



参考資料



Curea
UV硬化樹脂硬化度確認装置

AcroEdge
www.acroedge.co.jp

株式会社アクロエッジ
〒573-0164 大阪府枚方市長尾谷町1丁目70-1
電話:072-836-0031 FAX:072-836-0033



AcroEdge

UV 樹脂硬化度確認装置

Curea

UV 硬化樹脂を、ガラスやフィルムを介して測定



※デザインや仕様は予告なく変更する事がございます。

もう破壊検査はいらない、これからは、非接触で。

非接触・非破壊で測定

サンプルに触れることなく測定ができるため、非破壊の検査が可能になりました。UV硬化樹脂によるフィルム接着など、サンプルがフィルムやガラスに挟まれている場合でも測定可能。

測定原理

内臓する微弱なUV光を励起光とし、被検体から発する傾向を検出しています。紫外線硬化樹脂では多くの場合、硬化が進むにつれて蛍光が変化するため、硬化状態を測定することができます。

リアルタイムで測定

わずか0.1秒で測定でき、インライン検査に適しています。紫外線を照射しながら経時変化の測定も可能。

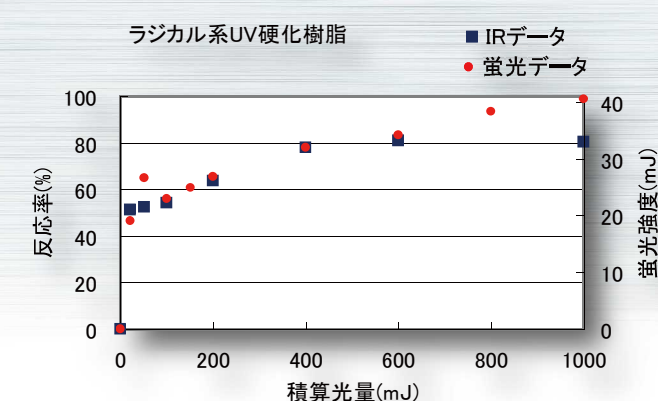
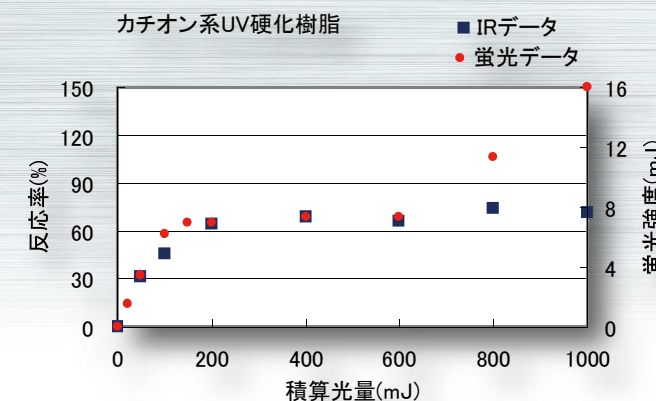
インライン検査への実績

- 生産ラインにおけるフィルム貼り合わせ時の樹脂硬化度の確認
- UV 硬化樹脂の膜厚検査
- 電子デバイス部品の接着
- レンズの接着
- 注射器の針とシリンジ接着部の硬度確認

