

## 低環境負荷に貢献するソフトマテリアルの新しい接着技術

九州大学 先導物質化学研究所  
科学技術振興機構 ERATO 高原ソフト界面プロジェクト  
高原 淳  
株式会社デンソー 材料技術部  
岡本 泰志  
株式会社デンソー 半導体実装開発部  
泉 隆夫  
株式会社デンソー 材料技術部  
青木 孝司  
科学技術振興機構 ERATO 高原ソフト界面プロジェクト  
小林 元康

### Abstract

環境に優しい接着技術に着目し、1) 放射光微小角入射広角 X 線回折 (GIWAXD) を利用したポリブチレンテレフタレート (PBTT) の表面脆弱相の存在の解明に基づく自動車の軽量化に貢献するエンジニアリングプラスチックの接着技術、2) 放射光小角 X 線散乱による高分子電解質の分子鎖形態の塩濃度依存性の解明に基づいた環境に優しい水を膨潤剤とする接着と塩水溶液による剥離が自在にできるポリマーブラシを用いた接着技術について解説する。

### 1. 緒言

接着現象は被着体である材料表面の構造・物性のみならず接着剤の物性にも密接に関係しており、これらは高分子化学、物理化学、界面化学に関連づけられる。さらに接着を対象とする材料も、高分子のみならず金属、セラミクス、複合材料などきわめて多くの種類にわたっている。

一方、接着の応用技術は自動車、船、航空機、鉄道車両、橋梁、建築物、医療、情報機器、電子機器、包装など多くの産業分野で接着が応用されている。特に自動車、情報機器では材料の軽量化として極めて重要な技術となっており、その信頼性の確立、さらにリサイクル性なども求められている。さらに様々な分野で使いたいときに接着し、不要なときに解体する易解体性材料も環境問題の観点から注目を集めている。

本稿では環境に優しい接着技術に着目し、1) 自動車の軽量化に貢献するエンジニアリングプラスチックの接着技術、2) 環境に優しい接着、剥離が自在にできるポリマーブラシを用いた接着技術について解説する。

### 2. 自動車の軽量化に貢献するエンジニアリングプラスチックの接着技術

近年、自動車を取り巻く環境は大きく変化しており、安全性、環境適合性、快適性、および利便性が要求されている<sup>[1]</sup>。自動車業界ではこれらの要求を満足する製品化が進んでおり、省エネのための軽量化や製品小型化のための電子化が着実に進展している。これに伴い、自動車部品の材料は鉄から樹脂やアルミニウムに変わり、エレクトロニクス製品は小型化、高密度実装化が進んでいる。その結果、部品間の接合は従来の溶接、ろう付け、はんだ等の金属接合から、接着、樹脂溶着等の接合方法に変わりつつある。

一方、自動車部品は高い信頼性を要求されるため、高度の接着信頼性が必要である。高度の接着信頼性を確保するためには、初期の接着強度を向上させ界面剥離から凝集破壊モードに変える接着性制御技術と、応力印加環境下でも破壊しないような接着接合の寿命向上技術の2つが必要である。従来、接着接合は接着剤あるいは、被着体のバルク物性、組成の解析によりそのメカニズムを検討するのが中心で

あった。しかし、近年筆者らの研究により、高分子表面ではバルクに比較して分子鎖熱運動性が活性化しており、高分子表面とバルクとでは異なった物性を発現することが明らかになってきた<sup>[2]</sup>。そこで、ナノメータオーダーレベルでの高分子表面の物性を解析し、接着のメカニズムを解明することができれば、接着制御技術、寿命向上技術の開発が可能となり、高い接着信頼性を確保できると考えられる。

本研究では、接着接合を適用している自動車部品の約30%を占めるポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂<sup>[3]</sup>とエポキシ接着剤の組み合わせを接着接合の代表事例として選定した。PBT樹脂は一般に成形加工後、接着処理前に寸法安定性<sup>[4]</sup>を高める目的で熱処理(アニーリング)を実施するが、これまでこのアニーリングにより接着性が低下する現象が多く報告され、接着性低下メカニズムの解明および接着性向上の対策が急務であった<sup>[5]</sup>。

### 2-1 接着試験試料の調製

被着体には添加剤フリーのPBT樹脂(重量平均分子量 $M_w = 29$  k、分散度 $M_w/M_n = 1.81$ )を用いた。PBTサンプルはSiウエハ上にスピんキャスト法で薄膜を調製した。1.0 wt% PBT/HFIP(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol)溶液を空气中、室温、3000 rpm、60秒間の条件で成膜した。513 Kで10分間加熱した後急冷して、PBTをアモルファスとした。このPBTを減圧下453 Kでアニーリングした。接着強度試験用サンプルは、PBT薄膜上に2 mm × 2 mmの穴を開けたテフロンテープを貼付し、接着剤を塗布してM4ナットを接着した。接着剤には添加剤フリーのエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製、主剤; エピコート828、硬化剤; エポメートB002)を用いて、主剤/硬化剤 = 100/60 (wt/wt)の割合で混合し、室温で7日間硬化した。

