

Adhesion Characteristics of a Silicone Pressure-Sensitive Adhesive Tape on Various Substrates

Kazuya TSURUSHIMA*, Takashi FUKUDA**, Akira EMOTO*

(Received July 6, 2017)

A kind of elastic polymer, silicone polymers like a polydimethylsiloxane is used for many products exceptionally. Pressure-sensitive silicone adhesives are also used for many kinds of tapes or labels. In this study, we investigated the adhesion characteristics of a commercial product of silicone pressure-sensitive adhesive tape to various substrates based on a method of 90° peel test. As a result, the adhesion characteristics were dependent on the materials of the substrates among metals, plastics, and silicone series. This find would be useful for joining different kinds of materials.

Key words : silicone pressure-sensitive adhesive, peel strength, contact angle measurement

キーワード : シリコン粘着剤, 剥離強度, 接触角測定

シリコン粘着テープの種々の基板に対する接着特性の調査

鶴島 数也, 福田 隆史, 江本 顕雄

1. はじめに

シロキサン結合を主骨格に持つポリジメチルシロキサン (PDMS) 等のシリコン樹脂は, その化学的・物理的性質に基づいて, きわめて多様な用途に利用されている^{1,2)}. 同じくケイ素と酸素を含む材料として二酸化ケイ素 (ガラス) が挙げられるが, 高い透明性を除くと, その性質は全く異なる. 硬いガラスに対して, 柔軟で弾性的なシリコン樹脂はその密着性や絶縁性に基づいて, シール材・コーティング材・ポッティング材としての利用が一般的に知られている. 一方で, 特筆すべき特徴として, 化学的安定性と人体への安全性の高さが挙げられる. これらの特徴に基づいて, 食品調理や容器などの分野に

とどまらず, ヘルスケアや医療の分野にも適用されている^{3,4)}. 医療器具の構成材料としてはもちろんのこと, 直接皮膚に貼り付ける, さらに患部や経口に適用することが可能である. これには, シリコン樹脂の高いガス透過性も役立っている. 我々の身の回りでも, 高酸素透過型の使い捨てコンタクトレンズや絆創膏などに変性シリコンが用いられている. 特に近年, 医療分野においては, ドラッグデリバリーシステムの薬剤保持・拡散用のマトリクスとしての応用が注目されている³⁾. これらの広範な応用例においては, シリコン樹脂の粘着性を利用している場合も多く, 粘着剤としても有効な材料であると言える.

*Department of Electrical Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone: +81-774-65-6123, Fax: +81-774-65-6801, E-mail: aemoto@mail.doshisha.ac.jp

**Electronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ibaraki

上記のようにシリコン樹脂自体が粘着性を持っていることによって、適用範囲を拡大しているが、この接着性を積極的に利用した特殊な例として“基材レス粘着テープ”が挙げられる。一般的な粘着テープは基材と言われるベースの部材に粘着層(粘着剤)を積層することで、基材の機械的特性を利用して物質を接着あるいは接合している。両面テープの場合にはこの粘着層が基材の両面に積層されている。従って、基材は機械的特性に基づく強度や形状保持、粘着層は対象物との接着、をそれぞれ担っており、機能分化することで最適な接着特性を得るための高い自由度を有している。しかしながら、この構成は、粘着テープが多層化していることにより層間剥離の可能性が生じる、基材に粘着層を積層する際の溶剤(溶媒)が残留する、といった問題が生じる。これらの問題は、高い信頼性や安定性が求められる医療や電子デバイスの分野では、問題となる場合がある。例えば、液晶ディスプレイに代表される、フラットパネルディスプレイには、部材同士を一定間隔を保って貼り合わせるために粘着剤や粘着テープを用いるが、残留溶媒が長時間かけて脱離するため、ディスプレイの性能を劣化させる懸念がある。

このような背景に基づいて、基材レスシリコン粘着剤(粘着テープ)が開発されている。シリコン粘着剤は、プレポリマーの段階である程度粘調であるため、ごく薄く積層する場合には溶媒を用いる場合もあるが、表面張力が低いことから、溶媒を添加しなくてもテープ状に成型することができる⁵⁾。その後、熱や光による過酸化硬化反応や付加硬化反応によって硬化する²⁾。従って、成形段階で溶媒を含んでいない粘着テープを得ることができる⁵⁾。これにより、高い信頼性や安全性を持つ粘着剤をさまざまな用途に利用できるようになると考えられる。そこで、我々は、市販の基材レスシリコン粘着テープについて、前述の多様な用途への展開を想定して、種々の基板に対する接着特性を調査することとした。具体的には、金属系基板・プラスチック系基板・ケイ素系基板の3種類に対して、接着前基板へのプラズマ処理や接着後の熱処理などの効果を調査した。結果として、3種類の基板毎に異なる特性を

