

光学部品の実装におけるカチオン重合UV硬化型接着剤の硬化にともなう変形の解析

光応用技術R&Dセンター 高橋明理

Analyzing Deformation of a Cationic Polymerization UV Curable Adhesive during the Curing Process in Bonding of Optical Components

A. Takahashi

光学製品において、光学部品を高い位置精度で実装する精密接着技術は、重要な基盤技術である。精密接着の実現に欠かせない要素の一つとして、接着剤の硬化過程に関する理解があげられる。そこで当社では、カチオン重合UV硬化型接着剤を対象に、硬化過程の接着部の変形にともなう光学部品の変位を解析する手法の開発にとりくんだ。まず、接着剤の硬化反応モデルに基づき、硬化度を定式化し、さらに、硬化度に対する粘弾性、膨張・収縮率の変化を定式化した。これらを用いて有限要素解析を実施し、光学部品の変位を計算した。同一の接着構造、硬化条件における解析と実験の結果は同様の傾向を示し、本研究の解析手法の有効性を確認できた。

In the manufacturing of optical products, precision bonding technology, which mounts optical components with high positional accuracy, is an important fundamental technology. To achieve high positional accuracy, it is essential to comprehend the deformation of the adhesive joint over time during processing. Therefore, a method to analyze the displacement of optical components resulting from the deformation of a cationic polymerization UV curable adhesive was developed. First, the physical properties of the adhesive were formulated. Then equations, governing the adhesive properties, were used to perform finite element method (FEM) simulations to analyze the position of the optical component during curing of the adhesive. Experimental tests on adhesively bonded components were also conducted under conditions identical to those employed in the simulation. The results of the simulation and experiment exhibited a consistent trend, indicating the effectiveness of the modeling and simulation methods employed in this study.

1. ま え が き

光学製品の筐体内部には、レンズやミラーなどの光学部品から成る空間光学系が構成されている。その製造工程では、光軸を確認しながら、光学部品の位置を調整し、適切な位置、角度で固定する。このため、固定方法は任意のタイミングに短時間で接合できる手法が望ましい。また、異種材料である光学部品（ガラス）と筐体（金属）を接合できる必要がある。このような理由から、光学部品の実装には、UV硬化型接着剤が使用されることが多い。

光学部品の接着における課題の一つとして、接着部の膨張・収縮に起因する位置ずれがあげられる。光学部品の実装にはきわめて高い位置精度が求められ、サブマイクロメートルのずれであっても、光学特性の劣化を引き起こす場合がある。このため、光学部品の精密接着技術は光学製

品の製造に不可欠である。精密接着を実現するうえで重要な要素の一つとして、接着剤の硬化過程に関する理解があげられる。硬化過程では、硬化反応にともなう化学的な収縮（硬化収縮）に加え、粘性状態から粘弾性状態への移行による機械物性の大きな変化が生じる。また、硬化収縮によって発生する内部応力は、時間の経過とともに緩和し、その過程が製品の長期的な性能や信頼性に影響をおよぼす可能性がある。

従来、接着構造やプロセスの最適化には、多数の試作による実験的アプローチが必要であり、開発に多大な時間と労力を要していた。高性能かつ高信頼性の光学製品を短期間で効率的に開発するためには、任意の硬化条件下における接着部の変形挙動や内部応力を定量的に予測する手法の確立が有効であると考えられる。そこで当社では、カチオン重合UV硬化型接着剤を対象に、硬化過程の接着部の変形にともなう光学部品の変位を解析する手法の開発にとりくんだ。