### 2-2 アニーリング時間による接着強度の変化

接着強度は引張試験機を用いて接着面積4 mm<sup>2</sup>、引張速度5 mm/minの条件で大気中、室温で評価した。

接着強度試験後の破断面を原子間力顕微鏡(AFM、エスアイアイナノテクノロジー製E-sweep、AFMモード、プローブSI-AF01、Si製、矩形、ばね定数0.12 N/m、探針の先端径10 nm)にて評価した。

Fig. 1(◆)はアニーリング時間を変化した時の引

張接着強度の変化である。アニーリング時間に伴い、接着強度は低下した。接着強度試験後の破断面をAFMにより観察し、破壊領域と非接着領域の平均高さの差を破壊深さとして求めたところ、Fig. 1(■)に示したようにアニーリング前は破壊深さ0(界面破壊)であったのに対し、アニーリング20時間後は約4 nm(PBTの凝集破壊)であることを確認した。この結果からアニーリングによりPBT表面に力学的に弱い層(WBL: Weak Boundary Layer)<sup>[6]</sup>が生成することが示唆された。

### 2-3 アニーリングによる表面結晶凝集状態の変化

熱処理前後でのPBTの表面領域をサンプリング後のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定の結果WBLが低分子成分の表面凝縮ではないことが明らかになったため、アニーリングにより表面とバルクの結晶性に差が生じたのではないかと考え、微小角入射広角X線回折法(GIWAXD)<sup>[6]</sup>による評価を行った。アニーリング前後のPBTの表面およびバルクの結晶性をGIWAXD<sup>[7]</sup>、SPring-8、BL13XUビームライン、波長0.1117 nm、スリット0.06 mm × 0.20 mm、露光時間3秒/step、2 $\theta$  = 4~27度、間隔0.05度/step、入射角 $\alpha_1 = 0.09$ 度または0.18度)にて評価した。得られたGIWAXDプロファイルに対してGaussおよびLorentz関数を用いて波形分離を行い、結晶由来およびアモルファス由来のピーク面積比から見かけの結晶化度を算出した。

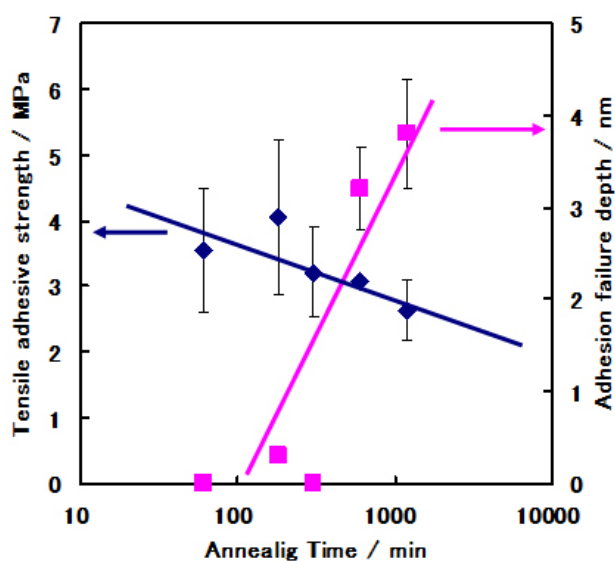


Fig. 1 アニーリング時間による接着強度(◆)と接着面の破壊深さ(■)の変化

Table 1 アニーリングによるPBT表面・バルクの見かけの結晶化度変化

	Apparent Crystallinity (%)	
	Surface	Bulk
Original	35	41
Annealing	52	57

Table 1はアニーリング前後の結晶化度である。アニーリングにより見かけの結晶化度は表面、バルク共に向上したが、表面の見かけの結晶化度はバルクより低い値を示した。表面結晶化度と破壊深さの結果 (Fig. 1◆) から、WBLはアニーリング後に表面数nmに残存する非晶層ではないかと考えられる。ただし、Table 1に示すようにアニーリング前も見かけの結晶化度はバルクよりも表面の方が低い。これはWBLが約4 nmに対してX線のしみこみ深さが約10 nmであり、アニーリング後は表面の結晶化度にバルクの情報を含んでいるため本来のWBLの結晶化度よりも大きくなっていることが考えられる。しかし本結果のみではWBLが非晶層であることを確認できないため、表面の力学物性の解析を行った。

