

一篇關於 **UV 表面改質** 未來應用方向的資料，請參考。

來源：SEN Lights 特殊光源

在奈米時代關於不可欠缺的 UV 表面改質原理、應用技術的探討

1. 序言

在固體表面機能處理技術上，從使用藥液（酸、鹼性藥劑，氟化物..）到 dry process（電漿 Plasma、噴沙、火焰處理、液態二氧化碳、放電加工、Deep UV..）有很多種處理的方式。

以深紫外線 DUV 照射被加工物表面來達到表面處理的目的地，UV 工作物施工方法是從 50 年以前就知道的技術，但多年來在工業界被看作為實用性低，在研究及應用實例上之前都很少有專業的研究者去做研究與開發。

但隨著液晶顯示器的高密度化，日本在 1980 年的上半年採用 **UV 表面處理法** 在液晶玻璃的洗淨上，現在是液晶產品製程中不可欠缺的重要技術。

而 UV 改質技術比 UV 表面處理法實用案例稍微晚一些，在 1990 年的上半年採用在汽車的擋泥板塗裝前處理及磁浮超高速列車的甲府實驗線的軌道線圈形成體塗裝前處理，另外軌道線圈塗裝前處理現在也很活躍；之後，進展到採用在電子機器及汽車引擎周邊的工程塑料粘著力提高等..（手機外殼、按鍵的印刷前處理）。

UV 洗淨技術是因為早期日本發展出來應用在液晶顯示器製程中玻璃基板的洗淨上，因為沒有以企業機密被保密而被廣大普及化，改質技術方面因為最終使用者以企業秘密保密各個產品的做法，所以大大地阻止了在普及化方面的時間。

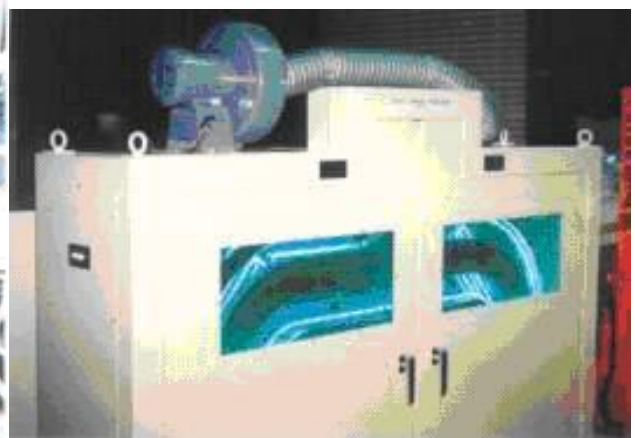
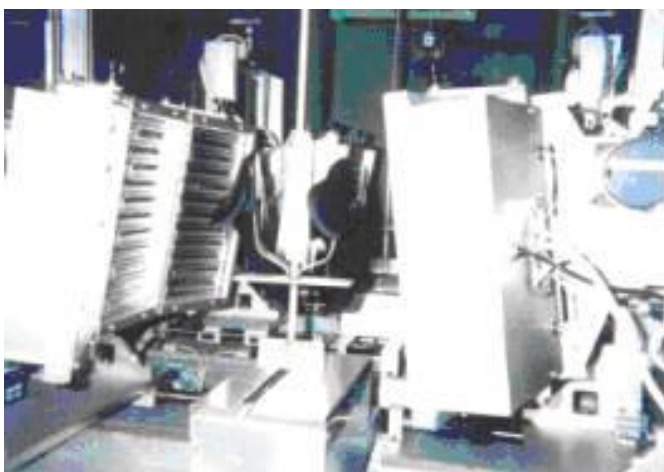