略語・専門用語リスト

略語・専門用語	正式表記	説明
カチオン重合		正電荷を持つイオン（カチオン）が連鎖活性種となって進行する重合反応
有限要素法		複雑な構造や物理現象を小さな要素に分割し、それぞれの要素で近似方程式を解くことで全体の挙動を数値解析する方法
貯蔵弾性率		複素弾性率の実部。動的弾性率ともいい、材料が外部からの変形エネルギーを弾性的に蓄える能力を示す物理量であり、剛性や硬さの指標となる
損失弾性率		複素弾性率の虚部。材料が外部からの変形エネルギーを熱などの形で散逸させる能力を示す物理量であり、粘性の強さの指標となる
マスターカーブ		異なる温度における粘弾性特性を時間や周波数軸で重ね合わせ、広範な時間・周波数での材料の挙動を表したカーブ
レオメータ		材料の粘度や変形、流動などの性質を評価する装置の総称
DMA測定	動的粘弾性測定／ Dynamic Mechanical Analysis	材料に振動ひずみまたは応力を与え、応答する応力またはひずみを測定することにより、力学的な性質（動的粘弾性=dynamic viscoelasticity）を測定する方法
レーザ変位計		レーザ光を対象物に照射して、その位置や距離、変位量を非接触で測定する装置
白色干渉顕微鏡		白色光の干渉を利用して、対象物の表面形状を非接触で高精度に測定する顕微鏡装置

2. 接着部のモデリング

2.1 対象とする接着構造

本研究では、エポキシ樹脂をベースとしたカチオン重合UV硬化型接着剤を対象とする。この接着剤には、ヨードニウム塩タイプの光カチオン重合開始剤が含まれており、UV照射により硬化が進む。また、膨張・収縮を最小限に抑えるためにシリカフィラーが充填されている。カチオン重合UV硬化型接着剤は、ラジカル重合UV硬化型接着剤と比較して、硬化収縮率が小さい、酸素による硬化阻害がない、耐熱性が高いなどの利点があり、光学製品の精密接着によく使用される。一方、光カチオン重合では、UV照射中の反応に加え、照射停止後にも暗反応として硬化反応が継続することが知られており^{1) 2)}、この特性が硬化反応の制御を困難にする要因となっている。

本研究でとりあつかうモデル接着構造を図1に示す。ガラス（SBSL-7）製の光学部品が無酸素銅製の基板に接着されている。接着部には、ガラス部品の底面の接着層だけでなく、縁に形成されたフィレットが含まれる。接着剤は高粘度であるため、一定量塗布した接着剤の上にガラス部品を静かに置くと、図1のようなフィレットが形成される。図中に示す接着部の寸法は、硬化後のサンプルを用いて測定したものである。

接着剤を硬化するためのUV光源はガラス部材の斜め上方に設置し、UV光を500秒間照射した。接着剤の各領域におけるUV照度を表1に示す。前述の通り、カチオン重合UV硬化型接着剤では、UV照射後も暗反応によって硬化が進行するため、照射停止後も解析および実験の対象とした。UV照射中および照射停止後の環境温度は23℃に維持した。

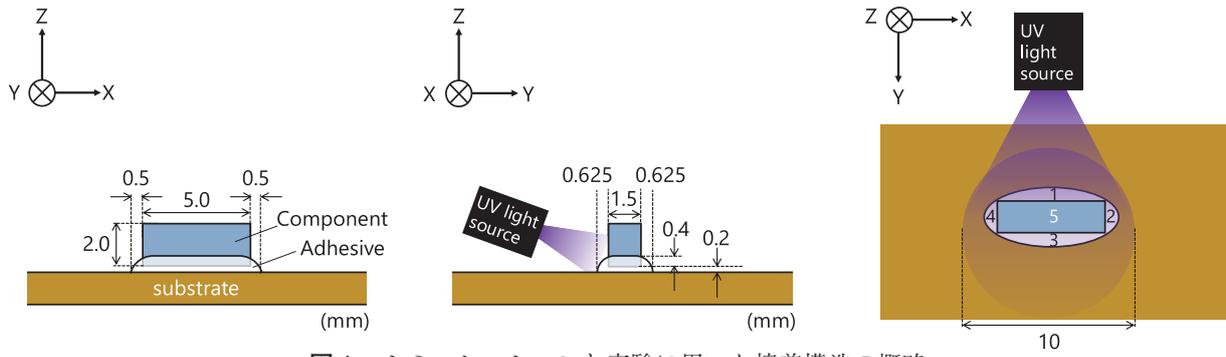


図1 シミュレーションと実験に用いた接着構造の概略

Fig.1. Schematic view of the adhesive structure for simulations and experiments.

表1 接着部の各エリアのUV照度

Table 1 UV irradiance in each area of the adhesive.

