

蛍光測定による硬化挙動の解析

1. はじめに

UV 硬化樹脂はフィルム、スマートフォンなどの高機能製品においての利用が拡大している。その理由として電子デバイス、高機能フィルムの組立、貼り合わせなどの工程において、加熱することなく短時間（ほんの数秒）光を照射するだけで硬化するので微小、薄膜製品の大量生産ラインにおいて非常に有効な手段となりうるからである。しかしながら、生産工程における不良品発生の原因のひとつに接着不良がある。光の強度不足、積算光量不足、樹脂の酸素阻害など原因は様々であるが、樹脂性能がその要求されている基準に達していない製品が発生する事がある。その不良品発生を監視する方法として抜検査がある。一定の生産時に製品を抜き取り、破壊して性能が基準を満たしているかを検査するのである。その方法では、全数を検査する事は出来ず、また一定の生産品を破壊するので非常に効率が悪く費用も発生する。例えば、スマートフォンを 100 万台生産する工程において 1000 台に 1 台破壊検査するとなると 1000 台のスマートフォンを破壊する事となり生産効率が悪い。そこで、非接触、非破壊検査において樹脂の硬化を検査する方法が必須となる。今回は、蛍光を用いて光硬化樹脂の硬化判定ができる方法について説明する。

2. 装置

装置は右図のような装置がアクロエッジ社より販売されている。センサーとコントローラーにより構成されており、リアルタイムにて UV 硬化樹脂の硬化レベルの測定が可能となっている。原理としては、センサー部分より微弱な紫外線が被測定物である樹脂に照射され、その樹脂が受けた紫外線により蛍光を発した光量を測定する事により硬化レベルを判定するものである。



図 1

3. 原理

UV 硬化樹脂の重合度合いを観察する手法としては、従来、FT-IR 測定法が用いられてきた。例えば、ラジカル重合型 UV 硬化樹脂の硬化反応過程においては、モノマー、オリゴマーに不飽和 $C=C$ が存在し、UV 照射により光重合開始剤から発生するフリーラジカルによる連鎖反応が引き起こされると、 $C=C$ の結合吸収は減少する。 $C=C$ ビニル基伸縮振動バンドは $1640\sim 1620\text{cm}^{-1}$ で観察されるため、この

ピークの面積の減少から重合度を推定できるのである。しかしながら現在使用されているUV硬化樹脂は、複数の樹脂の混合物であり、樹脂骨格にベンゼン環などの不飽和結合を有する場合も多い。これら不飽和結合の吸収ピークは同じような領域に吸収体を有するため、他の不飽和結合のピークと重なって現れる事が多く正確に硬化率を測定する事が困難な場合もある。

芳香族化合物などが光を吸収すると、光のエネルギー分だけエネルギーの高い状態になる。これを励起状態といい、光を吸収する前のエネルギーの低い状態を基底状態という。従って不安定な状態で励起状態の化合物は余分のエネルギーを外部に放出して安定的な基底状態に戻ろうとする。この時のエネルギーの出し方には3通りある。

- (1) エネルギーを利用して化学反応を起こし別の化合物の基底状態になろうとするもの
- (2) エネルギーを熱として放出するもの
- (3) エネルギーを光として放出するもの

紫外線硬化樹脂は(1)の反応を利用したものであり、紫外線硬化樹脂は、紫外線を受けて重合反応を生じることで硬化するように構成されている。そのため、このような重合反応を生じさせる光重合開始剤は

- (1) 重合反応を開始させる為の活性種(ラジカルや酸)を生成する能力が高い
- (2) 反応性の高い活性種を生成する
- (3) 活性種の生成能力を発揮する励起エネルギーのスペクトル域が紫外線領域である。

すなわち、光重合開始剤は紫外線を吸収し易い分子構造のものが採用され、紫外線吸収したことによるエネルギー(電子)を他の分子に与えやすいものとなっている。光重合開始剤は紫外線を受けて、ほぼ当初の分子の大きさを保持したまま、あるいは2つまたはそれ以上の分子に分裂した状態で、ポリマーの末端に結合する。我々はこの末端に結合した分子が蛍光発光することをつきとめた。すなわち放射される蛍光強度は、紫外線硬化樹脂の重合反応(硬化反応)の反応度合いに比例するものと考えられる。そこで、検出される蛍光強度の時間的変化のうち、蛍光強度の反応前後の変化量に基づいて、紫外線硬化樹脂の硬化度合いを推定するのである。また別の言い方をすれば、蛍光を発し易い分子構造のものを含む液体状のものが、硬化が進むにつれ流動性が低下する。蛍光物質が置かれた局所的な環境の影響が支配的

