

光硬化性樹脂特集

はじめに

スリーボンドで紫外線硬化性樹脂の上市を行ってはや十年以上たちました。現在ではスリーボンド3000番台、スリーボンド3100番台や試作品などを含めて100以上の製品が開発され、電気・電子市場を中心に、自動車、光学、医療分野などに広く使用されています。

今回は、紫外線や電子線などの放射線により硬化する樹脂だけでなく、可視光線で硬化する樹脂を念頭に置き、「光」硬化性樹脂としました。

本稿では、紫外線で硬化する樹脂の中で特徴的な製品や試作品と、現在研究中である新しい光硬化性樹脂について選定し特集を組みました。

目 次

はじめに	
I . UV イミド	2
II . 可視光硬化性樹脂	3
III . 紫外線硬化性シリコーン樹脂	4
IV . VL/NIR硬化技術	6
V . 光ディスクのディスク板/ハブの接着	7
VI . UVコンフォーマルコーティング剤	8
VII . 2液型紫外線硬化性樹脂	9
おわりに	10

1. UV イミド

1. 背景

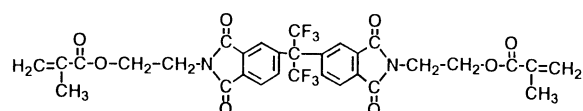
モノマーの連鎖重合による分子量の増大を特徴とする光硬化性樹脂の工業的利用は、1960年頃に始まり、現在では製版材料、レジスト、塗料、インキ、電気・電子材料を始めとする広い分野で利用されるようになった。

一般に光硬化性樹脂は、アクリル樹脂であるために耐熱性に劣っている。優れた耐熱性を有する光硬化性樹脂については、15年程前にSiemensのRubnerにより現在の光硬化性ポリイミドの原型ともいべきものが発表され、それ以来多くの研究がなされてきた。しかしながら、殆どものは極限られた有機溶剤にしか溶解せず、その使用には多くの制限があった。

現在スリーボンドでは、イミド骨格の両末端に光官能基を持ち、優れた溶解性、耐熱性を持つ光硬化性イミドモノマーについて開発を行っているのでここで紹介する。

2. 光硬化性イミドモノマーの構造

現在開発中の光硬化性イミドモノマー“6FDAI”の構造式をScheme1-1に示す。6FDAIは一分子中にトリフルオロメチル基を二つ持つイミド構造を有するビスメタクリレートモノマーである。



Scheme 1-1

3. 6FDAIの溶解性

6FDAIはDMF、NMP等の極性有機溶剤を始めクロロホルム、アセトン及びアルコール等の一般有機溶剤に可溶である。更に、各種光反応性モノマーに優れた溶解性を示す。

4. 6FDAIの光硬化及び熱的性質

Figure 1-1に6FDAIの光硬化率と5%重量減温度を示す。光硬化率はFT-IR測定によるメタクリロイル基のコンバージョンより求め、5%重量減温度は窒素雰囲気下でのTG測定より求めている。これより6FDAIはたとえ光硬化が十分でなくとも優れた熱安定性を示すことが判る。また、光硬化率があまり高くないが、これは固相反応の為と考えられる。

Table 1-1に6FDAI、光反応性モノマー及びその混合物の光硬化物の窒素雰囲気下でのTG測定結果を示す。単官能の光反応性モノマーであるHEMAの5%重量減温度は274であり、二官能のEGDMのそれは282である。官能基数が増えることにより熱安定性は若干増すが10程度である。これに対し二官能である6FDAIのそれは374であり、非常に優れた熱安定性を持つことが判る。また、6FDAIとHEMAを混合した場合、HEMA単独よりも熱安定性は増し、6FDAIが光硬化性樹脂の耐熱性を向上させる添加剤として機能することを示している。

5. 今後の課題

以上、6FDAIについてその概略を示した。6FDAIはまだ開発途中であり、電気特性、光特性等について検討中であるが、将来、電気・電子分野での応用が期待される。

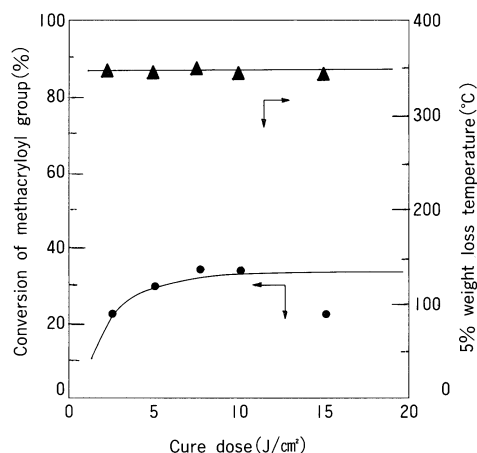


Figure 1-1. Photo-polymerization and 5% weight loss temperature of 6FDAI.

