< 総 説 >

(受理：平成 19 年 6 月 28 日)

光学，電子部品用途の含イオウ UV 硬化接着剤
Sulfer-containing UV Curing Adhesives for
Optical and Electronic-applications渡 辺 淳*
Jun WATANABE

1. はじめに

環境問題や省エネルギー化の重要性が世界的に謳われる中，紫外線 (UV) で硬化する接着剤 (UV 硬化接着剤) が注目されている。UV 硬化接着剤は生産性，作業性等の面でも多くの利点を持っているため，今日，電気・電子分野をはじめ幅広い分野で用いられている。UV 硬化接着剤としては，フェニルケトン等の光開始剤が紫外線の照射により励起されてラジカルを発生することで硬化が進行するアクリル系接着剤や，紫外線の照射により酸を発生する化合物を開始剤に用い，エポキシやオキセタン等の環状エーテルを開環重合させて硬化が進行するエポキシ系接着剤が代表的である。

一方，ポリエン・ポリチオール系ラジカル重付加反応を利用した含イオウ UV 硬化接着剤は，今ひとつ認知度が低いことが実情である。しかしながらポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，松の木から採取されるバルサム系接着剤に替わって，様々な光学レンズ用接着剤として用いられる等，光学・電子部品用途において確固たる地位を築いている。

本報では，このポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の基本特性およびその応用について解説する。

2. ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の硬化機構

オレフィンとチオールは，UV 照射下または過酸化物質存在下でまずチルラジカルが生成し，これがオレフィン

にラジカル付加することで生成した炭素中心ラジカルは，チオールから水素原子を引き抜いてスルフィドを生成する。このラジカル付加反応を官能基数 2 以上の化合物間 (ポリエン化合物およびポリチオール化合物間) に適用すれば，ラジカル付加反応の繰返しによって高分子化合物が生成することになる。ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，このようなラジカル重付加反応を利用した UV 硬化系であり，その硬化反応機構は図 1 のように示される。

硬化反応のトリガーとして，特定波長の UV 光により励起されてラジカルを発生する光開始剤を用いる点はアクリル系 UV 硬化接着剤と同様である。光開始剤の励起により生成した一次ラジカルは，ポリチオール化合物の一つのチオール基から水素を引き抜き，チルラジカルが生成する。続いてこのチルラジカルはポリエン化合物のオレフィンに付加して β -チオエーテル炭素ラジカルを生成し，これが再びチオール基から水素を引き抜くことでチルラジカルを新たに生成，これが繰り返されることで，ラジカル連鎖で段階的の逐次反応の性質を持ちながら硬化反応が進行する^{1~3)}。

一般に，アクリル系 UV 硬化接着剤は酸素によりラジカルが失活するため空気接触面の硬化性が課題となるが，

渡 辺 淳

略歴：1990年東京大学大学院工学系研究科合成化学専攻修士課程修了。同年電気化学工業株式会社入社。主にポリマーの合成研究・開発に従事。2004年より接着剤の研究開発に従事，現在に至る。

趣味：音楽鑑賞，映画鑑賞

*電気化学工業株式会社 電子材料研究センター
群馬県渋川市中村 1135 番地 ☎ 377-8520
DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA
Electronic Materials Research Center
1135, Nakamura, Shibukawa-shi, Gunma-ken, 377-8520 Japan

図1 ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の硬化反応機構

図2 ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の空気硬化機構

図3 ラジカル重付加反応性を有する代表的なモノマー

このポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は空気接触面に対しても良好な表面硬化性を示す。これは図2に示すように、 β -チオエーテル炭素ラジカルが酸素を補足してペルオキシラジカルが形成され、これがチオールから水素原子を引き抜きチールラジカルを生成することで、ラジカル連鎖反応が継続するためである²⁻³⁾。

ポリエン化合物およびポリチオール化合物の代表例を図

3に示す。

ポリエン・ポリチオールのラジカル重付加の重合速度は、使用されるポリエン化合物の電子密度に依存し、一般に電子リッチなエン化合物のほうが速く反応する。またポリチオール化合物は、メルカプトプロピオネートエステル構造を有するチオール化合物のほうが単純なアルキルチオールよりも反応性が高い。これはチオール基とエステルカルボ

表 1 電気化学工業の代表的な含イオウ UV 硬化接着剤製品一覧

グレード名		OP-1030K	OP-1030M	OP-1030MS	OP-1505
特徴		一般	一般	速硬化	高耐久
硬化前	外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	粘度 (mPa・s)	300	300	300	500
	*固着時間 (秒)	12	20	6	12
硬化後	屈折率 [nD]	1.555	1.548	1.548	1.549
	硬化収縮率 (%)	6.8	6.5	6.5	5.3
	ガラス転移温度 (°C)	8	6	15	-30
	硬度 [Shore]	D-45	D-35	D-50	D-50
	**剪断強さ (MPa)	5.1	4.7	5.5	2.8