であり、強度変化の主たる要因は、局所的な粘度の変化による局所的な振動による消光が

抑制された結果であり、架橋を伴う重合や温度の局所的な変化に基づく運動性の低下が蛍光強度の増加の主要因である。

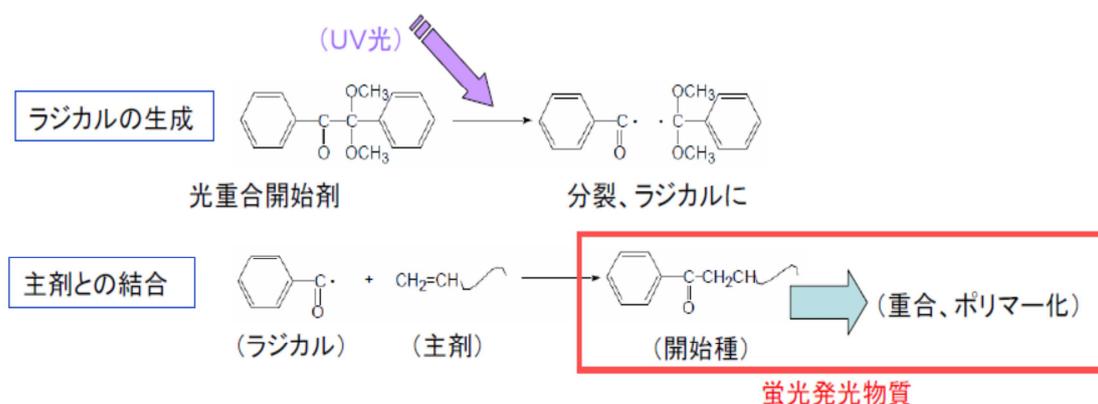


図 2

重合開始剤が蛍光発光の主因子であるために、当然の如く開始剤の種類により蛍光の発光量は異なる。しかし同じ開始剤であるならば、その発光カーブと硬化度との相関関係は一致するデータが得られている。図3に蛍光強度の経時変化の一例を示す。紫外線硬化樹脂の硬化が進むにつれ蛍光発光は増加していくが、反応が進みポリマー化していく過程において内部応力の増大によりストレスが発生する。その場合蛍光による発光エネルギーの一部が一時的に内部応力エネルギーに転換し、蛍光発光が減少することがある。しかしながら、時間的経過につれ内部応力が緩和していくと再び蛍光の増加が見られる。現在まで樹脂の内部応力の緩和を直接観測する方法はなかったが、蛍光を連続測定することにより観測ができるようになった。

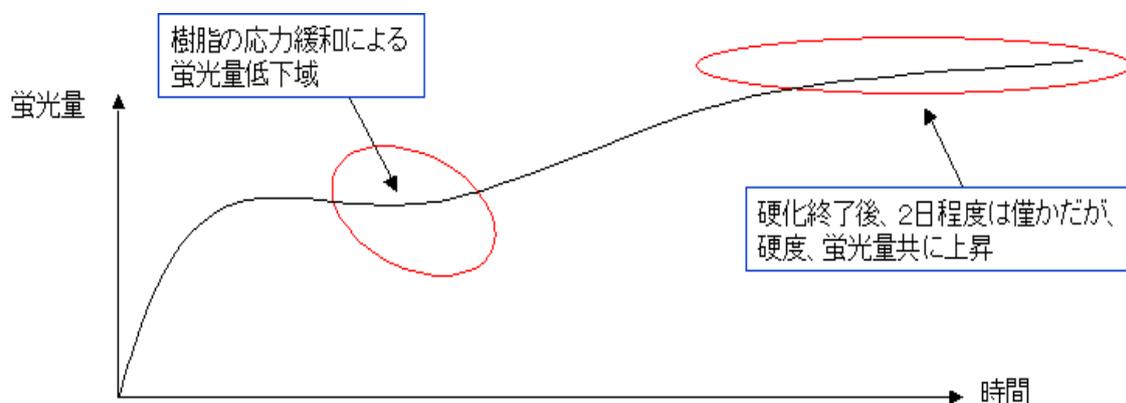
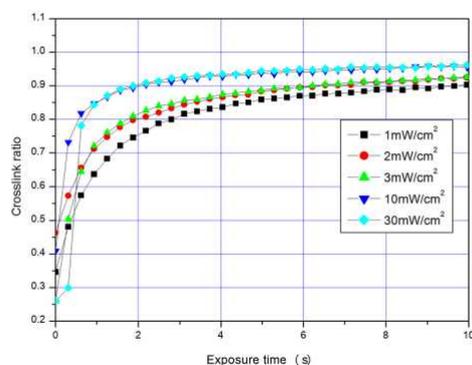


