

---

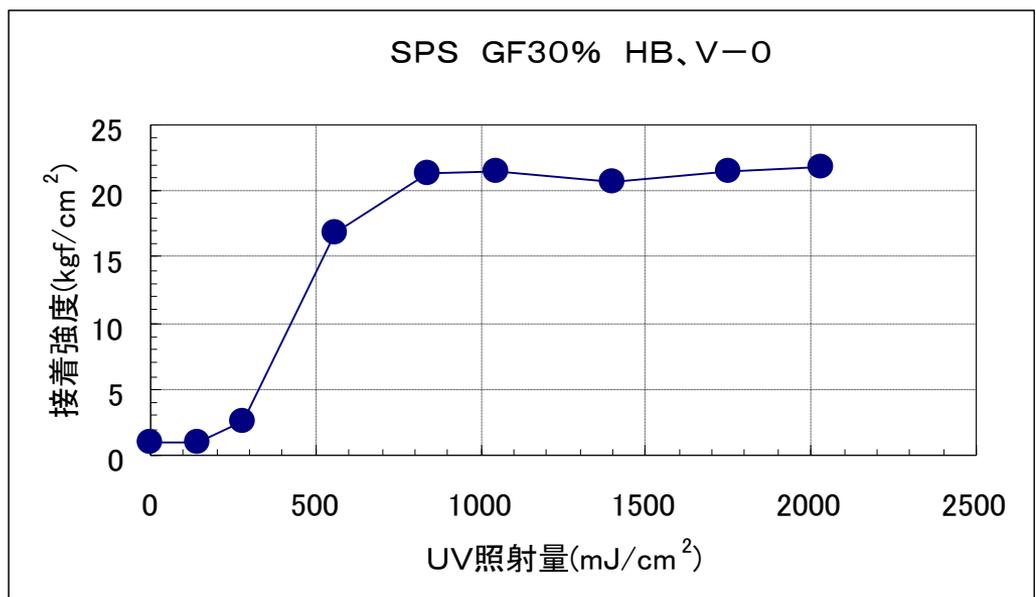
出光SPS「ザレック™」  
接着性について（表面処理改質）

## ◇高圧水銀ランプによる接着性向上効果：シリコーン

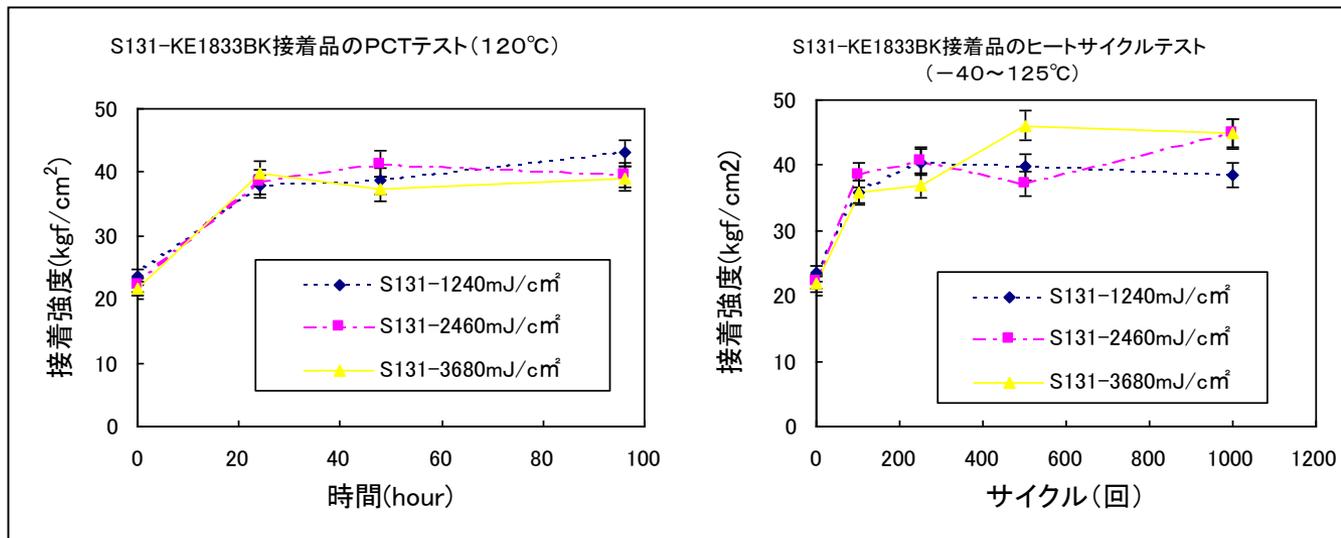
表面未処理のザレックの成形品はシリコーンと密着性を示しませんがUV処理を行うことにより十分な密着強度を得ることができます。UV照射量と接着強度との関係は以下のとおりですが要求される特性、製品形状により最適な処理条件が異なりますので製品での実用評価でのご確認をお願いいたします。

(評価条件)

- ◇ シリコーン接着剤 信越シリコーン KE1833BK
- ◇ 硬化条件 120℃ 1時間
- ◇ 評価条件 成形品表面に塗布、硬化の後、剥離試験
- ◇ UV処理 アイグラフィック(株)製 UV硬化機 高圧水銀ランプ  
光源：水銀ランプ 120W 照射距離：150mm



## ◇高圧水銀ランプによる接着信頼性向上効果：シリコーン



UV処理を行うことにより十分な初期密着強度が得られると共にPCT、ヒートサイクルなどの信頼性試験においても良好な結果を示します。  
UV照射量が1000mJ/cm<sup>2</sup>以上で効果は飽和を示しておりますが、要求される特性、製品形状により最適な処理条件が異なりますので製品での実用評価でのご確認をお願いいたします。

### ◇シリコーン接着剤

信越シリコーン KE1833BK

### ◇硬化条件

120°C 1時間

### ◇評価条件

成形品表面に塗布、硬化の後、剥離試験

### ◇UV処理

アイグラフィック(株)製 UV硬化機 高圧水銀ランプ

光源：水銀ランプ 120W 照射距離：150mm

照射量は照射時間にて調整

\*初期の接着強度向上は熱によるシリコーン接着剤の強度向上によるものです。

## ◇高圧水銀ランプによる表面処理持続時間：エポキシ

UV処理を行うことにより十分な初期密着強度が得られると共に、その効果は持続します。  
下記の検討ではUV表面処理後12ヶ月たっても良好な接着強度を示しました。

S131接着試験結果

UV照射後放置期間	0ヵ月(UV照射直後)		1ヵ月		3ヵ月		6ヵ月		12ヵ月	
	剥離強度(MPa)	剥離形態	剥離強度(MPa)	剥離形態	剥離強度(MPa)	剥離形態	剥離強度(MPa)	剥離形態	剥離強度(MPa)	剥離形態
n=1	※	※	9.3	材料破壊	8.6	材料破壊	9.0	材料破壊	9.1	材料破壊
n=2	9.1	材料破壊	9.0	↓	9.0	↓	9.1	↓	9.5	↓
n=3	8.7	↓	9.9	↓	9.3	↓	8.4	↓	9.4	↓
n=4	8.8	↓	9.5	↓	9.4	↓	8.7	↓	9.3	↓
n=5	9.3	↓	9.1	↓	9.1	↓	8.5	↓	9.6	↓
平均値	9.0		9.4		9.1		8.7		9.4	
$\sigma_{n-1}$	0.275		0.358		0.311		0.305		0.192	