*5mW/cm² のブラックライト照射下，ガラス剪断試験片が手で動かなくなるまでの時間

**被着体：パイレックス（登録商標）ガラス／パイレックス（登録商標）ガラス

ニル基との間の分子内水素結合により S-H 結合が開裂しやすくなるためである²⁻³⁾。

3. ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の特長

表 1 に代表的なポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の性状性能を示す。

ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の特長として，以下の性状が挙げられる。

- ① 速硬化性：UV 光の照射により速やかに硬化が進行する。
- ② 表面硬化性：空気接触下でも硬化性が優れる。
- ③ 高透明性：硬化物が無色透明であり光線透過性に優れる。
- ④ 高屈折率性：屈折率が高く，ガラス材料の屈折率に近い。
- ⑤ 低応力・低硬化収縮性：硬化物が柔軟であり歪みを生じ難く，硬化収縮率が低い。このため接着耐久性が高い。
- ⑥ 高接着性：特にガラスとの接着性に優れる。
- ⑦ ハンドリング性：低粘度で作業性に優れる。

次にこれらの特長について詳細に説明する。

3.1 硬化特性

ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，一般的なアクリル系の UV 硬化接着剤と同様に，2000～4000mJ/cm² の照射量の UV 光で十分な硬化状態に達する。図 4 に UV 照射による硬化反応の推移をリアルタイム動的粘弾性測定により追跡した一例を示す。ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は UV 照射開始後数秒で G' と G'' が逆転し，速やかに硬化が進行するのが分かる。

図 4 含イオウ UV 硬化接着剤の UV 硬化時の動的粘弾性特性の推移

また，アクリル系 UV 硬化接着剤の場合は，被着体からのみ出し部分など空気接触面が硬化し難い欠点があるが，ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の場合は，前述の通り，酸素による硬化阻害を受けない²⁻³⁾ため良好な硬化状態が得られる。この結果，はみ出し部の未硬化部分が被着体を汚染する等のトラブルを未然に回避することが可能となる。図 5 にポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤とアクリル系 UV 硬化接着剤について，空気雰囲気下および窒素雰囲気下で硬化反応の推移を光 DSC により追跡した一例を示す。ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は硬化時の発熱ピークが空気および窒素雰囲気ではほぼ等しく酸素阻害が殆ど無いが，アクリル系 UV 硬化接着剤では空気雰囲気下での発熱ピークが窒素雰囲気下の凡そ 1/2 まで低下しており，酸素阻害が大きいことが分かる。

3.2 光学特性

光学レンズの面接着に使用される接着剤としては，400

図5 含イオウUV硬化接着剤とアクリル系UV硬化接着剤の雰囲気種による硬化反応の違い

図6 含イオウUV硬化接着剤の光線透過率の波長依存性

～700nmの可視光領域の光が接着剤により吸収されないことが必要である。図6に代表的なポリエー・ポリチオール系含イオウUV硬化接着剤の光線透過率の波長依存性を示す。可視光領域の光吸収は見られず、ポリエー・ポリチオール系含イオウUV硬化接着剤は透明性に優れることが分かる。

また光学レンズに使用されるガラスの種類は200種類に及ぶとされ、屈折率も様々である。これら光学レンズの屈折率は、レンズを薄くする、球面収差を小さくする等の目的で1.55以上のものが多用されるが、接着剤とガラスとの屈折率差が大きいと接合界面で散乱を生じる問題がある。

一般的なアクリル系UV硬化接着剤は屈折率が1.50前後であるが、原子屈折の大きいイオウ原子を含むポリエー・ポリチオール系のUV硬化接着剤は、表1にも示す通り屈折率が1.55近傍であり、ガラスとの屈折率差が小さくなるため接合界面での散乱が生じ難いというメリットがある。

次世代光ディスク装置の光ピックアップでは青色レーザー光が用いられるため、そこに使われる光学レンズ貼り合わせ用の接着剤には青色レーザー光に対する耐劣化性が求められることが最近多くなっている。そこでポリエー・ポリチオール系含イオウUV硬化接着剤の青色レーザー光に対する耐劣化性を、一般的なアクリル系UV硬化接着剤のそれと比較してみた。ここでは2枚のガラス板を接着剤で貼り合わせ、これに青色レーザー光を照射して照射部の外観を観察することにより耐劣化性を評価した。すると写真1に示すように、アクリル系UV硬化接着剤を用いた場合は42時間照射後に青色レーザー光照射部が変色して接着部の劣化が観察されたが、ポリエー・ポリチオール系含イオウUV硬化接着剤では247時間照射後も外観に変化は現れず、青色光に対する耐劣化性が高いことが示された。この要因は定かではないが、ポリエー・ポリチオールのラジカル重付加で得られる硬化皮膜はチオエーテル結合が老化防止性を有し、熱分解開始温度250℃以上と熱安