図 3

4. 分析手法との比較

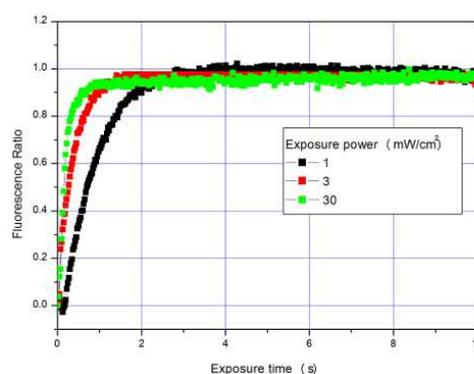
図4にはレジストでの測定例を示している。厚み 1000μ をスピンドーターにて塗布し UV ランプにて積算光量を変えて連続的に FT-IR と蛍光量を測定している。FT-IR は特定官能基の増減を観察しセンサーは開始剤の消費にともなう連鎖反応による粘度増加を見ている。観察している対象は違うが、ほぼ同じような傾向を示しているのが見てとれる。

生産ラインにおいては、シビアな反応率を見る必要はなく、歩留まりの低減と品質安定化が目的であるので、反応率が一定レベルの範囲であれば、品質保持が担保される。そういう見地から言うと反応率 60%以上を OK ラインと見立ててセンサーにおいて、それに準ずる蛍光値を読み取れば全数検査が可能となる。



FT-IR測定結果(@1630cm⁻¹)

Slide12



蛍光測定結果 (@532nm)

Slide13

図4 FT-IR と蛍光の比較

5. 運用例

5-1 スマートフォン

すでに蛍光による硬化判定手法はあらゆる分野で運用されているが下記にその例を示す。図5はスマートフォンの外装コーティングの検査である。外装コーティングは UV 硬化樹脂により塗布されているが、硬化レベルが一定でないと品質が担保できない。スマートフォンの外装は色々な色で構成されており、またコーティングの光沢が製品品質に重要な要素を与える。積算光量が少ない場合は、硬化不十分となり必要硬度を満たさない。また反対に積算光量が必用量を超えるとクラックの原因となり、色目が変わり不良となる。適正な積算光量の範囲があるのである。それを常に監視するためにセンサーが使われている。