Area	UV irradiance (mW/cm ²)
Area 1	132
Area 2	64
Area 3	49
Area 4	61
Area 5 (bottom of the component)	53

2.2 接着剤の硬化度のモデリング

硬化過程の接着部の変形を解析するために、まず、接着剤の硬化度の測定と定式化を行った³⁾。樹脂の重合反応状態を定量化する手法には、FT-IR（フーリエ変換型赤外線分光法）を用いて化学構造の変化を評価する方法や、DSC（示差走査熱量計）を用いて反応熱を評価する方法などがあるが、本研究では、硬化過程を連続的に測定するために、蛍光を用いた測定法を採用した。エポキシ樹脂の主剤に含まれる芳香環は π 電子をもち、芳香環同士が接近すると π - π スタッキングが形成される。 π - π スタッキングは吸収した励起光のエネルギーを蛍光として放出することが知られている。硬化前の接着剤では、溶液中の熱運動のため、 π - π スタッキングは形成されにくく、蛍光は非常に小さい。しかし、硬化反応が進むと、芳香環はポリマーの一部としてスタックされるため、 π - π スタッキング由来の蛍光は強くなる。上記の現象より、蛍光の強度変化により、硬化度を調べることができる。同一条件下で、硬化前後の蛍光強度を求め、この差を正規化した値を接着剤の硬化度と定義した。

硬化度の測定データを硬化反応モデルの数式でフィッティングし、パラメータを導出した。UV照射中の反応による硬化度 (p_{uv})、および照射停止後の暗反応による硬化度 (p_d) それぞれに対してn次反応モデル^{4) 5)}を適用し、これらの重ね合わせを全体の硬化度としてあつかった⁶⁾。これは次の数式で表される。

$$\frac{dp_{uv}}{dt} = K_{uv}(1 - p_{uv}) \quad (1)$$

$$K_{uv} = k_{uv} \exp\left(\frac{-c_{uv}}{RT}\right) = k_{uvT} \cdot I_t^M \exp\left(\frac{-c_{uv}}{RT}\right) \quad (2)$$

$$\frac{dp_d}{dt} = K_d(1 - p_d) \quad (3)$$

$$K_d = k_d \exp\left(\frac{-c_{uv}}{RT}\right) = k_{dT} \cdot I_t^N \exp\left(\frac{-c_{uv}}{RT}\right) \quad (4)$$

ここで、 I_t はUV積算光量、 t は時間、 T は温度を表す。 K_{uvT} 、 M 、 c_{uv} 、 K_{dT} および N は定数であり、測定データのフィッティングにより決定した。速度定数 (K_{uv} 、 K_d) とUV積算光量の関係は、式 (2) および式 (4) に示すように、べき乗式で表される⁷⁾。UV照射中の反応による硬化度 (p_{uv}) と暗反応による硬化度 (p_d) の測定値とモデリング結果を図2 (a)、(b) に示す。