写真1 含イオウUV硬化接着剤とアクリル系UV硬化接着剤の青色レーザー光照射部の外観の違い
接着層厚み15 μm, レーザー出力30mW, 波長405nm

定性が高い^{3,4)}ことから，青色レーザー光への安定性もチオエーテル結合が寄与している可能性が考えられる。

3.3 接着特性

ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，硬化反応がラジカル連鎖による段階的逐次反応であり，硬化とともに経時的に生成ポリマーの分子量が増大していくため，硬化（重合）初期から高分子量体を与えるアクリル系 UV 硬化接着剤と比べて，硬化歪みが小さくなる性質があること，および生成ポリマーの主鎖には金属と相互作用しやすいイオウを含有し，かつフレキシブルな骨格であるチオエーテル結合が導入され，柔軟な硬化皮膜を与えることから，各種被着体への密着力が高い性質が期待できる³⁾。

ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の各種被着体への接着強度を表 2 に纏めたが，これよりガラスだけでなく各種金属やプラスチック材料に対しても高い接着性が発現されることが見てとれる。

表 2 含イオウ UV 硬化接着剤の各種被着体に対する接着強さ

被着体	引張剪断強度【MPa】	表面処理法
ガラスーガラス	4.8	未処理
アルミニウムーガラス	4.2	金属サンディング
銅ーガラス	4.1	↑
鉄ーガラス	4.6	↑
ABSーガラス	3.7	未処理
PCーガラス	3.1	↑
PVCーガラス	2.9	↑
PSーガラス	1.9	↑

3.4 接着耐久性

ガラス同士の貼り合わせでは，接着面積が大きいために相当量の歪みが生じることが危惧される。歪みに関しては，接着剤が硬化した際に発生する一次歪みの他に，ヒートサイクル等の繰り返しの熱履歴により生じる二次歪みがある。これらの歪みは光学特性に悪影響を及ぼすのみならず，歪み（応力）がガラス材料以上の強度に達した場合は，ガラスの割れを誘発する虞が出てくる。

この問題を回避するためには接着剤の硬化収縮率を低く抑えることと，接着剤を柔軟化し界面部分で発生する歪みを緩和させることが必要であるが，なかでも特に接着剤の硬さの影響が大きいと言われている。例えば，低硬度接着剤は高硬度接着剤と比べてヒートサイクル等の熱履歴により発生する応力が小さいために，接合レンズに生じる干涉縞の変化が小さいことが知られている。

この点，ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，硬化後には主鎖骨格に柔軟なチオエーテル結合

表 3 含イオウ UV 硬化接着剤のヒートショック前後の接着強度の比較

グレード名	OP-1505
硬化収縮率 (%)	5.3
ガラス転移温度 (°C)	-30
硬度 (ショア)	A-50
せん断接着強さ (kgf/cm ²)	
初期	15.4
*ヒートショック後	15.7

*ガラス/PPS -30°C ↔ 70°C 各 30min
10 サイクル

が導入されるために，ガラス転移温度の低い柔軟な硬化皮膜を与えることになり，歪みを生じ難い接着剤であると予想される。実際，表 3 に示すように，代表的なポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤ではヒートショック試験前後のせん断接着強さの低下は殆ど見られない。

また，接着強度の低下要因で最も影響の高いものとして，高温多湿下で接合面外周より接着剤層へ水分が浸入することが挙げられる。これは接着剤とガラス界面の結合状態が不十分な場合に，浸入した水分により界面の結合が破壊されるためと考えられる。そこで接着剤／被着体界面間に強固な化学結合を形成させることで高温多湿下での接着剤層への水分の浸入を防ぐことが接着強度の低下の抑制には必要と考えられる。このためにシランカップリング剤を添加することが汎用的に行われている。図 7 にその作用機構モデルを示す。

ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤においても，高温多湿下での接着強度の低下を防止するために，シランカップリング剤を添加することが行われる。シランカップリング剤を添加した含イオウ UV 硬化接着剤の温度 85°C 相対湿度 85% 下での暴露時間とせん断接着強さの関係を図 8 に示す。高温多湿下に晒されても接着強さが高い水準で維持されている。

以上のように，ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤はヒートサイクル下や高温多湿下等の環境に晒されても接着耐久性が優れることが明らかである。