備考：1. サンプルのUV照射量は2000mJ/cm<sup>2</sup>(一定)で照射後は室温(24℃)、暗室に保管  
 2. 接着剤は日本ペルノックスME268:ペルキュアーHV110=1:1(重量比) 硬化条件は100℃×3hr + 125℃×3hr  
 ※剥離試験片の作製ミスにより測定せず

## ◇UV照射機器と接着評価方法

### ◇高圧水銀ランプ

3kW アイグランドエージ  
ECS-301G1  
アイグラフィック(株)製 UV硬化機  
光源：水銀ランプ 120W  
照射距離：150mm

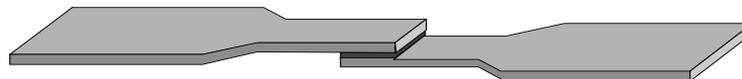


### ◇接着方法

(1) 接着剤厚み  
エポキシ接着剤  
10mm x 12mm x 0.2mmt  
シリコン接着剤  
10mm x 12mm x 1mmt

硬化条件は各メーカー推奨条件を使用  
接着後 23℃ 24時間養生後に測定

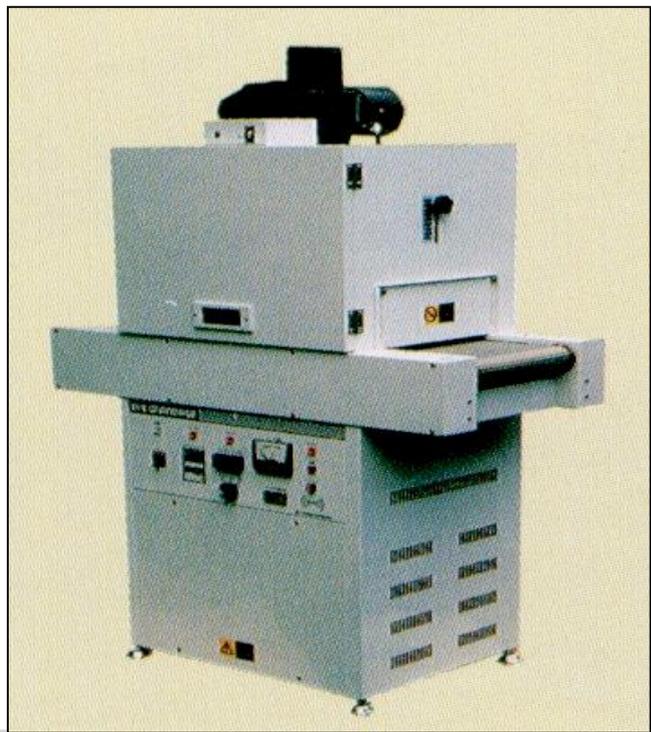
ASTM 1号ダンベル



接着面の洗浄：エタノール洗浄＋風乾

## ◇UV照射機器の仕様、問合せ先

アイグラフィックス株式会社  
〒130 東京都墨田区亀沢2-4-12  
タダノ両国ビル  
TEL 03(3625)6441  
FAX 03(3625)6446



### 1. UV照射機の仕様

- ①製造元; アイグラフィックス株式会社
- ②型式; ECS-301G1
- ③LOT; 98M132
- ④ランプ; 高圧水銀一般タイプ: 120W 照射距離: 150mm  
ランプ出力 1. 5、2. 0、3. 0KW 切替タイプ
- ⑤コンベア; 50~250cm/min

### 2. 照射計

- ①製造元; アイグラフィックス株式会社
- ②型式; UVPF-36
- ③測定波長範囲 約300~390nm
- ④ピーク感度波長 約354nm
- ⑤受光素子 シリコンフォトダイオード
- ⑥測定範囲 

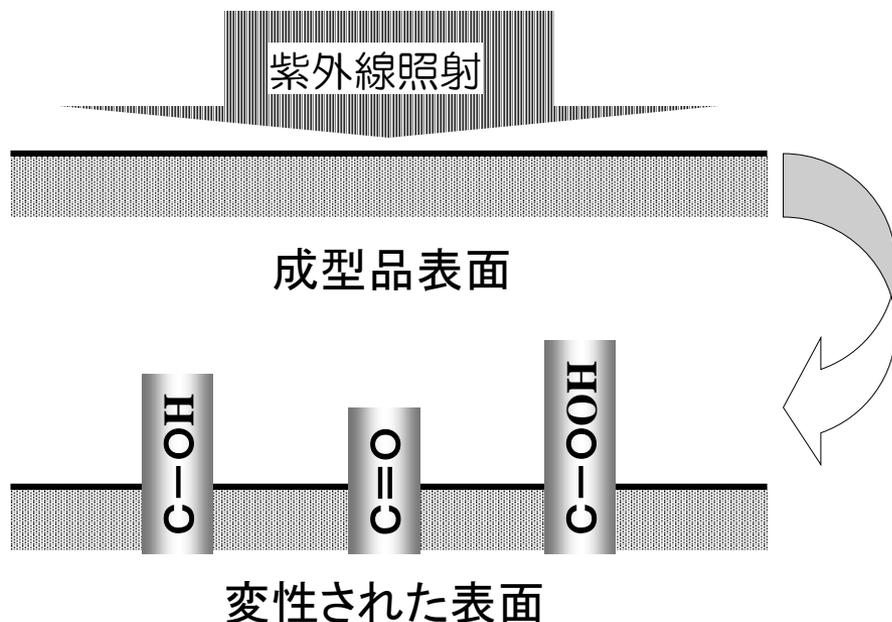
積算照射量	0~99, 999mJ/cm <sup>2</sup>
強度	20~5, 000mW/cm <sup>2</sup>
表示分解能	5mW/cm <sup>2</sup>

