

CLS システムを応用した近赤外レーザーによる速硬化システム

小川 亮、上山 潤二

はじめに

エポキシ樹脂は、一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する熱硬化性樹脂の総称であり、優れた接着性や、機械的強度、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性、耐水性、低収縮性を示す。これらの特徴を活かし、塗料や電気・電子材料、接着剤などの幅広い分野で応用されている。

一方、近年の情報・電子に関する分野では、高密度化・微細化・多様化が進んでいる。電子機器では IOT や AI 化が進み、それらを構成する半導体や電子デバイスの高機能化、また、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー分野や SiC パワー半導体、高出力 LED、電気自動車など省エネ・環境分野では、部材の更なる高強度化や耐久性化が求められる。特に、情報・電子機器の車載用途への展開は、めざましい進展を遂げている。

このような新しい分野では、従来とは異なる材料・環境・工法に適應できる材料への要望にあふれている。このような要望に対し、自社の強みを活かした製品開発に注目している。技術的には、樹脂素材の分子構造改良や新しい用法の提案により様々な物性を引き出すこと、分野的には、エポキシ樹脂の最も優れた特性である「接着」をキーワードとした研究開発が進められている。

接着剤技術動向

例えば、自動車業界を以て、地球温暖化防止の観点から、車両自体の軽量化による燃費向上やパワートレインの電動化に関する技術開発や、無事故安全走行や車内空間の充実化を目的とした車中の電子機器の活用による技術革新が進められている。車両の軽量化では、より軽く強度に優れるアルミやマグネシウム合金、炭素繊維と樹脂の複合素材から成る CFRP 等の利用が検討されており、これらの異種材料の接合技術が溶接代替技術として研究されている。また、電子機器の活用では信頼性向上のため、自動車向けの耐久試験に対応した新しい実装材料の開発が進められている。

これらの市場要求に応える接着剤は、せん断接着強度、クリープ接着強度、耐熱性、耐薬品性などに優れるエポキシ樹脂が適した特性を発揮すると期待される^{1,2)}。また、製造現場においては、基礎的な性能要求の他に低温硬化性や短時間硬化性などの生産性に関する要求も高い。これらの要求は、生産性(時間) = コストという面だけでなく、加熱工程を削減することによる省エネルギー化によって環境負荷を押さえることが目的となる。

1. エポキシ樹脂の新しい硬化システム

一般的に、熱硬化性樹脂として代表的なエポキシ樹脂のアミンによる硬化には長時間を要する。これはエポキシドと硬化剤による反応機構と反応速度によるものである³⁾。一方で、エポキシ樹脂と硬化剤は貯蔵安定性の観点から、主として高温硬化であれば 1 液型、低温硬化であれば使用直前に混合する 2 液型として使用される事が多いが、速硬化を可能にするためには 1 液における安定性と非常に速い硬化反応の制御が重要となる。レーザーによる超速硬化システムに用いられるエポキシ樹脂接着剤は、独自に CLS システム (Curing system of Latent hardener and Specialty epoxy resin) と呼称している。CLS システムは、エポキシ樹脂、1 液化の為の潜在性硬化剤、そして高反応性化合物であるシアネートエステル樹脂を用いた新しい配合技術により、熱硬化性超速硬化接着を可能にしている。

2. 近赤外レーザー硬化システム

エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、潜在性硬化剤からなる CLS システムの特徴である超速硬化性、高耐熱性、高接着性などの種々の優れた特性を活かした新しい熱硬化システムを提案している。特に近赤外レーザー硬化システムは、このうちの超速硬化性を最大限に活用し、短時間かつ省エネルギーでの熱硬化を可能にしている⁴⁾。

近赤外レーザーは、半導体レーザーの低価格化により最近ではその効果を最大限に活用できるようになっており、樹脂溶着接合を中心として多くの分野で活用されている。すでに各種産業で実用化されているレーザー溶接は、PBT (Poly Butylene Terephthalate) などの熱可塑性樹脂を溶接部材とし、レーザー照射側材料を光透過グレード、反対側を光吸収グレードとし、溶着界面に荷重をかけ加圧密着させた状態で材料の融点以上に加熱し、熔融固着させるものである。このようなシステムでは、材料は熔融しやすい同種の熱可塑性樹脂同士に限定され、かつ、接合界面の加工精度が要求される。

また同時に接合分野においては、異種材料の接合技術の要求も高まっている。異種材料を接合するためには中間材が大きな役割を担っており、種々の開発が行われている⁵⁾。これらの技術・要求に対し、近赤外レーザーによる硬化が可能な接着システムの開発を行った。