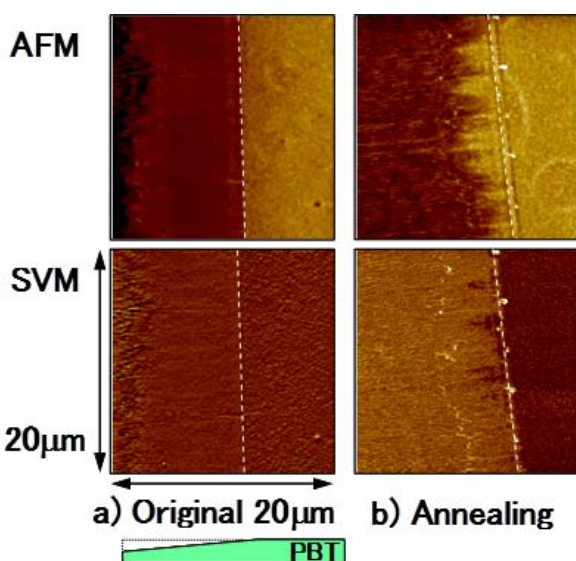


Fig. 2 アニーリングによる表面・バルクの弾性率変化  
a) アニーリング前 b) アニーリング後AFMは原子間力顕微鏡像、SVMは弾性率の二次元分布を示す。白破線：切削開始点

## 2-4 表面力学物性解析

アニーリング前後の表面とバルクの力学物性を評価するために、PBTを表面界面切削解析装置 (SAICAS)<sup>[7]</sup>、ダイプラ・ウィンテス製NN-04、切削角度0.06度)を用いて斜め切削し、走査粘弾性顕微鏡 (SVM)<sup>[8]</sup>、エスアイアイナノテクノロジー製E-sweep、VE-AFMモード、プローブSI-AF01、ばね定数0.12 N/m)により表面力学物性を評価した。

Fig. 2は、アニーリング前後の形状像 (AFM) と弾性率像 (SVM) である。図中、白破線が切削開始点であり、破線の右側が表面、左側がバルクである。アニーリング前 (a) のSVM像では表面とバルクの間でコントラストはほぼ等しい、すなわち弾性率に差は見られなかった。アニーリング後 (b) のSVM像では表面とバルクでコントラストが生じていた。SVM像においては弾性率が高いほうが明るく表示されるので、表面はバルクに比較して弾性率が低いことが明らかとなった。SVM測定では、同一サンプル内の弾性率の相対比較が可能であり、アニーリング前後の弾性率の絶対値を高精度で行うことは極めて困難である。しかし、アニーリングにより結晶化度が増大していることから、バルクの結晶性が向上したのに対して表面層では非晶分子が残存したため弾性率が低下したと考えられる。すなわち前節の仮説を支持する結果といえる。

## 2-5 アニーリングによる結晶配向性の変化

PBTの接着においては分子中のエステル結合のC=O官能基が接着性に関与していると考えられる。

Fig. 3はPBTの結晶単位格子<sup>[3e]</sup>である。C=O基に注目するとb軸に平行である。アニーリングにより結晶化度が増大する。結晶化が進行する際に表面の微結晶の配向性が変化し、C=O官能基の向きが変化するのではないかと考え、GIWAXDの面外 (out-of-plane) 測定を行った。out-of-plane測定では、サンプル表面に対して平行な結晶面からの回折が得られる。

Fig. 4は、アニーリング前後のPBT表面のout-of-plane GIWAXDプロファイルである。図中の $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) は、 $4\pi\sin\theta/\lambda$  ( $\theta$ : Bragg角、 $\lambda$ : 入射X線の波長) で表される散乱ベクトルである。ここでb軸と平行なC=O官能基の向きに対して、垂直な(010)面由来のピーク ( $q_{\perp} = 12.3 \text{ nm}^{-1}$ ) と平行な(100)面由来のピーク ( $q_{\parallel} = 16.4 \text{ nm}^{-1}$ ) に注目した。アニーリング前と比較して、アニーリング後には(010)

