥離前の試料と剥離後の試料の、カンチレバーに与える最大凝着力の違いから、糊残りを評価した。FD 測定は、引き離し量 300 nm、押し込み量-50 nm、測定時間 10 sec の条件で行い、20 μm ×20 μm の範囲でアトランダムに 10 点測定した。

5-2-3 対水接触角測定による糊残りの評価

接触角計を用いて、各試料における PSA の糊残りを評価した。プローブ液体として 2-1-6 で記述した超純水を用いて、測定条件は滴下量 2.0 μL 、気温 25 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 35 %で行われた。

5-2-4 膜厚測定による糊残りの評価

エリプソメーターを用いて、PSA テープ剥離後における PS 膜および PS 吸着層の膜厚を測定した。スペクトル測定条件は入射角 45.0 $^{\circ}$ 、バンド幅 1.0 nm、レスポンス 0.5 sec、開始波長 300 nm、終了波長 800 nm、データ取り込み間隔 2 nm、分解能 0.1 nm で測定を行った。

5-3 結果と考察

5-3-1 PSA テープ剥離面の糊残りの評価

5-2-1 に記述した条件で PSA テープ剥離面の AFM 観察を行った。

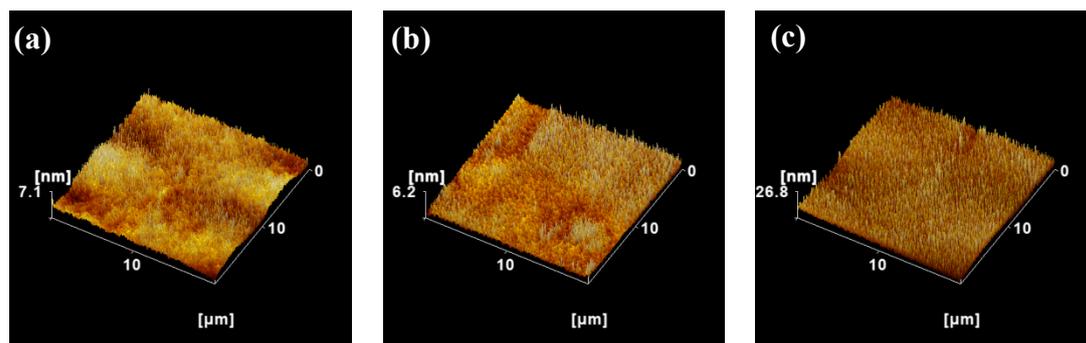


Figure 5-1. 貼付荷重 1 kg、貼付時間 24 h における各試料の PSA テープ剥離面の表面形状像（走査範囲 20 μm ×20 μm ）：(a) PS 膜、(b) PS 吸着層、(c) Si 基板.

Figure 5-1 に貼付荷重 1 kg、貼付時間 24 h における PS 膜、PS 吸着層および Si 基板の PSA テープ剥離面の表面形状像を示した。Figure 2-4 および Figure 2-5 で示したテープ貼付前の PS 膜および PS 吸着層の形状像と比較すると、表面が粗く、所々に島状の凸部が確認された。特に、Si 基板におけるテープ剥離面においては顕著に凸部が確認されたため、凸部は粘着剤の糊残りであると考えられた。

テープ剥離面に確認された凸部が糊残りであるかを DFM 測定により得られる位相像より評価した。凸部の位相像を詳細に測定するために走査範囲は 5 μm ×5 μm で行った。本研究の AFM 測定は、DFM モードで測定をしているため、探針が試料表面に接触した際のカンチレバー振動の入力信号と出力信号の位相の差より試料表面の吸着力を評価することができ、試料の吸着力が強くなると位相が遅れ、明るく表示される⁸⁾。また、形状像において、コントラストの明部は高い構造を反映している。

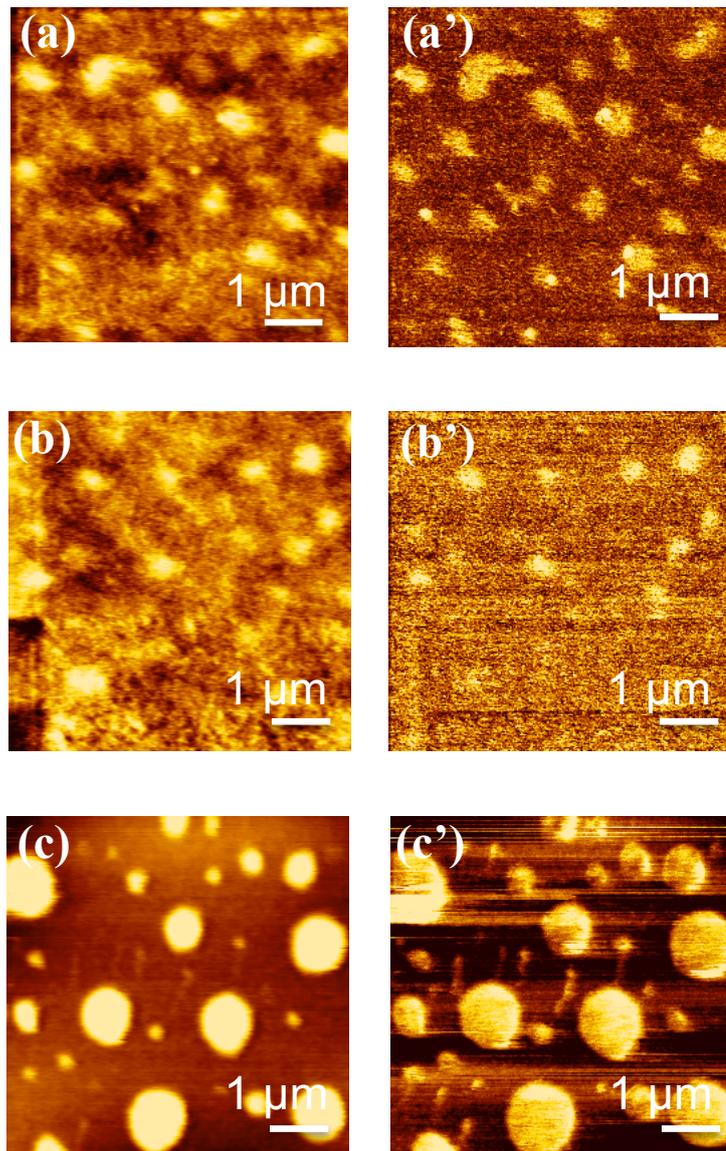


Figure 5-2. 貼付荷重 1 kg、貼付時間 24 h における各試料の PSA テープ剥離面の形状像（左側）および位相像（右側）（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：(a)(a') PS 膜、(b)(b') PS 吸着層、(c)(c') Si 基板.

