

博士論文

光ピックアップ装置用光デバイス接着技術の
高強度化及び高信頼化に関する研究

Study on Adhesion Strength and Reliability of
Optical Device for Optical Pick-up Systems

横浜国立大学大学院 工学府

大関 良雄

Yoshio Ozeki

2016年3月

目次

第1章 序論	4
1.1 はじめに	4
1.2 光ピックアップ装置の研究背景	6
1.2.1 光ピックアップ装置の役割	6
1.2.2 光ピックアップ装置の製造プロセス	6
1.2.3 光ピックアップ装置の変遷	10
1.3 工業的意義	12
1.4 研究の目的と本論文の構成	13
1.5 参考文献	17
第2章 表面粗化による接着高強度化技術	18
2.1 はじめに	18
2.2 実験方法	19
2.2.1 供試部材	19
2.2.2 強度評価サンプルの作製	22
2.2.3 接着強度の評価	24
2.2.4 信頼性試験方法	26
2.2.5 物性評価	27
2.3 粘弾性特性の確認	29
2.4 初期の接着強度	31
2.5 信頼性試験後の接着強度	33
2.6 結論	40
2.7 参考文献	41
第3章 接着界面の応力分散技術	42
3.1 はじめに	42

3. 2	実験方法	4 3
3. 2. 1	供試部材	4 3
3. 2. 2	強度評価サンプルの作製	4 7
3. 2. 3	接着強度の評価	4 9
3. 2. 4	信頼性試験方法	5 1
3. 2. 5	物性評価	5 2
3. 3	粘弾性特性の確認	5 4
3. 4	初期の接着強度	5 7
3. 5	信頼性試験後の接着強度	5 9
3. 6	結論	7 0
3. 7	参考文献	7 1
第4章	接着界面の高強度化技術	7 2
4. 1	はじめに	7 2
4. 2	実験方法	7 3
4. 2. 1	供試部材	7 3
4. 2. 2	強度評価サンプルの作製	7 7
4. 2. 3	接着強度の評価	7 9
4. 2. 4	信頼性試験方法	8 0
4. 2. 5	物性評価	8 1
4. 3	粘弾性特性の確認	8 3
4. 4	被着体の表面自由エネルギー	8 5
4. 5	初期の接着強度	8 7
4. 6	信頼性試験後の接着強度	8 9
4. 7	結論	9 3
4. 8	参考文献	9 4

第5章 総括	95
本研究に関する業績	100
論文	100
国内学会研究発表	100
国際学会研究発表	100
登録特許（国内外）	100
謝辞	102

第1章 序論

1. 1 はじめに

高度で専門的な科学技術の計算に利用するメインフレームが主であったIT (Information Technology) 端末が、1980年以降、情報メディアのデジタル化の進展とともに、数キロバイトのテキスト情報を扱ったパーソナルな情報端末 (PC : Personal Computer) として徐々に浸透していく。このPCの情報処理能力は1990年代の数メガバイトの画像情報から2000年代の数ギガバイトの動画情報へと急速に発展し、また、それらを結ぶネットワーク化の進展とブロードバンド化により、インターネットのデータトラフィックは1990年代後半から急激な増加を続けている [1] [2]。

このような情報化社会の発展とともに、それを支える記録媒体としてデジタル方式で記録再生できる光ディスク製品が急速に普及していく。この光ディスク製品は、基本的にデータの劣化が見られず大容量化が可能で、特に長期保存と安価な記録媒体を特長とするため、1980年代から音楽用CD (Compact Disc) として普及し始め、1990年後半からAV (Audio Visual) 機器やPC用記録媒体として発展を続けてきた。この発展は

- (1) 光ディスク上に安定的な光学特性を形成するための加工・成膜技術
- (2) 光を集光して光ディスク上の信号を安定的に読み出すための光ピックアップ技術
- (3) 光ディスクの偏心補正や光ディスクとレンズの距離を一定に保つためのサーボ技術

の進歩によって支えられている [3] - [5]。

本章では，光ディスク製品の発展を支える技術の一つとして，光デバイスやレンズを光学ベース上に固定し光ピックアップとして機能させるための接着技術の研究背景と課題を明確にし，研究の取り組み方針と本論文の構成について述べる。

1. 2 光ピックアップ装置の研究背景

1. 2. 1 光ピックアップ装置の役割

光ピックアップ装置は光デバイスからの信号を各種レンズを通して集光する光学系となっているため、光デバイスや各種レンズは光学ベース上に高い位置精度で固定する必要がある。このような光ピックアップの機能を実現するための課題を整理すると、次の2点が挙げられる。

- (1) 光デバイスと外部との光学的な接続
- (2) 外部環境の変化や機械的ストレスが生じた場合でも光デバイスや各種レンズの高い位置精度を安定して確保できること

この中で、光学デバイスと外部との光学的な接続はハーフミラーや対物レンズなど各種光学部品が分担し、外部環境の変化や機械的ストレスが生じた場合でも光デバイスや各種レンズの高い位置精度を確保するには接着技術が重要な役割を担っている。

1. 2. 2 光ピックアップ装置の製造プロセス

1980年代以降、アナログ方式のLP (Long Play) レコードからデジタル方式で記録再生できる光ディスク製品が急速に普及したことに伴い、その光信号の記録再生を行う光ピックアップ装置は、AV機器やPCなどの標準的な電子機器用記録装置として広く用いられている。

この光ピックアップ装置は、音楽用途を目的としたCD、動画記録用のDVD (Digital Versatile Disc)、ハイビジョン放送用の高画質な動画や大容量データストレージとしてのBD (Blu-ray Disc) など用途に応じて、異

なるレーザ光源に対応した光学系となっている。レーザ光源の波長は、CD の場合 780nm, DVD の場合 650nm, BD の場合 405nm であり, レーザ波長の短波長化によって光ディスク上のスポット径を小さくし, 記録密度を飛躍的に向上して大容量化を実現している。また, 光ピックアップ装置の厚さは, デスクトップ PC の場合 19mm 厚のハーフハイトタイプ, ノート PC の場合 6mm 厚のスリムタイプ, さらに 4mm 厚のウルトラスリムタイプと用途に応じて規格化されている [6]。

次に, CD と DVD の両方に対応したスリムタイプの光ピックアップ装置の一例として外観図を図 1-1 に, 光デバイスやレンズ等の光学部品を光学ベースに実装する前の部品配置図を図 1-2 に示す。

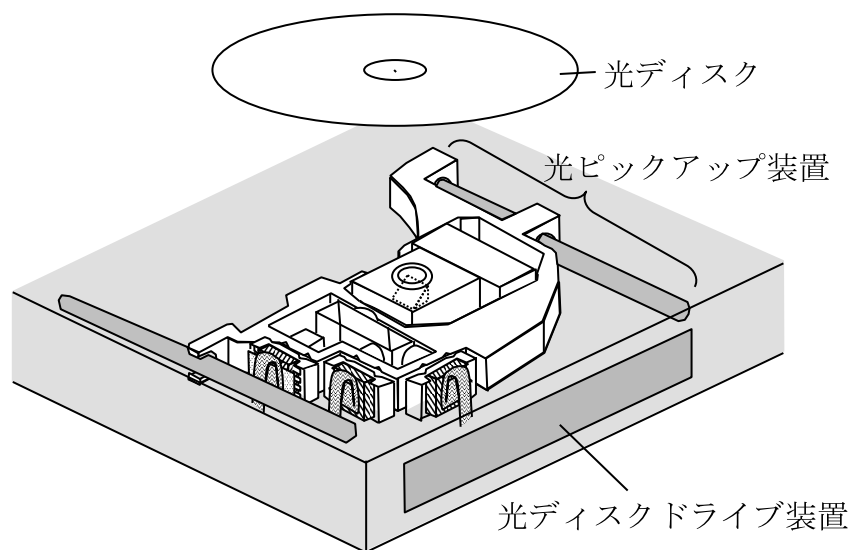


図 1-1 光ピックアップ装置

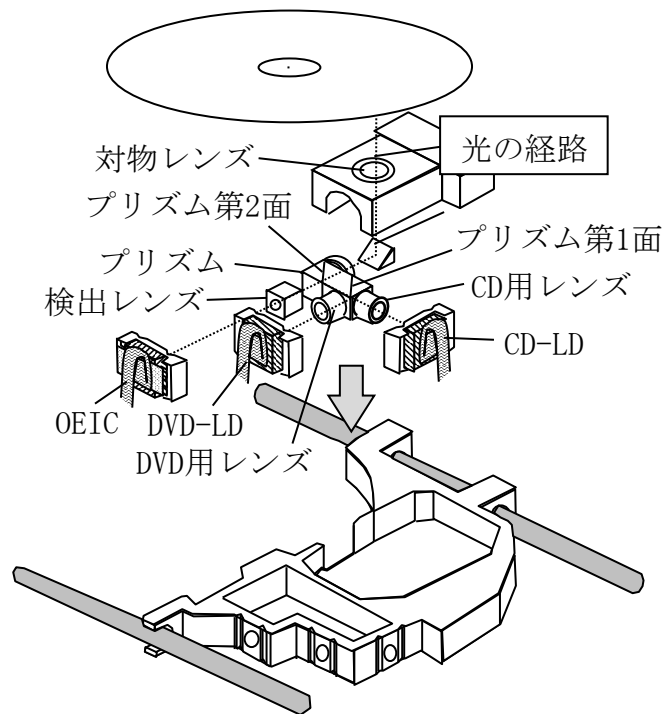


図1-2 光デバイス及び光学部品配置図

CD側は、CD-LD (Laser Diode) から出力したレーザ光が CD 用レンズを通してプリズム第2面で反射し、対物レンズを通して光ディスク表面で集光する。次に光ディスクから反射したレーザ光は、検出用レンズを介してOEIC (Optical Electric Integrated Circuit) で受光する光学系となっている。DVD側は DVD 用レンズを通してプリズム第1面及び第2面で反射し、対物レンズを通して光ディスク表面で集光し、CD 同様に OEIC で受光する構成となっている。これらの光デバイス及び光学部品は光学ベース上に、接着固定やネジ止め、バネ固定などさまざまな締結技術で固定されている。各種部品の材質は、光学ベースが高い生産性を特長とするダイカストにより製造可能な Zn, Al, Mg 等、プリズムはガラスである。各種レンズは当初アクリル樹脂であったが、現在は吸水率の低いポリオレフィン樹脂が主流となっている。

このような光ピックアップ装置の製造プロセスは、主に光学部品の固定、次に光デバイスの固定、最後に保護用カバーの取付けの順となっている。詳細を以下に示す。

(i) 光学部品の固定

各種レンズやプリズム等の光学部品はパッシブアライメント方式により、光学ベースの所定の位置に接着剤等の締結技術を用いて固定する。

(ii) 光デバイスの固定

CD-LD, DVD-LD, OEICの光デバイスの固定は、光軸に対して高い位置精度で固定する必要があるため、一般的にアクティブアライメント方式で行っている。そのため、予め光学部品を固定した光学ベースに対して、前後上下左右と3次元的に位置を調整してから、接着剤等により光学ベースの側面に固定する。従って、光デバイスの接着構造は、光学ベースとの間に位置の調整しろとして数mm以下の厚い接着層を設けた構造となっている。

(iii) 保護用カバーの取付け

最後に、光学ベース上に固定した光学部品や光デバイスの保護を目的として、図1-1の光ピックアップ装置に金属カバーを設ける。

このようにして製造した光ピックアップ装置では、高速記録や多機能化に伴うLDからの発熱量の増加、薄型化に伴う接着面積の減少、環境変化に対しても安定した光軸の確保が必要である [7] [8]。特に光デバイス用の接着技術には、高温下における接着剤のクリープ変形や接着剥離の抑止など耐熱性の確保及び高強度化が最も重要である。

1. 2. 3 光ピックアップ装置の変遷

図1-3に、光ピックアップ装置の変遷と光デバイス用接着技術の課題をまとめた [9]。

年代	1980	1990	2000	2010
主要製品	PC AV機器	車載機器		
記録方式	CD (640, 700MB)	DVD (4. 7, 8. 54, 9. 4, 17. 08GB)	HD-DVD (15, 30GB) BD (25, 50GB)	
光ピックアップ厚	ハーフハイト (19mm厚)	スリム (6mm厚)	ウルトラスリム (4mm厚)	
光デバイス用 接着技術の課題	各種固定方式 <ul style="list-style-type: none"> ・接着固定 ・バネ固定 ・ネジ止め 		高精度化	高耐熱化 高強度化 環境対応

PC : Personal Computer DVD : Digital Versatile Disc
 AV : Audio Visual HD-DVD : High-Definition Digital Versatile Disc
 CD : Compact Disc BD : Blu-ray Disc

図1-3 光ピックアップ装置の変遷と光デバイス用接着技術の課題

1980年代から1990年代の黎明期にかけて、音楽の再生を目的としたCD-ROM (Read Only Memory) が普及した。この時期のCD-ROM用光ピックアップ装置では、各種光学部品の固定用としてネジ止めやバネ固定、接着固定など各社様々な締結方式を採用していたと考えられる。その後、装置価格

の急速な低下により、量産性に優れている紫外線硬化型の接着方式が徐々に主流となっていく。特に、紫外線硬化型アクリル系接着剤は速い硬化速度に加えて低温硬化が可能なことから、低耐熱プラスチック部品などの安価な光学部品にも対応した締結材料である。1990年代後半から、データの保存用として書き込みが可能な CD-R (Recordable) /RW (ReWritable) や動画の再生を目的とした DVD Player などが普及していく。ここで、書き込みが可能な CD に対応するため高出力の LD が必要となり、光デバイス及び接着固定部などその周辺部分も含めた高耐熱化の検討が進められてきた。また、CD から DVD への光スポットサイズの微小化に伴い、光デバイスの固定精度の向上が課題となった。

2000年代に入ると、CD と DVD の両方に対応した機種や DVD-R/RW など書き込み及びその高速記録への対応として、光デバイス用接着部では今まで以上の高精度化及び高耐熱化が求められた。同時に、ハーフハイトからスリムタイプもしくはウルトラスリムなどの薄型化に伴って、接着面積が小さくなった場合でも安定した位置精度を確保するための高強度化が重要になった。2000年代後半からは、ハイビジョン放送の録画用として高記録密度対応の BD が製品化され始め、CD、DVD、BD などの多機能化や高速記録などの高性能化に対応した光ピックアップ装置は複雑な光学系となってきた。このため、光デバイスの位置精度、耐熱性、強度等光デバイス用接着技術の高度化がますます重要である。また、環境対応として低ハロゲン化技術も検討されている。