Cured with 2mol% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenil]-2-morpholinopropane-1-one by using one high pressure mercury lamp(4kW).5% weight loss temperature was measured by TG at a heating rate of 10 /min in nitrogen.
:Conversion of methacryloyl group, :5% weight loss temperature.

Table 1-1. Thermal behavior data of cured 6FDAI and UV reactive monomers.^{a)}

	T ₅ ^{b)}	T ₁₀ ^{c)}
6FDAI	374	408
6FDAI (10mol%)/HEMA ^{d)}	303	328
6FDAI (20mol%)/HEMA	310	333
HEMA	274	289
EGDM ^{e)}	282	289

a) Cured with 2mol% 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenil]-2-morpholinopropane-1-one by using one high pressure mercury lamp(4kW). The cure dose was 20J/cm².

b) 5% weight loss temperature was measured by TG at a heating rate of 10 /min in nitrogen.

c) 10% weight loss temperature.

d) 2-Hydroxyethyl methacrylate.

e) Ethyleneglycol dimethacrylate.

II. 可視光硬化性樹脂

1. 背景

近年、一液性・無溶剤・速硬化と言う観点から紫外線を重合エネルギーに利用した、いわゆる紫外線硬化性樹脂が登場した。その性質は、それまでの接着剤が持っていた欠点を大きく克服したために、紫外線硬化性樹脂の需要は年々上昇しつつある。しかし、化学工業の発展と共に材料技術の発展もめざましい今日、紫外線に弱い材質や、紫外線を透過しない材質も増加してきた。このような材料の接着において、紫外線硬化性樹脂はその活躍の場を一世代前の接着剤に譲らざるをえない。そこで、紫外線以外の活性エネルギー線を利用して、重合を進行させる技術に注目が集まった。今回は、光硬化性樹脂の中でも特に可視光領域で硬化する接着剤について簡単な解説を行う。

2. スリーボンド可視光硬化性樹脂について

スリーボンド可視光硬化性樹脂（以下VLシリーズ）は、従来の紫外線硬化性樹脂と異なり、照射波長で約400nm以上の光を照射することで硬化する樹脂である。有効波長が可視光領域であることから、従来の紫外線硬化性樹脂と比較して、以下の様な長所があげられる。

紫外線に弱い材質や素材自身が紫外線を透過しないものとの接着が可能である。

照射エネルギーが可視光線であるため、紫外線と異なり人体に優しい。

汎用のハロゲンランプ等の簡易照射システムでの硬化が可能のため、照射機の低コスト化が可能である。

有効波長が長いため、紫外線硬化性樹脂よりも充填剤の高充填が可能である。

しかし、汎用の光源を使用した場合、一般的な紫外線硬化性樹脂用の照射機と比較して出力が弱いため、硬化時間が紫外線硬化型樹脂よりも長い場合がある。

3. 性状と性能

今回開発したスリーボンドVLシリーズは、貼り合わせガラス用にVL-001、紫外線を透過しないエンブラ用にVL-002、汎用性を考慮したVL-003の3タイプで構成されている。表2-1にその性状と基礎的な物性を示した。3タイプ共に低粘度で、各材質の接着強度は、市販の紫外線硬化性樹脂とほぼ同等である。また、VL-001においては、硬化物の屈

折率が低いことも特徴としてあげられる。さらに、図2-1にVL-001の照射時間とガラス/ガラステストピースでのせん断接着強さとの関係を示した。その結果、低照度であるにもかかわらず、光照射時間約90秒でせん断接着強さはほぼ一定値に達した。

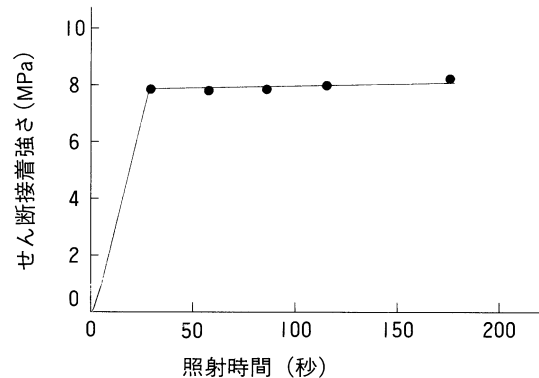


図2-1 VL-001を用いたガラス/ガラステストピースによるせん断接着強さと照射時間との関係
(照射条件) 照度: 5.4mW/cm²(420nm)
光源: 300Wハロゲンランプ
(被着体はすべて材料破壊)