Figure 5-2 より、いずれの試料においても形状像で高いところは位相でも明るく表示されている。よって、形状像における凸部（明部）は柔らかい粘着剤であることが示唆された。また、糊残りが島状であるのは粘着剤の剥離における糸曳き現象に由来するものと考え⁹⁾。

糊残りの PSA テープ貼付時間を確認するために、貼付時間におけるテープ剥離面の表面形状の違いを確認した。

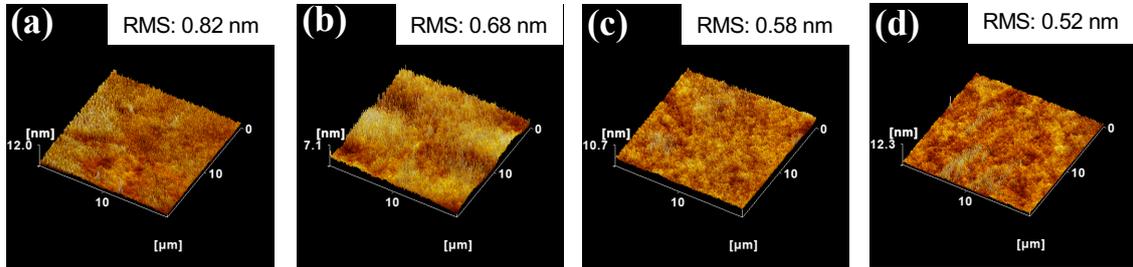


Figure 5-3. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における PS 膜の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 20 μm ×20 μm ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48h、(d) 72 h.

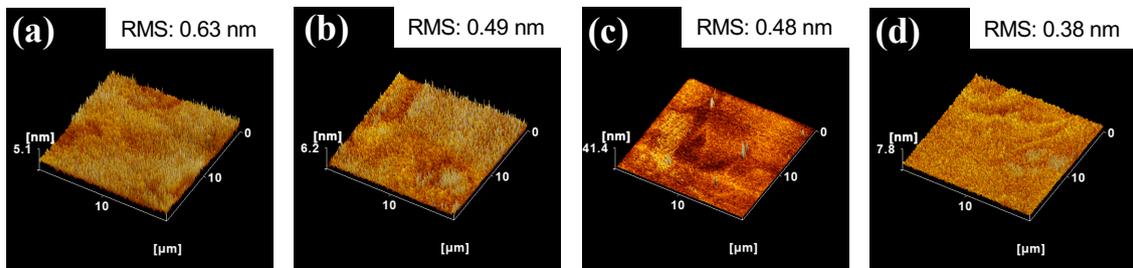


Figure 5-4. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における PS 吸着層の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 20 μm ×20 μm ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48h、(d) 72 h.

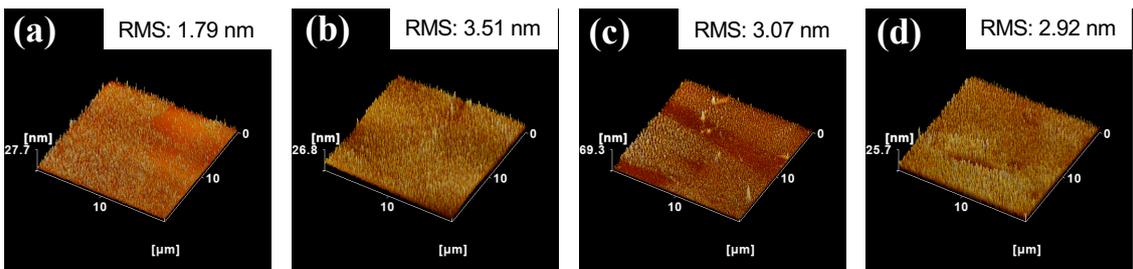


Figure 5-5. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における Si 基板の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 20 μm ×20 μm ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48h、(d) 72 h.

Figure 5-3 および Figure 5-4 より PS 膜と PS 吸着層の PSA テープ剥離面における糊残り（凸部）の範囲は貼付時間が長いほど少なく、表面粗さも貼付時間が長いほど小さくなっていることが確認された。一方で、Figure 5-5 より、Si 基板の PSA テープ剥離面における糊残りに顕著な貼付時間依存性は確認できなかった。

次に、糊残りをより詳細に評価するために走査範囲を $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ に狭めて貼付時間におけるテープ剥離面の表面形状の測定を行った。

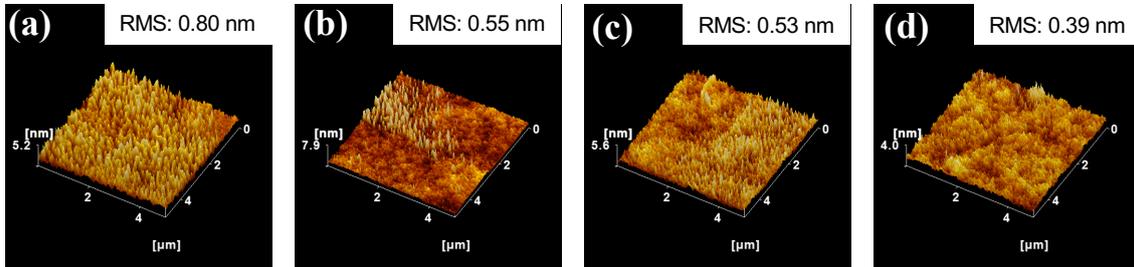


Figure 5-6. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における PS 膜の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