1. 3 工業的意義

長期保存と安価な記録媒体を特長とする光ディスク産業は、AV 機器や PC、アーカイブ用など今後も社会を支える重要な生活基盤の一つである。PC の市場は、デスクトップ型やタワー型、ノート型など光ディスクドライブを搭載している PC の出荷台数が 2000 年で 1.3 億台であり、その後も徐々に増加しながら推移している [10]。この中で光ディスクドライブの市場は、PC 出荷台数の 1.5 倍程度の出荷が望める市場であり、CD から DVD、BD への記録密度の向上と同時に、高速記録など安価な記録媒体のさらなる利便性向上を実現している。これらを可能としたのは、写真や映像データを記録する光ディスクと、その光ディスク上の信号を安定的に読み出すための光ピックアップ装置であり、これらが果たしてきた社会的意義は極めて大きい。

このような光ピックアップ装置による利便性の向上には、高性能化や多機能化でかつ光学部品点数の削減を可能とする光デバイスの出力及び集積密度の向上に加え、光デバイスを高い位置精度で高強度に接着固定できる技術の開発が必要であった。特に、発熱する光デバイスに対応するためには、高温でも高い位置精度を維持するための高耐熱接着剤を用いる必要があり、その高強度化の一環として、被着体表面形状の影響や接着材料の架橋密度の影響、被着体の表面自由エネルギーの影響について信頼性の観点から検討することが必要であった。これらの検討により、光ピックアップ装置を搭載した光ディスクドライブの高信頼化を実現することができる。また、得られた知見は、光デバイスの接着用途のみならず、接着技術全般に展開可能である。今後は、光デバイスや画像デバイスを用いた展開先として、情報化する自動車製品など表示デバイスへの応用や、社会インフラ機器などの予防保全の分野及び自動車などの安全を意識した分野へのセン

サとしても展開可能であると考えられる。

1. 4 研究の目的と本論文の構成

光ピックアップ装置の要求特性と光デバイス用接着技術の課題を表 1-1 にまとめた。

表 1-1 光ピックアップ装置の要求特性と光デバイス用接着技術の課題

光ピックアップ装置の要求特性		光デバイス用接着技術の課題
光学特性	熱的安定性	高耐熱化（クリープ変形抑制） アウトガス低減
	薄型化構造対応	高精度化，高強度化
信頼性	高温放置耐性	高耐熱化（クリープ変形抑制）
	熱衝撃耐性	高強度化
	高温高湿耐性	
	落下衝撃耐性	
生産性	環境負荷低減	低ハロゲン化，RoHS指令対応
	作業性向上	速硬化性，低温（室温）硬化性
	歩留り向上	材料の貯蔵安定性，微量塗布安定性 完全硬化性，接着安定性 放熱材の影響抑制

光ピックアップ装置は，光を集光して光ディスク上の信号を読み出すために，LD の発熱による温度特性や薄型化構造に対する安定的な光学特性が要求される。さらに，種々の環境で長期間の使用を可能とする信頼性や，より多くの光ピックアップ装置を効率よく組み立てるための生産性が要求される。本論文は，このような要求特性の中で，光ピックアップ装置の最も重要な光デバイス用の接着技術を研究対象とし，使用環境における高信頼化に向けた研究をまとめたものである。本研究は，これらの検討結果を

もとに，信頼性の高い接着構造及び接着材料，被着体の表面状態の開発指針を得ることを目的とした。

光デバイス用接着技術の高信頼化に関しては，まず初めに高強度化を目指し，被着体表面形状の影響について研究した。次に，高強度でかつ高信頼化を目指して接着材料の架橋密度の影響や被着体の表面自由エネルギーの影響について研究した。

本論文は図 1 - 4 に示す研究の取り組みに従い，5 章の構成でまとめたものであり，その概要は次の通りである。

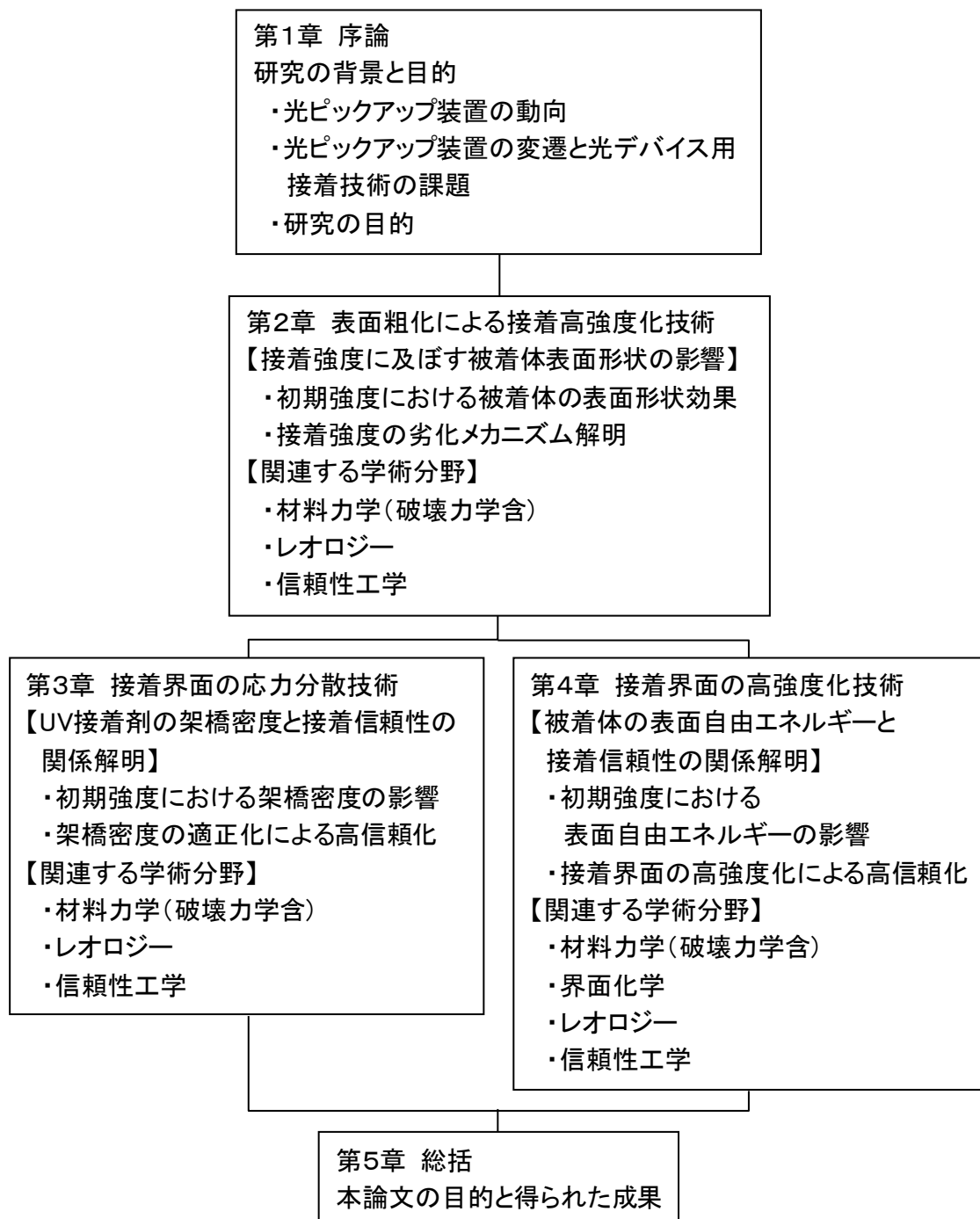


図 1 - 4 本研究の取り組みと関連学術分野

第 1 章では，本研究の目的と背景ならびに工業的な意義を述べた。

第 2 章では，発熱する光デバイス周辺で高い位置精度を実現するために，

高いガラス転移温度 (T_g) に加え、あらゆる負荷に対して位置ずれを抑制するための弾性率の高い紫外線硬化型接着剤 (以下 UV 接着剤と表記) をベースとした。この接着強度の高強度化を目指し、初期の接着強度及び接着信頼性に及ぼす被着体表面形状の影響について明らかにした。

第 3 章では、第 2 章のメカニズムに基づき、高強度でかつ高信頼化の一環として、接着材料の架橋密度の影響について明らかにした。

第 4 章では、第 3 章と同様に高強度でかつ高信頼化の一環として、被着体の表面自由エネルギーと接着信頼性の関係について明らかにした。

第 5 章では、上記研究成果を総括した。

1. 5 参考文献

- [1] “我が国の情報流通量の指標体系と計量手法に関する報告-情報流通インデックス研究会報告書”，総務省情報通信政策研究所（2009）．
- [2] 和田恭，“IT 利活用における第 3 の波の登場～User Interface からみた考察”，ニューヨークだより 2013 年夏秋合併号（2013）．
- [3] 中島平太郎，小川博司，“図解コンパクトディスク読本（改訂 3 版）”，オーム社（1996）．
- [4] 清水清，松井猛 監修，“CD-R/CD-RW 技術”，トリケップス（2001）．
- [5] 後藤顕也 監修，“光ピックアップ技術”，トリケップス（2004）．
- [6] 沖野芳弘 監修，“次世代光メモリとシステム技術”，シーエムシー出版（2009）．
- [7] 管康夫，シャープ技報，**99**，28（2009）．
- [8] 宮地護，木村義則，三村泰弘，尾上篤，PIONEER R & D，**17**，55（2007）．
- [9] “2008 ストレージ関連市場総調査”，富士キメラ総研（2008）．
- [10] “2004 年度版 光ディスクドライブ／次世代大容量記憶装置市場-予測・競合分析-”，矢野経済研究所出版（2003）．

第 2 章 表面粗化による接着高強度化技術

2. 1 はじめに

オプトエレクトロニクス分野では、光学レンズ、プリズム、回折格子などの光学部品の固定には、室温で高精度に位置決めすることが可能な UV 接着剤が使用されている [1] - [3]。また、ハードディスクドライブなどに代表される電子機器においても、機能デバイスの高精度位置決め用として UV 接着剤が用いられている [4]。近年、オプトエレクトロニクス製品や電子機器の高性能化及び多機能化に伴い、光学部品や機能デバイスを実装した機能モジュールの小型高密度化が進展し、発熱するデバイス周辺ではさらなる高温耐性が求められている。今後、このような高温環境に置かれた場合でも、高い位置精度を実現するためには、UV 接着剤の硬化物物性として、高いガラス転移温度 (T_g) に加え、あらゆる負荷に対して位置ずれを抑制するための高い弾性率が必要である。しかしながら、UV 接着剤の中で、高い T_g で、かつ高い弾性率を特徴とする接着剤では接着界面に応力が集中するため、十分な接着強度が得られない傾向がある [5]。

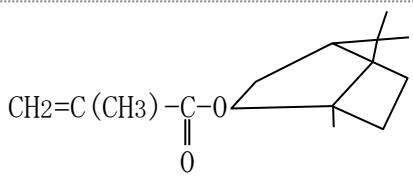
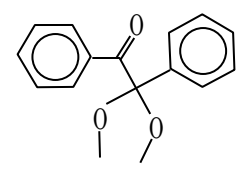
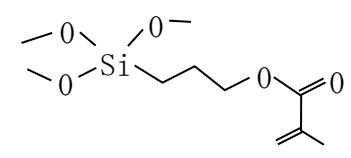
そこで、接着強度を向上させる一つの方法として、被着体表面の形状効果に着目する。サンドペーパーやブラスト処理により被着体表面に凹凸を設け、高強度化する等の報告事例は多数あるが [6] [7]、一方で、信頼性まで含めた報告事例はほとんど見当たらない。第 2 章では、被着体表面の形状として、平坦な場合と鋸歯状の 2 種類を用意し、初期及び信頼性試験 (60°C 90% RH) 後の接着強度の比較検討を行い、接着強度に及ぼす被着体表面形状の影響について考察したので、その詳細を報告する [8] - [10]。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 供試部材

実験に用いた UV 接着剤は、Tg 及び室温の弾性率を高めた電気化学工業株式会社製アクリル系 UV 接着剤 A である。UV 接着剤 A の化学組成を表 2-1 に、UV 接着剤 A の断面観察結果を図 2-1 に示す。

表 2-1 アクリル系UV接着剤Aの化学組成

化学名	CAS No.	構造式	含有量 (%)
ウレタンアクリレート オリゴマー	68987 -46-2	$R-CH_2CH_2-\left[\begin{array}{c} CH_2CH \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array} \right]_n-CH_2CH_2-R$ $R: \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -OCNH-\langle \bigcirc \rangle-NHCOCH_2CH_2OC-\overset{CH_3}{\underset{ }{C}}=CH_2 \\ \quad \quad \\ O \quad O \quad O \end{array}$	10-25
イソボルニル メタクリレート	7534 -94-3		1-5
ベンジルジメチル ケタール	24650 -42-8		≤1
γ-メタクリロキシ プロピル トリメトキシシラン	2530 -85-0		≤2
シリカ	60676 -86-0	SiO ₂	45-75
その他	—	—	5-20

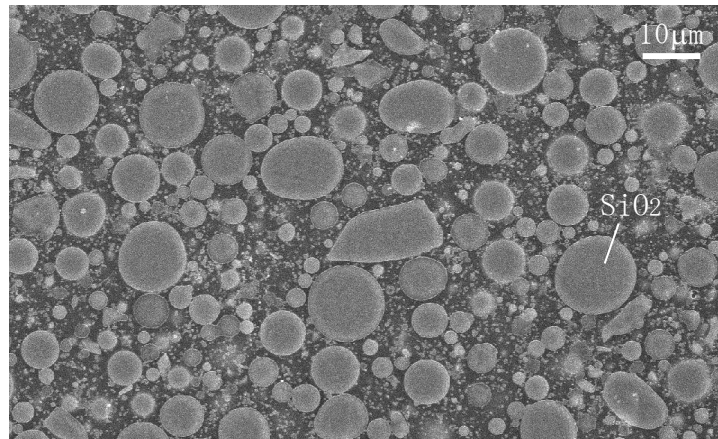


図 2 - 1 UV接着剤Aの断面観察結果

化学組成は、ウレタンアクリレートオリゴマーの他に、イソボルニルメタクリレート、ベンジルジメチルケタール、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、架橋性モノマーからなり、無機フィラとして主に球状で直径 $20\mu\text{m}$ 以下の SiO_2 を添加する構成とした。無機フィラは硬化収縮率及び吸湿率の低減、弾性率の向上及び粘度調整等を目的としている。また、架橋密度をコントロールし、かつ T_g や弾性率を高めるための架橋性モノマーはその他に分類した。

