

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5613882号
(P5613882)

(45) 発行日 平成26年10月29日(2014.10.29)

(24) 登録日 平成26年9月19日(2014.9.19)

| | |
|-----------------------------|--------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C09J 5/04 (2006.01) | C09J 5/04 |
| B32B 27/00 (2006.01) | B32B 27/00 C |
| B32B 38/00 (2006.01) | B32B 31/12 |

請求項の数 10 (全 19 頁)

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) 出願番号 特願2011-545211 (P2011-545211)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成22年12月7日(2010.12.7)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/071891</p> <p>(87) 国際公開番号 W02011/071036</p> <p>(87) 国際公開日 平成23年6月16日(2011.6.16)</p> <p>審査請求日 平成23年12月8日(2011.12.8)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2009-278810 (P2009-278810)</p> <p>(32) 優先日 平成21年12月8日(2009.12.8)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2010-194275 (P2010-194275)</p> <p>(32) 優先日 平成22年8月31日(2010.8.31)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国(JP)</p> | <p>(73) 特許権者 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号</p> <p>(74) 代理人 100097180 弁理士 前田 均</p> <p>(74) 代理人 100110917 弁理士 鈴木 亨</p> <p>(72) 発明者 高原 淳 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内</p> <p>(72) 発明者 小林 元康 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内</p> <p>審査官 牟田 博一</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 部材の接着方法、およびポリマー複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを対面させて水を介在させて接着し、その後、加熱、もしくは塩溶液により剥離する部材を一時的に接着する接着方法であって、

前記ポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖の末端は、前記第一部材および前記第二部材に固定化された表面開始剤を介して前記第一部材および前記第二部材にそれぞれ共有結合で固定されている接着方法。

【請求項2】

表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを対面させて水を介在させて接着し、その後、脱水、加熱、もしくは塩溶液により剥離した後、さらに該グラフト鎖同士を対面させて水を介在させて接着する接着方法であって、

前記ポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖の末端は、前記第一部材および前記第二部材に固定化された表面開始剤を介して前記第一部材および前記第二部材にそれぞれ共有結合で固定されている接着方法。

【請求項3】

前記ポリカチオン含有グラフト鎖は、ピリジニウム基もしくはアンモニウム基を有するグラフト鎖から選択され、前記ポリアニオン含有グラフト鎖は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、もしくはリン酸基を有するグラフト鎖であり、膜厚が10 nm以上、重量平均分子量が50,000以上のグラフト鎖から選択される請求項1または2に記載の接着方法。

【請求項4】

前記第一部材および前記第二部材は、シリコン、高分子、セルロース、金属もしくは無機材料により形成される請求項1～3のいずれかに記載の接着方法。

【請求項5】

前記ポリカチオングラフト鎖は、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリビニルピリジン、ポリ(N-メチル-2-ビニルピリジン)、ポリ(N-メチル-4-ビニルピリジン)、ポリリジン、ポルスチレンメチレンジエチルメチルアミン、ポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル)、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムアイオダイド)もしくはポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムクロリド)(PMTAC)から選択される少なくとも一つであり、

前記ポリアニオングラフト鎖は、ポルスチレンスルホン酸、ポリビニル硫酸、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸、ポリ(3-メタクリロイルプロピルリン酸)、ポリ(メタクリル酸オリゴエチレングリコールリン酸)、ヒアルロン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)、ポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)(PSPM)、もしくはポリメタクリル酸ナトリウム塩(PMANa)、ポリメタクリル酸3-スルホプロピルカリウム塩(PSPMK)から選択される少なくとも一つであり、

前記表面開始剤は、BHE(2-bromo-2-methylpropionyloxyhexyltriethoxysilane)、2-bromo-2-methylpropionyloxyhexyltrimethoxysilane(BHM)、2-bromo-2-methyl-propionyloxyundecylphosphonic acid(BUP)、1-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidine-1'-oxy)-2-phenyl-ethylphosphonic acidから選択される少なくとも一つである請求項1または2に記載の接着方法。

【請求項6】

表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを対面させて接着した複合体であって、

前記ポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖の末端は、前記第一部材および前記第二部材に固定化された表面開始剤を介して前記第一部材および前記第二部材にそれぞれ共有結合を介して固定されたり、接着と剥離の繰り返しに用いる複合体。

【請求項7】

前記第一部材および前記第二部材の間に水を介在させて接着することを特徴とする請求項6に記載の複合体。

【請求項8】

前記ポリカチオン含有グラフト鎖は、ピリジニウム基もしくはアンモニウム基を有するグラフト鎖から選択され、前記ポリアニオン含有グラフト鎖は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、もしくはリン酸基を有するグラフト鎖であり、膜厚が10 nm以上、重量平均分子量が50,000以上のグラフト鎖から選択される請求項6または7に記載の複合体。

【請求項9】

前記第一部材および前記第二部材は、シリコン、高分子、セルロース、金属もしくは無機

材料により形成される請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の複合体。

【請求項 10】

前記ポリカチオングラフト鎖は、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリビニルピリジン、ポリ(N-メチル-2-ビニルピリジン)、ポリ(N-メチル-4-ビニルピリジン)、ポリリジン、ポルスチレンメチレンジエチルメチルアミン、ポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル)、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムアイオダイド)もしくはポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムクロリド)(PMTAC)から選択される少なくとも一つであり、

前記ポリアニオングラフト鎖は、ポルスチレンスルホン酸、ポリビニル硫酸、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸、ポリ(3-メタクリロイルプロピルリン酸)、ポリ(メタクリル酸オリゴエチレングリコールリン酸)、ヒアルロン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)、ポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)(PSPM)、もしくはポリメタクリル酸ナトリウム塩(PMANa)、ポリメタクリル酸3-スルホプロピルカリウム塩(PSPMK)から選択される少なくとも一つであり、

前記表面開始剤は、BHE(2-bromo-2-methylpropionyloxyhexyltriethoxysilane)、2-bromo-2-methylpropionyloxyhexyltrimethoxysilane(BHM)、2-bromo-2-methyl-propionyloxyundecylphosphonic acid(BUP)、1-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidine-1'-oxy)-2-phenyl-ethylphosphonic acidから選択される少なくとも一つである請求項 6 に記載の複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、部材の接着方法に関し、より詳しくは、2つの部材のそれぞれの表面にポリマー鎖をグラフトした部材を接着する方法と、この方法により得られたポリマー複合体に関する。特に、本発明は、表面にポリカチオン含有グラフト鎖が形成された部材と、表面にポリアニオン含有グラフト鎖が形成された部材とを接着する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロニクスや住宅建材の分野において「接着」に関する要求性能や利用環境が高度化している。例えば、MEMS(MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEM)に見られるようにデバイスの高機能化、多機能化、集積化のため各部材の微細化、薄層化が求められている。このため高度に制御された超薄膜接着技術の開発が急務である。