AcroEdge

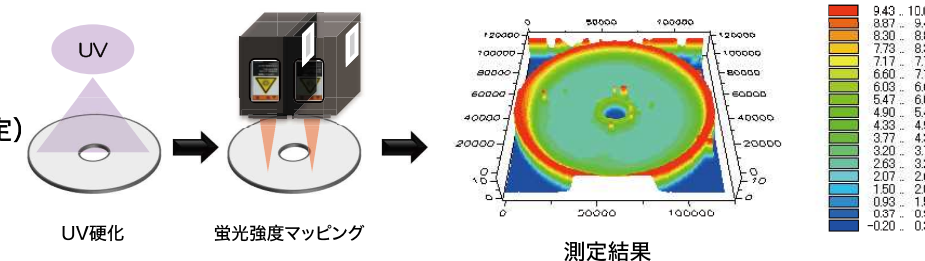
www.acroedge.co.jp

FT-IR との相関性

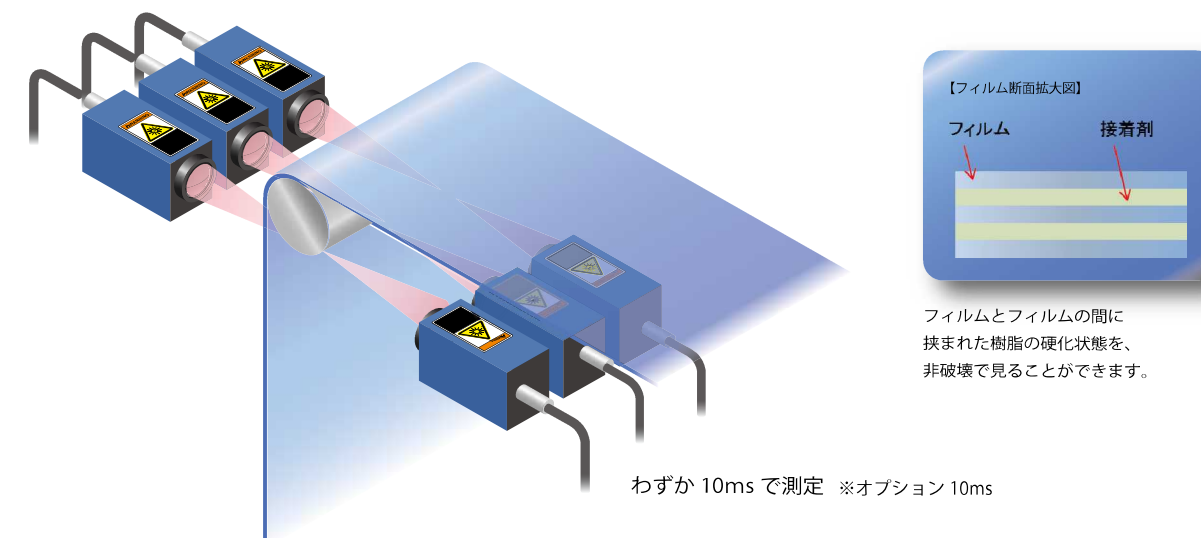


マッピング用自動ステージ

- ・面内の硬化分布の可視化
- ・指定座標の硬化度検出（良否判定）
- ・面内不良箇所の測定
- ・照射光源の最適化



フィルムの生産ラインでの導入例



主な仕様

【制御部】

- 1) 電源 AC100 V±10 %
- 2) 表示 デジタル表示 3桁 及び アラーム用LED 4点 (過入射光、投光量制御外ランプ)
- 3) 設定入力 感度設定 オフセット設定
- 4) アナログ出力 -5 ~ 5 V
- 5) 接点出力 COM(H/L共用) NC(L出力)NO(H出力) 各1点(接点出力)

【センサー部】

- 1) センサー寸法 (mm) W50×D75×H125
- 2) スポット径 φ2
- 3) センサー接続ケーブル 2m

【装置オプション】

- 小スポット対応 ●高速応答 (10ms) 他

UV硬化センサーの特徴とその利用について

1. 開発の背景

近年、紫外線硬化樹脂の進歩と共に多種多様な工業製品に紫外線硬化樹脂が利用展開されるところであり、環境対策としての脱溶剤化、品質レベルの向上、生産性のスピードアップ等の目的に使用量の拡大が続いている。しかしながら、生産後の破壊検査や分析手法を用いた手法、例えばFTIR、DSC等で硬化状態を測定する手法はいくつかあるが、インラインで連続的にUV硬化樹脂の硬化状態を確認する手法はいまだ確立されていないのが現状である。

しかしながら国際的競争力を保ち、高品質の製品を供給し続けるには、歩留まりを抑え、製品コストを下げる必要がある。いままで、硬化しているであろうという推測、あるいは過剰照射による非生産的な管理をしていた工程を、見える管理に変える必要がある。

そこで今回は、連続的に生産されるフィルム等の薄膜材料にラミネートされたUV硬化樹脂の硬化状態を非接触で確認することを目的として開発されたUV硬化センサーシステムを紹介する。