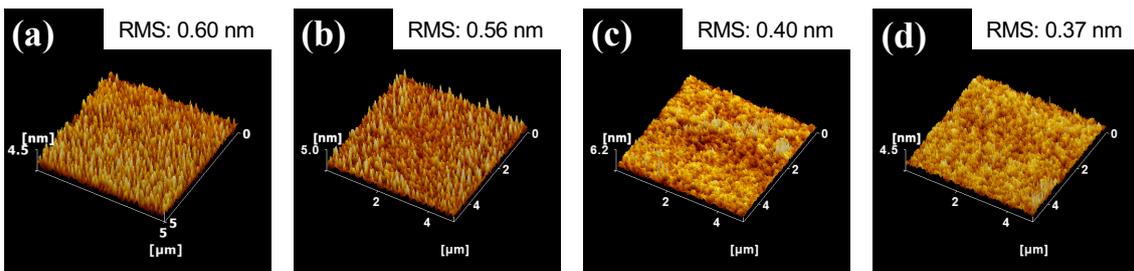


Figure 5-7. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における PS 吸着層の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

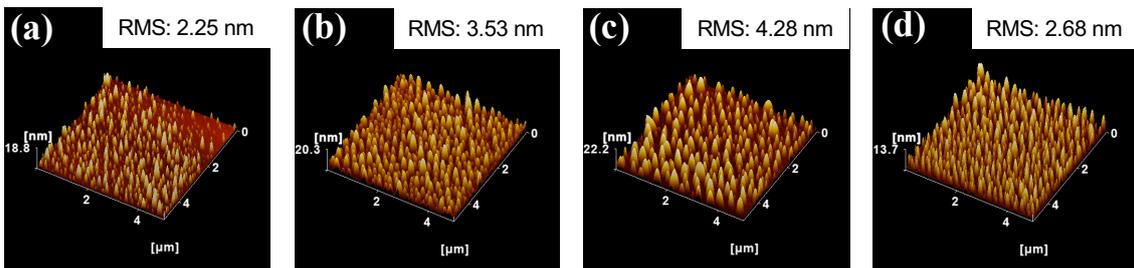


Figure 5-8. 貼付荷重 1 kg、各貼付時間における Si 基板の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

また、貼付荷重 100 g においても走査範囲を $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ で貼付時間におけるテープ剥離面の表面形状の測定を行った。

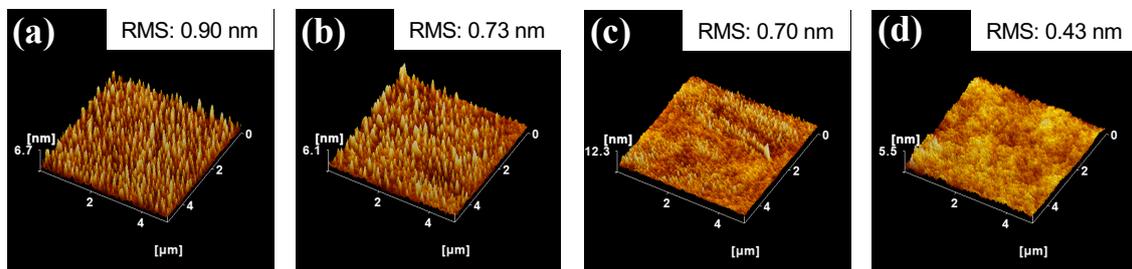


Figure 5-9. 貼付荷重 100 g、各貼付時間における PS 膜の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

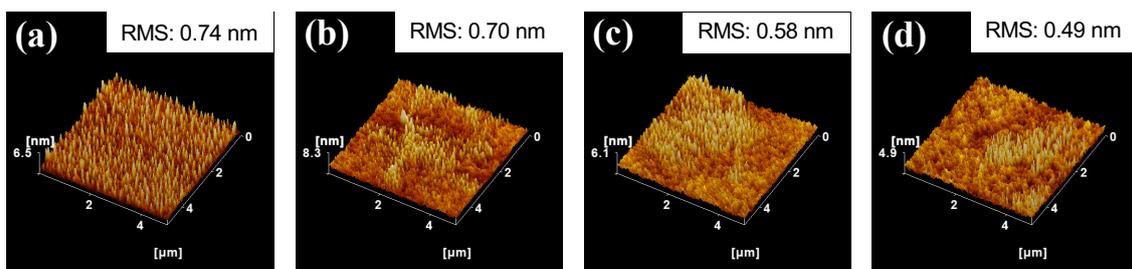


Figure 5-10. 貼付荷重 100 g、各貼付時間における PS 吸着層の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

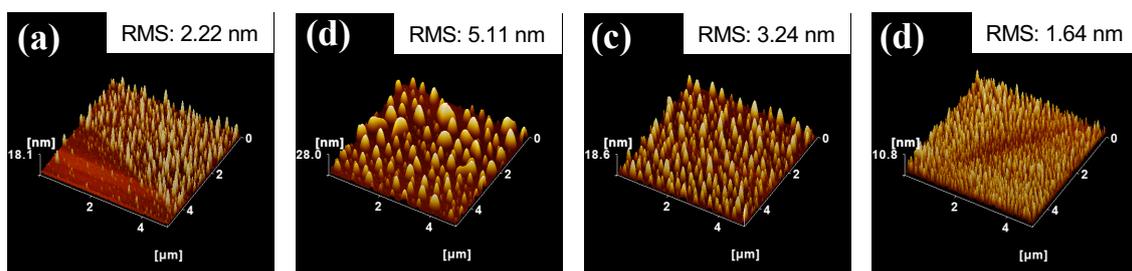


Figure 5-11. 貼付荷重 100 g、各貼付時間における Si 基板の PSA テープ剥離面の形状像および RMS 値（走査範囲 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ）：貼付時間(a) 5 min、(b) 24 h、(c) 48 h、(d) 72 h.