【0003】

薄型接着層としてはラングミュアプロジェクト法で作製したアクリルアミド製高分子ナノシートを接着層とし、無電解メッキにより銅配線を作製できることが知られている(非特許文献1)。しかし、ナノメートルレベルの厚さの接着層についてはほとんど知られていない。また一般に、高分子界面の接着、剥離、ぬれ、吸着脱着のメカニズム、動的界面エネルギーなどの非平衡な現象に関しては、用途や仕様に応じた材料開発のため非常に重要であるにもかかわらず不明な点が多く、その解明が急がれている。

【0004】

1991年、高分子電解質の水溶液を用いて薄膜をつくる「交互吸着法」が開発された(特許文献1)(非特許文献2)(非特許文献3)。この報告以降、高分子電解質にとどまらず、中性高分子、ナノ粒子、コロイド、タンパク質、粘土化合物などにも展開可能であることが示された。「交互吸着法」についてはナノメートルレベルで膜厚を制御できること、構成する物質の自由度、利用できる結合の自由度などが特徴である。また、生体材

料表面への細胞やタンパク質の吸着性を制御するための表面設計技術として用いられている（非特許文献4）。

【0005】

高分子電解質であるポリカチオンとポリアニオンを混合すると強い静電相互作用により両者が吸着しポリイオンコンプレックスを形成する。従って、ポリカチオンを塗布した基材表面とポリアニオンを塗布した基材表面を接触させると両者は容易に接着する（非特許文献5）（非特許文献6）（非特許文献7）（非特許文献8）。しかし、基材の種類によっては水や湿気の影響で塗布膜が基材表面から剥離するために十分な接着性能は得られない。

【0006】

例えば、損傷した皮膚などにポリカチオンとポリアニオンを交互に積層し、接着性に優れた薄膜を形成させる技術があり、ナノ絆創膏として知られている。しかし、対象となる基材は生体膜やタンパクなど高分子電解質と親和性の高い材料に限定され、幅広い工学材料への展開は困難である。

【0007】

つまり、高分子電解質を用いた場合であっても、基材と接着層とが強固に結合していないために、容易に剥離してしまうという問題点があった。例えば、Neohらは表面プラズマ重合を用いた方法により、ポリマーフィルム間の接着を試みているが、光や熱を用いたフリーラジカル重合法で部材を製造するために、グラフト鎖の分子量や分子量分布、あるいは膜厚のコントロールが十分でないことから、低分子量ポリマー成分の含有、剥離の際のポリマー界面での破壊等が発生する（特許文献2）（非特許文献9）（非特許文献10）（非特許文献11）（非特許文献12）（非特許文献13）（非特許文献14）（非特許文献15）（非特許文献16）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】Miyashita et al., POLYMER PREP. JAPAN, 54(1)2005

【非特許文献2】Decher et al., Science, 277, 1232 (1997)

【非特許文献3】Decher et al., multilayer thin films sequential assembly of nanocomposite materials, wiley-vch, weinheim, (2003)

【非特許文献4】A. SCHNEIDER et al., Langmuir, (2005)

【非特許文献5】Huck et al., Langmuir 2008, 24, 11253 - 11260

【非特許文献6】Huck et al., Langmuir 2007, 23, 3314 - 3321

【非特許文献7】Klok et al., Macromolecules 2007, 40, 168 - 177

【非特許文献8】Fukuda et al., Polymer Preprints, Japan, 58(2), 3607 - 3608 (2009)

【非特許文献9】K. G. Neoh et al., Macromolecules, 30, 3354 - 3362 (1997)

【非特許文献10】K. G. Neoh et al., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36, 357 - 366 (1998)

【非特許文献11】K. G. Neoh et al., Langmuir, 14, 921 - 927 (1998)

10

20

30

40

50

【非特許文献12】K. G. Neoh et al., Polymer, 39, 2429-2436 (1997)

【非特許文献13】K. G. Neoh et al., Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 36, 3107-3114 (1998)

【非特許文献14】K. G. Neoh et al., Journal of Applied Polymer Science, 70, 1977-1983 (1998)

【非特許文献15】K. G. Neoh et al., European Polymer Journal, 35, 1279-1288 (1999)

【非特許文献16】K. G. Neoh et al. International Journal of Adhesion & Adhesives, 19, 359-365 (1999)

【特許文献1】米国特許5208111号

【特許文献2】米国特許公報5,755,913、台湾国立科学技術研究所、May 26, 1998

【発明の概要】

【0009】

本発明者は、接着表面に電解質構造を含む互い異なる極性を有する高分子グラフト鎖層が形成された2つの部材を用いることにより、上記の問題を解決できることを見出した。本発明で定義する高分子グラフト層とは、高分子鎖末端または高分子鎖の一部が基材表面と共有結合で固定化されて形成したナノメートルオーダーの薄膜である。そのため高分子グラフト層は溶剤による洗浄や軽度の摩擦により基材表面から剥離することはない。そのため、本願発明は、一般の接着法において問題となる被接着体表面上での接着層の凝集破壊や糊残りが生じず、被着体剥離時に被着体を損傷せずに接着と剥離が繰り返し行える極薄の接着層および接着層を含む複合体を提供することを目的とする。

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

すなわち、基材上に正の電荷を有するポリカチオンあるいは双性イオン含有高分子グラフト鎖を導入した部材と、基材上に負の電荷を有するポリアニオン含有高分子グラフト鎖を導入した部材とを組み合わせた新規な接着部材が強力な接着性能を有することを見出した。例えば、正の電荷を有するポリカチオン含有高分子グラフト鎖としては、アンモニウム基を含むもの(非特許文献5)。負の電荷を有するポリアニオン含有高分子グラフト鎖としては、スルホン酸基を有するもの(非特許文献6)、カルボキシル基を有するもの(非特許文献7)(非特許文献8)などがあり、双性イオン含有高分子グラフト鎖としては、カルボベタイン、ホスホベタイン、スルホベタインなどがある。

【0011】

かかる知見に基づいて完成された本発明は、下記事項を要旨として含む。(1)表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを該グラフト鎖同士を対面させて接着する部材の接着方法。

【0012】

(2)前記第一部材および前記第二部材の間に水を介在させて接着することを特徴とする(1)に記載の方法。

【0013】

(3)前記ポリカチオン含有グラフト鎖は、ピリジニウム基もしくはアンモニウム基を有するグラフト鎖から選択され、前記ポリアニオン含有グラフト鎖は、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸基、もしくはリン酸基を有するグラフト鎖から選択され、前記双性イオン含有高分子グラフト鎖はカルボベタイン、ホスホベタイン、スルホベタインなどを有するグラフト鎖から選択される(1)または(2)に記載の方法。