近赤外レーザーによる加熱では、材料を瞬時に加熱できる。これを活用し、より生産性の高い工程とするためには、より短時間で接着剤を硬化させる必要がある。一方で、従来のエポキシ系接着剤では加熱により硬化反応は開始するものの、十分な性能を得るためには長時間の加熱 (=レーザー照射) が必要となる。そのため、一般的な熱硬化性接着剤をレーザーで加熱する場合でも、硬化の終了には長時間のレーザー照射が必要となってしまう。長時間の近赤外レーザーの照射となっては、硬化時間短縮のメリットが失われるだけでなく、レーザー照射部位周辺への熱ダメージが避けられなくなり、近赤外レーザーを利用する利点が失われてしまう。そ

ここで、CLS システムの超速硬化性を応用した専用接着剤を設計し、近赤外レーザーを利用した硬化工程の短時間化を達成した（図 12）。

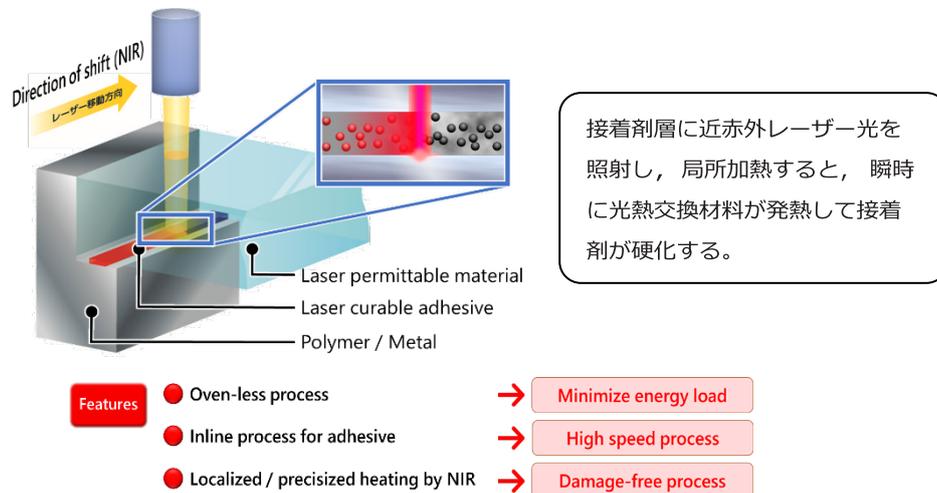


図 1 Laser Adhesive System.

本システムの特徴は、「低エネルギー負荷」、「高速処理」、「熱ダメージの最小化」である（図 1）。近赤外レーザー光を用いた加熱方式は従来の加熱炉を用いた加熱方式と比較して、必要時のみ電源を必要とするためエネルギー消費量を抑えることができる。また、硬化時には接着剤に対し数秒のレーザー照射で硬化が可能のため、従来 1 時間程度必要であった硬化炉での時間が不要になる。更に、近赤外レーザーの照射部位のみを効率よく加熱することができるため、部品全体を加熱することなく硬化でき部品への熱ダメージを最小限に留めることができる。

現在、近赤外レーザー硬化システムの実用化に向けた検討を進めている。電子部品の接着、端子の保護などに加え、ケーシングや穴埋めなどの組立にも応用の可能性を提案している（図 2）。本システムで使用する接着剤では、後述のアデカレミロップ CLS-1132 の他に、硬化開始温度や諸物性を適応用途に合わせた応用開発も行っている。硬化工程では、近赤外レーザー光の照射について様々な工夫を提案している。例えば、プラスチックやガラスなどの近赤外レーザー透過材料を使用した接合だけでなく、接着剤への直接照射や基材への照射による基材表面の加熱などを加熱の方法として提案している。また、照射するレーザーの形状をスポット状とするだけでなく、数百 μm の微細径の近赤外レーザーを使用することで、回折光学素子による再配列照射や、ガルバノレンズによる遠隔高速照射なども可能となり、新しい加熱工法として提案している。