Figure 5-6 から Figure5-11 より、走査範囲 $5\ \mu\text{m}\times 5\ \mu\text{m}$ で観察した場合においても、走査範囲 $20\ \mu\text{m}\times 20\ \mu\text{m}$ で観察した際と同様に、PS 膜と PS 吸着層の PSA テープ剥離面における糊残り（凸部）の範囲は貼付時間が長いほど少なく、表面粗さも貼付時間が長いほど小さくなる傾向が確認された。また、剥離面観察による糊残りの貼付時間依存性は確認できなかった。

以上の結果より、テープ剥離面結果とテープ剥離強度の相関について考察をする。長い貼付時間において剥離面の凸部領域が少なくなったのは、糊残りがなくなったのではなく、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖の絡み合いによる粘着剤の凝集破壊が起きていると考える。長い PS と粘着剤の接触により、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖が絡み合い、界面密着性が増加したことで剥離時に粘着剤の凝集破壊が起き、膜全体を糊残りが覆ったと考えられる。対照に、Si 基板上においては分子鎖の絡み合いは発生しないため、糊残りのテープ貼付時間依存性が確認できなかったと考える。なお、本実験によっては PS 膜と PS 吸着層の剥離強度の差をテープ剥離面から評価することはできなかった。

次に、テープ剥離面において、凸部が観察されない領域の表面粗さを評価した。PS 膜および PS 吸着層表面における、PSA テープの剥離による表面形状の変化を Figure 5-12 および Figure 5-13 に示した。なお、テープ剥離後の試料は貼付荷重 1 kg、貼付時間 24 h の条件で剥離試験を行った。

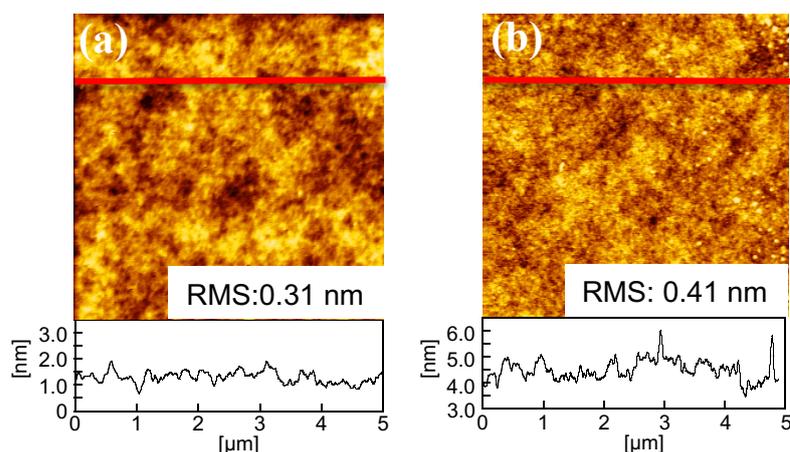


Figure 5-12. PS 膜表面におけるテープ剥離前と剥離後の表面形状像と断面プロファイル: (a) PSA テープ貼付前、(b) PSA テープ剥離後.

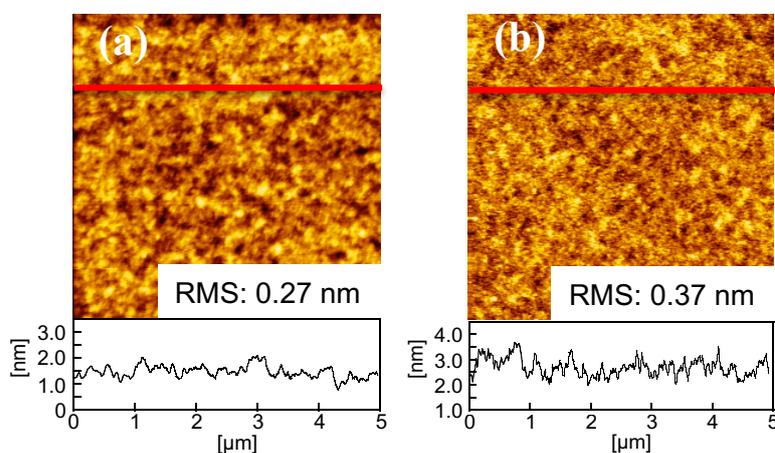


Figure 5-13. PS 吸着層表面におけるテープ剥離前と剥離後の表面形状像と断面プロファイル: (a) PSA テープ貼付前、(b) PSA テープ剥離後.

Figure 5-12 と Figure 5-13 より、PS 膜および PS 吸着層の剥離前後で表面粗さが変化し、剥離後の粗さが大きくなることが確認された。PS 吸着鎖は基板界面に多点吸着しており、表面が隆起するとは考えにくいいため、表面粗さの増大は PS を覆った糊残りを観察していると推察できる。

5-3-2 フォースディスタンス(FD)カーブ測定による糊残りの評価

PSA テープ貼付前と剥離後における、PS 膜および PS 吸着層の FD 測定結果を Figure 5-14 および Figure 5-15 に示した。なお、テープ剥離後の試料は、貼付荷重 1 kg、貼付時間 72 h の条件で剥離試験を行った。

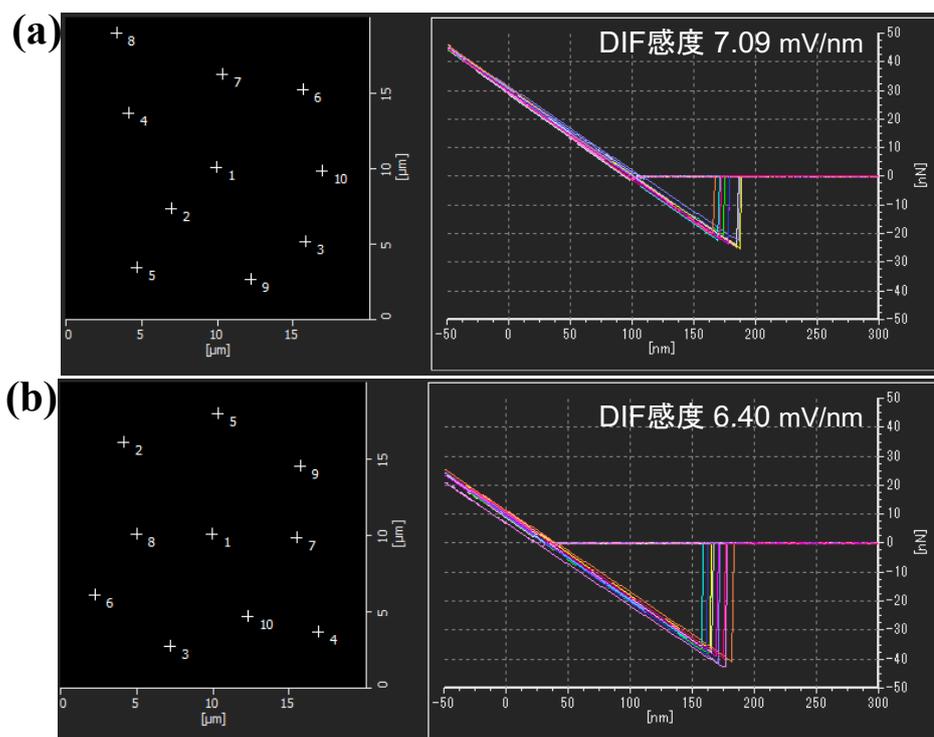


Figure 5-14. PS 膜の FD 測定結果 ((a):PSA テープ貼付前、(b):PSA テープ剥離後).