表2-1 可視光硬化性樹脂の性状と基礎物性

グレード	VL-001	VL-002	VL-003
外観	透明液体	透明液体	透明液体
粘度 (Pa·s)	1.5	0.7	7
比重	1.03	1.03	1.05
硬度 (JIS-D)	85	50	50
吸水率(煮沸 2 時間)	1.0	1.2	0.7
剪断接着強さ (MPa)	9.8 (ガラス/ガラス)	95 (PC/PC)	90 (ガラス/ガラス)
屈折率(25°C)	1.47	1.51	—
ガラス転移点(°C)	106	65	58

4. 今後の課題

今回紹介したスリーボンドVLシリーズは、可視光を利用した新しいタイプの光硬化性樹脂であるが、その硬化時間の短縮に更なる開発、改善を行わなければならない。これからの光硬化性樹脂は、その高感度化を目的として益々光源のレッドシフトを余儀なくされて行くであろう。

III. 紫外線硬化性シリコーン樹脂

1. 背景

今日、シリコーン樹脂は耐熱、耐寒性を持ち合わせてしかも軟質であるというユニークな性質から非常に広く工業界で使用されている。大別して成形材料と液状材料に分けられるが、その用途としてはシール剤、コーティング剤、モールド剤、ポッティング剤などである。

液状材料には二液硬化型、一液硬化型がある。硬化手法として加熱硬化、湿気硬化がこれまで主流であったが、約10年前より紫外線硬化という新しい硬化手法を持つシリコーン樹脂が研究されるようになってきた。

本稿ではスリーボンドにおいて新しく開発された紫外線硬化性シリコーン樹脂について述べる。

2. 紫外線について

紫外線 (Ultra Violet) とは10~400nmの波長を有する電磁波であり、殺菌作用などを有することから硬化手法のみならず注目されているエネルギーである。紫外線硬化性の発見は古代エジプト頃にミイラの保存を行うため樹脂を太陽光で硬化させたのが最初とされている。現在では前述のように可視光線で硬化する樹脂も開発中であるが、ここで電磁波の分類図を示す。(図3-1)

γ線	X線	紫外線			可視光線						赤外線		
		紫外線	近紫外	近紫外	紫	藍	青	緑	黄	橙		赤	
			殺菌線										
		オゾン発生		紫外線硬化									
波長(nm)		10	200	300	400								800

図3-1 電磁波の分類

3. 従来樹脂への要求と問題点

従来の液状シリコーン樹脂は、硬化時間が長かったり混合や加熱が必要であった。一方従来の紫外線硬化性樹脂は、耐熱性、耐寒性、柔軟性に問題があったり、紫外線未照射部分は硬化しないという欠点があった。

今回開発された紫外線硬化性シリコーン樹脂は紫外線硬化性と湿気硬化性を合わせ持った樹脂であり従来の問題点を解決する樹脂として挙げる事ができる。

(表3-1)

表3-1 従来樹脂との比較

特性	UV/RTVシリコーン	シリコーン樹脂	UV樹脂
硬化時間	短	長	短
耐熱性	○	○	△
耐寒性	○	○	△
柔軟性	○	○	△
皮膚刺激性	○	○	△

4. 紫外線硬化性シリコーン樹脂の成分と硬化機構

紫外線硬化性シリコーン樹脂の構造は、シロキサンを主鎖とし、湿気反応の官能基であるアルコキシランと紫外線硬化の官能基であるメタクリロイル基を末端に有している。その成分としては以上のような構造のオリゴマーに、湿気硬化触媒、光開始剤、充填剤、密着性付与剤、安定剤などからなる。

反応は紫外線照射時にはラジカル反応、また空気中の湿気により脱メタノールの縮合反応が起こり架橋する。

(図3-2)(図3-3)(図3-4)