# 紫外線による表面改質メカニズム

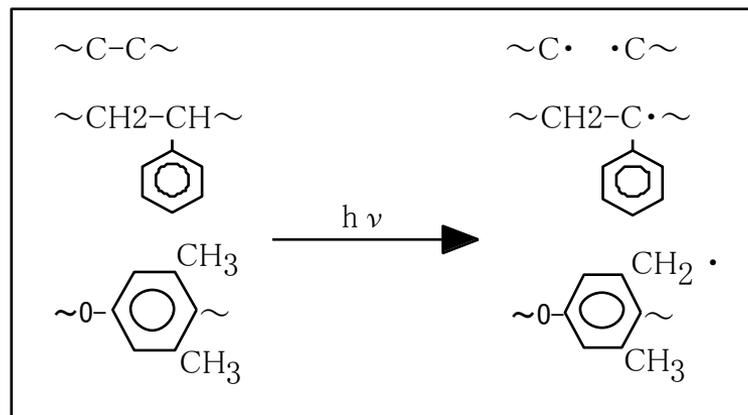
Ver.90623

# ◇紫外線によるSPS表面改質メカニズム

紫外線による表面改質は紫外線による樹脂分子内ラジカル発生と空气中的酸素に由来する活性酸素の発生により成型品表面に極性基が導入されることにより行われます。

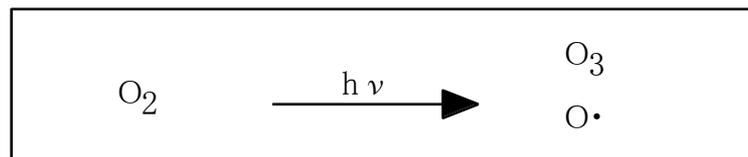


## 分子切断・ラジカル発生



&

## オゾン、活性酸素発生

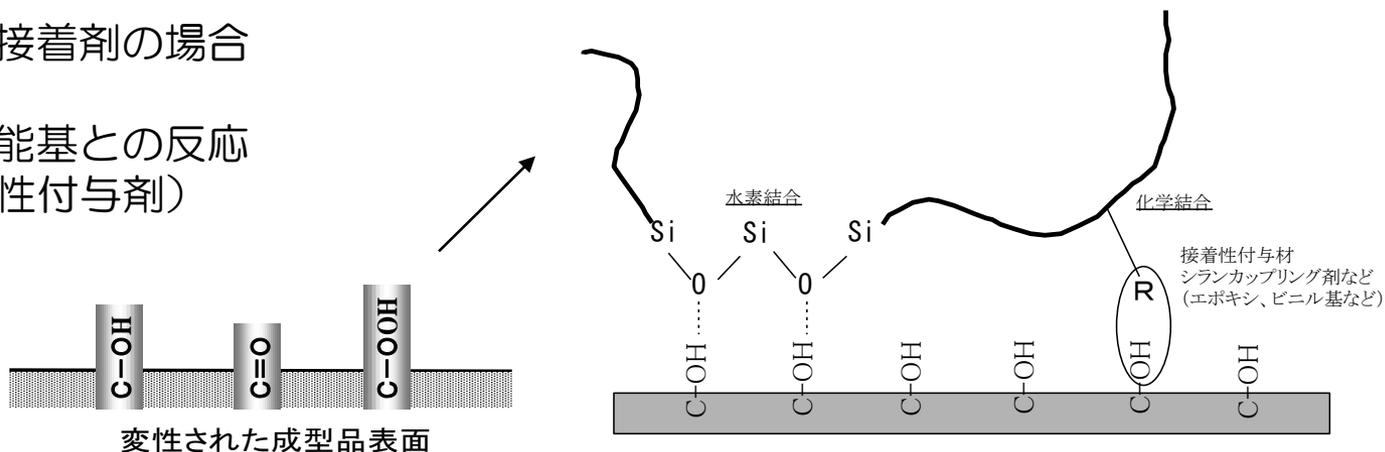


# ◇極性基導入による接着性向上メカニズム

紫外線照射により導入された極性基（ $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ ）は接着剤と反応もしくは強い親和性を示すため接着剤-成型品の密着性を向上させ、接着力の向上が発現します。

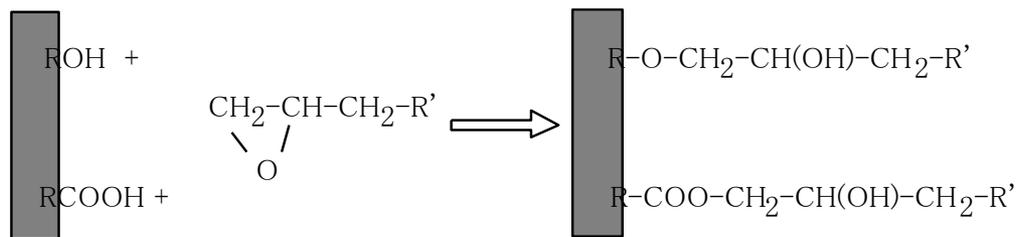
## シリコン接着剤の場合

- 水素結合
- 接着剤官能基との反応  
(接着性付与剤)



## エポキシ接着剤の場合

- エポキシ基との反応



# ◇紫外線改質装置の種類 1

紫外線改質装置には水銀ランプを使用します。水銀ランプには発光管内の水銀蒸気圧により

(1) 低圧水銀ランプ (約  $1.3 \times 10^{-5}$  atom)

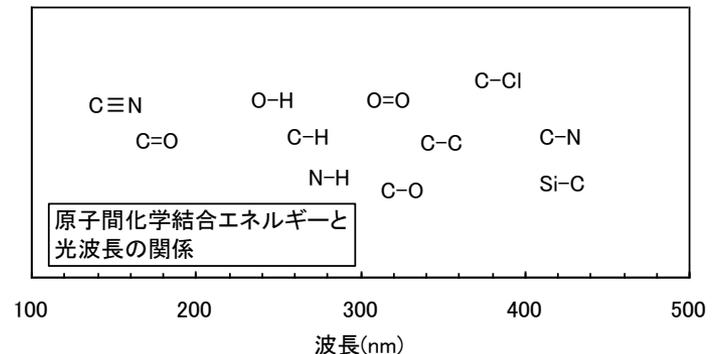
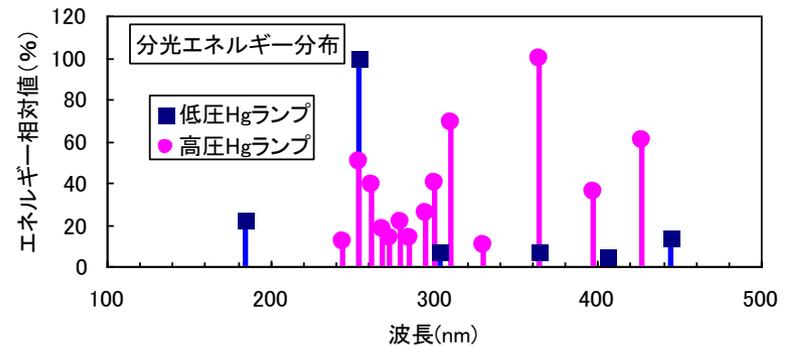
(2) 高圧水銀ランプ (1 atom以上)