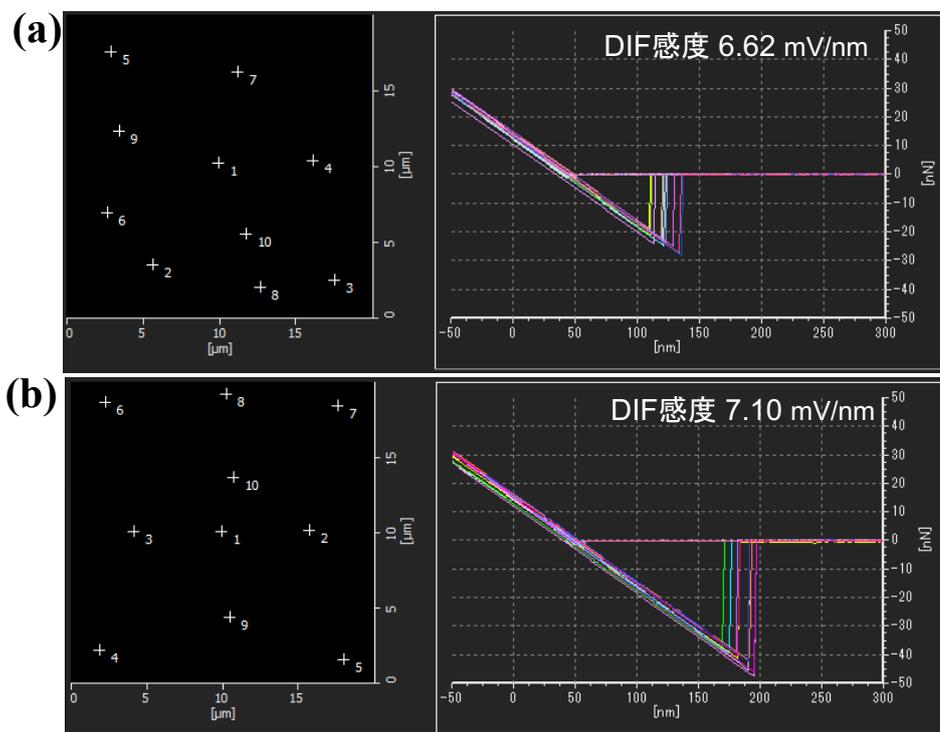


Figure 5-15. PS 吸着層の FD 測定結果 ((a):PSA テープ貼付前、(b):PSA テープ剥離後).

Figure 5-14 および Figure 5-15 より、PSA テープ貼付前に比べ、PSA テープ剥離後は、顕著に探針に働く凝着力が大きいことが確認された。また、探針に働く斥力は、各試料で顕著な違いがないことが確認された。これは、試料の膜厚が薄いため、基材である Si 基板の硬さの影響を強く受けていると考えられる。

次に、Figure 5-14 および Figure 5-15 より求めた、各試料の最大凝着力を Table 5-1 にまとめた。なお、neat は PSA テープ貼付前を示している。

Table 5-1. 各試料における最大凝着力.

	テープ貼付時間	最大凝着力 [nN]
PS膜	neat	22.6 ± 1.6
	72 h	39.0 ± 2.0
PS吸着層	neat	23.7 ± 2.1
	72 h	42.2 ± 2.9

Table 5-1 より、テープ剥離面はテープ貼付前と比較して最大凝着力が大きいことが確認された。凝着力の増加は粘着剤の糊残りを反映していると考えられるため、この結果より、テープ剥離面には全体的に糊残りがあると判断することができる。

5-3-3 対水接触角測定による糊残りの評価

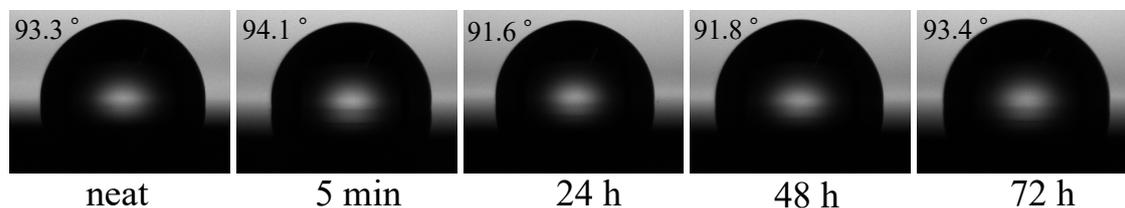


Figure 5-16. PS 膜上の PSA テープ剥離面における対水接触角 (貼付荷重 : 1 kg、貼付時間 : neat、5 min、24 h、48 h、72 h).

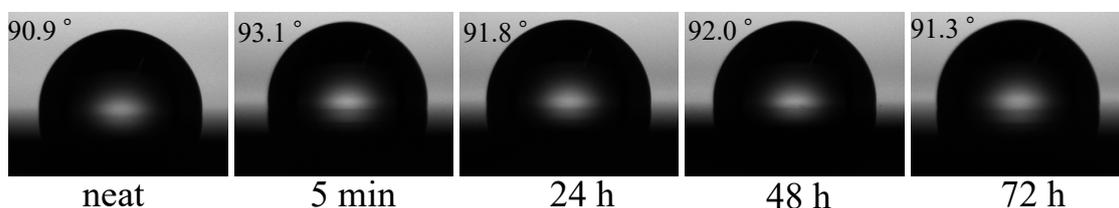


Figure 5-17. PS 吸着層上の PSA テープ剥離面における対水接触角 (貼付荷重 : 1 kg、貼付時間 : neat、5 min、24 h、48 h、72 h).

