

# 樹脂硬化収縮率・硬化収縮応力の 新しい測定装置について

株式会社センテック  
中宗憲一

—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

## ● 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

● 歯科材料

● 3D光造形

## ● 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

● シリコン剥離紙

—— UV硬化技術 ——

## ● 線源

UV光源  
可視光光源  
レーザー光源  
EB線源

## 特性評価

### ● 硬化加工

硬化速度  
硬度  
柔軟性  
粘接着性  
etc.

### ● パターン形成

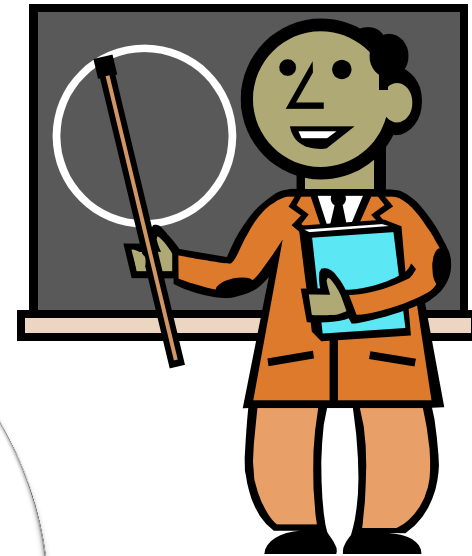
感度  
耐エッチング性  
断面形状  
解像性  
etc.

## ● 化学素材

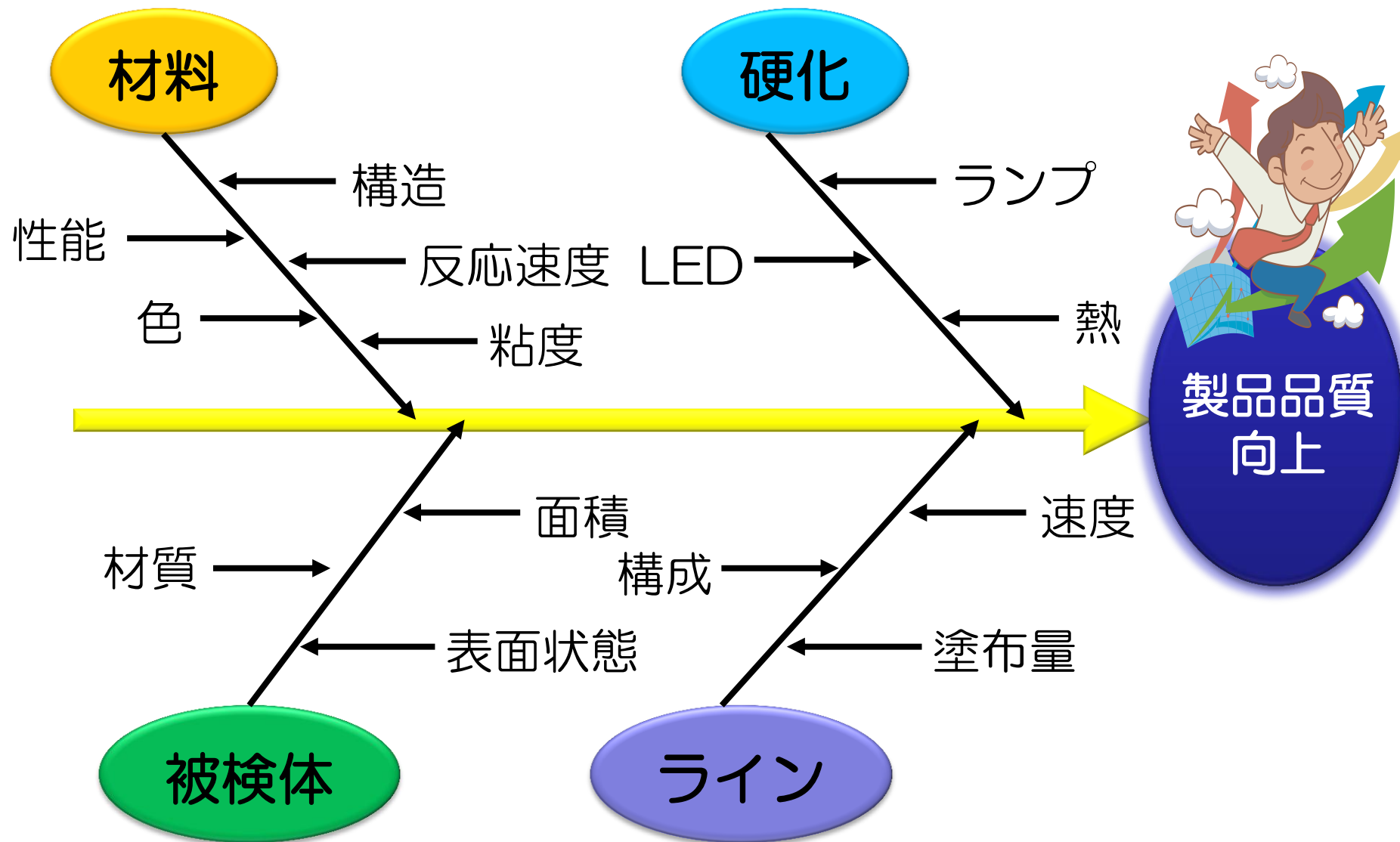
光重合開始剤  
モノマー  
オリゴマー  
バインダーポリマー  
充填剤

## ● フォーミュレーション

- 流動系  
均一混合  
水性エマルション
- 個体系







- 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

## ◆硬化収縮率測定方法

- 密度測定法（JIS K7112）

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

- 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

## ◆問題点

- 測定に専門的な分析技術を要する
- 一定温度での変化しか見られない
- 測定前後の1ポイントしか測定できない
- 水置換法で溶液に溶解出す可能性あり

## ◆硬化収縮応力測定方法

薄板に接着剤を塗布し、硬化収縮による板の反りを換算し測定する方法等、間接的な測定手法があるが未だ確立された直接的な測定方法がない

## ◆問題点

- 測定結果の換算に煩雑な計算が必要
- 間接的な測定手法では外部要因による誤差が生じてしまう



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**

当社製品

## 【樹脂硬化収縮率・収縮応力測定装置】

特許出願中



【装置外観】

- ◆ 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～180℃）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

- ◆ **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<sub>g</sub>)**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



