< 綜 説 >

(受理: 平成 14 年 8 月 14 日)

UV 硬化型接着剤の設計/配合技術について

The Formulation Technology of UV Adhesives for Electronics

飯田 隆文*

Takafumi IIDA

1. はじめに

UV 硬化型接着剤は、無溶剤・一液性・短時間硬化という性質を有し、省エネルギー・耐環境性・生産効率性という優れた基本特性を有し、エレクトロニクス分野への採用が盛んになっている。また、近年のオプトエレクトロニクスの目覚ましい進歩により、エレクトロニクス分野への適応が盛んになってきている。

UV 硬化型接着剤には、主にラジカル重合型とカチオン重合型があるが、それぞれについての基本性能を踏まえながら、それぞれの UV 硬化システムのエレクトロニクス用途についての適応性を報告する。

2. 接着とは

接着とは、「同種または、異種物質の接触面が接着剤によって結合すること」と定義されている。また、接着の強さとは、接着結合したものの破壊の強さであり、接着剤と被着材との相互作用の強さだけでなく、被着材と接着剤自身の凝集力などの力学的な特性、など多くに因子が働いている。一般に、被着材表面には、数 100Å の凸凹がある。接着剤の役割は、まず、このギャップを埋め、かつ、被着材表面を完全に濡らし、この表面の極性基と接着剤自身が有する極性基の間で、ファンデルワールス力、水素結合などの相互作用を強く働かせることである。実際の用途では、内部と外部の空間を遮断し、固体(ダスト)、液体(水・接着剤成分の未反応液体)、気体(水蒸気、接着剤成分からの発ガス、酸素、など)

図1 接着の五原則

の移動を防止することが重要な役目である。

図1は、接着状態を把握する為に、有用な接着の五原則のモデルである。接着性を評価する場合、必ず五種類の内のいずれかの破壊が存在する。良い接着剤とは、接着剤の凝集力>接着材と被着材との界面接着力>被着材の凝集力となることが望ましい。

3. UV 硬化とは、

図2に示すように、紫外線(Ultra violet rays)とは、可視光よりも短い波長域の電磁波であり、100~400nm以下の波長域をいう。一般に、有機材料を硬化させるに

飯田 隆文

略歴: 1983年姫路工業大学卒業。
同年、長瀬チバ株式会社に入社。エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂の変性技術の研究に従事し、数多くの電子材料を開発。
現在、ナガセケムテックス株式会社 電子材料事業部 製品開発第二課 課長。
趣味: 合気武術。和太鼓演奏、ドライブ。

*ナガセケムテックス(株) 電子材料事業部
兵庫県龍野市龍野町中井 236 〒679-4124
Nagase Chemtex Corporation
236, Nakai, Tatsuno-cho, Tatsuno-shi 679-4124 Japan.

図2 電磁波の波長域

図3 代表的な UV ランプの出力波長分布

は、200～450nm 域の出力波長を持つ紫外線照射装置を用いて行われる。紫外線照射装置の紫外線ランプ出力には、波長域による分布があり、紫外線出力強度が異なる。

図3に代表的な UV ランプの出力波長分布を示す。接着剤においては、接着剤層での表面硬化と深部硬化が存在し、厚みにより硬化性が異なる。

4. UV 硬化型接着剤の種類と特徴

それぞれの UV 硬化型接着剤の特性を熱硬化型接着剤と比較して、表1に示す。

表1 各接着剤の基本特性の比較

	熱硬化型	紫外線硬化型	紫外線硬化型
主成分	エポキシ樹脂	アクリル樹脂	エポキシ樹脂
貯蔵安定性	△	◎	◎
反応性(速硬化性)	△	◎	○
硬化時の発生応力	△	○	○
硬化後の耐熱性	◎	○	◎
硬化後の耐湿性	◎	△	◎
硬化後の剥離接着性	◎	△	○

4.1 ラジカル重合型 UV 硬化接着剤

(1) 長所

- ① 貯蔵安定性(熱安定性)が良い。
- ② 硬化が速い。(秒単位の硬化)
- ③ 極薄膜硬化が可能である。
- ④ 厚膜硬化が可能である。
- ⑤ 水分による硬化阻害を受けない。
- ⑥ 他の硬化系を併用しやすい。

(2) 問題点

- ① 独特の臭いがある。
- ② 酸素により、硬化阻害を受けやすい。
- ③ 硬化収縮率が大い。
- ④ 熱時の接着性が乏しい。
- ⑤ 遮光部を硬化させることができない。