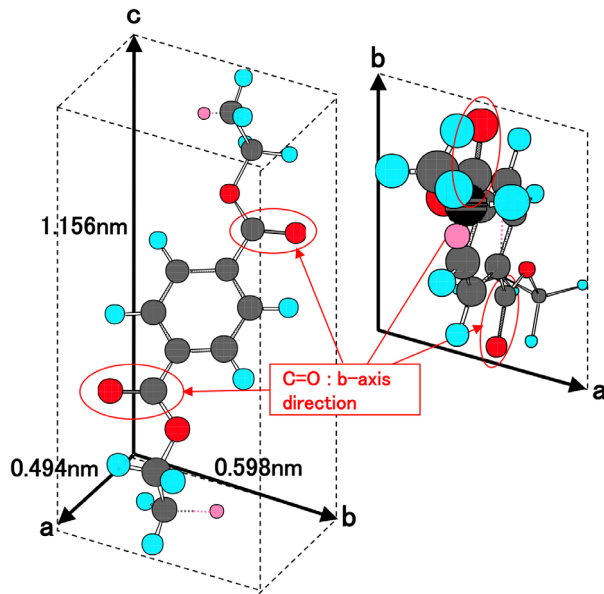


Fig. 3 PBTの結晶単位格子<sup>[3e]</sup>

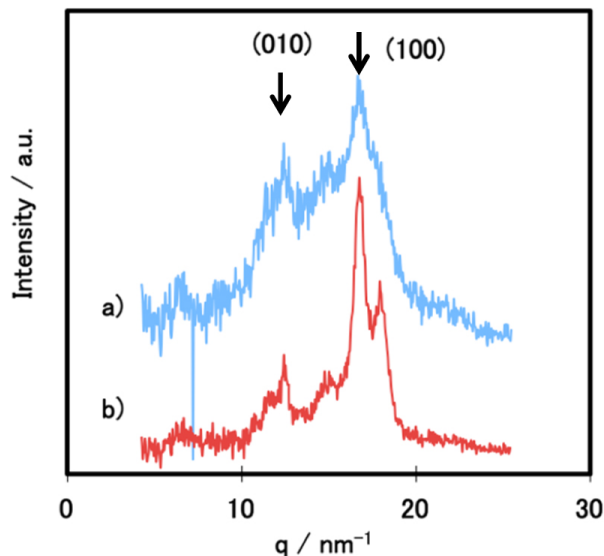


Fig. 4 PBT表面のGIWAXD Out-of-plane回折プロフィール a) アニール前 b) アニール後

面からの回折が弱くなっているように見える。しかし  $q = 16.4 \text{ nm}^{-1}$  のピークには (011) 面由来のピーク ( $q = 16.1 \text{ nm}^{-1}$ ) が重なっている<sup>[3c]</sup>。そこで得られたGIWAXDプロフィールに対してGaussおよびLorentz関数を用いて波形分離を行い、(010)面および(100)面由来のピーク面積比を計算し、Table 2に示した。

アニールにより(010)面からの回折が弱くなっており、PBT表面の結晶配向性が(100)面優

先であることが確認された。この結果より、Fig.5に示すようにC=O官能基がアニール後には内部にもぐりこむ構造モデルが提案できた。

## 2-6 接着低下メカニズム

以上の結果からアニールによるPBTの接着性低下メカニズムをFig. 6のように考察した。

すなわち、アニールによってPBTの結晶化は進行するが表面10 nm以下の領域に非晶層が残存し、C=O官能基が内部にもぐりこむことによりWBLが生成する。エポキシ接着剤はWBL<sup>[9]</sup>に浸透して内部でC=O官能基と相互作用して接着するためWBLとバルク間で力学特性に差が生じ、その境界で破壊し接着強度が低下すると考えられる。

## 2-7 接着性向上の検討

本知見より、接着性を向上させるためには表面に生成したWBLを選択的に除去することが有効であると考えられる。アニール後のPBTを表面処理し、接着性向上を検討した。表面処理には大気圧プラズマ処理装置(松下電工製Aiplasma)を用いてAr 2.14 L/min、O<sub>2</sub> 27 mL/min、高周波周波数

Table 2 アニールによるPBT表面の(010)/(100)回折強度の変化(Out of plane GIWAXD)