生じることを見出した。これらの結果は、基材レスシリコン粘着剤の異種材料接合等への利用において、有益な知見につながると期待できる。

2. 実験方法

2.1 基材レスシリコン粘着テープ

本研究に使用したシリコン粘着テープは、フラットパネルディスプレイの「スペーサ兼貼り合せ部材」への適用を想定して開発された市販のシリコン粘着テープ(NS100, ニッパ株式会社)である。

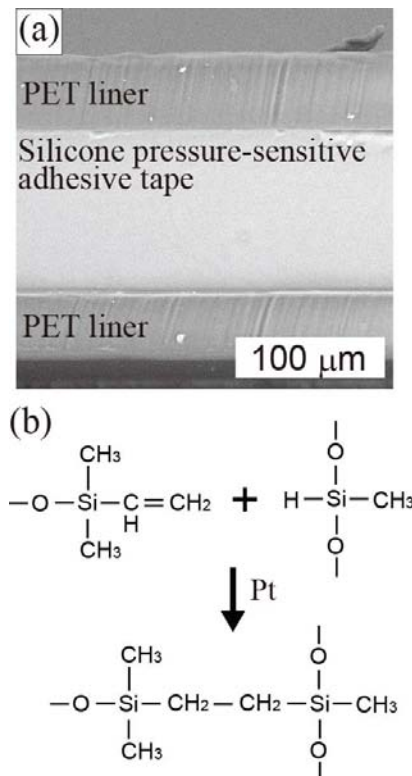


Fig. 1. (a) SEM image of the silicone pressure-sensitive adhesive tape covered with PET liners and (b) addition curing reaction between the Si-H and Si-Vi groups.

Fig. 1(a)に示した電子顕微鏡(SEM)による断面観察の結果から分かるように、基材と粘着層の境界は無く、シリコン樹脂表面の粘着性を利用した基材レス粘着テープであることが分かる。従って、当然両面テープとなっており、粘着面はフッ素で修飾されたポリエチレンテレフタレート(PET)からなるライナーで保護されており、厚さは100 μmである。こ

の基材レスシリコン粘着テープは PDMS であり、Pt 触媒を用いたヒドロシリル基(Si-H)とビニルシリル基(Si-Vi)の付加反応(Fig. 1(b))によって重合する過程でテープ状に成型したものを製品化している³⁾。従って、成型加工時に溶媒を用いることはない。

2.2 テストピースの作製と剥離強度の評価

本研究では、基材レスシリコン粘着剤の接着特性を定量的に評価するために、90°剥離試験を適用する。テストピースは、Table 1 に示す各種基板に対して、基材レスシリコン粘着テープを貼り付け、Fig. 2 に示す剥離強度測定器を用いて粘着テープを剥離して接着特性を評価する。(Table 1 について、ステンレス・アルミ・真鍮の熱伝導率・線膨張係数はメーカー(株式会社光)の参考値。アクリル・PET の熱伝導率・線膨張係数もメーカー(アクリサンデー株式会社)の参考値。ガラス・シリコンについては文献値⁶⁻⁹⁾。表面粗さは半径 10 μm の触針を用いた表面粗さ計による実測値である。)

Table 1. Properties of the substrates used as adherents.

| | Heat conductivity [W/(m·K)] | Thermal expansion coefficient [10 ⁻⁶ /°C] | Roughness (Arithmetic average Ra) [nm] |
|---|-----------------------------|--|--|
| Stainless steel (SUS430) | 26.0 | 10.4 | 28.4 |
| Aluminum (A1050) | 225.0 | 23.6 | 256.0 |
| Brass (C2801) | 121.0 | 20.8 | 25.2 |
| Acrylic plate (EX100, Acrysunday Co., Ltd.) | ~0.2 | 70.0 | 5.0 |
| PET plate (PG-1, Acrysunday Co., Ltd.) | 0.2 | 68.0 | 5.8 |
| Glass substrate (Slide glass) | ~1.0 | ~9.0 | 1.0 |
| Si substrate (Dummy wafer) | ~150 | ~2.6 | 6.2 |