(3) ラジカル UV 硬化型接着剤の基本配合例

主な基本配合成分は、ウレタンアクリレートオリゴマーやエポキシアクリレートオリゴマー、アクリレートモノマー、光ラジカル重合開始剤、無機質微小粒径フィラー、その他種々添加剤である。

4.2 カチオン重合型 UV 硬化接着剤

(1) 長所

- ① 貯蔵安定性(熱安定性)が良い。
- ② 熱硬化型に比べ、硬化が速い。

- ③ 室温で硬化でき、UV+熱の二段階硬化が可能である。

- ④ 熱硬化型とはほぼ同等の硬化物物性が得られる。(接着性、低収縮性、耐熱性、等)

(2) 問題点

- ① UV 硬化だけでは、完全硬化しない。
- ② 厚膜硬化ができない。
- ③ 水分により、硬化が阻害されやすい。
- ④ アルカリ成分により、硬化が阻害されやすい。
- ⑤ 酸が発生する為、金属腐食しやすい。
- ⑥ 遮光部が硬化しない。

(3) カチオン UV 硬化型接着剤の基本配合

主な基本配合成分は、エポキシ樹脂、エポキシモノマー、光カチオン重合開始剤、無機質微小粒径フィラー、その他種々添加剤である。

5. UV 硬化型接着剤の配合設計

配合設計の基本は、図4に示したフォーミュレーション・ピラミッドである。また、UV 接着剤の評価の全過程を図5に示す。各構成素材の成分特性から各用途への適応の為の寿命特性に至るまでの全過程を想定しながら

図4 フォーミュレーション・ピラミッド

図5 UV 接着剤の評価の全過程

設計することが重要である。

5.1 光ラジカル重合型

(1) アクリレートオリゴマー

UV 接着剤の基本特性は、ベースとなるアクリレートオリゴマーの選定により決まる。エポキシアクリレートオリゴマーは、耐熱性、耐薬品性がよく、一方、ウレタンアクリレートオリゴマーは、柔軟性に富み、接着性が良い。その代表的なアクリレートオリゴマーの構造を図6に、代表的なアクリレートオリゴマーの特性比較を表

図6 代表的なアクリレートオリゴマーの構造

表2 代表的なアクリレートオリゴマーの特性比較

	エポキシアクリレート	ウレタンアクリレート
不純分イオン濃度	高い	低い
硬 度	硬い	柔らかい
耐 熱 性	高い	低い
接 着 性	低い	高い
耐 湿 性	高い	中程度
電気絶縁性	高い	中程度

2に示す。

(2) アクリルモノマー

代表的なアクリルモノマーの構造を図7に示す。アクリルモノマーは、単官能基から六官能基まで種類が多く、粘度調整や柔軟性付与に用いられる。一般に、官能基数が多くなるに従い、粘性や硬化性が高く、皮膚刺激性が低くなり、密着性は低下し、硬くなりやすい。メタクリル基をもつラジカル化合物は表面硬化性が良くないため、多量に用いることができない。エレクトロニクス用途での共通する要求特性としては、毒性が少なく、皮膚刺激性が低く、速硬化性であることが重要である。

(3) 光重合開始剤

光重合開始剤は、配合量は少ないがすべての配合材料に大きく影響を及ぼす重要な成分である。その一例を図8に示す。光ラジカル重合開始剤の選定では、被着材の光透過性に適した吸収特性を有するか否かが一番重要であり、次に配合時の相溶性であり、概して、融点の低い重合開始剤は、幅広い相溶性を示す。親水性配合系には、水酸基を含有する開始剤が適する。次に、着色性、臭い、表面硬化性、深部硬化性がポイントとなる。

大きく分類すると、水素引き抜き型とラジカル開裂型があり、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系、アセトフェノン系、チオキサントン系などとなる。水素引き抜き型は、光エネルギーの吸収後、励起状態に移行し、エネルギー移転と水素引き抜きによりフリーラジカルが生成する重合機構であり、ラジカル開裂型は、光エネルギーの吸収後、励起状態に移行し、分子開裂により、フリーラジカルが発生する重合機構である。概して、ラジカル開裂型の方が水素引き抜き型より反応活性が高く、接着剤用途にも適している。

図7 代表的なアクリレートモノマーの構造

図8 代表的な光ラジカル重合開始剤

標準的な配合量としては、0.5 から 5wt% である。表面硬化性を高めるためには、酸素による阻害を受けにくくする必要があり、開始剤の添加量を増やしたり、増感効果のあるアミン化合物を添加するとよい。光重合開始剤の種類では、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オンが顕著な効果を示す。エレクトロニクス用途では、硬化時及び高温エージング時の臭いや発ガスを防止する為には、光重合開始剤を高分子量化したり、融点の高いものがよく用いられている。