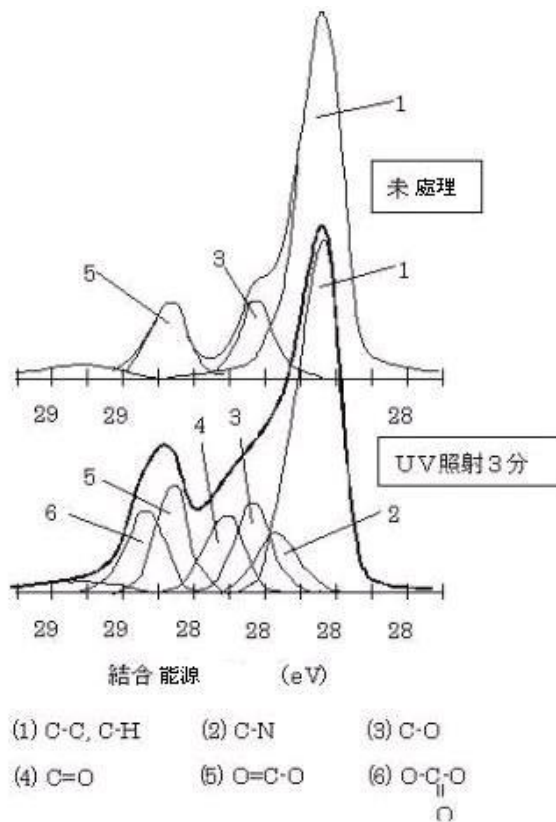
圖 1. 汽車擋泥板的 UV 照射的塗裝前處理。UV 光源在兩側，檔泥板形成體在中間通過。 圖 2. 磁浮列車的軌道線圈的塗裝前處理實驗機。

使用紫外線放射（以下簡稱為 UV）的表面處理方法最近建議以光增感劑為使用藥液，基本上在大氣中能處理 dry process，有改質和洗淨效果。改質是直接地提高固體表面的粘著力，洗淨是除去形成表面軟粘著層的有機污濁膜，間接地給與提高粘著力、安定品質。

2. UV 表面處理方法的機械裝置

2-1 改質

UV 表面處理方法能做到固體表面的改質和洗淨。會產生的反應是依照原材料性質而有所不同，在玻璃和陶瓷上只做洗淨的作用，而在塑膠材料和金屬上能做到改質和洗淨兩種功效。



實驗結果：

SEN 的低壓水銀燈管照射於有機化合物時，對其中分子的結合能給予高位階能源。

C-H 分子鍵能完成的話，氫原子因為極為活潑被容易取出。

在那裡氧原子作出反應的話，氧富有 C-O、-COO-、C=O 等的官能團所形成。

在分子表面的化學反應，用 X 射線光電子光譜(XPS)和 IR 光譜等能分析出。

圖 3 為用 200W 的低壓水銀 LAMP 照射了 3 分鐘液晶聚合物 (LCP) 的表面時的 C1sXPS 光譜圖。根據 UV 照射富有氧官能團的羰基等起因在波峯重新發現，特別導入大量的羰基。

圖 3. UV 臭氧處理 LCP 的 XPS 光譜，C1s

圖 4 是使用 200W 低壓水銀 LAMP 去照射 PBT 及 PPS 時，照射時間與表面濡能的變化。

在表面能的評價上採用濡性藥劑。隨著曝光量的增加，開始急劇後緩慢增加「濡性（潤濕）指數」。

圖 5 表示用二液環氧系粘著劑粘著了以圖 4 處理同樣的 PPS 及 PBT 時的強度及照射的關係。

粘著強度也和潤濕指數同樣隨著曝光量的增加而變強。但粘著強度在有曝光量的地方到達波峯，超越之後就下降了。這並不是資料錯誤，粘著需要粘著劑在粘著物上充份的潤濕，粘著劑也有固有的表面張力，粘著物和粘著劑的表面張力相等時，正確為極性成分和非極性成分相等的界面張力變成零時，表示能得到最大的粘著力。