次に、図 2 - 2 に本研究で用いた被着体表面の形状を示す。

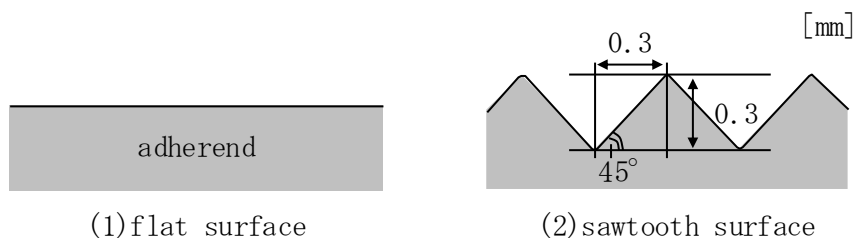


図 2 - 2 被着体表面の形状

被着体には，表面の形状が平坦なものと同歯状の 2 種類を用意し，材質は ZDC2 を原材料とする表面粗さ Ra 数 μm の Zn ダイカストを用いた。ここで，用意した同歯状の形状は Zn ダイカストで安定して製造可能な最も小さい同歯状とし，高さ 0.3mm，傾斜角 45° の直角二等辺三角形を繰り返し配置した形状である。また，UV 接着剤の完全硬化を目的として奥行き（厚さ）方向は，図 2-3 に示すように紫外線を照射し易いように同一形状としている。

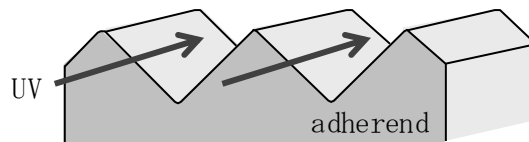


図 2-3 紫外線照射方向と被着体の位置関係

2. 2. 2 強度評価サンプルの作製

強度評価サンプルの作製方法を図 2-4 に示す。

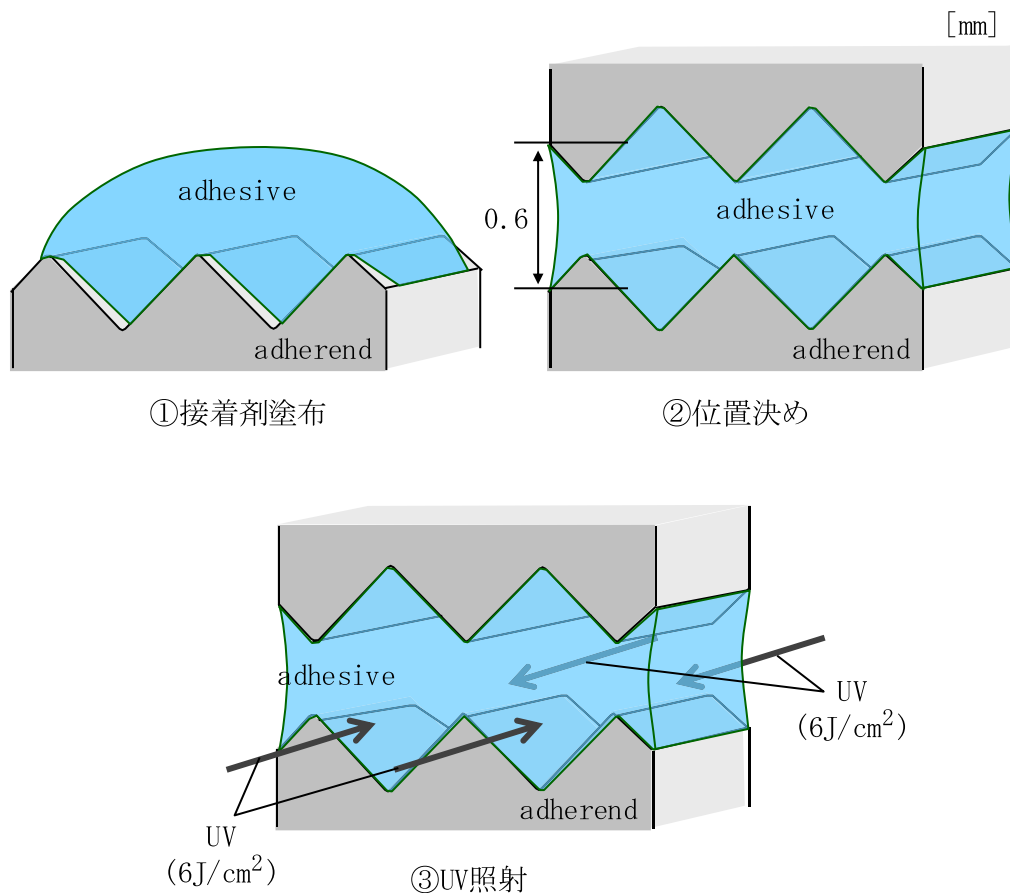


図 2 - 4 強度評価サンプルの作製方法
(鋸歯状の場合)

強度評価サンプルの作製では、まず始めに、被着体表面に UV 接着剤を塗布し、接着厚さが 0.6mm となるようにもう一方の被着体の位置決めを行う。次に、室温で UV 硬化させる。ここで、実験に用いた UV 接着剤は片側からの UV 照射量が $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) から $12\text{J}/\text{cm}^2$ ($400\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) の範囲で接着強度に変化がなく一定値に収束していることを経験的に把握している。このため、UV 硬化条件は、片側からの UV 照射量を $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) として両側から行い、合計 $12\text{J}/\text{cm}^2$ の UV 照射量とした。このように作製した強度評価サンプルの接着面積は、被着体表面の形状が平坦な場合、幅 1.5mm、奥行き方向 4mm の 6mm^2 である。UV 接着剤の硬化に

用いた光源は HOYA CANDEO OPTRONICS 製 EXECURE3000 であり，図 2-5 に示すように，主に波長 300nm から 450nm の範囲で 365nm をメインピークとした分光分布特性を持つ。また，UV 硬化時の熱による影響を極力排除するために赤外線カットフィルタを用いる構成とした。

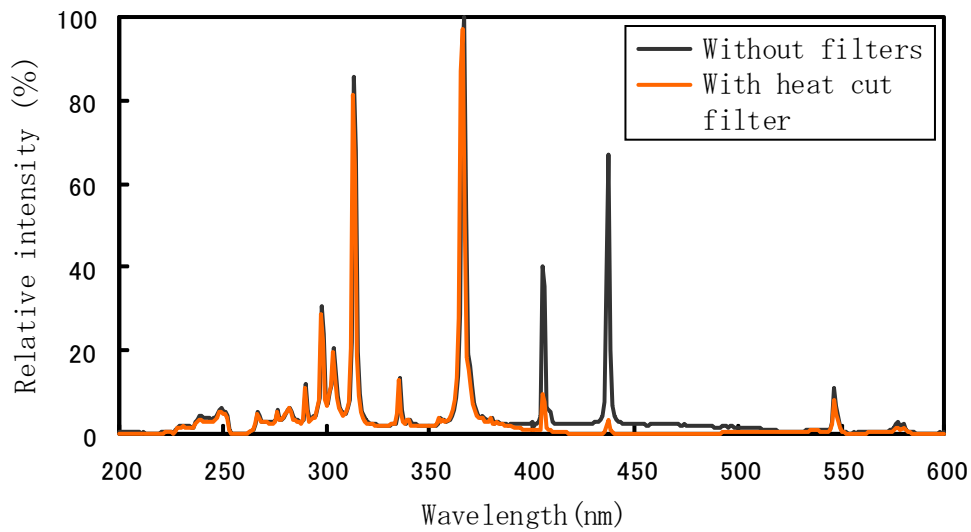


図 2-5 UV光源の分光分布特性

UV 照度設定のための照度計は浜松ホトニクス製 C6080-30（波長 365nm，受光径 Φ 1mm）である。

2. 2. 3 接着強度の評価

接着強度の評価方法を図 2-6 に示す。

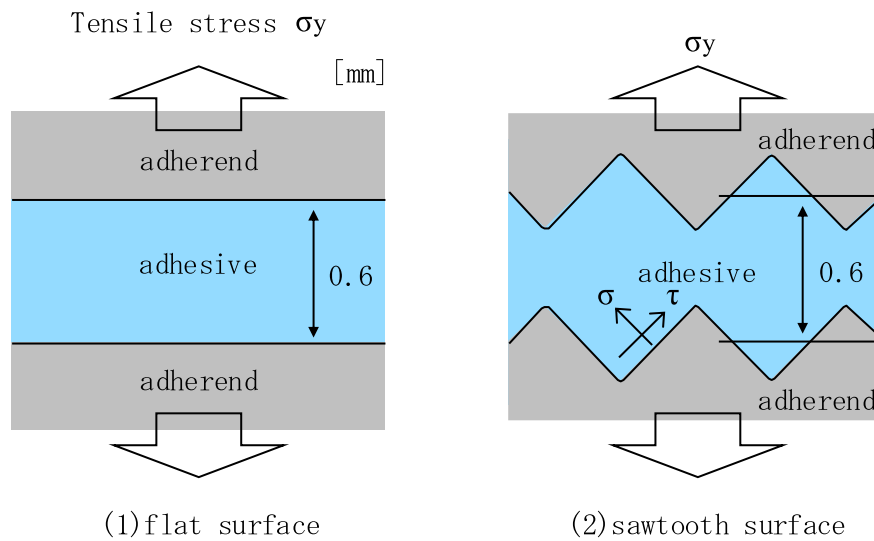


図 2 - 6 接着強度の評価方法

接着強度の評価方法は、図 1 - 2 に示す光ピックアップ装置を組み立てる際、光デバイス部に生じる UV 硬化収縮時の応力や光軸調整用の治具から取り外す際の応力を想定した。従って、接着界面の垂直方向に引張応力 σ_y が生じるように行い、破壊した時の引張応力 σ_y を接着強度とした。この時の引張速度は 10mm/min、評価温度は室温である。引張試験装置は島津製作所製オートグラフ AG-100G である。

次に、接着強度評価後の破壊モードとして、界面破壊率 100% 及び、界面破壊率 50% と凝集破壊率 50% の混在モードの例を図 2 - 7 に示す。

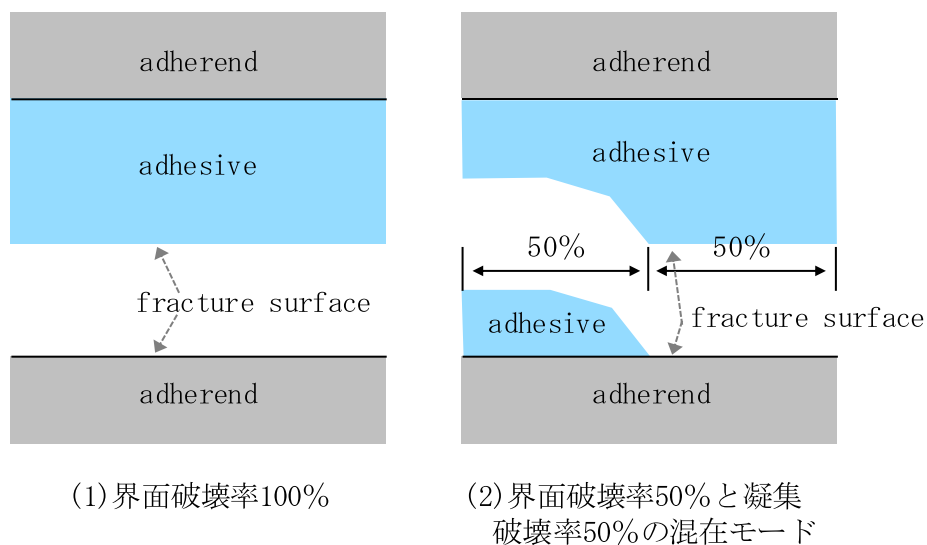


図2-7 破壊モードの評価方法
(被着体表面の形状：平坦な場合)

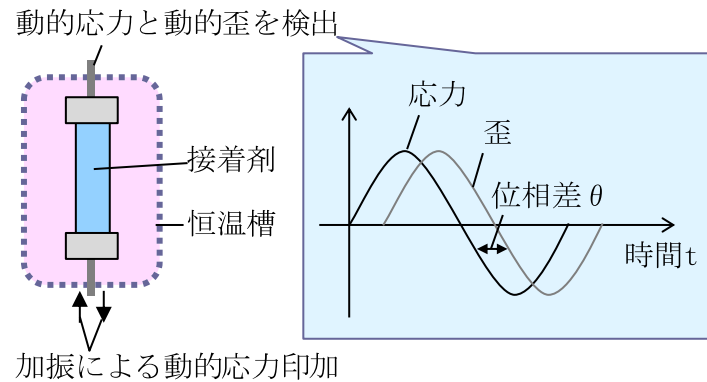
破壊モードは、強度評価したサンプルの破面を金属顕微鏡で観察する際に、凝集破壊の部分と界面破壊の部分の面積を測定し、破面全体の面積から凝集破壊率もしくは界面破壊率を算出して特定した。

2. 2. 4 信頼性試験方法

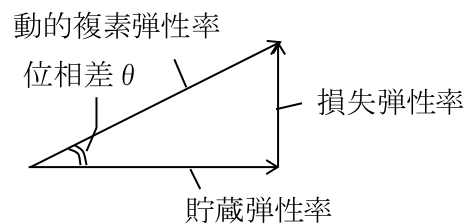
信頼性試験の条件は 60℃90%RH (Relative Humidity) の恒温恒湿環境とした。また、湿度の影響を明確にするために 60℃恒温放置試験も行った。ここで、60℃90%RH 試験槽から取り出し後、室温に半日以上放置し、評価するサンプルを室温まで冷却してかつ脱湿させることで、強度が一定値に収束することを経験的に把握している。このため、信頼性試験後の強度評価は、UV 接着剤の吸湿による物性変化の影響を極力排除するために、60℃90%RH 環境下から取り出し後、室温で半日以上放置した後とした。評価サンプルの数は、初期及び 60℃90%RH96 時間経過後が各 5 個、60℃90%RH336 時間及び 504 時間経過後が各 10 個である。

2. 2. 5 物性評価

T_g 及び弾性率（縦弾性係数）の評価は動的粘弾性の測定により行った。
動的粘弾性の測定原理を図 2 - 8 に示す。



(1) 測定系



(2) 位相差 θ と各種弾性率の関係

図 2 - 8 動的粘弾性の測定原理

動的粘弾性の測定は、時間によって変化する歪または応力を正弦波としてサンプルに与え、それによって発生する応力または歪を測定することにより、貯蔵弾性率、損失弾性率を測定することができる方法である。ここで、貯蔵弾性率は内部に蓄えられた応力を保持することができる弾性成分であり、荷重が取り除かれた場合には運動エネルギーに変化する。損失弾性率は与えられたエネルギーが熱として散逸される粘性成分であり、力学