90°剥離試験は、各種の基板に貼り付けられた 25mm 幅の基材レスシリコン粘着テープを約 30mm 剥離して、この時の剥離強度の平均値をもとに決定する。粘着テープが伸びて、剥離に作用する力が分散するのを防ぐため、Fig. 2(a)のように厚さ 100 μm の PET フィルムを貼り付けている¹⁰⁾。剥離強

度試験器は、Fig. 2(a)に示す自作装置を用いる。剥離試験中の変位とフォースゲージの検出値(剥離強度)をモニターするために、Fig. 2(b)に示すように、Microsoft 社の Visual C++を用いて測定インターフェースを自作した。これにより、テストピースの設置時に生じるズレに基づく測定エラーを感知しやすくなり、測定精度を高めることができる。

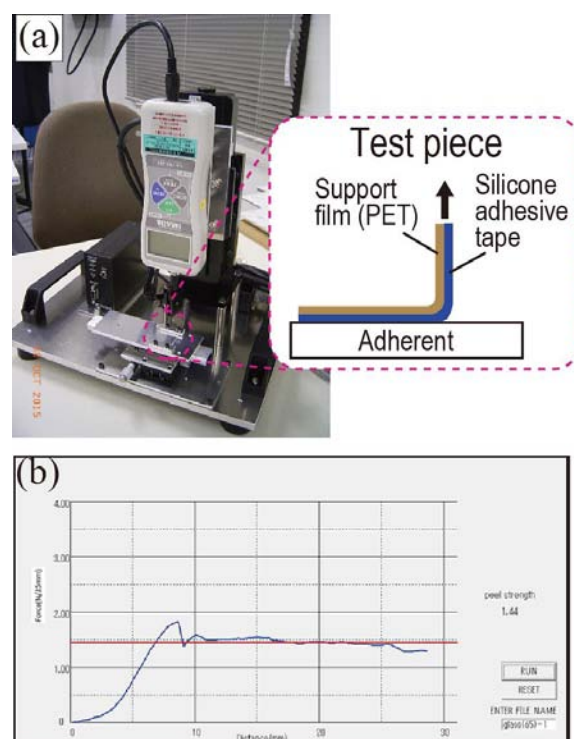


Fig. 2. (a) Homemade 90° peel tester and (b) the measurement interface displayed on the monitor of the control computer.

具体的な剥離強度の測定については、以下の3つの特徴を測定することで、接着特性を調査する。

- ①室温(～20°C)環境で準備したテストピースにおける基板依存性
- ②テストピースの熱処理温度依存性
- ③貼り合せ前の基板表面に対するプラズマ処理に対する依存性

熱処理やプラズマ処理によるテストピースの変化の分析については、赤外分光測定や接触角測定も実施する。

3. 結果及び考察

3.1 接着条件の調査

剥離強度測定用のテストピース作製において、被着体である基板と基材レスシリコーン粘着テープを圧着する必要がある。この条件を設定するため、圧着用重りの重さに対する剥離強度の変化を、ステンレス基板を被着体として測定した結果を Fig. 3 に示す。

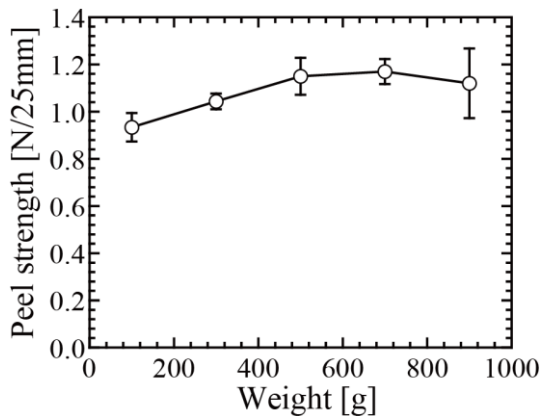


Fig. 3. Peel strengths of the silicone pressure-sensitive adhesive tape to stainless steel substrates with various weights as adhesion loads.