2. 測定原理と特徴

紫外線硬化法では、紫外線照射前においては主に液体であり、紫外線照射後においては固体に変化する紫外線硬化樹脂が用いられる。このような紫外線硬化樹脂は、主剤としてモノマーおよびオリゴマーを含み、さらに光重合開始剤を含む。光重合開始剤は、照射される紫外線を受けてラジカルやカチオンを発生し、発生したラジカルやカチオンがモノマーやオリゴマーと重合反応をする。この重合反応に伴い、モノマーやオリゴマーはポリマーに成長し、極めて分子量が大きくなると共に融点が上昇する。この結果、紫外線硬化樹脂は液体状態から固体に変化する事となる。モノマー及びポリマーは一例として、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、シリコンアクリレート、エポキシアクリレートなどからなる。モノマーは単量体とも呼ばれ、主に樹脂液体の希釈剤として使われる。一方、オリゴマーは重合度が2～20の比較的重合度の低い状態のものを言う。光重合開始剤は、紫外線を受けてラジカルを発生するラジカル重合開始剤、および紫外線を受けてカチオンを発生するカチオン重合開始剤に大別される。

紫外線硬化樹脂は紫外線を受けて重合反応を生じる事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ための活性種（ラジカルや酸など）を生成する能力（量子収率、モル吸光係数）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ための励起エネルギーのスペクトル領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、紫外線吸収によるエネルギーを他の分子に与えやすいものとなっている。

通常、芳香化合物には環の面に垂直に立った状態で π 電子が存在しており、それらが共役してドーナツのような広がりを持っている。異なる芳香環が接近すると π 電子同士が引き合って、ちょうど瓦を重ねたように、芳香環が重なり合う。これを π - π スタッキングと言う。このようになると、 π 電子はさらに広い範囲に共役する事が出来るようになり、蛍光波長は長波長側にシフトする。

ただし、この π - π スタッキングは、非常に小さな力での結合であるため、普通の溶液状態では、少しの熱運動で離れてしまう。要するに溶液状態ではついたり離れたりしていて光学的に観察すると、わずかな蛍光しか見られない事になる。

しかし、液の粘度が上昇したり、固体化すると、スタックした状態で固定化されるので、より強い蛍光が観察されるようになる。UV分解性の開始剤を用いた場合、芳香環を持った開始剤は分解され、ポリマー末端（正しくはポリマーネットワークの一部）に付着し、やがて液粘度の上昇とともに、この末端についた芳香環はスタックし始め、蛍光が強くなるようになると考えられる。これは現象として液体から固体に変わると、スタックがホールドされるので、ゲル化点（液体から固体に変わる点）を過ぎたところから、急激に蛍光が強くなるためである。液粘度が少し変わる（上昇する）だけでも、スタックされてホールドされる時間が長くなるので蛍光は強くなる。

蛍光が増加する過程を経過で記すと下記のようなになる。

- （１） 硬化前
光重合開始剤が紫外線を吸収しやすい状態
- （２） 硬化の為の紫外線照射開始
光重合開始剤が紫外線を吸収し、ラジカルやカチオンを生ずる
- （３） 硬化
ラジカルやカチオンが紫外線硬化の主成分であるモノマーやオリゴマーに結合し重合反応が進む
- （４） さらに紫外線を照射しつづける
ポリマーの末端に結合した分裂後開始剤同士がスタックする事（ π - π 相互作用）により紫外線を照射すると、その部分から蛍光を放射する

この原理に基づき紫外線硬化樹脂の硬化度を推定すると、硬化の為の紫外線照射が開始されるとともに重合反応が進み、開始剤の消費と比例して溶液粘度が増大し蛍光放射も増大する。紫外線硬化樹脂に含まれる光重合開始剤が消費され照射が終了すると蛍光放射の増大も停止する。実際は反応終了後、内部蓄熱、内部応力等の物理的エネルギーとの相関関係により蛍光放射はゆっくりとした増大カーブをえがき、やがて増大は止まる。

