

6.研究内容及び成果の本文

【実験】

試料として、両末端にビニル基を有する分子量~140k のポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いた。この PDMS と、架橋剤である tetrakis(dimethylsilyl)orthosilicate、触媒である Pt(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane をテトラヒドロフラン(THF)中で混合し溶解させた。調製した溶液をテフロンシャーレ上にキャストし、THF の揮発後に真空中、473 K で 1 h 熱処理し、架橋 PDMS 膜を得た。この膜をガラス基板に接触させ、一定時間静置した後、90° 剥離試験法に基づき強度を評価した。また、一定時間ガラス基板上に貼り付けた架橋 PDMS 膜を THF 中に浸漬させることで洗い流し、ガラス基板上に残った PDMS 層を吸着層とした。また、剥離後の基板表面における糊残りを残存層とした。これらの吸着層および残存層の厚さを変更解析法に基づき評価し、その粘着時間依存性を調べた。

【結果および考察】

Figure 1 は架橋 PDMS 試料のガラス基板に対する剥離強度を粘着時間の関数とした図である。接触直後から剥離強度が増加し、48 h 程度で $0.25 \text{ mN}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度に達し、ほぼ一定となった。

架橋試料と基板との界面における PDMS 鎖の凝集状態について詳細な検討を行うため、剥離後の残存成分について解析を行った。Figure 2 は、架橋 PDMS 試料をシリコン基板に一定時間粘着させ剥離した際の、シリコン基板表面における残存成分（糊残り）の厚さと、接触時間との関係である。残存成分の厚さは接触直後の 4 nm 程度から、11 nm 程度まで増加した。このデータについても、やはり 48 h 程度で残存成分の厚さはほぼ一定値となっており、時間依存性が剥離強度とよく一致することが明らかである。尚、剥離面には Figure 2 に示す通り数 nm 程度の残存成分が残るものの、肉眼や光学顕微鏡による観察では付着物等は見られなかった。これらの結果は、一般に界面剥離とみなされるような破壊モードであっても、ナノスケールで見ると凝集破壊が起こることを示している。また、残存層が吸着層に対応していると考え、粘着体を被着体から剥がす際には、最界面において吸着した高分子鎖層と、吸着した高分子鎖と絡み合っているバルク側の高分子鎖との界面で剥離が起こっていると推測できる。

Figure 3 は、架橋 PDMS 試料を一定時間ガラス基板に室温で粘着させた後、THF 中に浸漬・剥離させた際に、ガラス基板上に残存した吸着層の厚みを粘着時間の関数とした図である。吸着層の厚さは、吸着直後の 0.8 nm 程度から、やはり 48 h 程度で 4 nm 程度に達し、ほぼ一定値をとるようになった。吸着層形成の時間依

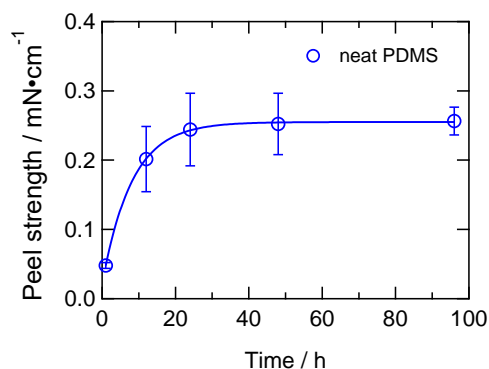


Figure 1. Adhesion time dependence of peeling strength for a cross-linked neat PDMS film attached onto a glass substrate. Solid lines are guide for the eye.

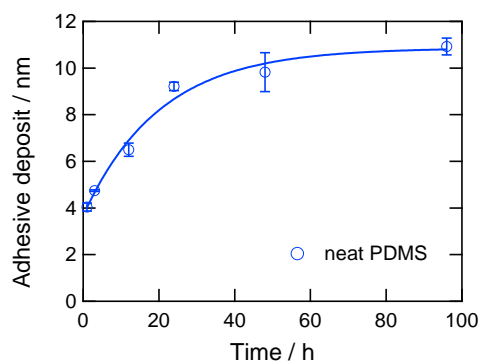


Figure 2. Adhesion time dependence of the thickness of adhesion deposit layer for a cross-linked PDMS film on silicon substrate left after the peeling. Solid lines are guide for the eye.