5.2 光カチオン重合型

光カチオン重合型の場合もフォーミュレーション・ピラミッドの概念は全く同じであり、様々な添加剤を同様に配合することができる。代表的な成分を図9に示す。

(1) ベース樹脂

ベースとなる樹脂としては、エポキシ樹脂である。代表的なエポキシ樹脂の基本特性を表3に示す。

(2) モノマー

モノマーとしては、エポキシ樹脂以外にビニルエーテル

化合物、オキセタン化合物、ポリオール化合物、等も用いることができる。

(3) 光重合開始剤

汎用化されているカチオン重合開始剤の種類は少なく、代表的な例としては、図10に示すとおりであるが、対アニオンが SbF_6^- と PF_6^- の芳香族スルホニウム塩と、芳香族ヨードニウム塩が主流である。対アニオンが SbF_6^- の芳香族スルホニウム塩は、溶解性、劇物であることが問題であり、対アニオン PF_6^- の芳香族スルホニウム塩は、反応性の低さ、耐熱性の低さの問題がある。一方、芳香族ヨードニウム塩は、着色しやすいことと吸収波長域が長波長側に少ないという問題がある。しかしながら、チオキサントン化合物やアントラセン化合物を添加することにより、吸収波長域を広げることができ、反応性を高めることができる。選定のポイントは、反応性と耐熱性であり、反応速度は、アニオンの重合速度に依存し、 $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < \text{SbF}_6^- < \text{BCl}_4^-$ という順に速くなり、かつ、耐熱性も高くなる。

図9 代表的な光カチオン重合用樹脂

6. エレクトロニクス分野での応用例

実用面から分類すると、ディスプレイ用途 (LCD, 有機 ELD, PDP など)、ディスク用途 (CD, DVD など)、その他光デバイス用途が中心となる。その他光デバイス用途の具体例としては、ベアチップ実装、光ピックアップ、イメージセンサー、チップ部品、光ファイバー、光導波路、偏光フィルム、レンズ、基板の防湿コート等

表3 代表的なエポキシ樹脂の基本特性

	ビスフェノール型 エポキシ樹脂	脂環式 エポキシ樹脂
粘 度	高い	低い
屈 折 率	高い	低い
硬 化 性	中程度	高い
耐 熱 性	中程度	高い
接 着 性	高い	低い
耐 湿 性	高い	低い
電気絶縁性	高い	中程度

図10 代表的な光カチオン重合開始剤

が実用化されており、今後も益々用途が広く展開されていくであろう。

重要な初期特性としては、粘性（粘度、揺変性）、反応性、透過率、耐熱性、接着性、吸湿性、透湿性等である。

また、要求される耐環境試験の標準的な条件は、次のとおりである。

- ① 高温放置試験：120℃/1000hr
- ② 低温放置試験：-40℃/1000hr
- ③ 高温高湿放置試験：60℃/90%/1000hr
- ④ 耐ヒートショック性試験：(-40℃/0.5H
*120℃/0.5H) 100 サイクル
- ⑤ プレッシャークッカー試験：121℃/2atm/20hr

6.1 気密封止用 UV 接着用

代表的な例として、LCDや有機ELDのディスプレイ用、CCD/CMOSイメージセンサー用などがある。

(1) 気密封止用途に求められる必要特性

- ① 接着剤の脱泡性が良いこと。
- ② 接着剤のシール形状保持性が良いこと。
- ③ 仮止め時の位置ずれをしないこと。
- ④ 接着剤成分がすべて反応系であること。
- ⑤ 高い剥離接着性があること。
- ⑥ 耐熱性が優れていること。
- ⑦ 耐湿性、耐透湿性が優れていること。

6.2 貼り合わせ接着用

透明光学用においては、主に使用される被着体は、透明材質（ガラス、プラスチックなど）同士か、不透明材質（金属、セラミックスなど）との組み合わせである。紫外線の透過性は各材質により異なる。図11に代表的な被着材の光透過率を示す。主な用途は、レンズ、プリズムの接着、光ディスクの貼り合わせ等である。

(1) 透明貼り合わせ接着用途に求められる必要特性

- ① 耐候性が優れていること。
- ② 透過性が優れていること。
- ③ 屈折率のコントロールが容易であること。
- ④ 耐高温高湿性が優れていること。
- ⑤ 硬化収縮が小さい。
- ⑥ 接着性が優れている。

7. UV 硬化型接着剤の使用方法

7.1 ディスペンサーによる塗布工程

吐出圧は0.1から0.3N/mm²、ニードル内径は0.1～0.3mmが標準であり、接着剤の粘度が高い場合、シリンジの先端を30℃から40℃ぐらいで加熱して用いると良い。塗布された接着剤が湿度の影響を受けないように速やかに硬化工程に移行させることが望ましい。均一な