データ処理ソフト付  
ノートパソコン



USB接続

冷却水循環装置



ホース配管

UVLED照射機  
コントローラ※

UV硬化センサー  
コントローラ※



測定部本体

タッチパネル制御装置

非常停止



データ処理ソフト付  
ノートパソコン



USB接続

冷却水循環装置



ホース配管



測定部本体



タッチパネル制御装置

## 【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

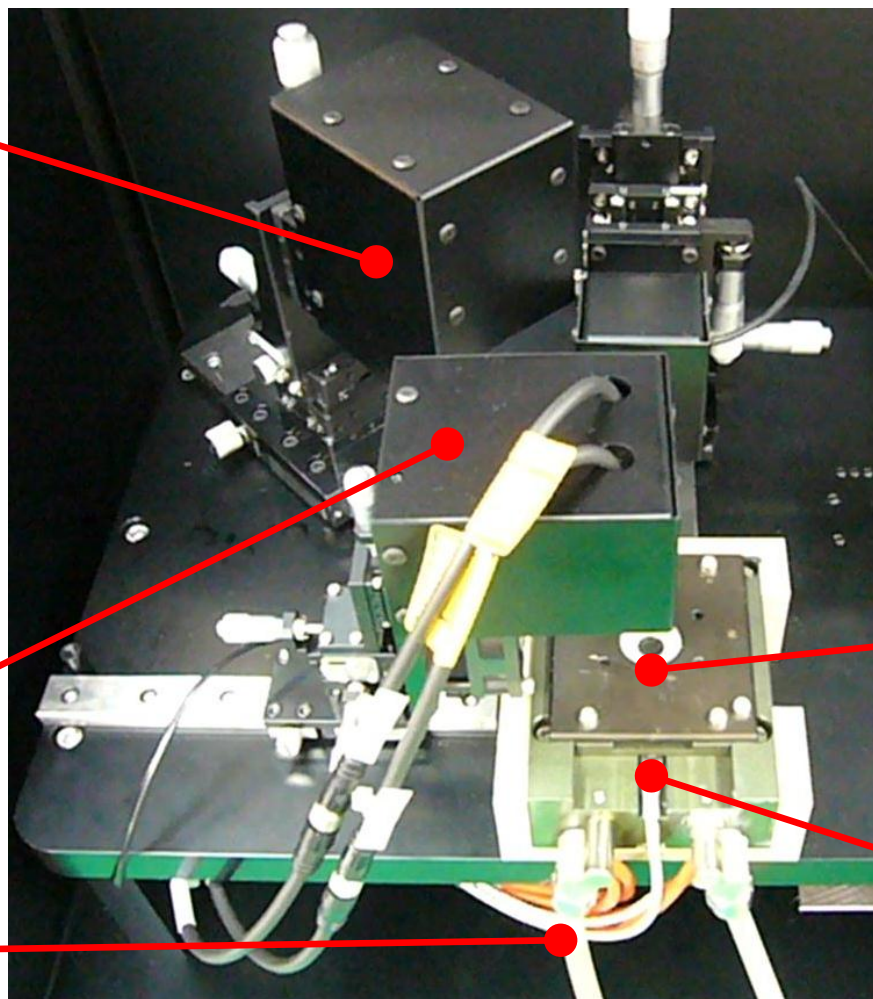
◆樹脂収縮率測定用  
センサー

◆ベースライン補正用  
センサー

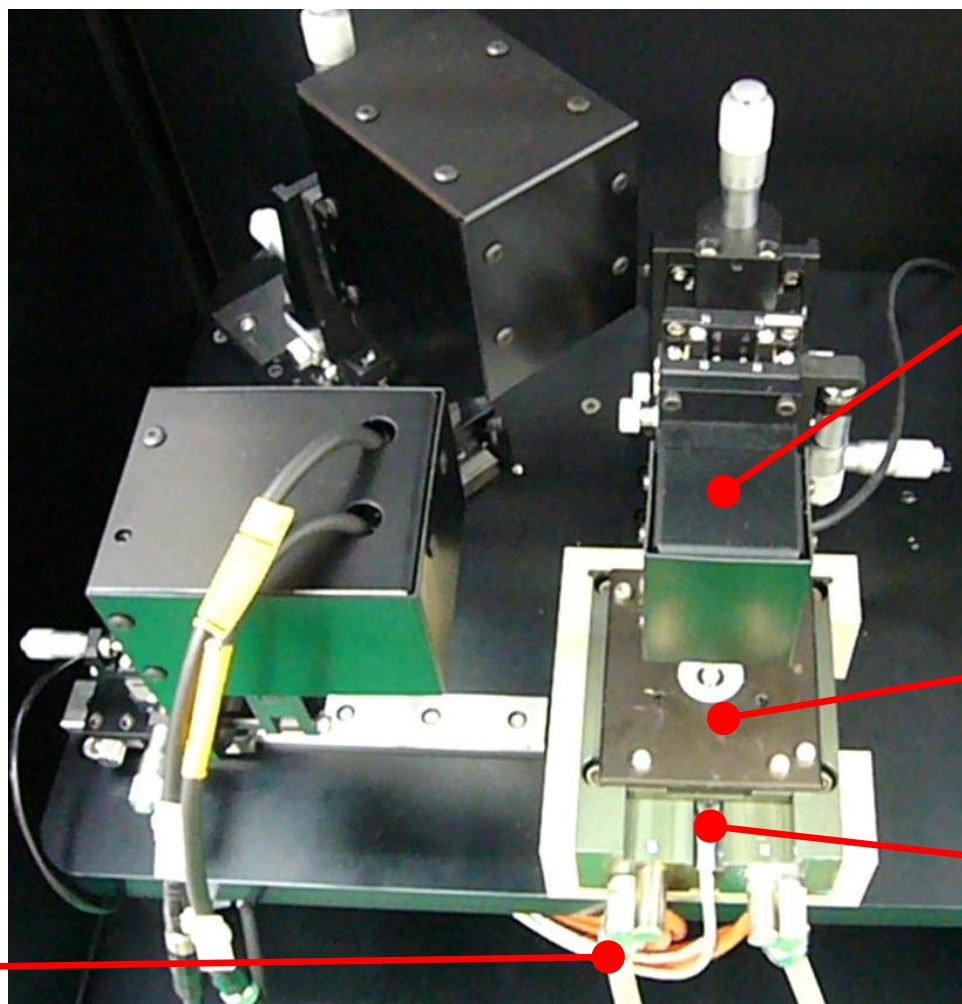
冷却ライン

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

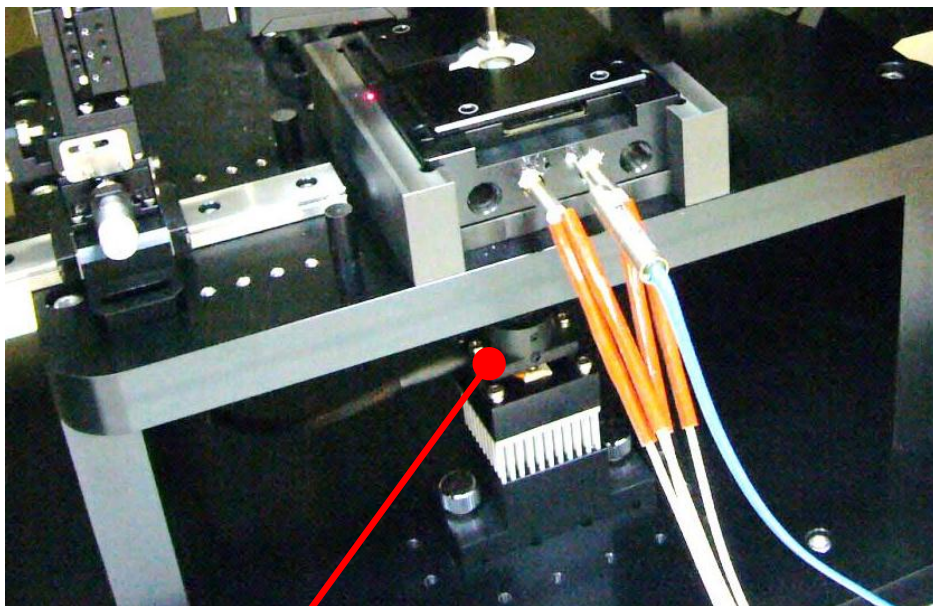
サンプルセット部

サンプル加熱ユニット

冷却ライン



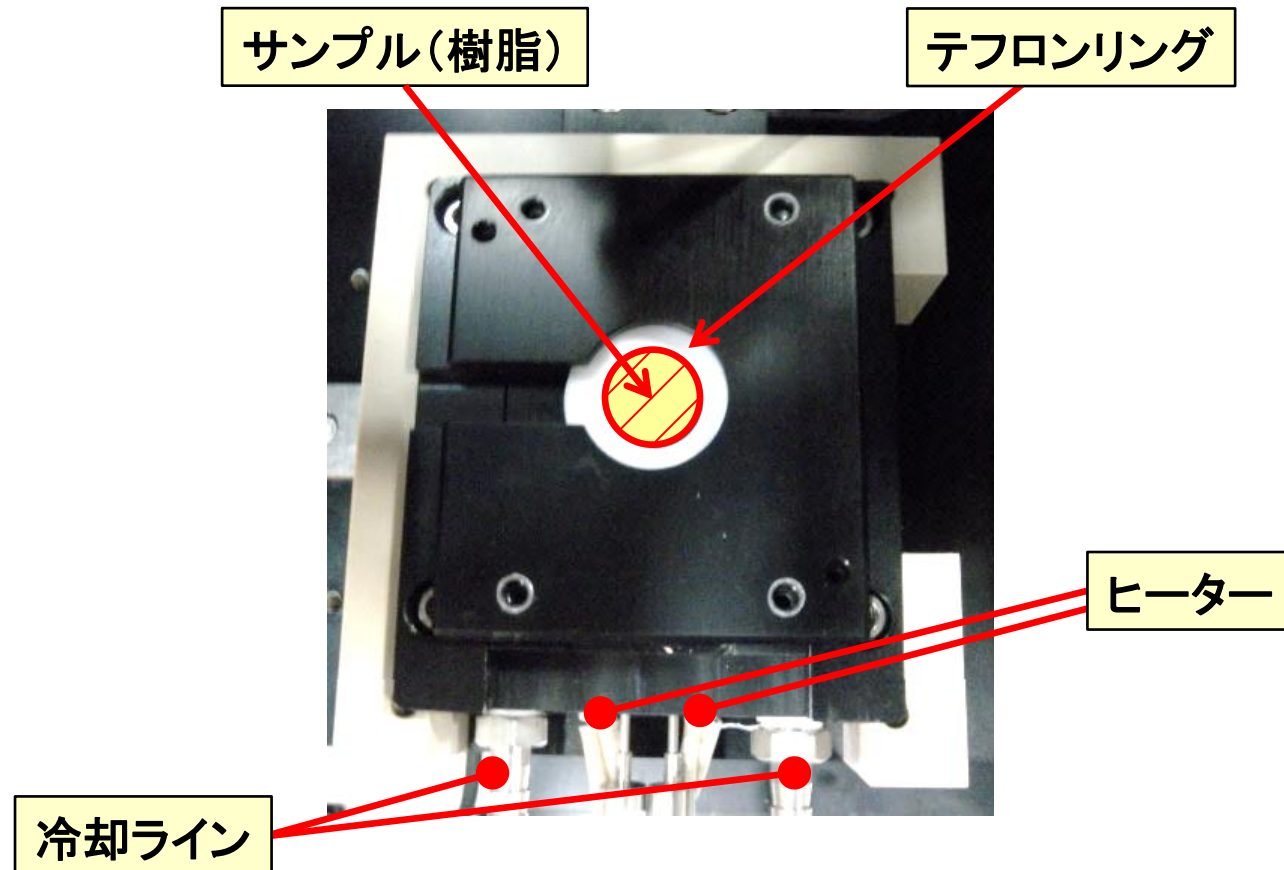
## 【測定部本体内 照射ユニット】



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

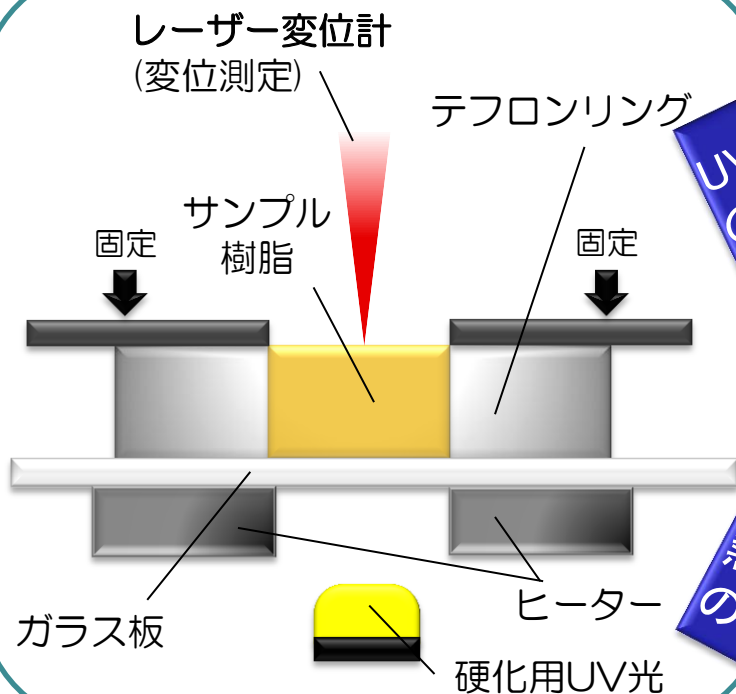
## 【測定部本体内 サンプルセット部】



▶ 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



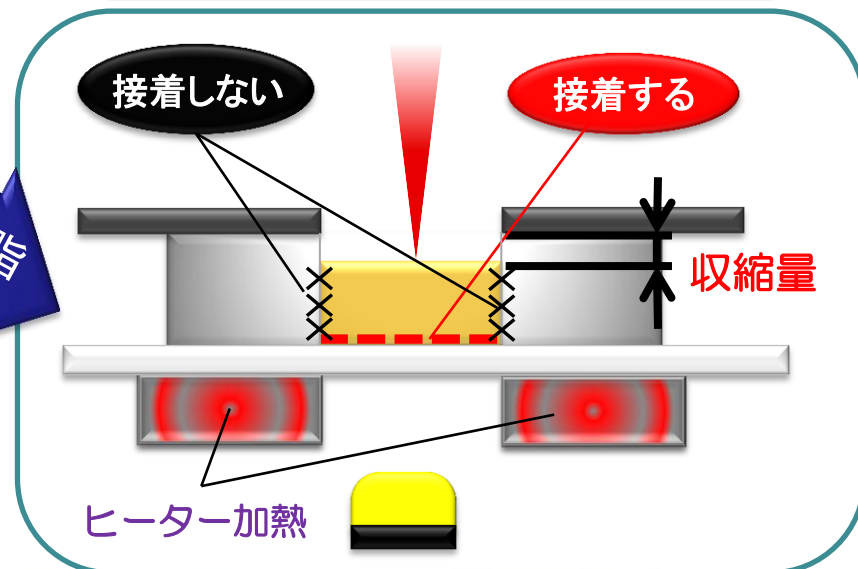
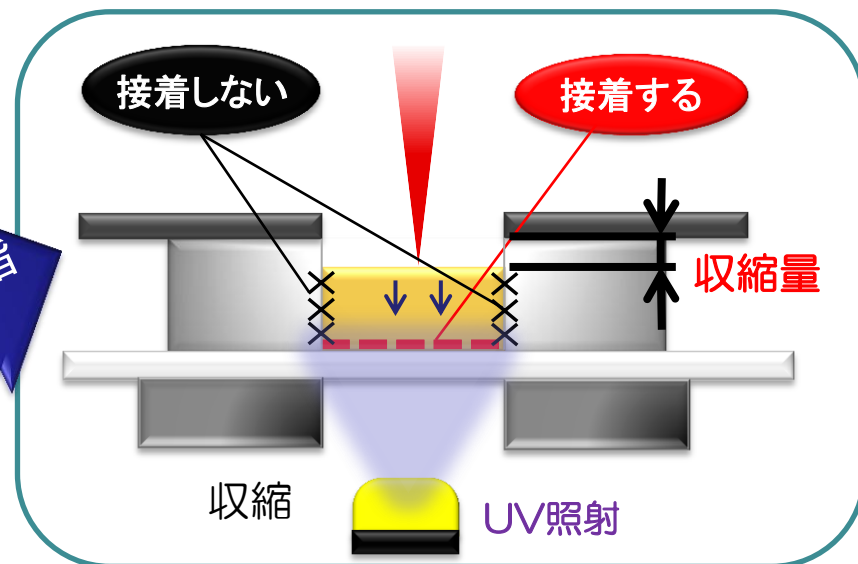
## サンプルセット状態