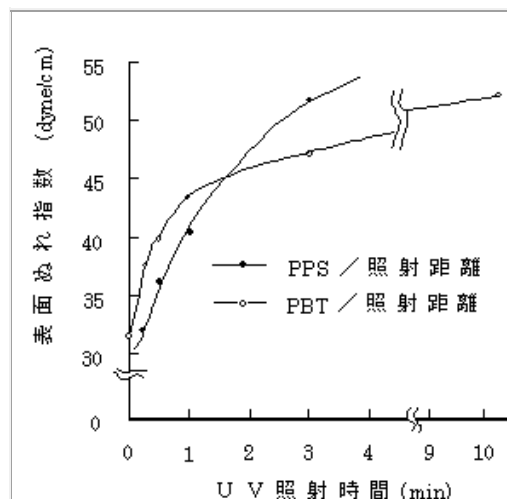


圖 4. 表面ぬれ指数の変化とUV照射時間

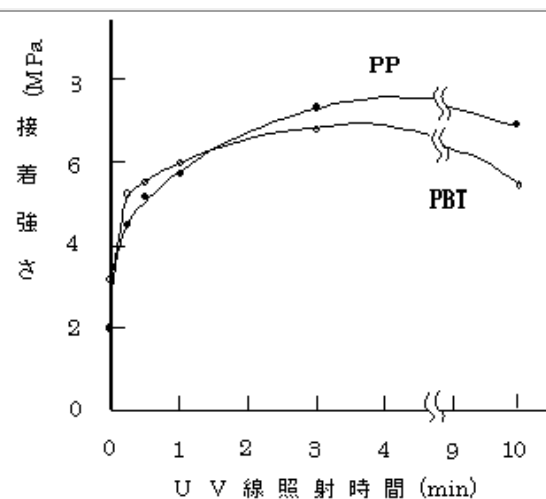


圖 5. UV照射時間と接着力（照射距離5cm）

UV 臭氧法的粘著力改質效果並不是萬能的，根據原材料會有很大的差異。
 資料還不是很多，但依據原材料的改質效果之差則是表 1 所示的改質傾向。
 表 1 的資料充實是對這技術的普及來說認為是今後重要的課題。
 對氟樹脂和縮聚醛沒有效果，但對工程塑料有效果。
 對金屬的鋁、不銹鋼也有效果，比塑料數少被實用化。

表 1.UV 臭氧法的改質效果傾向一覽表(R3)

原材料	臨 界 表 面 張 力 (dyne/cm)	改質效果	備考
PPS 6165A4(GF)		○⇒◎	實績：汽車引擎零件
PBT VALOX310-SEO-1001		△⇒◎	實績：汽車引擎零件
尼龍 6.6		△⇒◎	
尼龍 46 TS-200F6	46	△⇒◎	
PET FR-PET C9093	43	△⇒◎	
LCP XYDAR 6330(GF)”		○⇒◎	UV 臭氧法、光增感法全都可光增感：積層電子基板的 film
聚酮胺 12		△⇒○ △⇒◎	酰胺 L-1930 酰胺 L-1940
PEEK VICTREX PEEK 450G		△⇒○	
聚硫化物 UDELP-1700		△⇒◎	
聚硫化物 GF-130NT(GF)		△⇒◎	
聚醚		○⇒◎	ULTEM2300-1000
變性 PPO NORYL SEIJ-701		△⇒○	
聚酰亞胺		□	FPC
聚苯乙烯	33-36	□	觀賞用水槽
氟樹脂	18-21	×	
縮聚醛		×	
PP(HOMO)	27-29	□	光增感劑(有機氯系溶劑)併用
PP(HOMO)		×	單純 UV 臭氧法
PP(混合)		□	汽車裝置的實績
PE	31-32	×	
加硫橡膠		□	單車 brake shoe 零件
環氧系樹脂(GF)		□	Maglev train coil 形成體塗裝
鋁		□	電容器
不銹鋼		□	電梯構造體的粘著

記號說明

①①①：◎○△①①

◎：非常強的粘著強度(包含材質破壞、85kg/cm²)

○：高粘著強度(45~85kg/cm²)

△：低粘著強度(20~60kg/cm²)

①粘著劑：環氧系 AV138/HV998

②：□x、依 sen 特殊光源的實績

□：有效果及實績 ×：沒有效果

在如果單純的 UV/O₃ 法不能得到充分的改質原材料，併用光增感劑的話能將改質效果變高。

例如聚丙烯是在只有 UV 和臭氧上幾乎沒有效果，但把 PP 浸泡在有機氯系溶劑，再照射 UV 的話會明顯地提高粘著力，可是這技術因為禁止使用有機氯系溶劑，以圖 1 的擋泥板塗裝前處理為唯一的例子，最近研究以各式各樣的光增感劑來代替有機氯系溶劑。

開發了在光增感劑的存在下以 254nm 為中心，對液晶聚合物照射 UV，接枝聚合反應聚合性乙烯基單體，軟性多層印刷電路板的出色聚合物 Film 的例子。

申請專利在 LCP Film 塗布聯胺水溶液，在那上面以 200W 的低壓水銀 Lamp 照射 120 秒的 UV 增感法的實例來看，在氬氨煤氣的 plasma 處理及以前的 UV 臭氧法、氧氣氛、等離子處理的各自改質結果比較後詳細敘述。