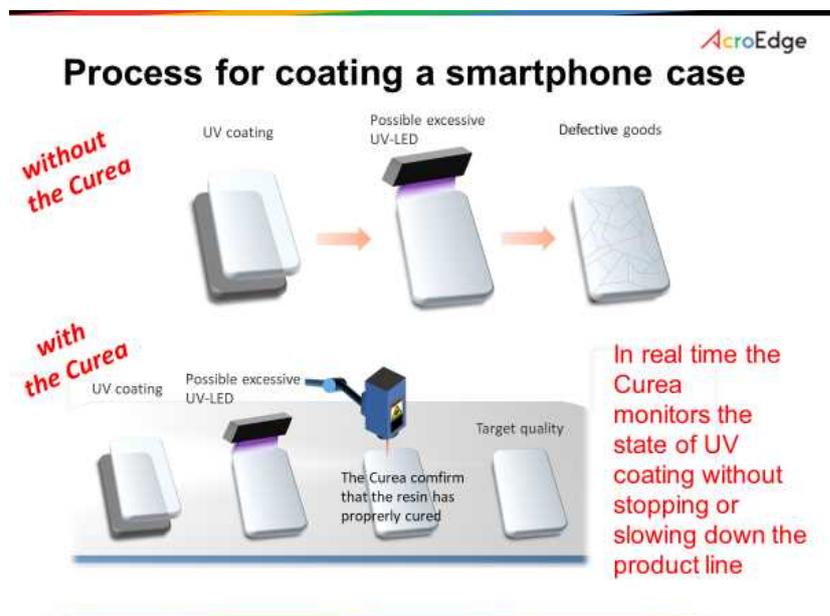


図5 スマートフォンでの使用例

5-2 多層フィルム

高機能フィルムは色々な部材が多層になっている場合が多い。この多層フィルム間は UV 樹脂によりラミネートされる場合が多い。この多層フィルムの生産現場でもセンサーは使われている。フィルムが流れている工程で常に硬化状態をモニターしているのである。センサーが無かった時代には、ロールごとに検査し、もし不良の場合は、ロールごと廃棄することとなっていたが、センサーを運用することにより、生産途中に不良が発見された場合、その位置でストップさせることにより生産効率の向上に寄与している。

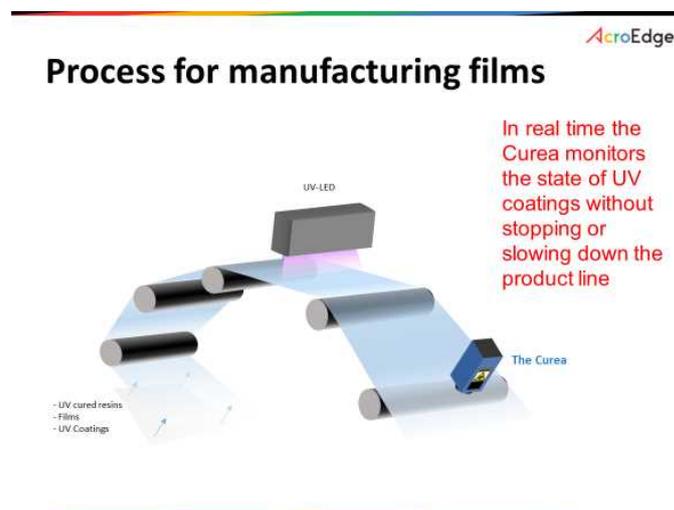


図6

5-3 医療器具

医療器具の中で使い捨て注射針というものがあるが、その針と注射器本体とのジョイントにも UV 硬化樹脂が使われている。高速でなおかつ完全自動生産にて製造されている。その製造現場でもセンサーが使われている。

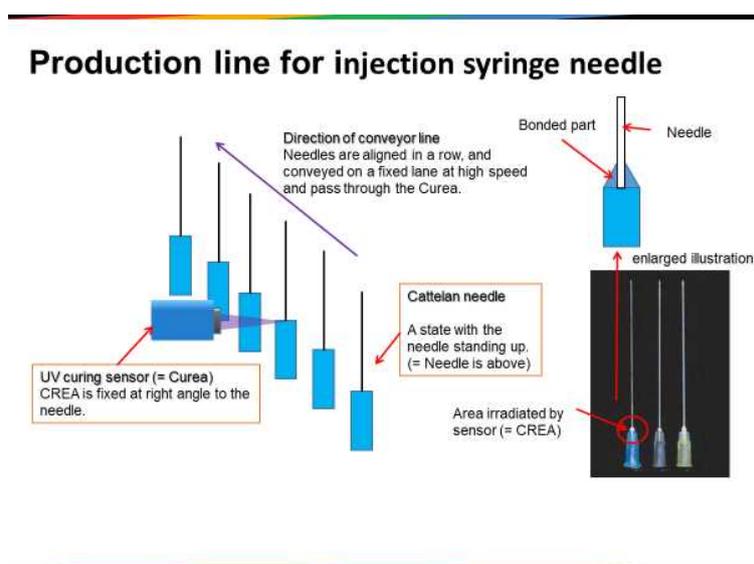


図 7

6.まとめ

UV 硬化樹脂の利用範囲は今後、益々増大していくと予想される。電子デバイス、高機能フィルム、自動車部材、リチウムイオン電池など多岐に渡る。また製造のグローバル化により生産量のロット数が何千万個、何億個という膨大な量を自動で生産する事となる。そうなると、検査工程も多岐に渡り品質安定化のために UV 硬化樹脂の非接触、非破壊、リアルタイムでの検査も必須となる。蛍光測定による硬化判定は瞬時に硬化判定が行える優れた技術であるのでさらなる普及に期待する。