

UV硬化樹脂の収縮・硬化収縮応力の 測定方法について

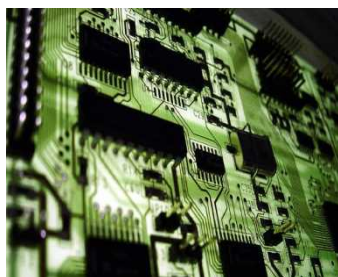
株式会社センテック
中宗憲一



機能性樹脂の利用展開

—機能性樹脂の使用範囲は多岐にわたっている—

電気・電子
デバイス



化学製品



自動車
関連機器



精密機器



製品性能に直接影響を与える場所に使用される

機能性樹脂には高いスペックが必要とされる



ラドキュア技術の応用

エレクトロニクス・表示

半導体レジスト
液体レジスト
ドライフィルムレジスト
カラーレジスト
ダイシングテープ
PDP電極材料
プリズムシート
ナノインプリント

金属コーティング

チューブ・パイプ
ネームプレート
ワイヤ

ファイバーコーティング

オプティカルファイバー

プラスチックコーティング

塩ビ床材
自転車用レンズ、反射板
インテリア
ハードコート
機能性フィルム

印刷製版・インク

オーバープリントコーティング
クリアコーティング
オフセット
スクリーン
レタープレス
インクジェット

木材製品

クリアコーティング
着色コーティング
床材コーティング
フィラー
シーラー

缶コーティング

オーバープリント

接着

粘着剤
光学レンズ
ラミネート

歯科材料

3D光造形

シリコン剥離紙

UV硬化技術



光硬化技術の構成要素

特性評価

硬化加工 パターン形成

硬化速度 感度

硬度 耐エッチング

柔軟性 断面形状

粘接着性 解像性

etc. etc.

化学素材

光重合開始剤
モノマー
オリゴマー
バインダーポリマー
充填剤

フォーミュレーション

流動系 個体系
均一混合
水性エマルジョン

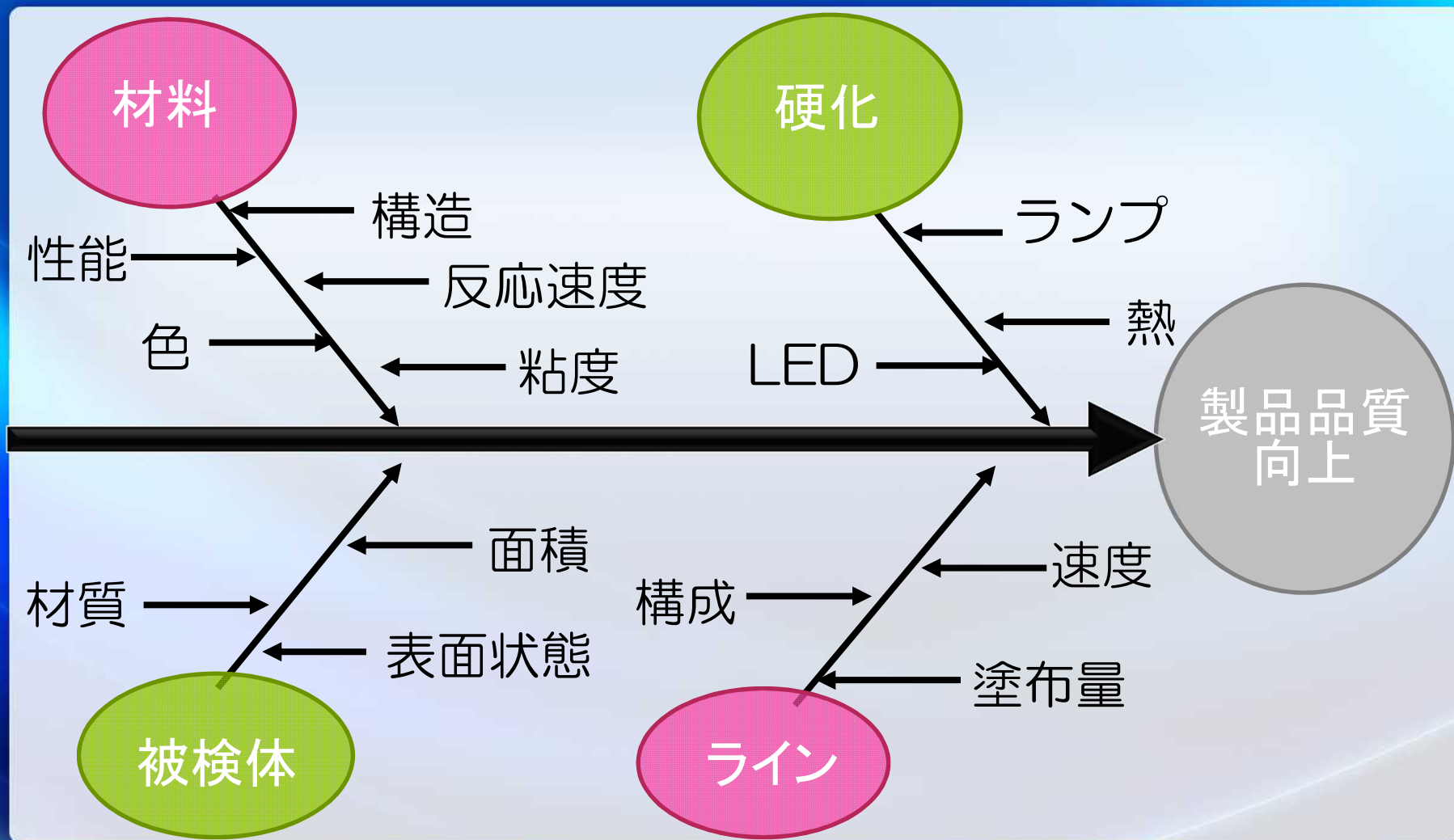
線源

UV光源
可視光光源
レーザー光源
EB線源

機能性樹脂には高いスペックが必要とされる



相互に影響を及ぼしあう要素



機能性樹脂の利用展開

- 環境対策としての脱溶剤化
 - 品質レベルの向上
 - 生産性向上
- 等)の目的に使用量増大

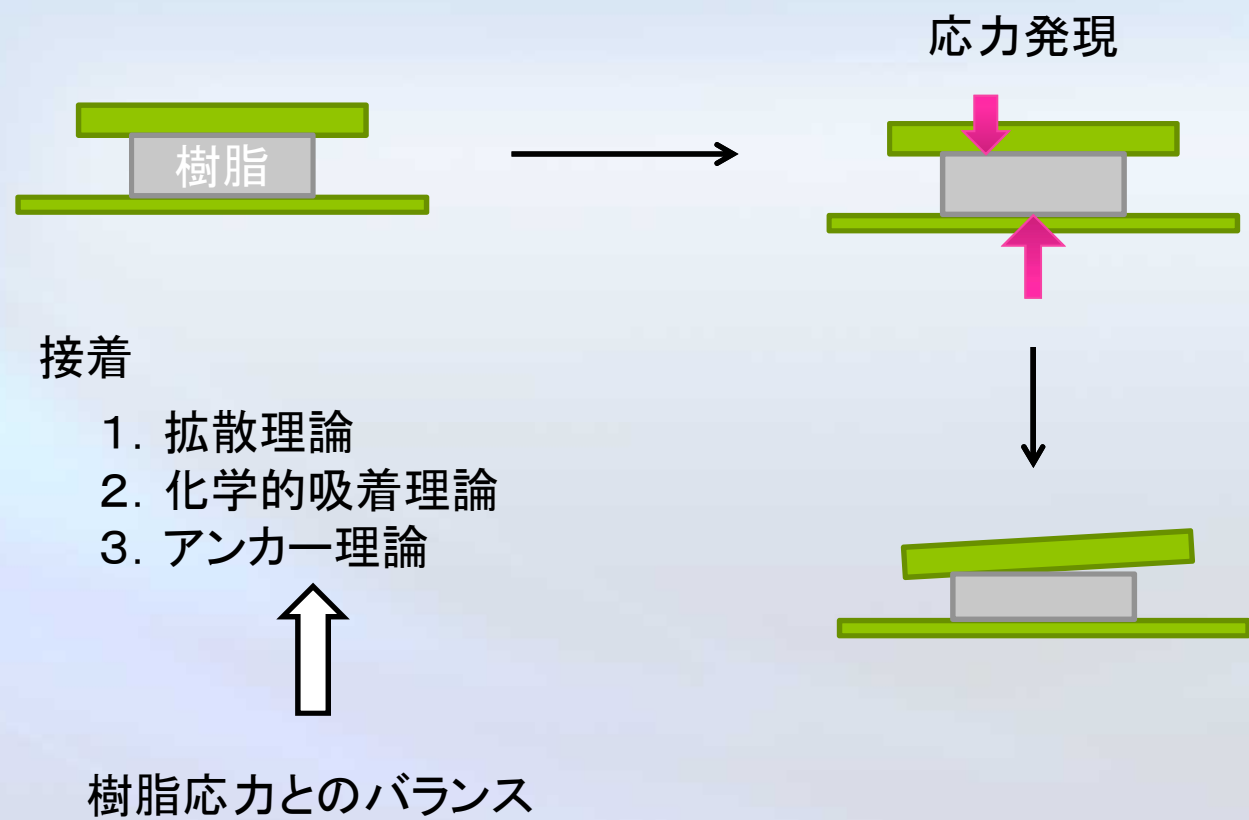
歩留りを抑え、製品コストを下げる必要性あり

微量塗布された樹脂の

- 収縮率
- 収縮応力

を正確に把握することが重要

接着と硬化収縮応力



硬化収縮測定現状

- 密度測定法 (JIS K-5600 2-4)

硬化前後の密度を測定し、密度変化より硬化収縮率を求める

$$\text{体積収縮率 } r = \{ (d_s - d_l) / d_l \} \times 100$$

硬化前の液体の比重： d_l 比重ビン法にて測定

硬化後の個体の比重： d_s 個体比重測定法（液中にて兵糧）

- 熱硬化性プラスチック一般試験方法 (JIS K6911)

20cm×1cm×1cmの棒状注型物を硬化させ、長さ方向の収縮率を測定する

硬化収縮測定の実状

ひずみ法

薄板に樹脂を塗布し、硬化させその反り量により硬化収縮応力の大きさを計算より算出する方法

出典

広島工業大学紀要研究編
第44巻 (2010) pp.17-24

論 文

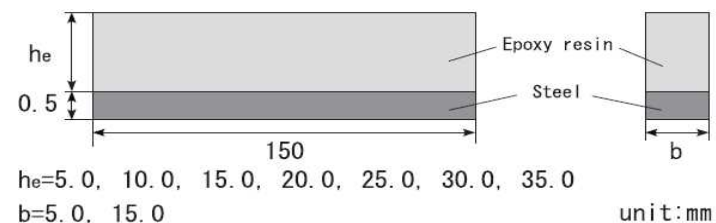
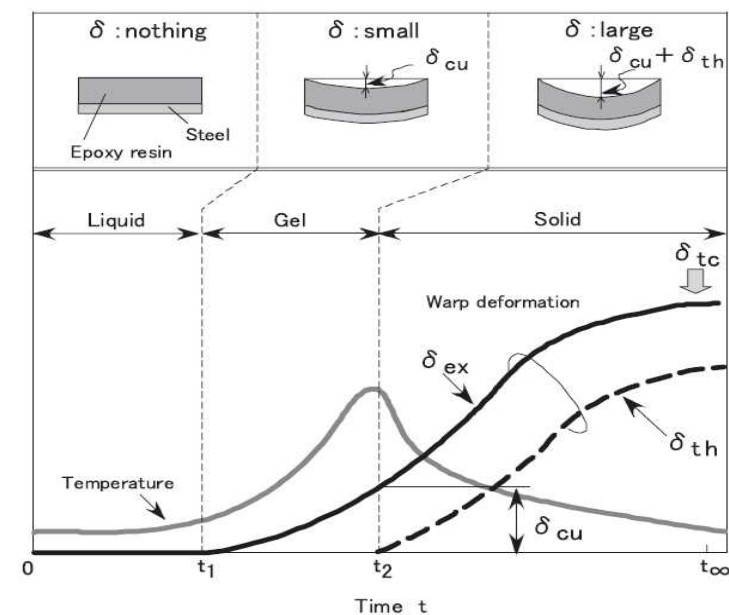


Fig.1 Laminated body



硬化収縮測定の実状

現状の測定では・・・

品質に及ぼす影響、性能を正確に見極める事が
できない



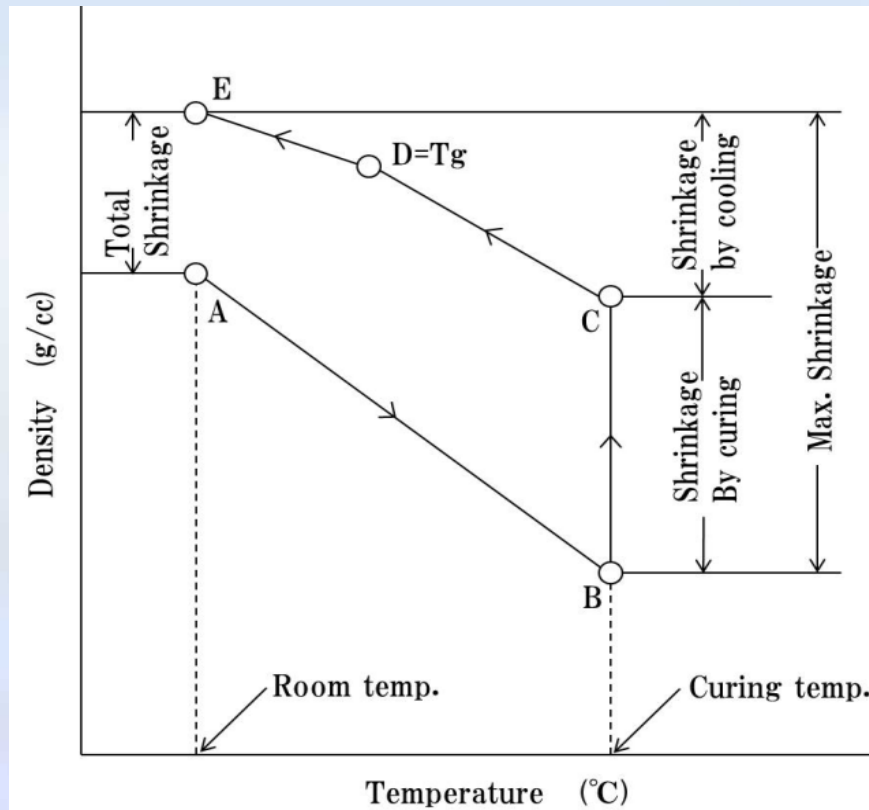
品質の向上・安定化に寄与する事ができない



今後の製品開発・品質安定化を推進し
感覚的な手法から数値化された手法へ

樹脂硬化収縮率・硬化収縮応力測定装置

Density Change in curing cycle of epoxide resins



Density Change in curing cycle of epoxide resins.

UV硬化樹脂の硬化収縮率

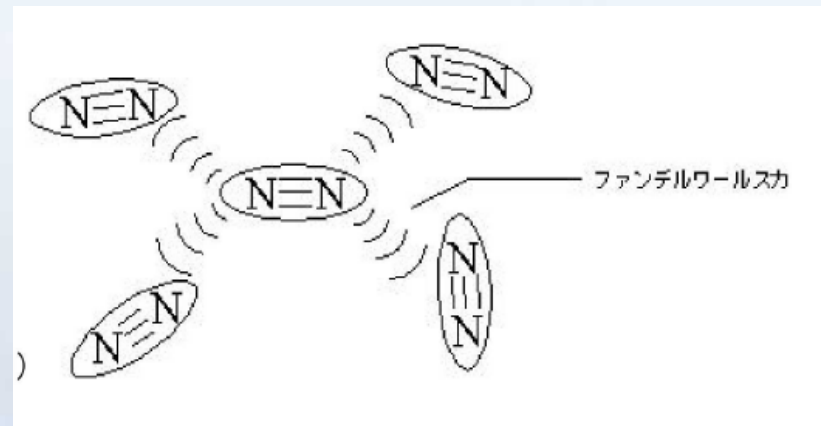
多分子 → 1分子になる重合反応



ファンデルワールス距離(約3~6 Å) → 共有結合距離(1.4 Å)

ファンデルワールスカ

電化を持たない中性の原子、分子間力などに働く凝集力の総称



配向効果、誘因効果、分散効果

ファンデルワールスカ = 0.01 ~ 1 (kcal/mol)

共有結合 = 50 ~ 200 (kcal/mol)

UV硬化樹脂の硬化収縮

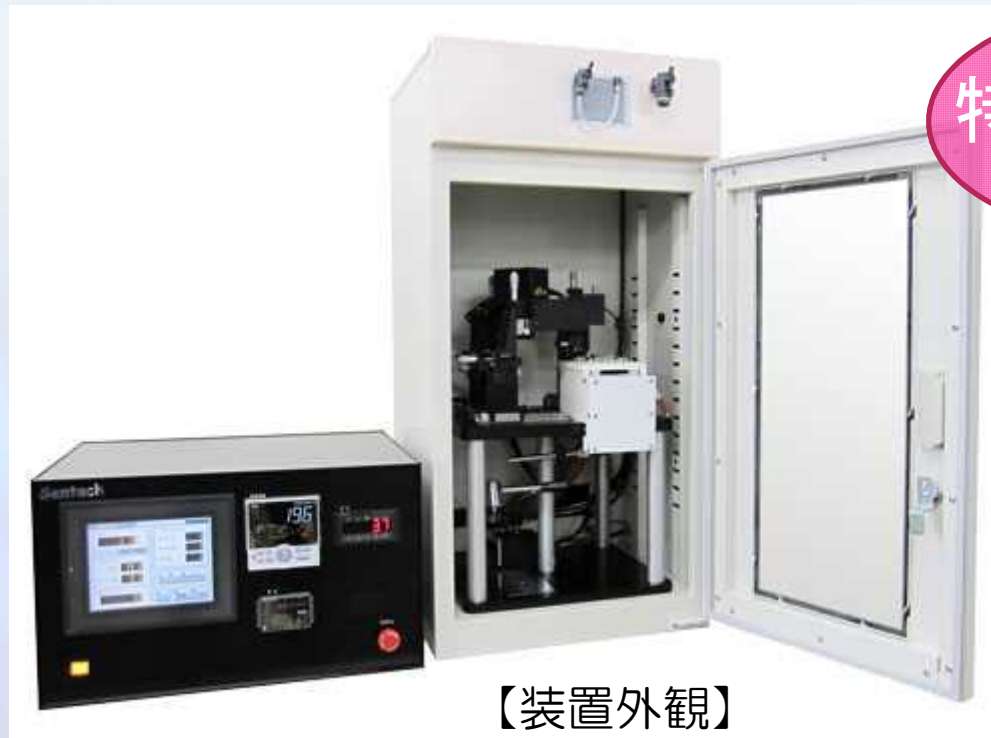
- ① 単位分子量あたりの官能基数が多くなると硬化収縮が大きくなる傾向にある。
- ② 芳香環があると硬化収縮は大きくなり脂環構造を持つと硬化収縮が小さくなる傾向にある。

2官能モノマー

PE-200	ポリエチレングリコール 200ジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ $n=4$	淡黄色液体	100以下	1以下	18	1.11	37.5	1.464	11.7
PE-300	ポリエチレングリコール 300ジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ $n=6$	淡黄色液体	100以下	1以下	32	1.11	38.0	1.465	10.0
PE-400	ポリエチレングリコール 400ジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ $n=9$	淡黄色液体	100以下	1以下	46	1.11	41.0	1.466	8.8
PE-600	ポリエチレングリコール 600ジアクリレート	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COCH}=\text{CH}_2$ $n=13$	淡黄色液体	100以下	1以下	85	1.12	45.5	1.468	8.0

第一工業製薬カタログ

CUSTRON (Cure Shrinkage and Stress Analysis System)



特許出願中

【装置外観】

System

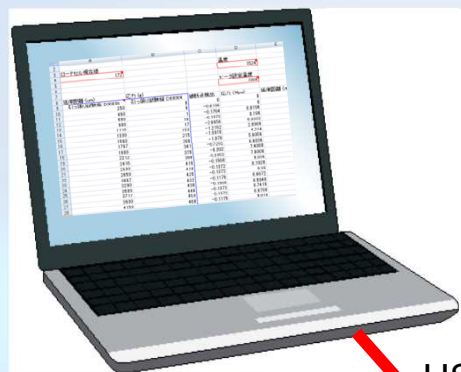
- ◆ 樹脂の硬化収縮率・収縮応力を**直接測定**し、数値化する
 - ◆ 反応前、反応途中、反応後の全過程の**連続的測定**が可能
 - ◆ 硬化に伴う**硬化収縮率・収縮応力**
 - ◆ 温度変化に伴う**膨張・熱反応・応力変化**
 - ◆ プログラムにより、**UV照射条件・温度条件**
 - ◆ (加熱・冷却/設定範囲常温~300°C) を**自由に組み合わせ**た設定ができる
- } を経時的に測定可能

System

- ◆ 樹脂表面の温度変化の測定ができる
- ◆ UV照射をしながらの測定が可能
- ◆ UV硬化樹脂・熱硬化樹脂・2液性接着剤等様々な樹脂の測定が可能
- ◆ 硬化過程におけるガラス転移点(T_g)の測定ができる
- ◆ 少量(0.1cc)程度で測定できる
- ◆ 熟練した測定技術を有する事なく誰でも簡単に測定ができる

