

## UV-LED光源対応光硬化性接着剤

### はじめに

昨今、照明に一大転機が訪れています。それは発光ダイオードの普及です。すでに、携帯電話、液晶、自動車分野等の特殊照明のみならず、家庭用の一般照明として普及しています。この背景には、発光ダイオードが近年の課題である地球環境保護へ役立つ技術であることが挙げられます。照明への利用による効果は長寿命、省電力、放射熱源低減であり、まさに現代の『エコブーム』にも後押しされ更なる普及が期待されています。発光ダイオードを用いた光照射装置は光硬化性接着剤の市場を賑わせ、ピックアップ、HDD、液晶と様々な分野で導入されています。

さて、スリーボンドは創業から様々な用途の接着剤を広く上市しています。光硬化性接着剤もその一つであり、最初の商品の上市からすでに20年以上たち、一般的な紫外線硬化に留まらず、可視光硬化や様々な硬化性を付与した光硬化性接着剤の開発を行ってきました。

本稿では、発光ダイオードを利用した光源の紹介とともに、その光源に対応した商品であるThreeBond 3017D, ThreeBond 3017E, ThreeBond 3017Fを紹介します。

以下、ThreeBondをTBと略す

### 目次

|                                |   |  |   |
|--------------------------------|---|--|---|
| はじめに .....                     | 1 | 3-2 UV-LED光源の利用 .....                    | 4 |
| 1.背景 .....                     | 2 | 4.商品紹介 (TB3017D, TB3017E, TB3017F) ..... | 5 |
| 2.UV-LED光源概要 .....             | 2 | 4-1 商品の特長 .....                          | 5 |
| 2-1 LED原理 .....                | 2 | 4-2 硬化速度 .....                           | 6 |
| 2-2 UV-LED光源と放電式ランプの波長比較 ..... | 3 | 4-3 信頼性データ .....                         | 6 |
| 3.UV-LED光源への対応 .....           | 4 | 5.UV-LED装置概要 .....                       | 7 |
| 3-1 ラジカル反応 .....               | 4 | おわりに .....                               | 8 |

## 1.背景

光硬化性樹脂は光源からの光照射により瞬く間に硬化することから電気市場、特にインキ、塗料、接着剤、光学材料の分野において益々需要が高まっています。硬化には光源が必要であり、従来から放電式ランプである高圧水銀ランプやメタルハライドランプが広く普及、使用されてきました。近年、放電式ランプにかわり、発光ダイオード(エレクトロ・ルミネッセンス、直流電圧による発光、以降LEDと呼ぶ)の優位性が着目され、1993年 日亜化学工業株式会社によりGaN系材料による青色LEDの商品化を皮切りに光硬化の光源としての利用、実用化が飛躍的に進んでおります。下図(図-1~3)に主に導入されている分野の例を示します。

光硬化性接着剤分野における特殊光源は主に365nmの波長のLEDを用います。以降、本稿では365nm波長のLED光源をUV-LED光源と示します。

### ピックアップ市場

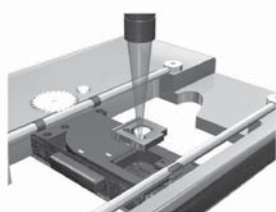


図-1 レンズとホルダーの接着

### カメラモジュール市場



図-2 レンズと鏡筒の接着

### 液晶(滴下工法)市場



図-3 液晶パネル仮固定

## 2.UV-LED光源概要

### 2-1 LED原理

基本構造はP型半導体(正孔が多い半導体)とN型半導体(電子が多い半導体)で構成される「PN接合」です。接合部は透明な樹脂(主にエポキシ樹脂)で覆われております。電圧をかけると、正孔と電子が移動、衝突することで、放出エネルギーが生まれます。この放出エネルギーが光エネルギーに変換されることで発光します。これが発光原理です(図-4)。なお、放出される光の波長は構成する半導体の種類により異なります。