【0014】

(4) 前記第一部材および前記第二部材は、シリコン、高分子、セルロース、金属もしくは無機材料により形成される(1)~(3)のいずれかに記載の方法。

【0015】

(5) 前記ポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖は、前記第一部材および前記第二部材にそれぞれ共有結合を介して固定されている(1)~(4)のいずれかに記載の方法。

【0016】

(6) 表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを該グラフト鎖同士を対面させて水を介在させて接着し、その後、加熱、もしくは塩溶液により剥離する部材を一時的に接着する方法。

10

【0017】

(7) 表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを該グラフト鎖同士を対面させて水を介在させて接着し、その後、脱水、加熱、もしくは塩溶液により剥離した後、さらに該グラフト鎖同士を対面させて水を介在させて接着する方法。

【0018】

(8) 表面にポリカチオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオンあるいは双性イオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを該グラフト鎖同士を対面させて接着したポリマー複合体。

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、表面にポリカチオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを接着する技術が提供される。すなわち、本願発明は、互いに異なる極性を持った物質とだけ接着性をしめすため、特定の部材、部位だけ選択的に接着することができる。

【0020】

また、本発明によれば、接着剤や有機溶媒を用いず、極わずかな水滴を接着界面に挟み込んで、前記第一部材と前記第二部材とを接着するため、周囲の環境を汚染することなく、環境への負荷が極めて小さい技術が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、本願実施例において、接着強度を評価するために用いた引っ張り試験機の概略図である。

【図2】図2は、本願実施例において、部材の接着方法を示す概略図である。

【図3】図3は接着強度を評価するために用いた引っ張り試験機の概略図である。

【図4】図4は、接着部位と平行方向に静荷重をかけたときの保持力を評価するための試験装置の概略図である。

【図5】図5は、剥離前後の部材表面を観察するため、X線光電子分光法(XPS)による評価を行った際の測定結果の図である。

40

【図6】図6は、剥離した部材表面を観察するため、原子間力顕微鏡(AFM)により観察した際の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明を、その最良の形態を含めて、さらに具体的に説明する。本発明に係る接着方法は、表面にポリカチオン含有グラフト鎖が形成された第一部材と、表面にポリアニオン含有グラフト鎖が形成された第二部材とを該グラフト鎖同士を対面させて接着する。

【0023】

本願発明に用いられる前記ポリカチオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオン含有グ

50

ラフト鎖は、互いに異なる極性を有する官能基を主鎖または側鎖にもつ高分子である。また、グラフト鎖は単一のモノマーで構成されるものに限定されず2種以上のモノマーで構成されていても良い。

【0024】

前記ポリアニオンとしては一般にスルホン酸、硫酸、カルボン酸、リン酸、など負電荷を帯びることができる官能基を有するもの、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニル硫酸、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸、ポリ(3-メタクリロイルプロピルリン酸)、ポリ(メタクリル酸オリゴエチレングリコールリン酸)、ヒアルロン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)などであり、好ましくはポリ(メタクリル酸3-スルホプロピル)(PSPM)やポリメタクリル酸ナトリウム塩(PMANa)などが用いられる。

【0025】

前記ポリカチオンとしては一般にピリジニウム基、アンモニウム基、4級アンモニウム基、アミノ基などの正荷電を帯びることのできる官能基を有するもの、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ポリビニルピリジン、ポリ(N-メチル-2-ピニルピリジン)、ポリ(N-メチル-4-ピニルピリジン)、ポリリジン、ポリスチレンメチレンジエチルメチルアミン、ポリ(メタクリル酸ジメチルアミノエチル)、ポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムアイオダイド)などであり、好ましくはポリ(2-メタクリロイルオキシエチジメチルアンモニウムクロリド)(PMTAC)などを用いることができる。

【0026】

前記ポリアニオンと前記ポリカチオンとの組み合わせとしては、好ましくはポリアニオンであるPSPMとポリカチオンであるPMTACとの組み合わせなどが挙げられる。

【0027】

前記ポリカチオンおよび前記ポリアニオンの一端は、それぞれ前記第一部材および前記第二部材と共有結合で固定化(グラフト)されている。

【0028】

具体的には、部材表面をBHE(2-bromo-2-methylpropionyl oxyhexyltriethoxysilane)、(または2-bromo-2-methylpropionyl oxyhexyltrimethoxysilane(BHM)、または2-bromo-2-methyl-propionyl oxyundecylphosphonic acid(BUP)または1-(2',2',6',6'-tetramethylpiperidine-1'-oxy)-2-phenyl-ethylphosphonic acidなど)等の表面開始剤により処理して、部材表面に重合開始の起点となるサイトを共有結合で固定化し、このサイトを起点とした表面開始重合法によりポリカチオンまたはポリアニオンを成長させることで、表面にポリカチオン含有グラフト鎖またはポリアニオン含有グラフト鎖が強固に接合された部材が得られる。したがって、本願発明では、前記ポリアニオン含有グラフト鎖末端および前記ポリカチオン含有グラフト鎖末端は、表面開始剤を介して部材表面と共有結合で結合しているため前記第一部材および前記第二部材と剥離することなく強固に固定されている。こうして得られたポリカチオングラフト層を有する第一部材とポリアニオングラフト層を有する第二部材を張り合わせると、両グラフト層間に強い静電相互作用がはたらき、これが主な要因となって部材同士が接着する。従って、本質的な接着層は高分子電解質グラフト層である。さらに本発明ではこのグラフト層と部材とが共有結合で固定化されているため非常に高い接着能を発揮する。従来技術である交互積層法の場合、接着層はポリカチオンとポリアニオンが交互に積層した高分子電解質積層膜であるが、この積層膜と被接着体である部材表面とは化学結合していないために、接着層が部材から剥離しやすく、一度剥離した接着層は再利用できないなどの問題があった。

10

20

30

40

50

【0029】

表面開始重合法により形成される前記ポリカチオン含有グラフト鎖および前記ポリアニオン含有グラフト鎖の厚みは、1～1000nmの範囲である。

【0030】

表面に前記ポリカチオン含有グラフト鎖が形成された前記第一部材と、表面に前記ポリアニオン含有グラフト鎖が形成された前記第二部材とは、間に極少量の水を介して接着することにより、強固に結合する。

【0031】

本願発明において、表面に前記ポリカチオン含有グラフト鎖が形成された前記第一部材と、表面に前記ポリアニオン含有グラフト鎖が形成された前記第二部材とは、水を介在させて接着した後、加熱、もしくは塩溶液で処理することにより剥離できる。本願発明は、加熱、もしくは塩水溶液で処理することにより剥離することにより、剥離の際にポリマー鎖の破壊を起こさずに剥離できる。