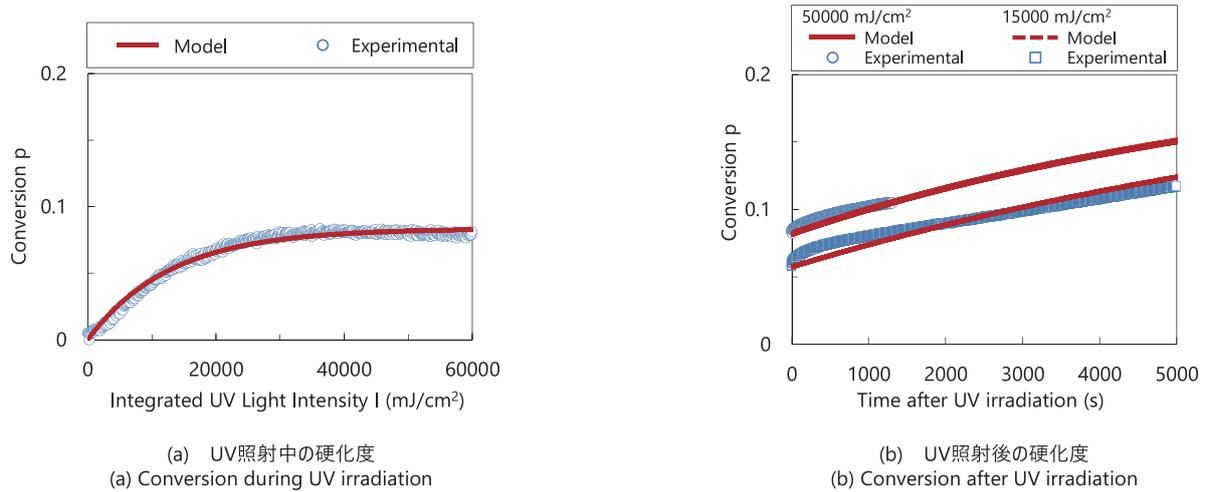


図2 接着剤の硬化度⁹⁾

Fig.2. Conversion of the adhesive.

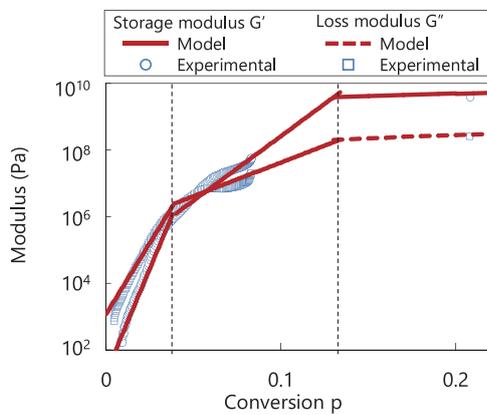


図3 弾性率と硬化度の関係⁹⁾

Fig.3. Relationship between the moduli and the conversion.

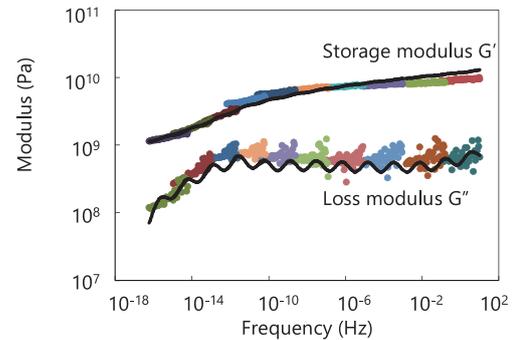


図4 貯蔵弾性率と損失弾性率のマスターカーブ⁹⁾

Fig.4. Master curves for storage modulus and loss modulus.

2.3 接着剤の粘弾性、膨張・収縮のモデリング

次に、接着剤の硬化過程における粘弾性、硬化収縮、および熱膨張率の変化を測定した。これらの測定値を、2.2節で述べた硬化度の関数としてプロットし、定式化した³⁾。これにより、任意の硬化条件下における、硬化度の変化を把握することで、他の物性値を推定できるようになる。

硬化過程の粘弾性は、UV照射機能付きレオメータ（振動モード）を用いて測定した。硬化度を横軸に、貯蔵弾性率および損失弾性率を縦軸にとったグラフを図3に示す。硬化過程における弾性率の変化を3つの段階に分類し、それぞれを定式化した。第1段階は、硬化度が0.04以下のゲル化前の段階であり、弾性率が最も急速に増加する。第2段階は、硬化度が0.04～0.15に対応し、弾性率の増加速度が緩やかになる。第3段階は、硬化度が0.15以上の領域で、弾性率がほぼ飽和状態に達する。このような弾性率(G)の挙動を硬化度(p)の関数として式(5)～(7)で表現

した。

$$G = A_1 \cdot \exp(B_1 \cdot p) \quad (p \leq 0.04) \quad (5)$$

$$G = A_2 \cdot \exp(B_2 \cdot p) \quad (0.04 \leq p \leq 0.15) \quad (6)$$

$$G = A_3(1 - \exp(-B_3 \cdot p)) \quad (p \geq 0.15) \quad (7)$$

ここで、 A_1 、 B_1 、 A_2 、 B_2 、 A_3 、および B_3 は定数であり、測定データのフィッティングにより決定した。

接着剤は、時間とともに機械物性が徐々に変化する粘弾性材料であるため、緩和弾性率をとりあつかう必要がある。緩和弾性率は、式(8)に示すProny級数を用いた一般化Maxwellモデルにより定式化した。完全硬化した接着剤サンプルのDMA測定（周波数分散モード）を25℃～200℃の温度条件で行い、時間—温度重ね合わせ則により、各温