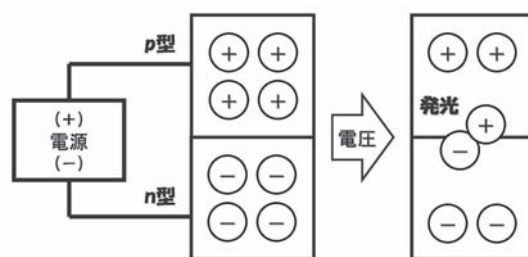


図-4 発光原理

製品としての構造は主に2種類あります。砲弾タイプはフレームとLEDチップが一体化されており、周囲をエポキシ樹脂で固めています(図-5)。

もう1つは基盤実装タイプであり、周囲をシリコン、又はエポキシ樹脂で固めています(図-6)。光の指向性を高めるため、反射板やレンズを利用しております。また、LEDは熱による劣化により出力低下を招くことから、高出力を得るにはヒートシンク等による放熱性向上は必要不可欠となります。

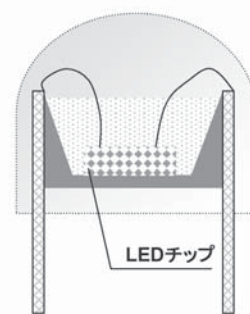


図-5 砲弾タイプ

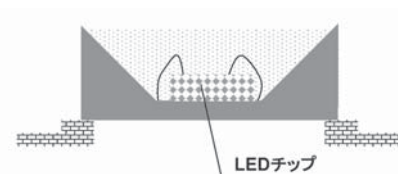


図-6 基盤実装タイプ

## 2-2 UV-LED光源と放電式ランプの波長比較

UV-LED光源と放電式ランプの波長を下記に示します(図-7, 8)。UV-LED光源の特長は単波長であることです。

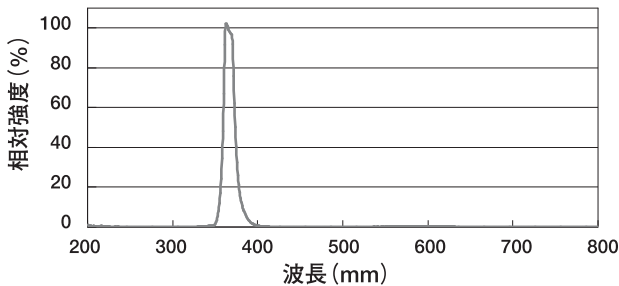


図-7 UV-LED光源波長

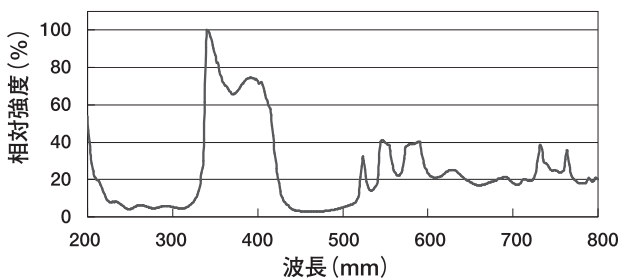


図-8 放電式ランプ波長

波長の違いはエネルギーの違いです。放電式ランプでは懸念事項であった可視光領域・赤外領域の高強度のピークによる樹脂製部材への影響をUV-LED光源では解消することが可能です。実際の温度上昇の差を図-9に示します。