只摘錄結果的一部分在表 2 中表示。

在此對以前的 UV 臭氧法，並用光增感劑的 UV 表面處理法暫時稱為 UV 增感法來做為區別。

表 2. 依 LCP Film 的 UV 增感法做改質效果的比較

處理法	氮氣比率 (%)	氮氣原子的形態	銅箔粘著強度 (N/cm)	無電解鍍金粘著強度 (N/cm)	濺鍍銅粘著強度 (N/cm)	封止樹脂粘著強度 (MPa)
實施例 1	3	N-C	8.04	6.96	6.57	18.2
實施例 2	4	N-C	7.94	6.86	6.66	17.9
比較例 1	1	N-C	7.35	1.37	1.13	10.1
比較例 2	1	N-C	7.45	1.76	1.47	6.8
未處理	0	—	2.06	不能測定	不能測定	不能測定

Film 處理法的概要

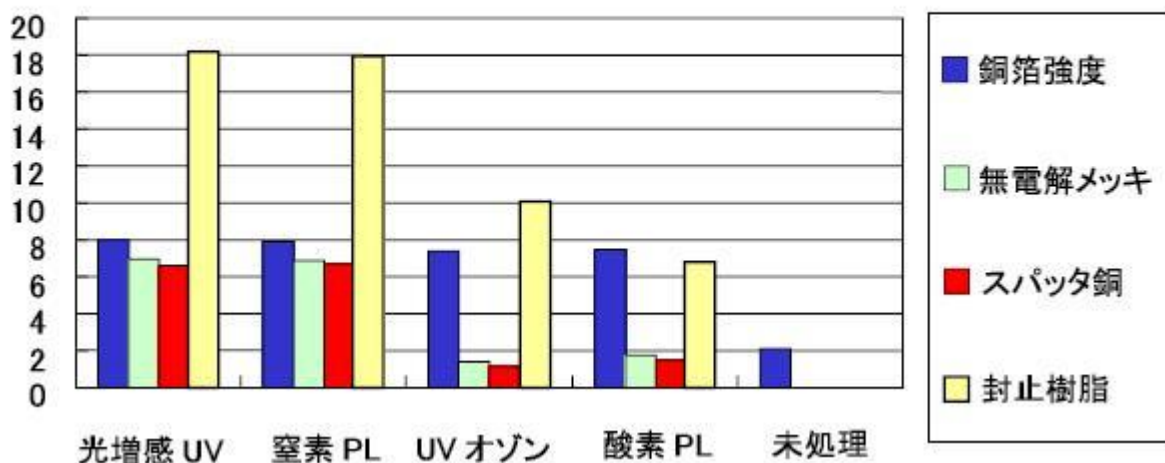
實施例 1：UV 增感法(聯胺溶液+UV 照射)

實施例 2：氬氣煤氣+plasma 法

比較例 1：UV 臭氧法

比較例 2：氧氣氛+ plasma 法

図 14. LCP フィルムの改質効果の比較データ / グラフ



而且對於和無電解鍍金、濺鍍銅粘著的場合は 5 倍以上，封止樹脂粘著強度約 1.8 倍的差。另一方面 UV 處理和 plasma 法處理的結果，一般被認為沒有差而是同等的。Film 的搬送法

是枚葉式(圖 5)和滾輪搬送(圖 6)等種種的類型被開發。



圖 5. 光增感型枚葉式基板 Film 處理機
靠近自己這邊裝入 Film，在深處照射。

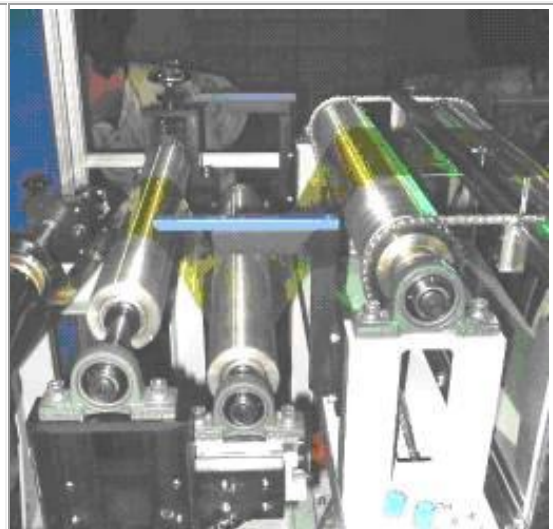


圖 6. 滾筒 to 滾筒搬送式 Film 表面改質機。右上為光源。

5-1-3. 高密度 PCB 電解メッキ前処理

PCB も微細化が進むと絶縁膜と配線の間隔が微細になり、メッキ液が絶縁膜に囲まれた銅のファインパターンにぬれ難くなる。UV オゾン処理は銅の平滑面を荒らさずぬれ性を高め親水化させるので、電気メッキの歩留まりを