3. 装置構成

装置はセンサー部とコントローラー部からなる。(図1) センサーからは微弱な紫外線(以下、検査用紫外線)が放出され、被測定物(UV硬化樹脂)から出る蛍光発光を捕捉する。照射する紫外線の種類は機種により、280nm,310nm,365nm, 385nm,405nm から選択できる。

装置構成として、硬化の為に紫外線(以下、硬化用紫外線)照射を行いながら硬化度を安定的に測定できる必要がある。また、検査用紫外線は樹脂を硬化させない微弱な紫外線である必要がある。そこで、紫外線強度は MAX0.5mW と非常に微弱な LED を使用し、硬化用紫外線照射による強大な蛍光放出や外乱光と微弱な蛍光信号を区別するため、センサーから出る微弱な紫外線の照射はパルス変調をかけ受光部でフィルタリングする事で信号抽出を行っている。図1では実験用に簡易ステージにセンサーをつけているが、センサー単体重量が約900gと軽量なため、ロボット又は自動XYステージ等に取り付けてライン運用をすることも可能である。



図1 Curea (UV硬化センサー) 装置構成

4. 用途事例

UV硬化樹脂が使われる全分野が対象になることは言うまでもないが、特に競争力が必要とされる分野での運用が進んでいる。具体的には、レンズ接着等のUV硬化接着、高機能フィルム生産分野、携帯電話、有機EL、薄膜コーティング、レジスト等である。下記にそれぞれ代表的使用例をあげる。

(1) 薄膜コーティング

ここで言う薄膜系UV硬化樹脂とは、「数10μm～数100μmのシート状に塗布されたもの」もしくは、「多層シート張り合わせに使用されるもの」のことをさす。

例えば光記録ディスクのBlu-rayディスクは、厚さ1.1mmのディスク基板上に記録層を形成した後、スピコート法でUV硬化樹脂を塗布するか、厚さ0.1mmのシートをUV硬化樹脂で張り合わせるという製法が取られている。これらは極めて高い機械的・光学的な精度を満たす必要がある。スピコートにより塗布されたBlu-rayディスクの蛍光量を自動X-Yステージに設置したUV硬化センサーでマッピング測定すると、図2のようなデータが得られる。

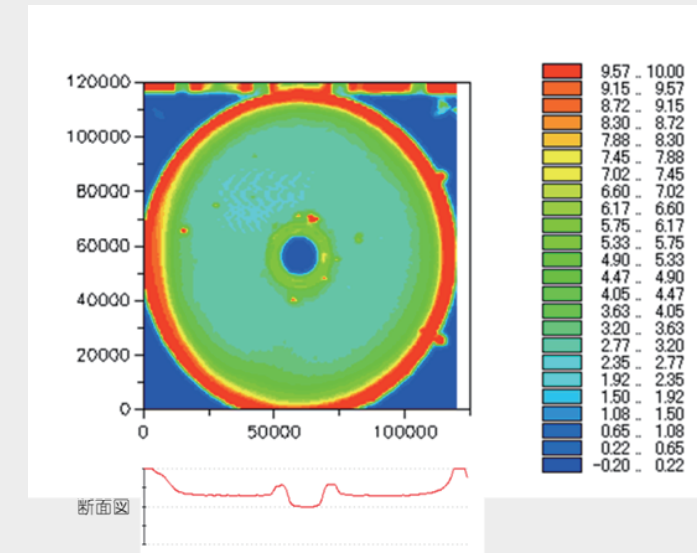


図2 マッピング測定 測定データ例

マッピングデータは非常に視覚的に判りやすいデータである。この蛍光量のデータは、UV硬化樹脂の厚みもしくは硬化度合いを示す。同一データから厚みと硬化度合いを切り分けることはできないが、測定・評価の手順により、そのどちらを評価するにも優れた測定ツールである。

薄膜状であれば厚み分布変化が小さいため、条件を絞ればOK/NG判断のしきい値判定も行いやすい。昨今ではシート状の物の張り合わせの製品にも多くのUV硬化樹脂が採用されている。例えば、ロール状のものであれば、図3のような手法を用いて、生産ラインの中で、UV硬化樹脂の非接触硬化検査管理が行われている。