があります。双方ともSPSの表面改質に効果を示しますが発生紫外線の波長の違いにより適性が異なります。

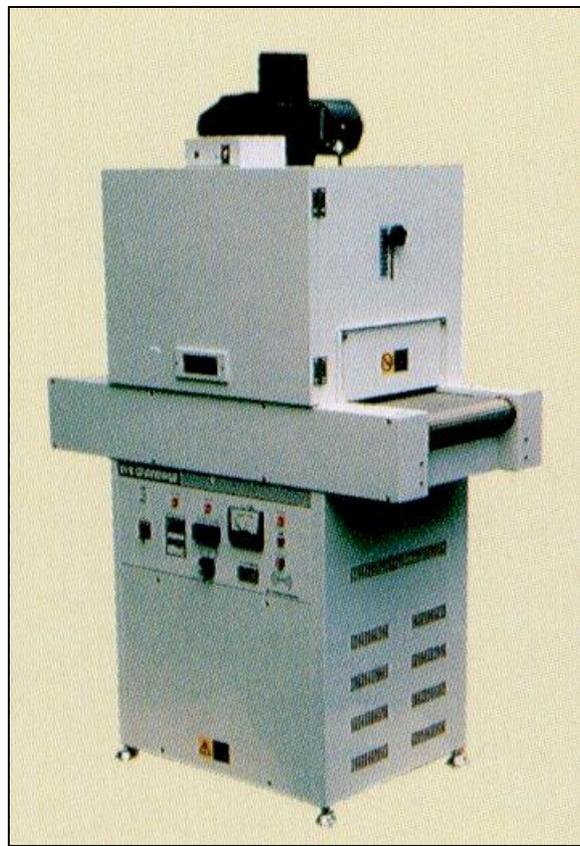
—低圧水銀ランプ： 紫外線波長が短いため改質効果は高いですが空気中での減衰が大きい。そのため大きな形状、複雑な形状の表面処理には不向きです。照射時間が長く、生産性やや不利。

—高圧水銀ランプ： 低圧水銀ランプに比べて紫外線波長が長い。そのため変性効果は低くなりますが空気中での減衰が小さい。そのため大きな形状、複雑な形状には向いています。発熱が大きい。そのため高い照射量では成型品の温度が上昇するため注意が必要です。

水銀ランプの分光エネルギー分布



## ◇紫外線改質装置の種類 2



**高圧水銀ランプ**  
3kW アイグランデージ  
ECS-301G1  
アイグラフィック(株)製 UV硬化機  
光源：水銀ランプ 120W  
照射距離：150mm



**低圧水銀ランプ**  
オゾン洗浄機  
OC-2506  
アイグラフィック(株)製  
光源：水銀ランプ  
25W x 6灯  
照射距離：30mm

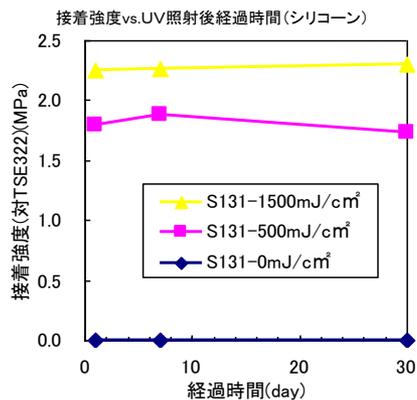
## ◇紫外線表面処理効果の持続性

(表面処理効果の持続性)

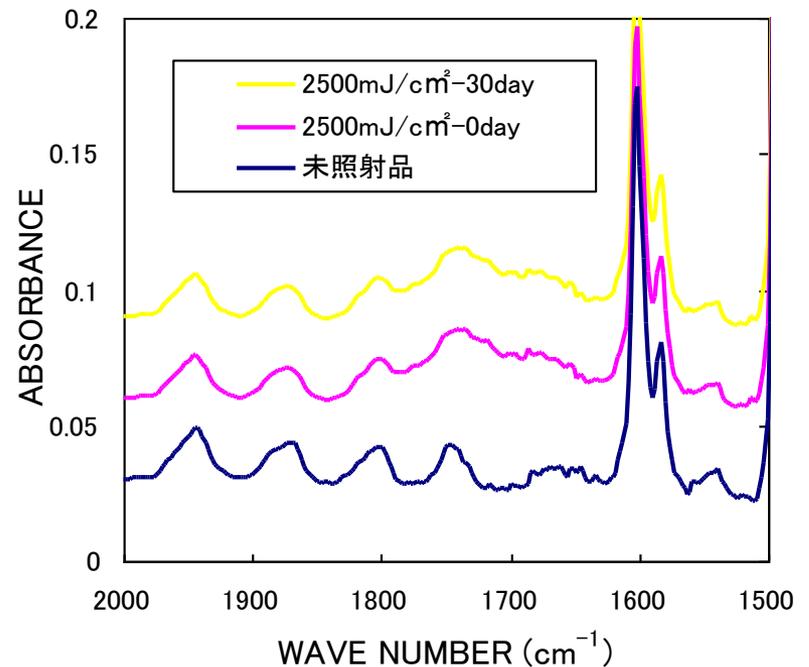
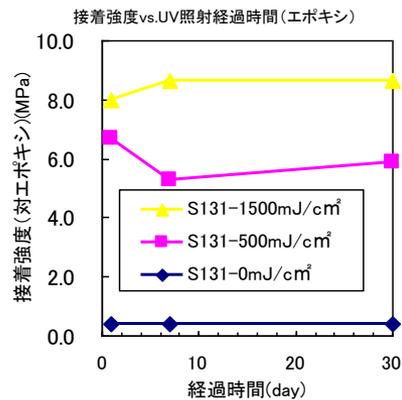
紫外線照射による表面改質効果はそのメカニズムが極性基導入による非可逆変化のため表面処理後長時間にわたりその効果が持続します

下図に示しましたように30日間表面IRスペクトル、接着強度に大きな変化はありませんでした。

接着強度変化 ↓



IRスペクトル変化 →



# ◇紫外線照射変性品の表面赤外スペクトル

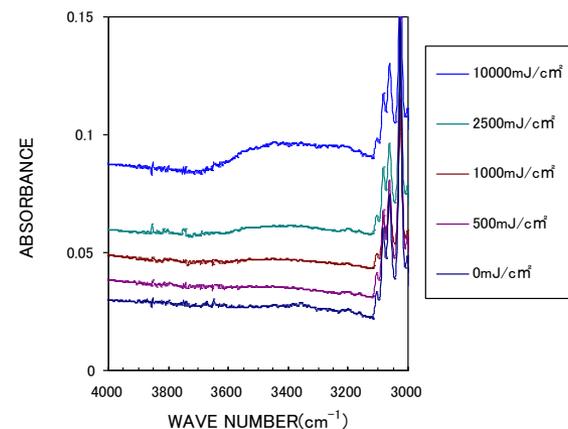
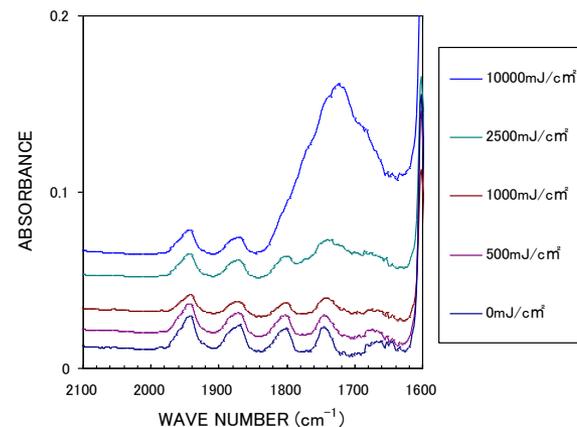
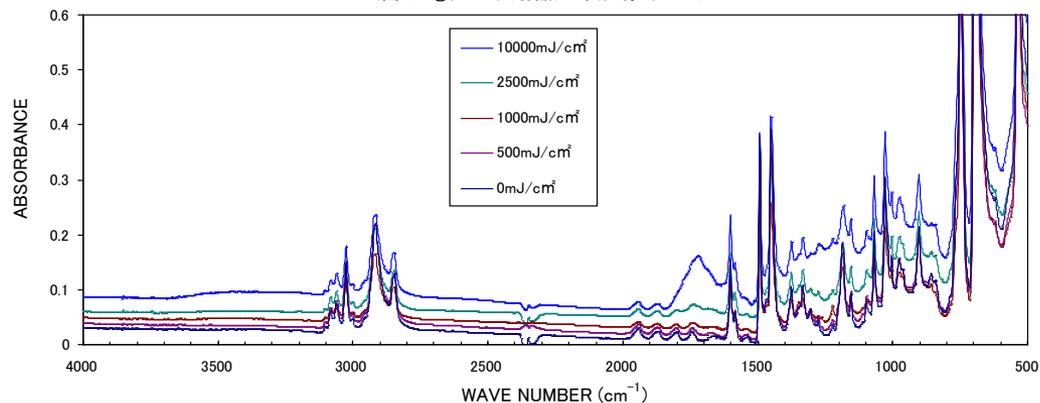
紫外線照射変性品のSPS成型品表面には