System

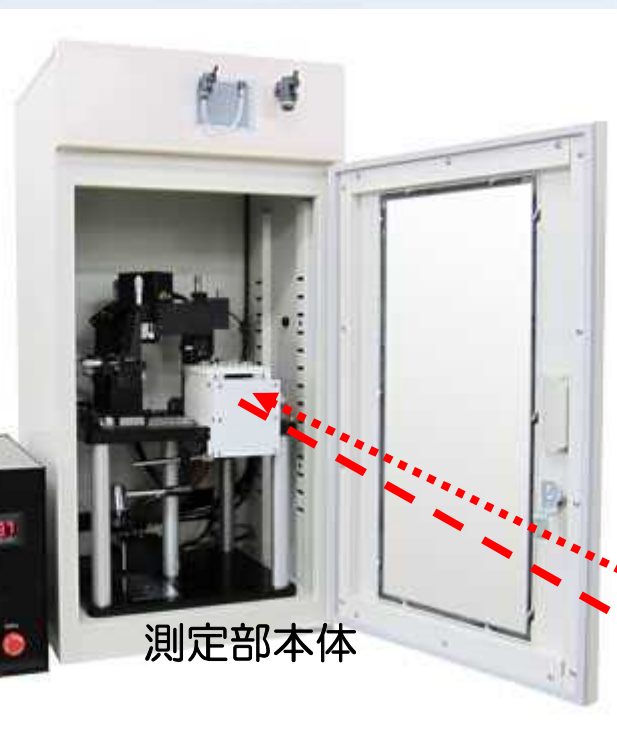
データ処理ソフト付
ノートパソコン



USB



タッチパネル制御装置



測定部本体

冷却水循環装置



ホース配管

測定部 構成

【測定部本体内 収縮率測定ユニット】

温度測定ユニット

樹脂表面の
温度を測定

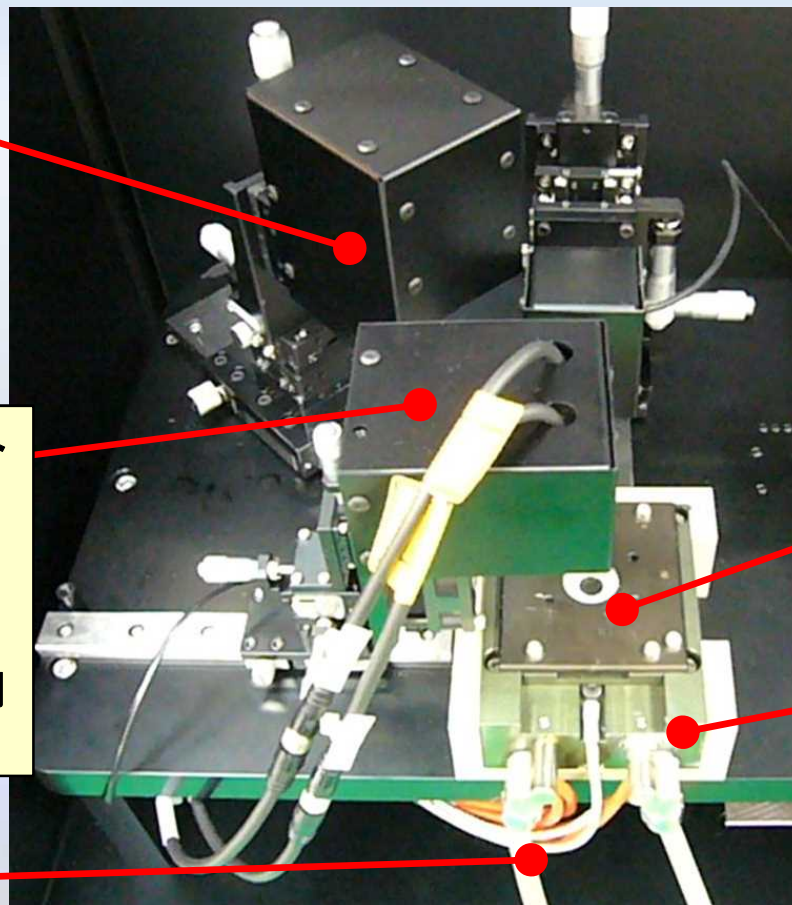
収縮率測定ユニット

- ◆樹脂収縮率測定用
センサー
- ◆ベースライン補正用
センサー

冷却ライン

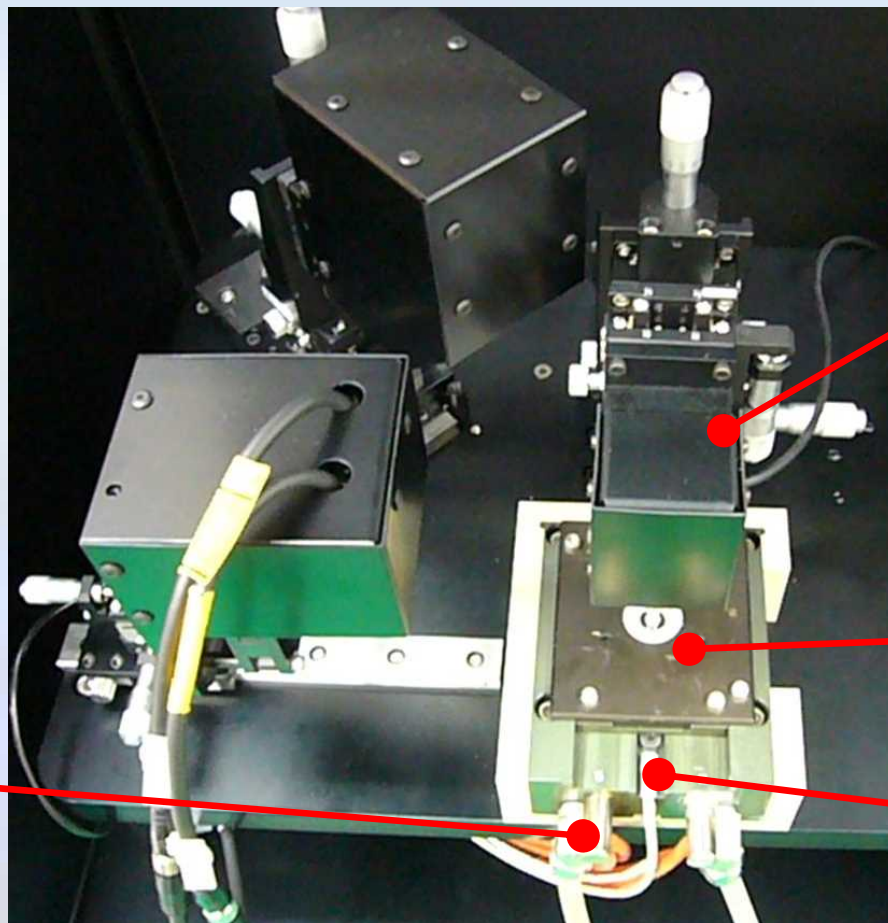
サンプルセット部

サンプル加熱ユニット



測定部 構成

【測定部本体内 収縮応力測定ユニット】



応力測定ユニット

サンプルセット部

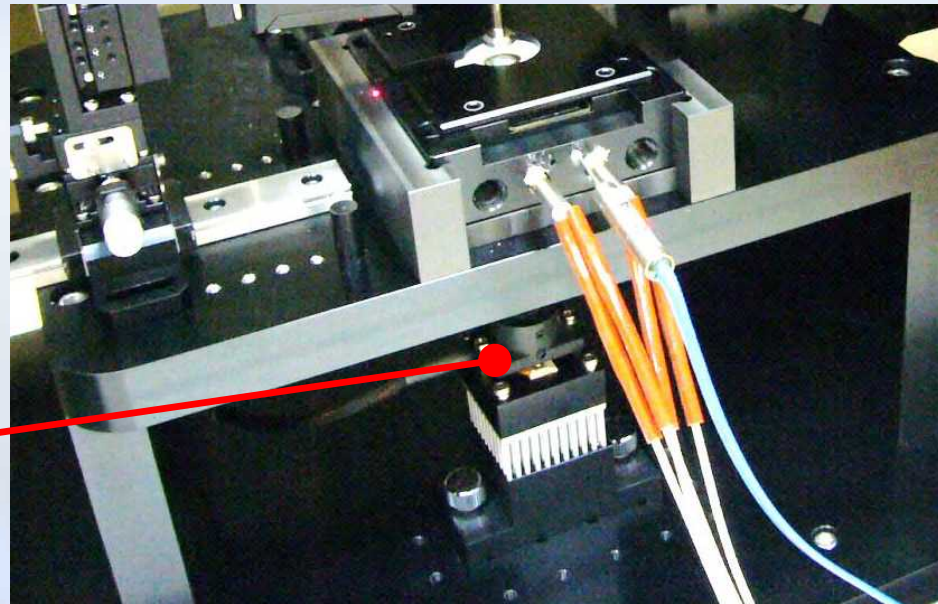
サンプル加熱ユニット

冷却ライン

測定部 構成

【測定部本体内 照射ユニット】

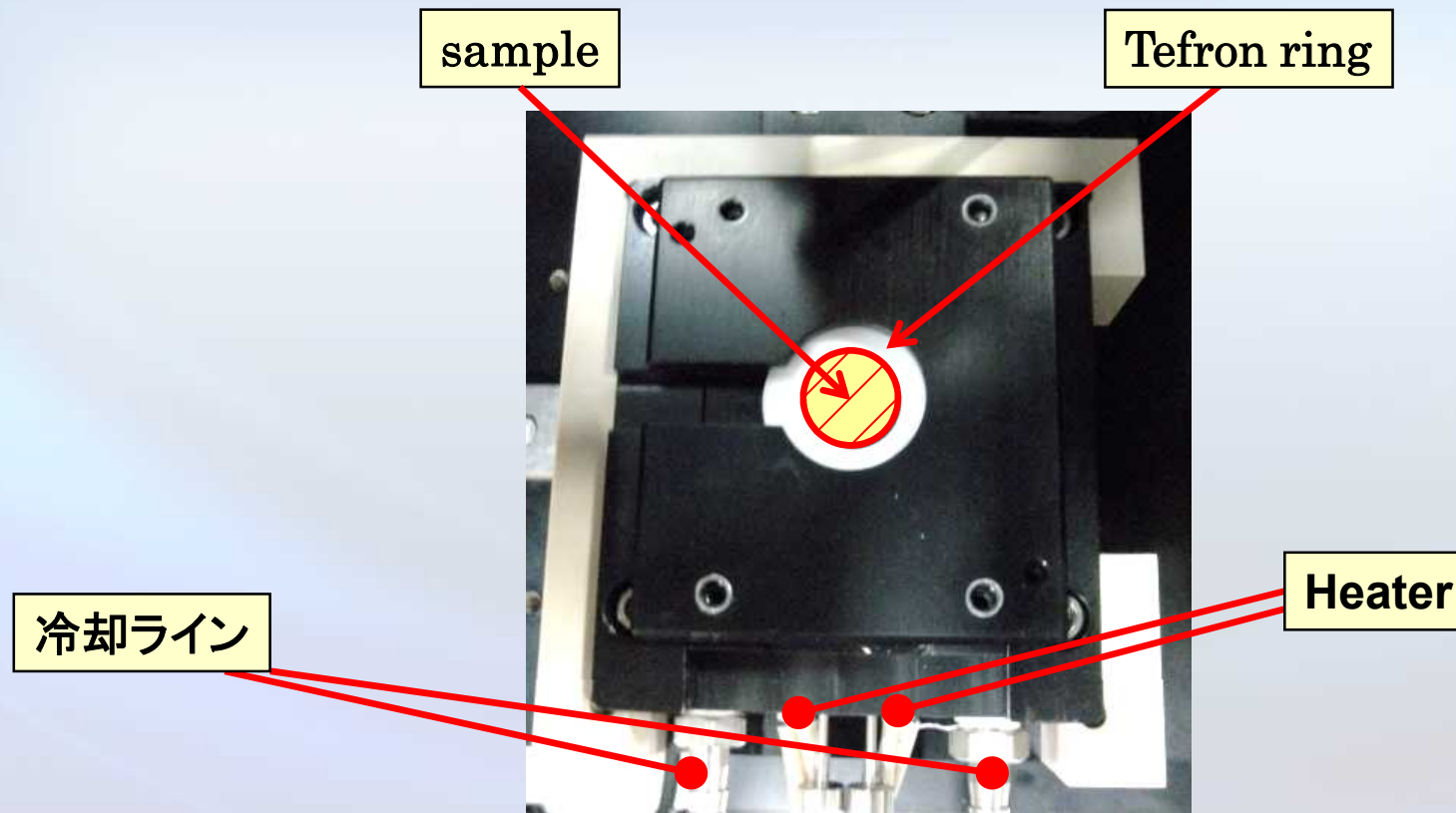
照射ユニット



測定物の基材にUV透過ガラスを使用しているためサンプル台の下部からガラス越しに各種UV照射が行える構造になっており、UV硬化による硬化収縮応力を経時的に測定できる

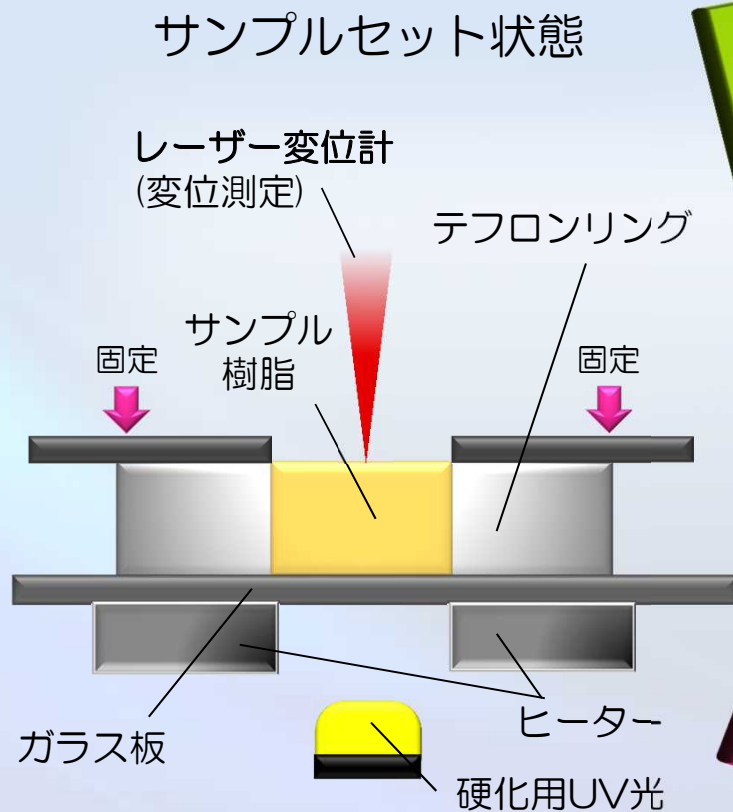
測定部 構成

【測定部本体内 サンプルセット部】

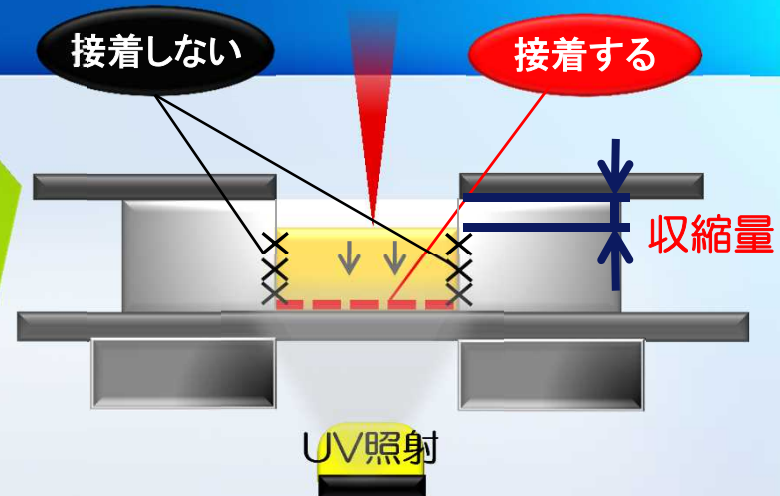


常温～180℃までプログラム加温・冷温できる仕様になっている

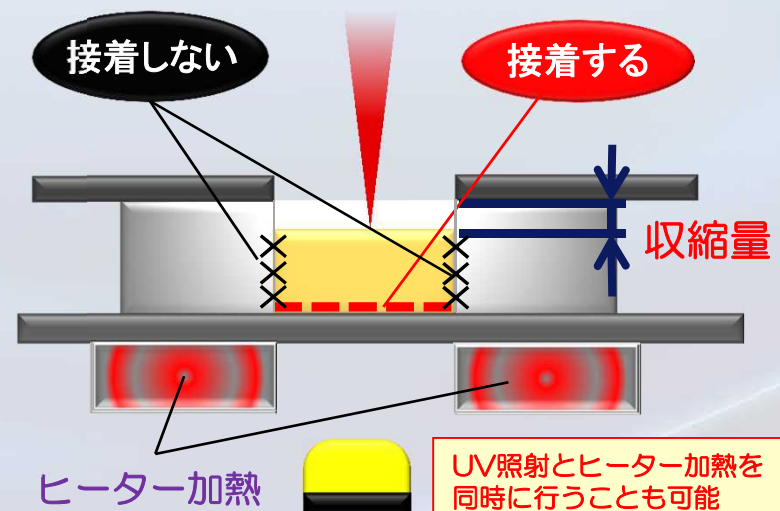
硬化収縮率 測定原理



UV硬化樹脂
の場合

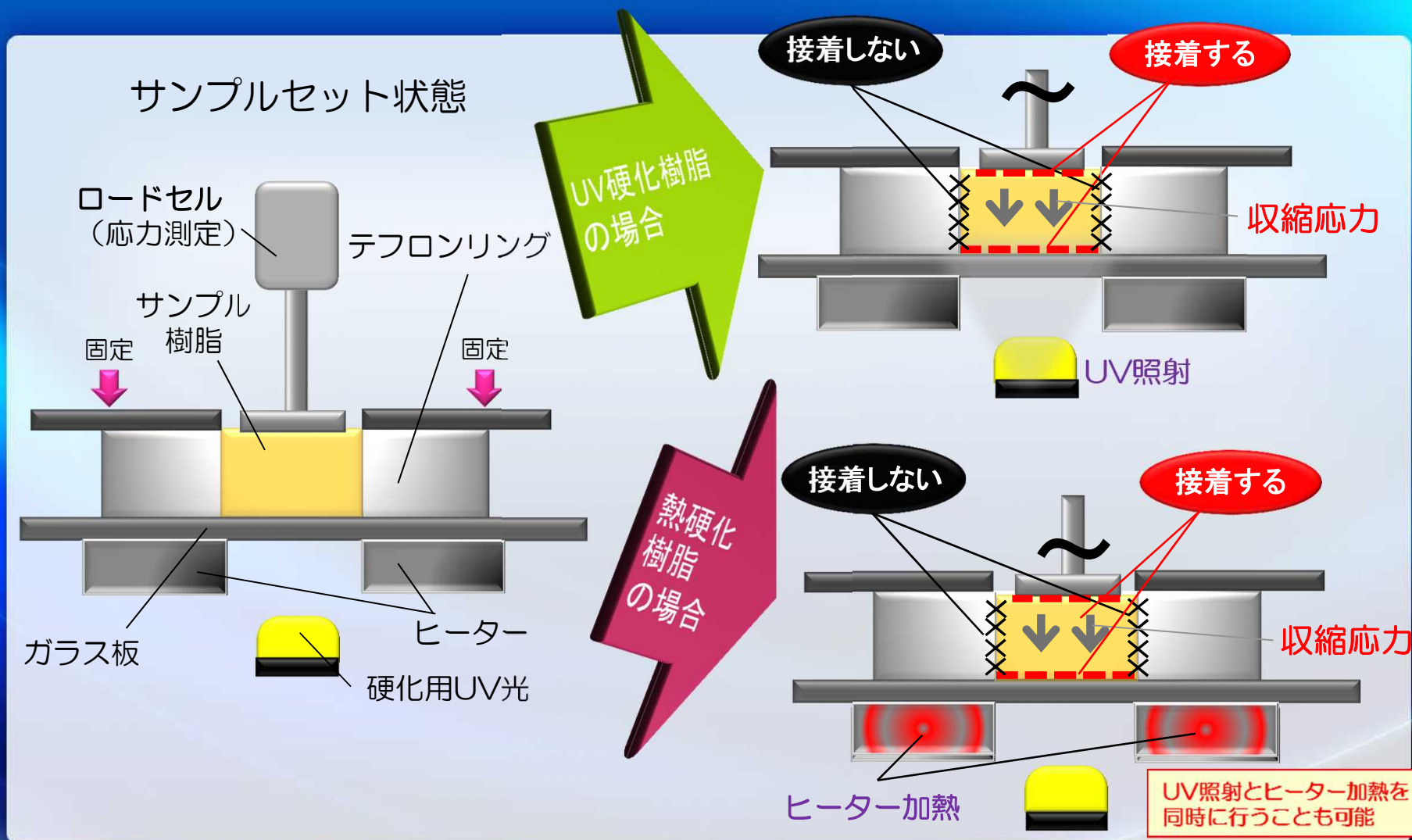


熱硬化樹脂
の場合



樹脂表面の変位量測定により樹脂の収縮率がわかる

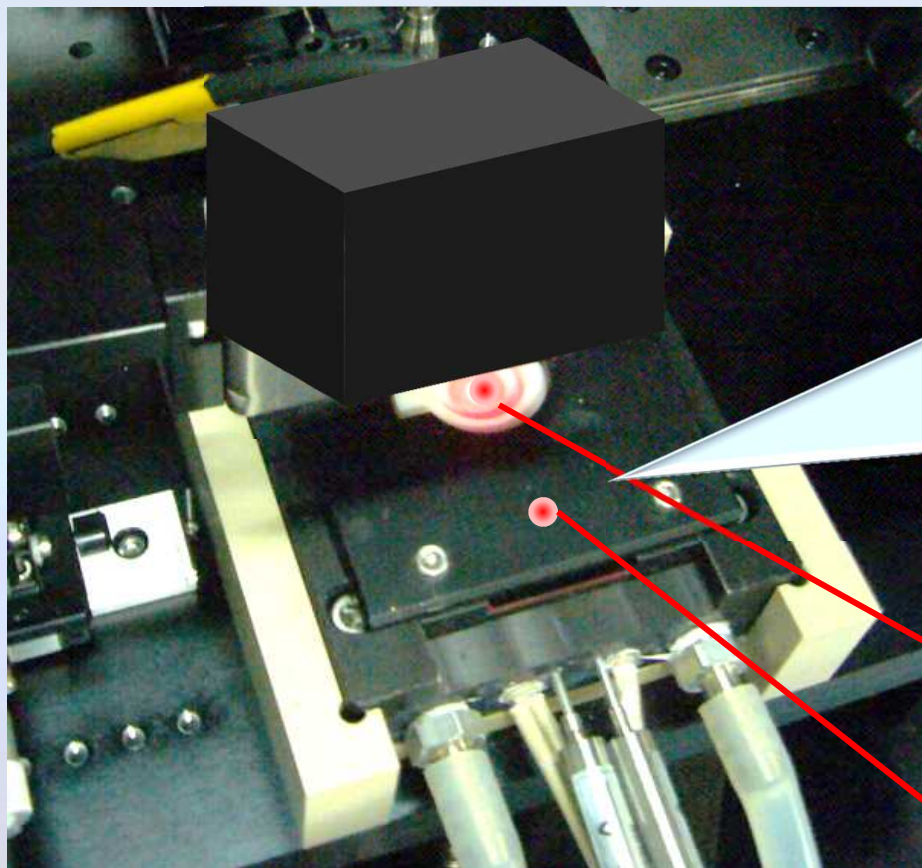
硬化収縮応力 測定原理



樹脂硬化時の応力測定により樹脂の収縮応力がわかる

測定の様子

硬化収縮率測定



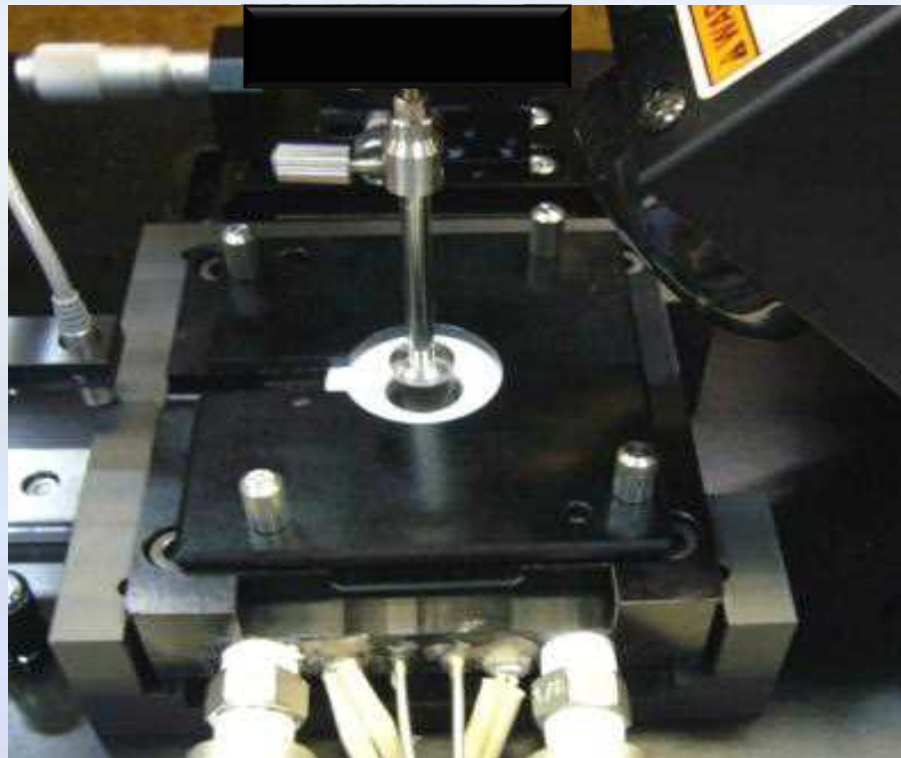
ベースラインの膨張収縮も同時に測定し、その差分から膨張収縮率を測定するので、素材の膨張率を問わず正確な測定が可能