UV硬化樹脂  
の場合

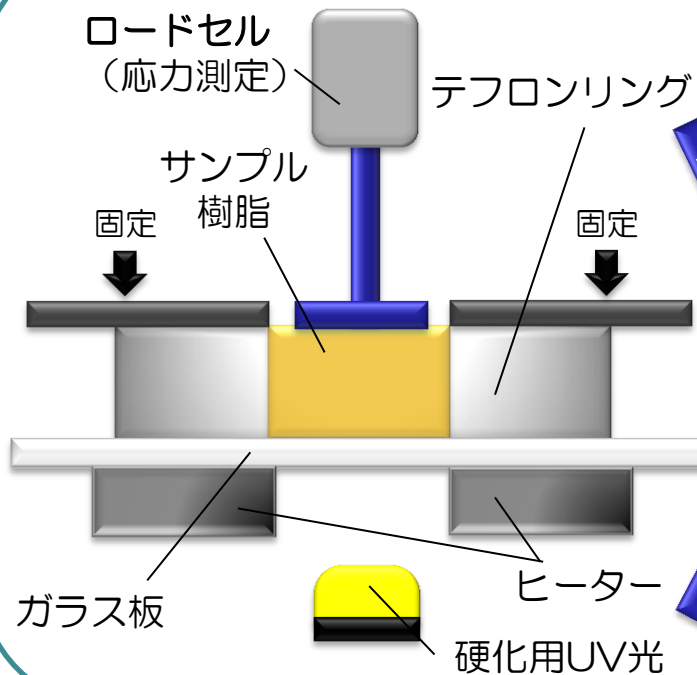
熱硬化樹脂  
の場合

樹脂表面の変位量測定により  
樹脂の収縮率がわかる



UV照射とヒーター加熱を同時に行うことも可能

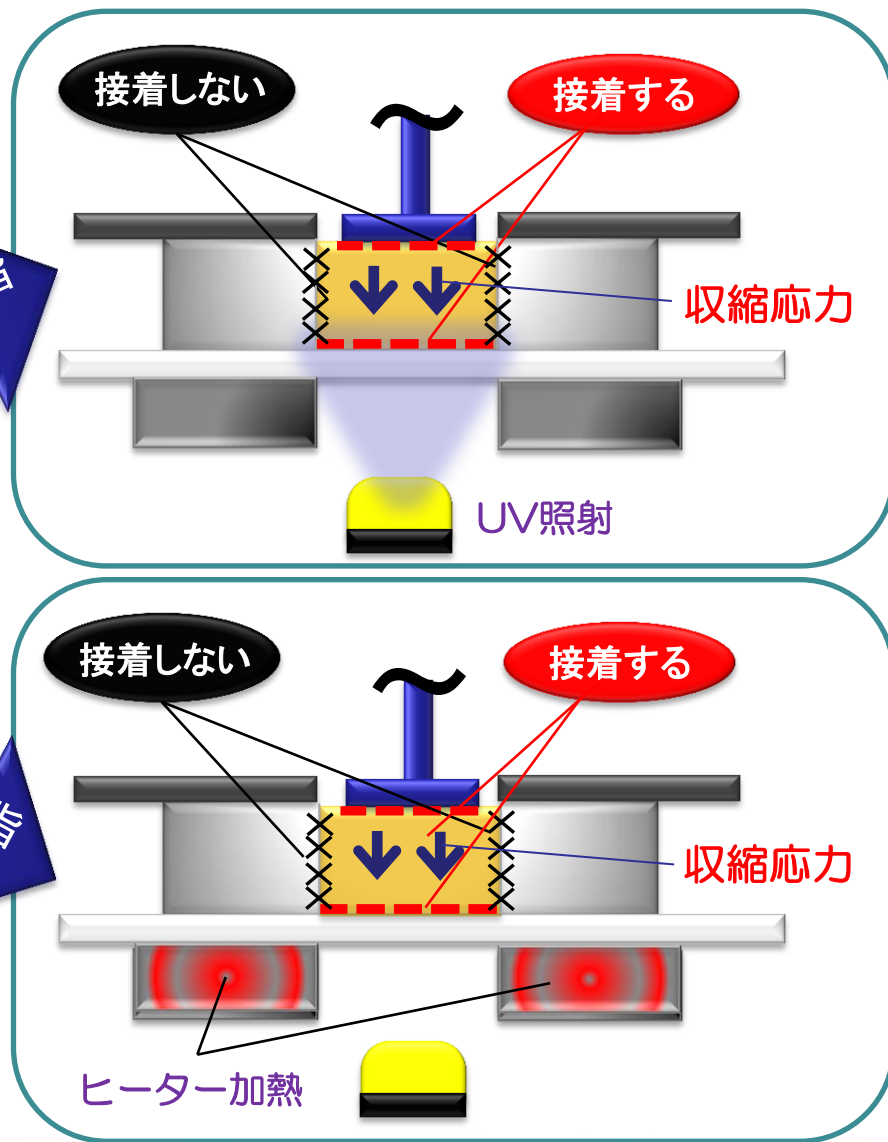
## サンプルセット状態



UV硬化樹脂  
の場合

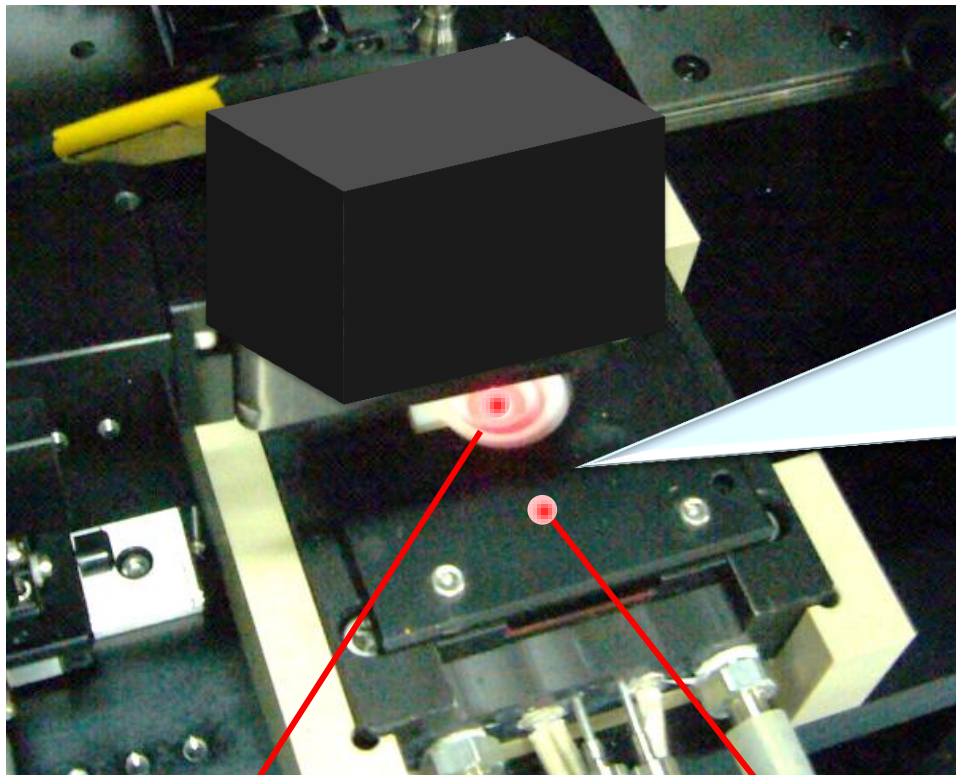
熱硬化樹脂  
の場合

樹脂硬化時の応力測定により  
樹脂の収縮応力がわかる



UV照射とヒーター加熱を同時に行うことも可能

## 硬化収縮率測定

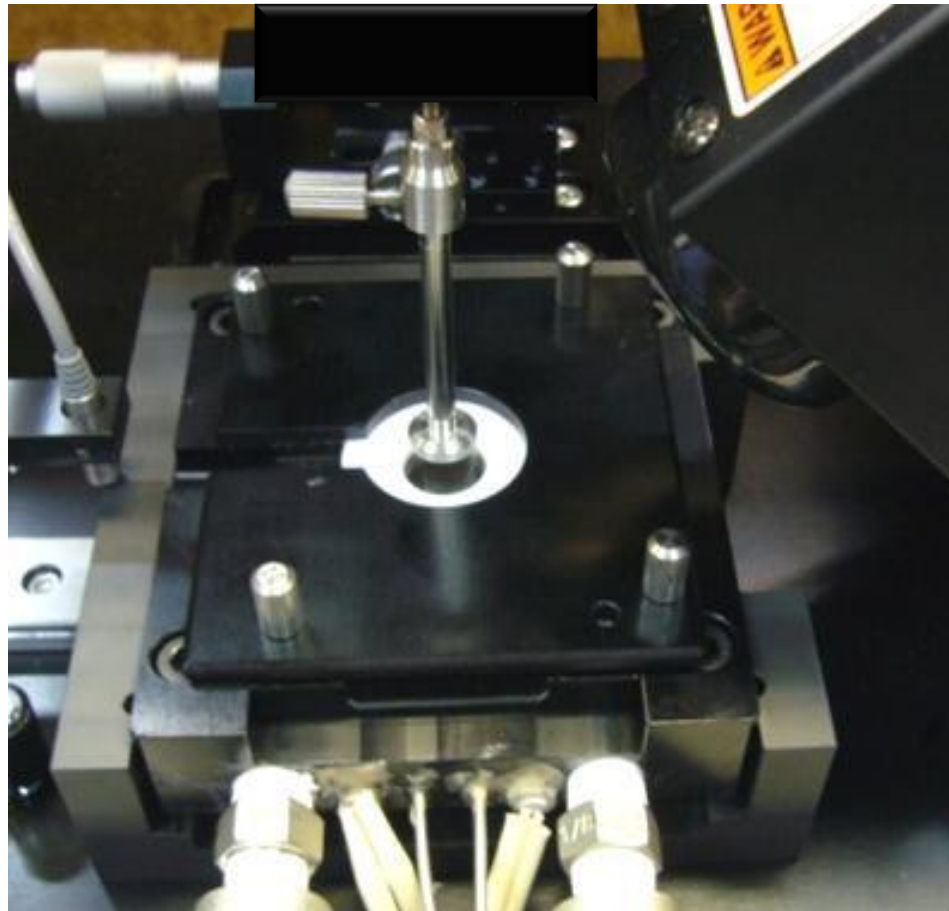


ベースラインの膨張収縮も同時に測定し、その差分から膨張収縮率を測定するので、素材の膨張率を問わず正確な測定が可能

◆樹脂収縮率測定用  
レーザー光

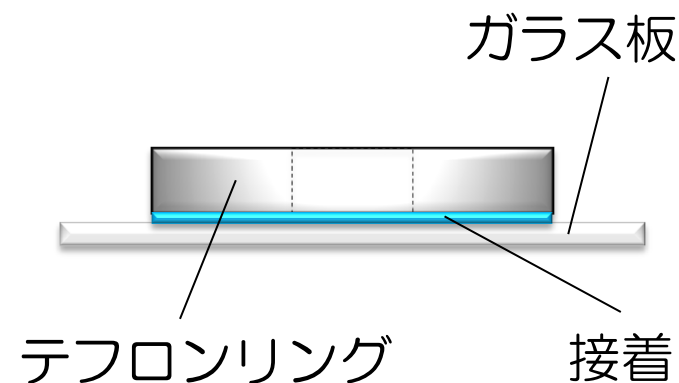
◆ベースライン補正用  
レーザー光

硬化収縮応力測定





- ① ガラス板を被着体として、  
厚み1mmのテフロンリングを  
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

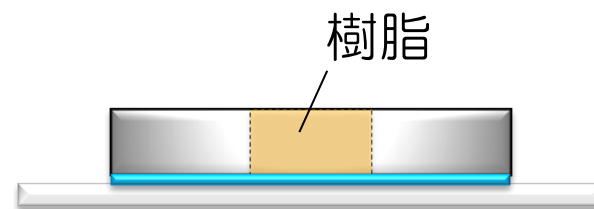
(測定可能粘度：1cps～数万cps)

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

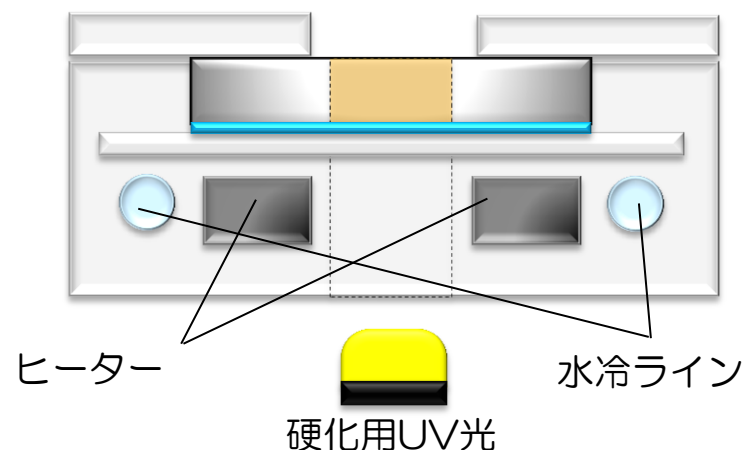


## ② その中に樹脂を注入する

- ◆ 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



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）

Sentech

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**

SEG移行 ゼロ 測定開始 測定停止

ヒーター OFF 温調/UV 設定画面 SEG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**

SEG設定画面 測定画面

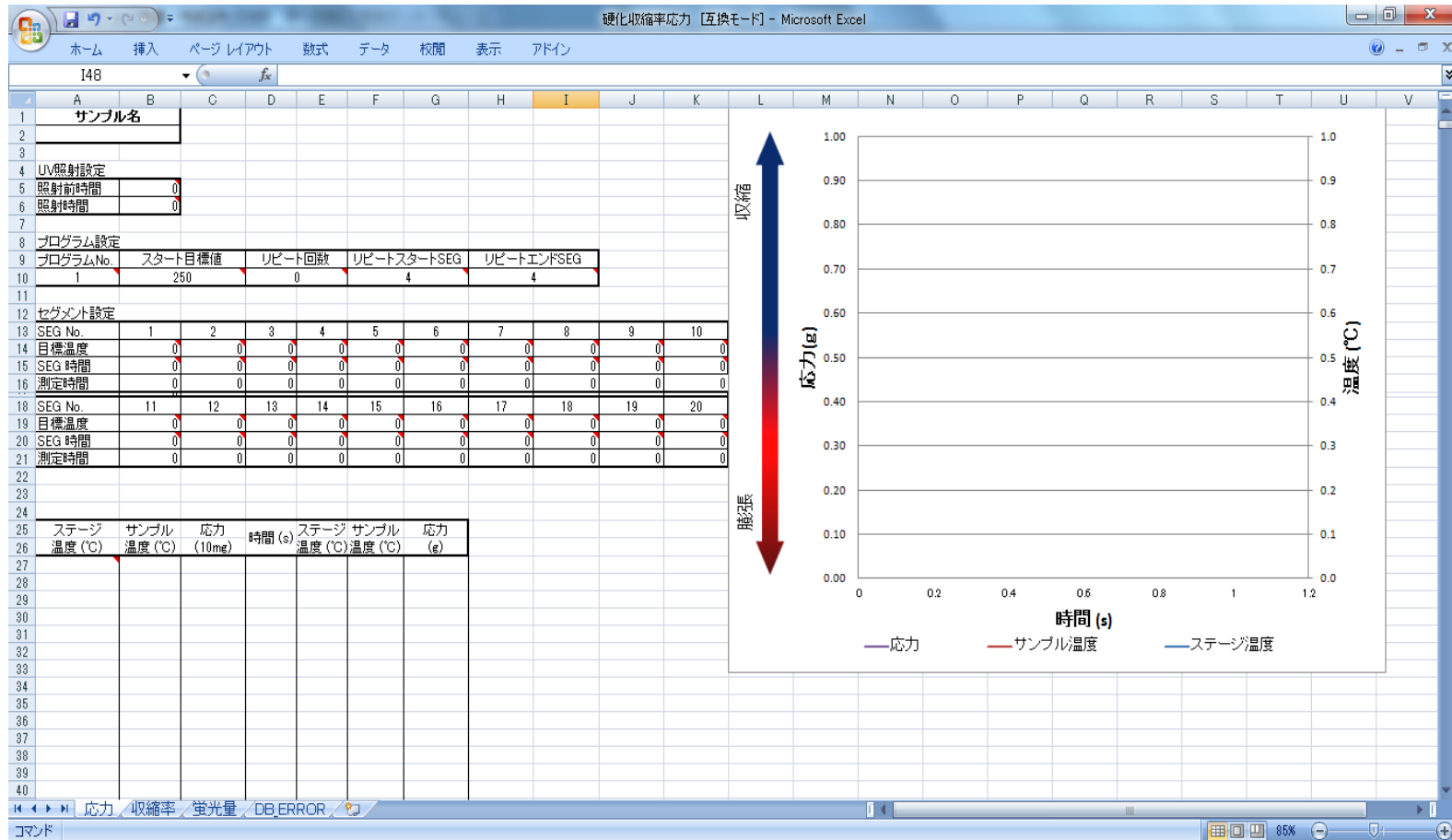
- タッチパネルで簡単操作・・・さまざまな硬化条件の設定ができる

※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。



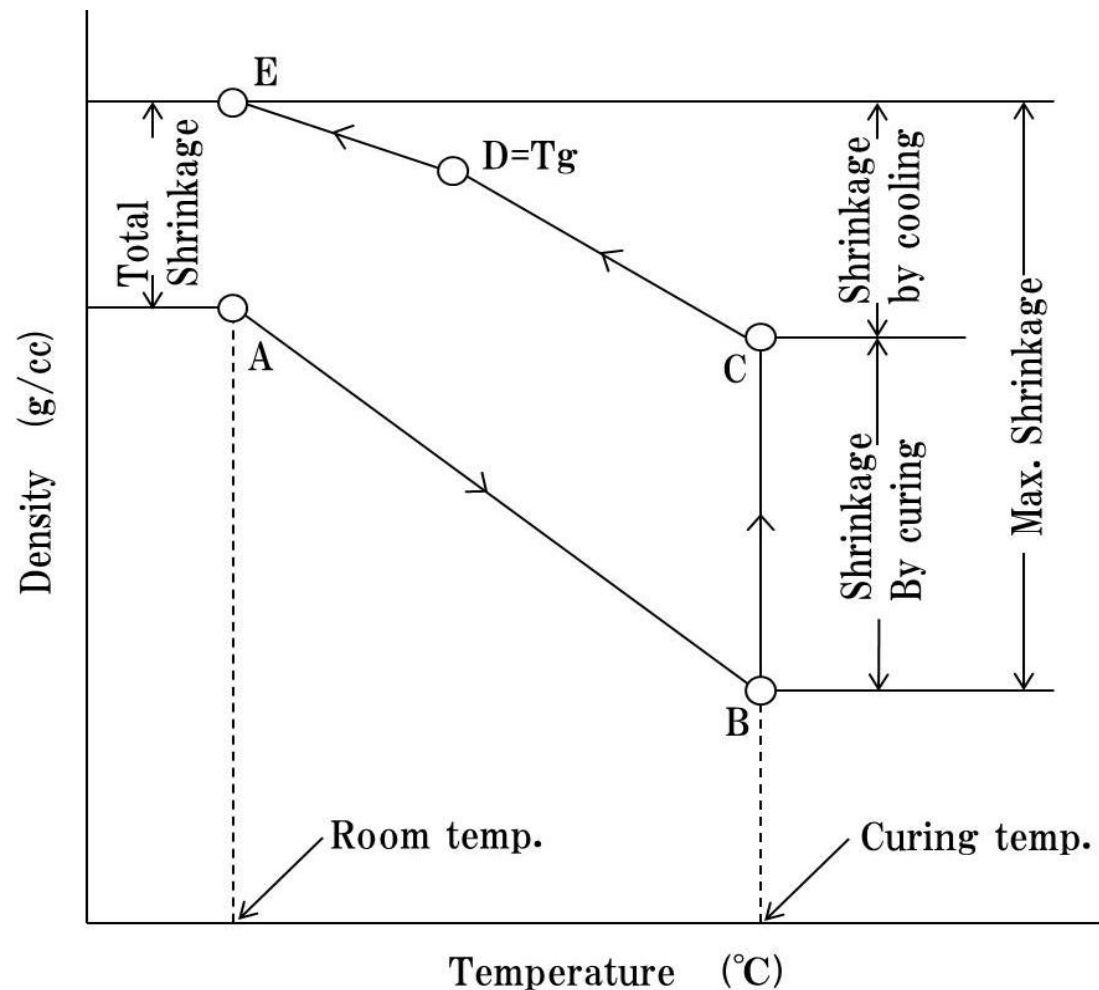
# パソコンデータ取込ソフト画面（例）

Sentech



※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。

|               |                                |                                                                                                 |
|---------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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<br>(その他オプションにて500mN, 1N, 2N, 10N, 20N)<br>2) 非直進性 ±0.5%RO以内<br>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 2μ m<br>2) 赤色半導体レーザー655nm(可視光)<br>3) レーザ class 1(FDA CDRH Part1040.10)<br>4) 出力220μ W |
|               | 樹脂温度測定用放射温度計                   | 1) 検出温度 0～500℃<br>2) 検出素子 サーモパイル<br>3) 検知波長8～14μ m<br>4) 再現性 ±0.5℃                              |
| 設定温度範囲<br>(※) | 5～200℃<br>(※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                         |                                                                                                 |