的な減衰として現れる。このような弾性成分と粘性成分を持つ粘弾性体が高分子材料である。また、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比として表される損失係数 ($\tan \delta$) はクリープ変形や応力緩和の生じ易さを表すパラメータであり、 $\tan \delta$ が最大となる温度、すなわち、動的粘弾性における力学的減衰が最大となる温度をガラス転移温度 T_g と定義している。このような高分子の力学的性質は温度や周波数または時間によって変化し、ガラス転移、結晶性、架橋、相分離など構造材料としての特徴を敏感に反映している [11]。今回の測定条件は周波数 1Hz 一定とし、温度範囲 25°C から 200°C とした。動的粘弾性測定装置は、(株)レオロジ社製 DVE-V4 である。

次に、被着体表面の形状の違いによる接着信頼性への影響を明確にするために、UV 接着剤の吸湿による寸法変化の測定も行った。この測定は TMA (Thermal Mechanical Analysis) 装置を用いて 60°C 一定温度における脱湿時の寸法変化とし、評価には 60°C 90%RH 環境から取り出し直後のサンプルを用いた。TMA 測定装置は BRUKER・AXS 社製 TMA4000SA である。

2. 3 粘弾性特性の確認

UV 接着剤 A の粘弾性特性を図 2 - 9 に示す。

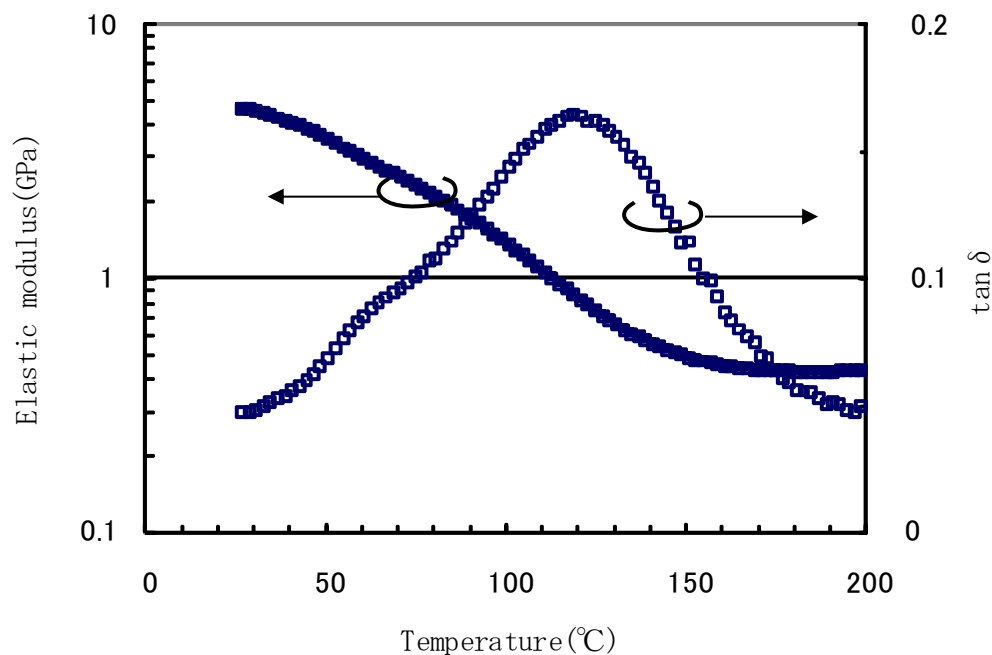


図 2 - 9 UV接着剤Aの粘弾性特性

UV 接着剤 A の粘弾性特性は 25°C の弾性率が 4.7GPa、 $\tan \delta$ が 0.05 のガラスの状態であり、温度の上昇とともに弾性率は低下し、 $\tan \delta$ は T_g まで増加しながら粘弾性の状態へと徐々に移行している。この時の $\tan \delta$ は最大値 0.16 であり、 T_g は 118°C である。その後、相対的な粘性成分の減少とともにゴム状態へと移行し、200°C における弾性率は 440MPa、 $\tan \delta$ が 0.05 である。ここで、次式に示すゴム弾性の運動論に基づいて $T_g + 50^\circ\text{C}$ における弾性率から UV 接着剤 A の架橋密度を求めると、 $40.2 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ であり、架橋密度が高い接着剤であることが分かる。

$$\nu = \frac{E}{3RT} \quad \dots (2-1)$$

ν : 架橋密度 [mol/cm³]
E : 弾性率 [Pa]
R : ガス定数 [J/(K·mol)]
T : 絶対温度 [K]

2. 4 初期の接着強度

初期の接着強度及び破壊モードと被着体表面形状の関係を図2-10に示す。接着強度は平均値に加えて最大値及び最小値を図示した。また、破壊モードは、評価した全てのサンプルの凝集破壊率及び界面破壊率を5%の間隔で整理し、平均値としてまとめたものである。

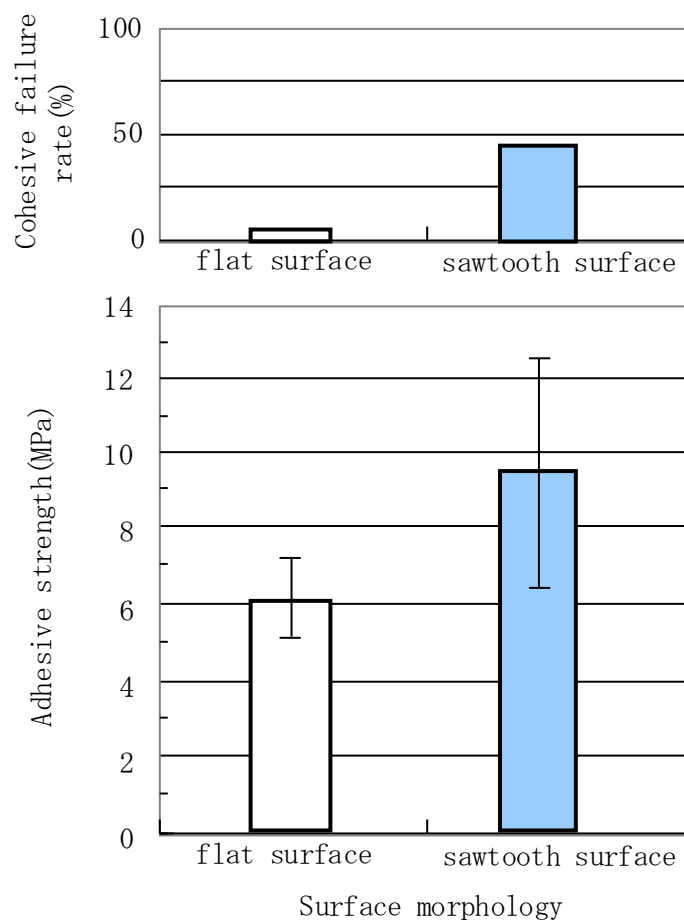


図2-10 初期の接着強度及び破壊モードと被着体表面形状の関係

被着体表面の形状が平坦な場合、接着強度は6.1MPa、破壊モードは主に界面破壊（界面破壊率95%と凝集破壊率5%）である。これに対し、鋸齒

状の場合、接着強度は 9.4MPa であり、1.5 倍へと大幅に向上した。その破壊モードは、界面破壊率 55%と凝集破壊率 45%の混在モードへと移行している。この接着強度の向上は、接着面積の増加も多少影響していると考えられるが、その主な要因は、被着体表面に傾斜を設けたことにより接着界面に生じる垂直応力が低下すること、また、傾斜角 45° の凹凸を繰り返し設けたことにより接着界面にクラックが進展し難くなることによると考えられる。

以上により、クラックの進展経路が凝集部へと移行して高強度化を実現することができる。

2. 5 信頼性試験後の接着強度

60°C90%RH 信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係を図2-11に示す。図2-11には初期の接着強度及び破壊モードも併記した。

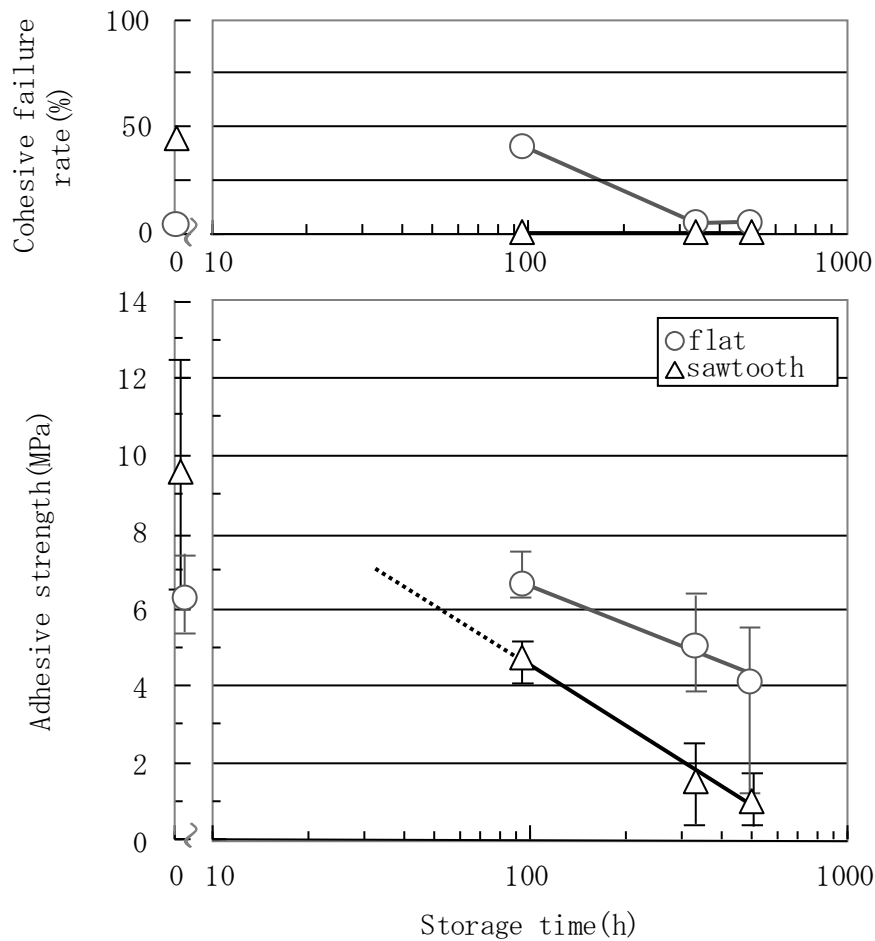


図2-11 60°C90%RH信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係

被着体表面の形状が平坦な場合，初期強度は6.1MPa，界面破壊率95%と凝集破壊率5%である。これに対し，60°C90%RH96時間経過後が6.6MPa，界面破壊率60%と凝集破壊率40%，336時間経過後が5.0MPa，界面破壊率95%と凝集破壊率5%，504時間経過後が4.1MPa，界面破壊率95%と凝集

破壊率 5%と、96 時間経過後の破壊モードを除いて徐々に接着界面の強度が低下している。また、図 2-11 に示す 60℃90%RH96 時間以降の経過時間と接着強度の関係は以下の式で示され、寄与率 (R^2) 0.98 と高い相関が見られる。

$$y = -1.45 \cdot \log_e(x) + 13.3 \quad \dots (2-2)$$

(y : 接着強度 (MPa) , x : 経過時間 (h))

(2-2) 式より、初期と同等の接着強度を示す 60℃90%RH 環境下の経過時間は 140 時間であり、接着強度がゼロに到達する時間は 9300 時間である。よって、(2-2) 式は経過時間 140 時間から 9300 時間の範囲で成立する。また、経過時間 140 時間は、UV 接着剤が吸湿し界面強度が低下し始める開始時間に相当すると考えられる。ここで、60℃90%RH96 時間経過後の接着強度が初期と同等以上でかつ破壊モードが異なる理由は、60℃90%RH 環境下で UV 接着剤が吸湿して界面強度が徐々に低下していく一方で、室温硬化時に残留した内部応力を開放して界面強度が向上したためと考えられる [12]。

次に、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、初期強度は 9.4MPa、界面破壊率 60%と凝集破壊率 40%の混在モードである。これに対し、60℃90%RH96 時間経過後が 4.7MPa、界面破壊率 100%、336 時間経過後が 1.5MPa、界面破壊率 100%、504 時間経過後が 1.0MPa、界面破壊率 100%となった。このように、破壊モードは界面破壊と凝集破壊の混在モードから界面破壊主体のモードに移行し、接着強度の劣化速度が平坦な場合と比べて加速している。また、図 2-11 に示す 60℃90%RH 経過時間と接着強度の関係は以下の式で示され、寄与率 (R^2) 0.99 と高い相関が見られる。

$$y = -2.30 \cdot \log_e(x) + 15.2 \quad \dots (2-3)$$

(2-3) 式より，初期と同等の接着強度を示す 60℃90%RH 環境下の経過時間は計算上 12 時間であり，接着強度がゼロに到達する時間は 720 時間である。よって，(2-3) 式は経過時間 12 時間から 720 時間の範囲で成立する。また，UV 接着剤が吸湿し界面強度が低下し始める開始時間は 12 時間であり，被着体表面の形状が平坦な場合に比べて大幅に短く，強度劣化が生じ易いことを意味している。

次に，60℃90%RH 信頼性試験における温度と湿度の影響を明確にするために，鋸歯状の被着体を用いて 60℃504 時間後の接着強度の評価を行った。その結果を図 2-12 に示す。