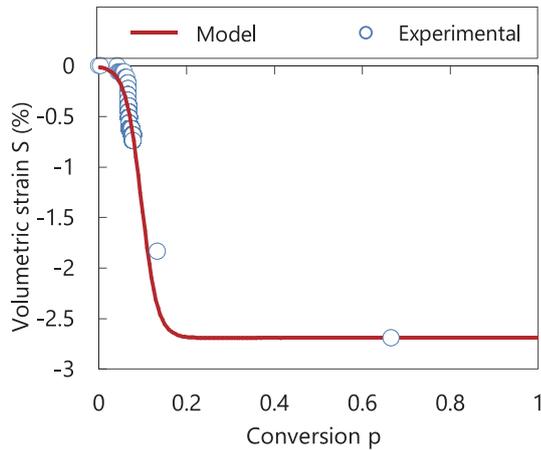


図5 硬化収縮と硬化度の関係⁹⁾

Fig.5. Relationship between the volumetric strain and the conversion.

度で得られた弾性率の測定結果を水平方向にシフトさせることにより、図4に示すマスターカーブを作成した。緩和関数 $\tau_i(T)$ は式 (9) より、シフト係数 $a_H(T)$ は式 (10) より求めた⁸⁾。

$$G(t, T) = G_\infty + \sum_{i=1}^N G_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i(T)}\right) \quad (8)$$

$$\tau_i(T) = \frac{1}{\beta_i a_H(T)} \quad (9)$$

$$\log a_H(T) = -\frac{A(T-T_{ref})}{B+(T-T_{ref})} \quad (10)$$

ここで、 t は時間、 T_{ref} は基準温度である。AおよびBは定数であり、測定データのフィッティングにより決定した。図4は完全硬化した接着剤の緩和弾性率であるが、硬化過程の接着剤の緩和弾性率については、硬化度に対応する弾性率に比例してシフトするものとしてあつかう。

硬化収縮率および熱膨張率の測定には、レーザ変位計を用いた。測定サンプルは、ガラスプレートの上に置かれたリング形状の治具の内部に接着剤を充填したものである。ガラスプレートの下部には、UV光源とヒータが装備されている。接着剤にUV光を照射しながら、接着剤の表面の高さをレーザ変位計で測定することで硬化収縮率を評価した。また、ヒータで温度を変化させながら、接着剤の表面の高さを測定することで、熱膨張率を評価した。高さの変化は概ね体積変化に相当するが、接着剤は、リングとの界面、ガラスプレートとの界面で拘束されるため、その影響分は補正している。硬化度と硬化収縮率の関係を図5に、硬化度と線膨張係数の関係を図6に示す。これらを式 (11) と (12) に示すシグモイド曲線でフィッティングして、定式化した。

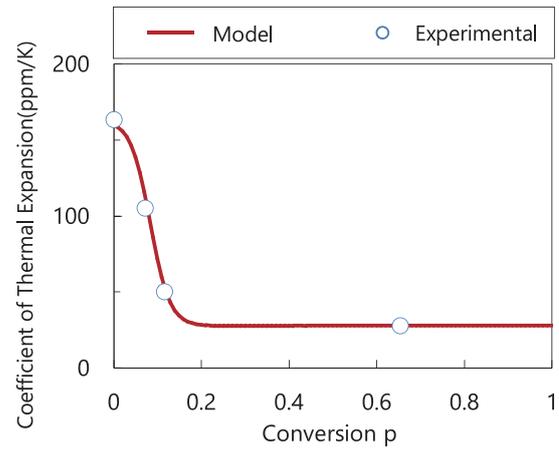


図6 線膨張係数と硬化度の関係⁹⁾

Fig.6. Relationship between the coefficient of thermal expansion and the conversion.

$$S = S_1 \frac{1}{1 + \exp(-B_S(p-p_0))} \quad (11)$$

$$\alpha = (\alpha_0 - \alpha_1) \frac{1}{1 + \exp(-B_\alpha(p-p_0))} + \alpha_1 \quad (12)$$