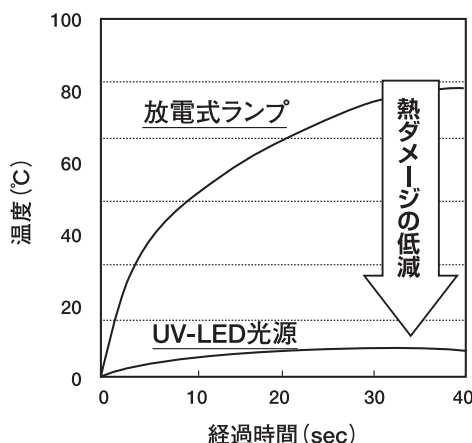


図-9 上昇温度の比較

波長による違いはエネルギーの違い、このことにより上述したように優位性があるかに見えるUV-LED光源ですが、逆に光硬化の光源として使

用する際には考慮すべき点が多く、また対応する光硬化性接着剤には熟慮した設計が必要になります。理由は装置メリットと反応性メリットが異なるためです。下記に波長別エネルギーを示します(表-1)。波長は短波長であるほどエネルギーは大きくなります。そのため、365nmより短波長、例えば、200~300nmのエネルギーの方が数倍大きく、反応を誘発する光源としてのメリットは高くなります。そのため、特にエネルギーの少ないUV-LED光源の波長365nmでの反応性向上は、光硬化性接着剤の技術革新も必要不可欠です。

表-1 電磁波エネルギーと振動数

|      | エネルギー (kJ/mol)    | 振動数 (1/s Hz)              |
|------|-------------------|---------------------------|
| 電子線  | ~ 10 <sup>6</sup> | ~ 2×10 <sup>16</sup>      |
| 紫外線  | 300 ~ 600         | 0.75 ~ 2×10 <sup>15</sup> |
| 可視光線 | 150 ~ 300         | 0.40 ~ 2×10 <sup>15</sup> |
| 赤外線  | 8 ~ 60            | 0.20 ~ 2×10 <sup>14</sup> |

また、使用方法にも考慮すべき点があります。それは部材の透過率です。下記に一般的な部材の光透過率を示します(表-2)。光硬化性接着剤には直接的な光照射以外に部材越しでの光照射、例えば貼り合わせ等の用途があります。この場合、透明部材であっても光吸収は無視することはできません。特に、UV-LED光源は365nmの単一波長のみであり、より配慮が必要です。

表-2 各種材質の光透過率

|          | 365nm | 405nm | 435nm | 備考                     |
|----------|-------|-------|-------|------------------------|
| 硬質塩ビ     | 0.1%  | 50%   | 80%   | ミツビシ302 (厚み2mm)        |
| 軟質塩ビ     | 0.3%  | 44%   | 77%   | タカトウカセイ (厚み2mm)        |
| ABS      | 0.1%  | 5%    | 10%   | ツツナカタフエース (厚み2mm)      |
| PBT      | 0.1%  | 13%   | 17%   | ジュラネックス2002 (厚み2mm)    |
| ポリカーボネート | 0.5%  | 50%   | 95%   | ダイジンバンライトPC-111(厚み2mm) |
| ソーダガラス   | 48%   | 80%   | 85%   | テンパックス (厚み5mm)         |

注) 上記部材は、UV-LED光源使用时には注意が必要。

上述のように光源の波長・エネルギー・材質の違いにより、UV-LED光源の有効利用には、新たな光硬化性接着剤の設計が必要です。次項ではラジカル系の反応を例にして、光源の違いにより影響する内容について記載します。

### 3.UV-LED光源への対応

#### 3-1 ラジカル反応

ラジカル反応は、光硬化性接着剤に使われている反応の中で最も多く使用されています。一般的な反応式を下記に示します(式-1~3)。一般的には(メタ)アクリル基などをもつ骨格を使用、その主骨格は多種多様であり、エポキシ、シリコン、ウレタン、ポリエステル等があります。反応は光重合開始剤による光吸収に伴い、ラジカル活性種が生成されます(式-1)。ラジカル活性種により重合反応が開始されることで、反応が進みます(式-2, 3)。

##### 【ラジカル重合反応】



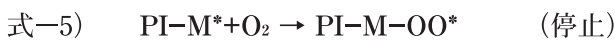
注) PI : 光重合開始剤  
PI\* : 光重合開始剤活性種  
M, Mn : モノマー

また、下記に重合反応時の停止反応を示します(式-4~6)。失活はラジカル活性化した重合開始剤、又は、活性化したモノマーが酸素と結びつくことで起こり、停止反応となります。酸素は酸素自身が基底状態であってもラジカル活性種との反応が可能です。