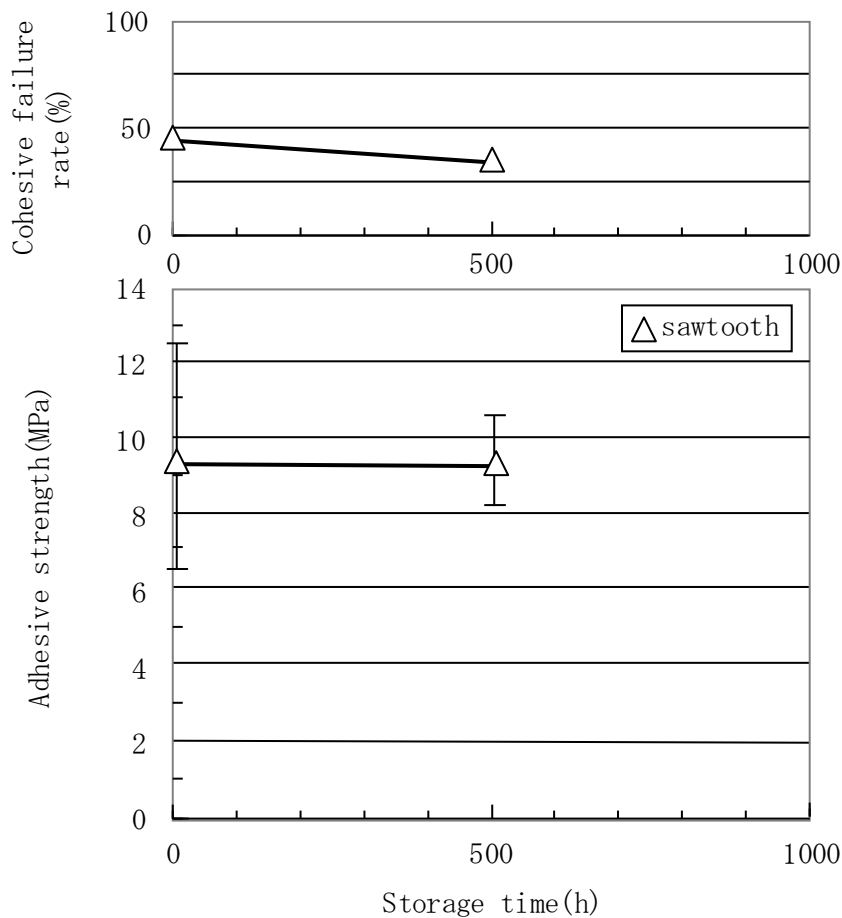


図 2 - 1 2 60°C恒温放置試験後の接着強度と破壊モードの関係

60°C恒温放置試験の場合，504 時間経過後の接着強度及び破壊モードは 9.3MPa，界面破壊率 65%と凝集破壊率 35%の混在モードであり，初期と同等で強度の低下は見られない。すなわち，60°C90%RH 環境下における接着強度の低下は UV 接着剤の吸湿が原因であると考えられる。また，被着体表面の形状を鋸歯状とした場合，強度劣化が加速して生じる原因を明確にするために，歪に起因した寸法変化の測定に関して UV 接着剤の吸湿による影響を検討した。その結果を図 2 - 1 3 に示す。評価に用いた接着試験片は，UV 接着剤を硬化した後，予め， T_g 以上で熱処理を行い，残留応力の開放に伴う寸法変化の成分を極力除去したものである。また，UV 接着剤の吸湿に

よる寸法変化の測定は 60°C90%RH504 時間経過後とした。

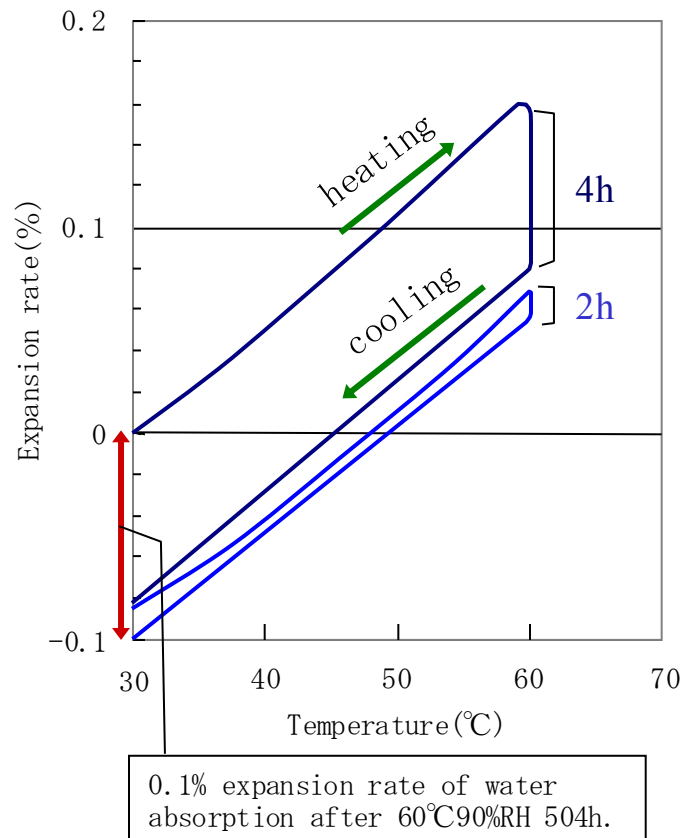


図 2 - 1 3 UV接着剤Aの吸湿による寸法変化

UV 接着剤 A は昇温後に 60°C4 時間保持した状態で脱湿により収縮する。その後、再度の 60°C2 時間の保持によりわずかに脱湿による収縮が見られた。よって、60°C90%RH 環境下における UV 接着剤 A は吸湿することによって 0.10%の寸法変化が生じることが分かる。この寸法変化は、被着体の表面形状が平坦な場合にはせん断応力として作用する一方で、鋸歯状の場合には、図 2 - 1 4 に示すように鋸歯状の各傾斜部にせん断応力が発生し、かつその合力が引き剥がすように作用したため、強度劣化が加速して生じたものと考えられる。

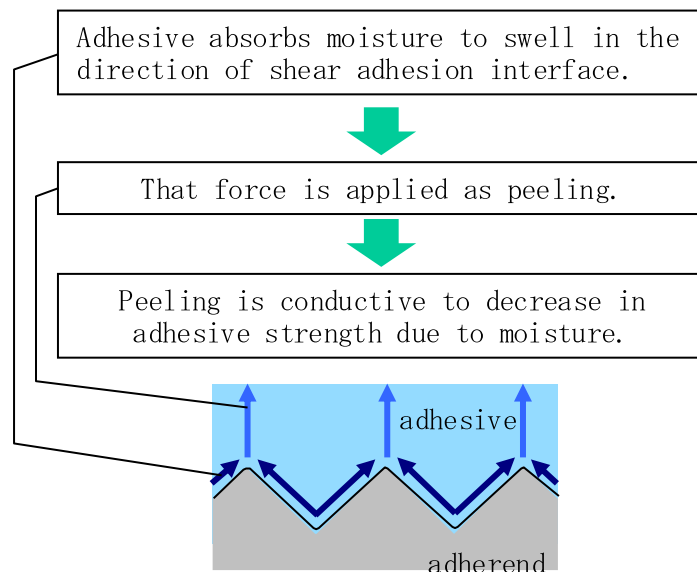


図 2 - 1 4 UV接着剤の吸湿膨潤によって鋸歯状の接着界面に生じる応力 (60°C90%RH環境)

以上の結果より、60°C90%RH 環境下における接着強度の劣化メカニズムについて以下のように推定した。

- ① 60°C90%RH 環境下で UV 接着剤 A が吸湿する。
- ② UV 接着剤の吸湿によって、60°C90%RH 環境下の短い経過時間では、界面強度が徐々に低下していく一方で、常温硬化時に残留した内部応力を開放する。このため、初期と同等の強度を一定の経過時間維持することができ、被着体表面の形状が平坦な場合には 140 時間、鋸歯状の場合には 12 時間となる。これは、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、各傾斜部に UV 接着剤の吸湿膨潤による力がせん断方向に発生し、その合力が引き剥がすように作用したため、初期と同等の強度を維持できる時間が短くなったものと考えられる。

③ 次に，60℃90%RH 環境の経過時間が長くなると，被着体表面の形状が平坦な場合には吸湿によるせん断応力によって界面強度が徐々に低下していく。さらに，鋸歯状の場合には，接着界面に引き剥がし力が加わるため，強度劣化の速度が加速する。この加速率は（2-2）（2-3）式より1.6倍となる。

2. 6 結論

金属被着体への高強度接着を実現するために、被着体表面の形状が及ぼす初期の接着性及び信頼性への影響について検討し、以下の結論を得た。

(i) 初期の接着性

被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで、接着強度は大幅に向上し、破壊モードは界面破壊主体から界面破壊と凝集破壊の混在モードへと移行する。

(ii) 接着信頼性

60℃90%RH 環境下の経過時間とともに接着強度は徐々に低下し、破壊モードは界面破壊のみへと移行する。この時に、被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで、UV 接着剤の吸湿膨潤による力が引き剥がすように作用して強度劣化が加速する。

2. 7 参考文献

- [1] 山内篤, 工業材料, **55**, 38 (2007) .
- [2] 村田則夫, 接着の技術, **56**, 30 (1999) .
- [3] 井上晃, 接着の技術, **56**, 40 (1999) .
- [4] 梶尾孝司, 接着の技術, **64**, 35 (2001) .
- [5] 宮入裕夫, 接着の技術, **23**, 1 (2003) .
- [6] 柳原榮一, 接着の技術, **23**, 7 (2003) .
- [7] 山田尚也, 岸武保, 大庭真一, 日本接着学会第 43 会年次大会講演要旨集, 91 (2005) .
- [8] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会第 45 会年次大会講演要旨集, 71 (2007) .
- [9] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会誌, **49**, 244 (2013) .
- [10] Y.Ozeki, H.Furuichi, and R.Nomura, and S.Arai, ICEP-IAAC 2015 Proceedings, 846 (2015) .
- [11] L.E.Nielsen, “高分子と複合材料の力学的性質” 小野木重治訳, (株) 化学同人 (1995) .
- [12] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, **48**, 144 (2012) .

第3章 接着界面の応力分散技術

3.1 はじめに

第2章において、接着強度を向上させる一つの方法として被着体表面の形状効果について検討した [1] - [5]。被着体表面の形状として、平坦な場合と鋸歯状の2種類を用意し、初期及び信頼性試験（60℃90%RH）後の接着強度について検討した結果、被着体表面の形状を鋸歯状とすることで、初期の接着強度は大幅に向上する。一方、信頼性試験後の接着強度は、鋸歯状の影響により強度劣化の速度が加速して低下することを明らかにした。

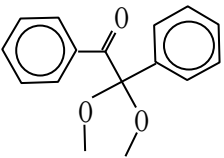
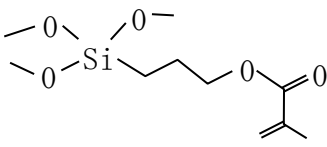
そこで、第3章では、初期の大幅な強度向上と信頼性試験後の強度劣化の抑制を目的に、架橋密度の異なる2種類のUV接着剤を用意し、平坦な場合と鋸歯状の2種類の被着体に対して、UV接着剤の架橋密度と接着信頼性の関係について考察したので、その詳細を報告する [6]。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試部材

実験に用いた UV 接着剤は、 T_g 及び室温の弾性率を高めた電気化学工業株式会社製アクリル系 UV 接着剤 B 及び C である。UV 接着剤 B の化学組成を表 3-1 に、UV 接着剤 B の断面観察結果を図 3-1 に示す。また、UV 接着剤 C の化学組成を表 3-2 に、UV 接着剤 C の断面観察結果を図 3-2 に示す。

表 3-1 アクリル系UV接着剤Bの化学組成

化学名	CAS No.	構造式	含有量 (%)
ウレタンアクリレート オリゴマー	68987 -46-2	$R-CH_2CH_2 \left[\begin{array}{c} CH_2CH \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array} \right]_n CH_2CH_2-R$ $R: -OCNH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOC}(CH_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(CH_3)=CH_2$	10-25
ベンジルジメチル ケタール	24650 -42-8		≤ 1
γ -メタクリロキシ プロピル トリメトキシシラン	2530 -85-0		≤ 1
ガラスフィラ	65997 -18-4	—	50-75
その他	—	—	15-25

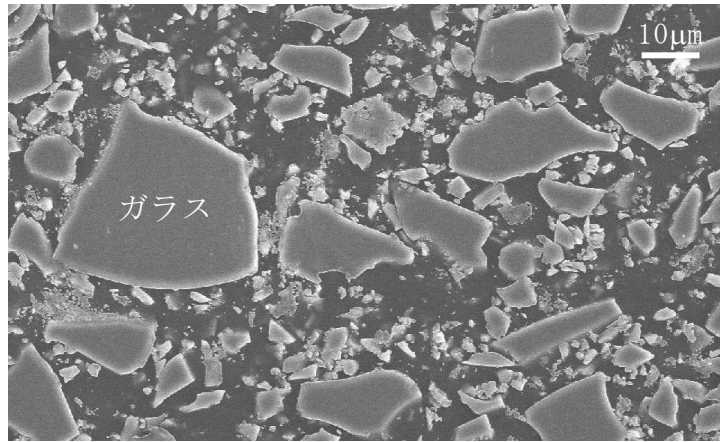
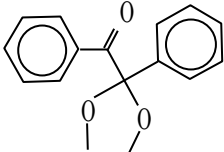
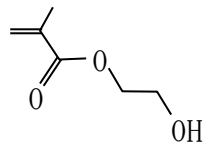
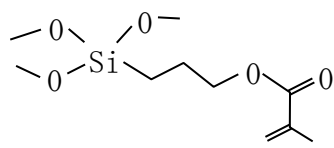


図 3 - 1 UV接着剤Bの断面観察結果

表3-2 アクリル系UV接着剤Cの化学組成

化学名	CAS No.	構造式	含有量 (%)
ウレタンアクリレート オリゴマー	68987 -46-2	$R-CH_2CH_2 \left[\begin{array}{c} CH_2CH \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array} \right]_n CH_2CH_2-R$ $R: -OCNH-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NHCOC}(=\text{O})CH_2CH_2OC(=\text{O})C(\text{CH}_3)=CH_2$	10-20
ベンジルジメチル ケタール	24650 -42-8		≦1
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	868 -77-9		5-10
γ-メタクリロキシ プロピル トリメトキシシラン	2530 -85-0		≦1
ガラスフィラ	65997 -18-4	—	55-75
シリカ	60676 -86-0	SiO ₂	0.01 -0.1
その他	—	—	5-25

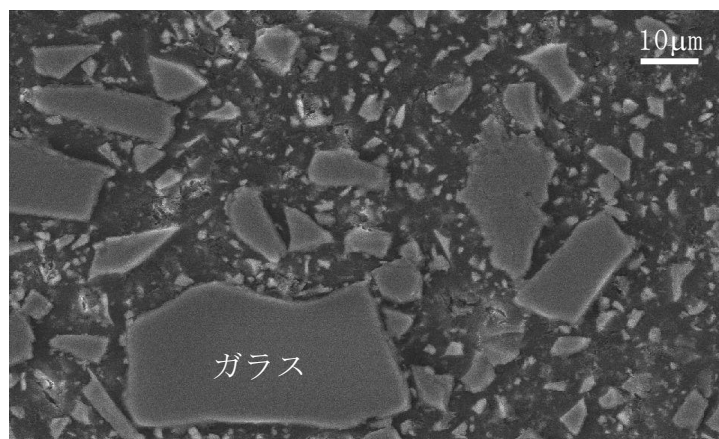


図 3-2 UV接着剤Cの断面観察結果

UV 接着剤 B の化学組成は、ウレタンアクリレートオリゴマーの他に、ベンジルジメチルケタール、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、架橋性モノマーからなり、無機フィラとしてガラスフィラを添加する構成とした。UV 接着剤 C の化学組成は、ウレタンアクリレートオリゴマーの他に、ベンジルジメチルケタール、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、架橋性モノマーからなり、無機フィラとしてガラスフィラの他に微量のシリカを添加する構成とした。ここで、無機フィラは UV 硬化性の向上を目的に、UV 光が接着剤内部に透過し易いガラスを粉砕したフィラ形状とし、硬化収縮率及び吸湿率の低減、弾性率の向上及び粘度調整を考慮して 50 μ m 以下のフィラサイズとしている。また、架橋密度をコントロールし、かつ Tg や弾性率を高めるための架橋性モノマーはその他に分類した。