-COOH、-CHO、-C=O 1650~1850 $\text{cm}^{-1}$

-OH 3000~3700 $\text{cm}^{-1}$

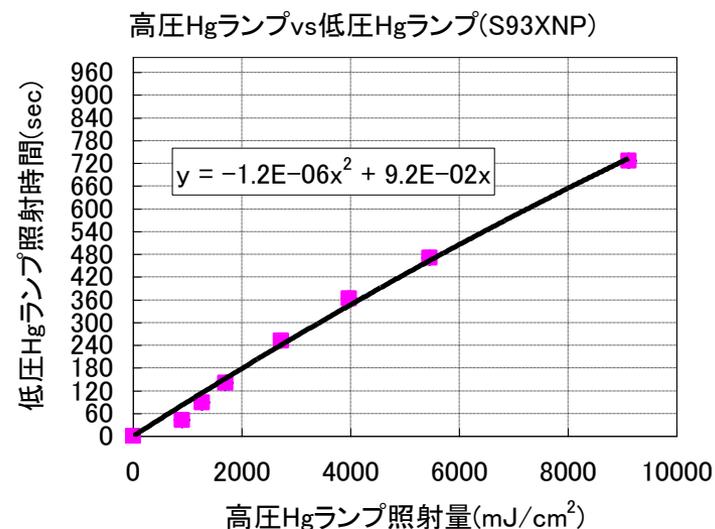
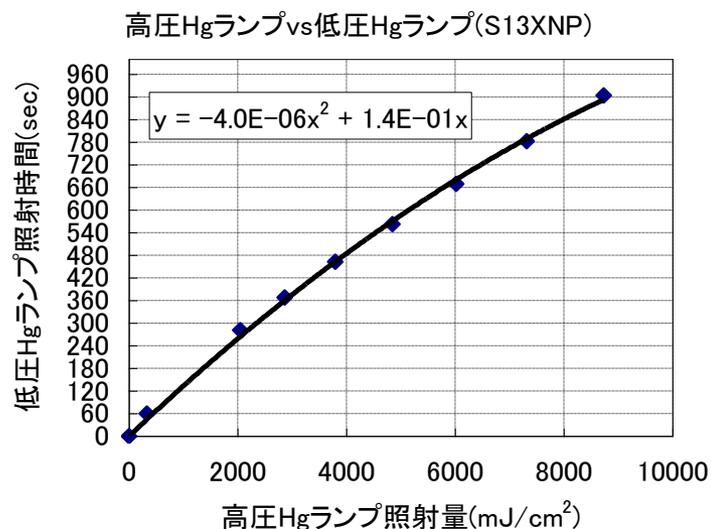
の極性基が生成されています

S13X-NP(高圧Hgランプ照射品)の表面赤外スペクトル



## ◇高圧水銀ランプ と低圧水銀ランプの効果の違い

表面赤外スペクトル分析結果より両者の照射条件のおおよその相関は下記のようになります。高圧水銀ランプの方が短時間で表面改質が可能です。しかし製品形状、接着剤の種類により効果の度合いは変わりますので実際の製品での条件出しが必要です。



低圧水銀ランプ

光源出力 25W × 6灯

光源距離 30 mm

高圧水銀ランプ

照度測定 UV350(オーク製作所)

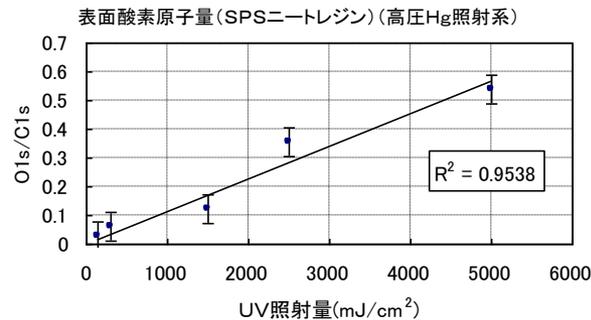
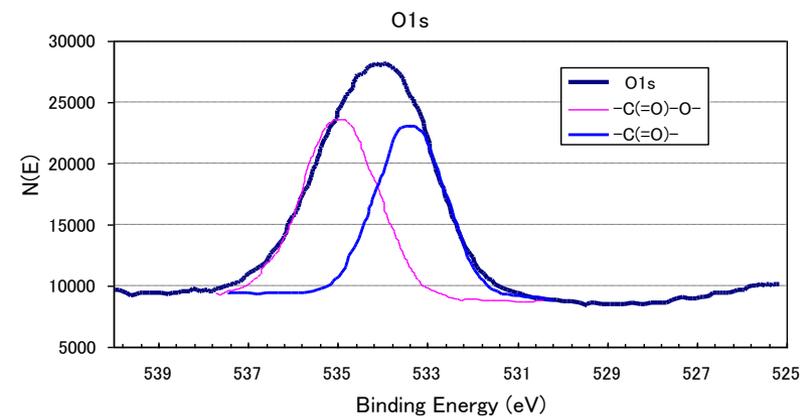
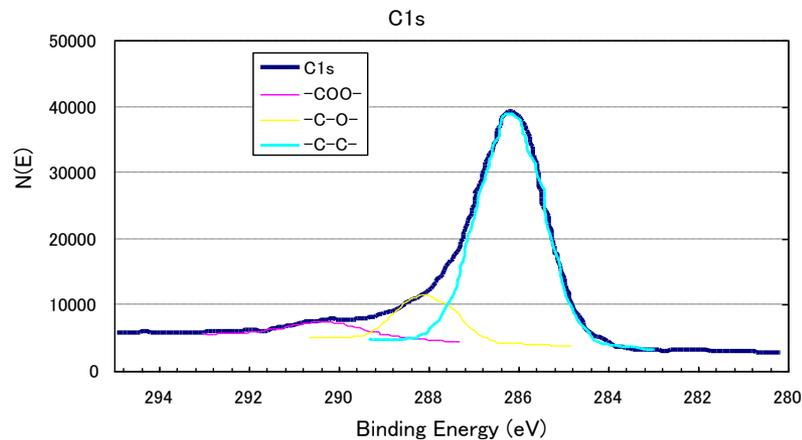
測定波長範囲 320~390nm