式 (11) において、 S_1 は完全硬化後の収縮率である。 B_S と p_0 は定数であり、測定データのフィッティングにより決定した。式 (12) において、 α_0 は未硬化時の線膨張係数、 α_1 は完全硬化後の線膨張係数である。 B_α と p_0 は定数であり、測定データのフィッティングにより決定した。

3. 接着剤の硬化にともなう変形による光学部品の位置ずれの解析

3.1 有限要素法解析

解析には有限要素法シミュレータLS-DYNAの陰解法ソルバーを使用した⁹⁾。FEモデルを図7に示す。すべてのパーツを四面体のソリッド要素で分割し、そのサイズは0.3 mmとした。また、境界条件として、接着部/銅基板、および接着部/ガラス部品の界面を節点共有とし、銅基板の底面のZ方向に固定した。

ガラス部品および銅基板は弾性体としてあつかい、接着剤は樹脂の硬化を表現する材料モデルである*MAT_ADHESIVE_CURING_VISCOELASTIC (*MAT_277) を用いてとりあつかった。MAT_277は本来、熱硬化を表現するモデルであり、UV硬化には対応していない。そこで、UV照度に起因する硬化パラメータを照度ごとにそれぞれ定義して計算する方法をとった。接着部は、図1のArea 1～5に対応するようにパーツを分割しており、各UV照度に対応したパラメータを入力し、解析を行った。各硬化度

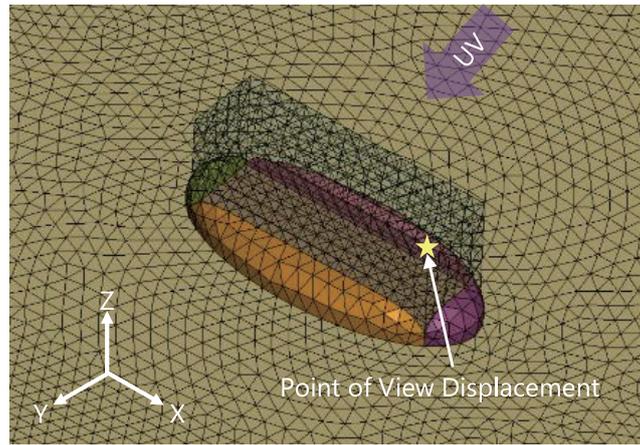


図7 接着構造のFEモデル

Fig.7. FE model of the adhesive structure.

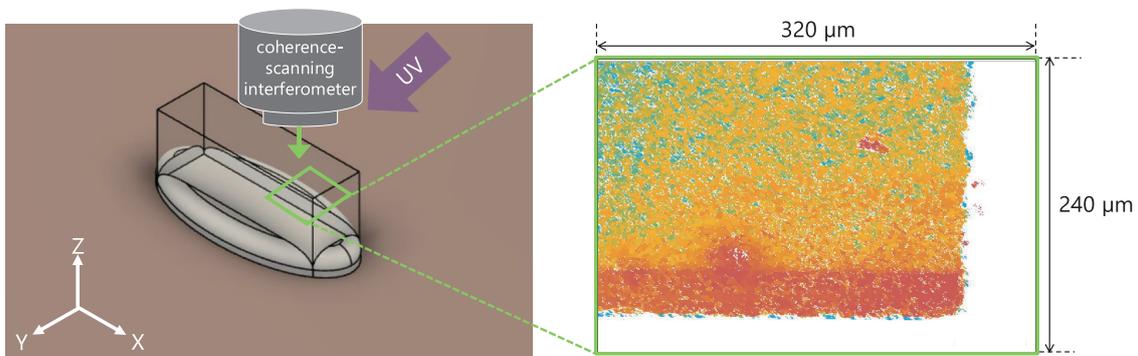


図8 光学部品の位置ずれの測定方法

Fig.8. Measuring method for displacements of the optical component.