上げることが認められた。この技術も 2004 年頃からの実用化が始まった新しい用途である (図 17)。



図 17. 微細 PCB 電解メッキ前処理全景

2-2・洗淨

高分子化合物の量很少、在薄膜分佈時，由於 UV 臭氧的氧化反應前進到內部，終於高分子分解 CO_2 、 H_2O 、 O_2 、 N_2 其它的分子，成為氣體飛散從表面消失的反應，是洗淨效果。

因此 UV 臭氧法能消滅油性的污染。對於無機性的塵埃種類沒有效果。

這個洗淨效果的特長為像表 3 所表示的一樣和濕式洗淨法比較，清淨度相當高和 plasma 法有同等的能力。

代替濕式洗淨法洗淨大片的污染是很弱的，要充分發揮 UV 臭氧法的沖洗效果，必須事先用其他的洗淨法除去大的污穢是重要的。

碳化氫系溶劑的洗淨力強，表 3-2 反而接觸角變大，是因為溶劑殘留。

UV 臭氧處理完全沒有殘留性。

表 3. 依洗淨法的接觸角之能力比較

處理條件	接觸角(度)
無處理的 glass 板	26

洗劑⇒市水⇒碳化氫系溶劑	39
洗劑⇒市水⇒純水	17
洗劑⇒市水⇒IPA	13
臭氧水	<10
洗劑⇒市水⇒plasma	5
洗劑⇒市水⇒UV 臭氧	4

2-3. 光源

為了用光的能源分解有機化合物的分子結合，光被化合物吸收，那個能源比分子結合能源能高是二個重要的條件。

在表 4 表示塑膠的分子結合能源，在表 5 表示低壓水銀 Lamp、氙氣 Lamp 和高壓水銀 Lamp 的分光能源。

低壓水銀 Lamp 的 185nm 和 254nm 線及 Xe 氙氣 Lamp 的 172nm 線能源高，比很多有機化合物的結合能源高很多。

185nm 和 172nm 線從能源的值也結合 C-F。

可是現在無法改質氟系樹脂，氟原子因為重，很難脫離那個場合，認為為了時間方面再結合。將來發現適合地增感劑，期待解決這個問題。

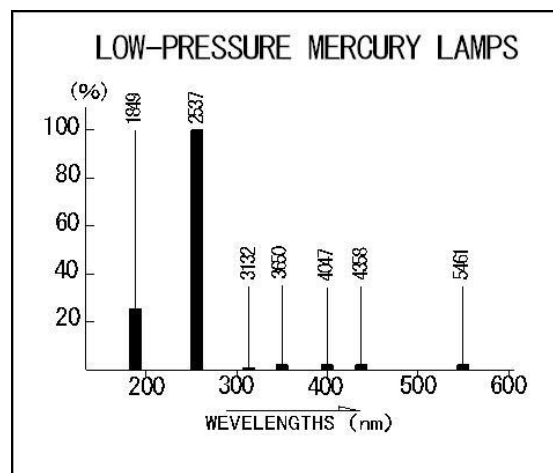
高壓水銀 Lamp 的代表線 365nm 的能源為 328kJ/mol 因為很低，所以不適合表面處理。

表 4. 分子的結合離解能源(單位：kJ/mol)

結合	分子(AB)	分子(A；B)	結合能源
H-H	H ₂	2H	432.07
H-C	C ₆ H ₆	H, CHO	464
	CH ₄	H, CH ₃	431.8
	CH ₃	H, CH ₂	457
	CH	H, C	334.7
O-C	CO ₂	CO, O	526.1
	CH ₃ OH	CH ₃ , OH	378.1
N-N	N ₂	2N	941.6
	N ₂ O ₄	2NO ₂	53
O-O	O ₂	2O	493.6
	O ₂ +	O, O+	642.8
	O ₃	O, O ₂	102
	H ₂ O ₂	2OH	206.8
C-F	CH ₃ F	CH ₃ , F	472
	C ₆ H ₅ F	C ₆ H ₅ , F	524
Cl-Cl	Cl ₂	2Cl	239.2
H-O	H ₂ O	2H, O	[458.9]
	H ₂ O	H, OH	493.4
	OH	O, H	424.4