ピーク感度波長 360nm

# ◇表面極性基の同定 (ESCA)

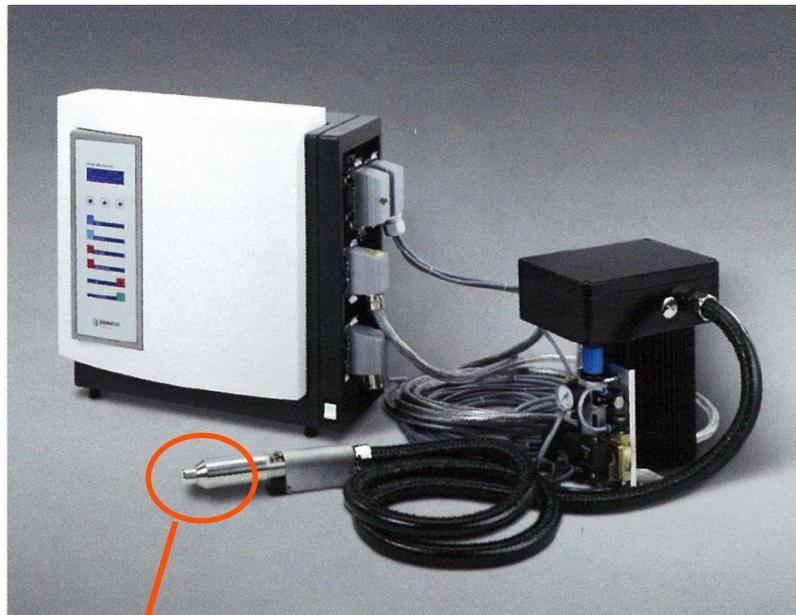
表面の極性基の構造はESCAの結果より  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ です。

紫外線照射量の増加に伴い表面酸素原子量が増すことから極性基数は照射量と共に増加していることがわかりました。



# プラズマ処理による表面改質

## ◇プラズマ表面処理装置



### ◇大気圧プラズマ処理装置

プラズマトリート社製プラズマ装置  
FG5001

プラズマ照射部

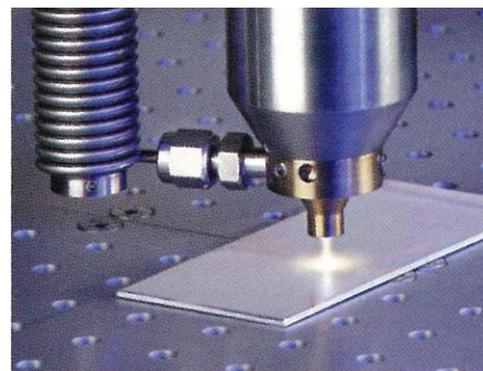


シングル

コニカル

ローテーション

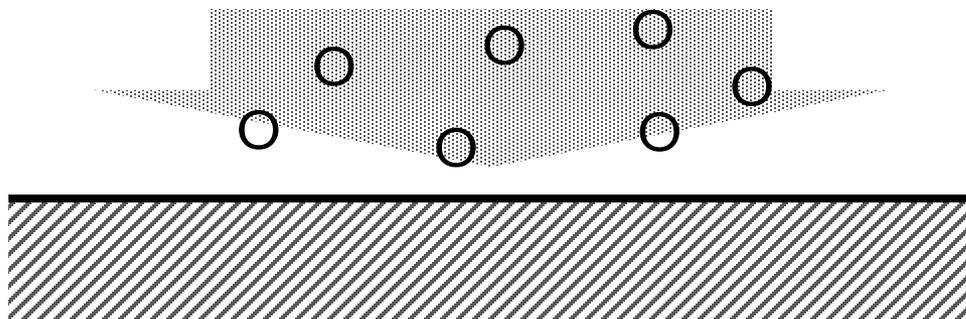
ノズル形状は様々に変更可能



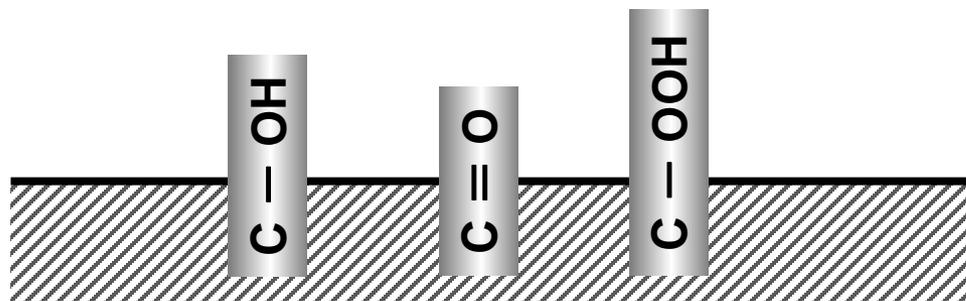
処理スピード、ノズル-材料間距離を  
制御することで、処理量を調整

## ◇大気圧プラズマによるSPS表面改質

### 大気圧プラズマ処理



プラズマ状態になった酸素が樹脂表面にアタック



プラズマのエネルギーにより水素が脱離、樹脂表面に極性基が形成

## ◇接着力評価

### ◇大気圧プラズマ処理

プラズマトリート社製プラズマ装置

ローテーションノズル使用

以下の3条件で表面処理

- 距離10 mm、速度100 mm/sec
- 距離 5 mm、速度300 mm/sec
- 距離 5 mm、速度100 mm/sec

### ◇UV処理

アイグラフィック(株)製 UV硬化機

高圧水銀ランプ使用

以下の3条件で表面処理

- 600mJ/cm<sup>2</sup>
- 1200mJ/cm<sup>2</sup>
- 1800mJ/cm<sup>2</sup>

### ◇接着

- 接着剤

エポキシ接着剤 (TCG1597/京セラケミカル)

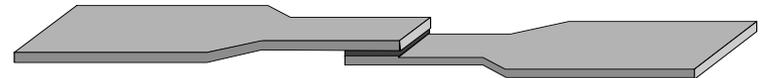
シリコン接着剤 (KE66/信越シリコン)