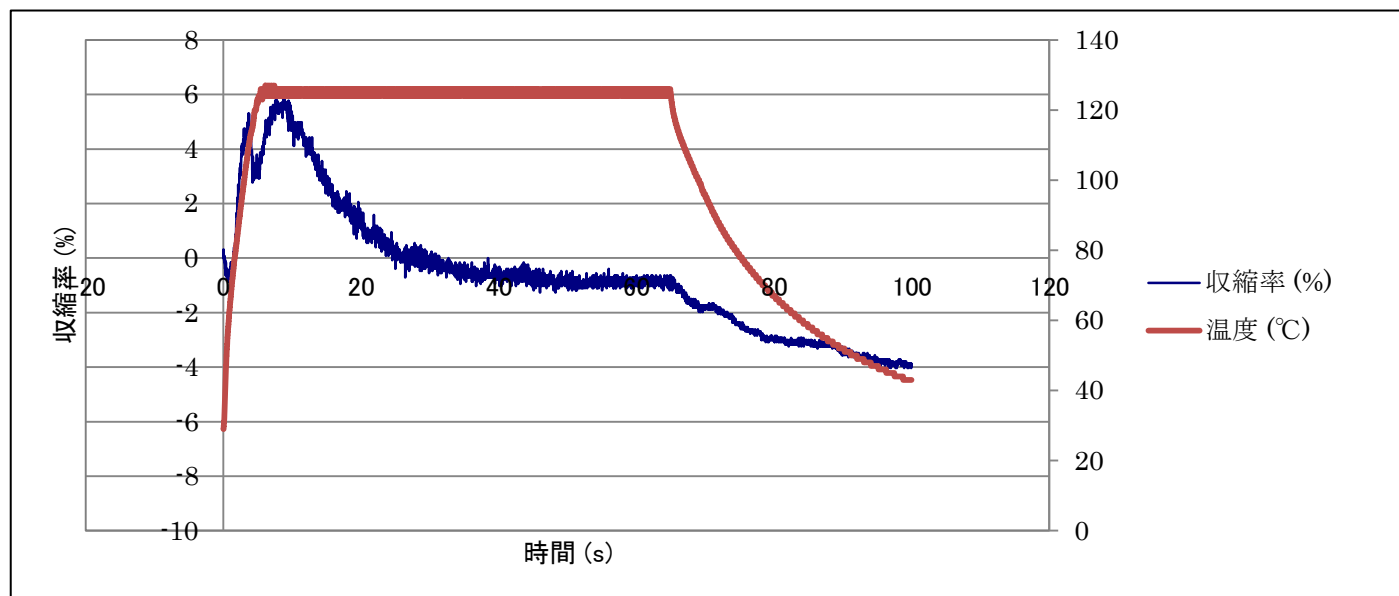


Density Change in curing cycle of epoxide resins.

## 《典型的熱硬化エポキシ樹脂測定》

エピコート828 + 硬化剤 + バインダ

収縮率



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
- 最終的にはバインダ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
- バインダが入っていない場合は5～8%程度収縮する

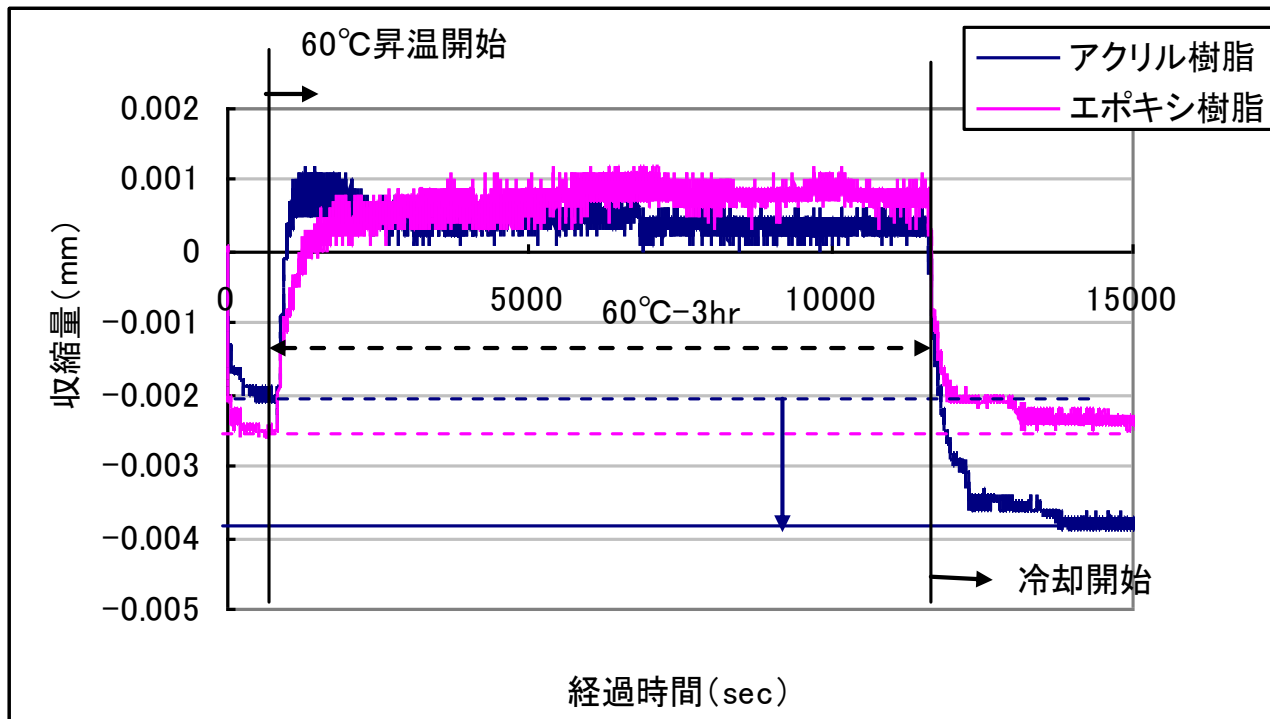
➡ バインダの添加量と収縮率の関係も実測値で簡単に比較できる



## 収縮量

### 《アクリル樹脂とエポキシ樹脂の比較》

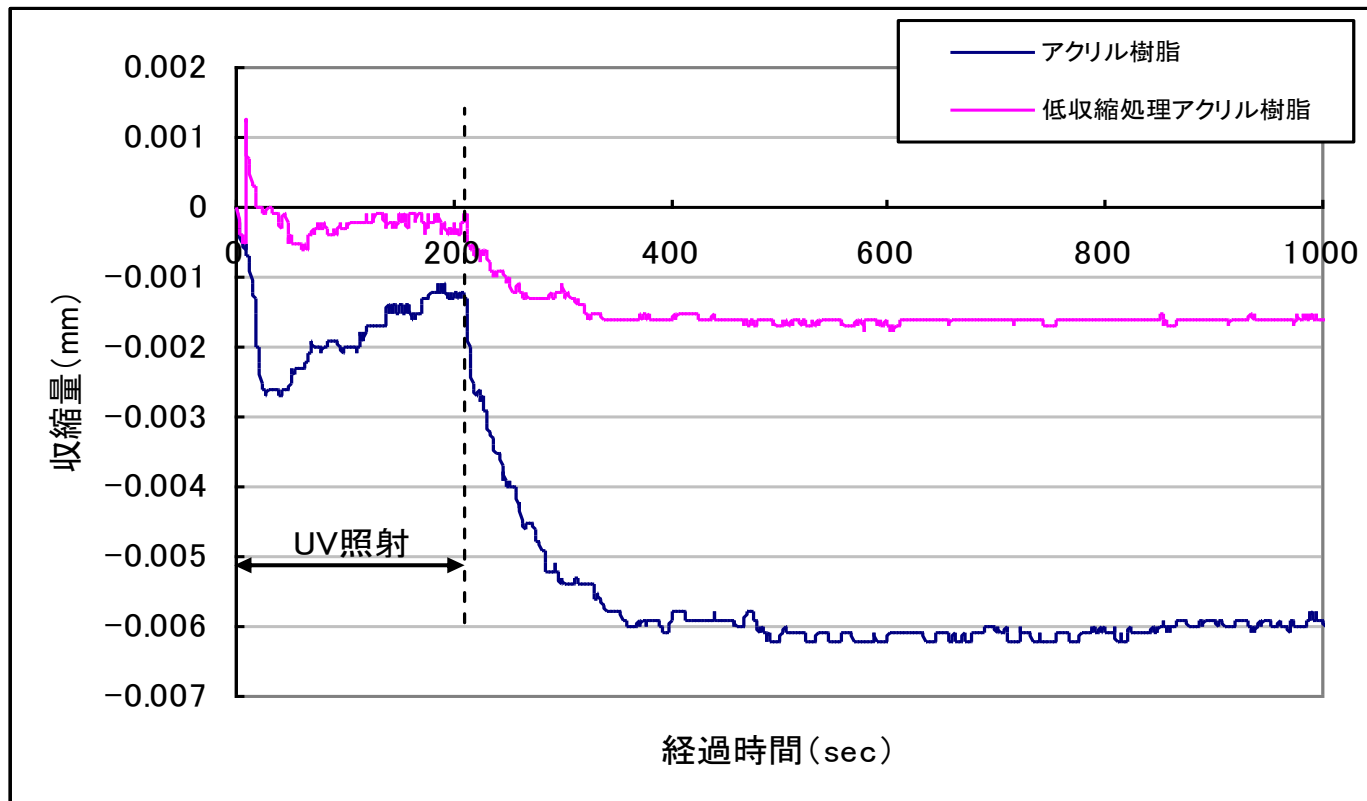
UV照射 ➡ 熱処理 (60°C-3hr) ➡ 空冷 (常温まで)



- 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

## 収縮量

### 《低収縮処理アクリル樹脂とアクリル樹脂の比較》

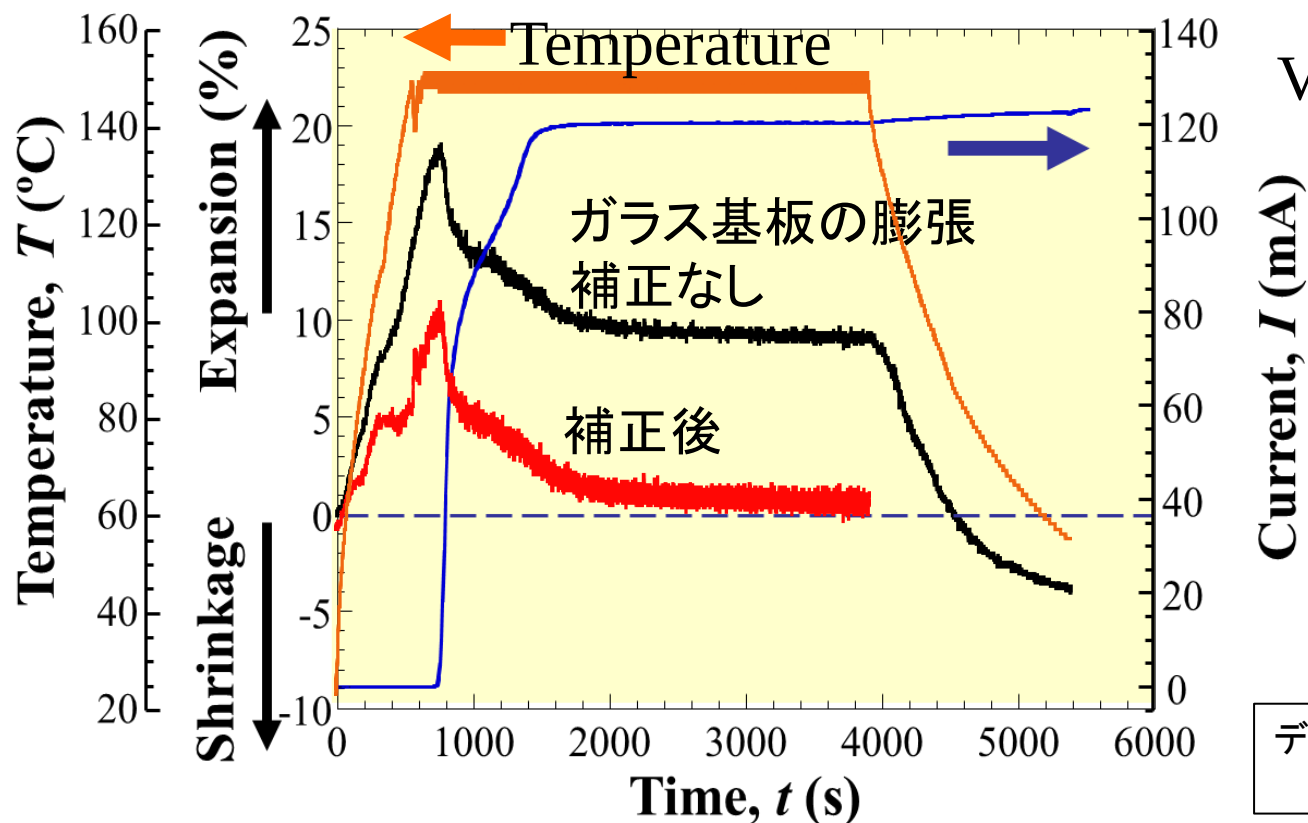


- 組成による収縮量の差がみられ、新たに設計したものがどの程度の性能を付与できたかが、実際の硬化接着比較できるのも特徴と言える

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)