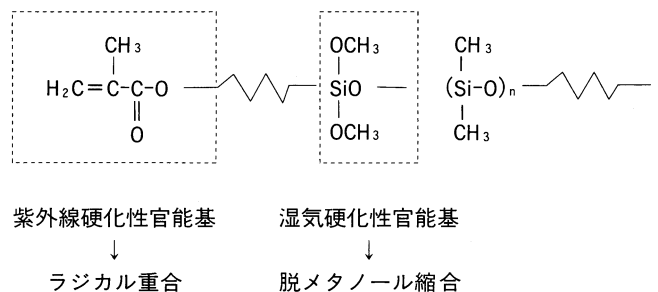


図3-2 オリゴマーの構造

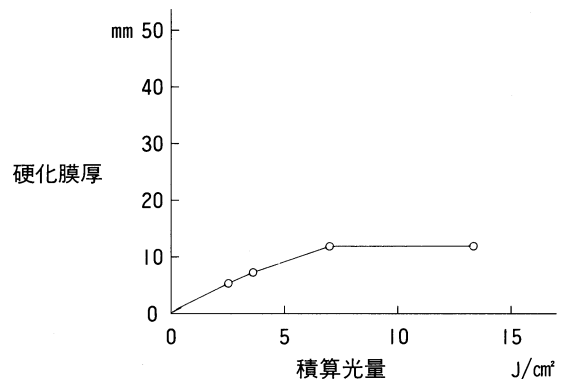


図3-3 スリーボンド3161の紫外線硬化性

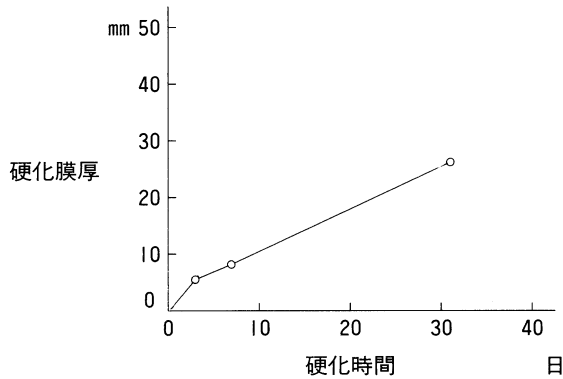


図3-4 スリーボンド3161の湿気硬化性

5. スリーボンドの紫外線硬化性シリコン樹脂の特長

今回上市したグレードはThreeBond3161,3164,3165の3グレードであるがその性状、特長を以下に示す。

紫外線硬化性に優れる。

一液性、無溶剤、皮膚刺激性が低い。

紫外線を照射できないところは空気中の湿気で硬化する(脱アルコールタイプ)。

耐寒性、耐熱性に優れる(-60~200)。

低分子シロキサンをカット(0.03%以下)してある。

接着性に優れる。

6. 用途

紫外線を照射し表面のみでも硬化させれば紫外線未照射部や深部は湿気で硬化が進行するので、使用できる箇所は非常に広範囲であり、次のような用途が考えられる。

電気・電子部品の接着、シール、コーティング等

電装基板のコーティング

電装品各種のポッティング、接着、シール

その他防振、吸振材料等

7. 今後の課題

今後求められる特性としては、高引張強度、高伸長、着色化(白色化、黒色化)、低硬化度、RTV硬化速度向上、難燃化、放熱性・導電性などの機能性付与が考えられる。この紫外線硬化性シリコン樹脂が様々な用途で応用展開されることを期待したい。

表3-2 性状

試験項目	単位	ThreeBond3161	ThreeBond3164	ThreeBond3165
外観		半透明液体	乳白色液状	乳白色ペースト
粘度	Pa·s {P}	4 {40}	50 {500}	---
比重		0.98	1.00	1.03

表3-3 硬化物物性

試験項目	単位	ThreeBond3161	ThreeBond3164	ThreeBond3165
硬度(JIS-A)		25	25	38
伸び率	%	107	135	157
引張強さ	MPa {kgf/cm ² }	0.49 {5.0}	0.85 {8.7}	1.8 {18}
体積抵抗率	Ω·cm	4.0×10 ¹²	1.3×10 ¹³	5.3×10 ¹³
表面抵抗率	Ω	1.7×10 ¹⁴	1.3×10 ¹⁵	3.8×10 ¹⁵
絶縁破壊強さ	kV/mm	12.3	15.6	15.6
誘電率 10 ⁵ Hz		3.07	2.98	3.00
誘電正接 10 ⁵ Hz		0.010	0.0073	0.0061
硬化収縮率	%	-	0.39	0.24
熱質量変化率	%			
80°C 24h		-0.82	-0.61	-0.73
150°C 24h		-3.0	-2.1	-2.2
引張剪断接着強さ	MPa {kgf/cm ² }			
アクリル/アクリル		0.36 {3.7}	1.2 {12}	0.60 {6.1}
ポリカーボネート/ポリカ		0.96 {9.8}	1.4 {14}	1.0 {10}
ガラス/ガラス		4.2 {43}	2.8 {29}	1.6 {16}
ガラス/Fe		2.0 {20}	1.3 {13}	1.7 {18}
ガラス/AL		0.66 {6.8}	1.1 {11}	0.73 {7.4}
ガラス/Cu		1.3 {13}	2.9 {29}	1.8 {19}

照射方法 高圧水銀灯(HMW244-11CM型) 4kW 80W/cm
主波長: 365nm 照射距離: 15cm 照度: 150mW/cm²
硬化条件 積算光量30kJ/m² {3J/cm²} + 25°C 55%RH × 7日

IV . VL/NIR硬化技術

1. 概要

VL/NIR硬化技術とは...