樹脂収縮率測定用レーザー光

ベースライン補正用レーザー光

測定の様子

硬化収縮応力測定

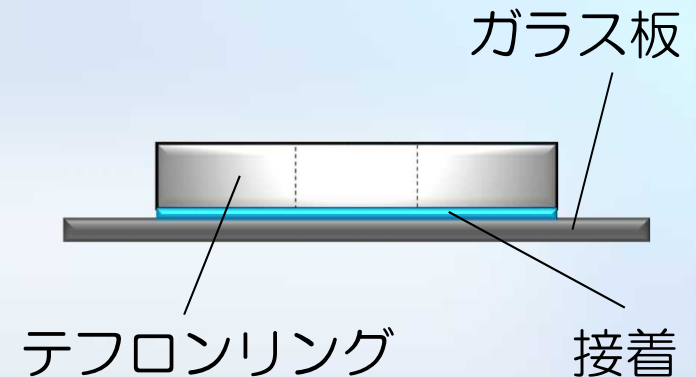


測定の流れ

- ① ガラス板を被着体として、
1mmのテフロンリングを
厚み ダム代わ
りにガラスの上に置く

テフロンリングとスライドガラスを接
着する事により低粘度のものまで 測
定が可能であり、テフロンリングの代
わりにステンレス製のリングを ガ
ラスに接着することによりさらに 低
粘度のものも測定できる

(測定可能粘度：1cps～数万cps)

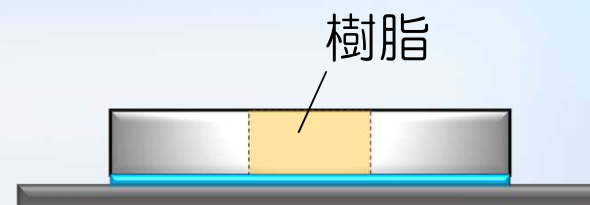


テフロンリングはポリマー
との親和性が小さいため、
横方向の接着応力を最小限
に抑えることが可能とな
り、ガラス面からの垂直方
向の収縮のみを測定するこ
とができる

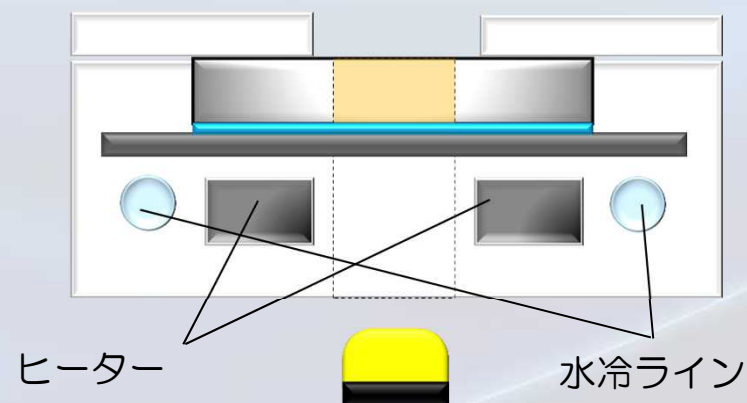
測定の流れ

② その中に樹脂を注入する

注入量は内径10φ、
厚み1mmの中に滴下する場合→0.08cc
(テフロンリングの厚みは通常0.5~2mm)



③ 測定する被検体を測定台の上に設置する →セット完了



硬化時間

測定の流れ

- ④ タッチパネルにて硬化条件の設定を行う
(タッチパネル操作画面例 参照)
- ⑤ 測定スタート
(以下は自動にて終了まで測定し続ける)
- ⑥ 測定取り込みデータはMin0.1sec~取り込める
(オプションにより1msecまで可能)
- ⑦ 測定終了後、エクセルにてデータ、グラフ表示を行う
(パソコンデータ取込ソフト画面例 参照)

タッチパネル操作画面（例）

測定画面

1234.12.12 12:12

測定データ

1234.56 g

応力 収縮率 蛍光量

温度データ

ステージ温度 123.4

サンプル温度 123.4

測定時間 (s)

12345

プログラムモニター

実行中SEG 12345

SEG残時間 12345

R残回数 12345

SEC移行 ゼロ 測定開始 測定停止

ヒーターOFF 温調/UV設定画面 SEC設定画面

温調/UV設定

プログラムNo. 1 2

スタート目標温度 123.4 リpeatスタートSEG 12345

過昇温設定 123.4 リpeatエンドSEG 12345

リpeat回数 12345 PRG時間単位 秒 分

UV照射設定

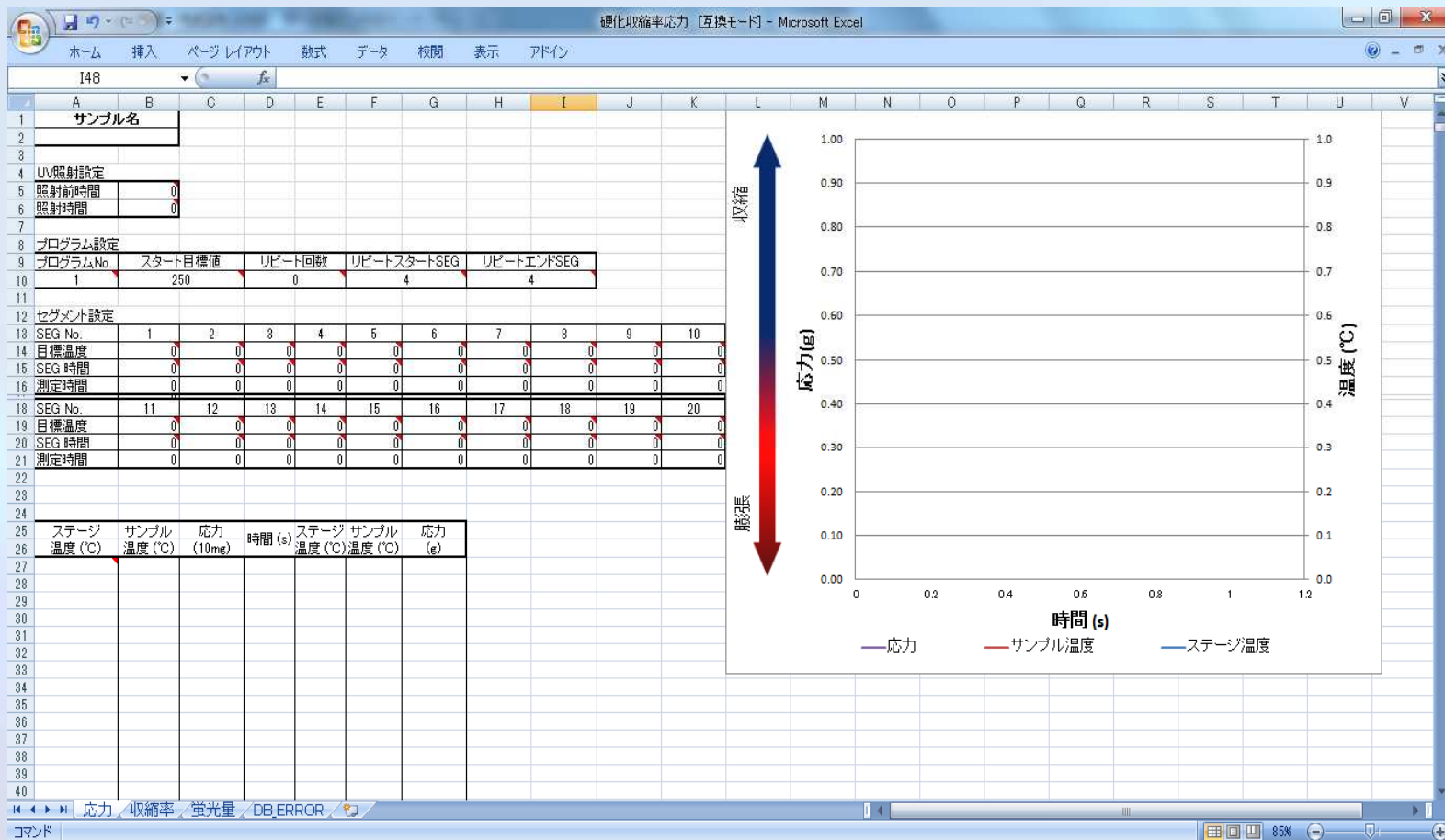
照射前タイマー設定 12345 照射タイマー設定 12345

SEC設定画面 測定画面

タッチパネルで簡単操作・・・さまざまな硬化条件の設定ができる

※タッチパネルの表示・レイアウトは予告なく変更することがあります。

パソコンデータ取込ソフト画面（例）



※取込ソフトの表示・レイアウトは予告なく変更することがあります。

装置の仕様（例）

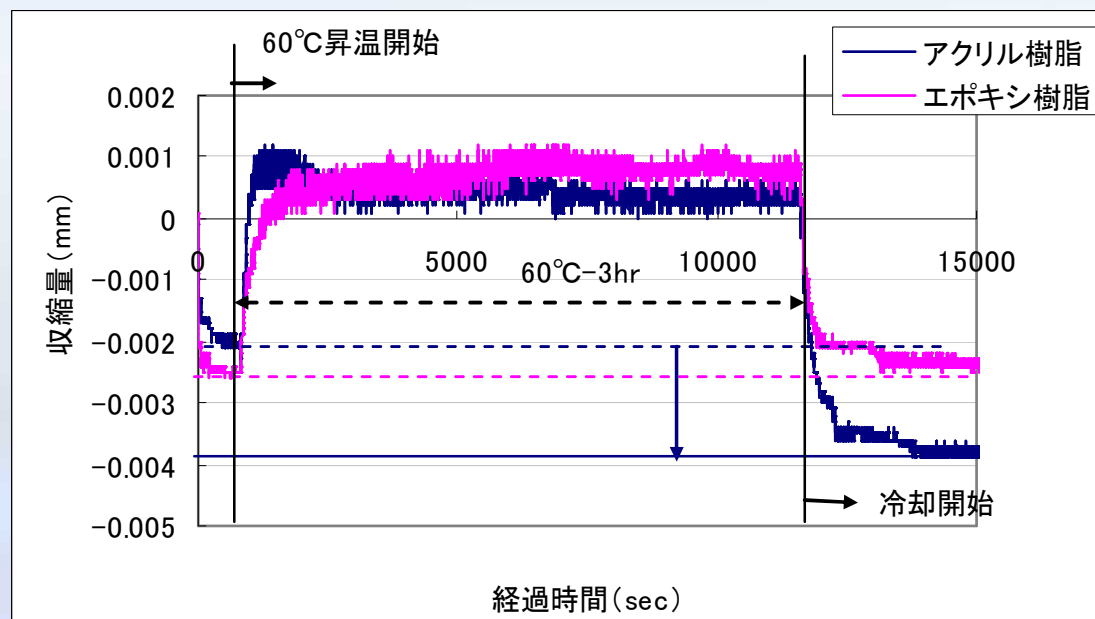
電源	100V±10%	
検出器	収縮応力測定用ロードセル	1) 標準定格 5N (その他オプションにて500mN,1N,2N,10N,20N) 2) 非直進性 ±0.5%RO以内 3) 繰り返し精度 ±0.5%RO以内
	収縮率測定用レーザー変位計	1) 繰り返し精度 2μm 2) 赤色半導体レーザー655nm(可視光) 3) レーザ class 1(FDA CDRH Part1040.10) 4) 出力220μW
	樹脂温度測定用放射温度計	1) 検出温度 0~500°C 2) 検出素子 サーモパイル 3) 検知波長8~14μm 4) 再現性 ±0.5°C
設定温度範囲 (※)	5~200°C (※冷却水を使用した際の温度範囲です。)	
装置寸法	測定部 W450 x D400 x H900	重量40kg
	制御部 W500 x D420 x H310	重量15kg
最大測定数	30000点	

測定データ

収縮量

《アクリル樹脂とエポキシ樹脂の比較》

UV照射 → 熱処理 (60°C-3hr) → 空冷 (常温まで)



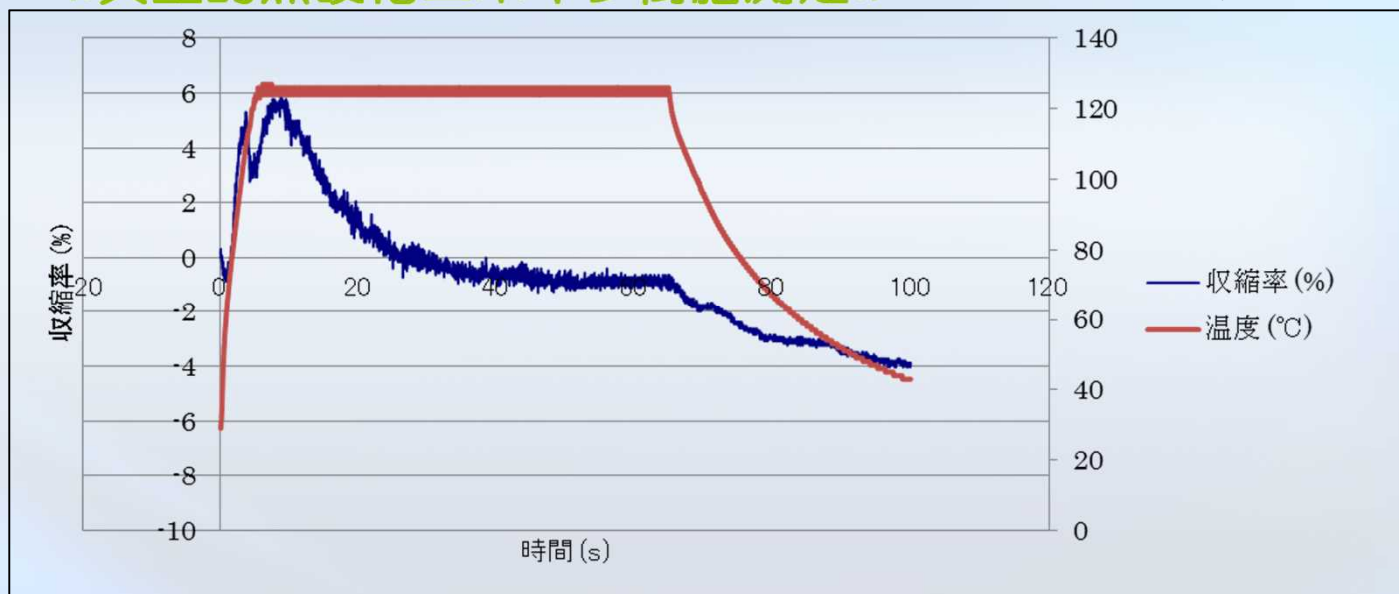
エポキシ樹脂は加熱前後での収縮が見られないが、アクリル樹脂は加熱前と比べ加熱後の収縮量が大きくなっていることが確認できる

樹脂の種類による収縮率の違いが確認でき、材料選定にも役立つ

測定データ

収縮率

《典型的熱硬化エポキシ樹脂測定》 エピコート828 +硬化剤+バイнда

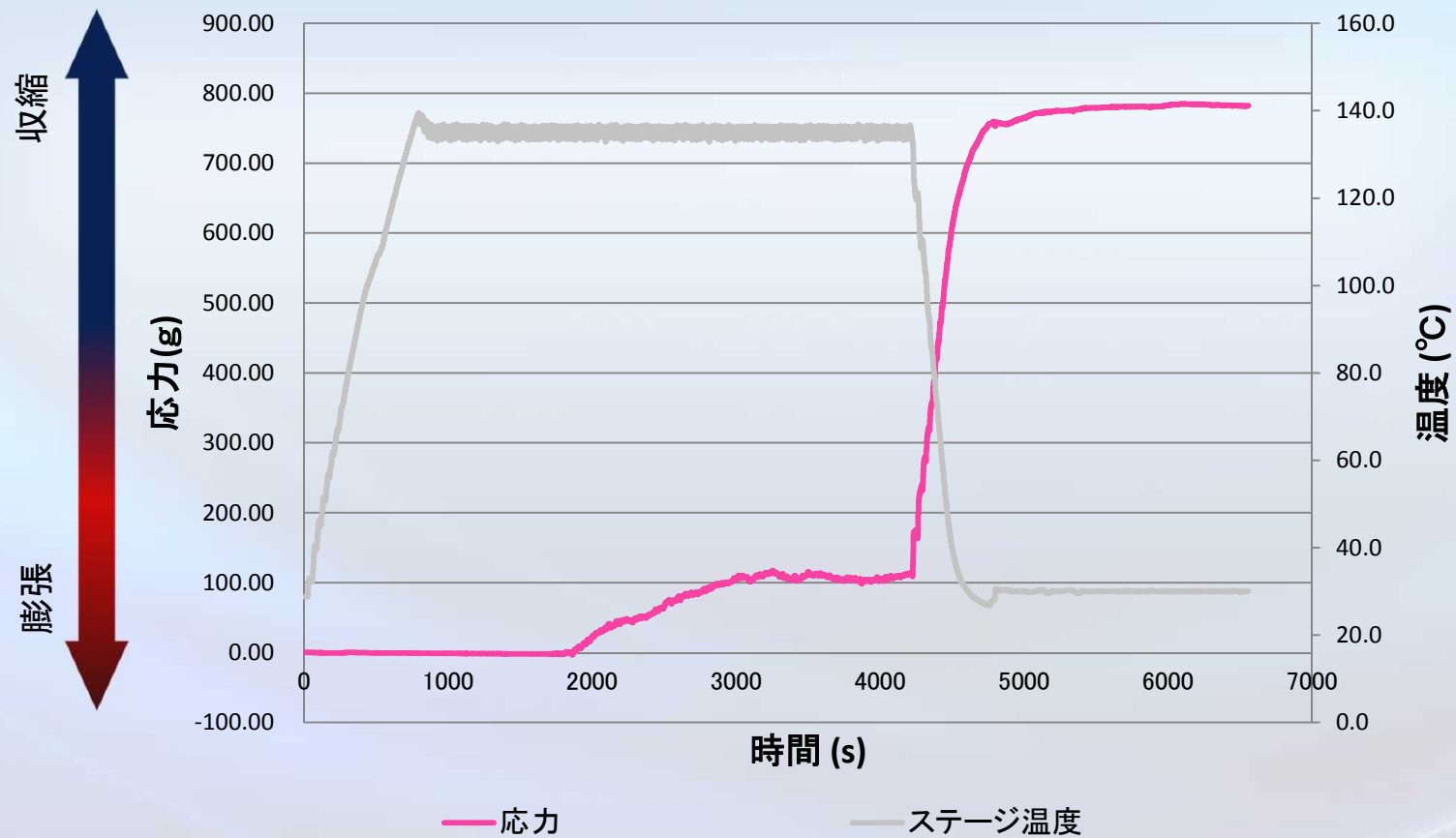


温度を130°Cに昇温後、60分保持し自然冷却

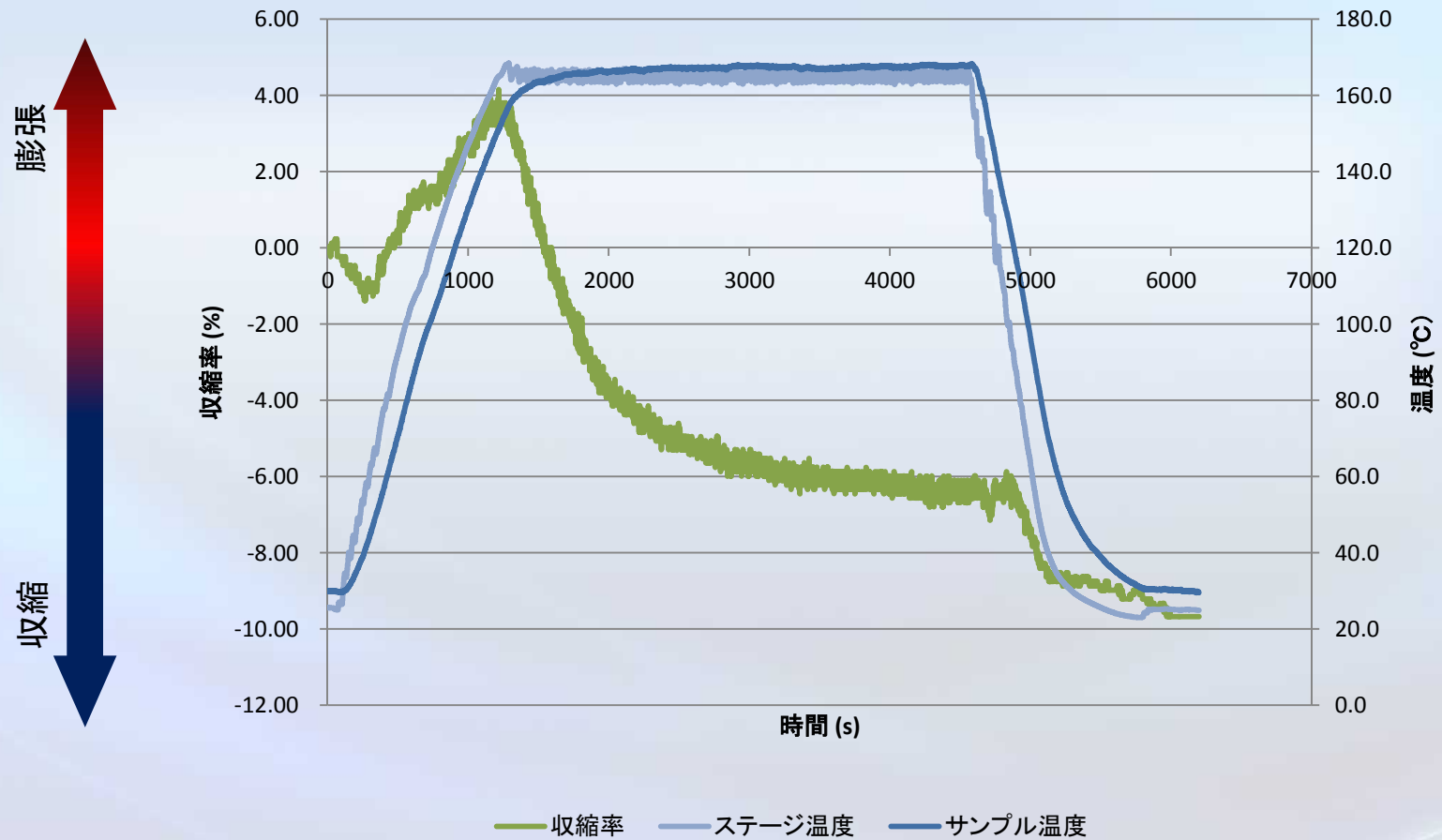
硬化初期に5%程度膨張し、硬化反応に従い収縮していくのが見てとれる
最終的にはバイндаで硬化収縮率を抑えているために3%程度の収縮率で収束している
バイндаが入っていない場合は5~8%程度収縮する