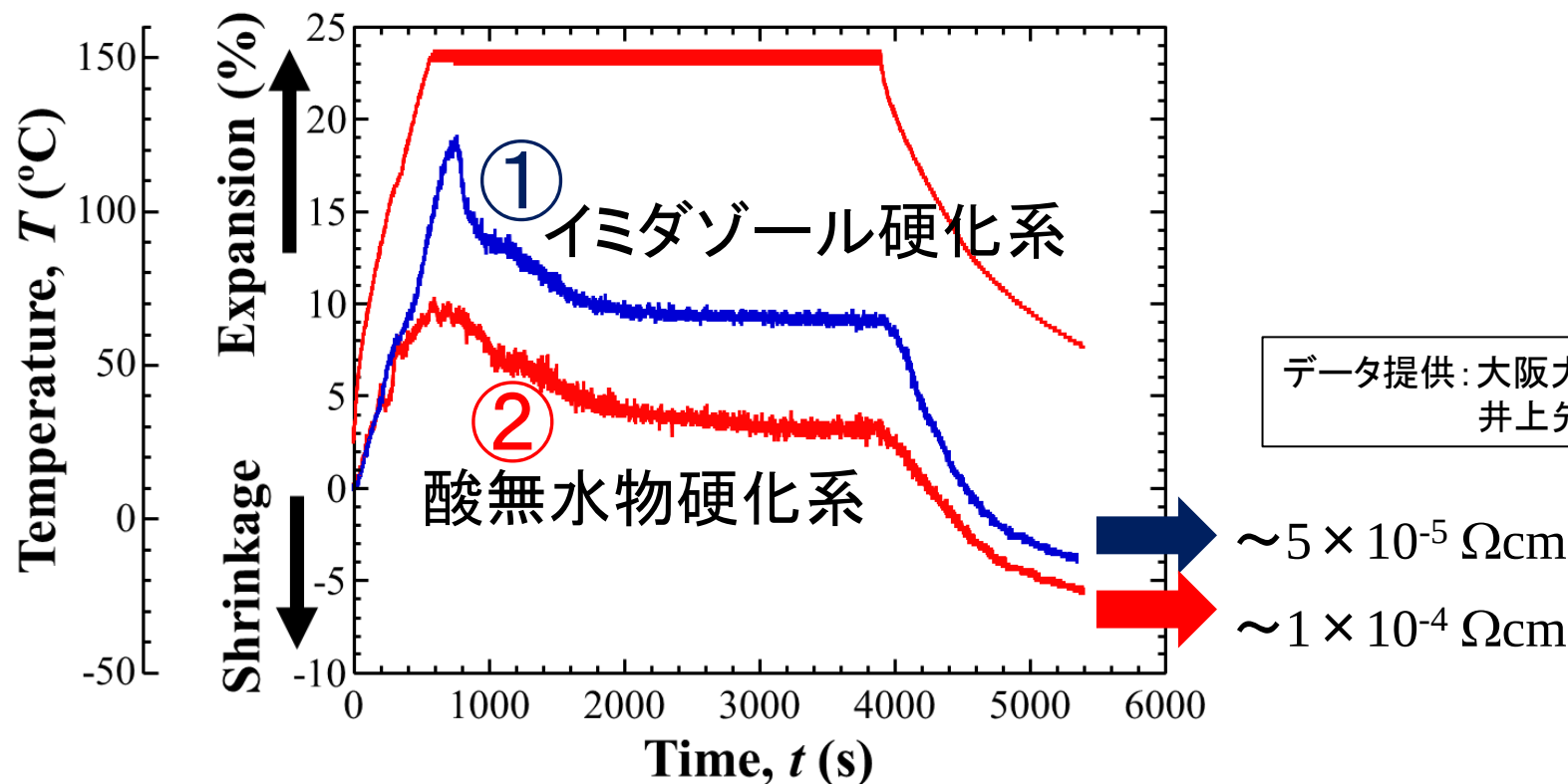
データ提供: 大阪大学  
井上先生

- 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

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

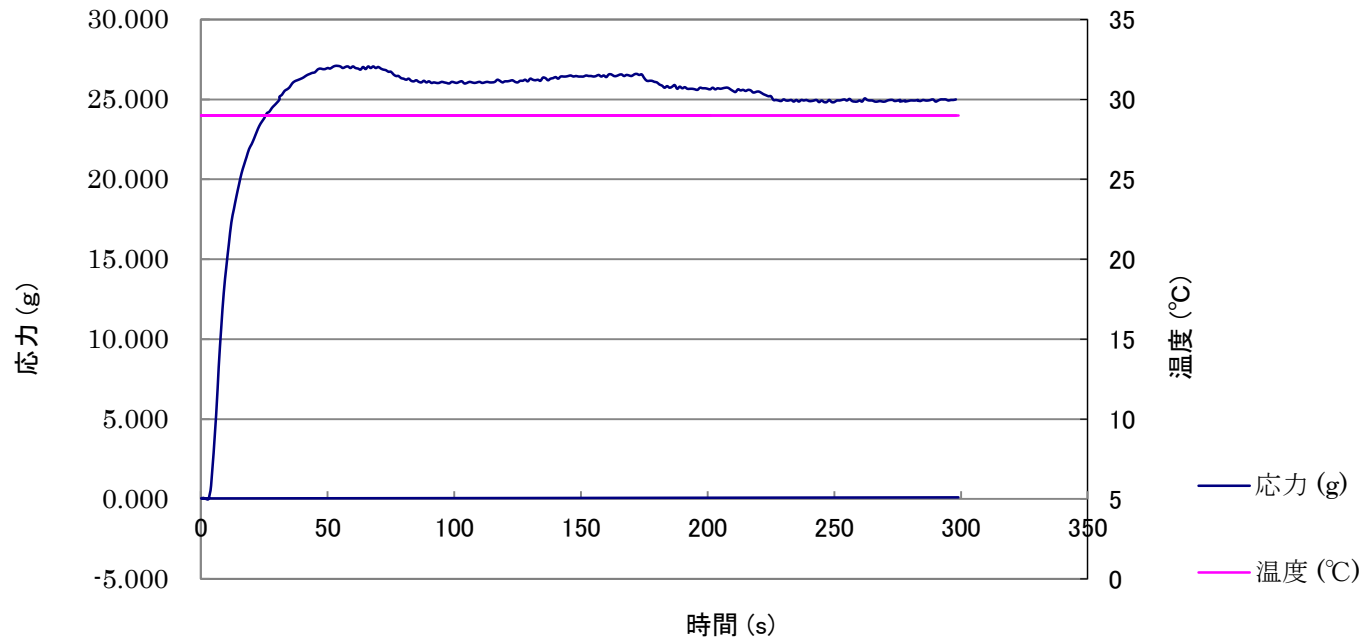


- 酸無水物系の導電性接着剤の電気抵抗率は  $\sim 1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$   
イミダゾール系導電性接着剤の電気抵抗率は  $\sim 5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$   
であり、収縮率が高い酸無水物系のほうが電気抵抗率が低くなっている

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



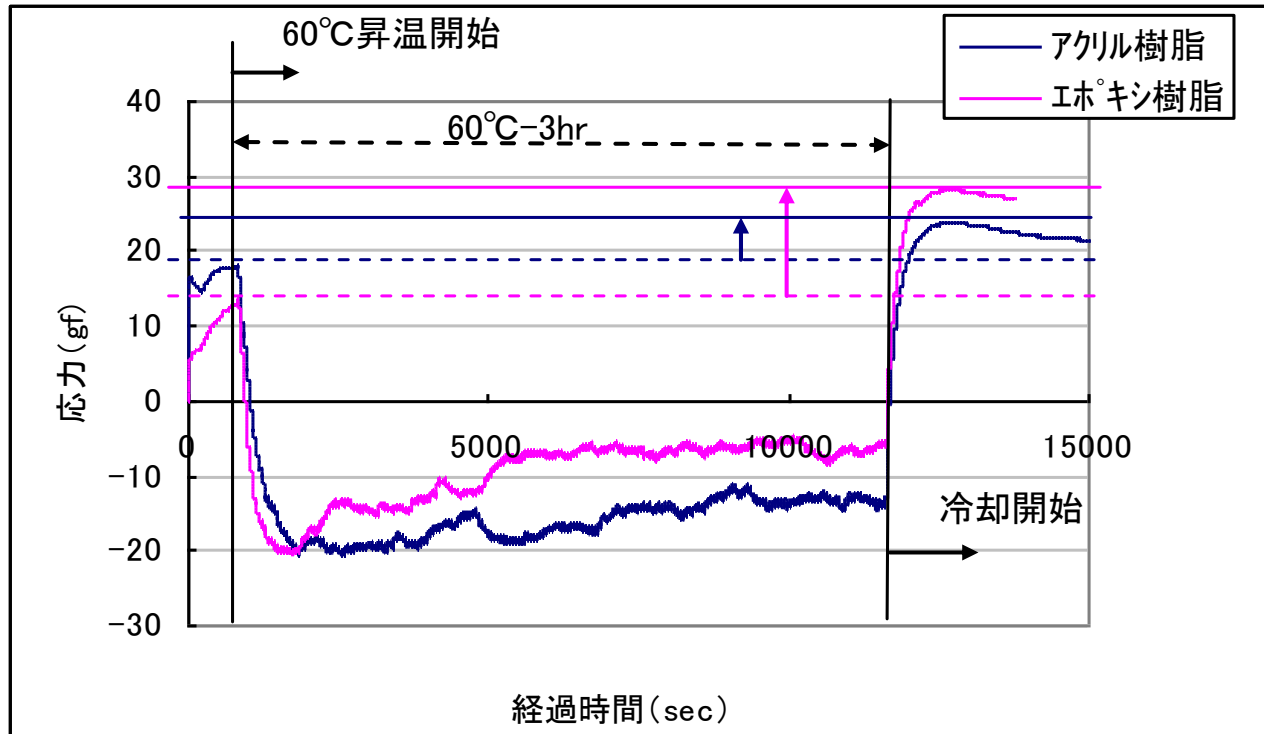
- 照射直後から硬化収縮応力の発現が始まり照射終了後、応力の安定を見てとれる
- 収縮応力は硬化後も応力の増加がしばらく続く場合と、硬化後しばらくして緩和により応力が少し下がる場合など、色々な場合がある



## 収縮 応力

### 《アクリル樹脂とエポキシ樹脂の比較》

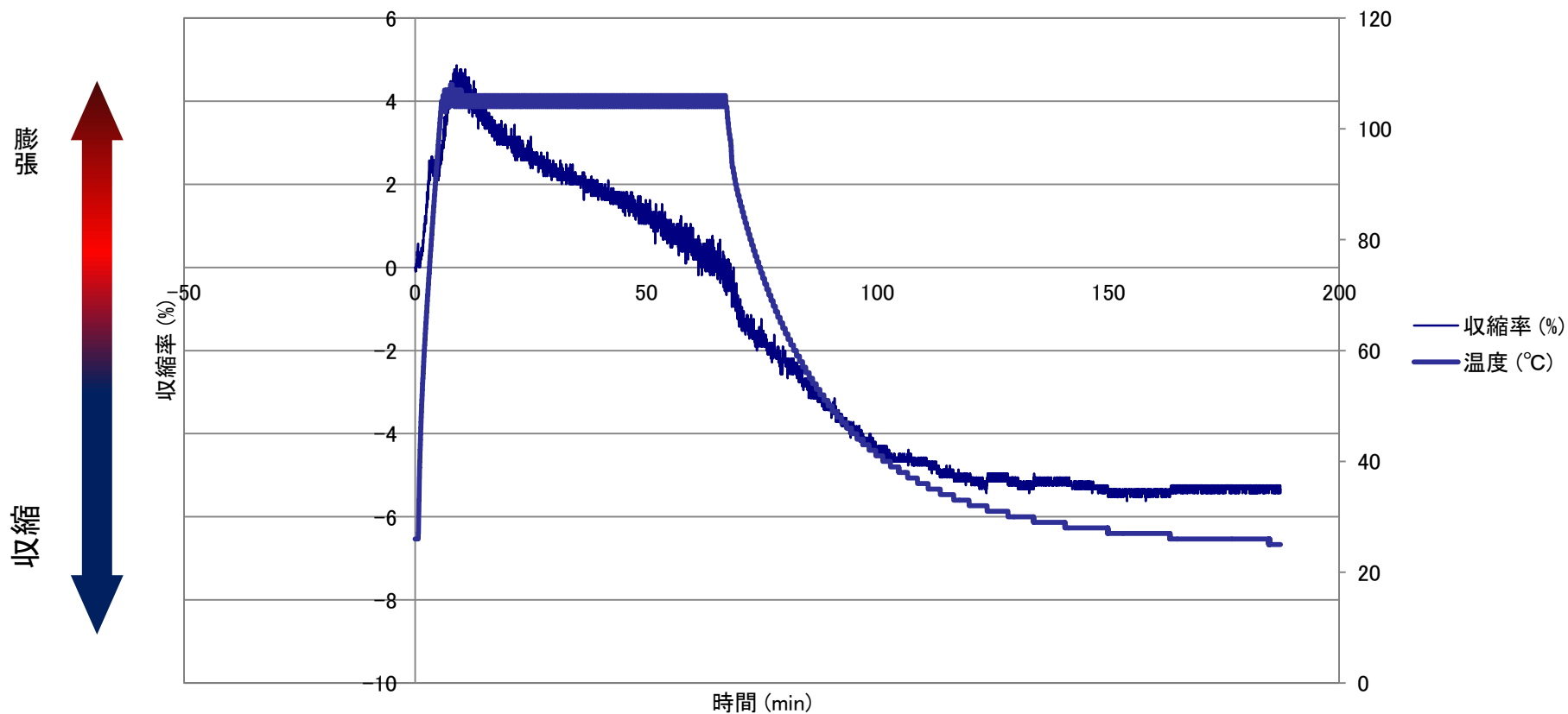
UV照射 ➡ 熱処理 (60°C-3hr) ➡ 空冷 (常温まで)