レーザー硬化システムを実現するにあたって重要なポイントは、

- (1) レーザー硬化システム用接着剤
- (2) レーザー照射プロセス

の2つである⁶⁾。

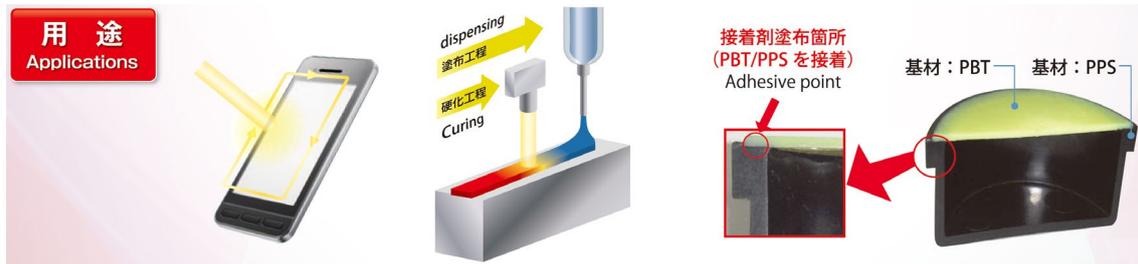


図 2 Laser gluing system application examples.

レーザー硬化システムにより実現される速硬化プロセスは、接着工程の短時間化だけでなく接着工程そのものにも新しい可能性の提案が可能となる(図 3)。例えば、レーザー/短時間硬化を活用したインラインプロセスは、従来のバッチ式オーブンをを用いた熱硬化プロセスと比較し生産時間の短縮や設備面積の縮小、品質管理レベルの向上などが可能となる。また、必要な部分のみに対する局所加熱であり、オーブンのような待機加熱電力も必要としなくなるため、大幅なエネルギー消費量の抑制も可能となる。

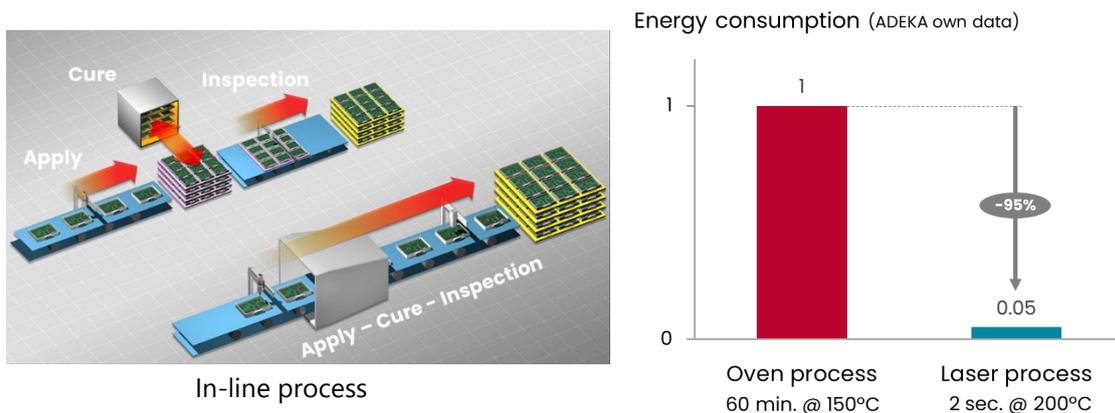


図 3 Benefits of laser and/or fast curing system

2.1 近赤外レーザー硬化システム用接着剤

レーザー照射による瞬時硬化接着剤の開発では、いくつかの課題を克服する必要があった。その中でも最大の課題は、短時間硬化の際に接着剤内部で瞬時に発生する架橋反応に伴う内部収縮応力への対策であった。

内部収縮応力は、架橋反応により生成した結合によりモノマー分子間の距離が縮められてしまうことにより発生する。この内部収縮応力を接着剤内部や接着界面に残留させてしまうと、材料の脆弱化や界面接着強度の低下が起り、材料強度や接着力を低下させてしまう。または、硬化物が脆い物性の場合、応力を緩和することができず、収縮応力割れを生じてしまう場

合もある。この硬化時に発生する内部収縮応力を緩和することが、優れた接着特性に重要となる。

一般的には、ゴムフィラーなどの柔軟成分を添加して靱性を付与するが、これでは応力緩和に要する時間が長くレーザー硬化システムのような数秒で発生する応力をうまく緩和することはできない。この問題を解決するために、接着剤組成の化学構造を徹底的に見直しを行った。その結果、接着剤の硬化成分の化学構造そのものに応力緩和機能を持たせる事で瞬間的な硬化で発生する応力を瞬間的に緩和させることに成功した。