- 接着面積

20mm x 10mm x 0.5mmt

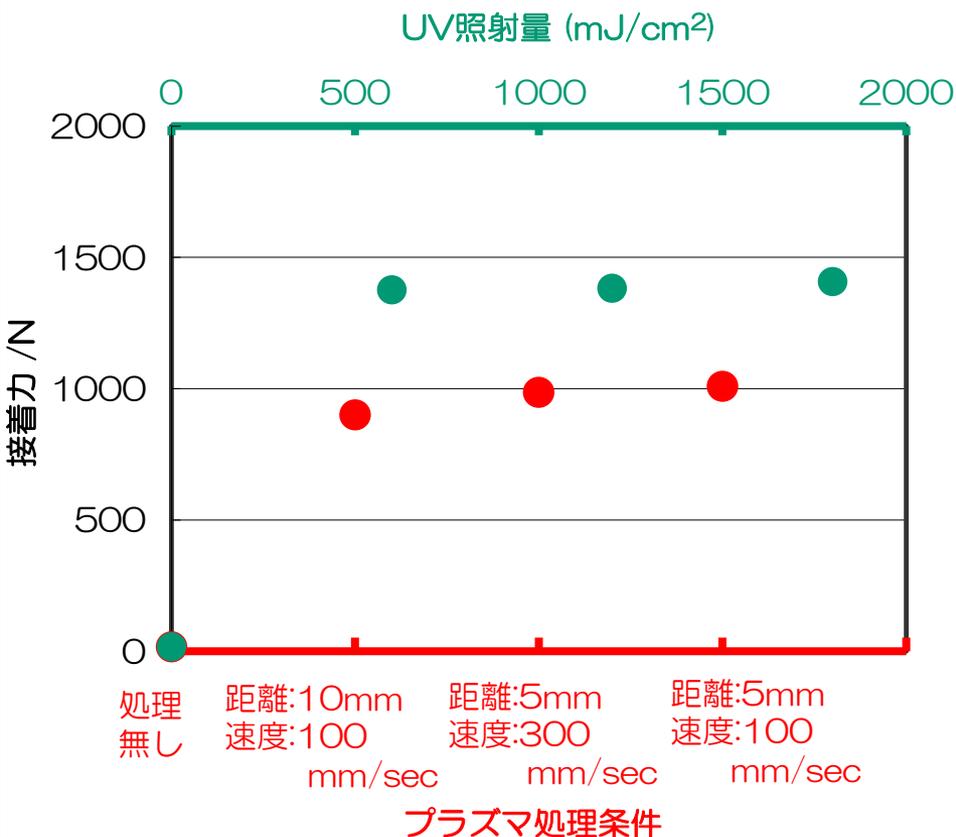
硬化条件は各メーカー推奨条件を使用

### ◇硬化後、せん断剥離試験

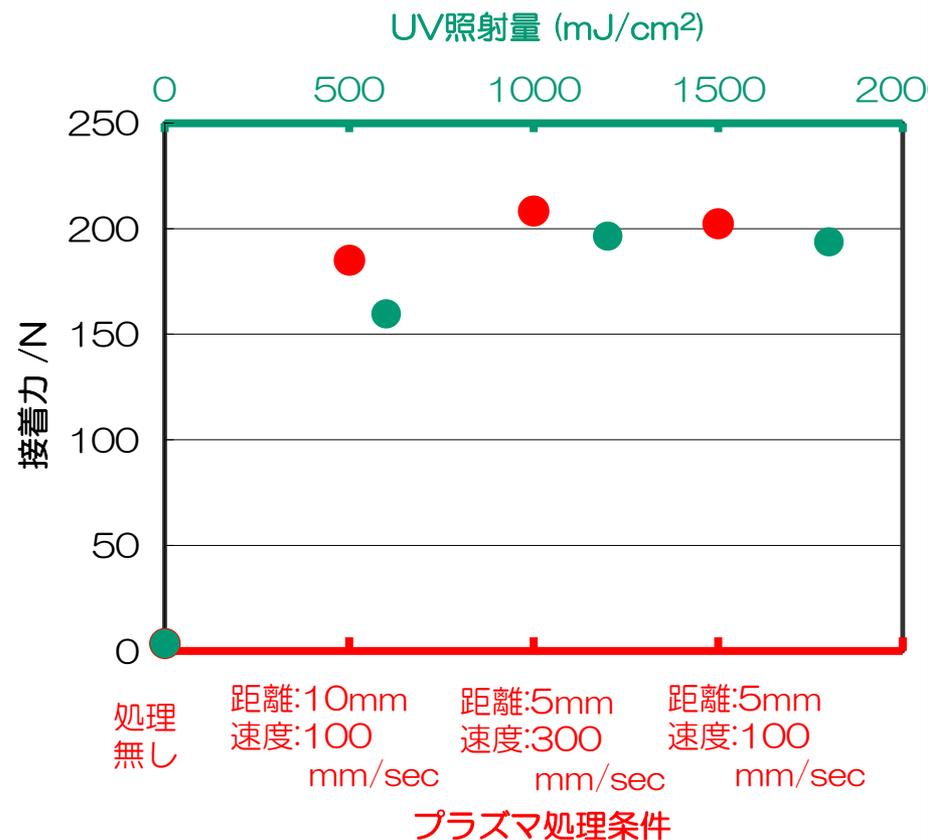


# ◇プラズマ処理による接着性向上効果

## ◇エポキシ接着



## ◇シリコン接着

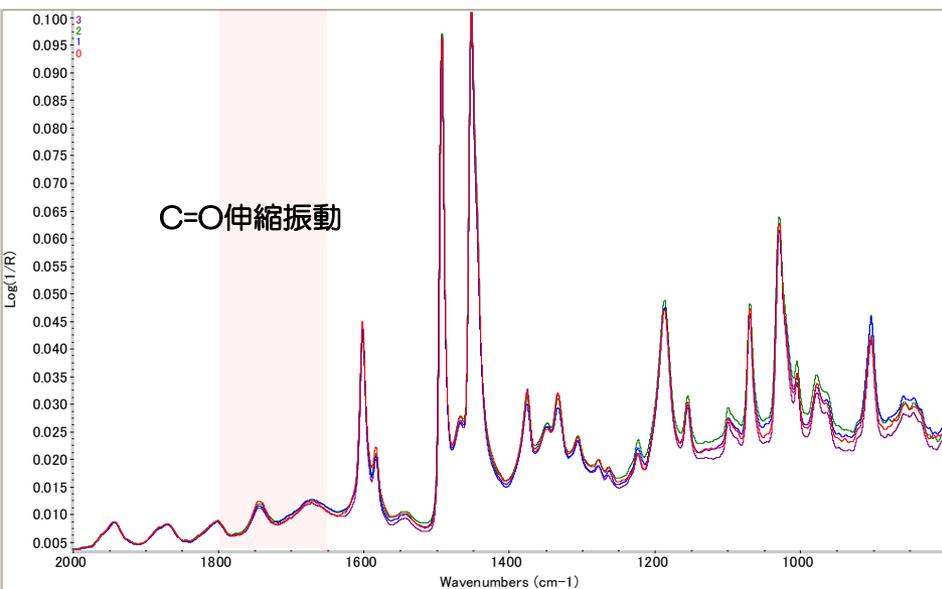


エポキシ接着、シリコン接着ともにプラズマ処理によってUV処理とほぼ同等の接着性向上効果が得られます。

# ◇プラズマ処理品のIRによる表面改質効果の確認

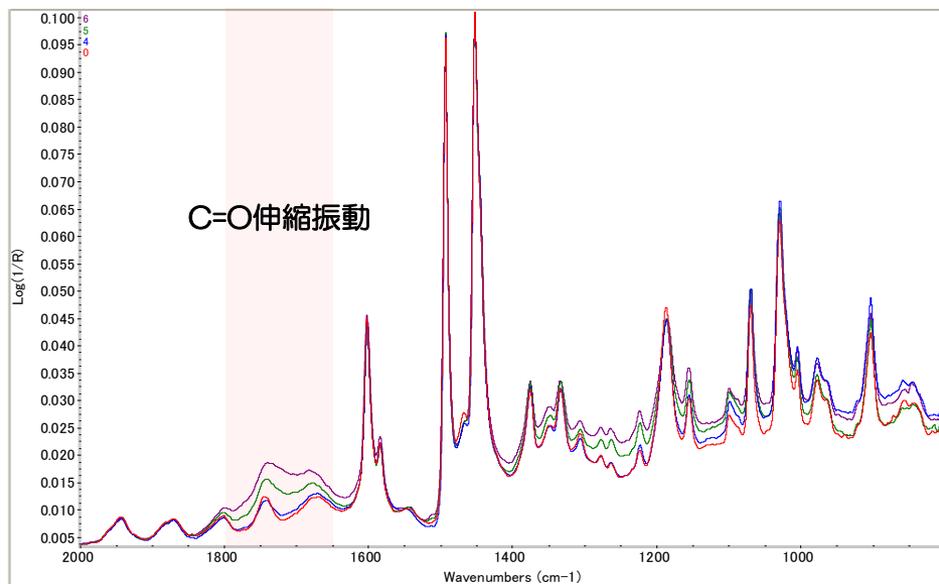
## ◇プラズマ処理

- プラズマ処理（距離10mm 速度100mm/sec）
- プラズマ処理（距離5mm 速度300mm/sec）
- プラズマ処理（距離5mm 速度100mm/sec）