3.5 ハンドリング性

光学レンズ同士を接着する際に使用する接着剤の粘度が高いと，気泡の巻き込みを生じて接合面にボイドが発生したり，接合面に均一に接着剤が広がり難くなる等の問題が生じやすい。この点，ポリエー・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は，ポリエー化合物およびポリチオール化合物を適切に選択することにより，粘度を数百 mPa・s にコントロールすることが出来るため，接着剤塗布時の作業性に優れる。

また光学レンズ同士の接着では，貼り合わせるレンズの

図7 シランカップリング剤とガラス界面の化学的結合の作用機構のモデル

図8 含イオウ UV 硬化接着剤の高温高湿下での接着耐久性

位置を微調整して光軸を合わせながら接着する必要がある。この点、一般的なアクリル系 UV 硬化接着剤等と異なり、ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は UV 光の照射条件（照度，照射時間）を適切に調整することにより，100%の完全硬化になる前の，まだ流動性のある「半硬化」の状態を容易に作り出すことができるため，この状態で光軸調整を目的としたレンズ位置の微調整を行い，その後に再度 UV 照射して完全硬化状態にすることが可能である^{2,5)}。即ち汎用的なアクリル系 UV 硬化接着剤等と比べて，高精度に調整されたレンズ接合を行うことが容易な接着剤であるといえる。

ポリエン・ポリチオールのラジカル重付加反応では，そのゲル化点を，

$$\alpha = [1/r(f_{\text{thiol}} - 1)(f_{\text{ene}} - 1)]^{1/2}$$

但し， α = ゲル化点（ゲル化開始時の重合率）

f_{thiol} = チオール化合物の官能基数

表4 ポリエン・ポリチオール重付加反応のゲル化点の推算値*

官能基数		ゲル化点
チオール f_{thiol}	エン f_{ene}	(ゲル化開始時の重合率%) α
3	2	70.7
3	3	50
3	4	40.8
3	5	35.3
3	6	31.6
4	2	57.7
4	3	40.8
4	4	33
4	5	28.8
4	6	25.8

* $r=1$ として計算。

f_{ene} = エン化合物の官能基数

r = チオール基/エン基モル比

によって推算することができる^{3,6,7)}。この式に基づきポリエン・ポリチオール系重付加硬化反応のゲル化点を推算すると表4のようになる。

一般の多官能アクリルモノマーによるラジカル硬化反応では重合の初期（重合率 15% 以下）にゲル化が始まる²⁾が，ポリエン・ポリチオール系では，使用するポリエン化合物およびポリチオール化合物の官能基数に依存するものの，多官能アクリルモノマー系ラジカル硬化反応の場合よりも遥かに高い重合率でゲル化が開始することがわかる。

この高重合率においてゲル化が開始することが，ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤が「半硬化」状態を容易に作り出せるプロセスウィンドウが広い理由と

写真2 学レンズの接合

写真3 プリズムの接合

写真4 シリンドリカルレンズアレイの組立

考えられ、汎用のアクリル系 UV 硬化接着剤では達成できない、ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の大きな特長といえる²⁾。

4. ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の適用事例

ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤は、すでに見てきたように、光学レンズの接合に好適に使用されている。さらに電気・電子機構部品に使用される各種プリズムの接合やレンズアレイ等ガラス材料の接合に使用されている(写真2~4)。

5. 終わりに

以上、ポリエン・ポリチオール系含イオウ UV 硬化接着剤の特長と用途事例について概説した。このエン・チオールの付加反応は 1905 年から知られており歴史的には古い²⁾が、その一方で他の UV 硬化接着剤と比べると研究報告例は比較的少なく、更なる高機能化の可能性を秘めているものと考えられる。今後、デジタルカメラ、液晶関係等オプトエレクトロニクス分野での更なる機能性を付与した用途展開が期待される。

文 献

- 1) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, “重縮合と重付加”, 共立出版社, p. 420 (1980)
- 2) A. F. Jacobine, In Radiation Curing in Polymer Science and Technology III; J. D. Fouassier, J. F. Rabek, Eds.; Elsevier: London, 1993; Chapter 7, pp. 219-268
- 3) C. E. Hoyle, T. Y. Lee, T. Roper, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 42, 5301 (2004)
- 4) I. Carlsson, A. Harden, S. Lundmark, A. Manea, N. Rehnberg, L. Svensson, In Photoinitiated Polymerization; K. D. Belfield, J. V. Crivello, Eds. American Chemical Society: Washington, DC, 2003; Chapter 6, pp. 65-75
- 5) J. G. Woods, In Radiation Curing; S. P. Pappas, Ed.; Plenum Press: New York, 1992; p. 333
- 6) N. B. Cramer, S. K. Reddy, H. Lu, T. Cross, R. Raj, C. N. Bowman, J. Polym., 42, 1752 (2004)
- 7) B. Chiou, S. A. Khan, Macromolecules, 30, 7322 (1997)