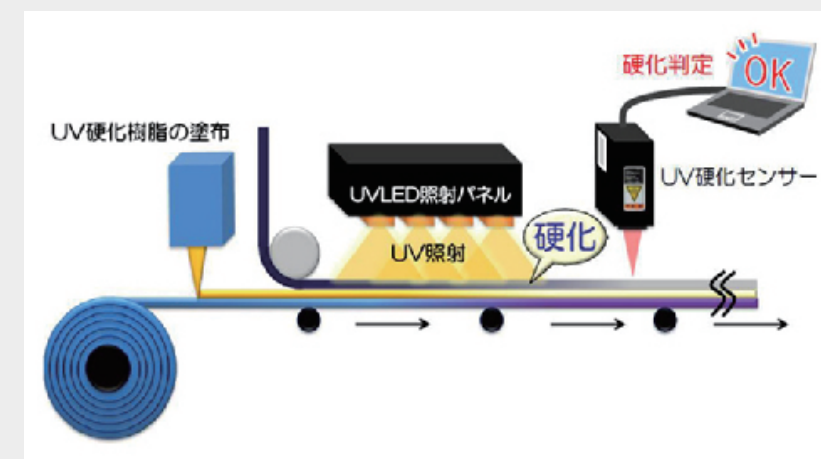


図3 ライン中での非接触硬化検査管理

（２）固定用接着

例えば、DVD や Blu-ray ディスクなどの光ディスクの信号を読み取るヘッドにあたる部品、光ピックアップには数々の光学部品が使用されているが、光学部品以外の、シャーシやベース部分などの非光学部品の固定にも UV 接着剤が多用されている。（図４）しかしながら、ロットごとの管理検査のため、不具合を確認した時には、既に数百～数千の製品が出来上がっており、それらを全て廃棄することになる。そこで、UV 硬化センサーによる全数検査もしくは、ライン内での管理検査（タクトに合わせて可能な範囲で）を導入することにより、大きなメリットが得られている。

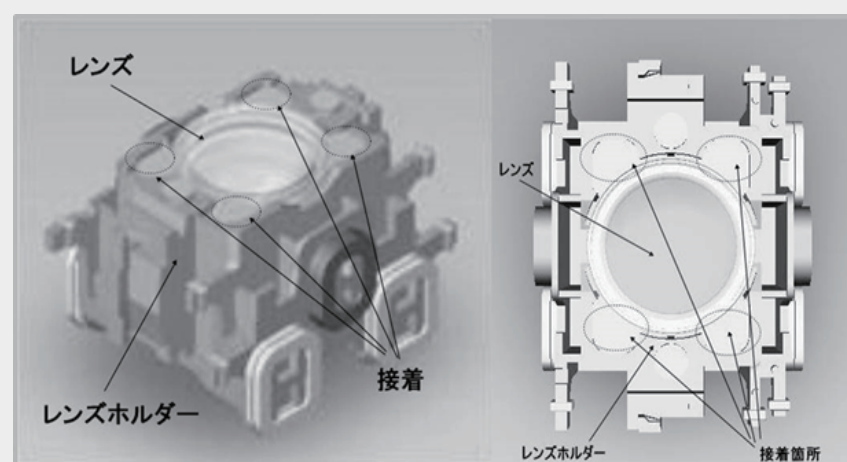


図４ 光ピックアップの対物レンズとレンズホルダー

写真1は複数の接着箇所を順番に計測していくために作られた光ピックアップの接着硬化検査システムである。あらかじめ測定する箇所のX,Y座標をプログラミングし、自動でデータを採取し検査を行う。プログラムには各工程での閾値があらかじめ設定されており、それに従い、それぞれの部分の判定値を自動で表示するシステムになっている。