次に、図 3-3 に本研究で用いた被着体表面の形状を示す。

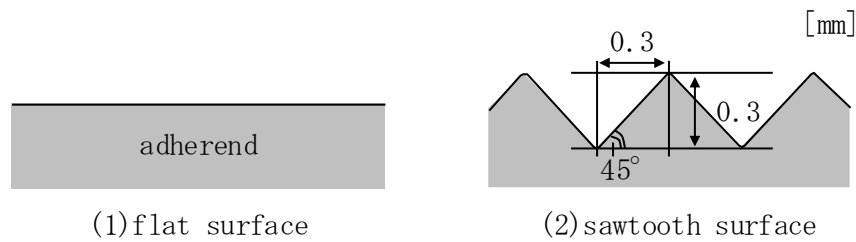


図 3-3 被着体表面の形状

被着体には，表面の形状が平坦なものと同歯状の 2 種類を用意し，材質は ZDC2 を原材料とする表面粗さ Ra 数 μm の Zn ダイカストを用いた。ここで，用意した同歯状の形状は Zn ダイカストで安定して製造可能な最も小さい同歯状とし，高さ 0.3mm，傾斜角 45° の直角二等辺三角形を繰り返し配置した形状である。また，UV 接着剤の完全硬化を目的として奥行き（厚さ）方向は，図 3-4 に示すように紫外線を照射し易いように同一形状としている。

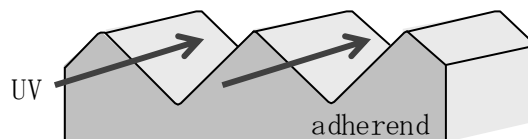


図 3-4 紫外線照射方向と被着体の位置関係

3. 2. 2 強度評価サンプルの作製

強度評価サンプルの作製方法を図 3-5 に示す。

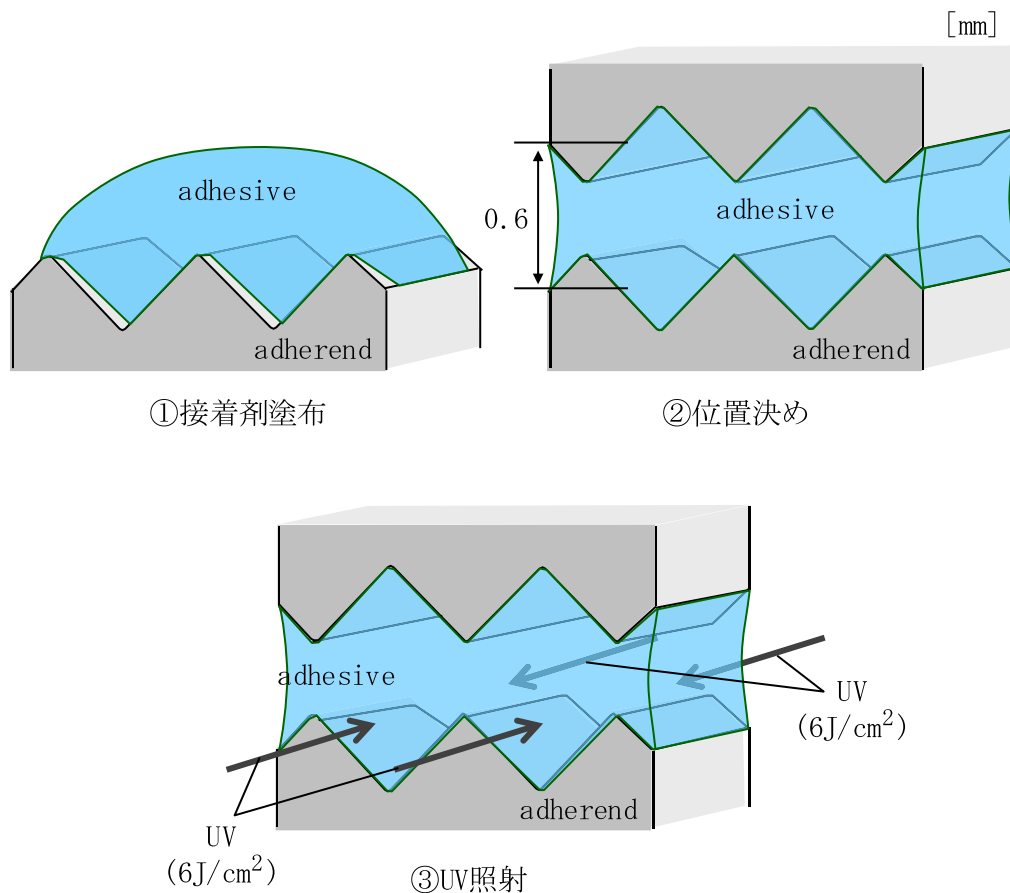


図3-5 強度評価サンプルの作製方法
(鋸歯状の場合)

強度評価サンプルの作製は、まず始めに、被着体表面にUV接着剤を塗布し、接着厚さが0.6mmとなるようにもう一方の被着体の位置決めを行う。次に、室温でUV硬化させる。ここで、実験に用いたUV接着剤は片側からのUV照射量が $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) から $12\text{J}/\text{cm}^2$ ($400\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) の範囲で接着強度に変化がなく一定値に収束していることを経験的に把握している。このため、UV硬化条件は、片側からのUV照射量を $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) として両側から行い、合計 $12\text{J}/\text{cm}^2$ のUV照射量とした。このように作製した強度評価サンプルの接着面積は、被着体表面の形状が平坦な場合、幅1.5mm、奥行き方向4mmの 6mm^2 である。UV接着剤の硬化に

用いた光源は HOYA CANDEO OPTRONICS 製 EXECURE3000 であり，図 3-6 に示すように，主に波長 300nm から 450nm の範囲で 365nm をメインピークとした分光分布特性を持つ。また，UV 硬化時の熱による影響を極力排除するために赤外線カットフィルタを用いる構成とした。

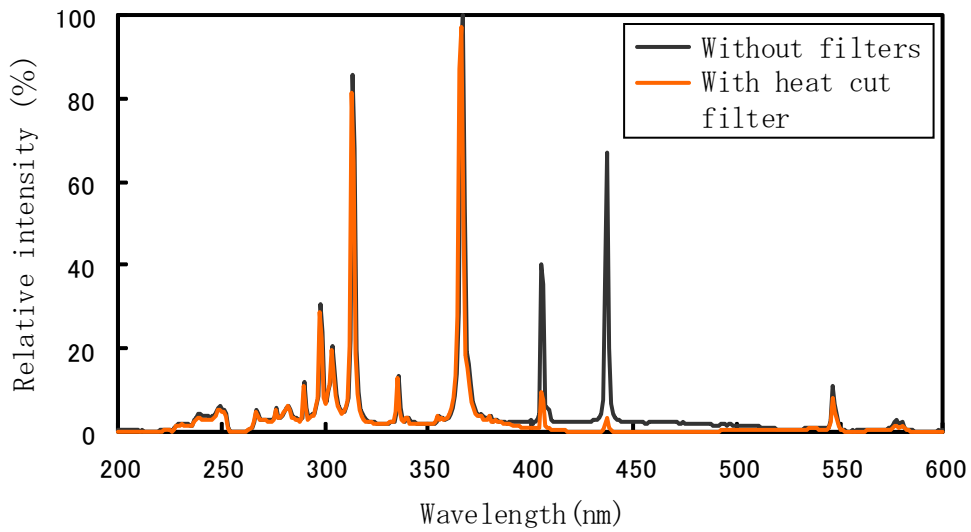


図 3-6 UV光源の分光分布特性

UV 照度設定のための照度計は浜松ホトニクス製 C6080-30（波長 365nm，受光径 Φ 1mm）である。

3. 2. 3 接着強度の評価

接着強度の評価方法を図 3-7 に示す。

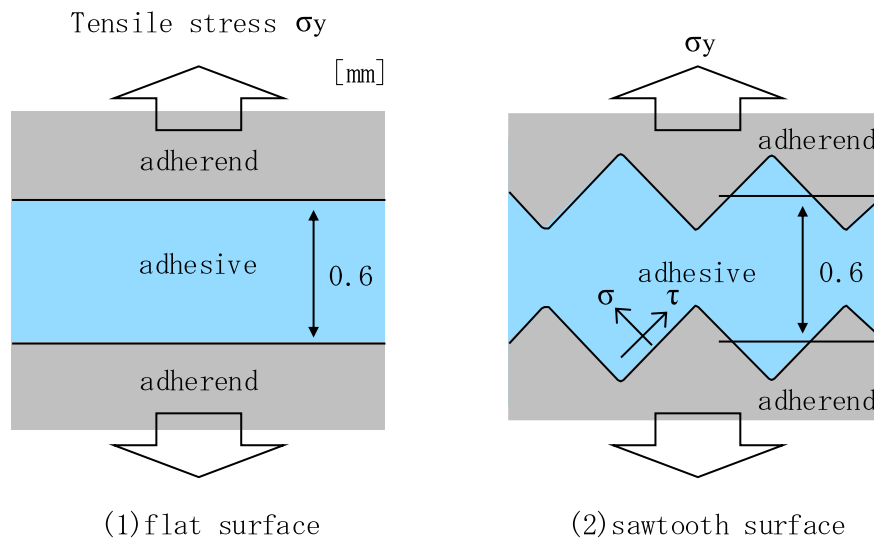


図 3 - 7 接着強度の評価方法

接着強度の評価方法は、図 1 - 2 に示す光ピックアップ装置を組み立てる際、光デバイス部に生じる UV 硬化収縮時の応力や光軸調整用の治具から取り外す際の応力を想定した。従って、接着界面の垂直方向に引張応力 σ_y が生じるように行い、破壊した時の引張応力 σ_y を接着強度とした。この時の引張速度は 10mm/min、評価温度は室温である。引張試験装置は島津製作所製オートグラフ AG-100G である。

次に、接着強度評価後の破壊モードとして、界面破壊率 100% 及び、界面破壊率 50% と凝集破壊率 50% の混在モードの例を図 3 - 8 に示す。

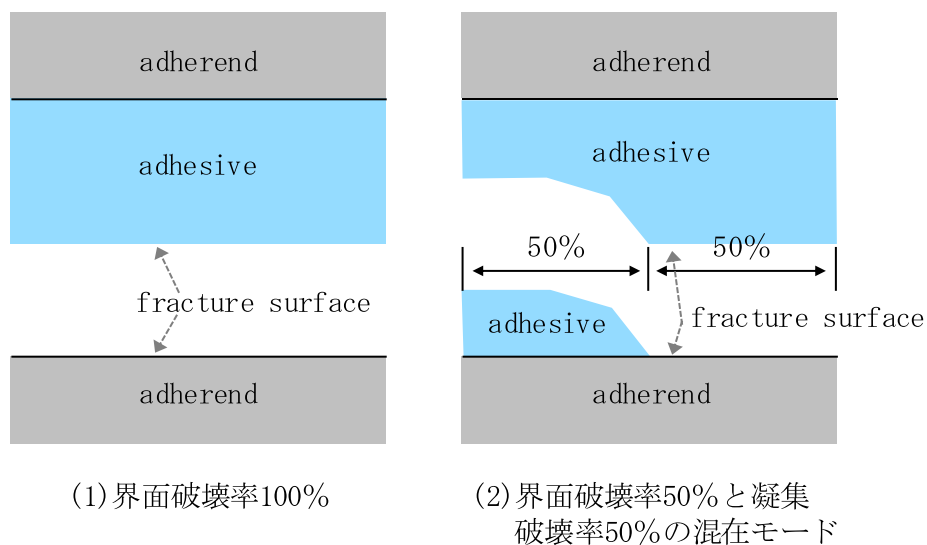


図3-8 破壊モードの評価方法
(被着体表面の形状：平坦な場合)

破壊モードは、強度評価したサンプルの破面を金属顕微鏡で観察する際に、凝集破壊の部分と界面破壊の部分の面積を測定し、破面全体の面積から凝集破壊率もしくは界面破壊率を算出して特定した。

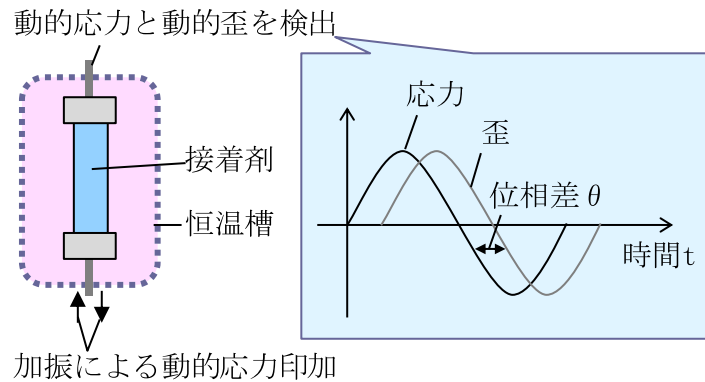
3. 2. 4 信頼性試験方法

信頼性試験の条件は 60℃90%RH の恒温恒湿環境とした。ここで、60℃90%RH 試験槽から取り出し後、室温に半日以上放置し、評価するサンプルを室温まで冷却してかつ脱湿させることで、強度が一定値に収束することを経験的に把握している。このため、信頼性試験後の強度評価は、UV 接着剤の吸湿による物性変化の影響を極力排除するために、60℃90%RH 環境下から取り出し後、室温で半日以上放置した後とした。

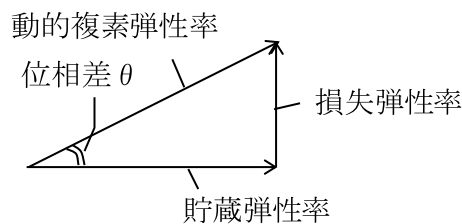
評価サンプルの数は、初期及び 60℃90%RH96 時間経過後が各 5 個、60℃90%RH336 時間及び 504 時間経過後が各 10 個である。

3. 2. 5 物性評価

T_g 及び弾性率（縦弾性係数）の評価は動的粘弾性の測定により行った。
動的粘弾性の測定原理を図3-9に示す。



(1) 測定系



(2) 位相差 θ と各種弾性率の関係

図3-9 動的粘弾性の測定原理

動的粘弾性の測定は、時間によって変化する歪または応力を正弦波としてサンプルに与え、それによって発生する応力または歪を測定することにより、貯蔵弾性率、損失弾性率を測定することができる方法である。ここで、貯蔵弾性率は内部に蓄えられた応力を保持することができる弾性成分であり、荷重が取り除かれた場合には運動エネルギーに変化する。損失弾性率は与えられたエネルギーが熱として散逸される粘性成分であり、力学