Visible Light / Near IRの略で、可視光から近赤外線までの広い範囲の光源を利用した硬化システムである。従来の紫外線硬化樹脂とは異なり、約400~900nmまでの光を利用するため、短時間の硬化が可能である。また、光源にハロゲンランプ、キセノンランプ、赤外線ランプを使用するため、光源が人体に優しく、比較的安価に照射機が購入できることも特徴の一つになっている。今回はVL/NIR硬化技術のセールスポイントである、充填剤の高充填に着目し、アプリケーションの一つとして自動車用補修パテについて簡単な解説を行う。

2. 硬化システム

本題に入る前に、VL/NIR硬化技術の硬化システムについて簡単に説明を行う。この技術は可視/近赤領域に吸収を持つ染料(D⁺A⁻)と光開始剤(B⁺N⁻)との組み合わせによって成り立っている。式4-1に示した様に、可視/近赤領域の光によって励起した染料は、そのエネルギーを光開始剤へと伝達もしくは電子移動を行うことによってラジカルを発生させ、生成した、活性種が重合を開始するシステムである。

3. 補修用パテについて

現在の自動車産業は、生産だけでなくアフターマーケットとして呼ばれている補修面についても強化を行っている。特に、環境面でのリサイクル運動は、どの業界でも騒がれており、自動車産業においても例外ではない。それ故に、自動車の補修材への関心も強まっている。自動車の補修材と言えば誰もが補修用パテを思い浮かべるだろう。現在市販の補修用パテはそのほとんどが2液性のもので、使用時の混練りにかなりの熟練を要す。また、ほとんどのパテ成分中に含まれている不飽和ポリエステルはスチレンで希釈されているため、使用時にスチレンベーパーを体内に取り込む危険性がある。今回紹介するスリーボンド光硬化性パテは、1液性無溶剤型の光硬化性樹脂である。1液性なので、従来の補修用パテの様に、秤量、混練り等の作業を必要とせず、光硬化性なので作業時間の短縮化を図ることが出来る。表4-1に市販品との比較を示した。特長は、可使時間の制約がほとんど無いということである。通常のパテは過酸化合物による硬化形態なので、混練り後、塗布までの時間に制限がある。また、実際に塗布するよりも多く

のパテを混練りする機会が多いため、パテの無駄がでている。しかし、今回の光硬化性パテは、事実上光が当たらなければ可使時間に制限が無く、蛍光灯暴露化でも24時間までなら硬化はしない。さらに、硬化時間が市販品と比較して約1/5に短縮が可能であり、季節による硬化時間の長短の心配もない。臭気についても市販品と異なり、樹脂の希釈にスチレンを使用していないため、作業時の臭気はほとんどない。基本物性は市販のパテとほぼ同等で、厚膜硬化性にも優れている。

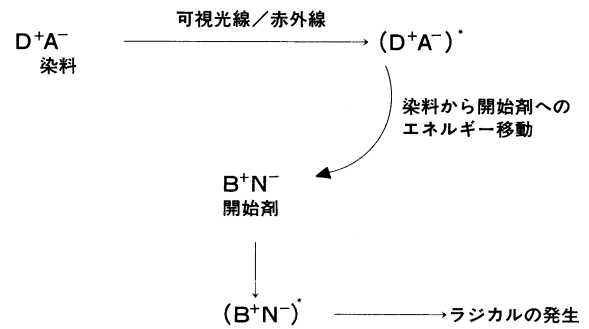


図4-1

表4-1 ポディパテ用樹脂比較表

	市販品	光硬化性パテ
商品形態	2液性	1液性
外観	灰色高粘性物	青色高粘性物
硬化時間(分)	15~30	2~5
可使時間(分)	5~45	遮光下制限無し
切削性	良好	良好
硬度(JIS-D)	80	80
密着性	良好	良好

4. 今後の課題

補修用パテは1回の補修に、3~5種類のパテを使い分け、塗装工程へと入る。今回紹介した光硬化性パテはその中でも最も車体に近い钣金パテを想定している。今後は、更なる種類を用意し、光硬化であることの可能性について研究を重ねて行く予定である。

V. 光ディスクのディスク板/ハブの接着

光ビームを用いて非接触にて情報の記録、再生、消去を行う光ディスクは、記憶容量が大きく、取り扱いの簡便さ、傷や汚れに強いことなどの特徴を有していることから、コード情報やイメージ情報などといった種々の情報の大容量ファイルとしての活用が期待されているとともに、日常生活においてはすでに音楽用コンパクトディスクやビデオディスクなどとして浸透している。

光ディスクシステムは、情報を記憶させるディスク板とこれを駆動させるドライブ装置よりなるが、光磁気ディスク等の光ディスクにおいては、通常、ドライブ装置で使用する際にディスク板をターンテーブル上に磁気吸着させ、ディスク板の回転中心をドライブ装置のスピンドル中心に一致させるために、ディスク基板の中央部にハブと呼ばれる円盤状の部品が取り付けられる。このハブの材質は、ディスク板の材料、サイズ等により種々考案されており、たとえば、3.5インチ光磁気ディスクにおいては、磁性金属板とプラスチックとを一体成型したハブが用いられている。