表 5. 低壓水銀 Lamp 和氙氣 Lamp 的主要波長和能源

		低壓水銀 Lamp		氙氣 Lamp
發光波長(nm)		185	254	172
能源	(kJ/mol)	647	472	696
	(eV)	6.7	4.9	7.2



3. 裝置

UV 臭氧裝置主要設備以短波長 UV Lamp 構成。

光源以低壓水銀 Lamp 和氙氣 Lamp 最為適合，Xe 氙氣 Lamp 的 172nm 線因為被氧強烈地吸收，在大氣中的氙氣 Lamp 有效照射距離為 0-3mm 極短，對立體的產品很難適用。

因低壓水銀 Lamp 有效照射距離為 0-20mm 對寬裕的立體對象物也能適用，而且兩者因為幾乎沒有能力差，在 UV 臭氧法上專門使用低壓水銀 Lamp。

表面處理需要的臭氧濃度為 100-300ppm 因為很低，除了符合 10,000ppm 以上的光阻劑的裝置的話，因 Lamp 會產生足夠的臭氧，所以裝置構成很簡單。

以實驗機來說從桌上型實驗裝置到少量生產可能的東西，可以製造很多種種類。

4. UV 臭氧法的實施例

還沒有 UV 臭氧法的市場統計，但洗淨的用途最為普遍，推定超過表面處理全體的 80%。

洗淨之中在液晶單元的製造過程的東西佔 80%以上，全是筆者的推算認為達到 200 億日元。

半導體曝光原板、光學透鏡和水晶振盪器等的洗淨在液晶之後。

最近連液晶和電漿電視的連接端子都用 UV 臭氧法來洗淨。

金額方面以洗淨的壓倒性最多，用途例子反而是改質較多。

可是因產品製造廠把製作方法保密，不能知道用途例子，很難像洗淨般水平展開前進的障礙。

今後被期待的用途有軟性多層印刷電路板和有機 EL 基板等的基礎 Film 處理。

營業部專線：0910-828-675

TEL：06-2675405/06-3365721（詳細資料備索,歡迎來電洽詢）

FAX：06-2681823 E-mail：senlight@ms46.hinet.net



図 24. 25. 水晶振動子やCD読取レンズの洗浄装置。図 23 の手前のトレーに製品を並べ、図 22 奥の光源(開いている)の下に送って照射する。



図 26. プラズマテレビ端子洗浄装置の光源。
ディスプレイの周辺だけを照射する。



図 27. フレキシブル PCB 基板フィルムの改質

参考文献

1. 井出文雄：高分子表面改質，近代編集社，P75(1987)
2. 寺本“プラスチックの表面処理と接着”材料技術，14(10)，283-287(1996)
3. 寺本，岡島，松本，栗原“紫外線による表面改質”日本接着学会誌，29(4)，180-187(1993)
4. JIS K 6768:プラスチック及びシートのぬれ張力試験方法
5. 畑敏雄，日本接着協会誌，18(9)，420-429(1982)
6. 工技院、セン特殊光源：金属表面の改質方法，特許第 3127228 号
7. David E. King：Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25°C，J. Vac. Sci. Technol. A，13(3)，May/June，1247-1253(1995)
8. 加藤浩一郎：低密度ポリエチレン樹脂の付着性を改善するための処理，塗装工学，20(3)，94-99(1985)
9. Engeelsberg：Removal of surface contaminants by irradiation from a high-energy source，USA Patent，#5,099,557，Mar/31(1992)
10. 大場洋一：ガラス表面設計／洗浄と表面処理，p.229，近代編集社(1983)
11. 土橋義知：島田理化技報，1(1)，5-9(1991)
12. 徳丸克己：酸素の化学 - 共立化学ライブラリー④，p.51-63，共立出版(1973)
13. セン特殊光源社内資料：排オゾン処理-(R3)，(2004)
14. ジャパングアテックス(株)：高接着性液晶ポリマーフィルム，特開 2003-221456