的な減衰として現れる。このような弾性成分と粘性成分を持つ粘弾性体が高分子材料である。また、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比として表される損失係数 ($\tan \delta$) はクリープ変形や応力緩和の生じ易さを表すパラメータであり、 $\tan \delta$ が最大となる温度、すなわち、動的粘弾性における力学的減衰が最大となる温度をガラス転移温度 T_g と定義している。このような高分子の力学的性質は温度や周波数または時間によって変化し、ガラス転移、結晶性、架橋、相分離など構造材料としての特徴を敏感に反映している [7]。今回の測定条件は周波数 1Hz 一定とし、温度範囲 25°C から 200°C とした。動的粘弾性測定装置は、(株)レオロジ社製 DVE-V4 である。

次に、被着体表面の形状の違いによる接着信頼性への影響を明確にするために、UV 接着剤の吸湿による寸法変化の測定も行った。この測定は TMA (Thermal Mechanical Analysis) 装置を用いて 60°C 一定温度における脱湿時の寸法変化とし、評価には 60°C 90%RH 環境から取り出し直後のサンプルを用いた。TMA 測定装置は BRUKER・AXS 社製 TMA4000SA である。評価に用いた接着試験片は、UV 接着剤を硬化した後、予め、 T_g 以上で熱処理を行い、残留応力の開放に伴う寸法変化の成分を極力除去したものである。

3. 3 粘弾性特性の確認

UV 接着剤 B の粘弾性特性を図 3 - 1 0 に，UV 接着剤 C の粘弾性特性を図 3 - 1 1 に示す。

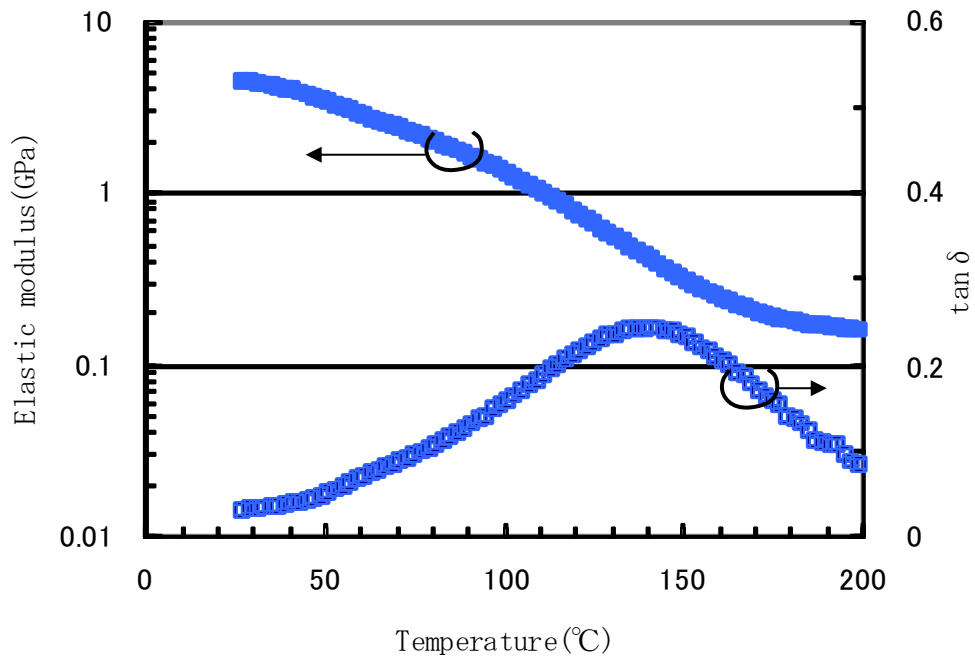


図 3 - 1 0 UV接着剤Bの粘弾性特性

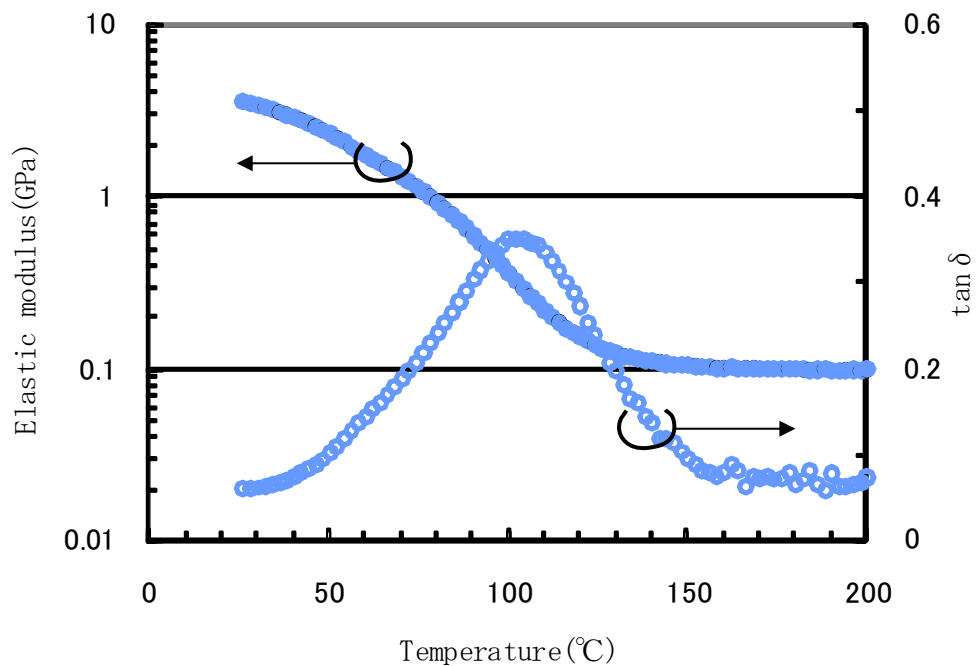


図 3-1-1 UV接着剤Cの粘弾性特性

UV 接着剤 B の粘弾性特性は 25°C の弾性率が 4.6GPa, $\tan \delta$ が 0.03 のガラスの状態であり, 温度の上昇とともに弾性率は低下し, $\tan \delta$ は T_g まで増加しながら粘弾性の状態へと徐々に移行している。この時の $\tan \delta$ は最大値 0.25 であり, T_g は 140°C である。その後, 相対的な粘性成分の減少とともにゴム状態へと移行し, 200°C における弾性率は 140MPa, $\tan \delta$ が 0.08 である。ここで, 次式に示すゴム弾性の運動論に基づいて $T_g + 50^\circ\text{C}$ における弾性率から UV 接着剤 B の架橋密度を求めると, $14.8 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ である。

$$\nu = \frac{E}{3RT} \quad \dots(3-1)$$

ν : 架橋密度 [mol/cm³]
E : 弾性率 [Pa]
R : ガス定数 [J/(K・mol)]
T : 絶対温度 [K]

UV 接着剤 C の粘弾性特性は 25℃ の弾性率が 3.6GPa, $\tan \delta$ が 0.06 のガラスの状態であり, 温度の上昇とともに弾性率は低下し, $\tan \delta$ は T_g まで増加しながら粘弾性の状態へと徐々に移行している。この時の $\tan \delta$ は最大値 0.35 であり, T_g は 102℃ である。その後, 相対的な粘性成分の減少とともにゴム状態へと移行し, 200℃ における弾性率は 100MPa, $\tan \delta$ が 0.07 である。ここで, UV 接着剤 B と同様に, (3-1) 式に示すゴム弾性の運動論に基づいて T_g+50℃ における弾性率から UV 接着剤 C の架橋密度を求めると, 9.9×10^{-3} mol/cm³ である。

以上のように, 第 2 章で検討した UV 接着剤 A に比べて, UV 接着剤 B と UV 接着剤 C は架橋密度を低減した接着剤であることが分かる。

3. 4 初期の接着強度

初期の接着強度及び破壊モードと被着体表面形状の関係を図3-12に示す。接着強度は平均値に加えて最大値及び最小値を図示した。また、破壊モードは、評価した全てのサンプルの凝集破壊率及び界面破壊率を5%の間隔で整理し、平均値としてまとめたものである。

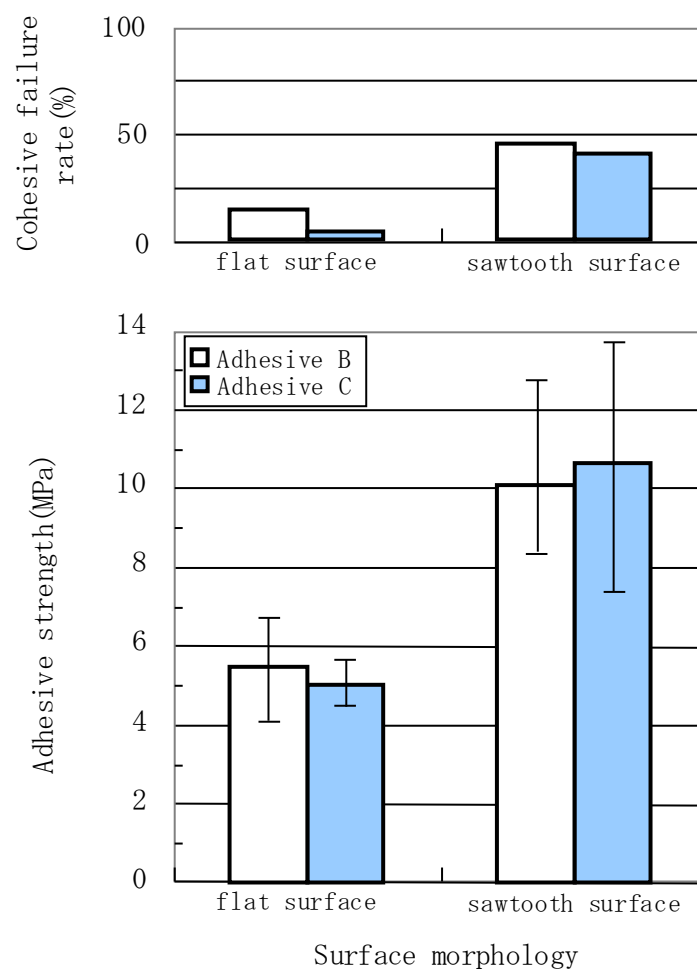


図3-12 初期の接着強度及び破壊モードと被着体表面形状の関係

被着体表面の形状が平坦な場合、UV 接着剤 B の接着強度は 5.5MPa、その破壊モードは凝集破壊の部分も多少見られるが基本的に界面破壊主体のモ

ード（界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%）である。UV 接着剤 C の接着強度は 5.1MPa, その破壊モードは主に界面破壊（界面破壊率 95%と凝集破壊率 5%）である。これに対し, 鋸歯状の場合, UV 接着剤 B の接着強度は 1.8 倍の 10.1MPa, その破壊モードは界面破壊率 55%と凝集破壊率 45%の混在モードへと移行している。UV 接着剤 C の接着強度は 2.1 倍の 10.7MPa, その破壊モードは UV 接着剤 B と同様に, 界面破壊率 60%と凝集破壊率 40%の混在モードへと移行している。

以上より, 初期の接着強度は, 架橋密度の異なる UV 接着剤を用いた場合でも, 被着体の表面形状を平坦から鋸歯状とすることで, クラックの進展経路の一部を凝集部へと移行して大幅に向上できる [8]。

3. 5 信頼性試験後の接着強度

60°C90%RH 信頼性試験後の接着強度及び破壊モードに関して、UV 接着剤 B の結果を図 3-13 に、UV 接着剤 C の結果を図 3-14 に示す。図 3-13 及び図 3-14 には初期の接着強度及び破壊モードも併記した。

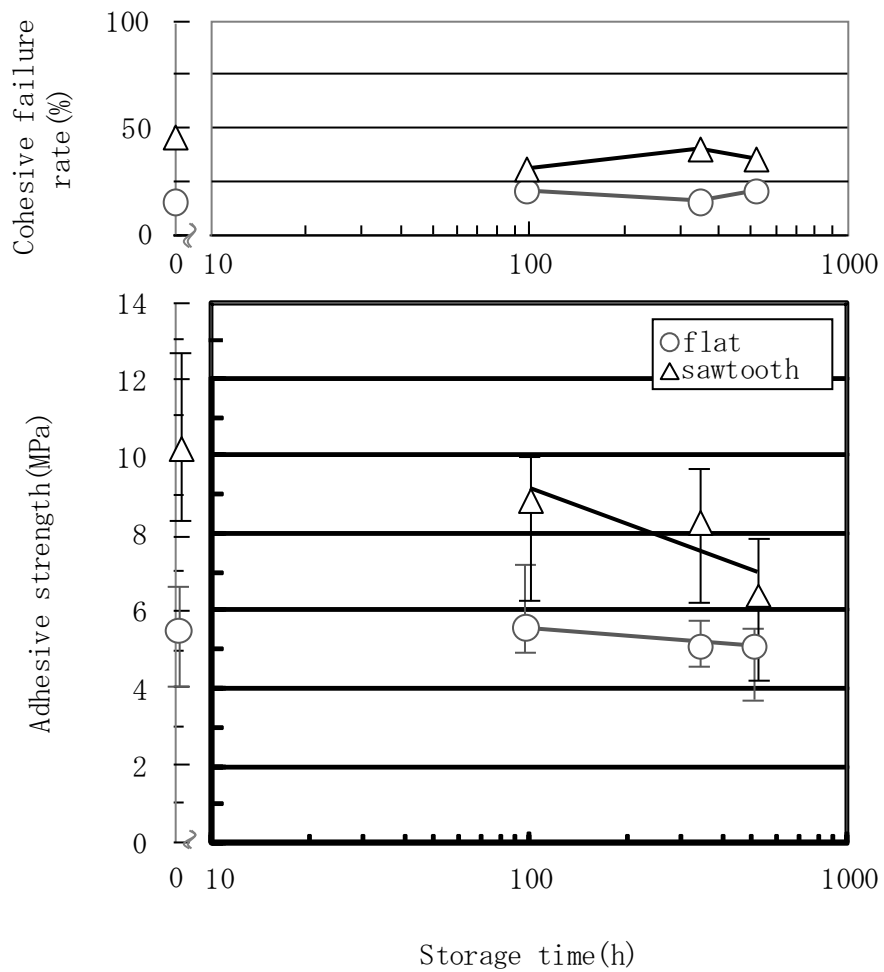


図 3-13 60°C90%RH信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係 (UV接着剤B)