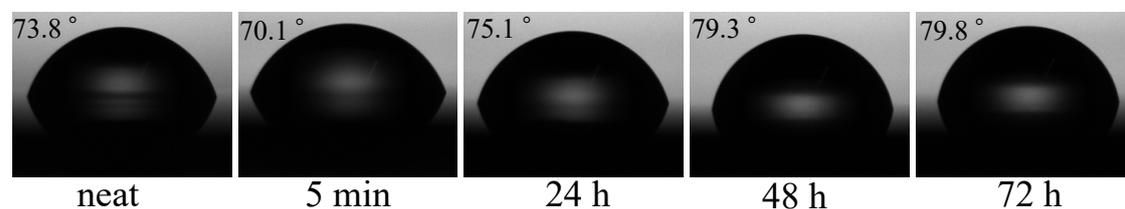


Figure 5-18. Si 基板上の PSA テープ剥離面における対水接触角 (貼付荷重 : 1 kg、貼付時間 : neat、5 min、24 h、48 h、72 h).

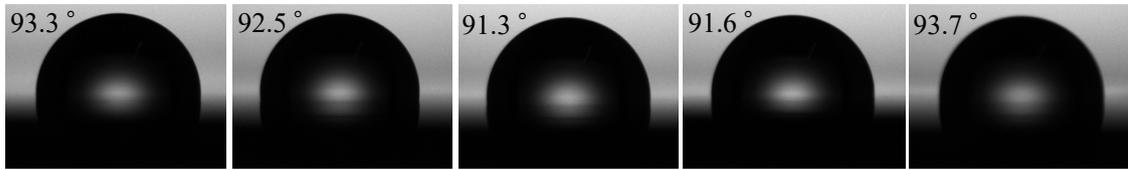


Figure 5-19. PS 膜上の PSA テープ剥離面における対水接触角（貼付荷重：100 g、貼付時間：neat、5 min、24 h、48 h、72 h）.

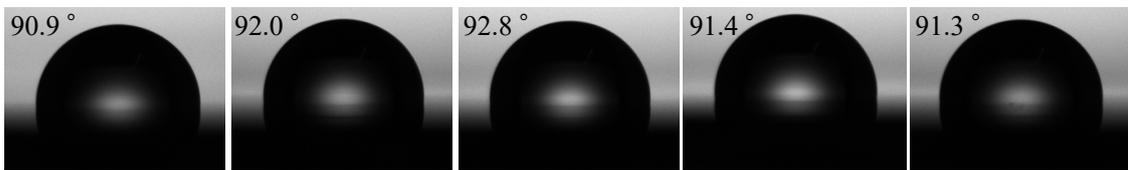


Figure 5-20. PS 吸着層上の PSA テープ剥離面における対水接触角（貼付荷重：100 g、貼付時間：neat、5 min、24 h、48 h、72 h）.

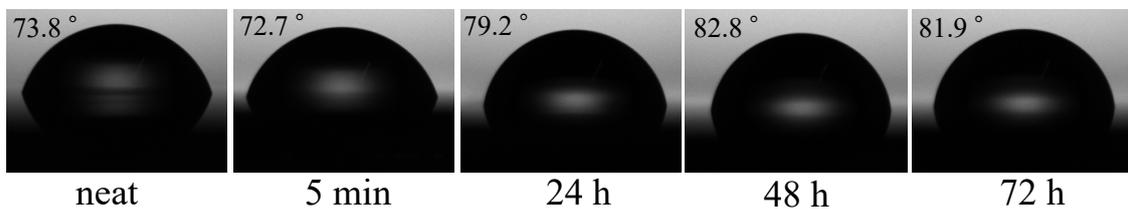


Figure 5-21. Si 基板上の PSA テープ剥離面における対水接触角（貼付荷重：100 g、貼付時間：neat、5 min、24 h、48 h、72 h）.

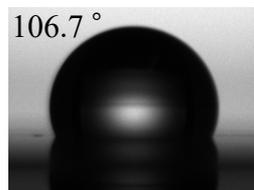


Figure 5-22. PSA テープの対水接触角.

Figure 5-16 から Figure 5-21 に、各条件における PSA テープ剥離面の対水接触角の写真をそれぞれ示した。なお、貼付時間における neat は、PSA テープ貼付前の各試料の状態を示した。また、Figure 5-22 に PSA テープの対水接触角の結果を示した。接触界面が不明瞭なのは、剥離面が基板の手前端より奥側だからである。また、Table 5-2 および Table 5-3 に、対水接触角の測定値をそれぞれ示した。

Table 5-2. 各試料上の PSA テープ剥離面における対水接触角 (貼付荷重: 1 kg).

試料	PSAテープ貼付時間				
	neat	5 min	24 h	48 h	72 h
PS膜	93.3±2.66	94.1±0.42	91.6±1.06	91.8±0.33	93.4±0.68
PS吸着層	90.9±1.88	93.1±1.20	91.8±0.74	92.0±0.97	91.3±1.37
Si基板	73.8±0.82	70.1±0.88	75.1±1.17	79.3±0.39	79.8±0.88
PSA	106.7±3.00	N/A	N/A	N/A	N/A

Table 5-3. 各試料上の PSA テープ剥離面における対水接触角 (貼付荷重: 100 g).