10

【0032】

本願発明において、剥離された前記第一部材と前記第二部材とは、さらにその後、水を介在させて再接着することができる。

【0033】

尚、本願発明における前記第一部材および前記第二部材の材質としては、前記表面処理剤により重合開始サイトを導入出来る限り、特に制限はなく、例えば、金属基板、シリコン基板、石英基板、フッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースなどが好ましい。これらの形状にも特に制限はなく、平面、球面、柱状表面、中空管内壁などのいずれの表面に対しても適用できる。また、これらの表面に凹凸があってもよい。

20

【実施例】

【0034】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づいて、説明するが、本願発明は、これに限定されない。

【0035】

(実施例1-1)

16mmガラス管にBHE固定化シリコン基板(10×40mm²)、CuBr(0.025mmol)、CuBr₂(0.005mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil(0.050mmol)、1.82Mに調製したSPMK(メタクリル酸3-スルホプロピルカリウム塩)メタノール水溶液6.0mL(MeOH/H₂O=5/2, v/v)を順次加え、凍結脱気して25°Cで15時間反応させ、シリコン基板上にポリアニオンであるPSPMK重合体のグラフト鎖を形成した。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られたPSPMK基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約220nmであることを確認した。

30

【0036】

(実施例1-2)

16mmガラス管にBHE固定化シリコン基板(10×40mm²)、CuBr(0.025mmol)、CuBr₂(0.005mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil(0.050mmol)、isopropanol(3mL)、水(5.0mL)、80%MTAC(2-メタクリロイルオキシエチルジメチルアンモニウムクロライド)水溶液3.0mL、ethyl 2-bromo isobutylate(0.025mmol)を順次加え、凍結脱気して25°Cで15時間反応させ、シリコン基板上にポリカチオンであるMTAC重合体(PMTAC)のグラフト鎖を形成した。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られたPMTAC基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約130nmであることを確認した。

40

【0037】

50

(実施例 1 - 3)

PMTAC (ポリカチオン含有グラフト鎖) が形成された第一部材とPSPM (ポリアニオン含有グラフト鎖) が形成された第二部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。10 × 40 mm² のPSPMとPMTAC基板上に5 μLの水を滴下し、基板端10 mm部分を張り合わせた(接触面積 = 1 cm²)。ここに500 g (4.9 N)の重りを載せ、1時間室温で放置した後、引っ張り試験機(島津製EZ-Graph)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは50 N仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は1 mm/minとした。サンプルの設置方法は図1に示したようにエアーチャックの部分をキムワイプで覆い、シリコン基板を固定化した。ロードセルに検出された力(N)を実測接着面積から1 cm²当たりの力に規格化したせん断力を求めると、PSPMKとPMTACとの組み合わせでは38 Nであった。

【0038】

(実施例 1 - 4)

16 mmガラス管にBHE固定化シリコン基板(10 × 40 × 0.5 mm³)、CuBr (0.025 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil (0.050 mmol)、isopropanol (3 mL)、水(5.0 mL)、80%MTAC水溶液3.0 mLを順次加え、凍結脱気して30 °Cで24時間反応させた。得られた基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた。エリプソメーターによりPMTACグラフト鎖の膜厚は約210 nmであることを確認した。

【0039】

(実施例 1 - 5)

実施例 1 - 1によりPSPMK (ポリアニオン含有グラフト鎖) が形成された第一部材と実施例 1 - 2によりPMTAC (ポリカチオン含有グラフト鎖) が形成された第二部材との接着特性を引っ張り試験により評価した。10 × 40 mm² のPSPMKとPMTAC基板上に2 μLの水を滴下し、基板端10 mm部分を張り合わせた(接触面積 = 1 cm²) (図2)。ここに500 g (4.9 N)の重りを載せ、1時間室温で放置した後、引っ張り試験機(島津製EZ-Graph)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは100 N仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は1 mm/minとした。試料は図3に示したように接着部材の両他端にアルミ板(10 × 25 × 0.3 mm³)を貼り付け、これを引っ張り試験機のエアーチャックに固定した。ロードセルに検出された力(N)を実測接着面積から1 cm²当たりの力に規格化したせん断力を求めると、PSPMKとPMTACとの組み合わせでは84 Nであった。

【0040】

(実施例 1 - 6)

実施例 1 - 1で調製したPSPMKグラフト化シリコン基板(第1部材)と実施例 1 - 4で調製したPMTACグラフト化シリコン基板(第2部材)を貼り合わせると接着面積1 cm²当たりのせん断力は80.0 Nであった。ここで剥離した部材に2 μLの水を滴下し、再び基板端10 mm部分を張り合わせたところ両部材は接着し、引っ張り試験から求められた1 cm²当たりのせん断力は76.0 Nであった。この結果はグラフト化基板が再接着可能であることを示している。

【0041】

(実施例 2)

16 mmガラス管にBHE固定化とシリコン基板(10 × 40 mm²)、CuBr (0.025 mmol)、CuBr₂ (0.005 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil (0.050 mmol)、0.5 Mに調製したメタクリル酸ナトリウム塩(MANa)水溶液6.0 mL (pH = 8.5)を順次加え、凍結脱気して25 °Cで3時間反応させ、シリコン基板上に、ポリアニオンであるMANa重合体(PMANa)のグラフト鎖を形成した。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られたポリマー基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約150 nmであることを確認した。

【 0 0 4 2 】

実施例 1 - 2 と同様にして、PMTAC (ポリカチオン含有グラフト鎖) が形成された第一部材を作成した。

【 0 0 4 3 】

10 × 40 mm² の PMANa 基板と PMTAC 基板上に 5 μL の水を滴下し、基板端 10 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 1 cm²)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、1 時間室温で放置した後、引っ張り試験機 (島津製 EZ - Graph) を用いて接着強度を評価した。ロードセルは 50 N 仕様のもので、上下方向の引っ張り速度は 1 mm / min とした。ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm² 当たりの力に規格化したせん断力を求めると、PMANa と PMTAC との組み合わせでは 25 N であった。

【 0 0 4 4 】

(実施例 3)

実施例 1 - 1、1 - 2 と同様にして 10 × 40 mm² のシリコン基板上に、PSPMK および PMTAC を形成し、実施例 1 - 5 の手順により、シリコン基板端 10 mm² (接触面積 = 1 cm²) を接着し複合体を形成した。