	Ratio of peak area (010)/(100)
Original	0.56
Annealing	0.27

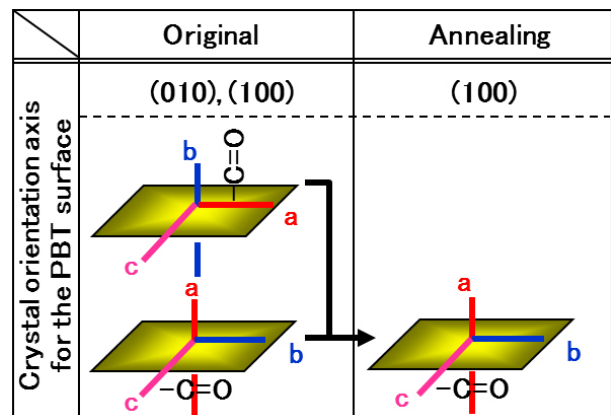


Fig. 5 アニールによるPBT表面の結晶配向状態の変化



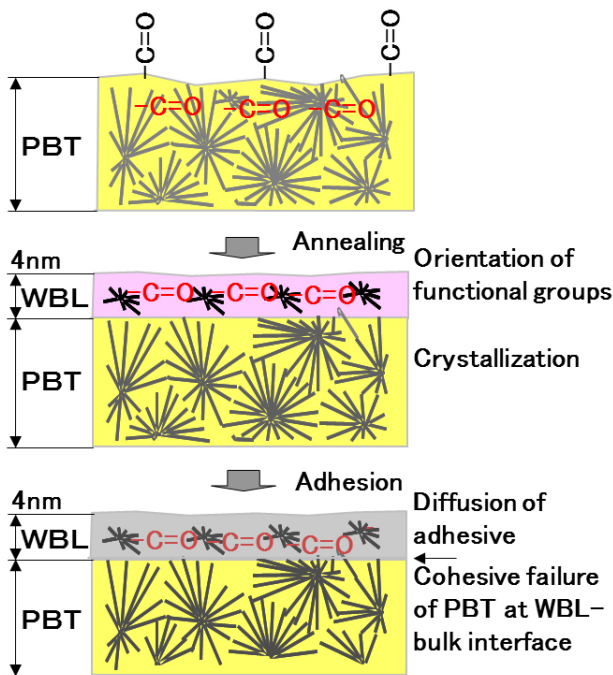


Fig. 6 アニールによるPBTのエポキシ接着界面の接着性低下メカニズム

13.56 MHz、出力 140 W の条件でプラズマを発生させ、走査距離 5 mm、走査速度 30 mm/s (5 mm ピッチ) で 1 回処理した。また処理前後の表面元素組成および官能基組成を X 線光電子分光分析装置 (XPS、アルバック・ファイ製 APEX、Al  $K_{\alpha}$  (1486.7 eV)、14 kV、200 W、検出角度 45 度) により分析した。PBT 表面をプラズマ処理に伴う接着強度の変化を Fig. 7 に示した。X 軸は表面に導入された COO 基の分率であり、プラズマ処理時間に対応する。

オリジナル (■)、アニール後 (▲) に比較してプラズマ処理後 (◆) の接着性は大幅に向上することが確認された。このとき表面官能基組成を XPS にて評価した結果、COO 基などの含酸素官能基が増加していることが明らかになった。すなわちプラズマ処理により WBL が除去されるとともに、導入された COO 基などの含酸素官能基と接着剤が相互作用して強い接着性が発現したものと考えられる。

### 3. 環境に優しい接着、剥離が自在に出来るポリマーブラシを用いた接着技術

高密度に表面から直接グラフトされたイオン性高分子ブラシを有する表面はバルクとは異なる摩擦特性や濡れ性、防汚性を示すことが知られている。特に、高分子電解質ブラシ同士が接する界面は静電引力ま

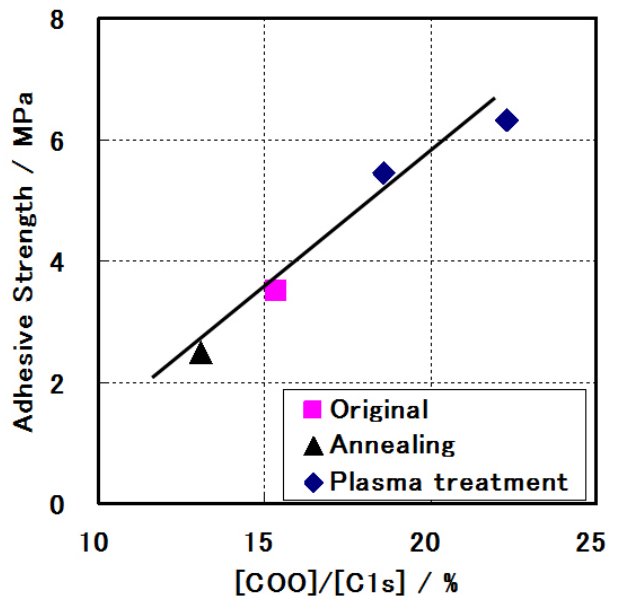


Fig. 7 PBT 表面の COO 基濃度と接着強度の関係

たは静電反発相互作用による接着や低摩擦特性が現れる特異点と考えることができる。本研究では、まず高分子鎖の分子特性解析の重要性に着目し、本接着系の一成分である poly (2-methacryloyloxyethyl) trimethylammonium chloride) (PMTAC) の塩水溶液中での分子鎖形態の塩濃度依存性を小角 X 線散乱により評価した。さらに種々のイオン性高分子ブラシを平面基板上に表面開始グラフト重合により調製し、両ブラシ表面間にはたらく静電相互作用を利用した接着とその可逆性について評価した<sup>[10]</sup>。