圧着面積は、テープの幅(25mm)と剥離測定距離(30mm)の積で決まり、この面積に対して、100~900 g の重りを適用した。結果として、700 g の重りを用いたときが安定して高い剥離強度を得られたので、本研究におけるテストピースはこの条件で圧着して準備することとした。

3.2 接着特性の基板依存性

被着体である基板として、Table 1 に示すステンレス・アルミ・真鍮・アクリル・PET・ガラスを準備し、室温(~20°C)環境下でテストピースを作製し、剥離強度の測定を行った結果を、Fig. 4 に示す。結果として、いずれのテストピースにおいても、剥離強度が 0.6~1.2 N/25mm の範囲に収まっており、金属系基板・プラスチック系基板・ケイ素系基板の間で明確な接着強度の序列は生じなかった。Table 1 に示した基礎物性に基づく、表面粗さは基板毎に大きく異なっているが、表面粗さと接着特性の基板依存

性の間で、明確な相関性は見出されなかった。もちろん、接着仕事の原理に基づいて、同一材料であれば、表面粗さに基づく表面積に依存して接着強度が変化するため、厳密に接着強度の基板依存性を議論する場合には、同等の表面粗さの基板を用いて評価する必要がある。

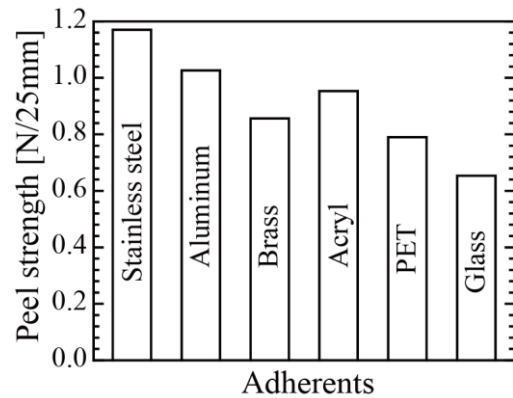


Fig. 4. Peel strengths of the silicone pressure-sensitive adhesive tapes to various substrates.

また、熱物性に注目すると、金属系基板ほど熱伝導率が高く、プラスチック系基板ほど線膨張係数が高くなることが示されている。そこで、熱処理に対する接着強度の変化を比較することとした。

3.3 接着特性の熱処理温度依存性

金属系基板とケイ素系基板を用いたテストピースについては、20, 35, 50, 65°Cに設定したオープンの中で2時間熱処理を行った。プラスチック系基板を用いたテストピースに対しては、耐熱性を考慮して、20, 35, 50°Cに設定したオープン中で同様に熱処理を行った。これらのテストピースに対して、剥離強度を測定した結果を Fig. 5 に示す。図中の結果について、興味深いことに、金属系基板においては、加熱処理温度に伴って50°Cまでは剥離強度が増加するものの、65°Cの熱処理条件においては、金属の種類に関わらず剥離強度が低下している。対照的に、ケイ素系基板では、熱処理温度に依存して65°Cでも剥離強度は増加している。残念なことに、プラスチック系基板では20~50°Cまでしか検証していないが、この範囲においては、熱処理温度の上昇に伴って剥

離強度が増加している。

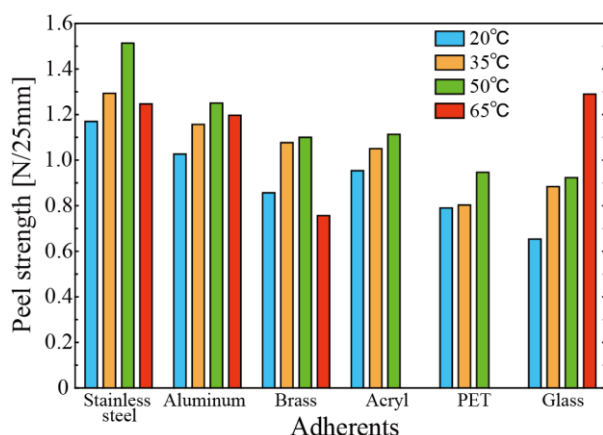


Fig. 5. Peel strengths of the silicone pressure-sensitive adhesive tapes to various substrates depending on the temperatures of the thermal treatment.

上記の変化を生じるメカニズムを明らかにするために、基板と基材レスシリコン粘着テープそれぞれを熱処理して、赤外分光光度計を用いて表面の化学的变化を調査した。赤外分光測定には、全反射測定法によるフーリエ変換型赤外分光光度計(ATR-FTIR)を用いた。熱処理に伴う基板表面の赤外吸収スペクトルの変化は観測されなかった。