における弾性率，硬化収縮率，線膨張係数は，2.3節の数式に基づいてCurveとしてLS-DYNAに入力した。

3. 2 光学部品の変位の実測

解析手法の妥当性を検証するために，図1の接着構造において，接着剤の硬化中のガラス部品の変位を測定する実験を行った⁹⁾。測定方法は，接着剤の硬化過程に影響をおよぼさない，非接触式の方法が望ましいため，本研究では，白色干渉顕微鏡を用いた。図8に示すように，ガラス部品の上面の端部を白色干渉顕微鏡で連続的に撮影し，撮影した画像からガラス部品のX，Y，Z方向の変位を導出した。Z方向の位置の計算には，白色干渉顕微鏡で測定される干渉縞の強度のピーク位置を用いた。X，Y方向については，撮影した画像を解析し，ガラス部品の輪郭を検出することで，輪郭位置の動きから変位を算出した。

3. 3 解析と実測の比較

ガラス部品のX，Y，Z方向の変位の解析と実験の結果を図9 (a) ~ (c) に示す。解析結果と実験結果は概ね一致した傾向を示しており，本研究の手法が光学部品の位置ずれを予測するのに有効であることが確認できた。本手法の適用により，光学部品の接着部の構造や硬化プロセスの効率的な設計が可能になると考えられる。

一方，特にZ方向で，解析と実験の絶対値に乖離がみられる。乖離の要因として，硬化挙動の評価と定式化の精度不足が考えられる。特に，暗反応の過程では物性が急激に変化するため，慎重にあつかう必要がある。この点は今後の課題である。別の要因として，UV照度分布に関する観点と考えられる。解析では，図1のArea 1 ~ 5の各領域内ではUV照度は均一であると設定した。しかし，実際にはガラス部品や接着剤自体の光吸収などの影響により，UV照射強度には空間的な分布が生じる。より精密な解析を行

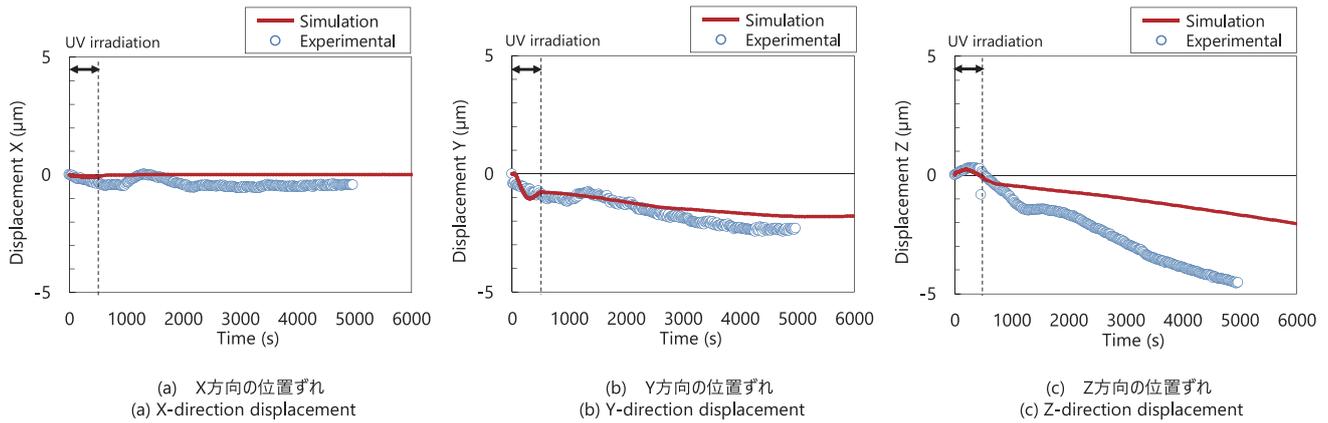


図9 光学部品の位置ずれの解析結果と実験結果⁹⁾

Fig.9. Experimental and Simulation Results for displacements of the optical component.