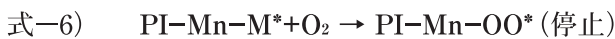
##### 【ラジカル停止反応:酸素阻害】



↓



↓



注) PI : 光重合開始剤  
I\* : 光重合開始剤活性種  
M, Mn : モノマー  
O<sub>2</sub> : 酸素

#### 3-2 UV-LED光源の利用

UV-LED光源が単一の波長であり、光源全体としてのエネルギーは大きくないことは上述した通りです。光源のエネルギーが低いことは、反応式で表すと、式-

4~6に示す停止反応を受けやすいこととなります。理由は、酸素阻害による停止反応と重合反応が競争反応であるためです。そのため、エネルギーの低下は同時に酸素と結びつく機会を増やすことに繋がります。従来の光源では、考慮しないレベルの酸素阻害を考慮しなくてはならない光源との認識を持つ必要があるということです。そのため、UV-LED光源の有効利用には反応停止を如何に防ぎ、効率よく硬化をさせるか?を考慮して光硬化性接着剤の設計が必要です。

反応停止による実際の工程での不具合は表面硬化性の低下による異物の付着、アウトガスの増加、吸水率の上昇です。すべて、製品不良の原因になる現象であり、注意を払わなくてはなりません。また、この現象を引き起こす原因となる反応停止は、柔軟な樹脂に多く見られます。理由は、柔軟な樹脂は反応が遅く、従来の光源であっても表面硬化性が悪いため、光源の変更により更に硬化不良を引き起こし易いためです。

そのため、従来の技術では対応が困難であった柔軟性光硬化性樹脂のUV-LED光源への対応をスリーボンドではいち早く取り組み、この度商品の上市に至りました。次頁より、UV-LED光源対応、柔軟性の光硬化性接着剤の商品群を紹介します。

#### 4.商品紹介 (TB3017D, TB3017E, TB3017F)

主に光ピックアップ、カメラモジュールを中心とする電子機器市場においてレンズ/ホルダーの接着用途にTB3017D, TB3017E, TB3017Fを開発しました。特長を右記します。本商品群の最大の特長は、従来、酸素阻害の影響を受けやすい柔軟性のアクリル系光硬化性接着剤でありながら、UV-LED光源にてスムーズに硬化が可能です。また、従来の接着剤に比べ、難接着物であるシクロオレフィンポリマー (COP) への接着力の向上も実現しています。更に、昨今の市場で管理項目として要求されているハロゲン管理のニーズにも応えています。

#### 4-1 商品の特長

- (1) UV-LED光源にて硬化することが可能です。
- (2) 柔軟且つ、表面硬化性に優れます。
- (3) COPへの接着性に優れます。
- (4) 耐環境特性に優れます。
- (5) 全塩素量、全臭素量をそれぞれ900ppm未満、全塩素量+全臭素量を1500ppm未満とした低ハロゲン品です。

下表に物性一覧を示します(表-3~5)。

表-3 性状

| 試験項目 | 単位   | TB3017D | TB3017E | TB3017F | 試験方法       | 備考                       |
|------|------|---------|---------|---------|------------|--------------------------|
| 特長   | —    | 低粘度     | 高粘度     | 高強度     | —          |                          |
| 外観   | —    | 白色      | 白色      | 白色      | 3TS-201-1  |                          |
| 粘度   | Pa・s | 13      | 25      | 7.5     | 3TS-210-10 | せん断速度: 20s <sup>-1</sup> |
| 比重   | —    | 0.93    | 0.93    | 0.93    | 3TS-213-02 |                          |