一方で、基材レスシリコン粘着テープについては、Fig. 6(a)に示す様に特定の吸収帯に変化が見られた。図中の赤外吸収スペクトルについて、788 cm^{-1} 付近(Si-Cの伸縮運動および CH_3 の変角振動)と、1010-1060 cm^{-1} 領域(Si-O-Siの伸縮運動)、および1257 cm^{-1} 付近(Si- CH_3 に起因する吸収)に明確な吸収ピークが得られた¹¹⁾。この内、1060 cm^{-1} のピークが、熱処理に伴って最も顕著に変化していた。この変化をFig. 6(b)に示す。熱処理に伴って、吸収が小さくなっていることから、Si-O-Siからなる化学構造が消滅していることが示唆される。これは熱処理に伴って低分子量のPDMSが脱離した結果であると考えられる。Fig. 1(b)の化学構造において、シロキサン結合を主骨格にして、ヒドロシリル基とビニルシリル基を末端に持つため、分子が熱処理によって脱離すると、Si-O-Siが最も多く失われることになり、1060 cm^{-1} 付近の吸収ピークが熱処理温度増加によって減

少したと考えられる。このことは、接触角の変化(Fig. 6(b))によっても説明できる。80~150°Cまでの熱処理では、接触角は小さくなっている。これは低分子量のPDMSが脱離して、表面では高分子量の分子のみとなり、凝集力が上昇したことで表面張力が高くなり、接触角が小さくなったと考えられる。しかしながら、50~80°Cまでの熱処理では接触角が増加している。熱処理に基づく高分子表面の接触角の変化は、親水性と疎水性の間で多様に変化することが知られており¹²⁾、この接触角の80°C付近での変化の説明には、更なる調査が必要と考えられる。

今回の剥離強度測定は、60°Cまでの熱処理しか行っておらず、熱処理に伴って、低分子量のPDMSが脱離したことによる凝集作用によって剥離強度が増加したと考えられるが、65°Cの処理温度では、少な

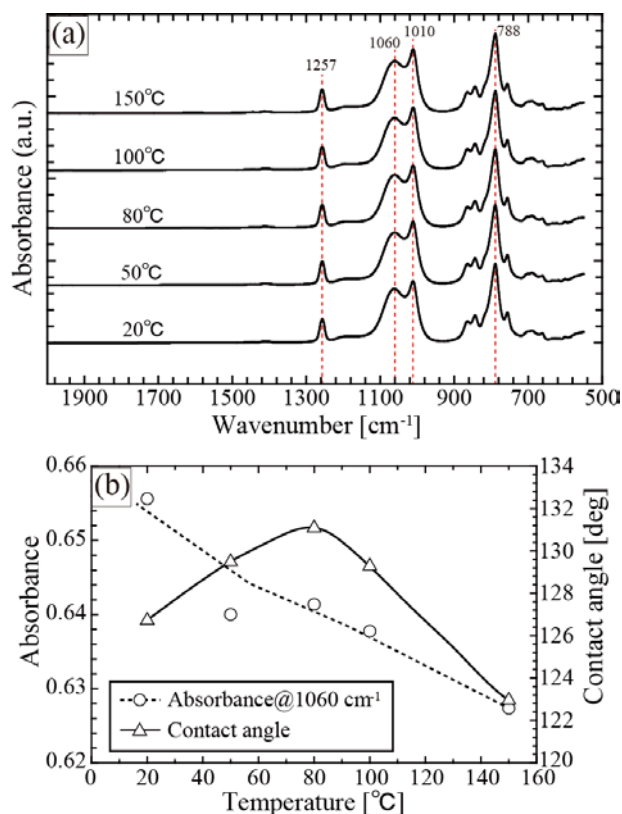


Fig. 6. (a) Infrared absorption spectra of the silicone pressure-sensitive adhesive tape depending on the temperature of the thermal treatment. (b) Temperature dependences of the absorbance at 1060 cm^{-1} and water contact angle.

くとも金属系基板での剥離強度は減少しており、この点に関しても更なる調査が必要である。一つの可能性として、熱膨張による体積変化に基づく接着面の層間剥離が考えられる。金属系基板とケイ素系基板(ガラス基板)の線膨張係数には大きな差は無い。一方で、熱伝導率は金属系基板の方がケイ素系基板(ガラス基板)に対して、非常に大きい値を示している。また、PDMSの線膨張係数は $3.0 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 程度であり、基板に比べて非常に大きい¹³⁾。従って、金属系基板の方が接着界面の温度が高くなり、PDMSが大きく体積変化している可能性が高い。結果として、接着面の剥離が生じている可能性がある。