試料	PSAテープ貼付時間				
	neat	5 min	24 h	48 h	72 h
PS膜	93.3±2.66	92.5±2.11	91.3±0.27	91.6±1.11	93.7±0.77
PS吸着層	90.9±1.88	92.0±0.70	92.8±0.12	91.4±1.05	91.3±1.30
Si基板	73.8±0.82	72.7±0.88	79.2±1.04	82.8±0.23	81.9±0.004
PSA	106.7±3.00	N/A	N/A	N/A	N/A

次に、Table 5-2 および Table 5-3 に基づき、各試料の PSA テープ剥離面における、対水接触角の PSA テープ貼付時間依存性を貼付荷重別で、Figure 5-23 および Figure 5-24 にそれぞれ示した。

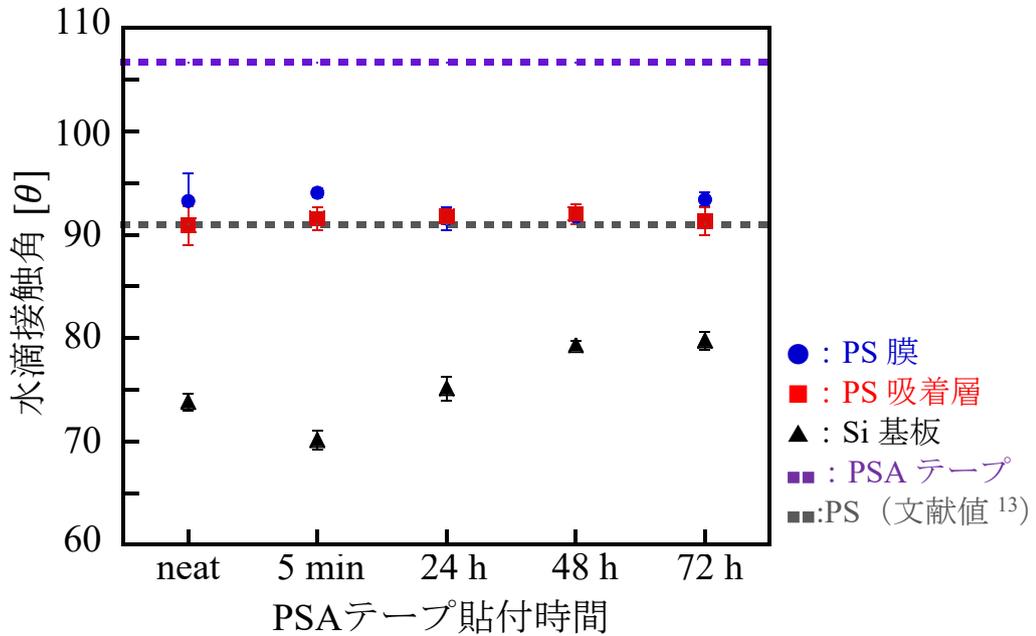


Figure 5-23. PSA テープ剥離面における対水接触角（貼付荷重 1 kg）.

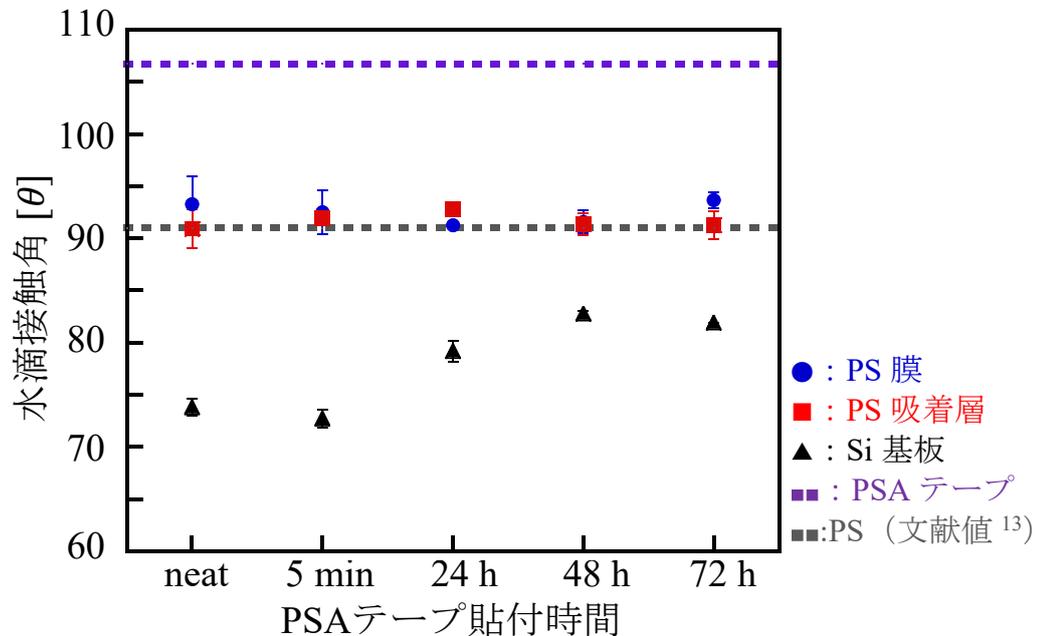


Figure 5-24. PSA テープ剥離面における対水接触角（貼付荷重 100 g）.

Figure 5-23 および Figure 5-24 より、PS 膜および PS 吸着層の PSA テープ剥離面上での対水接触角は PSA テープ貼付前の対水接触角と顕著な違いは見られなかった。AFM 観察において、テープ貼付時間が長い場合の PS 膜上および PS 吸着層上のテープ剥離面では粘着剤の凝集破壊が起きていると示唆されたため、対水接触角は、PSA テープの対水接触角と同程度になると考えられたが、実際の測定結果では、PSA テープ貼付前と剥離後で顕著な違いは確認されなかった。対水接触角においては、固体の表面張力だけでなく表面形状も結果に強く影響するため、AFM 観察と異なる結果が得られたと考える。また、実際に対水接触角や目視による糊残りの評価と、AFM 測定による糊残りの評価では矛盾した結果が得られる例も報告されている⁸⁾。Si 基板においては、貼付時間と共に対水接触角が大きくなる傾向が確認された。これは、AFM 測定で確認された、Si 基板と PSA テープの親和性の高さにより、島状の糊残りが多く存在し、高さ 10 nm 以上の凹凸構造が形成される結果を反映していると考ええる。毛管現象により微細な凹の部分に水が入りにくく、水と島状の糊残りが点接着になったことで、接触角が大きくなった (Cassie-Baxter 状態)⁹⁾と考えられる。また、貼付時間 5 分における Si 基板の剥離面における対水接触角が増加していない結果は、短い貼付時間によって濡れが貼付時間 24 h 以降に比べて進行していないからと考えられる。

5-3-4 膜厚測定による糊残りの評価

エリプソメーターを用いて、PSA テープ貼付前およびテープ剥離面の膜厚を測定し Table 5-4 に示した。なお、neat は PSA テープ貼付前を示している。

Table 5-4. PSA テープの剥離による PS 膜および PS 吸着層の膜厚変化.