このようなハブとディスク基板の中心部に取り付けする方法としては、現状、紫外線硬化性樹脂を用いる方法と超音波溶着による方法が主流となっている。前者の方法は後者と比較して、接着面積が大きく、接着強度を十分に得ることができるという利点がある。しかしながら、前者の方法では、一般に、基板とハブとを紫外線硬化性樹脂を介して重ねた後、仮硬化を行い、その後本硬化を行うという2段

階硬化工程をとるため、仮硬化時の硬化速度や接着強度などが、製品となる光ディスクの信頼性に大きな影響を与えることとなる。

仮硬化は基板とハブとを圧着しながら行われるため、用いる紫外線硬化性樹脂には低照度における速硬化性が要求される。紫外線照射条件は、紫外線照度数十mW/cm²、照射時間1秒程度という非常に苛酷なものである。このような条件では、従来の紫外線硬化性樹脂では、接着しない、あるいは接着しても十分な強度がでないため、本硬化に移る間に位置ずれをおこすといった問題があった。

そこで、このような問題を解決するために、光ディスクハブ用接着剤30Y-206-1を開発した。表5-1に30Y-206-1の性状および硬化物特性を示す。

また、表5-2にはディスク基板とハブとの接着強度を示した。70mW/cm²、1秒という紫外線照射条件において、基板を破壊させる硬化性と強度を併せ持つという特長を有する。さらに本硬化時の紫外線照射が500mJ/cm²程度でも十分な接着強度が得られ、ハブの接着にかかわる時間の短縮化、機器稼働経費のコストダウンをはかることができる。また、環境試験における耐久性の評価においても、接着強度の劣化は非常に小さく、光ディスクの信頼性の向上に寄与する。

以上のように、30Y-206-1は、従来の紫外線硬化性樹脂で対応が困難であった低照度における速硬化性という特長を有し、良好な接着強度や耐久性などから、光ディスクの生産性向上に大きく貢献できると考えられる。

表5-1 30Y-206-1の性状および硬化物特性

	単位	測定値	試験方法
外 観		淡黄色透明液体	3TS102
粘 度	mPa·s {cP}	2800 {2800}	3TS203
比 重		1.03	3TS211
硬化物硬度		JIS-D-70	3TS387
伸び率	%	250	3TS311
引張強さ	MPa {kgf/cm ² }	29.4 {300}	3TS311
せん断接着強さ ¹⁾	MPa {kgf/cm ² }	6.9 {70}	3TS310

1) せん断接着強さはポリカーボネート/ポリカーボネートの値

表5-2 ポリカーボネート製基板とハブとの接着強さ¹⁾

	接着強さ N {kgf} ²⁾	破壊状況
仮硬化のみ (70mW/cm ² × 1sec)	177 {18.0}	基板材料破壊
仮硬化 + 本硬化 (500mJ/cm ²)	552 {56.3}	基板材料破壊
仮硬化 + 本硬化 (1J/cm ²)	594 {60.5}	基板材料破壊
仮硬化 + 本硬化 (2J/cm ²)	652 {66.5}	基板材料破壊
仮硬化 + 本硬化 (3J/cm ²)	677 {69.0}	基板材料破壊
環境試験後 ³⁾	589 {60.0}	基板材料破壊

1) ハブに約0.01gの30Y-206-1を塗布した後、基板と貼合わせ紫外線を照射し接着した。仮硬化：500Wスポット照射器にリング状ガイドを装着したものを使用
本硬化：4kW高圧水銀灯（コンベアタイプ）を使用
2) 接着強さは基板とハブの抜き強度を示した。
3) 環境試験条件：85°C × 90%RH × 250h
本硬化を2J/cm²で硬化させたものにて試験を行った。