存性は Figure 2 に示した剥離残存成分量の時間依存性と非常によく似ており、両者が本質的に同一のであることを示唆している。ただし、これらの絶対値に関しては、剥離後の残存層のほうが吸着層よりも有意に大きい。ガラス基板と粘着させた PDMS との最界面において、強く結合した PDMS 鎖と、緩く結合した PDMS 鎖、およびそれらと絡み合った PDMS 鎖など、複数の状態の吸着成分が存在すると考えられる。粘着させた架橋 PDMS 試料を THF で洗浄・剥離させた場合、界面との相互作用が弱いか絡み合っているだけの鎖は洗い流されると考えれば、この差異について説明できる。

Figure 4 は、Figure 1 に示した各粘着時間で測定した剥離強度について、Figure 2 に示した剥離後の残存層の厚さに対してプロットした図である。データ点は概ね直線でフィッティングすることが可能であり、両者の間に強い相関があることを示している。これは、ガラス基板界面に形成されたナノスケールの吸着層が、マクロスコピックな剥離強度に影響するという予想と整合する。また、フィッティング直線は原点を通らない点を踏まえると、ガラス界面から 1 nm 程度の最界面層は剥離強度に寄与しないことが予想される。この結果は、最界面層がいわゆる Dead layer であり、熱運動性が非常に強く抑制されているため材料物性にもあまり影響しないものと考えられる。

Figure 5 は、ガラス基板上に架橋 PDMS 試料を粘着させてから 1 h 後に剥離させ、残存層が残った剥離面に別の架橋 PDMS 試料を貼り付けた際の、剥離強度の粘着時間依存性である。剥離強度の時間依存性は、Figure 2 に示した剥離強度、Figure 3 および Figure 4 にそれぞれ示した剥離残存層および吸着層の時間依存性とよく一致する。しかしながら、貼り付けてから 96 h 経っても、剥離強度は最初に剥離した際の剥離強度を超えない。これは、最初に架橋 PDMS 試料を張り付けた際には吸着層となる最表面の PDMS 鎖とバルク側の PDMS 鎖が絡み合っているのに対して、再度貼り付けた際には、吸着層との絡み合いがない状態から架橋 PDMS 鎖が吸着層上へ粘着するためであると考えると理解できる。

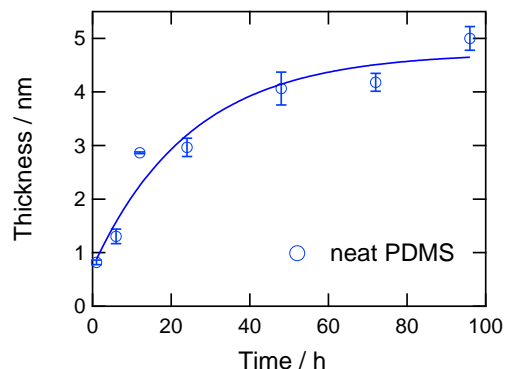


Figure 3 Adhesion time dependence of the thickness of adsorbed layer for a cross-linked PDMS film on silicon substrate left after the immersing in excess amount of THF. Solid lines are guide for the eye.

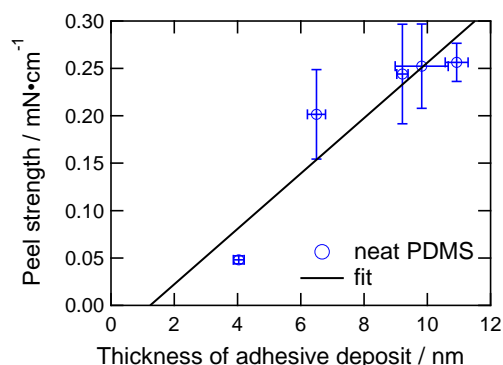


Figure 4 Peel strength data for each adhesion time shown in figure 1 plotted against the thickness of the adhesive deposit shown in figure 2. Solid line is a fitting with a linear function.

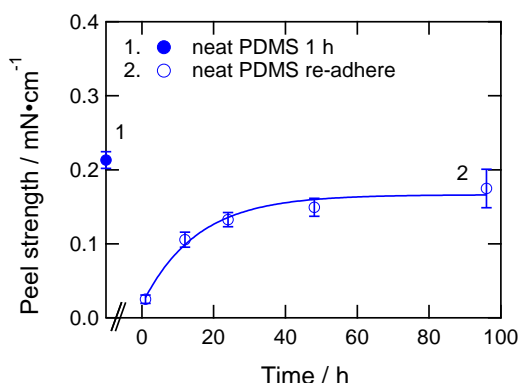


Figure 5. Adhesion time dependence of peeling strength for a cross-linked neat PDMS film attached onto an adhesive deposit layer for PDMS peeled after the adhesion time of 1 h on glass substrate. Solid lines are guide for the eye.