- 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

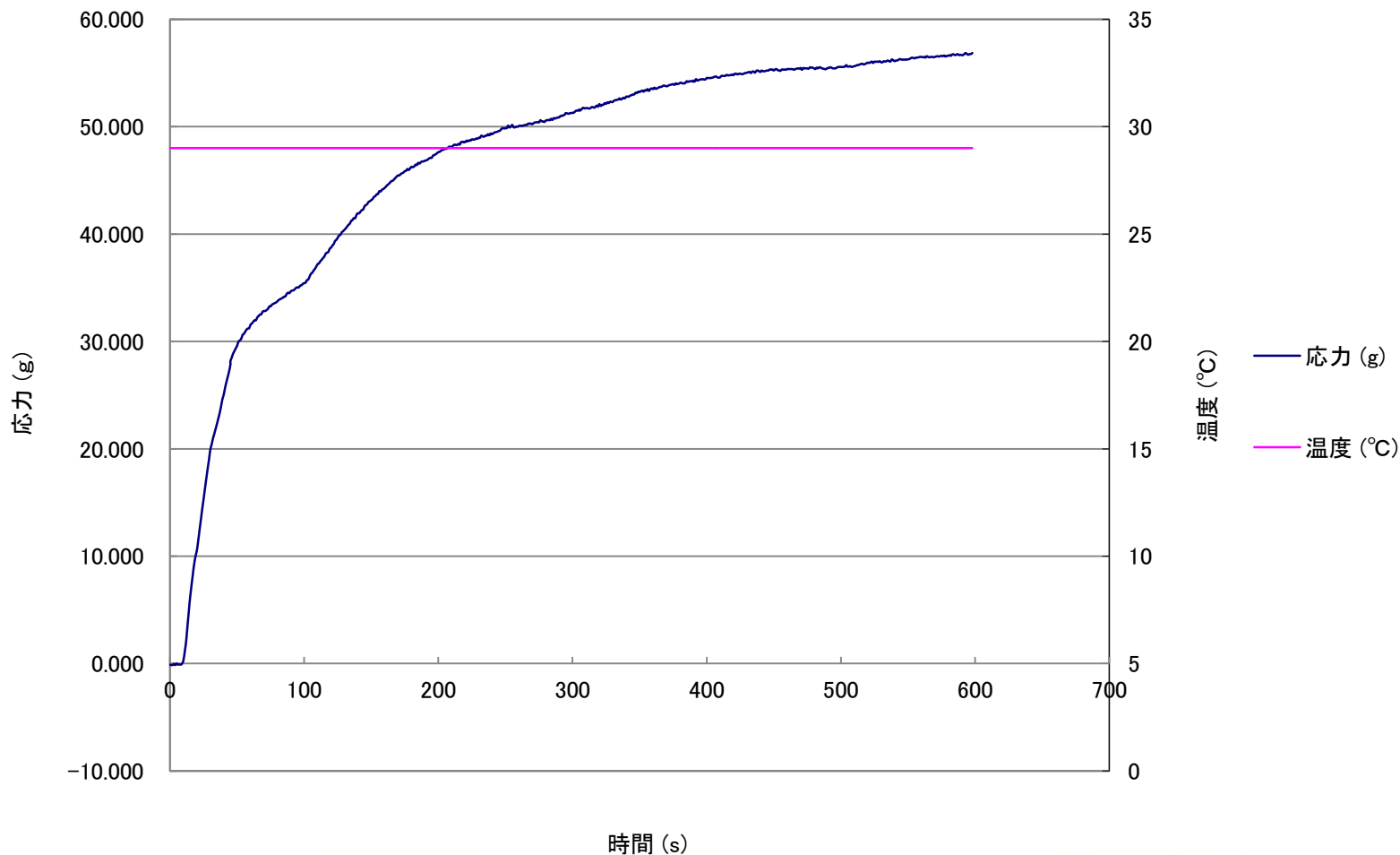
収縮率

## 《熱硬化エポキシ樹脂の硬化収縮率測定》



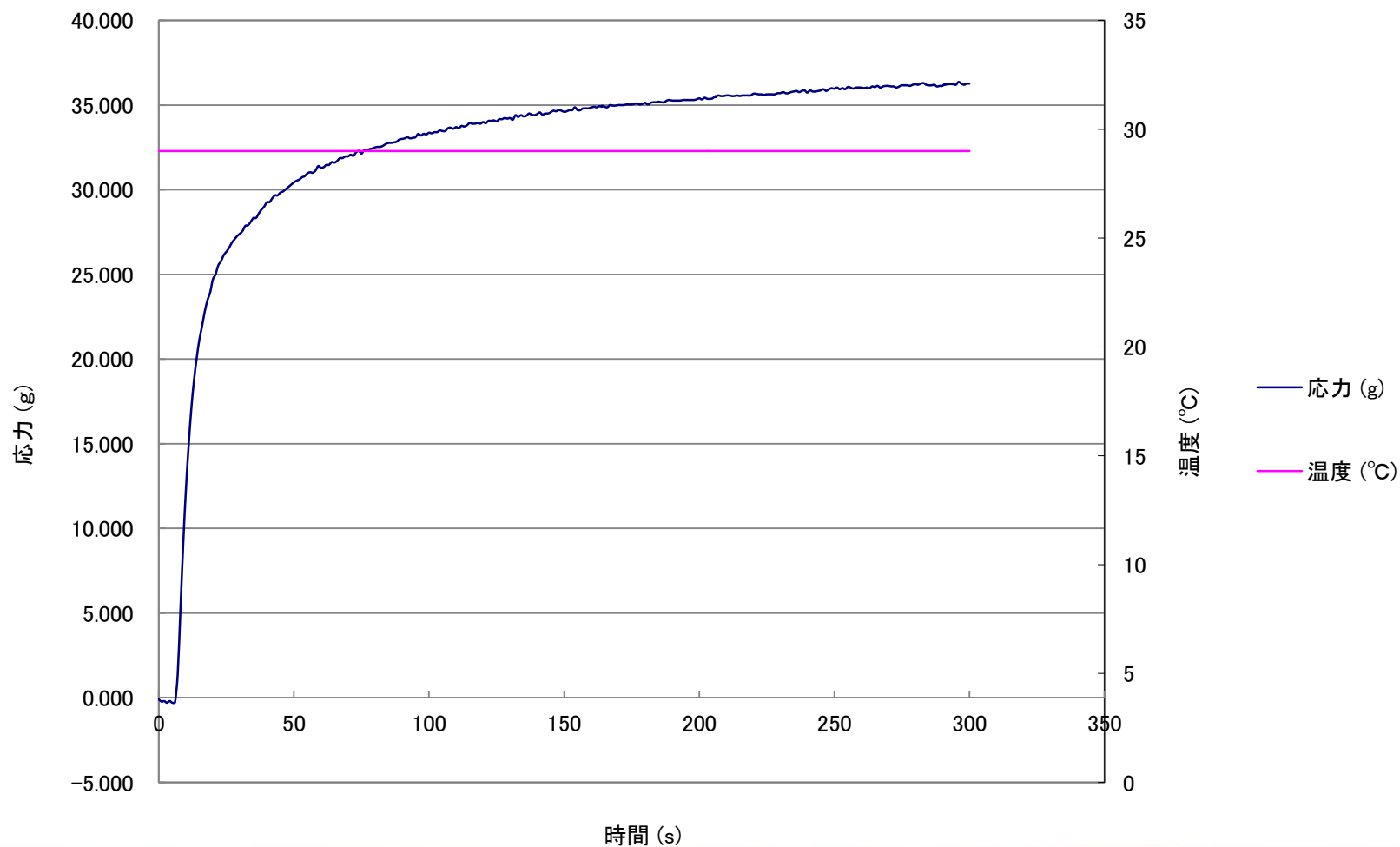
収縮  
応力

## 《アクリル系UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



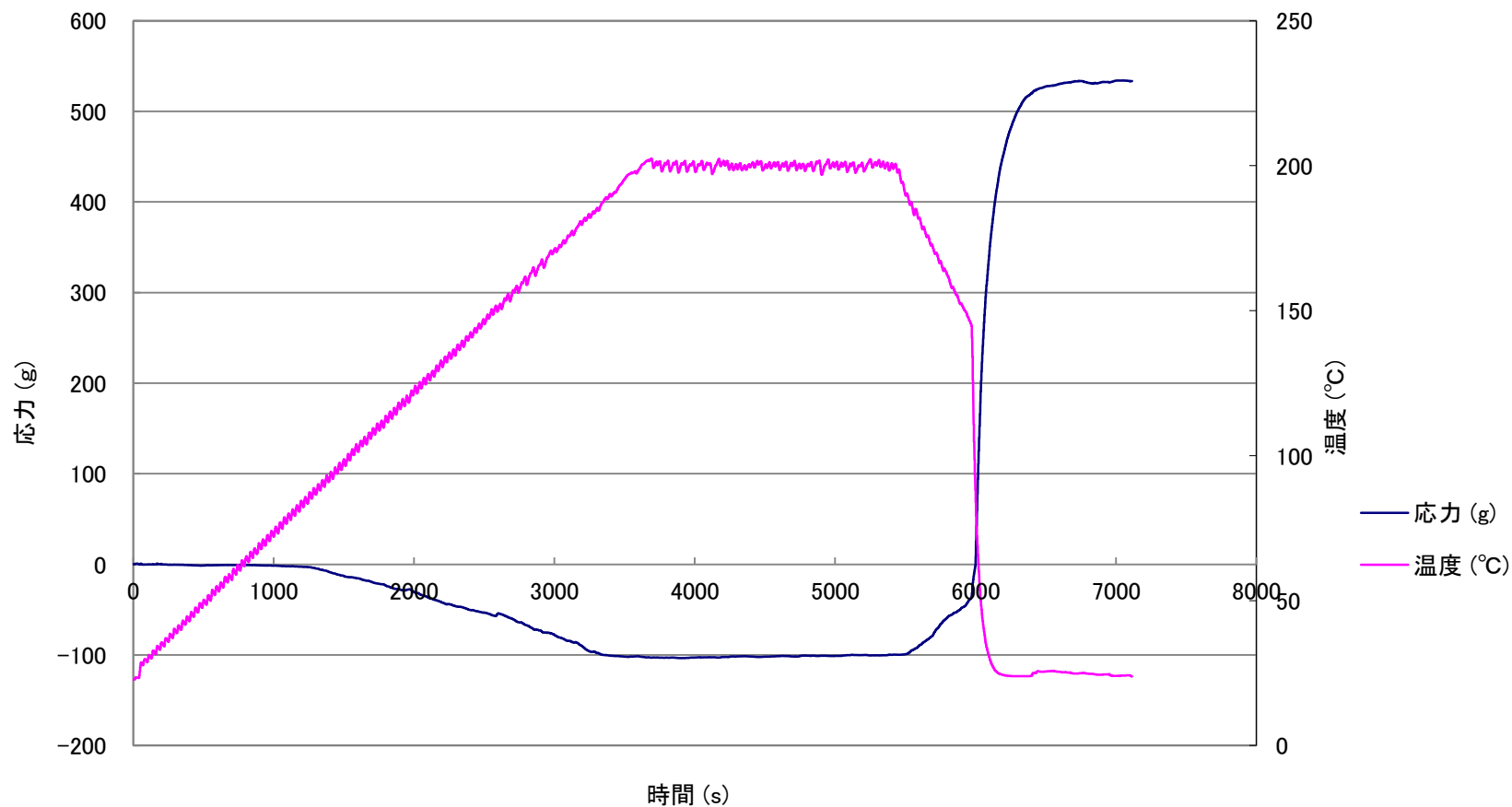
収縮  
応力

## 《UV硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



収縮  
応力

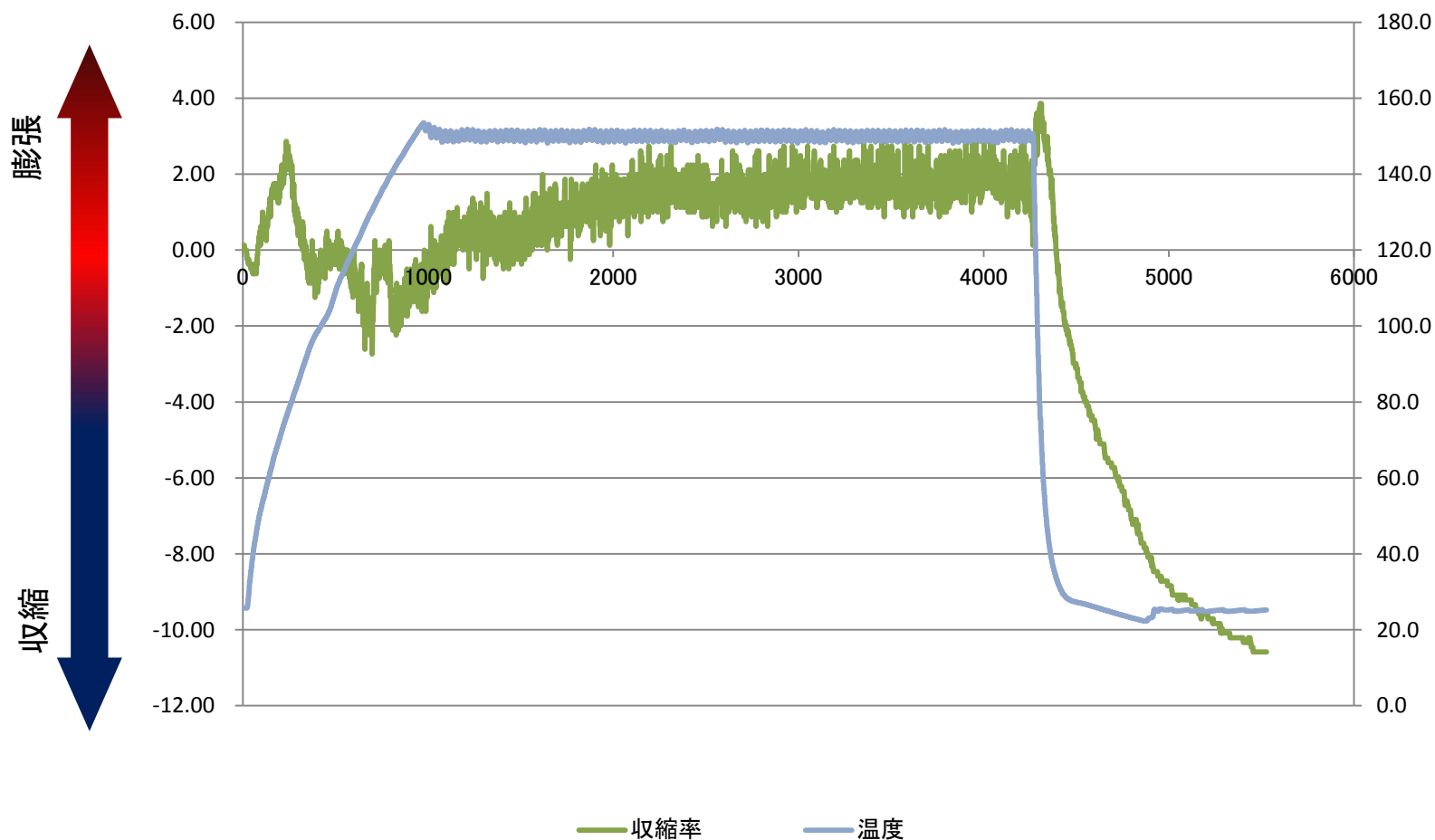
## 《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》