表-4 特性値

| 試験項目  | 単位     | TB3017D                                  | TB3017E                                  | TB3017F                                  | 試験方法       | 備考                              |
|-------|--------|--|--|--|------------|---------------------------------|
| 硬さ    | Type-A | 41/40                                    | 35/33                                    | 58/59                                    | 3TS-215-01 | 30kJ/m <sup>2</sup>             |
| 吸水率   | %      | 0.2/0.3                                  | 0.4/0.6                                  | 0.3/0.4                                  | 3TS-233-03 | 30kJ/m <sup>2</sup>             |
| 硬化収縮  | %      | 6.4/6.0                                  | 6.5/6.2                                  | 6.6/6.3                                  | 3TS-228-01 | 30kJ/m <sup>2</sup>             |
| 厚膜硬化性 | mm     | 2.5/2.6                                  | 3.0/3.3                                  | 2.6/2.9                                  | 3TS-222-01 | 30kJ/m <sup>2</sup>             |
| DMA   | Pa     | 9.1×10 <sup>6</sup> /7.1×10 <sup>6</sup> | 6.9×10 <sup>6</sup> /5.9×10 <sup>6</sup> | 1.1×10 <sup>7</sup> /1.2×10 <sup>7</sup> | 3TS-501-04 | E', 25°C, 30kJ/m <sup>2</sup>   |
|       | °C     | -54/-52                                  | -55/-52                                  | 2.0                                      |            | E" peak, 30kJ/m <sup>2</sup>    |
|       | °C     | -18/-16                                  | -26/-23                                  | 13/11                                    |            | tan δ peak, 30kJ/m <sup>2</sup> |

注) A/B表記の場合、下記の硬化条件とする。  
A:放電式ランプ (30kJ/m<sup>2</sup>, 主波長365nm)  
B:UV-LED光源 (30kJ/m<sup>2</sup>)

表-5 引張せん断接着強さ

| 試験項目      | 被着体                   | 単位  | TB3017D   | TB3017E   | TB3017F   | 試験方法       |
|-----------|-----------------------|-----|-----------|-----------|-----------|------------|
| 引張せん断接着強さ | ZnDc/ガラス              | MPa | 4.3 / 4.3 | 3.0 / 3.2 | 3.4 / 3.2 | 3TS-301-13 |
|           | COP/COP(ゼオネックス®)      |     | 2.6 / 2.7 | 2.8 / 3.0 | 2.8 / 3.0 |            |
|           | COP/ZnDc              |     | 3.0 / 2.7 | 3.0 / 3.2 | 3.8 / 3.9 |            |
|           | COP/LCP(ベクトラ®E130i)   |     | 1.0 / 0.9 | 1.0 / 1.1 | 2.0 / 1.9 |            |
|           | COP/PPS(東ソサティール®GS40) |     | 1.2 / 1.2 | 1.2 / 1.2 | 2.4 / 2.2 |            |

注) A/B表記の場合、下記の硬化条件とする。  
A:放電式ランプ (30kJ/m<sup>2</sup>, 主波長365nm)  
B:UV-LED光源 (30kJ/m<sup>2</sup>)

#### 4-2 硬化速度

硬化速度には、一般に官能基の特有ピークの変化から確認できるFT-IRによる方法が用いられます。図-10のように反応前と反応後ではピークの形が異なります。この場合、ビニル基の2重結合ピークである $1610\sim 1630\text{cm}^{-1}$ 付近に変化が見られています。これは反応が進むことでピークが減少していることを示します。この減少から反応率を確認します。

また、反応率は経過時間毎に確認していくことで、時間毎の反応率、つまり反応速度を確認することができます。図-11に示すとおり本商品群は硬化速度においてもUV-LED光源への対応、更に速硬化を実現しております。