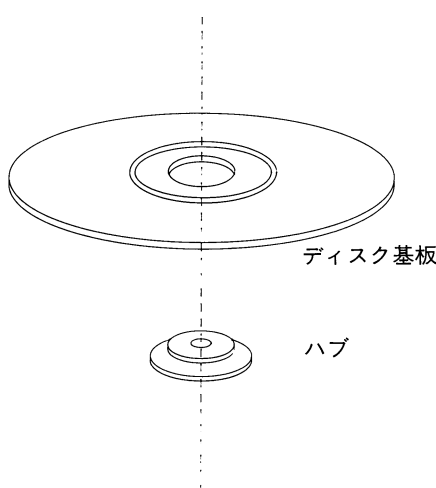


図5-1 光ディスク板の構成

VI. UVコンフォーマルコーティング剤

1. 実装プリント基板の保護

自動車・航空機・建築機械機等に利用されるプリント基板は、極低温から高温・高湿度など過酷な環境下で使用される。また、洗濯機・風呂釜などの家庭用電気製品の一部に利用されるプリント基板も、長期間高湿度下で使用される。いずれの状況下においても高い信頼性が要求され、プリント基板を保護する手法が検討されている。その一つの手法としてプリント基板を合成樹脂で包み込む手法がある。プリント基板を厳しい環境から保護するために、防湿性・防塵性のある各種合成樹脂でポッティング、モールドイング、コンフォーマルコーティングする。特に、コンフォーマルコーティングは、薄い皮膜により電子部品を保護することができるため、補修が容易、放熱性がよい、基板の軽量化がはかれるなどの特徴があり注目されている。現在、コンフォーマルコーティング剤として多く利用されている合成樹脂は、アクリル、ポリウレタン、エポキシなどの合成樹脂を有機溶剤に溶かした、低粘度の有機溶剤揮散タイプである。

2. コンフォーマルコーティング剤への新たな要求

ここ数年の有機溶剤の規制など作業環境の向上のためコンフォーマルコーティング剤に新たな要求がでてきた。コンフォーマルコーティング剤は薄膜でコーティングできる低い粘性が求められる。また、コーティングされた基板が環境ストレスによる電気的性能の低下を最小限にとどめるための、物理的性質が要求される。以下に要求項目をまとめる。

- 一液性無溶液であること
- 低粘度（100mPa・s程度）でスプレー、ディップ塗布が可能であること
- 電気絶縁性に優れていること
- 耐薬品性に優れていること
- 耐ヒートサイクル性が良好なこと
- 耐湿性に優れていること（透湿性が低い）
- ハロゲンイオン等の不純物イオンを含まないこと
- リペアー性が良好であること
- 作業取扱いが簡単であること
- 作業環境に影響を与えないこと

3. 紫外線硬化性コンフォーマルコーティング剤

コンフォーマルコーティング剤への新たな要求に応える一つの手法に紫外線硬化性樹脂の利用がある。紫外線硬化

性樹脂は、有機溶剤を使用せずに低い粘度を実現でき、紫外線の照射により秒単位で硬化させることができる。すなわち、従来の有機溶剤揮散タイプと比較して作業性の向上・生産性の向上・作業環境の大幅改善が可能になる。また紫外線硬化性樹脂に加熱硬化性や湿気硬化性を付与することで、プリント基板に実装された部品による影の部分（紫外線があたらない部分）の硬化も可能になる。各種コンフォーマルコーティング硬化手法の比較を表6-1に示す。また、各種合成樹脂の特徴を表6-2に示す。プリント基板の使用環境状況により適切な樹脂を選択する必要がある。

表6-1 プリント基板コンフォーマルコーティング硬化手法別比較

硬化機構	項目	硬化速度	作業性	生産性	設備費	作業環境
湿気硬化タイプ		1	1	1	5	3
加熱硬化タイプ		3	2	3	2	3
二液硬化タイプ		4	2	3	2	3
光硬化併用タイプ		5	5	2~4*	3	4
溶剤揮散タイプ		4	3	3	4	1

ポイント数が高いほどメリットが大きい
*：併用する硬化機構により異なる。

表6-2 各種合成樹脂の一般的特徴

樹脂	項目	耐熱性	ヒートサイクル	透湿性	吸水率	耐薬品性	安全性
シリコン系樹脂 ¹⁾		5	5	1	4	1	5
ウレタン系樹脂 ²⁾		3	3	3	3	3	1
アクリル系樹脂 ¹⁾		3	3	4	3	4	3
エポキシ系樹脂 ¹⁾		4	1	5	5	5	3

*1：無溶剤硬化タイプ *2：無溶剤湿気硬化タイプ

4. 塗布方法・硬化技術

プリント基板に実装された電子部品を環境ストレスから保護するためには、コーティングする樹脂の特性もさることながら、コーティング樹脂の特性を十分に発揮させるための塗布・硬化技術が重要になってくる。実装されたプリント基板には、登載部品の数、形、大きさなどで塗布のしやすさ、紫外線の照射のしやすさが大きく異なる。実際のコーティングを行う際には、システムの検討も怠ってはならない。表6-3にシステム・工程の検討をまとめた。

表6-3 塗布・硬化技術の検討項目

塗布	方法	スプレー塗布・ディッピング塗布・フローコート・刷毛塗り等
	選択基準	生産量、作業環境、樹脂粘度、基板のサイズ、形、塗布膜厚
硬化	ランプ	高圧水銀灯・メタルハライド・無電極・キセノン・水銀キセノンランプ使用本数
	選択基準	樹脂硬化波長 生産量、基板のサイズ、形でランプ本数を決定