#### 3-1 高分子電解質の塩水溶液中での分子鎖形態

分子量の制御が比較的容易な原子移動ラジカル重合により PMTAC を合成し、その種々のイオン濃度における分子鎖形態を BL03XU における溶液小角 X 線散乱により評価した。X 線の波長は 0.10 nm、カメラ長は 2180 mm、ポリマーの重量平均分子量は 73000 である。Fig. 8 (a) は種々の濃度の PMTAC ( $C_p$ , g cm<sup>-3</sup>) の NaCl 水溶液 (1.0 M) での SAXS プロファイルである。 $\Delta I(q)$  の  $q$  (nm<sup>-1</sup>) 依存性は Debye 関数で記述でき、得られたランダムコイルのサイズに対応する回転半径  $\langle S_z^2 \rangle_z^{1/2}$  (Fig. 8 に挿入図に定義) は 4.3 nm であった。3.0 M の NaCl 溶液中の PMTAC の回転半径も約 4.2 nm であった。また、いずれの SAXS 曲線も  $q = 1.0$  nm<sup>-1</sup> 領域では同じ傾きを示したことから PMTAC は高分子濃度が変化してもランダムコイルの形状を形成

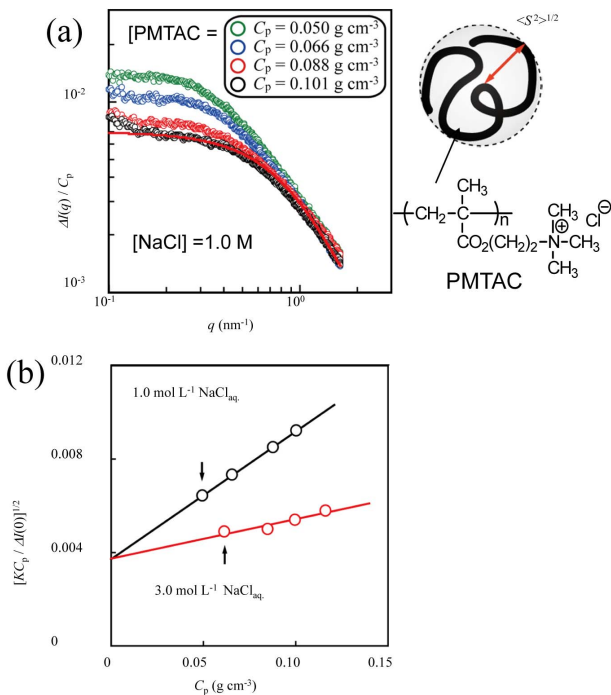


Fig. 8 (a) 種々の濃度のPMTAC ( $C_p$ , g cm<sup>-3</sup>) の 1.0 M NaCl水溶液中におけるSAXSプロファイル (プロット) とDebye関数によるフィッティング曲線 (実線)、およびランダムコイル状態での回転半径の定義図、(b) 1.0 および 3.0 M NaCl水溶液における  $[K C_p / \Delta I(0)]^{1/2}$  とポリマー濃度  $C_p$  との関係。Kは光学定数。

していることが明らかである。

一方、PMTACの溶媒との相互作用の強さを示す第2ビリアル係数  $A_2$  はFig. 8 (b) に示す过剩散乱  $\Delta I(0)$  の逆数と高分子濃度  $C_p$  プロットから評価できる。 $\Delta I(0)$  はFig. 8 (a) の  $\Delta I(q)/C_p$  より求められる。1.0 M および 3.0 M の NaCl水溶液中におけるPMTACの  $A_2$  は  $2.0 \times 10^{-4}$  および  $6.3 \times 10^{-5}$  g<sup>1</sup> cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> である。塩濃度の増加に伴う  $A_2$  の減少は、PMTACのアンモニウムイオンの静電的な反発が水和イオンで遮蔽されることを示している。このような分子鎖形態のイオン濃度依存性が基板に固定化した高分子電解質系でも成立すると仮定して、高分子電解質ブラシを用いた接着・剥離技術を以下のように提案した。

### 3-2 高分子電解質ブラシを用いた接着・剥離技術

カチオンおよびアニオンを側鎖に有するイオン性高分子ブラシを平面基板上に調製し、両ブラシ表面間にはたらく静電相互作用を利用した接着とその可逆性について評価した<sup>[10]</sup>。10 × 40 mm<sup>2</sup>のシリコン基板上に重合開始剤である臭化アルキル単分子膜

を固定化し、表面開始原子移動ラジカル重合により膜厚約 100 nm、数平均分子量  $M_n =$  約 40 万の PMTAC ブラシ<sup>[11]</sup>、ポリ(メタクリル酸3-スルホプロピルカリウム塩) (PSPMK) ブラシ、ポリ(メタクリル酸ナトリウム塩) (PMANa) ブラシを調製した。Fig. 9にそれぞれの構造式を示す。この基板に2  $\mu$ Lの水を滴下して基板端 10 mm 部分を貼り合わせ (接触面積 5 × 10 mm<sup>2</sup>)、500 g (4.9 N) の荷重を加えて室温で2時間静置した (Fig. 10)。これを引張り試験機 (島津製 EZ-Graph) に取り付け接着面引張 (Lap Shear) 法により引張りせん断力 (N) を測定した。引張り速度はせん断方向に 1.0 mm/min とした。