【 0 0 4 5 】

前記複合体の片端に 100 g の重りをぶら下げ、他端をクリップでつまんで持ち上げ大気中で垂直にぶら下げることにより、両シリコン基板が剥離しないことを確認した。

【 0 0 4 6 】

垂直に 100 g の重り (体積 13 cm³) をぶら下げたまま、前記複合体を脱イオン水に浸漬した (図 4)。その後、約 24 時間放置しても両部材が剥離することはなかった。

【 0 0 4 7 】

垂直に 100 g の重りをぶら下げたまま、前記複合体を 0.5 M 塩化ナトリウム水溶液に浸漬した (図 4)。その後、約 1 時間後に片方の部材が自然に剥離し落下したことを確認した。

【 0 0 4 8 】

また、本願発明により形成される複合体は、0.5 M 食塩水に浸すことでも剥離可能であることが確認された。

さらに、剥離した基板を脱イオン水で洗浄し、実施例 1 - 6 の手順でこの基板を貼り合わせると再び両者は接着した。そのときの接着面積 1 cm² 当たりのせん断力は 24 N であった。これは水と食塩水を使い分けるにより接着と剥離を可逆的かつ繰り返すことが可能であることを示している。

【 0 0 4 9 】

(実施例 4 - 1)

18 mm ガラス管に BHM 固定化ガラス基板 (10 × 40 × 1 mm³)、BHM 固定化シリコン基板 (10 × 40 × 0.5 mm³)、CuBr₂ = (0.025 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl (0.050 mmol)、1.40 M に調製した SPMK のメタノール水溶液 6.0 mL (MeOH / H₂O = 5 / 2, v / v) を順次加え、数分間アルゴンガスでバブリングした後、アスコルビン酸 (0.030 mmol) を加え 25 °C で 15 時間攪拌することでガラスおよびシリコン基板上に、PSPMK のグラフト鎖を形成した。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られた基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、エチレングリコールに数分浸漬した後に再度水で洗浄し乾燥させた。分光エリブソメーターによりシリコン基板には膜厚約 135 nm PSPMK グラフト層が生成したことを確認した。

【 0 0 5 0 】

(実施例 4 - 2)

16 mm ガラス管にポリ (フッ化ビニリデン - co - トリフルオロエチレン) フィルム (10 × 40 × 0.01 mm³) と BHM 固定シリコン基板 (10 × 40 × 0.5 mm³)、CuBr = (0.030 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-b

ipyrigidil (0.060 mmol)、1.40 Mに調製したSPMKのメタノール水溶液6.0 mL (MeOH/H₂O = 5/2, v/v)を順次加え、凍結脱気を3回繰り返して溶存酸素除去した後に、アルゴン気流下25℃で3時間反応させた。得られたフィルムおよび基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、エチレングリコールに数分浸漬した後に再度水で洗浄し乾燥させた。分光エリプソメーターによりシリコン基板には膜厚約145 nm P S P M Kグラフト層が生成したことを確認した。

【0051】

(実施例4-3)

16 mmガラス管にポリ(フッ化ビニリデン-co-トリフルオロエチレン)フィルム(10×40×0.01 mm³)とBHM固定シリコン基板(10×40×0.5 mm³)、CuBr (0.027 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil (0.056 mmol)、isopropanol (3 mL)、水(5.0 mL)、80%MTAC水溶液3.0 mLを順次加え、凍結脱気して30℃で16時間反応させた。得られたフィルムとシリコン基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた。エリプソメーターによりシリコン基板上に膜厚約280 nmのPMTACグラフト薄膜が生成したことを確認した。

【0052】

(実施例4-4)

16 mmガラス管にBUP固定化ステンレス基板(SUS304製、10×40×1 mm³)、BHE固定化シリコン基板(10×40×0.5 mm³)、メタクリル酸メチル(MMA, 48.5 mmol)、CuBr (0.025 mmol)、(-)-スパルテイン(0.0510 mmol)、ethyl 2-bromoisobutylate (0.025 mmol)、アニソール(1 mL)を加え、凍結脱気を3回繰り返した後、75℃で4時間反応させた。基板はソックスレー抽出器を用いたトルエンによる洗浄を行い、真空乾燥させた。エリプソメーターにより膜厚約30 nmのPMMAグラフト薄膜であることを確認した。

得られたステンレスおよびシリコン基板を再度16 mmガラス管に入れ、ここにCuBr (0.022 mmol)、4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridil (0.042 mmol)、MTAC (12.2 mmol)、ethyl 2-bromoisobutylate (0.011 mmol)、isopropanol (0.23 mL)、2,2,2,2-trifluoroethanol (4.6 mL)を加えて3回凍結脱気した後、60℃で88時間反応させた。得られた基板はソックスレー抽出器を用いた水による洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約50 nmのPMMA-b-PMTACからなるブロック共重合体グラフト層が形成していることを確認した。

【0053】

(実施例4-5)

グラフト鎖が形成された部材同士の接着特性を実施例1-5の手順に従って引っ張り試験により評価した。実施例4-1で調製したP S P M Kグラフト化ガラス基板と実施例1-2で調製したP M T A Cグラフト化シリコン基板を貼り合わせると接着面積1 cm²当たりのせん断力は10.3 Nであった。

また、実施例4-1で調製したP S P M Kグラフト化ガラス基板と実施例4-3で調製したP M T A Cグラフト化ポリ(フッ化ビニリデン-co-トリフルオロエチレン)フィルムを貼り合わせると接着面積1 cm²当たりのせん断力は25.1 Nであった。実施例4-2で調製したP S P M Kグラフト化ポリ(フッ化ビニリデン-co-トリフルオロエチレン)フィルムと実施例1-2で調製したP M T A Cグラフト化シリコン基板を貼り合わせると接着面積1 cm²当たりのせん断力は34.7 Nであった。

実施例1-1で調製したP S P M Kグラフト化シリコン基板と実施例4-3で調製したP M T A Cグラフト化ポリ(フッ化ビニリデン-co-トリフルオロエチレン)フィルムを貼り合わせると接着面積1 cm²当たりのせん断力は12.3 Nであった。

10

20

30

40

50

実施例 1 - 1 で調製した P S P M K グラフト化シリコン基板と実施例 4 - 4 で調製した P M M A - b - P M T A C グラフト化ステンレス基板を貼り合わせると接着面積 1 cm^2 当たりのせん断力は 10.7 N であった。

以上のことからこの手法ではガラス、フッ素系フィルム、シリコン、ステンレスなど異種材質の基板を接着できることが明らかとなった。

【 0 0 5 4 】

(実施例 5 - 1)