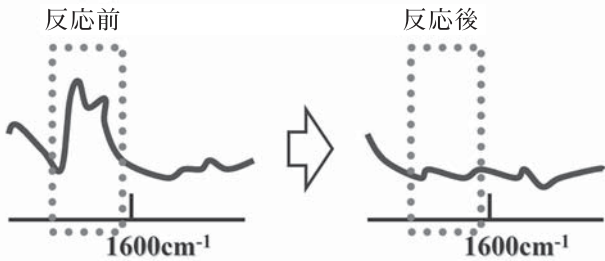


図-10 反応に伴うピークの減少

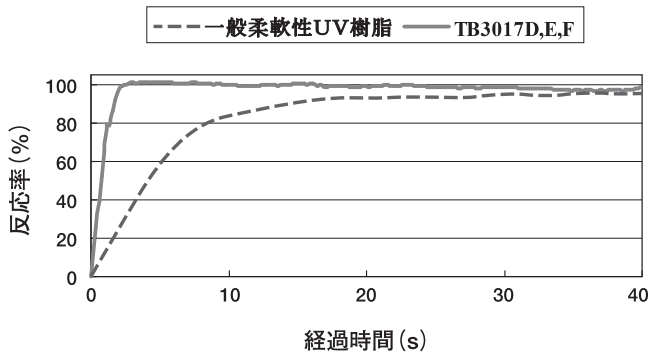


図-11 FT-IRによる反応速度確認

注) 硬化条件はUV-LED光源 (200mW×15sec.)

#### 4-3 信頼性データ

本商品群はUV-LED光源において十分な硬化速度を有しているだけでなく、各種環境における耐久性においても従来の接着剤に比べて性能が向上しています。

下図に耐久試験結果を示します (図-12, 13)。

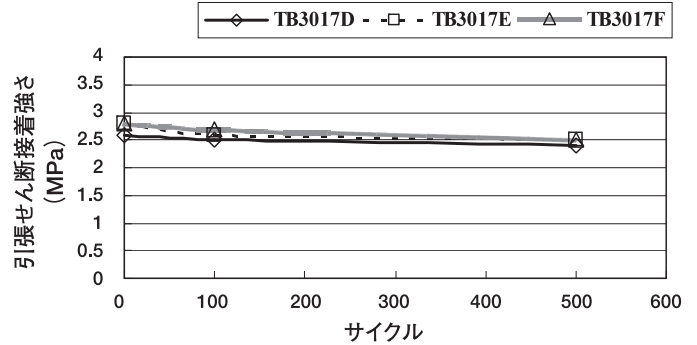


図-12 ヒートサイクル (-40~80°C各30min.)  
所定時間放置後引張りせん断接着強さ  
(被着体:COP/COP)

注) 硬化条件はUV-LED光源 (200mW×15sec.)

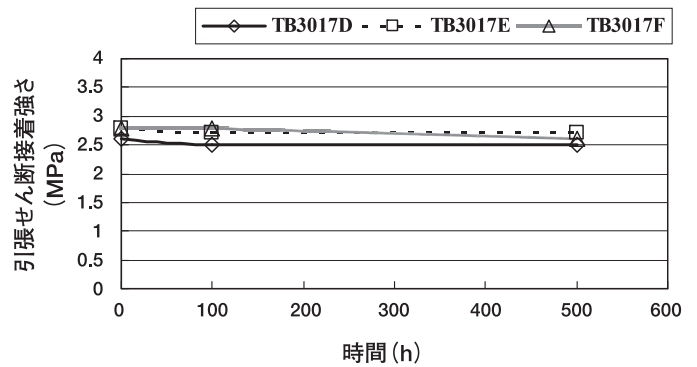


図-13 湿度 (60°C×95%RH)  
所定時間放置後引張りせん断接着強さ  
(被着体:COP/COP)

注) 硬化条件はUV-LED光源 (200mW×15sec.)

表-6 UV-LED光源照度別引張りせん断接着強さ

| 試験項目       | 被着体                  | 単位  | TB3017D | TB3017E | TB3017F | 試験方法       |
|------------|----------------------|-----|---------|---------|---------|------------|
| 引張りせん断接着強さ | COP/COP<br>(ゼオネックス®) | MPa | 2.6     | 2.9     | 2.9     | 3TS-301-13 |
|            |                      |     | 2.7     | 3.0     | 2.9     |            |
|            |                      |     | 2.7     | 3.0     | 3.0     |            |

注) 硬化条件はUV-LED光源 (200mW×15sec.)