➡ バィндаの添加量と収縮率の関係も実測値で簡単に比較できる

測定データ



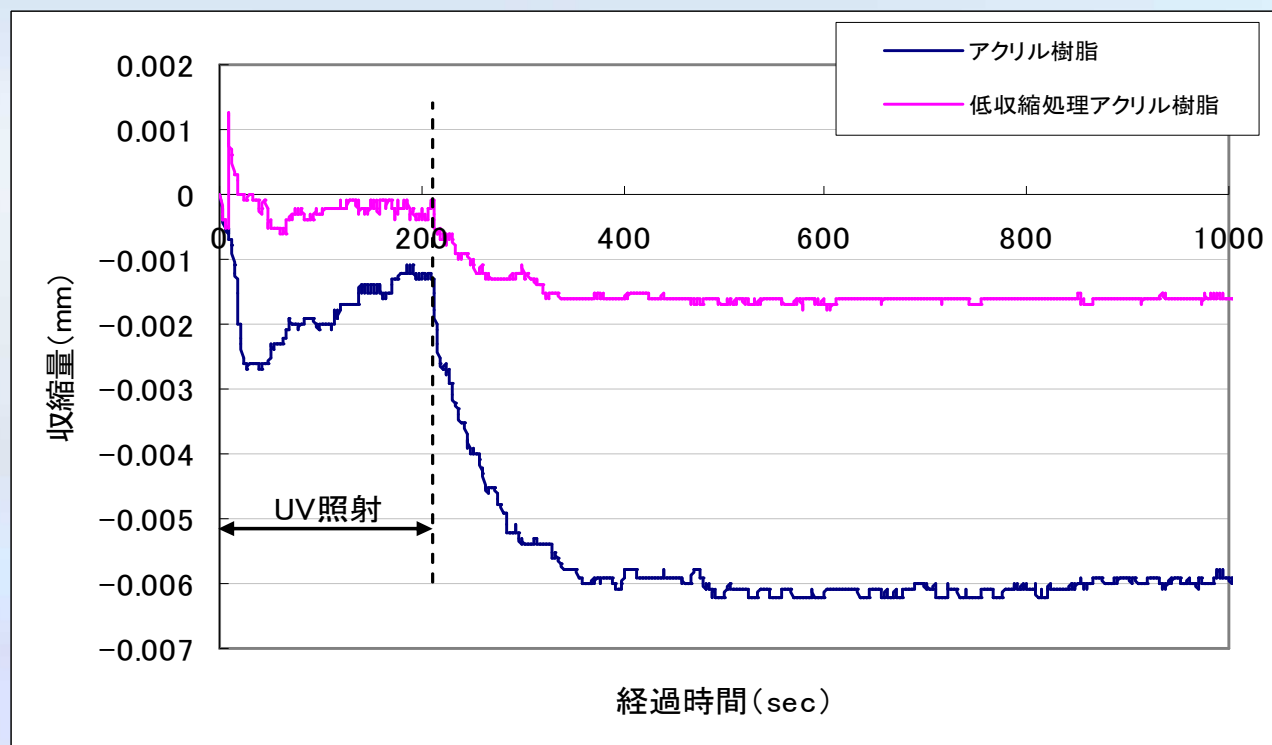
測定データ



測定データ

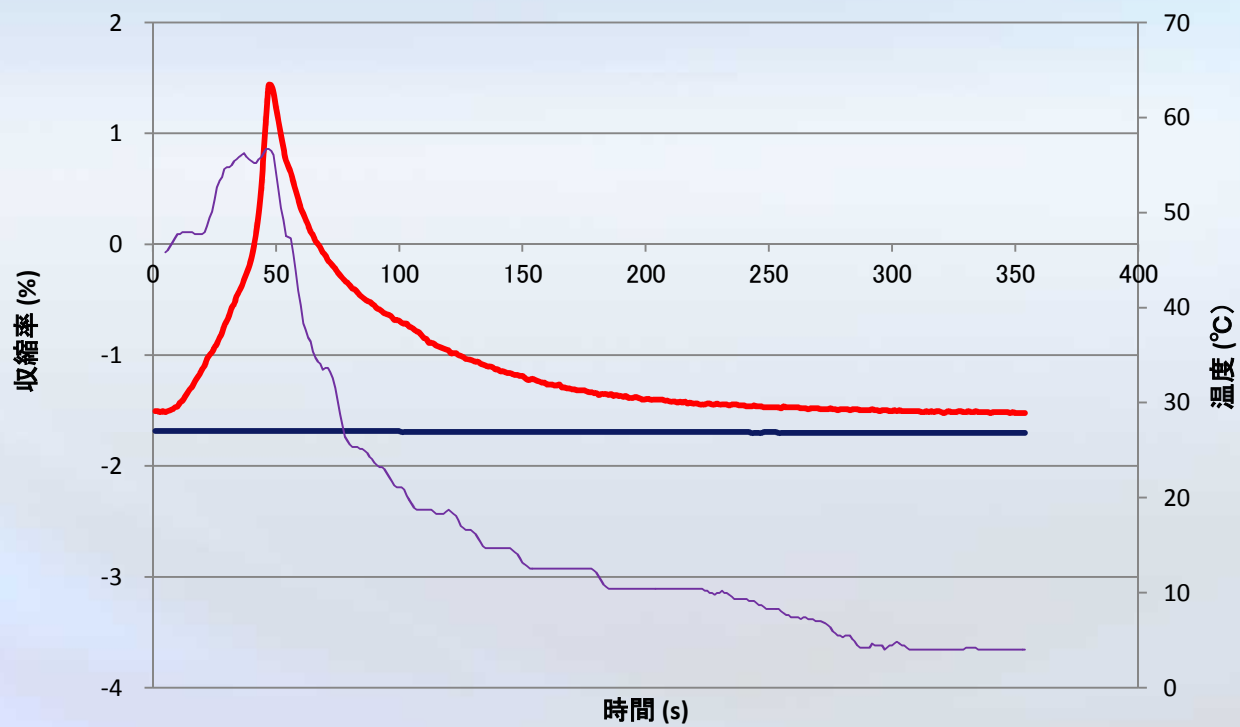
収縮率

《低収縮処理アクリル樹脂とアクリル樹脂の比較》



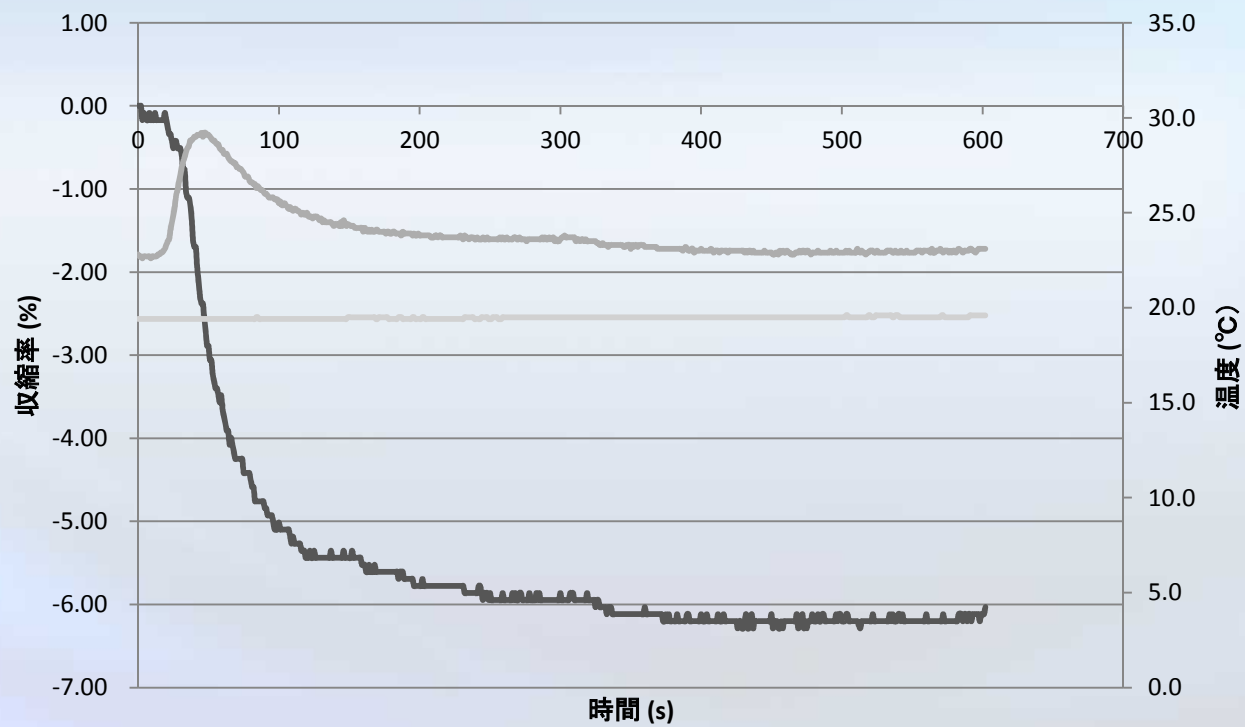
組成による収縮量の差がみられ、新たに設計したものがどの程度の性能を付与できたかが、実際の硬化接着比較できるのも特徴と言える

測定データ

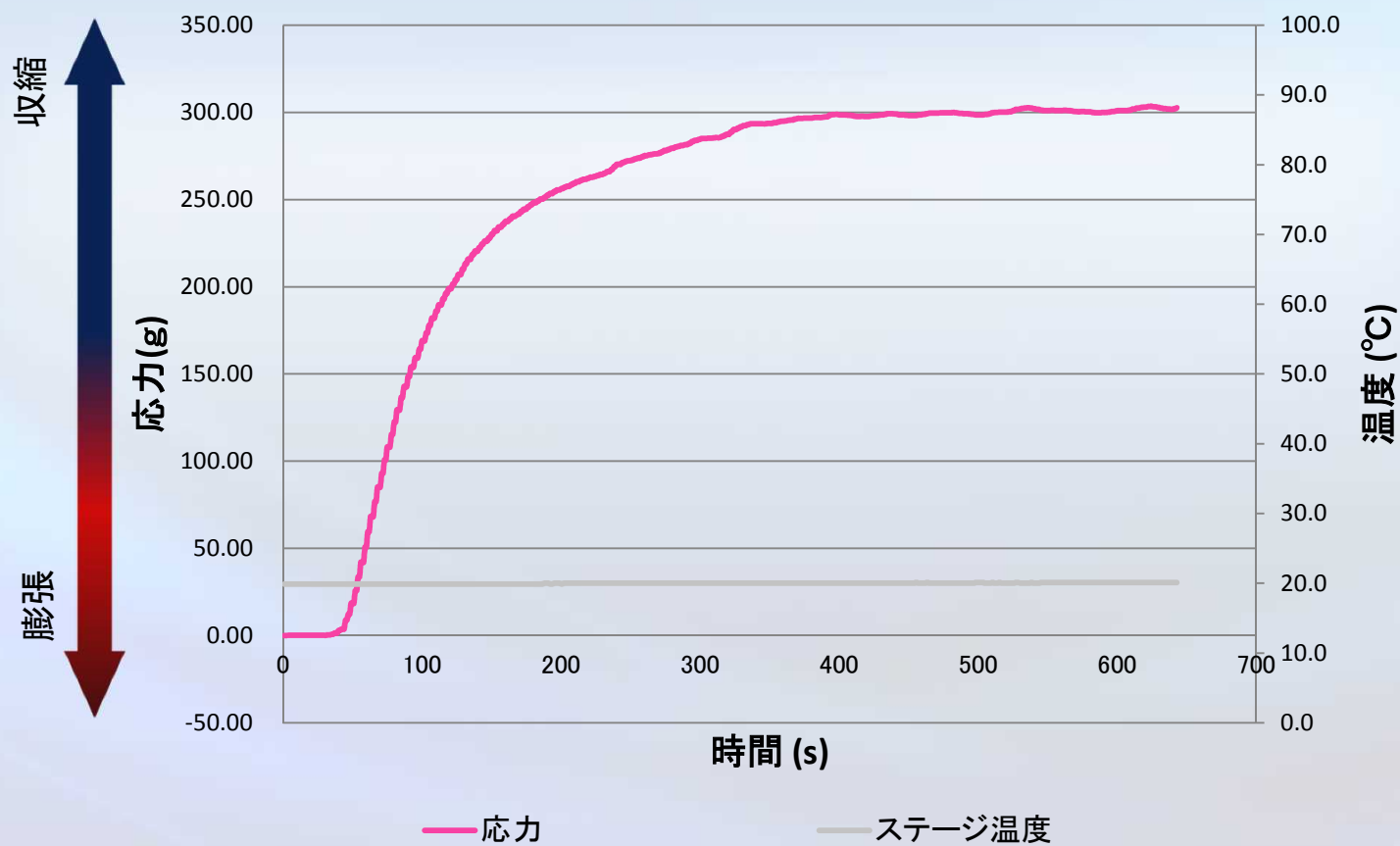


収縮率 — ステージ温度 — サンプル温度

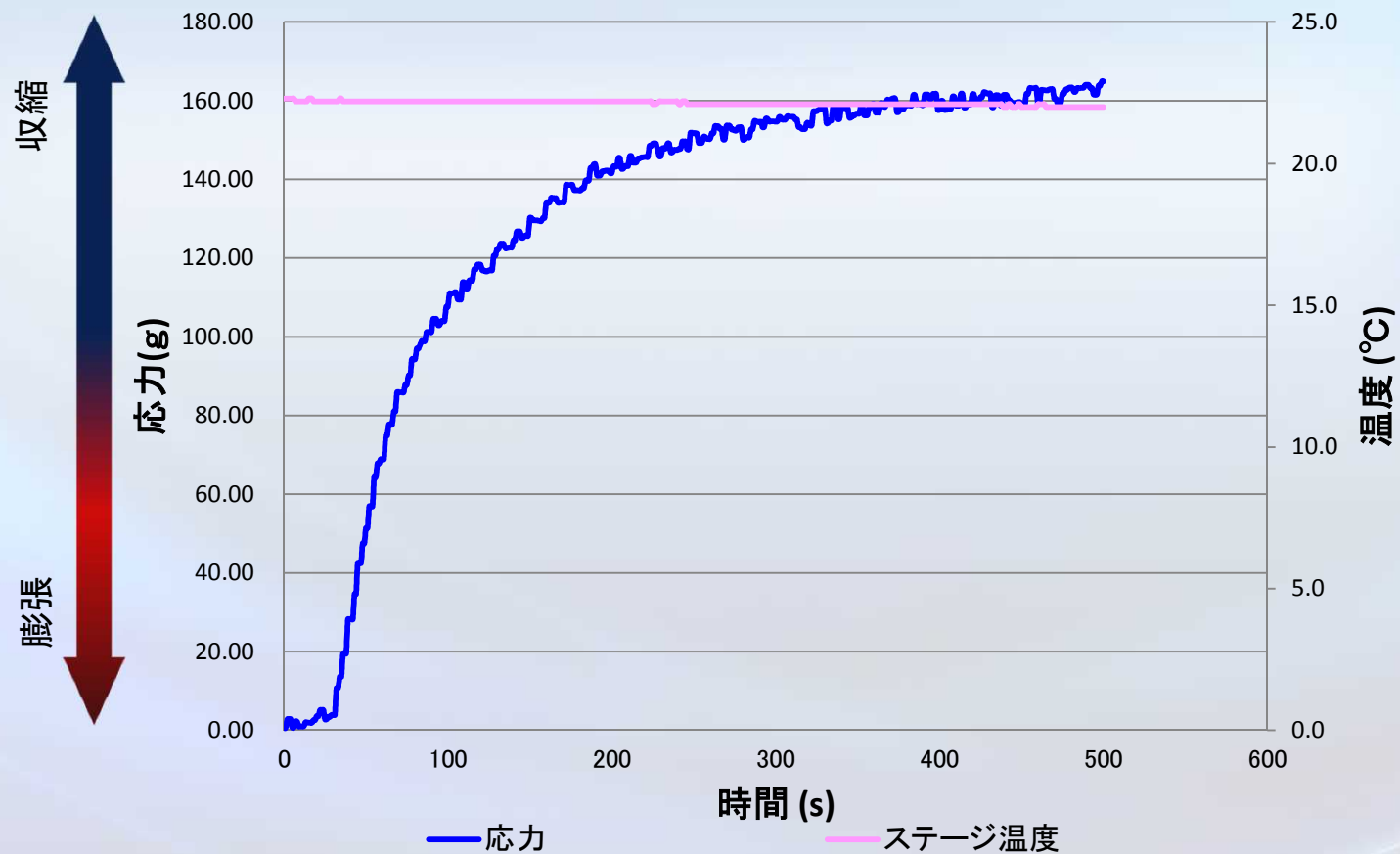
測定データ



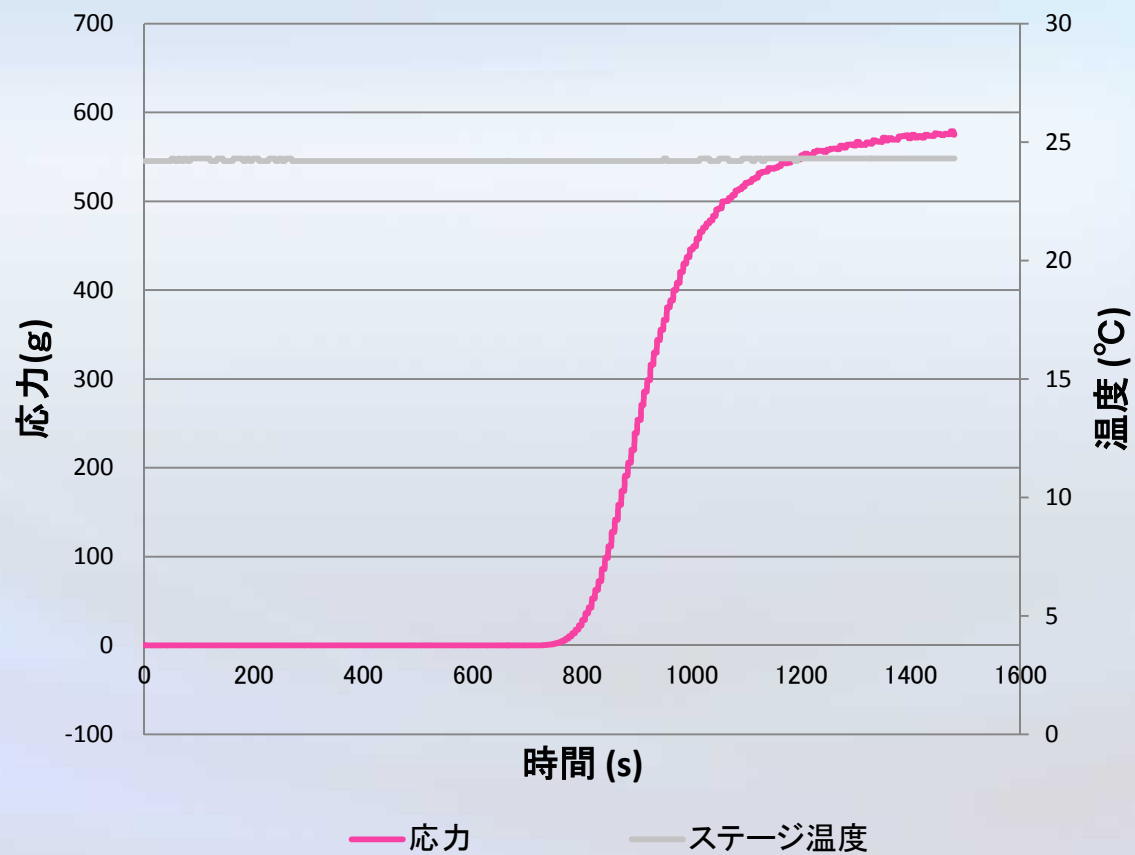
測定データ



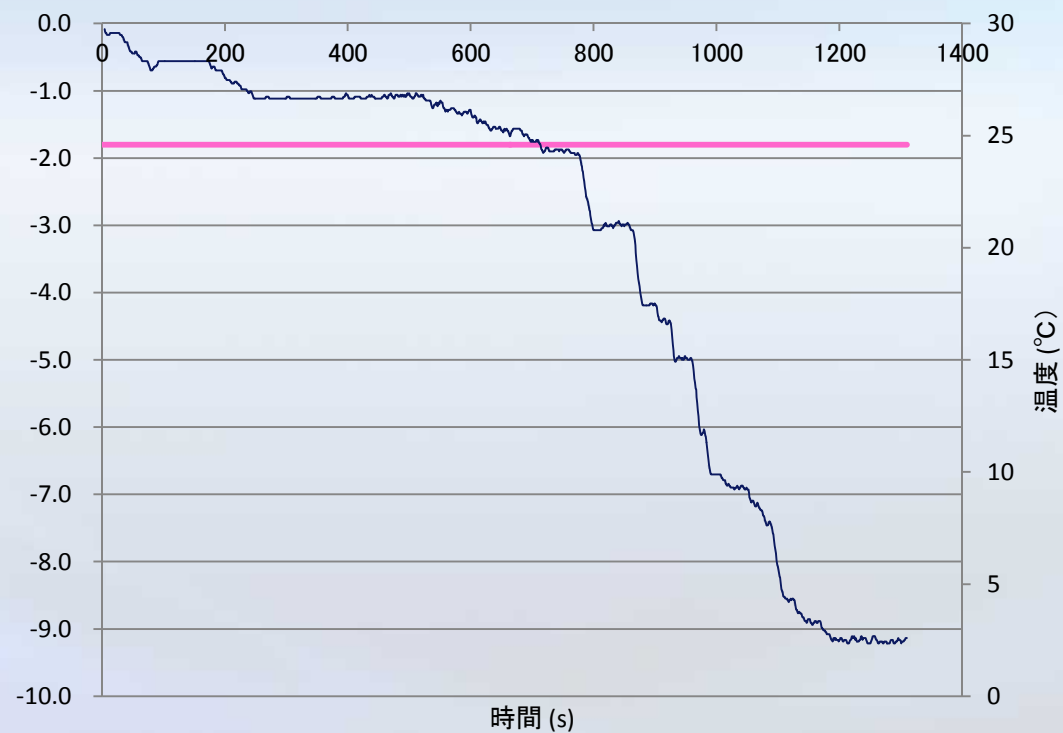
測定データ



測定データ



測定データ



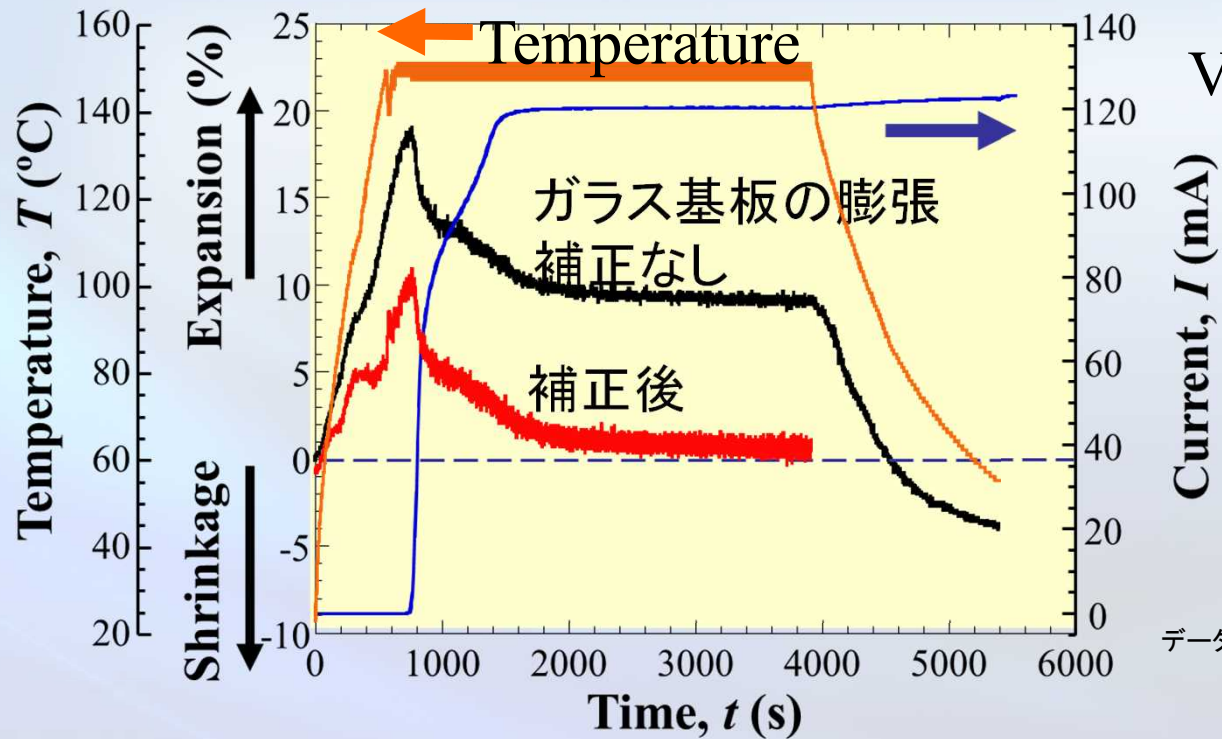
— 収縮率

— ステージ温度

測定データ

収縮率

《収縮挙動と導電性発現過程》



- ・多官能エポキシバイнда (イミダゾール硬化系)
- ・Agフレーク(85 wt%)
- ・非反応性希釈剤(ブチルカルビトール)