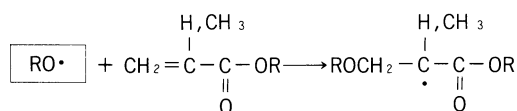
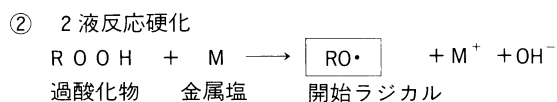
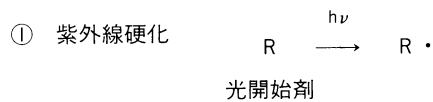
VII. 2液型紫外線硬化性樹脂

1. 背景

これまで紫外線硬化性樹脂は秒単位で硬化するという生産性に優れた特徴を有していることからラインの工程短縮をねらい電気・電子関連分野に幅広く使用されている。しかし、実際の部品には紫外線の当たらない影部が存在する場合があります、このような部品には嫌気硬化や加熱硬化を付与したタイプが用いられるがクリアランスが大きい個所では嫌気硬化が難しく、加熱硬化では当然加熱を必要とし、インライン化を考えた場合、不向きである。以上の問題を解決する為に2液反応性の紫外線硬化性樹脂が開発された。

2. 反応機構

紫外線により上部が数秒で硬化し、その後、数分で2液反応により影部も硬化する。この2液反応は酸化還元反応であり、紫外線硬化部分の反応熱により、硬化が促進される。

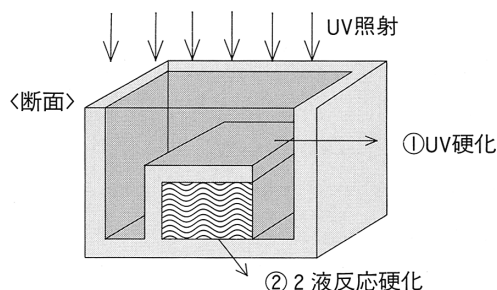


4. 新グレード（増粘、低臭タイプ）

現在、2液型紫外線硬化性樹脂としてはスリーボンド3088とスリーボンド3088Bを上市している。これに加え、新グレードとして高粘度化した30Y-221を開発した。この樹脂は、臭気が少なく、またかぶれ性が低いことから非常に安全性の高いものとなっている。

右にその性状を記す。

以上の新システムによってこれまで不可能であったインライン化が可能になると認識している。またこのシステムの新たな用途展開を図りたいと考えている。



3. 専用ディスペンサー

樹脂の開発と同時にディスペンサーの開発も行い、専用の塗布システムを確立した。

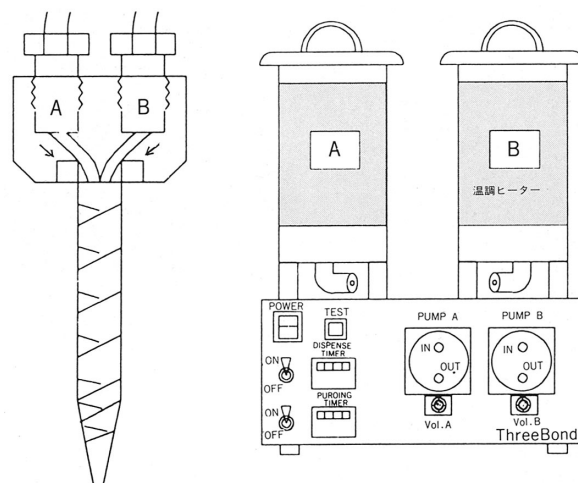
2液混合方法

スタティック方式をとっており、2液が混合されるのはディスペンサーに取り付けるノズル部分のみである。

その為、万一混合時に不良が発生し、樹脂がゲル化に至ったとしてもノズルを1本交換するだけで直ちに生産を開始することができる。

ゲル化防止機能

2液混合後、10～15分でゲル化が始まる為、ディスペンサーが一定時間過ぎるとノズル内の樹脂を排出する装置が付いている。（パージングタイマー）



試作品名	30Y-221	
2液性	本剤	硬化剤
外観	紫色透明液体	無色透明液体
粘度	25Pa・s {250P}	25Pa・s {250P}
チクソ性	2.45	2.45
ゲルタイム	15分(25℃)	
皮膚刺激性	1.0以下(PII)	

おわりに

光硬化性樹脂はその速硬化性により産業界に大きく貢献してきました。逆に産業界からの要求に応ずる形で高機能化、多機能化が図られてきたとも言えます。

光硬化性樹脂の大きな欠点の一つに暗部、深部の硬化性が上げられてきましたがそれも解決されつつあります。

今回ご紹介した樹脂が今後スリーボンドの製品群に加わればさらにその用途、市場性が広がると確信しています。また、皆様の様々な要求により更に高機能化、多機能化が図れるのです。

皆様の要求にそえるような樹脂を開発できるよう日々研鑽していこうと考えています。

株式会社スリーボンド

研究部 研究二課

西山祐幸、藤澤恒俊、岸 克彦

開発部 電気事業開発課

日比野 哲、荒井佳英、小嶋一宏