実施例 1 - 1 により P S P M K (ポリアニオン含有グラフト鎖) が形成された第一部材と実施例 1 - 2 により P M T A C (ポリカチオン含有グラフト鎖) が形成された第二部材との接着特性を引っ張り試験により評価した。 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ の P S P M K と P M T A C 基板上に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、基板端 5 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 0.5 cm^2)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、1 時間室温で放置した後、引っ張り試験機 (島津製 E Z - G r a p h) を用いて接着強度を評価した。ロードセルは 1000 N 仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は $1 \text{ mm} / \text{min}$ とした。試料は図 3 に示したように接着部材の両他端にステンレス板 ($10 \times 25 \times 0.3 \text{ mm}^3$) を貼り付け、これを引っ張り試験機のエアージャックに固定した。ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めると、P S P M K と P M T A C との組み合わせでは 15.1 N であった。

【 0 0 5 5 】

(実施例 5 - 2)

実施例 5 - 1 で使用した剥離前後のブラシの膜厚を分光エリプソメーター (ファイブラボ製 M A S S - 102) により求めた。光源にキセノンアークランプによる白色レーザー (波長 $380 - 900 \text{ nm}$) を用い、入射角度 70° で測定した。P M T A C ブラシは 110 nm から 95 nm に若干の膜厚低下が認められた。P S P M K ブラシは 165 nm のまま変化は認められなかった。いずれも剥離により一方のブラシ薄膜が基板から消失することはなく、顕著な膜厚変化も生じていないことから、引っ張り試験による剥離は両ブラシ界面で生じていることが示唆された。

【 0 0 5 6 】

(実施例 5 - 3)

実施例 5 - 1 で使用した剥離前後の部材表面を X 線光電子分光法 (X P S) により分析したスペクトルを図 5 に示す。X P S 測定はアルバックファイ製 X P S - A P E X を用い、 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 条件下 A l - K モノクロ X 線を 150 W で照射し、基板に対して 45° 方向の光電子を検出した。M T A C ブラシについては剥離前後の元素組成に殆ど変化は無く、いずれも M T A C の分子構造から求められる元素組成 (C / O / N / C l = $67 / 17 / 8 / 8$) に等しかった。一方、P S P M K ブラシの剥離後の表面には S P M K 由来の炭素、酸素、硫黄、カリウムの他に窒素と塩素のピークが新たに現れた。これは剥離の際に一部の P M T A C 分子が引き抜かれ、P S P M K ブラシ表面に移動したためと考えられる。

【 0 0 5 7 】

(実施例 5 - 4)

実施例 5 - 1 で剥離した部材に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、再び基板端 5 mm 部分を張り合わせたところ両部材は再接着し、引っ張り試験から求められた 1 cm^2 当たりのせん断力は 77.0 N であった。さらにもう一度この剥離した部材を同じ操作により貼り合わせたところ両部材は再接着した。このときの 1 cm^2 当たりのせん断力は 30.0 N であった。せん断による剥離と再接着を繰り返すと接着強度は低下したがブラシは部材に残存しており、グラフト化基板が再接着可能であることを示している。

【 0 0 5 8 】

(実施例 5 - 5)

実施例 5 - 1 で調製した複合体の片端に 100 g の重り (体積 13 cm^3) を垂直にぶら下げ脱イオン水に浸漬した (図 3)。その後、約 24 時間放置しても両部材が剥離するこ

とはなかった。

垂直に100gの重りをぶら下げたまま、前記複合体を0.5M塩化ナトリウム水溶液に浸漬した(図4)。その後、約1時間後に片方の部材が自然に剥離し落下したことを確認した。

【0059】

(実施例5-6)

ここで剥離した部材を脱イオン水で洗浄し自然乾燥させた後、2μLの水を滴下し、基板端5mm部分を張り合わせたところ両部材は再接着した。引っ張り試験から求められた1cm²当たりのせん断力は104Nであった。

【0060】

(実施例5-7)

実施例5-6で剥離した部材表面を原子間力顕微鏡(AFM)により観察した(図6)。カンチレバーとしてバネ定数42N/m¹の窒化ケイ素製のPPP NCHR 20(ナノセンサー社製)を用い、アジレント製Agilent 5000のACモード(タッピングモードに相当)によりスキャン速度10μm/sにて大気中室温で観察した。10μm×10μm四方の平均二乗粗さ(RMS)はPMTACブラシの場合、接着前が1.6nm、塩化ナトリウム水溶液中で剥離した後が1.8nmであった。また、PSPMKブラシ表面は接着前が2.0nmで剥離後が2.4nmであり、いずれのブラシ表面も接着、剥離による表面粗さが極端に増大することはなかった。

【0061】

(実施例5-8)

実施例5-1で調製した複合体の片端に100gの重り(体積13cm³)を垂直にぶら下げ0.5M塩化ナトリウム水溶液に浸漬した(図4)。約1時間後に片方の部材が剥離し落下した後、部材を脱イオン水で洗浄し自然乾燥させ、2μLの水を基板端5mmで挟み込むように張り合わせたところ両部材は再接着した。この塩化ナトリウム水溶液中での剥離と洗浄、脱イオン水による接着を2回繰り返したのち、引っ張り試験を行ったところ、1cm²当たりのせん断力は92Nであった。これは水と食塩水を使い分けるにことより接着と剥離を可逆的かつ繰り返すことが可能であることを示している。

【0062】

(実施例6)

実施例2で調製した10×40mm²のPMANa基板とPMTAC基板上に2μLの水を滴下し、実施例5-1の方法に従って両基板端5mm部分を張り合わせた引っ張り試験機(島津製EZ-Graph)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは1000N仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は1mm/minとした。ロードセルに検出された力(N)を実測接着面積から1cm²当たりの力に規格化したせん断力を求めると、PMANaとPMTACとの組み合わせでは108Nであった。

【0063】

(実施例7-1)

実施例4-1で調製したSPMKグラフト化ガラス基板と実施例1-2で調製したPMTACグラフト化シリコン基板を用いて実施例5-1の方法で両者を接着させた。接着面積1cm²当たりのせん断力は86Nであった。

【0064】

(実施例7-2)

実施例1-3のようにガラス基板にPMTACブラシを調製し、実施例1-1で調製したSPMKグラフト化シリコン基板とを実施例5-1の方法で両者を接着させた。接着面積1cm²当たりのせん断力は107Nであった。

【0065】

(実施例7-3)

実施例4-1で調製したSPMKグラフト化ガラス基板と実施例7-2で調製したPMTACブラシを調製実施例5-1の方法で両者を接着させた。接着面積1cm²当たりのせん断力は99Nであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