データ提供: 大阪大学
井上先生

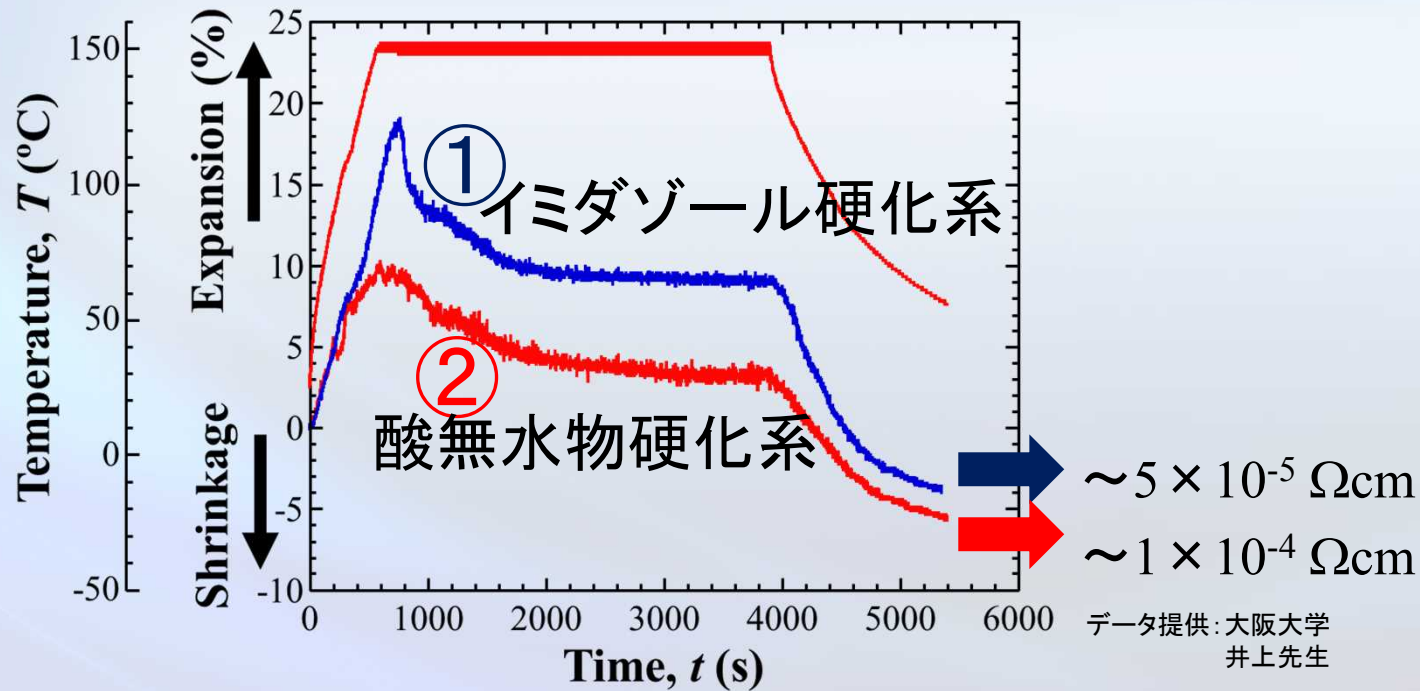
樹脂にAgバイндаを85%添加してあるので樹脂は硬化初期に膨張し時間経過とともに収縮し最後はほぼ0%に落ち着く。導電性は樹脂の硬化が始まる(ポリマー化していく初期から)と導電性も発現していくのが観察できる

測定データ

収縮率

《硬化・冷却後の収縮率と電気抵抗率の関係》

※電気抵抗率は収縮率に単純に比例するわけではない

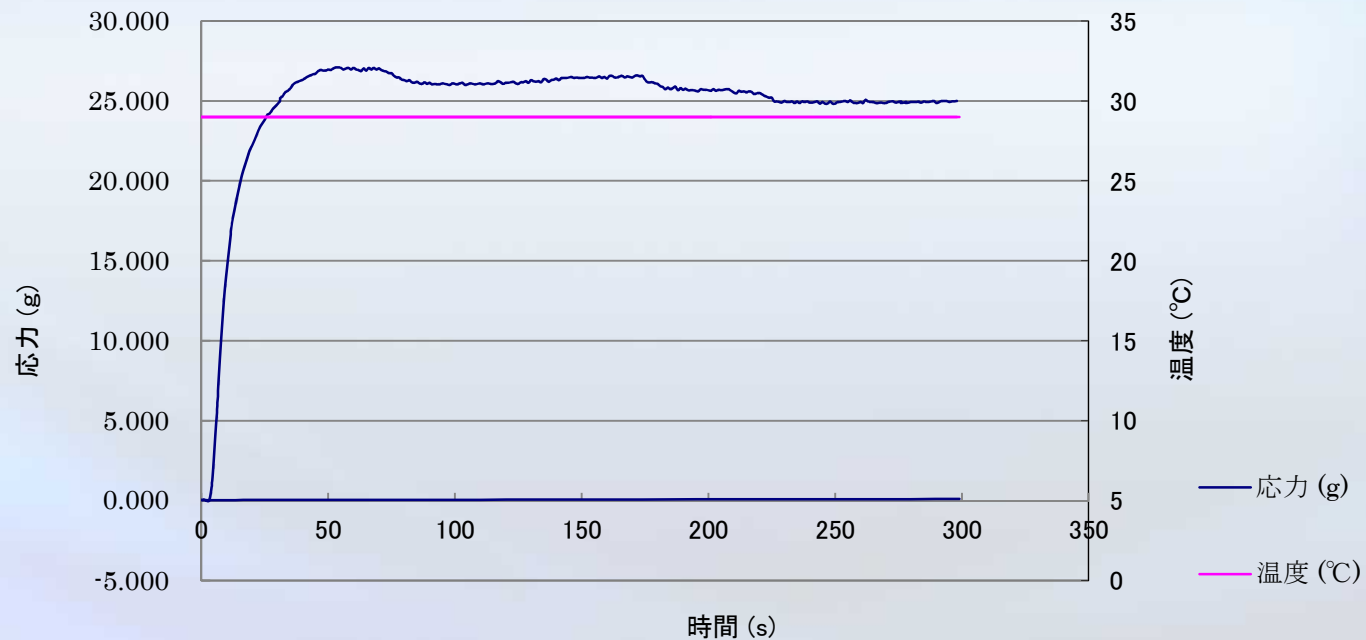


酸無水物系の導電性接着剤の電気抵抗率は $\sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$
イミダゾール系導電性接着剤の電気抵抗率は $\sim 5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$
であり、収縮率が高い酸無水物系のほうが電気抵抗率が低くなっている

測定データ

収縮応力

《典型的アクリル系UV硬化樹脂（即硬化性）の硬化収縮応力》
UV-LEDにて30sec照射の測定結果



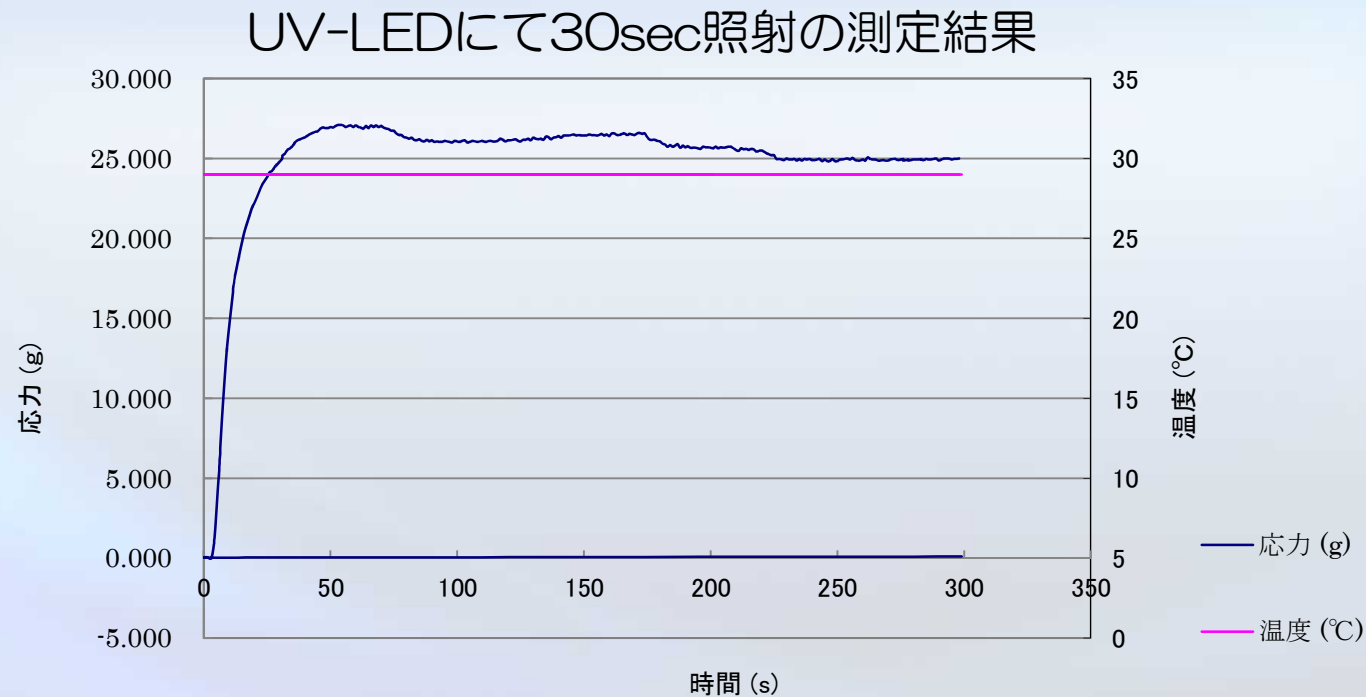
照射直後から硬化収縮応力の発現が始まり照射終了後、応力の安定を見てとれる

収縮応力は硬化後も応力の増加がしばらく続く場合と、
硬化後しばらくして緩和により応力が少し下がる場合など、色々な場合がある

測定データ

収縮応力

《典型的アクリル系UV硬化樹脂（即硬化性）の硬化収縮応力》



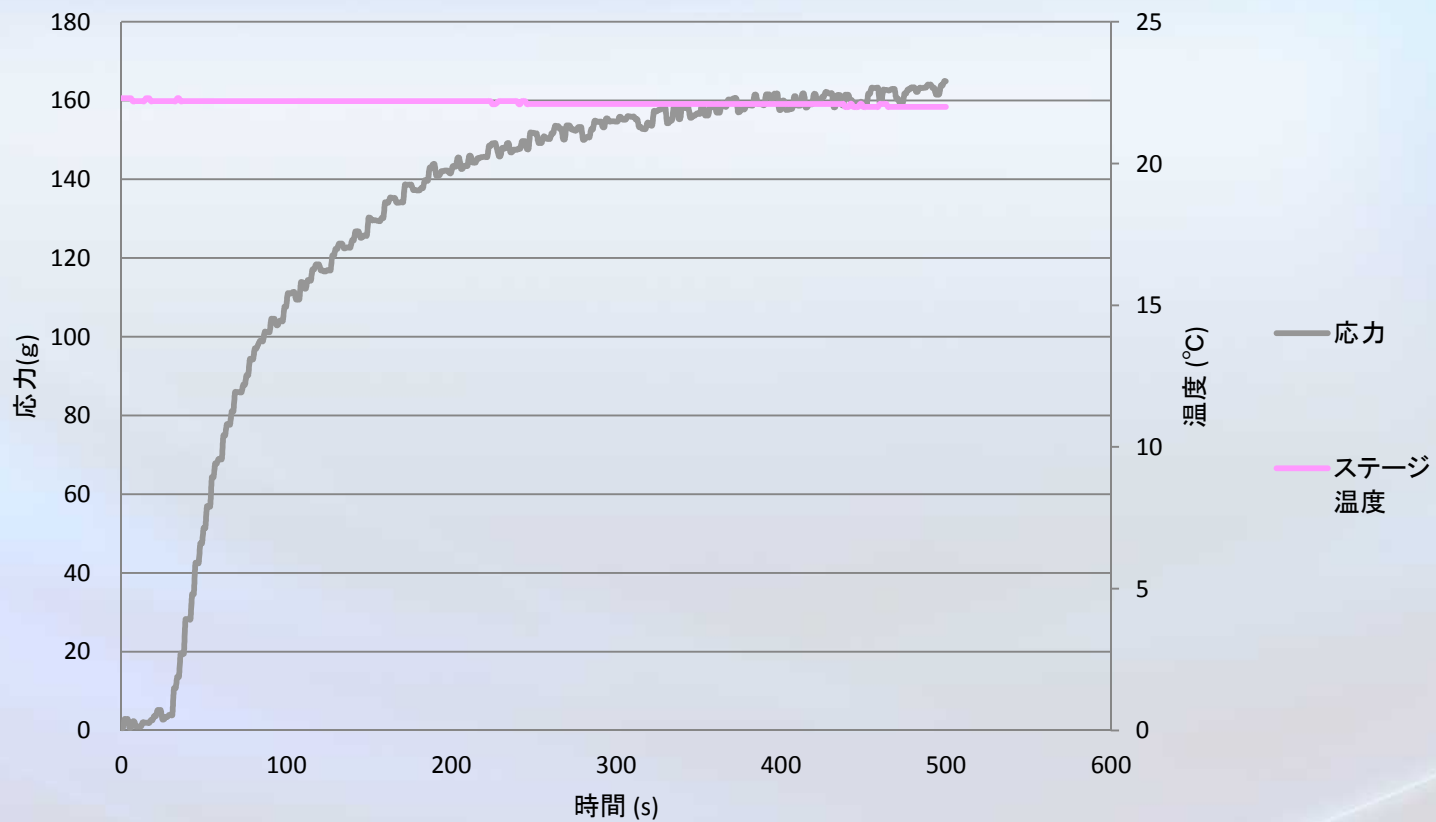
照射直後から硬化収縮応力の発現が始まり照射終了後、応力の安定を見てとれる

収縮応力は硬化後も応力の増加がしばらく続く場合と、
硬化後しばらくして緩和により応力が少し下がる場合など、色々な場合がある

測定データ

収縮応力

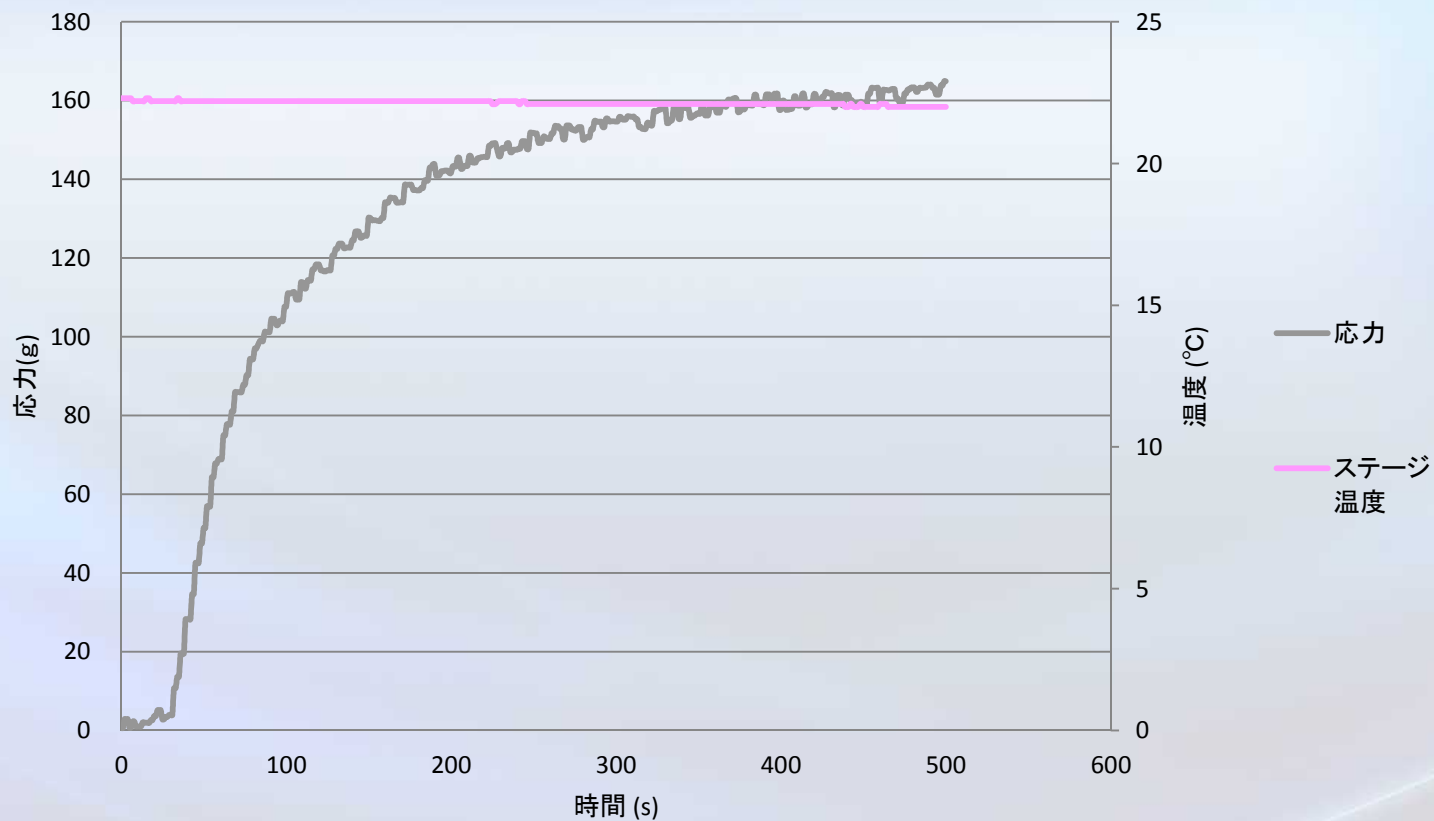
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

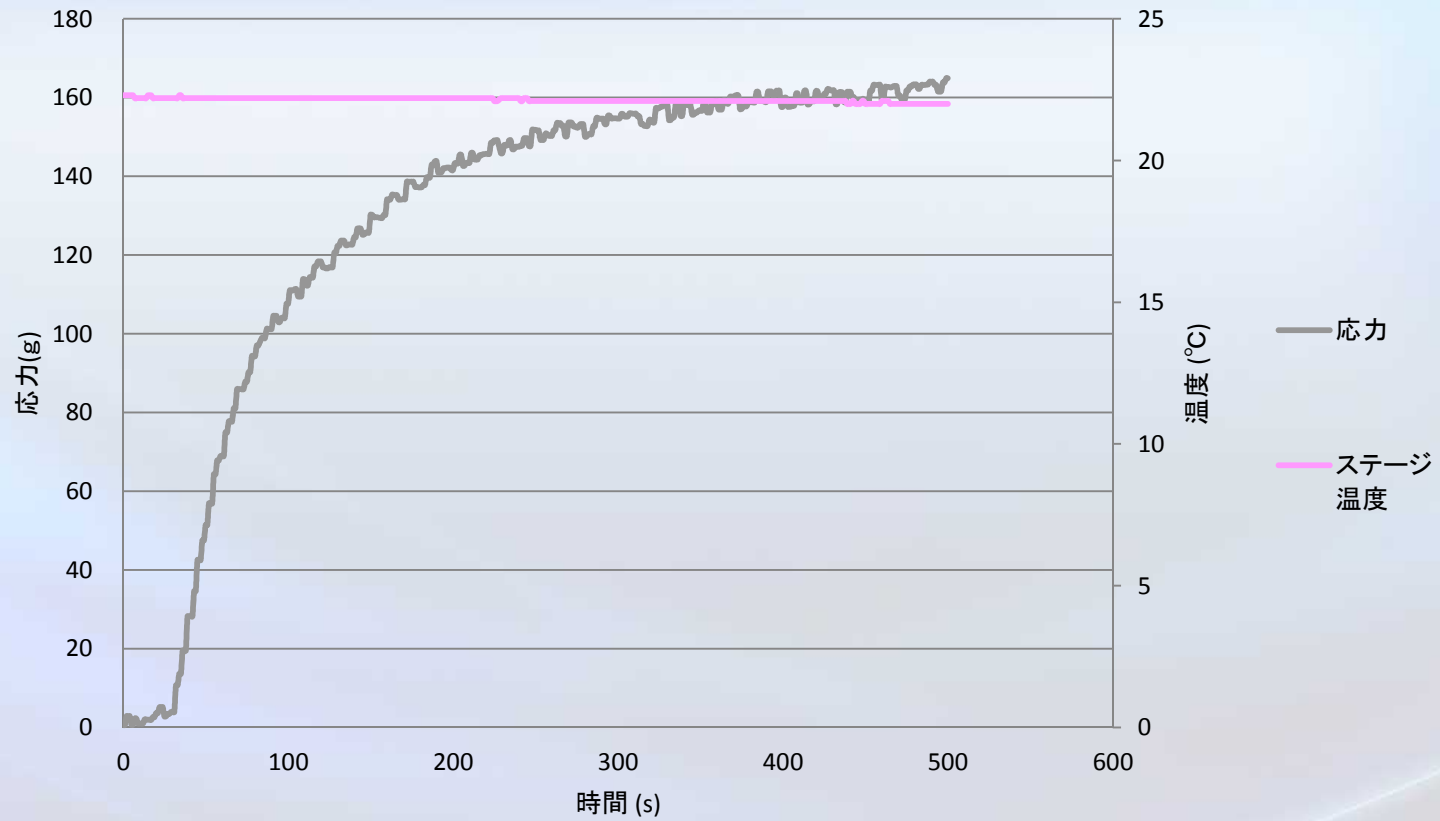
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》