レーザー硬化システムの実用化に向けて様々な接合に対応する物性を達成した接着剤を紹介する。標準となるアデカレミロップ CLS-1132 の代表的な特性を表 1 に示す。硬化物の特性では、線膨張係数が 25ppm (<Tg) と各種エンジニアプラスチックやハンダなどに近く、耐久性に寄与する。接着性では、特に PBT や PPS などの接着が難しいとされてきたエンジニアリングプラスチック基材に対して優れた接着力が得られる (図 4)。更に現在は、線膨張係数差の大きい材料同士の接着や、ガラスなど脆い材料の接着などの用途に合わせて様々な物性の接着剤がラインナップされている (表 1)。

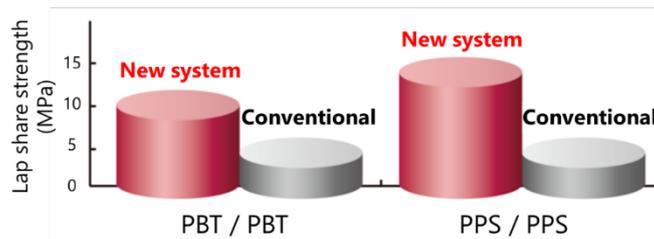


図 4 ADEKA REMYLOP CLS-1132: Adhesion test results.

表 1 Typical properties of adhesives for laser gluing systems

Grade	CLS-1132	高 Tg & 低 CTE	低弾性	超低弾性
粘度 / 25 °C / Pa·s / 20rpm	30	30	20	7
フィラー量 wt%	55	70	—	—
ハロゲンフリー対応	可能	可能	可能	可能
弾性率 (<Tg) GPa	6	14	1	0.1
ガラス転移点 (DMA) °C	120	140	50	30
線膨張係数 (<Tg) ppm	25	17	63	75

2.2 レーザー照射による硬化

レーザー照射による硬化プロセスは、接着剤に添加された光-熱変換剤により接着剤層を急速加熱し、接着剤の反応活性温度に到達させることで接着剤の自己発熱を伴う硬化反応と接着層内部の熱伝導が同時に進行し、接着剤層全体が硬化する方法である。

レーザー照射エネルギーが十分でないと、材料は反応活性温度に到達することができず硬化反応が進行しない。一方で、レーザー照射エネルギーが強すぎると、材料が過加熱な状態となり、部分的に材料の熱分解などが起こり、目的の物性が得られない。CLS システムを活用したレーザー接着システムでは、以下のポイントを硬化の標準条件としている。

- a) レーザー形状：トップハット型レーザー 3 ～ 15W/4 φ
- b) 硬化に必要なエネルギー：0.24W/mm² × 3 ～ 10sec.

これらの条件は、接着剤の硬化に必要なエネルギーの一例のため、実部品への適応では種々の調整が必要となる。さらに、レーザーを照射する装置としては、レーザーハンダ付けなどで使用されるような X-Y ステージ、ロボットアームなどを使用した機械的な照射位置調整だけでなく、レーザーマーキングなどで活用事例が多いガルバノレンズを用いた照射、レーザー樹脂溶着などで紹介されている様々な治具も応用することができ、目的に合わせた選定も重要となる。

また、レーザー照射と同時に照射部位の温度を測定できるシステムなどと組み合わせることで、照射プロファイルの追尾、接合品質管理などを精度高く行う事も可能であろう。

2.3 接合・硬化方法

一般的な接合方法としては、被着体の間に接着剤を塗布し、近赤外レーザー透過性のある被着体側からレーザーを照射、接着剤層を硬化させる。従来のレーザー溶接では困難であった異種材料の接合、熱溶融しない材料の接合が可能であること、接合界面の加工精度や加圧密着が必要ないなどの特徴を持つ。

また、レーザー透過性材料を介したレーザー照射ではなく、接着剤への直接レーザー照射によって接着剤を硬化させることも可能である。レーザー照射条件を最適化することで、接着剤への直接照射を行うことができるため、接着剤フィレット部のみを硬化させる仮止めや塗布と硬化を併行して行うプロセスなど幅広い適用が可能となっている。

さらに、直接照射による硬化プロセスを応用することで、深さ方向への硬化による接合も提案が可能である。一例として、図 5 にレーザー照射による接着剤の深さ方向の硬化を示す。接着剤として機能する際には数十μm 程度の厚みで十分であるが、更に連続してレーザーを照射することで 5mm 以上の深さ方向への硬化が可能であることを示している。これを応用すること

で、新しい接着剤による接合の可能性が示される。例えば、ネジの代わりにレーザー接着システムによる固定を行うことで、ネジ部品点数の削減だけでなく、蝸壺形状によるより確実な接合など、従来の材料では不可能であった形状による接合も可能となる。