また、熱膨張とは別に、金属基板表面の水分の脱離が関係している可能性も考えられる。放射光を用いたステンレスの表面分析において、 60°C という比較的低い温度で水分が急速に脱離するという結果が報告されており¹⁴⁾、この水分の脱離が我々の研究結果における接着特性の熱処理温度依存性と関連している可能性は十分にあり、アルミ・真鍮基板も含めて、今後の更なる調査が必要である。

3.4 接着前基板へのプラズマ処理の影響

各基板と基材レスシリコン粘着テープを貼り合わせる前に基板をプラズマ処理した後、両者を貼り合わせてテストピースを作製し、剥離強度を測定した結果を Fig. 7 に示す。プラズマ処理には、基板表面の洗浄用の装置(YHS-R, 魁半導体社製)を用いた。これは、 100 Pa 程度の中真空下での容量結合プラズマを用いている。特別な反応性ガスは導入していない為、チャンバー内に残留している酸素(微量の水素および窒素を含む)が電離してプラズマが励起されている。まず、金属系基板については、ステンレス・真鍮共にプラズマ処理によって剥離強度は減少し、アルミもわずかに剥離強度が増加する程度であった。一方で、プラスチック系基板およびケイ素系基板は、プラズマ処理によって大きく剥離強度が増加する結果が得られた。

これらのプラズマ処理による表面改質の剥離強度への影響^{15, 16)}を考察するために、接触角測定を行った。被着体表面の濡れ性は、同じく被着体表面の凝

集力・形状・化学的特徴と同様に、接着仕事に大きく影響を与えることが知られている¹⁷⁾。本来は、分散力に基づく成分と極性に基づく成分等を考慮して、異なる液滴を用いて測定した接触角から Fowkes の式等を解くことで表面張力を決定するが^{18, 19)}、本研究では設備上の問題から、水滴のみを用いて評価を行うこととした。微小水滴($\sim 1\ \mu\text{l}$)を用いて各基板表面での接触角を測定した結果を Fig. 8 に示す。Fig. 8 の測定結果より、いずれの基板表面に対しても、プラズマ処理による表面改質が生じていることが分かる。特に、金属系基板とケイ素系基板については大幅に変化している。これは、プラズマ中の電離した分子による基板表面の修飾によって、 M-OH (M: metal)や Si-OH 等が生じ親水表面が生じたためと考えられる^{20, 21)}。

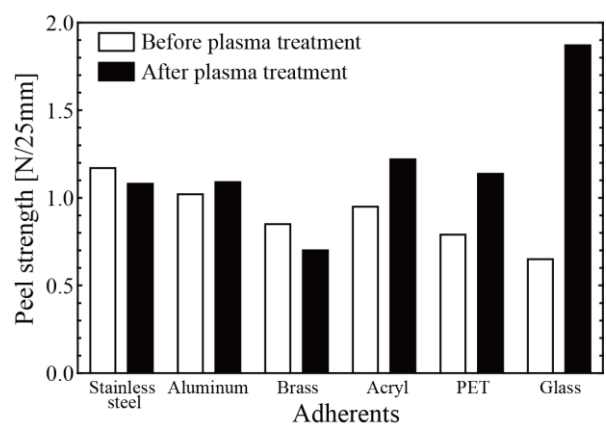


Fig. 7. Peel strengths of the silicone pressure-sensitive adhesive tape to various substrates depending on the plasma treatment.

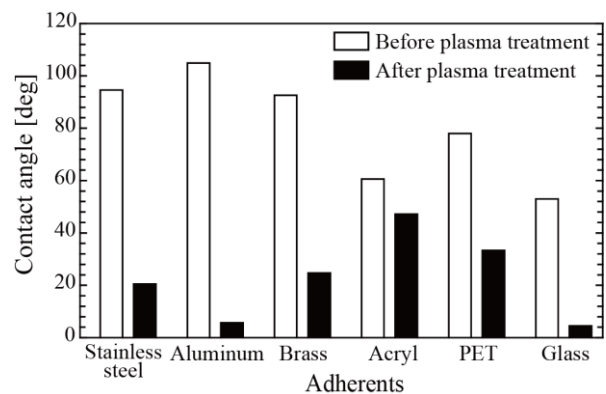


Fig. 8. Water contact angles on the various substrates depending on the plasma treatment.