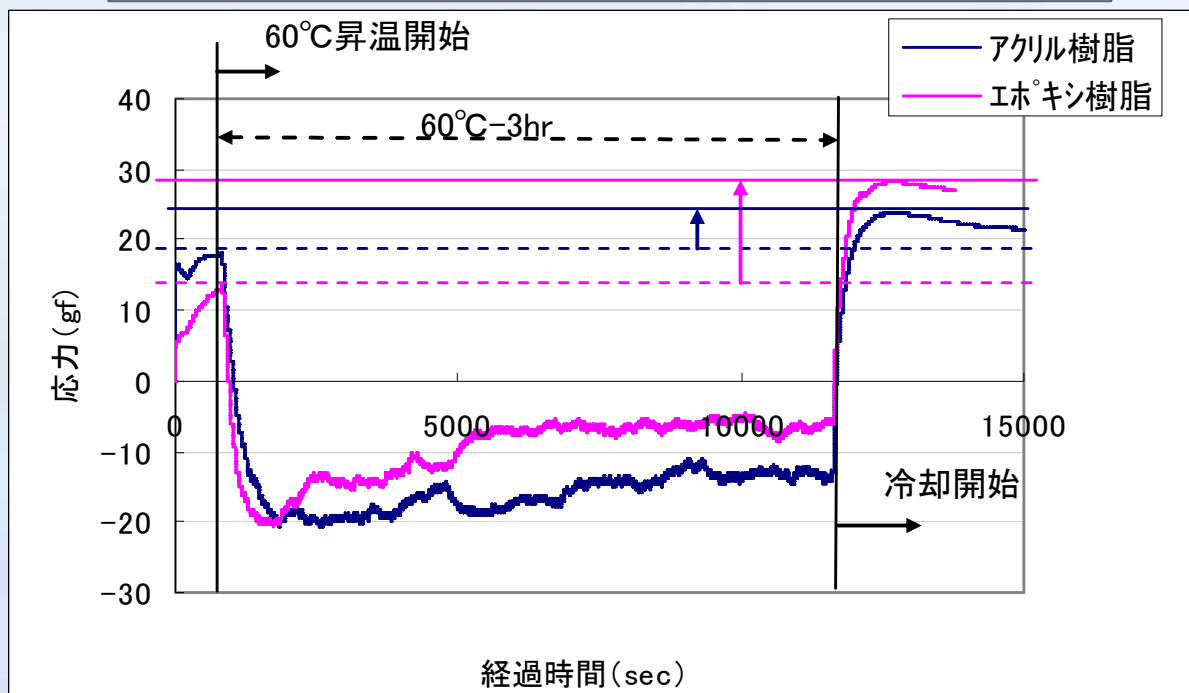


測定データ

収縮応力

《アクリル樹脂とエポキシ樹脂の比較》

UV照射 → 熱処理(60°C-3hr) → 空冷(常温まで)



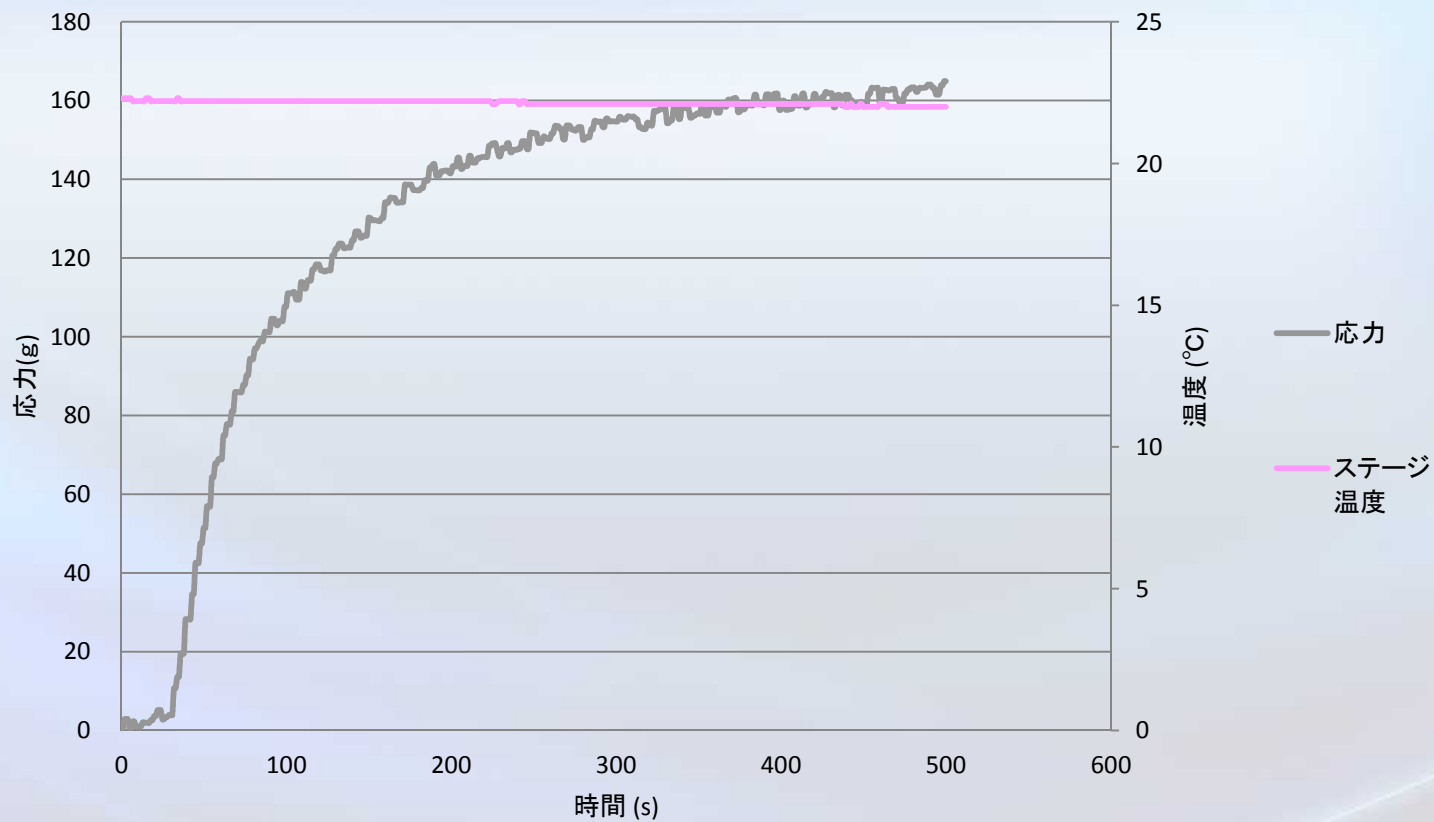
アクリル樹脂に比べエポキシ樹脂の方がヒートサイクルの前後の応力変化が大きいことが確認できる

樹脂の種類による収縮応力の違いが確認でき、材料選定にも役立つ

測定データ

収縮応力

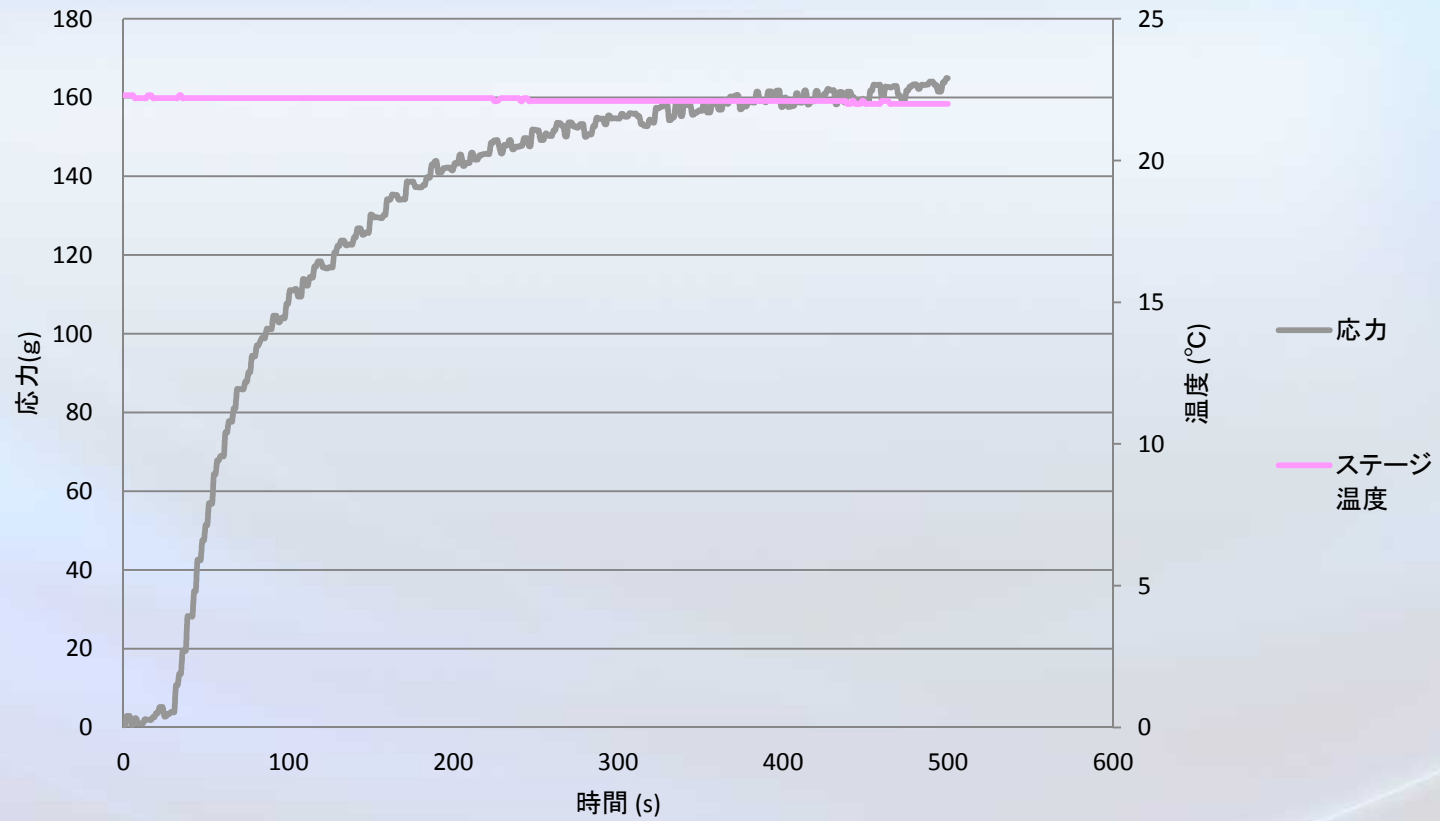
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

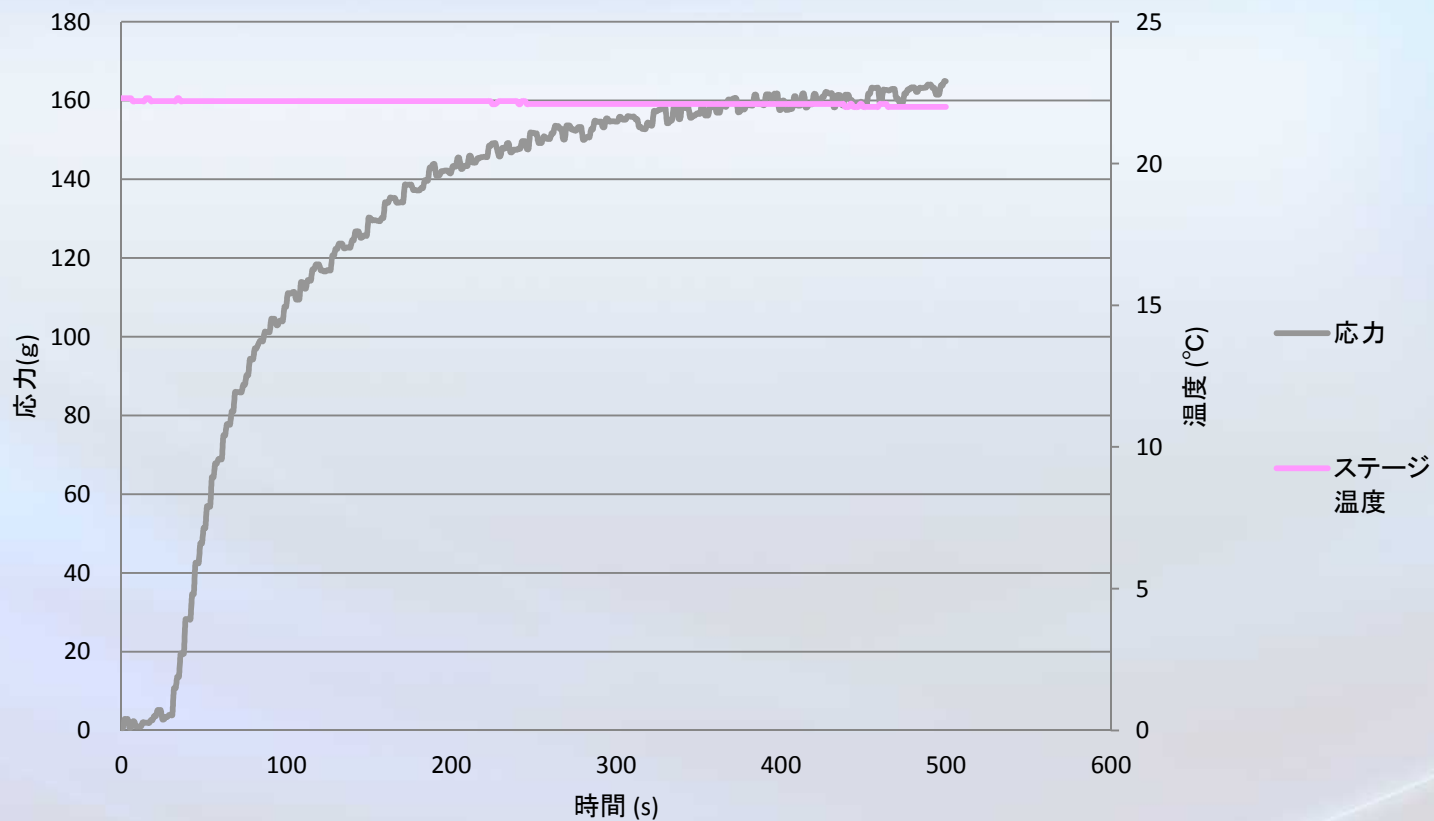
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

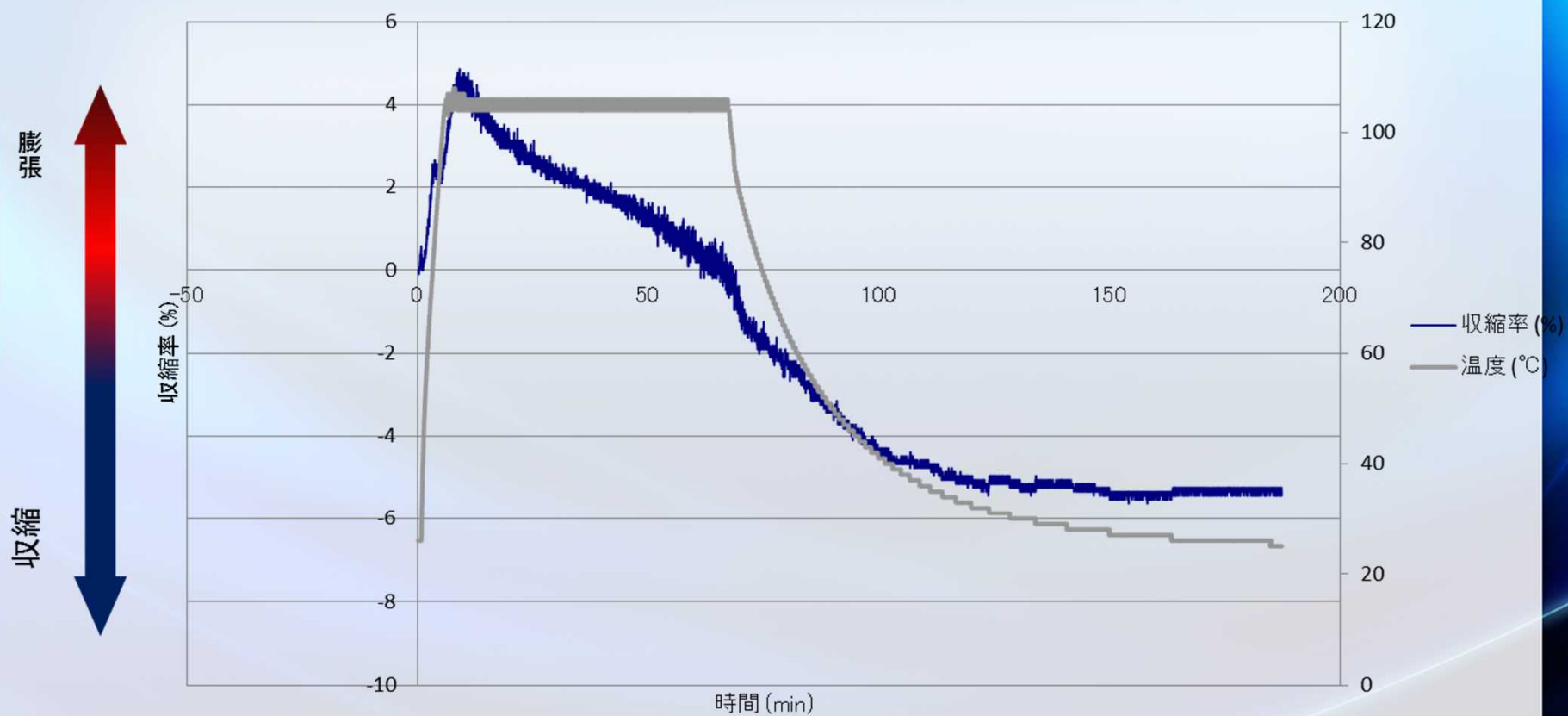
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮率

《熱硬化エポキシ樹脂の硬化収縮率測定》



測定データ

収縮率

《常温硬化樹脂の硬化収縮率測定》

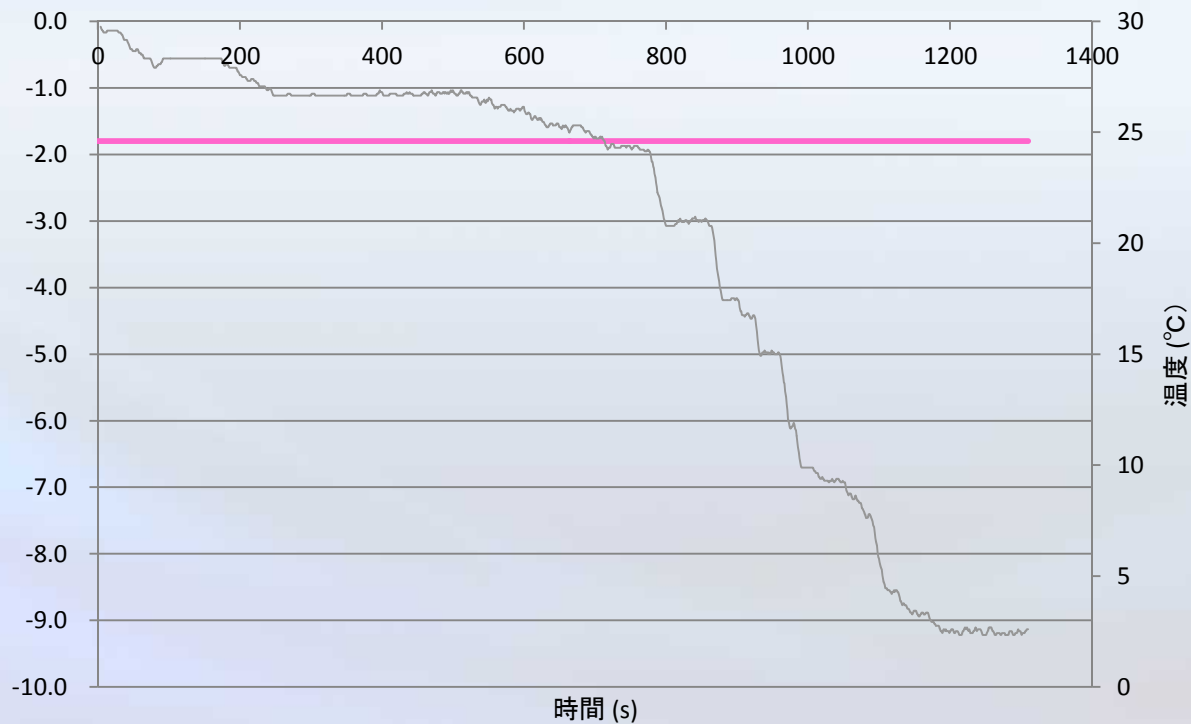
膨張



収縮



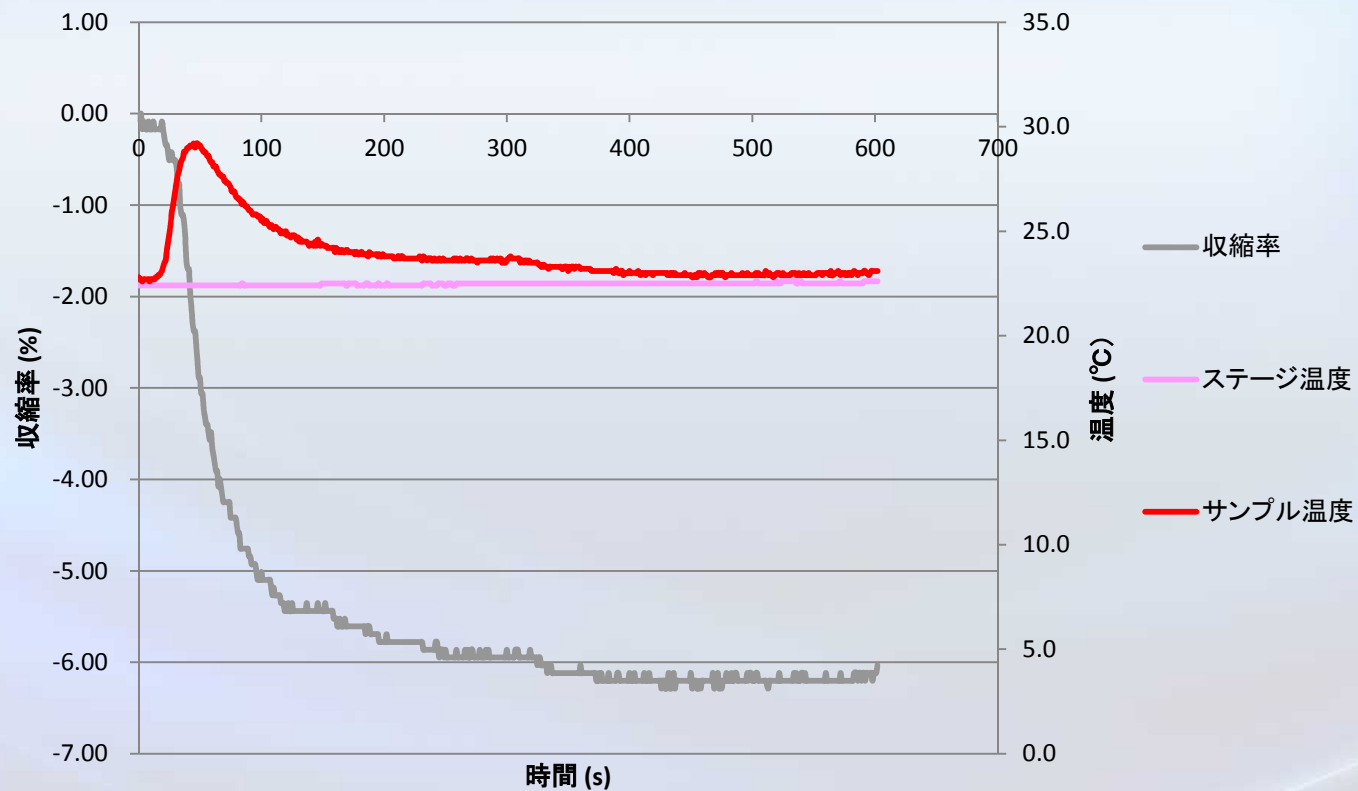
収縮率 (%)