貼付時間	膜厚 [nm]			
	neat	24 h	48 h	72 h
PS膜	180.7±0.52	181.5±0.83	181.5±0.18	182.0±0.27
PS吸着層	10.8±0.06	11.4±0.10	11.2±0.09	11.0±0.08

Table 5-4 より、PS 膜および PS 吸着層いずれにおいても PSA テープの剥離により、約 1 nm の膜厚の増加が確認された。膜厚の増加は PSA テープの糊残りを反映していると考えられるため、この結果からも、PS 膜上および PS 吸着層上において、PSA テープ貼付時間が長い場合に、粘着剤の凝集破壊が起きることが示唆された。

5-4 まとめ

AFM 測定と対水接触角測定により、各試料における PSA テープ剥離面の糊残りの評価を行った。

AFM 測定では、DFM モードによる剥離面の位相像を観察することで、各試料における PSA テープ剥離面の糊残りが存在すると示唆された。各試料のテープ剥離面における糊残りの貼付時間依存性において、Si 基板上では貼付時間の剥離様式に変化は見られなかったが、PS 膜および PS 吸着層上では糊残りと思われる凸部が観察されなくなる傾向が確認された。これは、糊残りがなくなったのではなく、長い貼付時間において、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖が絡み合い、界面密着性が増加したことで剥離時に粘着剤の凝集破壊が起き、膜全体を糊残りが覆ったと考えられた。PS 膜および PS 吸着層表面における、テープ剥離面の表面粗さはテープ貼付前の膜表面よりも大きくなることが確認された。PS 吸着鎖は基板界面に多点吸着しており、表面が隆起するとは考えにくいため、観察された表面粗さの増大は PS を覆った糊残りを観察していると推察され、この結果は、FD 測定により得られた結果からも支持されている。これらの AFM を用いた剥離面観察結果より、テープ貼付時間が長くなることで PS 分子鎖と粘着剤分子鎖の絡み合いがおきていることが示唆され、この結果は、剥離強度試験および NR 測定から導かれる結果ともよく一致している。

対水接触角測定では、PS 膜および PS 吸着層の PSA テープ剥離面上での対水接触角において PSA テープ貼付前の対水接触角と顕著な違いは見られなかったが、Si 基板においては、島状の糊残りによる接触角の上昇が確認された。

5-5 参考文献

1. T. Yamashita, P. Hayes, *Applied Surface Science*, **254**, 2441-2449 (2008)., DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.09.063.
2. G. Bining, C. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters*, **56**, 930 (1986)., DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.
3. K. Nakajima, K. Ryu, M. Ito, S. Fujinami, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **56**, 258-266 (2013)., DOI: 10.3131/jvsj2.56.258.
4. K. Nakajima, S. Fujinami, T. Nishi, *Japanese Society of Microscopy*, **44**, 145-148 (2009)., DOI: 10.11410/kenbikyo.44.2_145.
5. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, (1994)., DOI: 10.1017/CBO9780511524356.
6. T. Ichii, *Journal of the Surface Finishing Society of Japan*, **59**, 806-811 (2008)., DOI: 10.4139/sfj.59.806.
7. K. Kobayashi, H. Yamada, *The Biophysical Society of Japan*, **56**, 234-237 (2016)., DOI: 10.2142/biophys.56.234.
8. 生井 勝康, *接着の技術*, **40**, 22-31 (2020).
9. A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society*, **40**, 546 (1944)., DOI: 10.1039/TF9444000546.

第六章

総括

本論文では、バルクと異なる吸着層の分子鎖凝集状態に着目し、感圧接着テープを用いた 180 度剥離試験に基づき、PS 吸着層の表面におけるテープ剥離挙動の経時変化観察、および、接着界面の NR 測定や剥離面の AFM 観察に基づき、分子鎖凝集状態と剥離強度の関係を議論した。

180 度剥離試験より、テープ貼付から 24 時間以降に剥離した場合、PS 膜上と比較して、PS 吸着層上のテープ剥離強度が大きいことが確認され、高分子鎖が存在しない Si 基板上の剥離強度が増加していないことから、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖の相互拡散による絡み合いが影響していることが推察された。

さらに NR 測定より、d-PS 膜/PBA 界面および d-PS 吸着層/PBA 界面のいずれにおいても、被着体(d-PS)/粘着剤(PBA)の界面相の形成が確認された。また、d-PS 吸着層/PBA 界面厚が d-PS 膜/PBA 界面厚よりも薄かったことより、吸着層の分子鎖凝集状態に由来する分子鎖のモビリティの低さが剥離強度に影響を与えていると示唆された。

AFM によるテープ剥離面観察では、各試料上に糊残りが確認された。また、テープ剥離面における糊残りのテープ貼付時間依存性が確認され、PS 分子鎖と粘着剤分子鎖の絡み合いによる界面密着性の上昇で説明された。

以上の結果より、PS 膜と PS 吸着層の異なる分子鎖凝集状態を反映した界面相の形成状態においては、基板と吸着鎖が多点吸着していることに起因する剥離強度の違いが顕れると結論できる。しかし、粘着剤由来と考えられる初期接着における剥離強度の増減については未解明な部分があるため、今後詳細に追跡していく必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたって多大なるご助言、ご指導いただきました鳥飼直也教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究の担当であり実験を進めていくうえで多くのご指導をいただいた藤井義久 准教授、器具の注文・薬品の管理などでお世話になった藤田由紀子 様には深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、力学試験機を使用させて頂きました無機素材化学研究室の橋本忠範 准教授に心より感謝申し上げます。

また、中性子反射率測定 of データ解析において、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 量子ビーム連携研究センターの山田悟史 准教授に深く御礼申し上げます。

互いに切磋琢磨しながら研究活動を進めてきました、小川凌央さんをはじめとする有機素材化学研究室の卒業生、在学生の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、有意義な学生生活・研究生活を送るに際し、様々な面でご支援いただきました両親に心より感謝いたします。