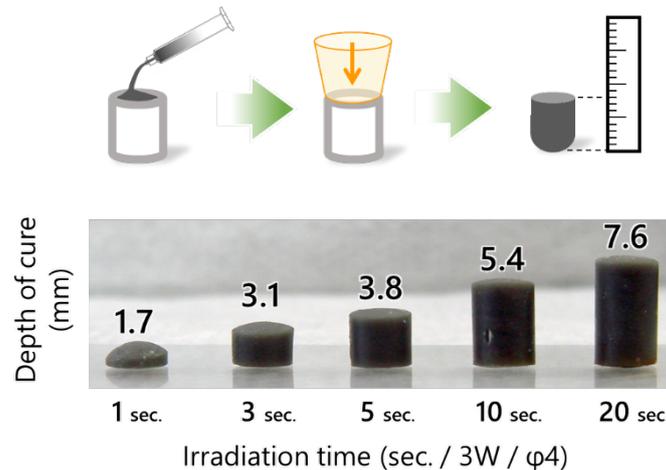


図 5 Results of deep curing test by laser irradiation.

2.4 実用化に向けた取り組み

ADEKA では、レーザー接着システムの実用化に向けて自社内にオープンラボを開設している。ラボ内には、様々なレーザー照射装置と各種評価装置および分析装置を設置し、試験基材～実部品での硬化テストが実施可能となっている。

ラボ内に設置してある近赤外レーザー接着システムの実験装置の一例を紹介する（図 6）。本装置は、レーザー接着システム検討用の装置として、3～75W/φ4 のレーザーを照射できる半導体レーザー照射装置、照射部位観察用カメラ、熱量測定用サーモグラフィーなどを設置している。また、インターロック等の装置を備え近赤外レーザーを扱うための安全な作業環境を整えている。装置内に設置した照射レンズは集光部位までワークディスタンスを 200mm 確保しており、200mm × 200mm の大型ステージ上の全てに照射部位を移動可能なアームを有しており、様々な形状の部品を使用したレーザー照射試験への対応を可能にしている。更に、様々な装置を設置するスペースも確保しており、レーザー硬化時の挙動と同時に様々な評価を実施出来る装置となっている。

実験装置エリアには、実験を行う際に重要となる評価試験装置も備えている。前処理工程に用いる UV 処理やプラズマ処理などの被着体の表面処理装置、接着剤の塗布工程に用いるディスプレイャーやジェットディスプレイャーなどの自動塗布装置、硬化性評価に用いる熱分析装置、接着剤硬化後の評価に用いる各種熱分析装置、ダイボンドテスターなどの接着力測定装置、更には、硬化後や接着力評価後の状態観察を行うための各種観察顕微鏡なども備え、前処理～硬化～評価検討まで実施出来る環境を整え、レーザー接着システムの実用化検証を行っている。



図 6 Example of experimental setup for laser adhesive system.

おわりに

従来にない新しい硬化挙動を有する CLS システムの応用一例として、近赤外レーザーによる速硬化システムを確立することに成功した。この硬化に必要なエネルギーを削減した硬化技術であるレーザー硬化システムが、CO₂ 排出量の圧倒的に低い硬化プロセスとしてものづくりに貢献することを期待している。また、品質が重要となるものづくりへの要求が高まっている中で、従来とは異なる新しい品質管理が可能な接着硬化工程としての応用などが可能となるであろう。CLS システムを活用した様々な接合技術が、新しい価値を創造し、社会の発展に貢献することを期待している。

文献

- 1) 原 修, スリーボンド・テクニカルニュース, 平成 3 年 12 月 20 日発行
(<https://www.threebond.co.jp/technical/technicalnews/pdf/tech36.pdf>)
- 2) 松岡 潤一郎, (1989) 表面技術, 40, 11, 1199
- 3) Takashi, K., (1985) Kobunshi Ronbunshu, 42 (9), 577-583
- 4) 株式会社 ADEKA ホームページ
(<http://www.adeka.co.jp/develop/laboratory/polymer/laser/>)
- 5) 松本 聡, (2017) プラスチックエージ, 63, 51
- 6) 杉浦 昭夫, 鈴木 克彦, 伊奈 治, 加藤 和生, (2009) デンソーテクニカルレビュー
14
(<https://www.denso.com/jp/ja/-/media/global/business/innovation/review/14/14-doc-13-ja.pdf?la=ja-jp&rev=049d4dac9d8a456593a9a67bc06c03d0&hash=BD6D55993B87A631CFCD0D307549529E>)