うためには吸光度を考慮したモデリングが必要であり、この点も今後の課題と言える。

解析および実験の結果で注目すべき点は、ガラス部品の変位の大部分は、UV照射中でなく、照射停止後の暗反応過程において徐々に発生したことである。これは、接着工程でのUV照射後、時間の経過とともに光学部品の位置や角度が変動する可能性を示唆しており、光学製品の製造工程の設計において考慮すべき重要な点といえる。

もう一つの特筆すべき点は、ガラス部品が接着層の厚さ方向であるZ方向だけでなく、接着層の面内方向であるY方向にも変位していることである。この現象は、ガラス部品の2つの長辺の縁に形成された接着剤のフィレット間のUV照射量の不均一に起因すると考えられる。片側 (Area 1) のUV照度は 132 mW/cm^2 であるのに対し、もう片側 (Area 3) は 49 mW/cm^2 であり、Area 1の照射量はArea 3の約2.7倍である。強いUV光が照射されたArea 1では硬化反応が速く進行し、硬化収縮や弾性率の上昇が先行して発生し、ガラス部品の変位を引き起こすと考えられる。約4500秒におけるX方向の変位は $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ であったのに対し、Y方向の変位は約 $2.4 \text{ }\mu\text{m}$ と約6倍であった。この結果は、高い位置精度を実現するためには、接着部全体に均一なUV照射を行う必要があることを示唆している。

4. むすび

カチオン重合UV硬化型接着剤を対象に、硬化過程の接着部の変形にもなう光学部品の変位を解析する手法の開発にとりくんだ。接着剤の硬化反応モデルに基づき、硬化度を定式化し、さらに、粘弾性、膨張・収縮率を硬化度の関数として定式化した。これらを有限要素法シミュレータに入力し、光学部品の変位を解析した。また、接着剤の材

料物性モデリングと解析方法の妥当性を検証するために、シミュレーションと同一の接着構造における光学部品の変位を測定する実験を行った。

解析と実験は概ね同様の傾向を示し、本研究の手法が光学部品の位置ずれを予測するのに有効であることが確認できた。本手法の適用は、光学製品の効率的な開発、設計に寄与すると考えられる。本研究であつかった接着構造では、光学部品の変位の大部分は、接着剤へのUV照射中ではなく、暗反応の過程で発生することがわかった。また、接着部に照射されるUV照射強度が不均一な場合、硬化収縮による接着層の厚み方向の変位だけでなく、接着面内の方向の変位が発生することが示された。

謝 辞

本研究は、著者が東京工業大学 (現 東京科学大学) 社会人博士課程在学中にとりくんだものです。ご指導をいただいた東京科学大学 総合研究院 未来産業技術研究所 佐藤千明教授、関口悠准教授に感謝いたします。また、有限要素法シミュレータLS-DYNAについて、株式会社JSOL 岡村昌浩様、瀧宣博様にご助言いただきました。

参考文献

- 1) C. E. Corcione, et al.: "Time-temperature and time-irradiation intensity superposition for photopolymerization of an epoxy based resin" *Polymer*, Vol.46, pp.8018-8027, 2005
- 2) C. Decker, K. Moussa: "Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers" *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, Vol.28, pp.3429-3443, 1990
- 3) A. Takahashi, et al.: "Volume change and viscoelastic properties of UV-curable adhesives for precise positioning during curing process and their formulation" *J. Adhesion*, Vol.98, pp.2029-2044, 2022.
- 4) G. C. Martin, et al.: "Modeling the structure-property-processing relationships of epoxy resins during cure," 47th Annual Technical Conference of Society of Plastics Engineers, New York USA, 1989.
- 5) M. E. Ryan, "Rheological and heat-transfer considerations for the processing of reactive systems," *Polym. Eng. Sci.*, Vol.24, pp.698-706, 1984.
- 6) P. L. Chiou, A. Letton: "Modelling the chemorheology of an epoxy resin system exhibiting complex curing behavior" *Polymer*, Vol.33, pp.3925-3931, 1992.
- 7) B. Golaz, et al.: "UV intensity, temperature and dark-curing effects in cationic photo-polymerization of a cycloaliphatic epoxy resin" *Polymer*, Vol.53, pp.2038-2048, 2012.
- 8) M. L. Williams, et al.: "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.77, pp.3701-3707, 1955.
- 9) A. Takahashi, et al.: "Analyzing deformation of a cationic photopolymerized epoxy adhesive during the curing process in UV irradiation and dark reaction based on finite element method and measurement" *J. Adhesion*, Vol.100, pp. 599-615, 2024.