測定データ

収縮率

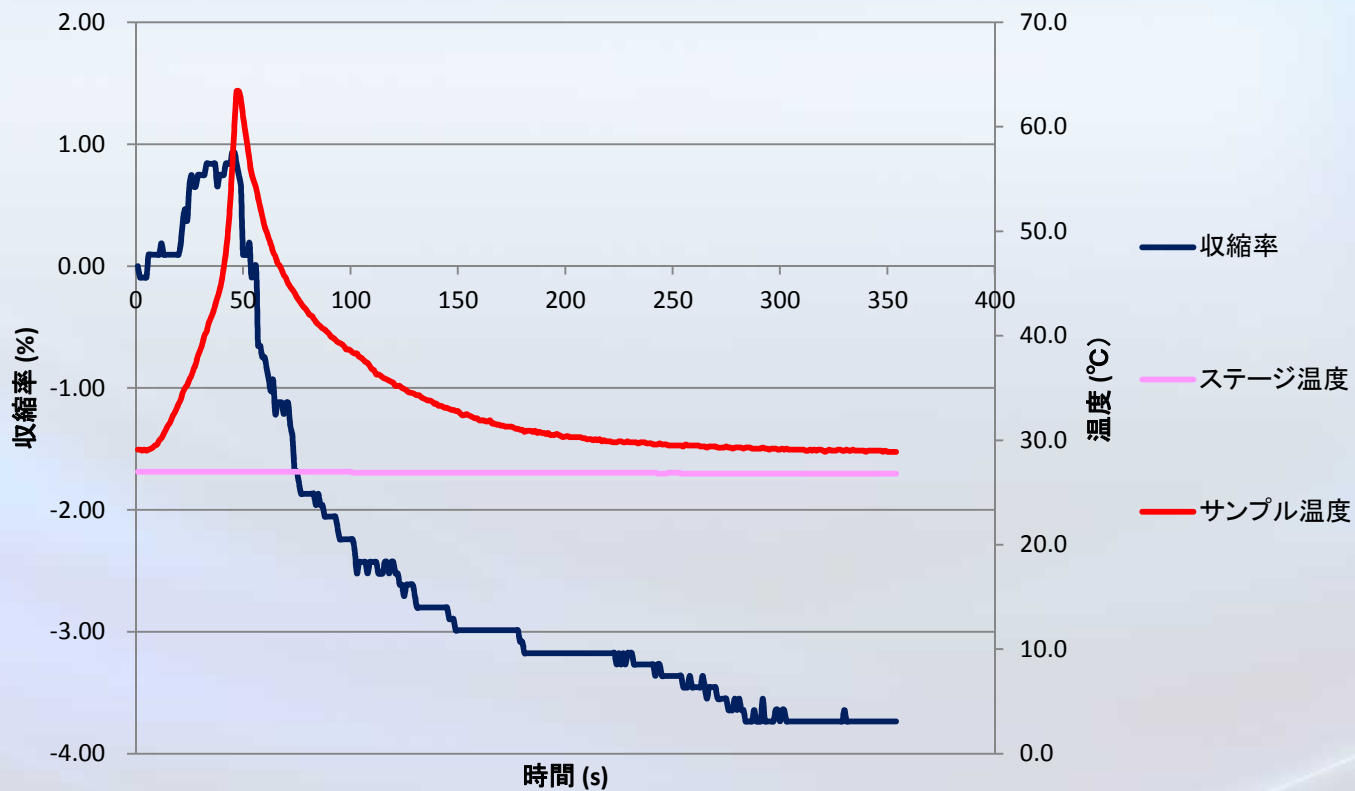
《UV硬化樹脂の硬化収縮率測定①》



測定データ

収縮率

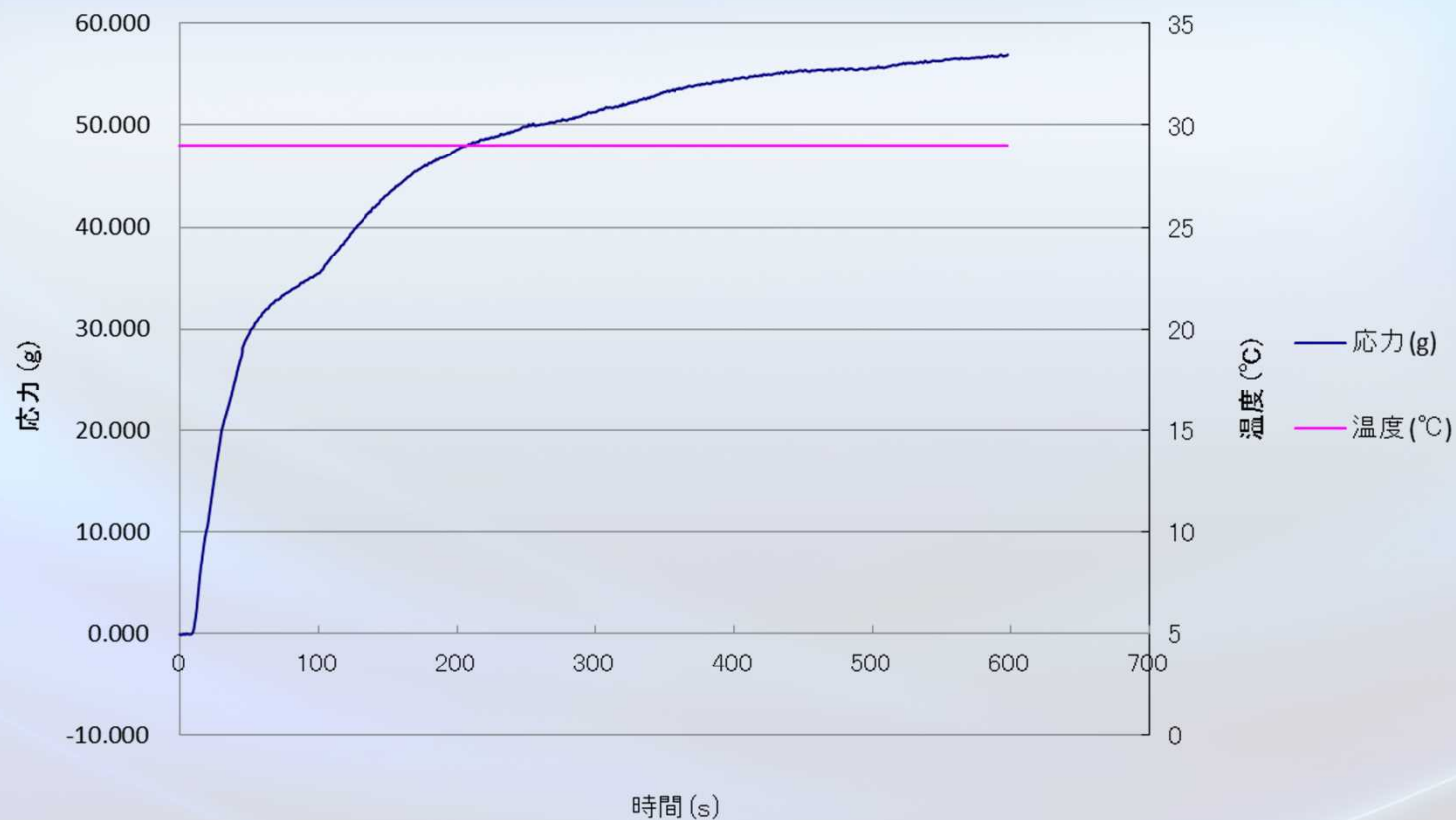
《UV硬化樹脂の硬化収縮率測定②》



測定データ

収縮応力

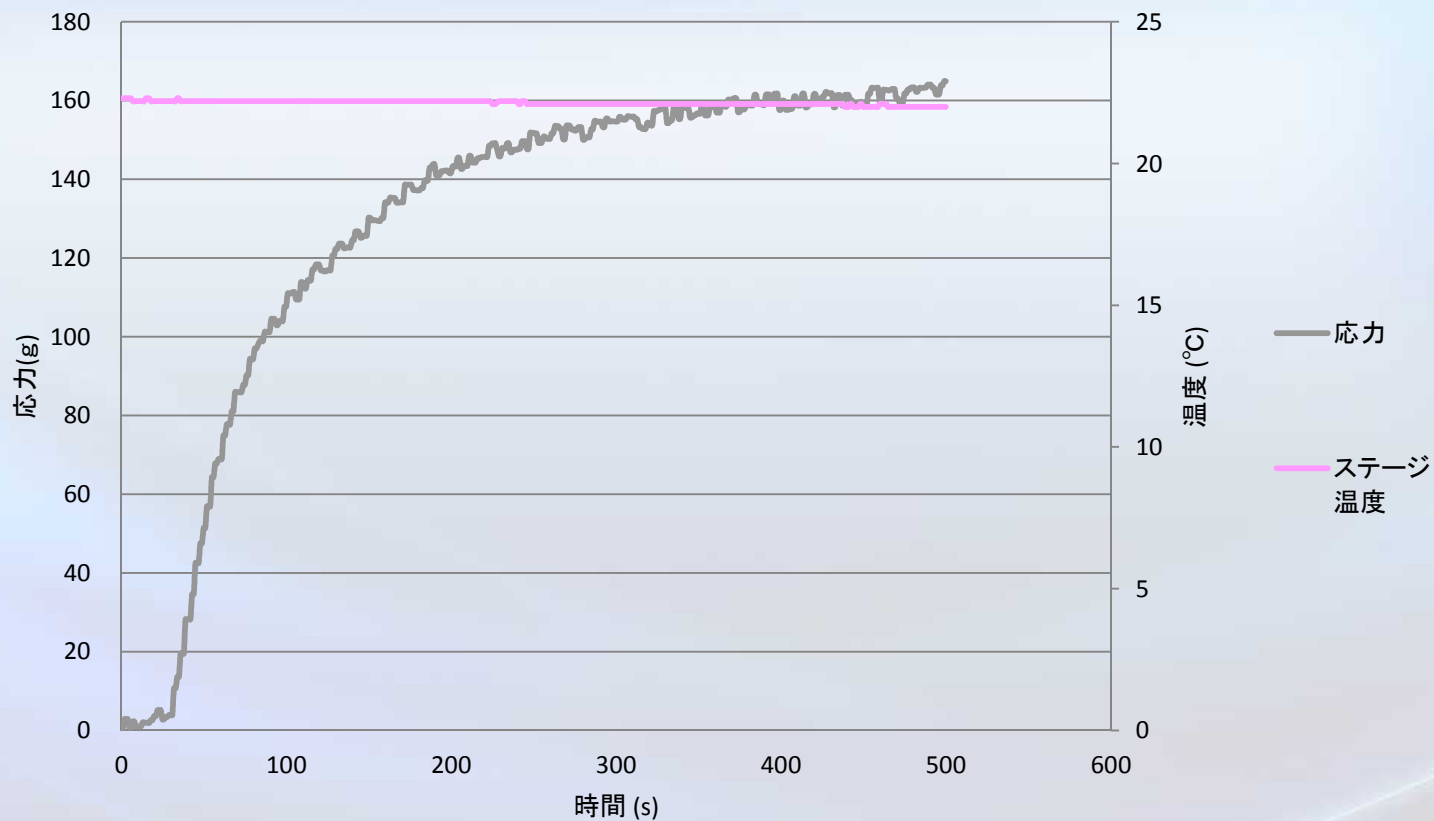
《アクリル系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

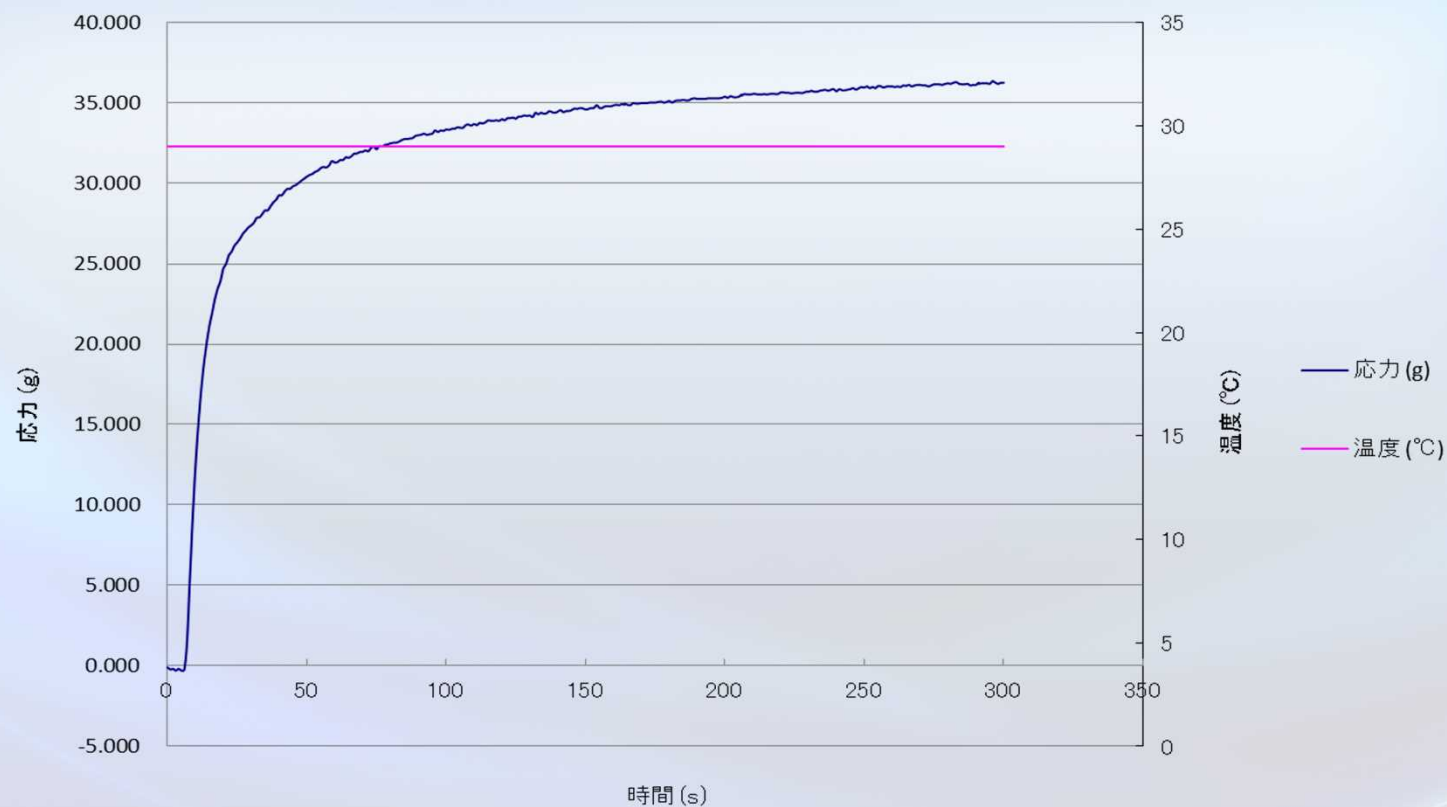
《エポキシ系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

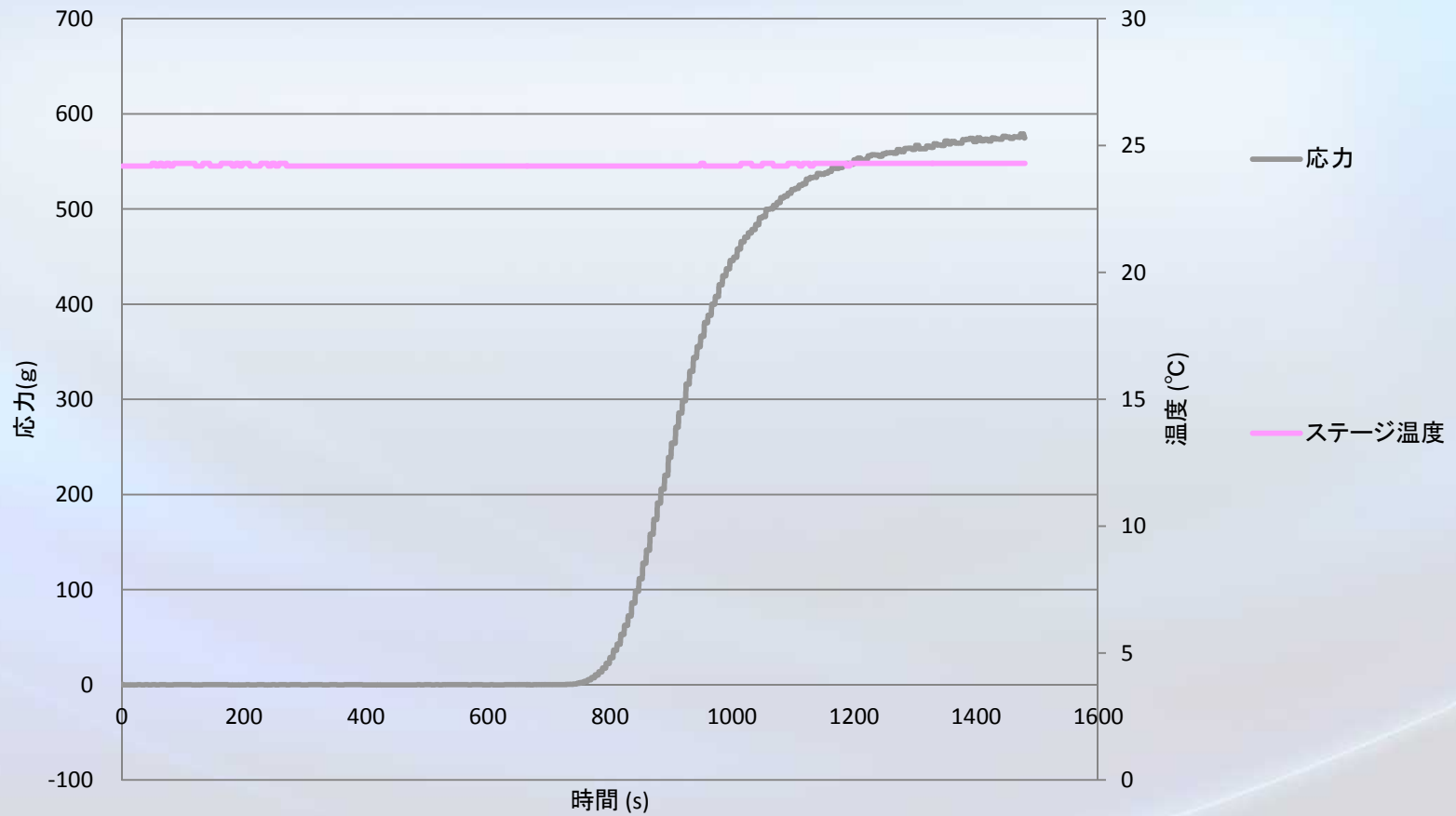
《UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

《常温硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

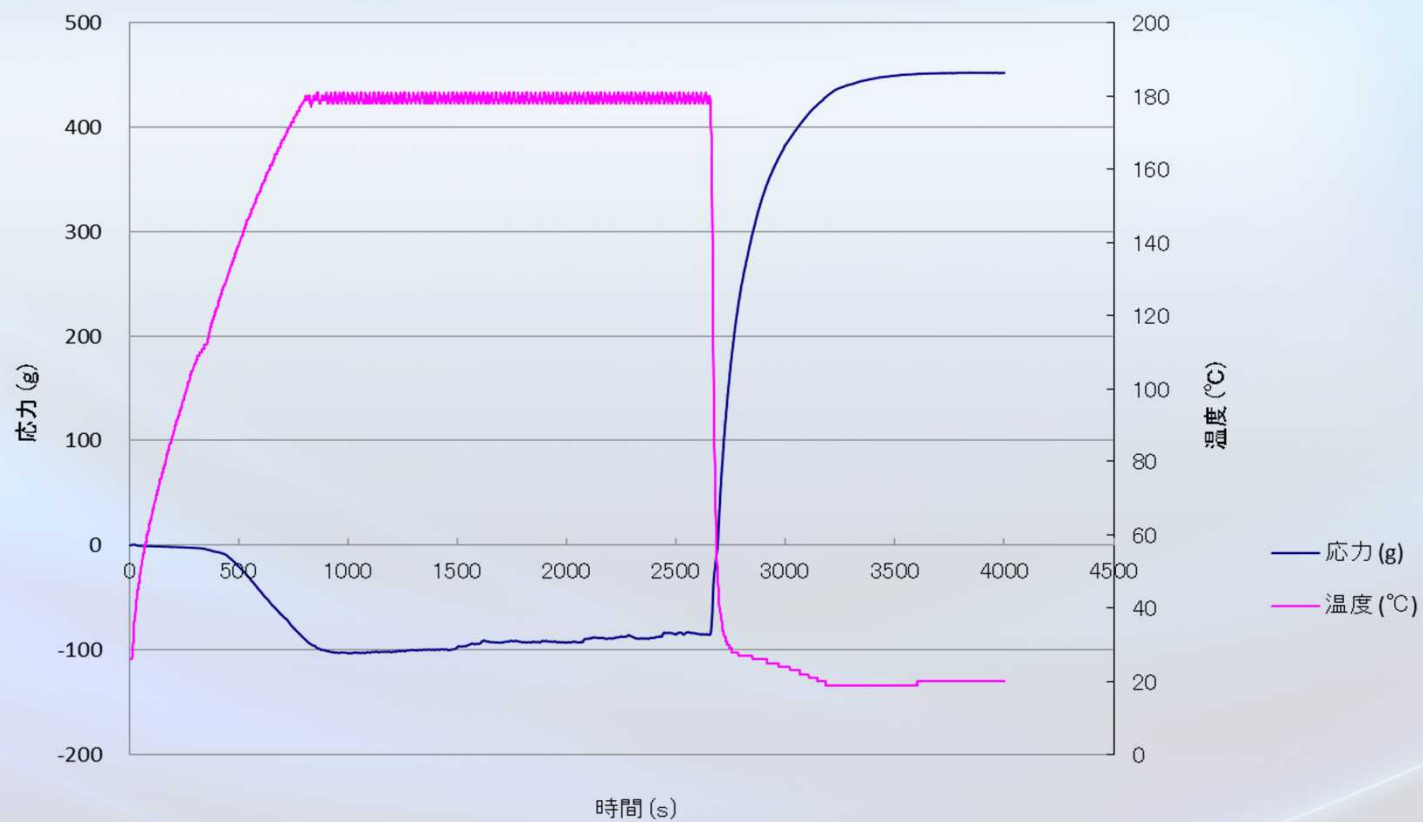
《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