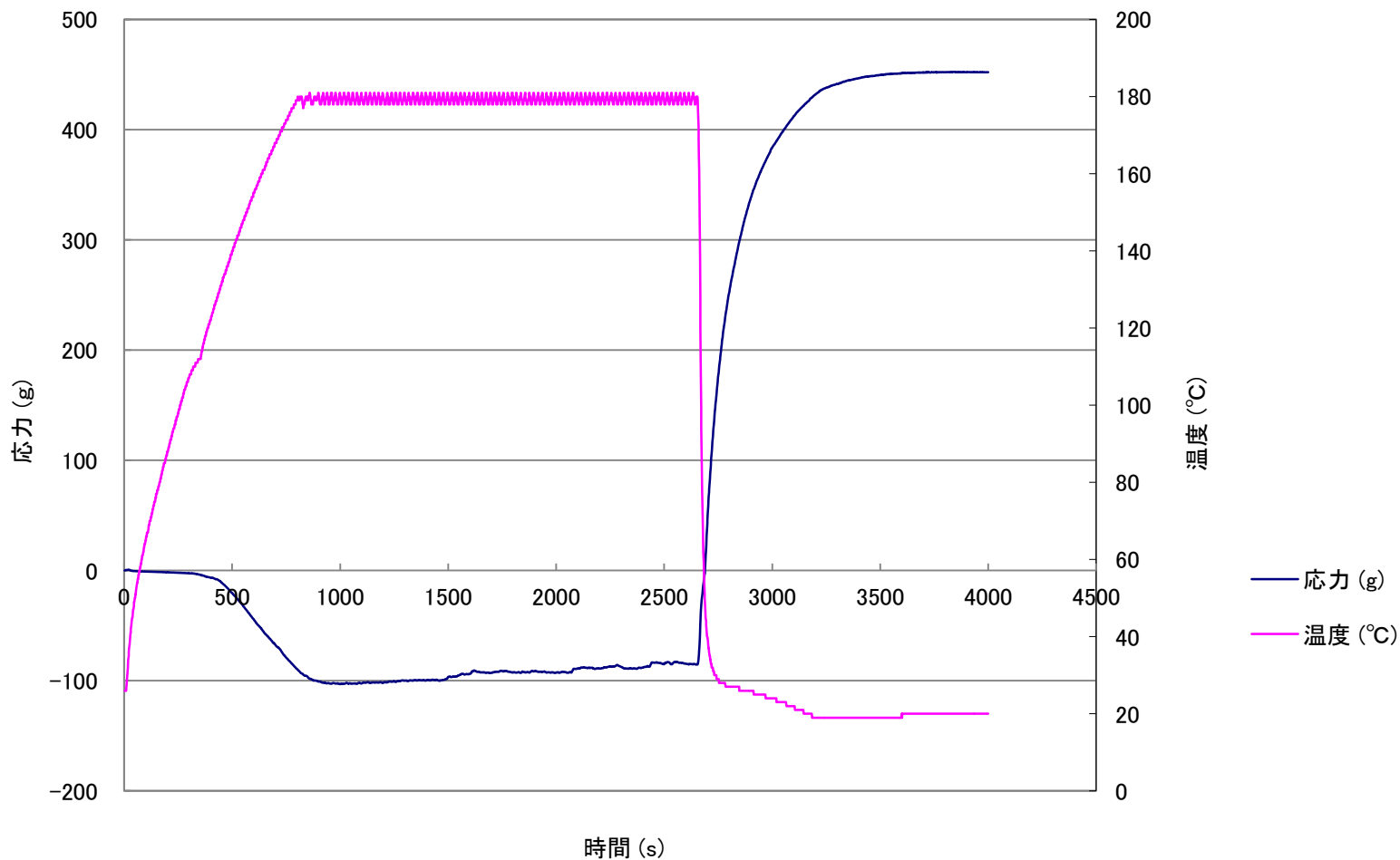
収縮率

## 《熱硬化樹脂の硬化収縮率測定》



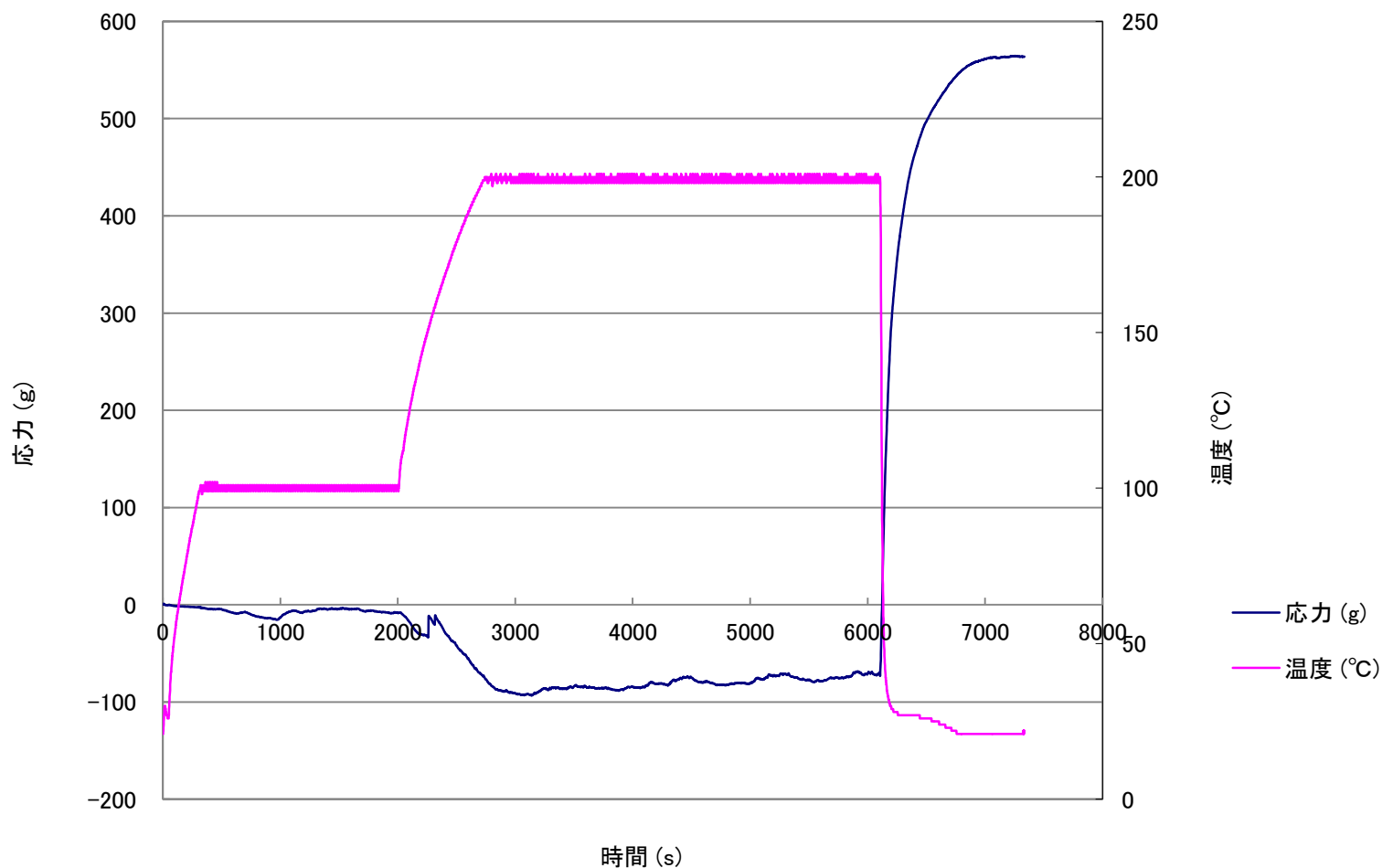
収縮  
応力

## 《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



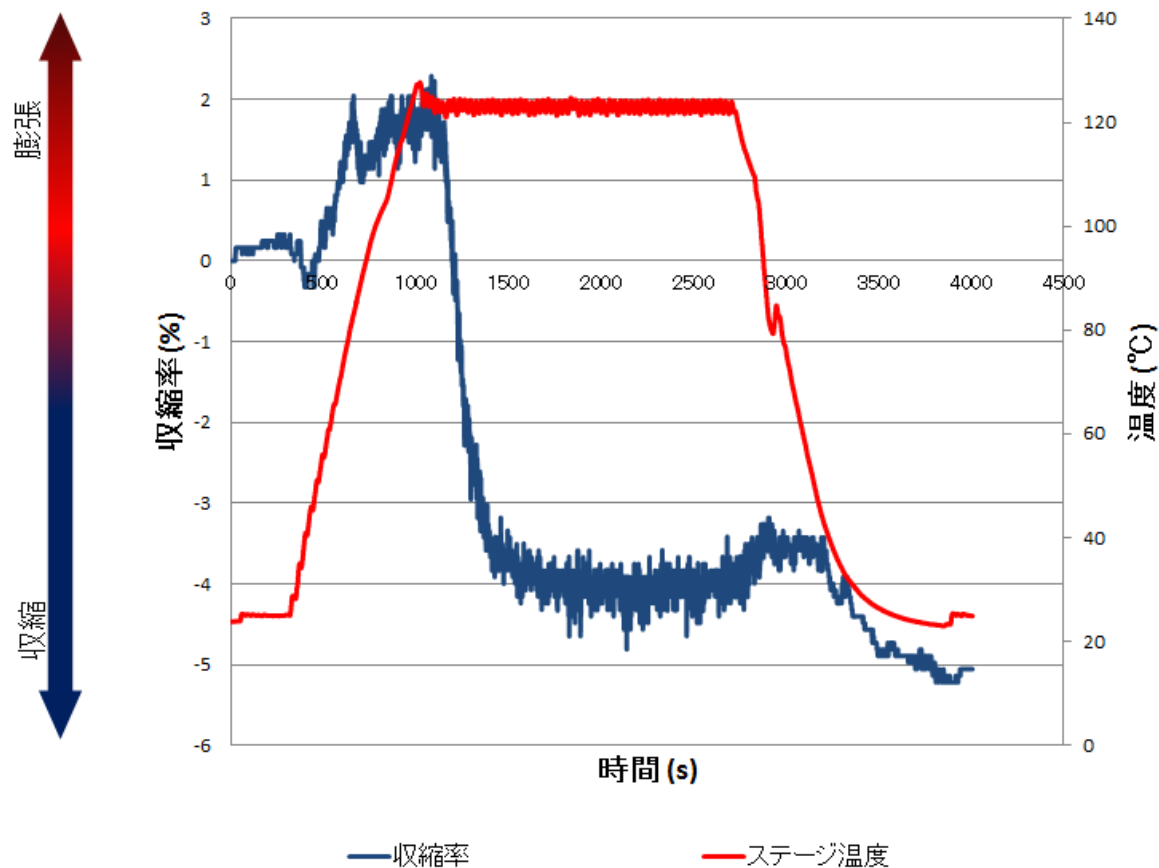
収縮  
応力

## 《熱硬化樹脂の硬化収縮応力測定》



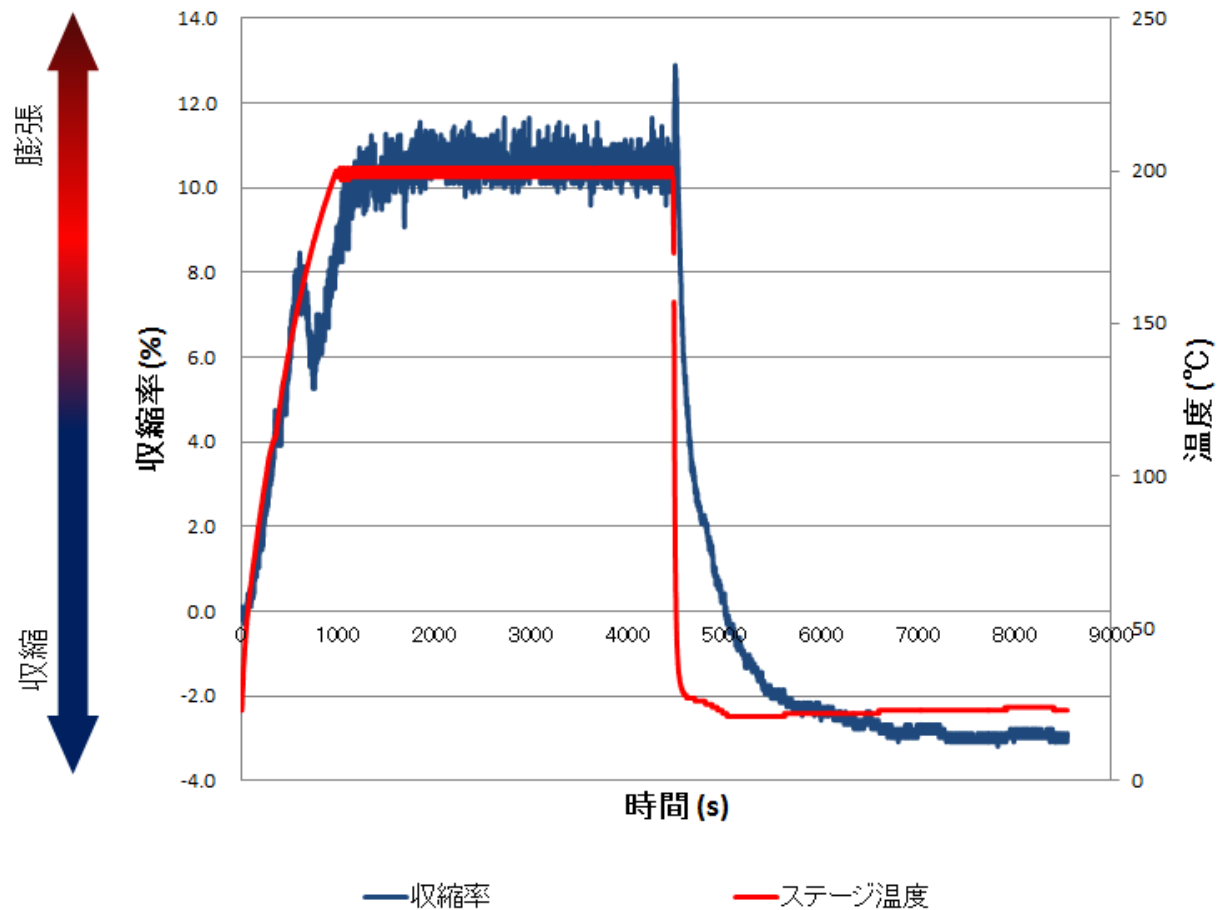
収縮  
率

## 《エポキシ硬化収縮率測定例①》



収縮率

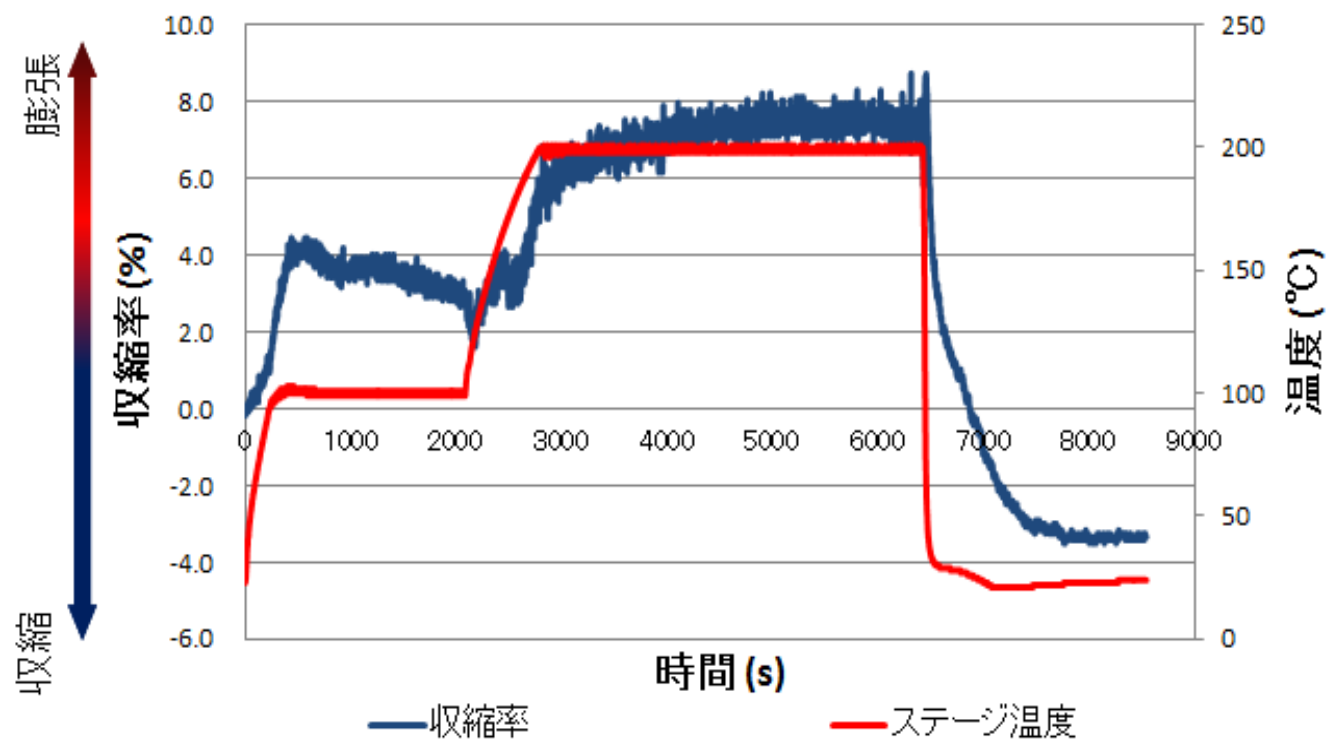
## 《エポキシ硬化収縮率測定例②》





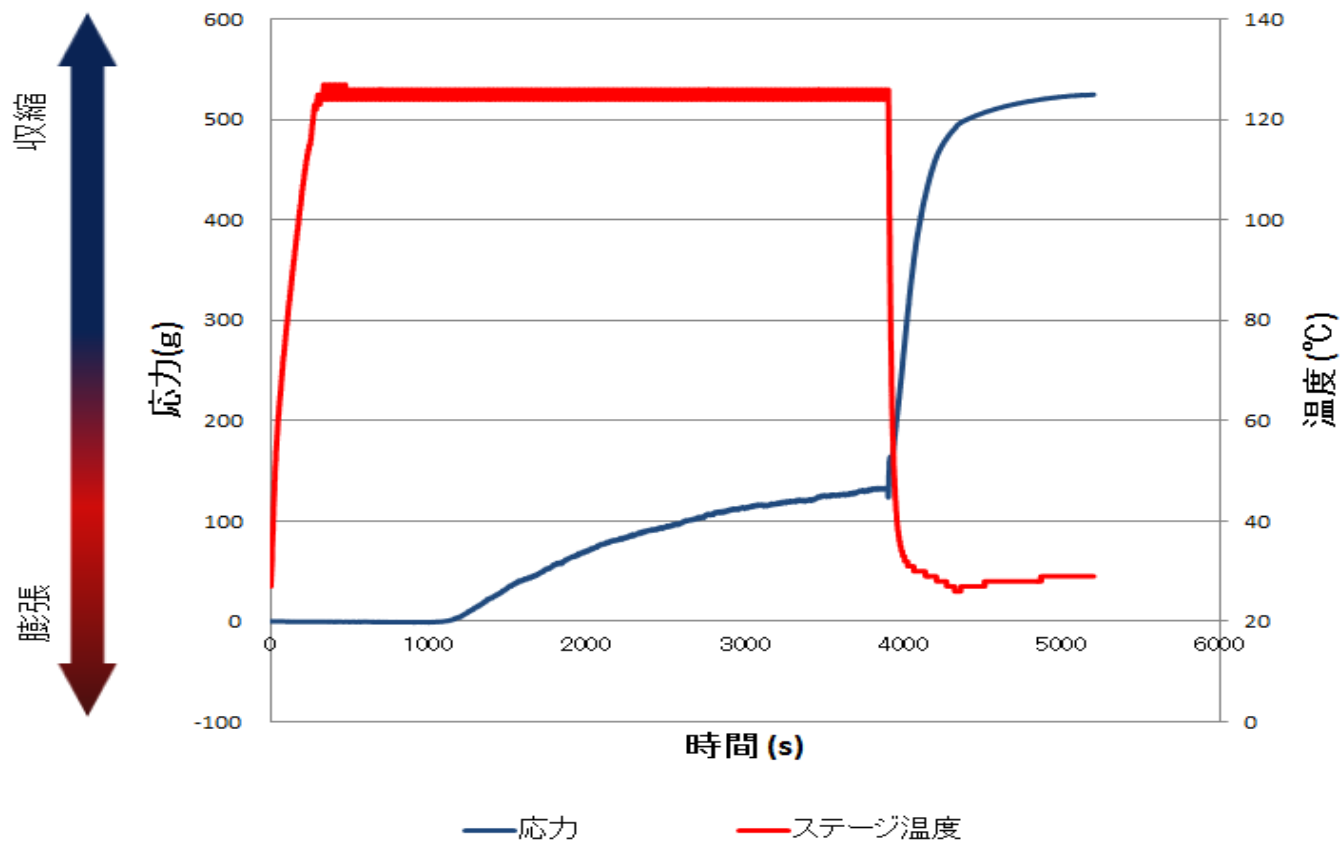
収縮  
率

## 《エポキシ硬化収縮率測定例③》



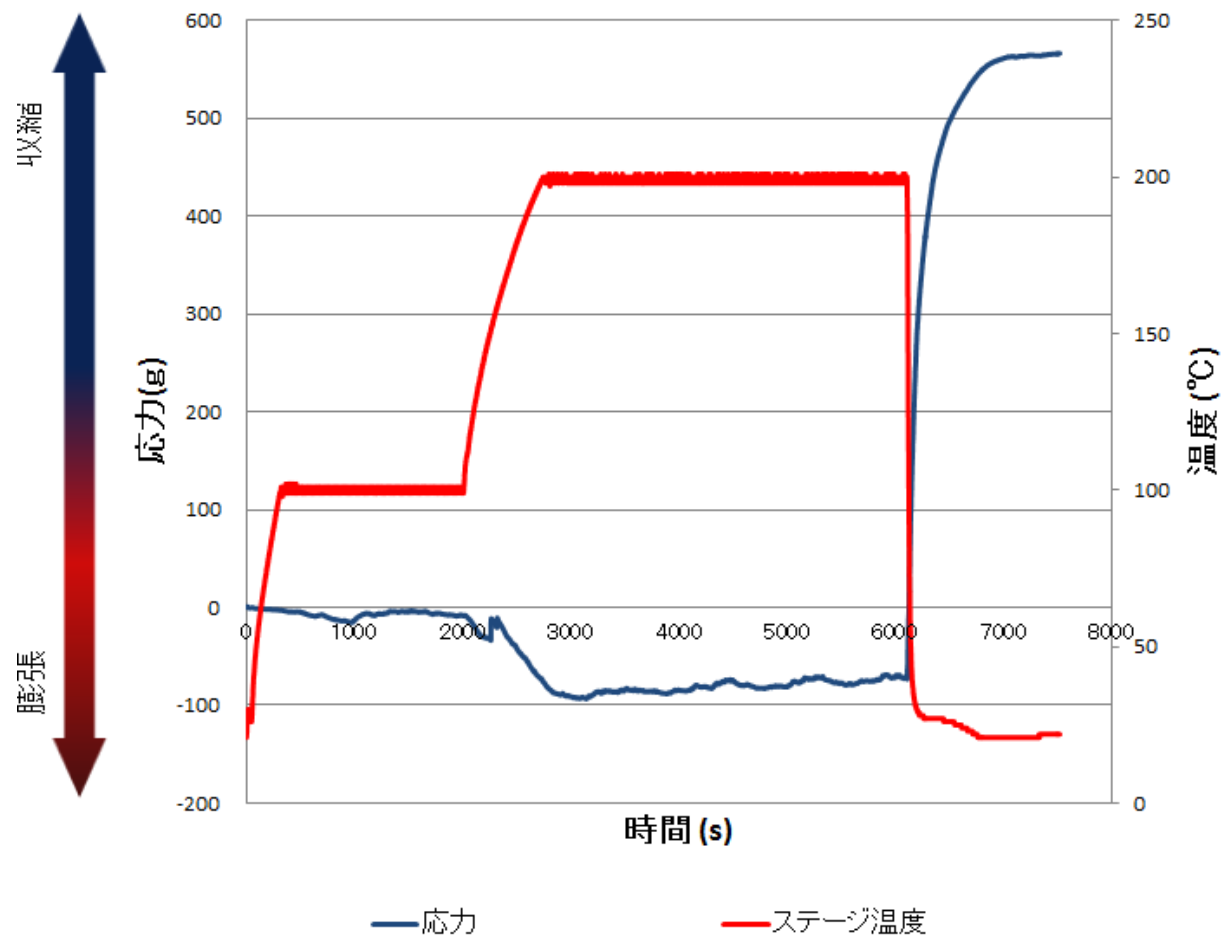
収縮  
応力

## 《エポキシ硬化収縮率測定例④》



収縮  
応力