(実施例 8 - 1) (双性イオンブラシ同士の接着: スルホベタインの例) 16 mm ガラス管に B H E 固定化シリコン基板 ($10 \times 40 \times 0.5 \text{ mm}^3$)、CuBr (0.025 mmol)、2, 2' - b i p y r i d i l (0.050 mmol)、3 - (N - 2 - メタクリロイルオキシエチル - N, N - ジメチル) アンモナートプロパンスルホネート (M A P S、 5.9 mmol)、メタノール (2.0 mL)、水 (2.0 mL) を順次加え、凍結脱気して 30°C で 6 時間反応させた。得られた基板はソックスレー抽出器を用いた T F E による洗浄を行い、乾燥させた。エリプソメーターにより P M A P S グラフト鎖の膜厚は約 100 nm であることを確認した。

【 0 0 6 7 】

(実施例 8 - 2)

P M A P S グラフト鎖が形成された部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ の P M A P S 基板上を 64° の湯水に入れ、基板端 5 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 0.5 cm^2)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、 1.5 時間湯水中で静置した後、水を除去して室温大気中で 2 時間放置した。引っ張り試験機 (島津製 E Z - G r a p h) に 1 kN 仕様のロードセルを取り付け、 1 mm/min の引っ張り速度で接着強度を評価した。

【 0 0 6 8 】

ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めると、P M A P S 同士の組み合わせでは 154 N であった。

【 0 0 6 9 】

(実施例 8 - 2)

一方、大気中室温 (25°) で P M A P S 基板上に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、基板端 5 mm 部分を張り合わせて 500 g (4.9 N) の重りを載せ、2 時間室温で放置しても 2 枚の P M A P S 基板同士は接着した。しかし、引っ張り試験から得られたせん断接着力は 1 cm^2 当たりに換算すると 0.5 N であった。

【 0 0 7 0 】

(実施例 9 - 1) (耐熱性について)

実施例 1 - 1 で得られた P S P M K ブラシ基板上に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、実施例 1 - 2 で得られた P M T A C ブラシ基板の端 5 mm 部分を張り合わせて 500 g の重りを載せ、2 時間室温で静置することで両基板を接着させた。これを恒温オープン内につり下げ、 100 g のおもりを垂直にぶら下げた。 150° で 6 時間経過しても接着面が剥離することなくおもりを保持していた。

【 0 0 7 1 】

(比較例 1)

実施例 1 - 2 と同様にしてシリコン基板上に P M T A C グラフト鎖を形成した。エリプソメーターにより膜厚約 60 nm であることを確認した。

【 0 0 7 2 】

P M T A C (ポリカチオン含有グラフト鎖) が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ の P M T A C 基板上に $5 \mu \text{L}$ の水を滴下し、基板端 10 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 1 cm^2)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、1 時間室温で放置した後、引っ張り試験機 (島津製 E Z - G r a p h) を用いて接着強度を評価した。ロードセルは 50 N 仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は 1 mm/min とした。サンプルの設置方法は図 1 に示した。

【 0 0 7 3 】

ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めると、P M T A C 同士の組み合わせでは 1.7 N であった。

【 0 0 7 4 】

(比較例 2)

16 mm ガラス管に B H E 固定化シリコン基板 ($10 \times 40 \text{ mm}^2$)、CuBr (0

10

20

30

40

50

. 0 2 5 m m o l)、(-)スパルテイン(0 . 0 5 0 m m o l)、アニソール(1 m L)、メタクリル酸メチル(MMA、5 8 . 2 m m o l)、e t h y l 2 - b r o m o i s o b u t y l a t e (0 . 0 2 5 m m o l)を順次加え、凍結脱気して6 0 ° Cで2 4時間反応させ、シリコン基板の上にMMA重合体のポリメタクリル酸メチル(PMMA)グラフト鎖を形成した。反応溶液は黄色を呈し、終始均一であった。得られたPMMAグラフト基板はソックスレー抽出器を用いたトルエンによる洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約1 0 0 n mであることを確認した。

【 0 0 7 5 】

PMMAグラフト鎖が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。1 0 × 4 0 m m ²のPMMA基板の上に5 μ Lの水を滴下し、基板端1 0 mm部分を張り合わせた(接触面積 = 1 c m ²)。ここに5 0 0 g (4 . 9 N)の重りを載せ、1時間室温で放置した後、引っ張り試験機(島津製E Z - G r a p h)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは5 0 N仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は1 m m / m i nとした。サンプルの設置方法は図1に示した。

【 0 0 7 6 】

PMMA同士の組み合わせでは、ロードセルに検出された力(N)を実測接着面積から1 c m ²当たりの力に規格化したせん断力を求めるために、引っ張り試験機に装着する際のわずかな衝撃だけで、剥離してしまったため、せん断力は測定不能であった。

【 0 0 7 7 】

(比較例 3)

1 6 m mガラス管にBHE固定化シリコン基板(1 0 × 4 0 m m ²)、C u B r (0 . 0 2 5 m m o l)、(-)スパルテイン(0 . 0 5 0 m m o l)、アニソール(1 m L)、h e x y l a c r y l a t e (3 4 . 2 m m o l)、e t h y l 2 - b r o m o i s o b u t y l a t e (0 . 0 2 5 m m o l)を順次加え、凍結脱気して8 0 ° Cで1 5時間反応させた。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られたp o l y (h e x y l a c r y l a t e) (P H A)基板はソックスレー抽出器を用いたトルエンによる洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約6 5 n mであることを確認した。

【 0 0 7 8 】

中性グラフト鎖が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。1 0 × 4 0 m m ²のPHAグラフト基板の上に5 μ Lの水を滴下し、基板端1 0 mm部分を張り合わせた(接触面積 = 1 c m ²)。ここに5 0 0 g (4 . 9 N)の重りを載せ、1時間室温で放置した後、引っ張り試験機(島津製E Z - G r a p h)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは5 0 N仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は1 m m / m i nとした。サンプルの設置方法は図1に示した。

【 0 0 7 9 】

PHAグラフト基板同士の組み合わせでは、ロードセルに検出された力(N)を実測接着面積から1 c m ²当たりの力に規格化したせん断力を求めるために、引っ張り試験機に装着する際のわずかな衝撃だけで、剥離してしまったため、せん断力は測定不能であった。

【 0 0 8 0 】

(比較例 4)

実施例 1 - 2と同様にしてシリコン基板の上にPMTACグラフト鎖を形成した。エリプソメーターにより膜厚約6 0 n mであることを確認した。

【 0 0 8 1 】

PMTAC(ポリカチオン含有グラフト鎖)が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。1 0 × 4 0 m m ²のPMTAC基板の上に2 μ Lの水を滴下し、基板端1 0 mm部分を張り合わせた(接触面積 = 1 c m ²)。ここに5 0 0 g (4 . 9 N)の重りを載せ、1時間室温で放置した後、引っ張り試験機(島津製E Z - G r a p h)を用いて接着強度を評価した。ロードセルは1 0 0 N仕様のもを用い、上下方向の引