一方で、プラスチック系の基板についても、プラズマによるエッチング効果に基づいて表面の疎水性を示す化学構造が壊れ、親水表面が生じたと考えられる²²⁾。前述のように、濡れ性が向上すると、接着仕事が増加する。シリコン粘着剤は、液体ではないが有限の表面張力を有している。更に、粘着剤特有のタック(べたつき)を一定程度有している。被着体である基板側の濡れ性が向上しているため、プラズマ処理によって基板表面の表面張力が増加していることは明らかであり、結果としてシリコン粘着剤の接着仕事が増加したと考えられる。しかしながら、金属基板表面では、濡れ性が向上したにもかかわらず、剥離強度は低下しており、上記の考察と矛盾することになる。従って、プラズマ処理に伴う表面形状の変化と投錨効果の発現も含めて、今後詳細に検証する必要がある。

3.5 基板種類に依存した接着力調整

前節までに、被着体としてステンレス・アルミ・真鍮・アクリル・PET・ガラスを用いて剥離強度測定用のテストピースを作製し、各種基板と基材レスシリコン粘着テープとの接着特性および熱処理やプラズマ処理の影響について調査した。これらの実験結果から得られた基板種類に依存した接着力調整に関する知見をまとめると以下ようになる。

1. 金属基板に対しては、50℃以下のできるだけ高い温度で熱処理すると接着力が向上する。
2. プラスチック系基板に対しては、接着前基板にプラズマ処理を行うことで、接着力が向上する。
3. ケイ素系基板に対しては、熱処理及びプラズマ処理の両者で、接着力が大幅に向上する。

このように、基板の種類毎に接着力を向上させるための処理が異なることが明らかとなった。また、ここまでの調査で、ケイ素系基板はガラスのみの結果を用いて議論してきたが、プラズマ処理の影響については、Si基板を用いた場合においても同様の測定を行った。未処理のテストピースにおける剥離強度が1.74 N/25mmで、プラズマ処理されたSi基板を用いたテストピースにおける剥離強度が4.17 N/25mm以上で測定不能であった。これは、接着強度

が非常に高く、テストピースの基材レスシリコン粘着テープを支持しているPETフィルムが剥離してしまったためである。これにより、プラズマ処理によるSi基板に対する接着力は大幅に向上(2倍以上)していることが示された。ケイ素系基板については、やはり基板と粘着テープ両者に含まれるケイ素間の結合であるシロキサン結合の関係が予想される。例えば、Fig. 5ではガラス基板だけが、65℃の熱処理によって、室温時の倍近い剥離強度を発現している。これは、3.3節で述べた、熱処理に伴う凝集作用以外に、何らかのルートで形成されたシラノール基(Si-OH)を介して生じた水素結合構造が、脱水縮合してシロキサン結合を形成した可能性が考えられる。また、Fig. 7に示したプラズマ処理の結果でも、やはりガラスのみが倍以上の剥離強度を発現しており、より明確にシラノールの介在が予想される。しかしながら、これらの界面での反応を、分子分光学的な手法を用いて分析するには、非常に薄いサンプルを作製するか、被着体を微粒子化して界面での化学反応を顕在化させるアプローチが必要となるため^{23, 24)}、本研究ではここまでの調査に留めることとした。

4. まとめ

本研究では、基材レスシリコン粘着剤(粘着テープ)の接着強度における、被着体に対する依存性と熱処理及びプラズマ処理の影響について、剥離強度試験を用いて調査を行った。室温で準備したテストピースに対しては、基板の種類に依存した顕著な差は観測されなかったが、熱処理とプラズマ処理に対する依存性は、基板の種類ごとに異なっていた。結果として、接着力の向上には、金属系基板では熱処理、プラスチック系基板ではプラズマ処理、ケイ素系基板では熱処理とプラズマ処理の両者が、それぞれ有効であることが示された。

一般的に、粘着剤や接着剤の強度を調整する手法としてはプライマーが用いられるが、本稿冒頭で述べたように溶媒の揮発などが問題となるケースでは、プライマーの使用は難しく、何らかの他の手法をもって接着力を調整することが必要となる。本研究の