図11 代表的な被着材の光透過率

接着層にするために、0.1N/mm²以下の弱い圧力で、ゆっくり部材を貼り合わせる。

7.2 スピンコーティング方式

接着剤の粘度が膜厚コントロールに最も影響しやすく、環境温度の変化による粘度変化も十分にコントロールする必要がある。粘度が低いほど、スピンコートしやすく、膜厚を薄くしやすいが、低くなりすぎると、塗布端部にはじきを生じやすくなる。接着剤としては、25℃での粘度が50から1000mPa・sぐらいが望ましい。また、スピンアウトされた接着剤の回収・リサイクルの効率性も大きな問題であり、接着剤の熱安定性ととともに、揮発性の低さも品質安定の重要な特性となる。

表4 シール材料の塗布方式の比較

	ディスペンス方式	スクリーン印刷方式
クリーン度合い	高い	低い
シール材料利用効率	少量	多量
パターン作成	不要	マスク必要
パターン精度	高い	高い
静電気発生	少ない	多い
生産時間	パターン数に依存	パターン数に無関係

7.4 UV 接着剤のトラブルとその対策

各不良モードに対する対策を表5にまとめたが、設計段階からこれら要求特性を十分に把握し、対策を考慮した設計にしておけば、不良は未然に防げる。

8. 最後に

UV 硬化型接着剤が益々、エレクトロニクス分野に展開される為には、接着剤メーカーだけでなく、接着剤用素材メーカーと硬化用装置メーカーが個々の技術を高めつつ、かつトライアングル関係をより密にし、協力していくことが重要であると思われる。

表5 代表的な UV 接着剤のトラブルとその対策

	原因	対策
臭い	成分の揮発。	揮発性の高いモノマーを除く。 低温で作業する。
保存中の色相変化	成分の熱安定性。 (N 原子を含む成分は保管中に変化しやすい)	低温保管する。
保管中の粘度変化	反応による増粘。 加水分解による減粘。	低温保管。 密閉保管。
塗布厚みの不均一	被着材上でののはじき。 高粘度。	塗布後直後に硬化させる。 接着剤に表面張力低下剤を添加する。 粘度の最適化。
固まらない 表面がべたつく 柔らかい	UV 照射量の不足。 光重合開始剤の失活。 ラジカル UV 系：酸素阻害。 カチオン UV 系：塩素性阻害、湿気阻害、 厚膜硬化性が低い。	UV 照射量の最適化。 低温保管。 ラジカル UV 系：光重合開始剤の増量/変更。 カチオン UV 系：塩素性物質/湿気の除去、 厚みを 500 μm 以下に。
接着強度が低い	UV 照射量の不足。 被着材への濡れが悪い。 固化する前の位置ずれ。 カチオン UV 系：塩素性阻害、湿気阻害、 厚膜硬化性が低い。	UV 照射量の最適化。 被着材の表面処理 固定状態での UV 硬化 カチオン UV 系：塩素性物質/湿気の除去、 厚みを 500 μm 以下に。
硬化物の着色	UV 照射強度が強すぎる。 (N 原子を含む成分を含有すると着色しやすい)	UV 照射強度を低くする。

全体に影響する問題点として、ランプの出力波長の通切やランプの寿命（出力低下）なども考えられる。

7.3 スクリーン印刷方式

接着剤の粘度だけでなく、その揺変性も考慮する必要があり、液状有機成分だけでなく、無機成分の配合により印刷状態がかなり安定化する。また、印刷圧/速度、スクリーンメッシュサイズ/パターン形状の適性化が重要である。最適な接着剤の粘度 (25°C) は、10Pa・s から 200Pa・s ぐらいである。

表4にシール材料の塗布方法の比較として、ディスペンス方式とスクリーン印刷方式を掲げた。

参 考 文 献

- 1) Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for coatings, inks & Paints Volume 3 K. K. Dietliker SITA Technology Ltd 1991
- 2) 「電子部品用感光性材料の最新動向」住ベテックノリサーチ株式会社, 1999 年 12 月
- 3) 飯田, 日本接着学会誌, Vol. 36, No. 11, 2000, P 30~36
- 4) 本山, 日本接着学会誌, Vol. 37, No. 11, 2001, P 12~18
- 5) 電子・光学部品における接着不良の原因とその対策, 技術情報協会, 2002 年 4 月
- 6) 「光硬化技術実用ガイド」, テクノネット社, 2002 年 5 月