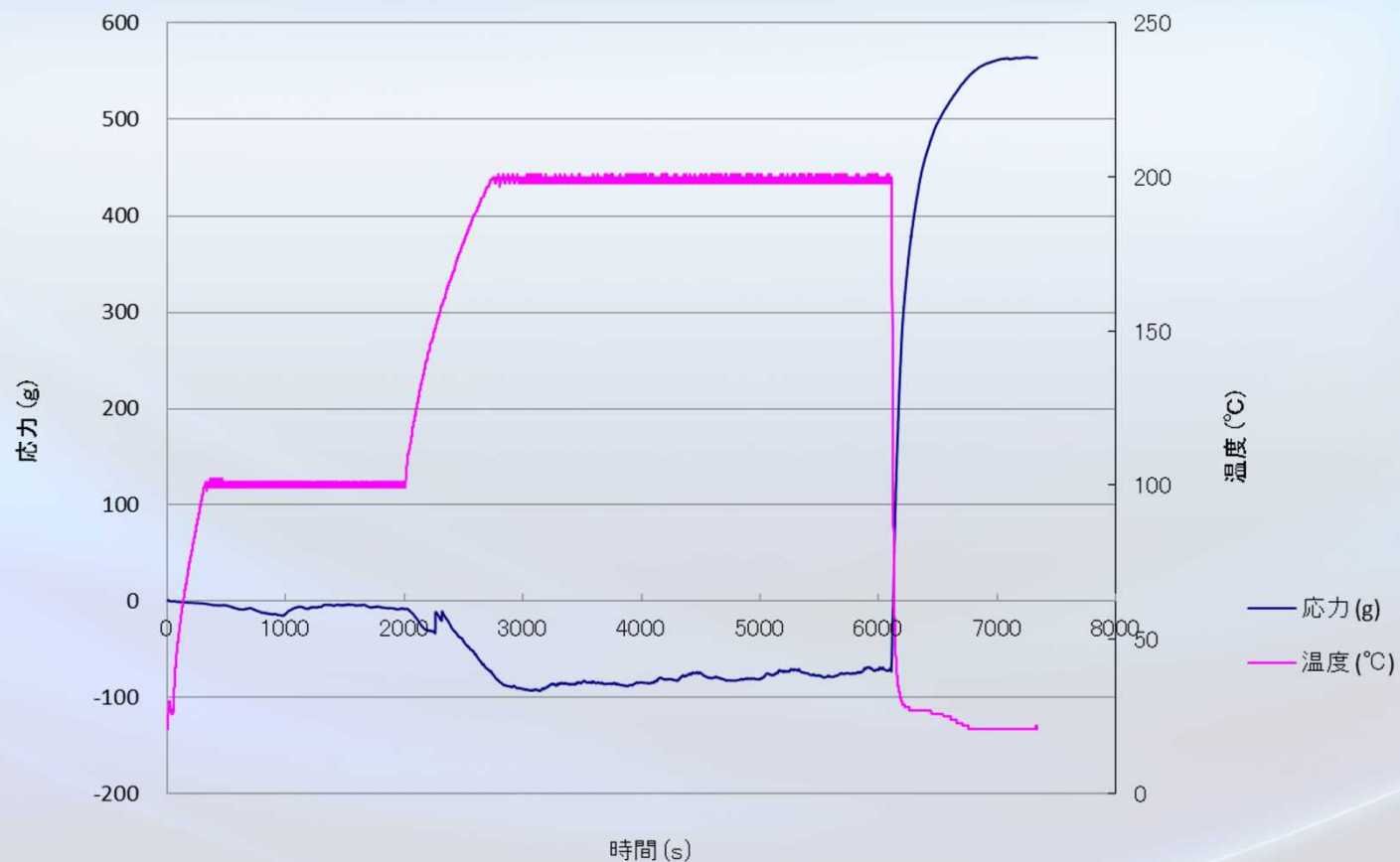
《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮応力

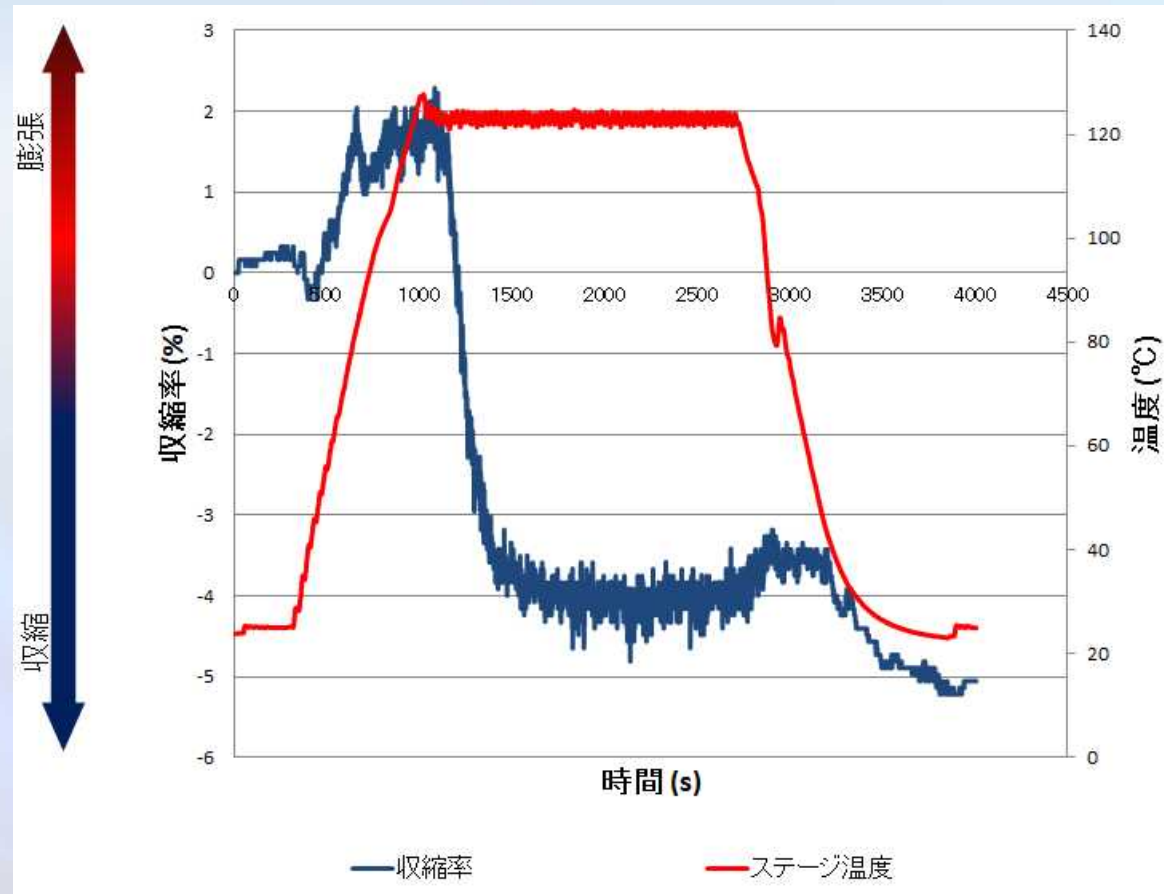
《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



測定データ

収縮率

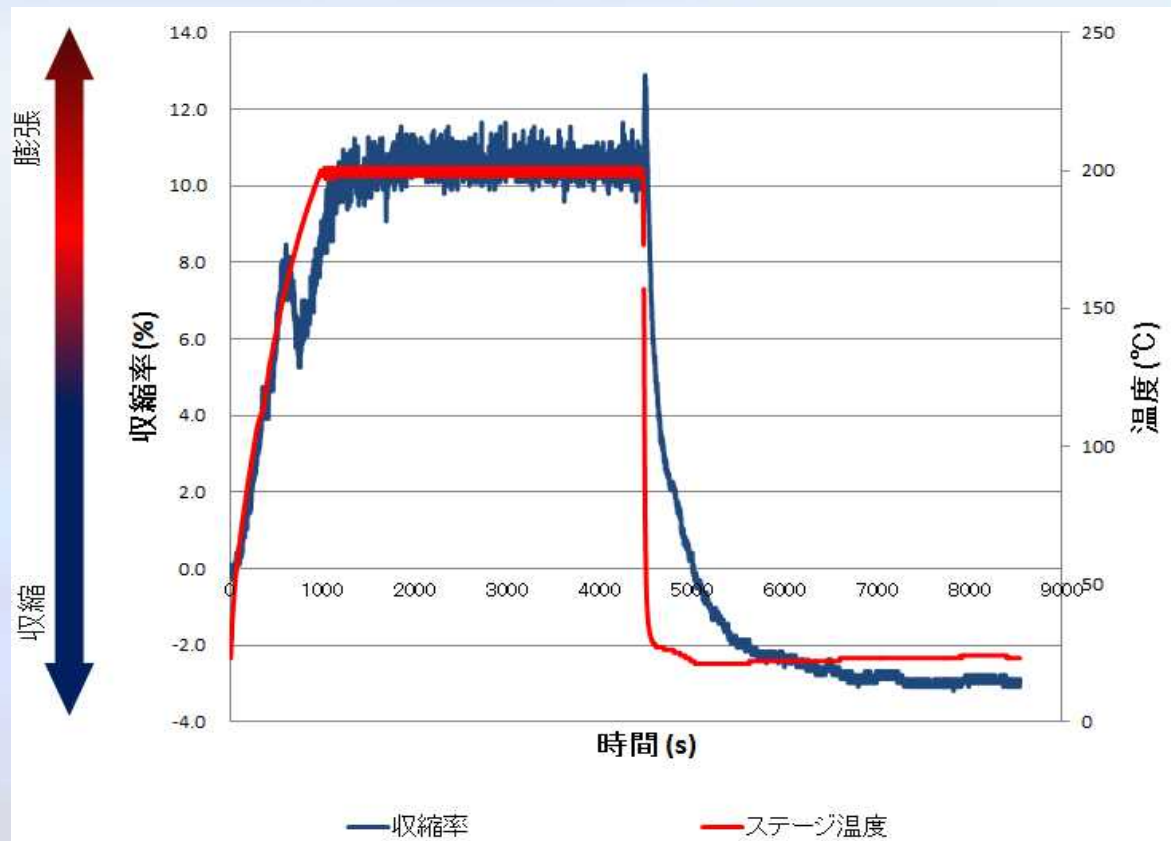
《エポキシ硬化収縮率測定例①》



測定データ

収縮率

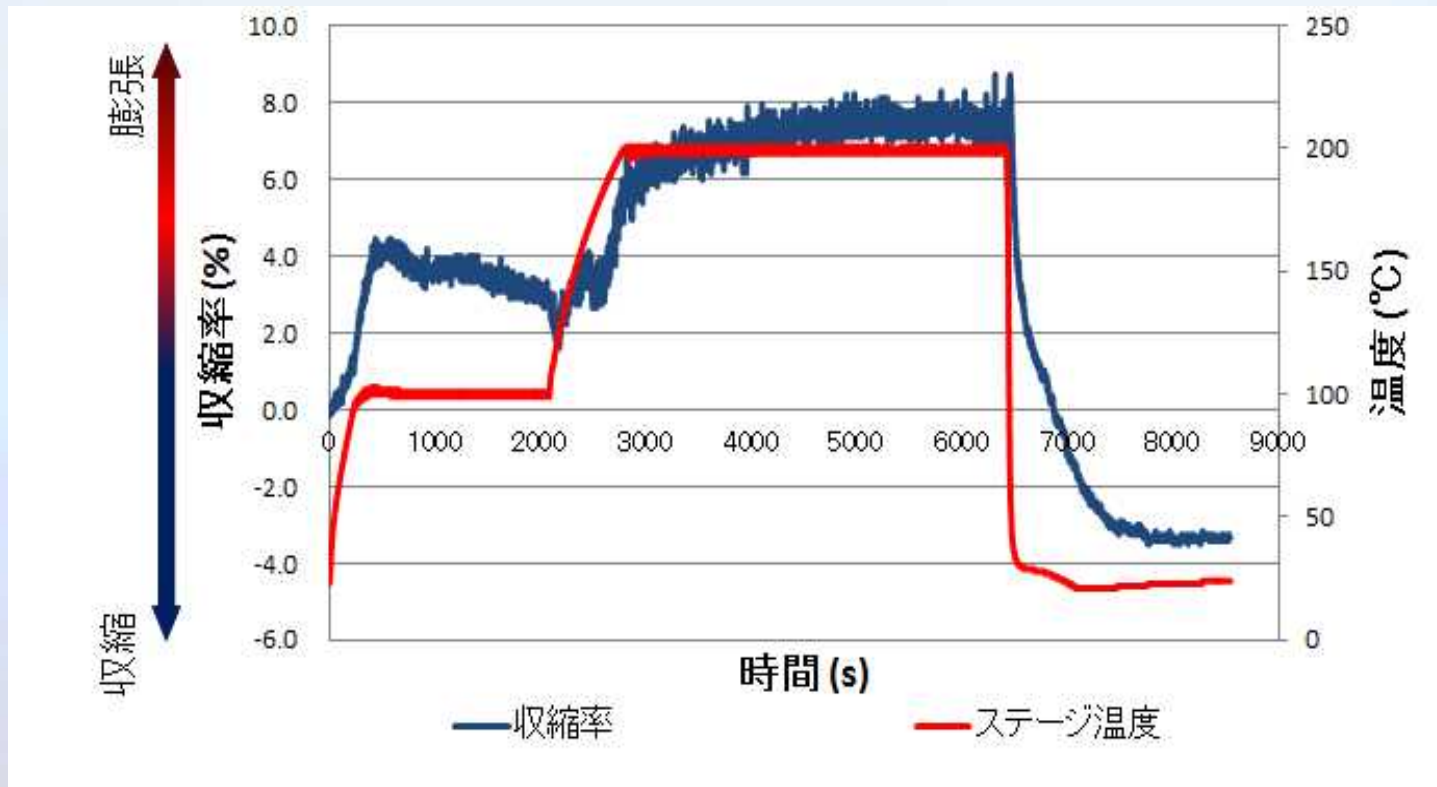
《エポキシ硬化収縮率測定例②》



測定データ

収縮率

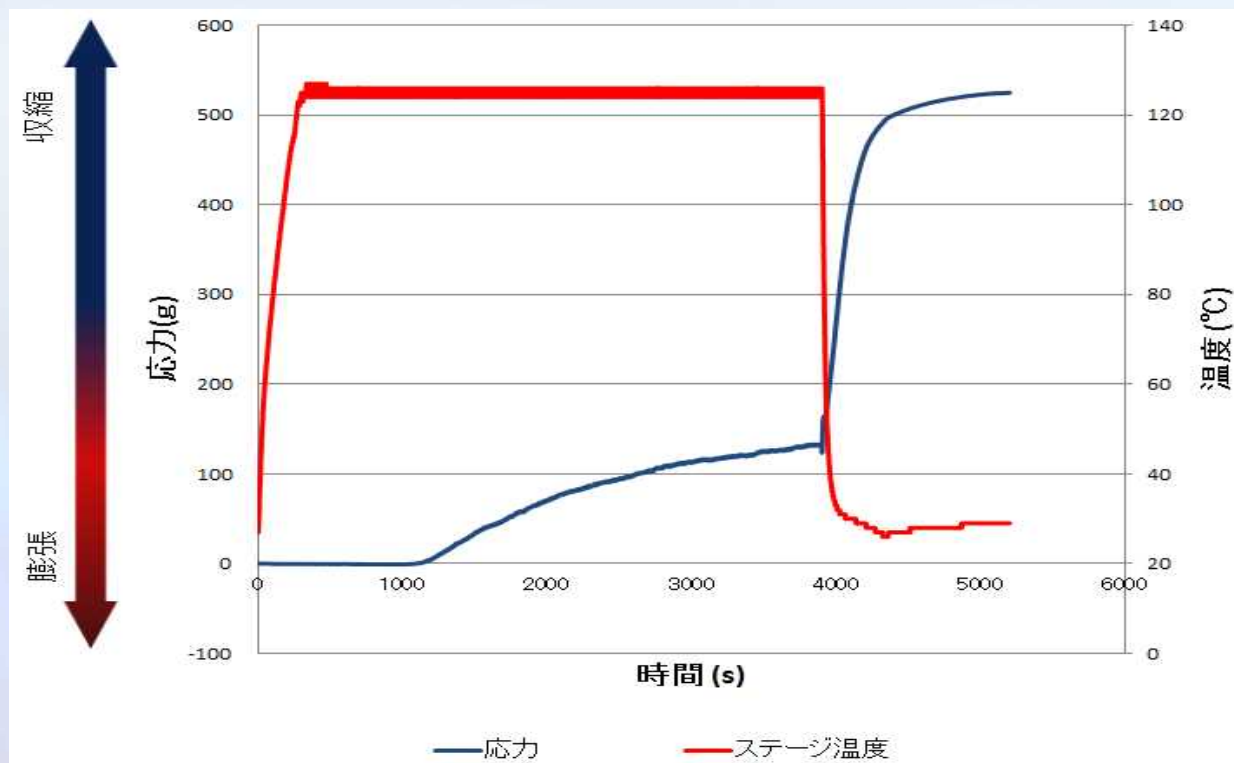
《エポキシ硬化収縮率測定例③》



測定データ

収縮応力

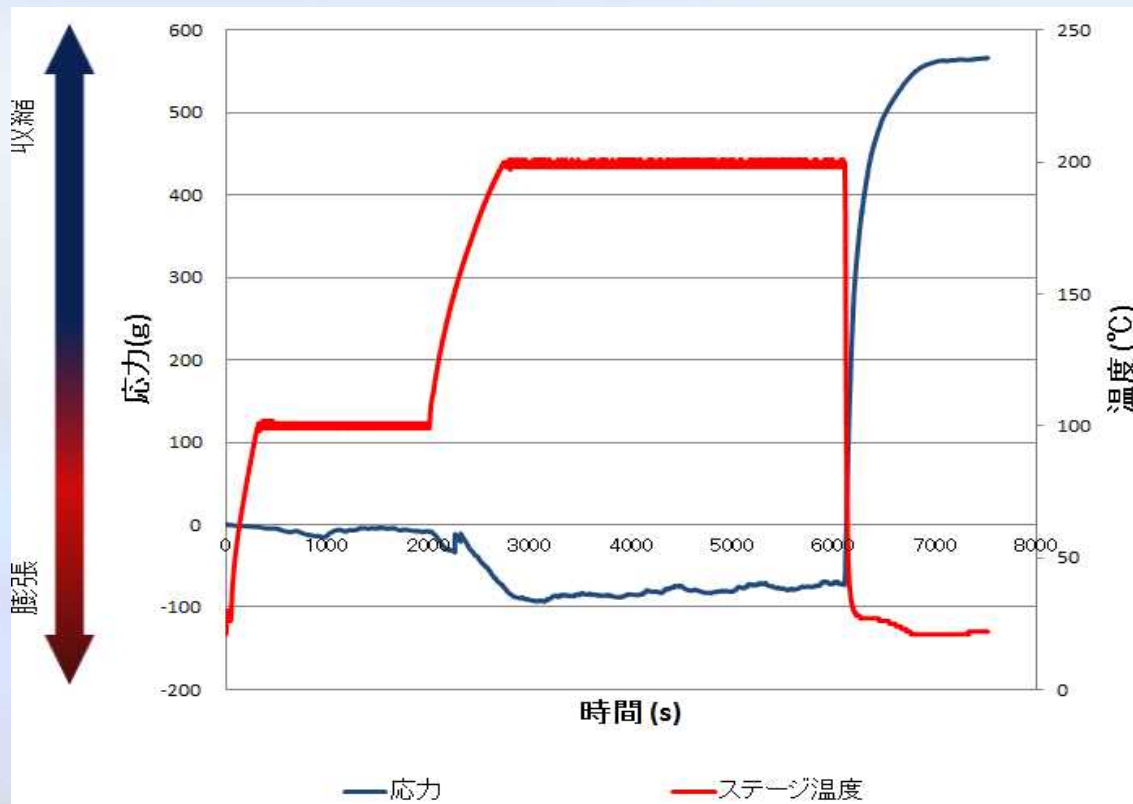
《エポキシ硬化収縮応力測定例①》



測定データ

収縮応力

《エポキシ硬化収縮応力測定例②》



樹脂性能の必要要件

樹脂性能としての必要要件とは・・・

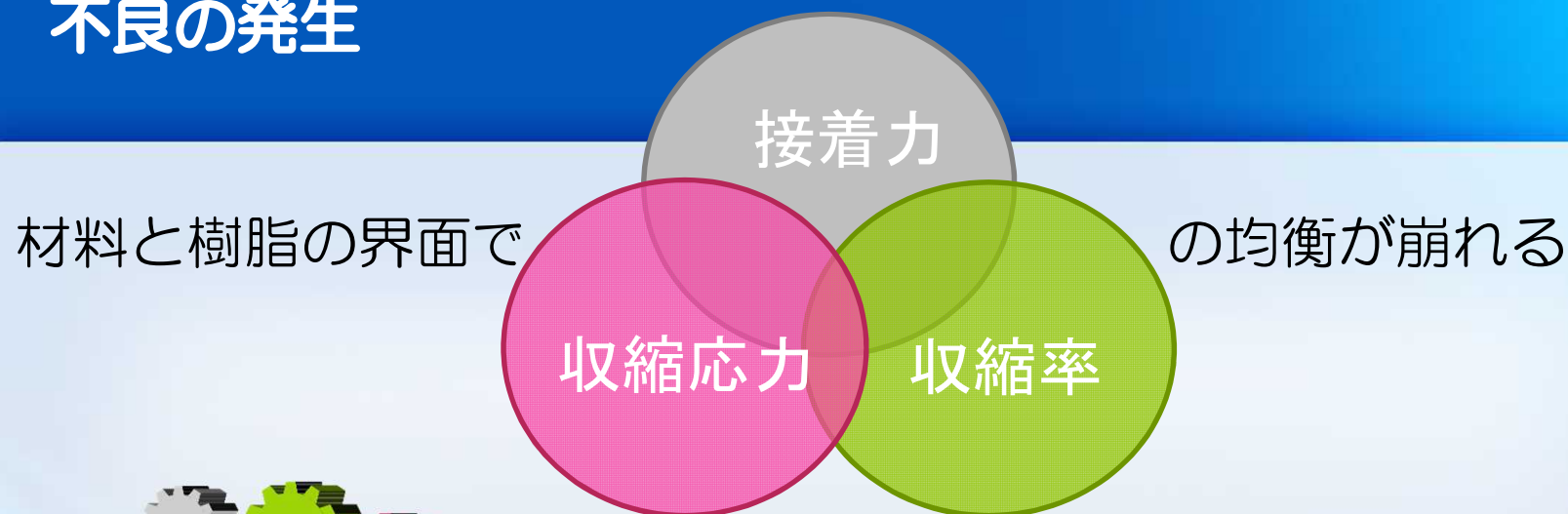


樹脂自体の性能
被着体との相互関係による性能



樹脂の挙動履歴の把握が必要

不良の発生



界面剥離などを起こし、製品不良発生

電子デバイス製品（携帯電話、カメラ等）の場合



製造工程において複雑な熱サイクル工程を経る事が多い
製造後の保管（海外生産の場合）はマイナス気温～50℃以上

その中で起きた不良原因の特定は困難を極める

樹脂硬化収縮率・収縮応力測定装置の有用性

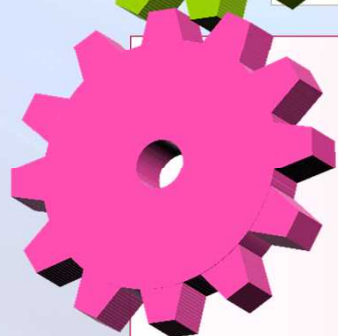
原因究明には・・・



光照射と熱履歴の組み合わせでの収縮率・収縮応力の測定は不可欠



樹脂にとって過酷な状況に置かれた場合での状態把握もシュミレーションしておく必要がある



樹脂硬化収縮率・収縮応力測定装置を使えば・・・

樹脂の性能評価の予測、再現が可能となり、信頼性設計に寄与できる

ショールームのご案内

弊社ショールームにて、デモ・サンプル測定を行っております。



〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町1丁目32-1

お気軽にお立ち寄りください

THANK YOU !

株式会社センテック/SENTECH CO.,LTD.

〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町1丁目32-1

TEL 072-836-0031 FAX 072-836-0033

E-mail office@sentech.jp

<http://www.sentech.jp/>