## 5.UV-LED装置概要

本章では、上述にある光源の違いではなく、装置を含めた総合的な違いについて記載します。(資料提供: オムロン株式会社)

比較表を下記に示します(表-7)。下記表より装置として多くの違いがあることが分かります。主な項目の詳細は後述します。それ以外にも、環境面では水銀等の非含有、消費電力の低減が挙げられます。

表-7 光源比較

|           | UV-LED光源            | 放電式ランプ               |
|-----------|---------------------|----------------------|
| 照度        | 94kW/m <sup>2</sup> | 約40kW/m <sup>2</sup> |
| 寿命        | 40,000時間            | 約3,000時間             |
| 省スペース化    | 可能                  | 不可能                  |
| 光源の応答     | ON・OFF制御可能          | 常時点灯                 |
| 被着体へのストレス | 小さい                 | 大きい                  |
| 環境        | 水銀無し                | 水銀含有                 |
| 消費電力      | 約53W                | 約250W                |

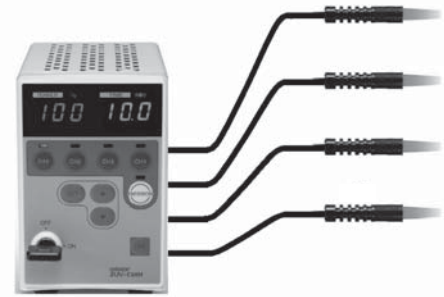
### 【省スペース化と分岐効率】

装置としての大きな違いは発光部が装置内にあるか、装置外にあるか、になります。放電式ランプでは発光部が装置内にあるためにある程度の大きさが必要になりますが、UV-LED光源装置では発光部は装置外のケーブルの先端に存在するために装置自身は最小の設計にできるため省スペース化が可能です。



図-14 光源体積

また、分岐による出力の低下がありません。理由は上述と同じく装置内に光源がないためです。装置内に光源がある放電式ランプでは分岐の度に出力が低下を招くと共に、ファイバーの長さが長くても最終的な光強度は低くなります。UV-LED光源は多数の分岐・制御を可能にすることで生産性の向上に貢献します。



|            | 1分岐  | 2分岐  | 3分岐  | 4分岐  |
|------------|------|------|------|------|
| UV-LED光源装置 | 100% | 100% | 100% | 100% |
| 放電式ランプ装置   | 100% | 85%  | 66%  | 57%  |

図-15 分岐による出力比較

### 【被着体へのダメージ低減への提案】

連続使用時の温度上昇の低減が可能です。このことは従来の懸念事項であった熱を起因とする変形、収縮の可能性のある対象物に対して有効な手段となり得ます。(図-9参照)

### 【ランニングコストへの提案】

光源出力の安定性の違いにより常時点灯の必要性がありません。そのため、寿命が長く、ランニングコストの大幅な削減が可能です。更に、イニシャルコストへの対応品も市場に投入されています。

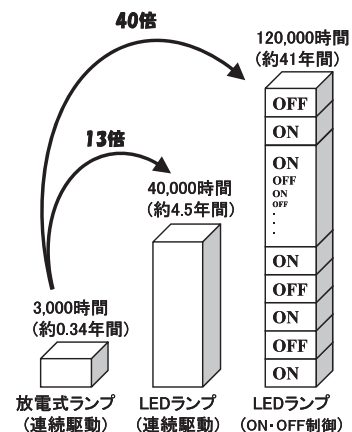


図-16 稼働時間比較

注) オムロン製ZUVシリーズ

## おわりに

UV-LED光源によるスポットキュアリングシステムは、カメラモジュール、HDD、ピックアップ分野において年々需要が高まっています。また、エリアキュアリングシステムも液晶分野において市場に投入される予定です。

スリーボンドはお客様のシステムに合った接着剤を提供してきました。今後も時流に合った光硬化性接着剤の開発を進めて、皆様方のお力になれるよう努力して参ります。

〈参考文献〉

オムロン株式会社

- ・カタログ UV硬化入門
- ・カタログ UV照射器 ZUVシリーズ
- ・カタログ アプリケーション

株式会社スリーボンド 研究開発本部

開発部 電気開発課 岩澤 淳也



企画 株式会社 URC 編集室  
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15  
スリーボンドビル2F  
電話 03(5447)5333

発行 株式会社 スリーボンド  
東京都八王子市狭間町1456  
電話 042(661)1333(代)