- 表面処理なし（リファレンス）



## ◇UV処理

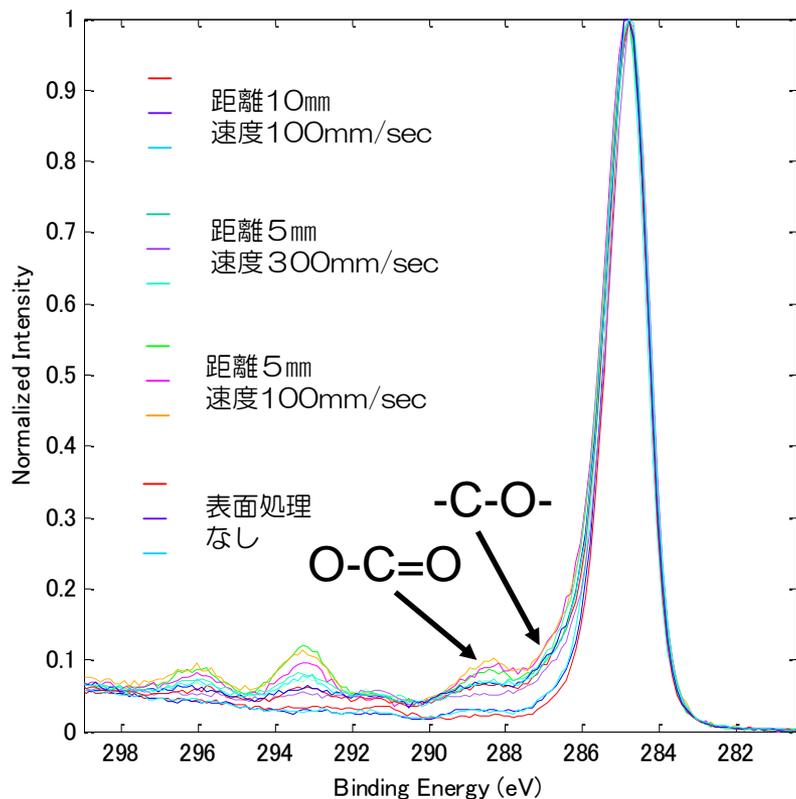
- UV処理（600mJ/cm<sup>2</sup>照射）
- UV処理（1200mJ/cm<sup>2</sup>照射）
- UV処理（1800mJ/cm<sup>2</sup>照射）
- 表面処理なし（リファレンス）



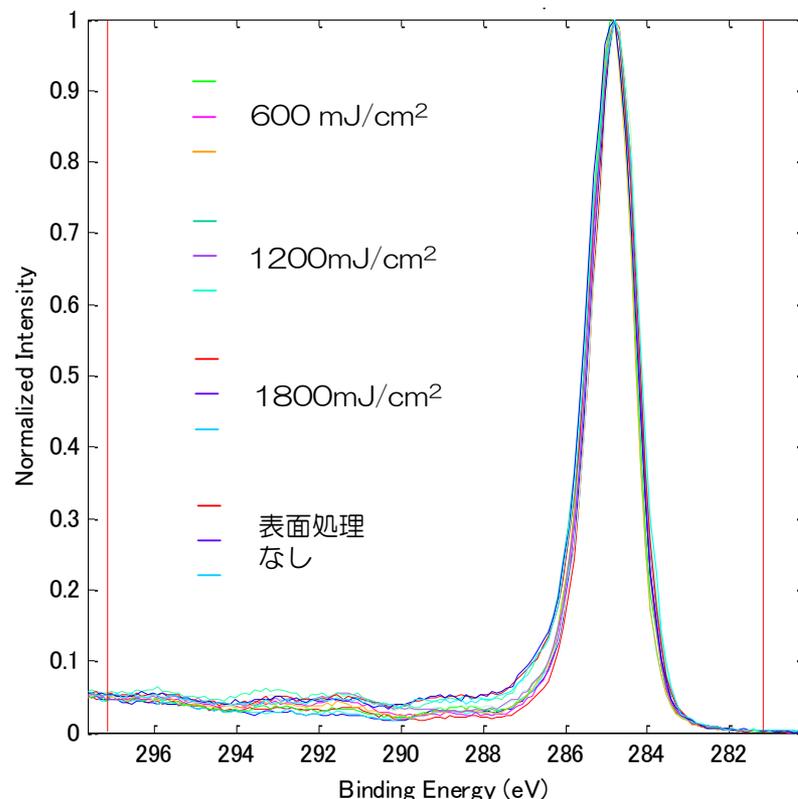
IR測定の結果では、UV処理品の方が官能基由来のピークが大きく現れます。

# ◇プラズマ処理品のXPSによる表面改質効果の確認

## ◇プラズマ処理



## ◇UV処理



XPS測定の結果では、プラズマ処理品の方が官能基由来のピークが大きくなります。  
IR測定の測定厚みは数百nmであるのに対し、XPSの測定厚みは数～十数nm程度です。  
プラズマ処理ではUV処理と比較して表面近傍のみが高度に改質されていると推測されます。