Fig. 11に示すように、カチオン性PMTACブラシとアニオン性PSPMKブラシとを貼り合わせた場

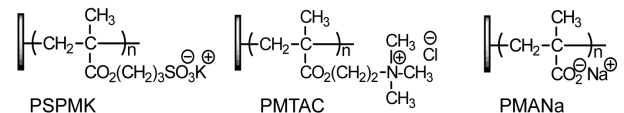


Fig. 9 接着に用いたポリマーブラシの化学構造

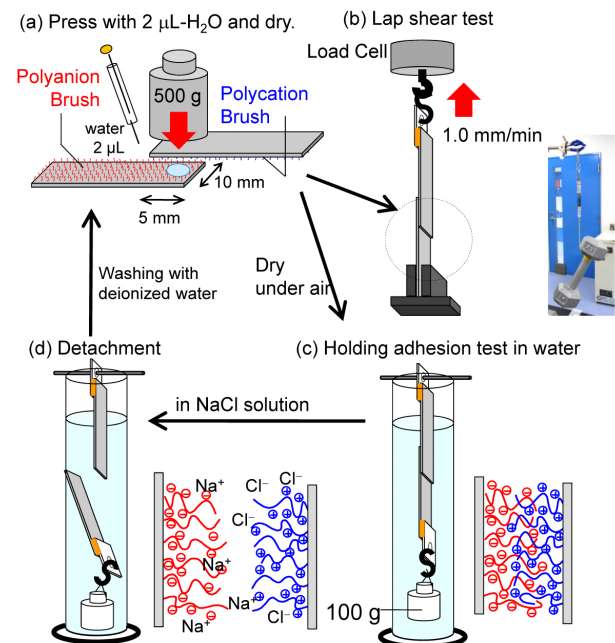


Fig. 10 高分子電解質ブラシの化学構造とそれらを用いた可逆的接着・剥離の模式図。(a) シリコン基板に固定化したポリカチオンとポリアニオンブラシによる貼り合わせ、(b) 接着面引張法による引張りせん断接着強度の測定、(c) 水中および (d) NaCl水溶液中における接着保持試験の方法。

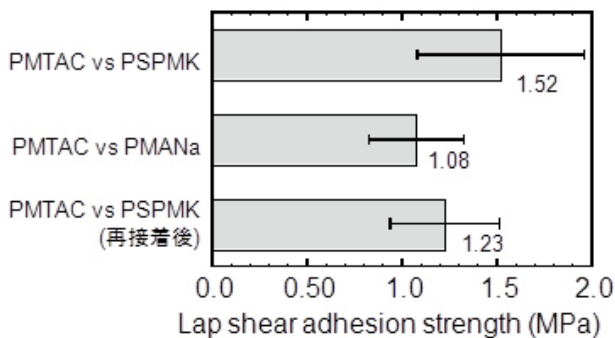


Fig. 11 高分子電解質ブラシにより接着したシリコン基板の引張りせん断接着強度 (MPa)

合引張りせん断接着強さは  $1.52 \pm 0.43$  MPa であり、PMTAC ブラシと PMANa ブラシとの組み合わせでは  $1.08 \pm 0.25$  MPa であった。これはカルボン酸よりもスルホン酸の方がアンモニウムカチオンと強く相互作用していることを反映していると考えられる。

次に、PMTAC ブラシと PSPMK ブラシを接着した基板に 100 g のおもりをつり下げ水中に浸漬した (Fig. 9)。計算上、接着面には水中で約 0.2 MPa の引張りせん断力が加わる状態であるが、24 時間経過しても接着面が剥離することはなかった。一方、この接着基板を 100 g のおもりを吊した状態で 0.5 M NaCl 水溶液に浸漬すると 1 時間以内に剥離した。剥離はブラシ/ブラシ界面で生じており、剥離後も表面にはそれぞれのブラシ薄膜が残存していることを XPS および AFM により確認した。従って、水溶液中の水和イオンが接着界面に浸透することで高分子電解質間の静電相互作用を遮蔽し、接着強度が低下したと考えられる。また、剥離後のポリマーブラシ基板を十分に水洗して塩を除去し、貼り合わせると再接着した。Fig. 11 に示すように数回の再接着実験を繰り返しても接着強度は約 1 MPa を維持しており、繰り返し接着・剥離が可能であることが分かる。