10

20

30

40

50

引っ張り速度は 1 mm/min とした。サンプルの設置方法は図 3 に示したように接着部材の両他端にアルミ板 ($10 \times 25 \times 0.3 \text{ mm}^3$) を貼り付け、これを引っ張り試験機のエアージャックに固定した。

【0082】

ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めると、PMTAC 同士の組み合わせでは 2.7 N であった。

【0083】

(比較例 5)

16 mm ガラス管に BHE 固定化シリコン基板 ($10 \times 40 \text{ mm}^2$)、CuBr (0.025 mmol)、(-) スパルテイン (0.050 mmol)、アニソール (1 mL)、メタクリル酸メチル (MMA、 58.2 mmol)、ethyl 2-bromoisobutylate (0.025 mmol) を順次加え、凍結脱気して 60°C で 24 時間反応させ、シリコン基板上に MMA 重合体のポリメタクリル酸メチル (PMMA) グラフト鎖を形成した。反応溶液は黄色を呈し、終始均一であった。得られた PMMA グラフト基板はソックスレー抽出器を用いたトルエンによる洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約 100 nm であることを確認した。

【0084】

PMMA グラフト鎖が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ の PMMA 基板上に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、基板端 10 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 1 cm^2)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、1 時間室温で放置した後、引っ張り試験機 (島津製 EZ-Graph) を用いて接着強度を評価した。ロードセルは 100 N 仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は 1 mm/min とした。サンプルの設置方法は図 3 に示したように接着部材の両他端にアルミ板 ($10 \times 25 \times 0.3 \text{ mm}^3$) を貼り付け、これを引っ張り試験機のエアージャックに固定した。

【0085】

PMMA 同士の組み合わせでは、ロードセルに検出された力 (N) を実測接着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めるために、引っ張り試験機に装着する際のわずかな衝撃だけで、剥離してしまっただけのため、せん断力は測定不能であった。

【0086】

(比較例 6)

16 mm ガラス管に BHE 固定化シリコン基板 ($10 \times 40 \text{ mm}^2$)、CuBr (0.025 mmol)、(-) スパルテイン (0.050 mmol)、アニソール (1 mL)、hexyl acrylate (34.2 mmol)、ethyl 2-bromoisobutylate (0.025 mmol) を順次加え、凍結脱気して 80°C で 15 時間反応させた。反応溶液は赤色を呈し、終始均一であった。得られた poly(hexyl acrylate) (PHA) 基板はソックスレー抽出器を用いたトルエンによる洗浄を行い、乾燥させた後、エリプソメーターにより膜厚約 65 nm であることを確認した。

【0087】

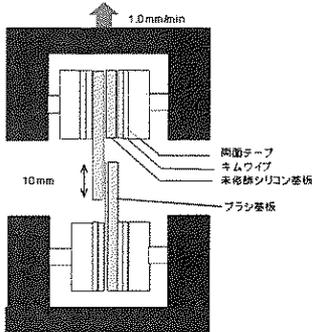
中性グラフト鎖が形成された第一部材同士の接着特性を引っ張り試験により評価した。 $10 \times 40 \text{ mm}^2$ の PHA グラフト基板上に $2 \mu \text{L}$ の水を滴下し、基板端 10 mm 部分を張り合わせた (接触面積 = 1 cm^2)。ここに 500 g (4.9 N) の重りを載せ、1 時間室温で放置した後、引っ張り試験機 (島津製 EZ-Graph) を用いて接着強度を評価した。ロードセルは 100 N 仕様のもを用い、上下方向の引っ張り速度は 1 mm/min とした。サンプルの設置方法は図 3 に示したように接着部材の両他端にアルミ板 ($10 \times 25 \times 0.3 \text{ mm}^3$) を貼り付け、これを引っ張り試験機のエアージャックに固定した。

【0088】

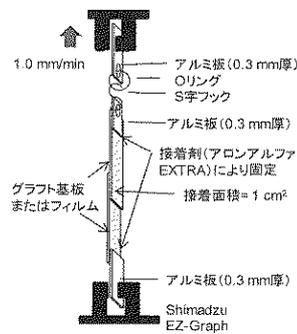
PHA グラフト基板同士の組み合わせでは、ロードセルに検出された力 (N) を実測接

着面積から 1 cm^2 当たりの力に規格化したせん断力を求めるために、引っ張り試験機に装着する際のわずかな衝撃だけで、剥離してしまったため、せん断力は測定不能であった。

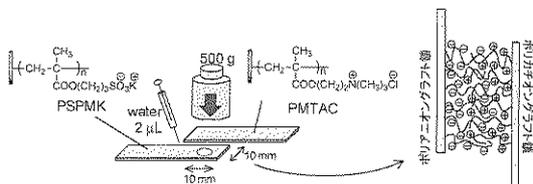
【図 1】



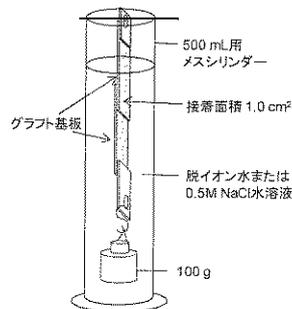
【図 3】



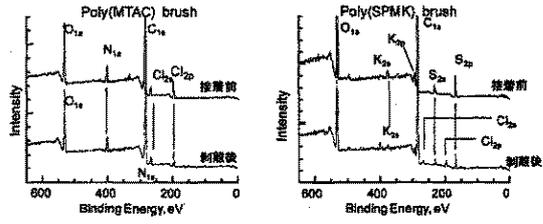
【図 2】



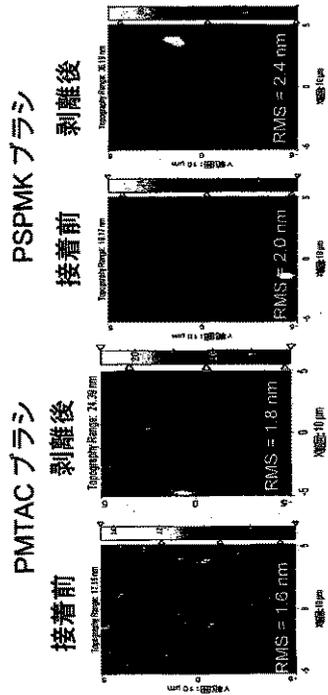
【図 4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10 - 182851 (JP, A)
特開2007 - 127630 (JP, A)
特開平11 - 263819 (JP, A)
特開2006 - 316169 (JP, A)
特開2008 - 136895 (JP, A)
米国特許第05755913 (US, A)
特開2003 - 068146 (JP, A)
K. G. Neoh et al. , Polymer , 1998年 , vol.39, No.12 , pp.2429 2436

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C09J 1/00 ~ 201/10
B32B 27/00、 38/00