## 《エポキシ硬化収縮率測定例⑤》



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

材料と樹脂の界面で ◆接着力 ◆収縮率 ◆収縮応力 の均衡が崩れる



**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**

## 原因究明には・・・

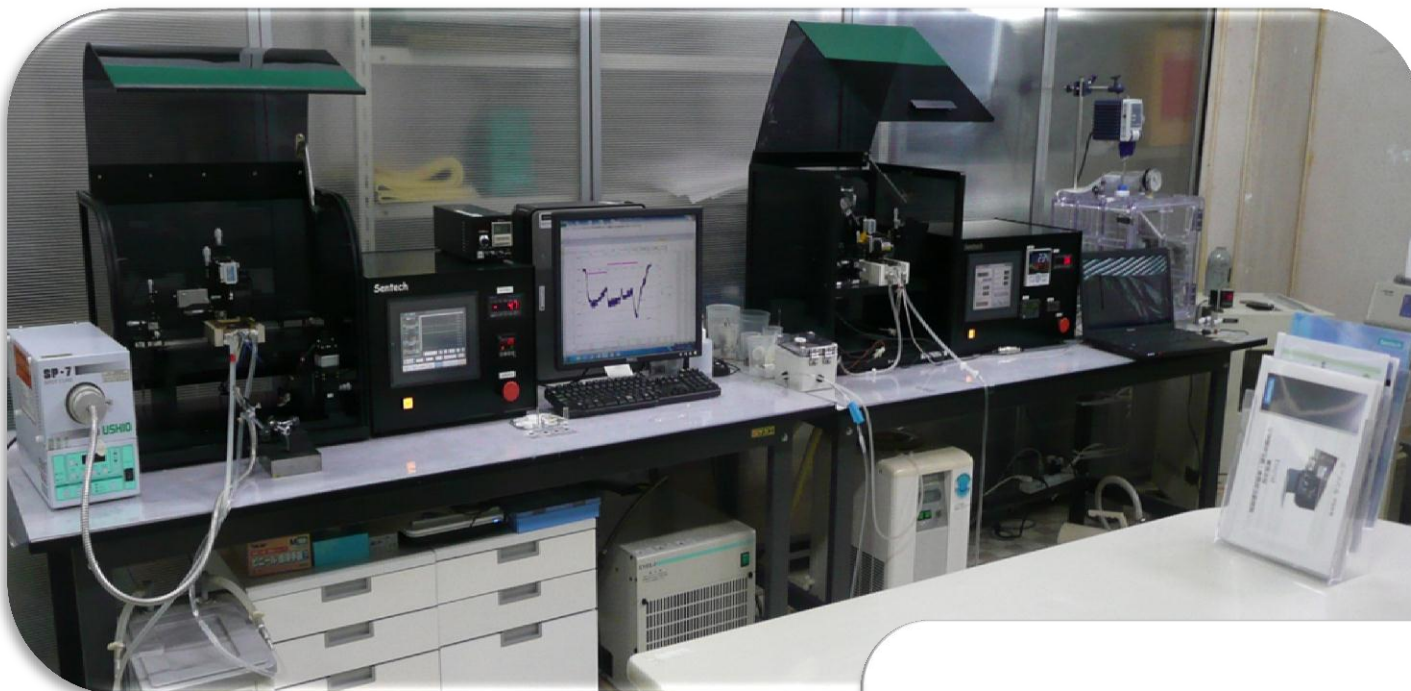
- ▶ 光照射と熱履歴の組み合わせでの収縮率・収縮応力の測定は不可欠
- ▶ 樹脂にとって過酷な状況に置かれた場合での状態把握もシュミレーションしておく必要がある



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





お気軽に  
お立ち寄りください

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。

ご清聴ありがとうございました。



株式会社センテック

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

〒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](mailto:office@sentech.jp)