#### 4. 結論

放射光を用いた微小角入射広角 X 線回折・小角 X 線散乱の結果を活用し次のような環境に優しい接着技術を実現した。1) 微小角入射広角 X 線回折を利用したポリブチレンテレフタレート (PBT) の表面脆弱層 (WBL) の存在の解明に基づき、WBL の除去によるエンジニアリングプラスチックの接着技術を確認した。2) 放射光小角 X 線散乱による高分子電解質の分子鎖形態の塩濃度依存性の解明によ

る環境に優しい水を膨潤剤とする接着技術と塩水溶液による剥離が自在に出来るポリマーブラシを用いた接着技術を確認した。

#### 5. 謝辞

「自動車の軽量化に貢献するエンジニアリングプラスチックの接着技術」の研究は NEDO 「精密高分子プロジェクト」(2001-2007)、「環境に優しい接着、剥離が自在に出来るポリマーブラシを用いた接着技術」の研究は JST-ERATO 高原ソフト界面プロジェクトの研究成果である。放射光表面 X 線回折、小角 X 線散乱は BL03XU、BL13XU を活用したものである。特にご支援・ご指導をいただいた JASRI/SPring-8 の共同研究者の皆様へ深く感謝します。

#### 参考文献

- [1] 山田忠利：三菱電機技報 **74** (2000) 546.
- [2] a) T. Kajiyama, K. Tanaka and A. Takahara: *Macromolecules* **30** (1997) 280 .  
b) T. Kajiyama, K. Tanaka and A. Takahara: *Polymer* **39** (1998) 4665.  
c) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi and A. Takahara: *Macromolecules* **31** (1998) 5150.  
d) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi and A. Takahara: *Sci. Tech. Adv. Mater.* **1** (2000) 31.  
e) K. Tanaka, A. Takahara and T. Kajiyama, *Macromolecules* **33** (2000) 7588.
- [3] a) I. M. Ward and M. A. Wilding: *Polymer* **18** (1977) 327.  
b) C. -S. Park, K. -J. Lee, S. W. Kim, Y. K. Lee and J. -D. Nam: *J. App. Polym. Sci.* **86** (2002) 478.  
c) M. Yokouchi, Y. Sakakibara, Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Tanaka and K. Yoda: *Macromolecules* **9** (1976) 266.  
d) K. Tashiro, Y. Nakai, M. Kobayashi and H. Tadokoro: *Macromolecules* **13** (1980) 137.  
e) J. Liu and P. H. Geil: *J. Macromol. Sci.-Phys B* **36** (1997) 263.
- [4] D. Chauhan and V. Hauk: *Materialwiss. Werkst.* **23** (1992) 309.
- [5] T. Izumi, K. Tanaka, R. Narita, S. Horiuchi, A. Takahara and T. Kajiyama: *Composite Interfaces*, **11** (2004) 325.
- [6] a) N. Nagai: *Anal. Sci.*, **17 Suppl.** (2001) i671.

- b) N. Nagai, T. Imai, K. Terada, H. Seki, H. Okumura, H. Fujino, T. Yamamoto, I. Nishiyama and A. Hatta: *Surf. Interface Anal.* **34** (2002) 545.
- [ 7 ] 佐々木園、矢可部公彦、梶山千里：機能材料 **23** (2003) 36.
- [ 8 ] a) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S. -R. Ge, J. - S. Yoon and A. Takahara: *Macromolecules* **27** (1994) 7932.  
 b) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, T. Ishizone and S. Nakahama: *Macromolecules* **34** (2001) 8761.
- [ 9 ] a) J. J. Bikerman: *Adhesive Age* **2** (1959) 23.  
 b) J. J. Bikerman: *Ind. Eng. Chem.* **59** (1967) 40.
- [10] M. Kobayashi, M. Terada and A. Takahara: *Soft Matter* **7** (2011) 5717.
- [11] M. Kobayashi, M. Terada, Y. Terayama, M. Kikuchi and A. Takahara: *Macromolecules* **43** (2010) 8409.

高原 淳 TAKAHARA Atsushi

九州大学 先導物質化学研究所  
 科学技術振興機構 ERATO 高原ソフト界面プロジェクト  
 TEL : 092-802-2517  
 e-mail : takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

岡本 泰志 OKAMOTO Yasushi

(株)デンソー 材料技術部  
 TEL : 0566-25-7747  
 e-mail : yasushi\_okamoto@denso.co.jp

泉 隆夫 IZUMI Takao

(株)デンソー 半導体実装開発部  
 TEL : 0564-56-7443  
 e-mail : takao\_izumi@denso.co.jp

青木 孝司 AOKI Takashi

(株)デンソー 材料技術部  
 TEL : 0566-25-7780  
 e-mail : takashi\_aoki@denso.co.jp

小林 元康 KOBAYASHI Motoyasu

科学技術振興機構 ERATO 高原ソフト界面プロジェクト  
 TEL : 092-802-2543  
 e-mail : motokoba@cstf.kyushu-u.ac.jp