結果は、当該基材レスシリコーン粘着剤を実際の製品の部材として用いる場合の接着強度の調整について、重要な知見となると考えられる。

本研究は、化学系商社の三木産業株式会社より、ニッパ株式会社にて新規開発された基材レスシリコーン粘着剤の接着特性の調査を依頼されたことに端を発している。結果として興味深い研究を進めることができた。進展の芳しくない中でもサポートいただいた三木産業株式会社の松崎康様に感謝する。また、本研究の一部は JSPS 科研費 17K05023 及び 17H03136 の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 山谷正明, シリコンとシリコーンの科学, 信越化学工業編, (日刊工業新聞社, 東京, 2013), p. 2.
- 2) 山谷正明, シリコーン, (化学工業日報社, 東京, 2014), p. 1.
- 3) S. B. Lin, L. D. Durfee, R. A. Ekeland, J. McVie, G. K. Schalaus II, "Recent Advances in Silicone Pressure-Sensitive Adhesives", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **21**, 605-623 (2007).
- 4) A. Krzyszt, P. Bednarczyk, Z. Czech, "One Side Self-Adhesive Tapes Based on Silicone Pressure-Sensitive Adhesives - Selections of the Best Compositions", *CHEMIK*, **69**, 862-867 (2015).
- 5) A. Krzyszt and Z. Czech, "Double-Side Tape Based on Silicone Pressure-Sensitive Adhesive", *CHEMIK*, **70**, 369-374 (2016).
- 6) L. van der Tempel, G. P. Melis, T. C. Brandsma, "Thermal Conductivity of a Glass: I. Measurement by the Glass-Metal Contact", *Glass Phys. and Chem.*, **26**, 606-611 (2000).
- 7) Z. Malou, M. Hamidouche, N. Bouaouadja, J. Chevalier, G. Fantozzi, "Thermal Shock Resistance of a Soda Lime Glass", *Ceramics*, **57**, 39-44(2013).
- 8) C. Jeong, S. Datta, M. Lundstrom, "Thermal Conductivity of Bulk and Thin-Film Silicon: A Landauer Approach", *J. Appl. Phys.*, **111**, 093708 (2012).
- 9) H. Watanabe, N. Yamada, M. Okaji, "Linear Thermal Expansion Coefficient of Silicone from 293 to 1000K", *Int. J. Thermophysics*, **25**, 221-236 (2004).
- 10) S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, (Marcel Dekker INC., New York, 1982), p. 530.
- 11) S. Mecham, A. Sentman, M. Sambasivam, "Amphiphilic Silicone Copolymers for Pressure Sensitive Applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 3265-3270 (2010).
- 12) A. Emoto, T. Kobayashi, N. Noguchi, T. Fukuda, "Tailoring Adhesive Forces Between Poly(dimethylsiloxane) and Glass Substrates Using Poly(vinyl alcohol) Primers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39927 (2014).
- 13) N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, G. M. Whitesides, "The Controlled Formation of Ordered, Sinusoidal Structures by Plasma Oxidation of an Elastomeric Polymer", *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2557-2559 (1999).
- 14) 松尾智仁, 光原圭, 山本安一, "SUS 表面の水分(水素)量の加熱温度依存性評価", 立命館大学 SR センター 成果報告書, R1448 (2014).
- 15) D. Sowa, Z. Czech, L. Byczyński, "Peel Adhesion of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives on Selected Substrates versus Their Surface Energies", *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **49**, 38-43 (2014).
- 16) A. Kowalski, Z. Czech, "The Effects of Substrates on Tack Performance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs)", *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **60**, 9-15 (2015).
- 17) 角田光雄, むれの科学と技術そして応用, (シーエムシー出版, 東京, 2011), p. 269.
- 18) S. Wu, "Calculation of Interfacial Tension in Polymer Systems", *J. Polymer. Sci.: Part C*, **34**, 19-30 (1971).
- 19) 井本稔, 表面張力の理解のために, (高分子刊行会, 京都, 1992), p. 95.
- 20) 中島章, 固体表面の濡れ制御, (内田老鶴圃, 東京, 2007), p. 16.
- 21) S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, (Marcel Dekker INC., New York, 1982), p. 416.
- 22) K. Tsougeni, N. Vourdas, A. Tserepi, E. Gogolides, C. Cardinaud, "Mechanisms of Oxygen Plasma Nano-texturing of Organic Polymer Surfaces: From Stable Super Hydrophilic to Super Hydrophobic Surfaces", *Langmuir*, **25**, 11748-11759 (2009).
- 23) G. H. Padron, F. Rojas, M. G. Garduno, M. A. Canseco, V. W. Castano, "Development of Hybrid Materials Consisting of SiO₂ Microparticles Embedded in Phenolic-Formaldehydic Resin Polymer Matrices", *Mater. Sci. Engineering A*, **355**, 338-347 (2003).
- 24) Z. Fang and J. Suo, "Synthesis and Characterization of Phenolic Resol Resin Blended with Silica Sol and PVA", *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 744-751 (2011).