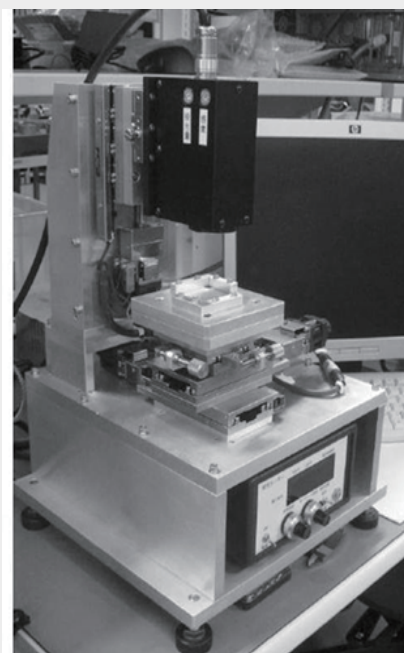
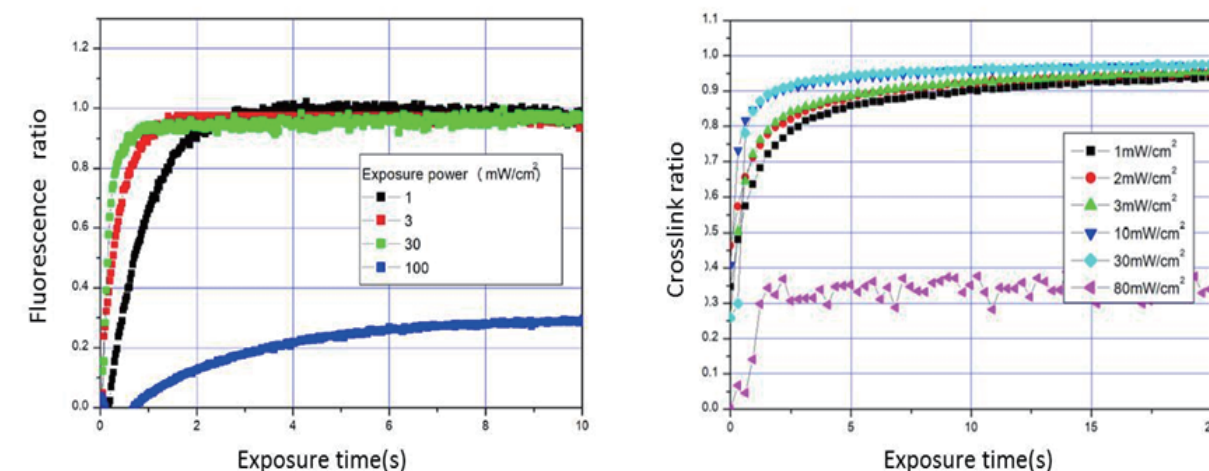


写真１ 光ピックアップ接着箇所計測システム

ナノインプリントの分野でもUV硬化樹脂を使用しインプリントする方法が進んでいるが、非常にシビアな露光管理が求められている。その分野でも、この UV 硬化センサーを用いて露光管理する方法が検討されている。その際に、実際の反応と UV 硬化センサーの数値が一定の比例関係にあるという事が重要になる。図 6 の【1】は UV 硬化センサーにて蛍光値を測定したものであり、図 6 の【2】は FT-IR を用いて反応収率を測定したものである。両データを比較すると、同じ傾向を持った曲線を描いている事がわかる。このことから、UV 硬化センサーを使用することにより、分析手法と同様の結果を簡単に得ることができる。



【1】 UV硬化センサーによる測定値

【2】 FT-IRによる測定値

図 6 UV 硬化センサーと FT-IR のデータ比較 ※参考文献 1

むすび

この装置は国際特許取得後 2 年以上経過し、ようやくあらゆる分野で運用がはじまり、新たな検査手法としての地位を確立しつつある。紫外線硬化樹脂に対する紫外線照射時間、強度の最適化設計、樹脂の不具合、デイスペンサの塗布量管理、ポットライフ管理等の品質安定化、ラインスピード設計、コストダウン等に対する有益な手段であり、低硬度樹脂、タックを有する樹脂等、硬化判定し難い樹脂の判定にも有効な手段であると確信する。また樹脂開発段階においての硬化状態の簡易的な確認、反応特性、内部応力の観察等多岐にわたって製品開発設計時にも有効なツールとなりうる。今後この装置の活用により、良い製品づくりの一助になることを期待するものである。

参考文献 1) 関口 淳 UVナノプリント用樹脂の最適露光量の検討 月刊トライボロジー

2010 2 No. 270 特集ナノインプリント技術