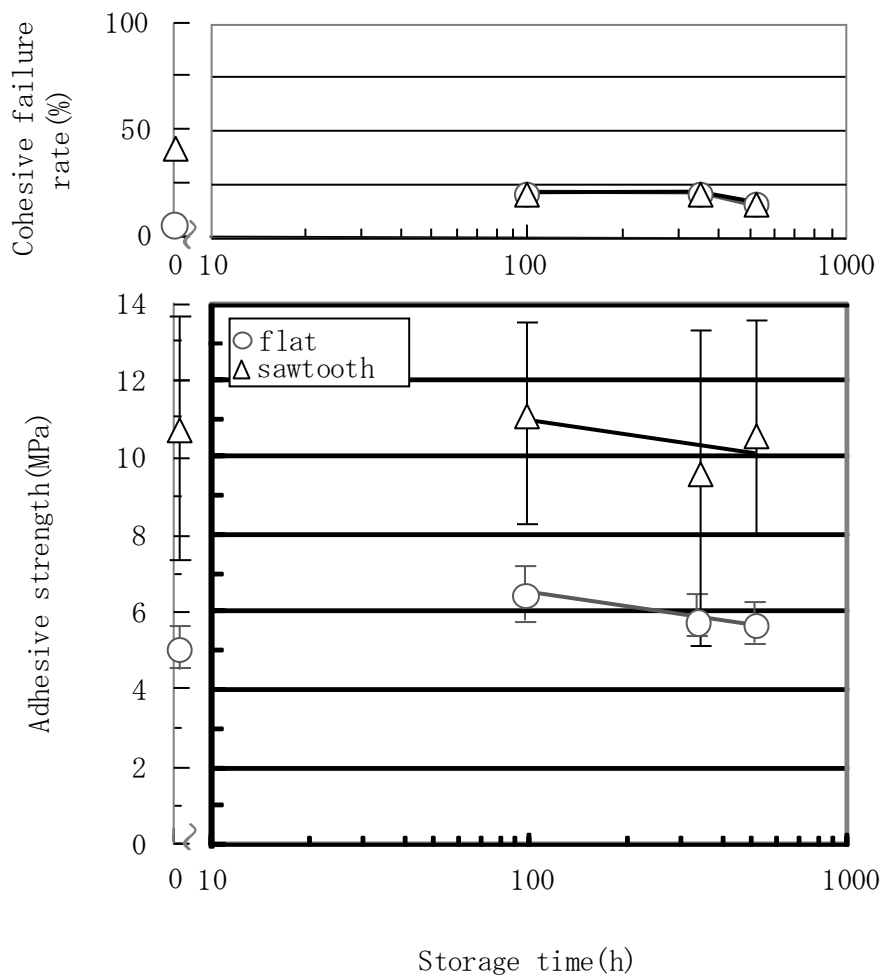


図3-14 60℃90%RH信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係 (UV接着剤C)

ゴム状態の弾性率が 140MPa (200℃) の UV 接着剤 B において、被着体表面の形状が平坦な場合、初期強度は 5.5MPa、界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%である。これに対し、60℃90%RH96 時間経過後が 5.6MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、336 時間経過後が 5.1MPa、界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%、504 時間経過後が 5.1MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%と、接着強度がわずかに低下しているものの、初期とほぼ同等の強度を維持している。一方で、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、初期強度は 10.1MPa、界面破壊率 55%と凝集破壊率 45%の混在モードである。これに

対し、60℃90%RH96 時間経過後が 8.9MPa、界面破壊率 70%と凝集破壊率 30%、336 時間経過後が 8.3MPa、界面破壊率 60%と凝集破壊率 40%、504 時間経過後が 6.4MPa、界面破壊率 65%と凝集破壊率 35%と、界面破壊と凝集破壊の混在モードから界面破壊の割合を増加した状態で強度が低下している。

次に、ゴム状態の弾性率が 100MPa (200℃) の UV 接着剤 C において、被着体表面の形状が平坦な場合、初期強度は 5.1MPa、界面破壊率 95%と凝集破壊率 5%である。これに対し、60℃90%RH96 時間経過後が 6.5MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、336 時間経過後が 5.8MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、504 時間経過後が 5.7MPa、界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%と、接着強度がわずかに低下しているものの、初期と同等以上の強度を維持している。また、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、初期強度は 10.7MPa、界面破壊率 60%と凝集破壊率 40%の混在モードである。これに対し、60℃90%RH96 時間経過後が 11.1MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、336 時間経過後が 9.6MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、504 時間経過後が 10.6MPa、界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%と、界面破壊主体の破壊モードへと移行しながら接着強度がわずかに低下しているものの、初期とほぼ同等の強度を維持している。

そこで、接着信頼性に及ぼす接着材料の影響を明確にするために、60℃90%RH 信頼性試験後の接着材料の物性変化を測定した。UV 接着剤の吸湿による寸法変化に関して、UV 接着剤 B の結果を図 3-15 に、UV 接着剤 C の結果を図 3-16 に示す。UV 接着剤の吸湿による寸法変化の測定は 60℃90%RH504 時間経過後とした。また、60℃90%RH 信頼性試験後の UV 接着剤の粘弾性特性に関して、 T_g 及び $\tan \delta$ の最大値の変化を図 3-17 に、架橋密度の変化を図 3-18 に示す。架橋密度は (3-1) 式に示すゴム弾性の

運動論に基づいて $T_g + 50^\circ\text{C}$ における弾性率から求めた。

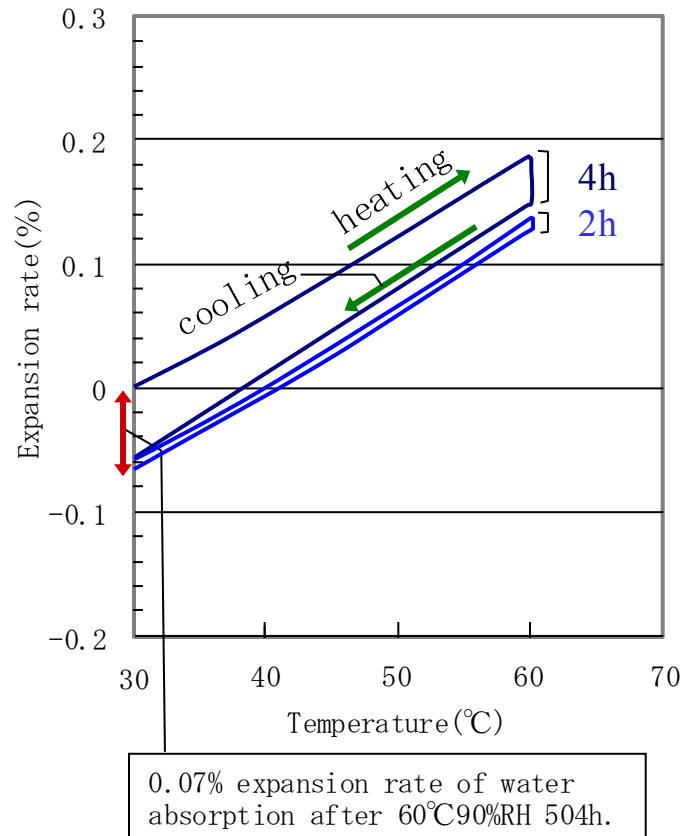


図 3 - 1 5 UV接着剤Bの吸湿による寸法変化

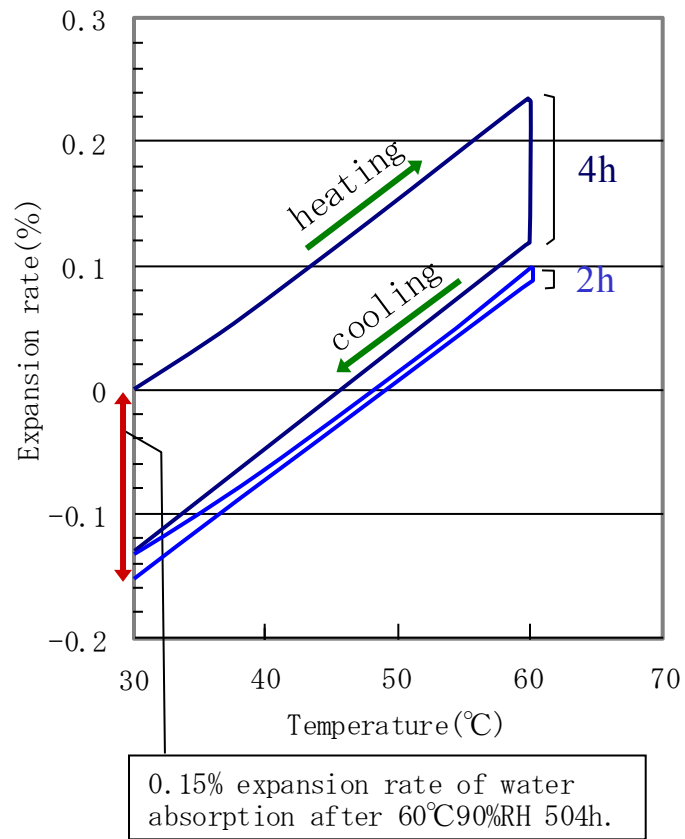


図 3 - 1 6 UV接着剤Cの吸湿による寸法変化

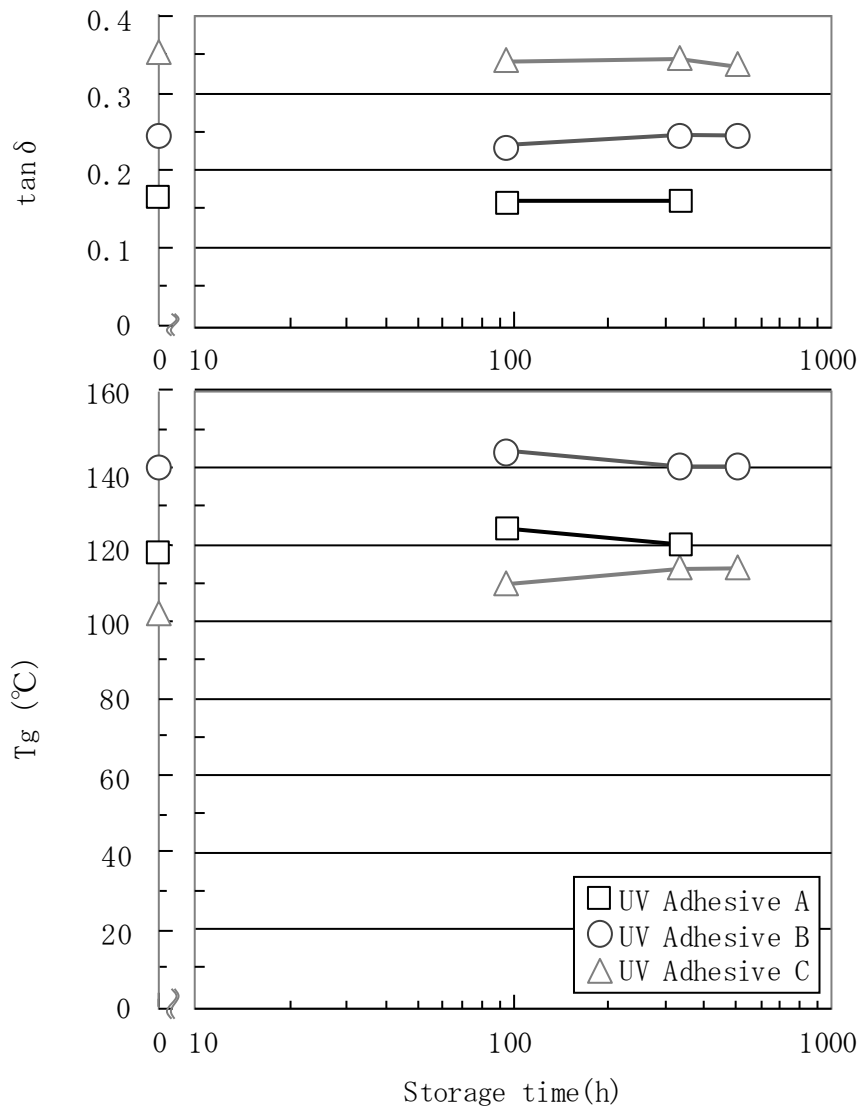


図 3-17 60°C90%RH信頼性試験後のUV接着剤の T_g 及び $\tan \delta$ の最大値の変化

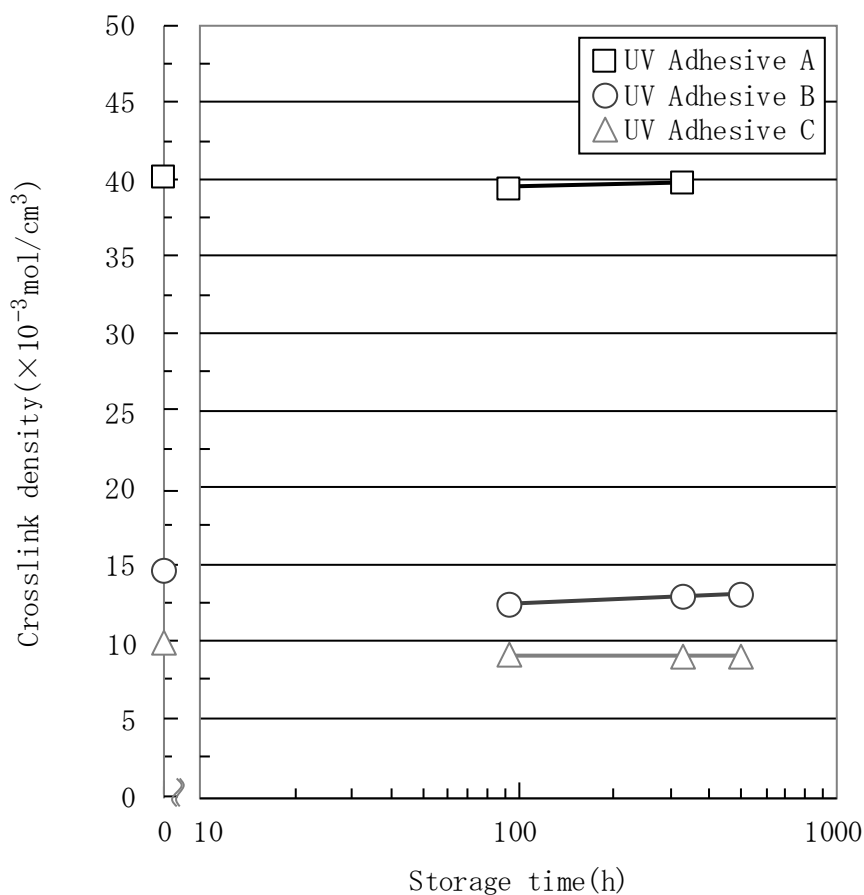


図3-18 60°C90%RH信頼性試験後のUV接着剤の架橋密度の変化

UV 接着剤 B は昇温後に 60°C 4 時間保持した状態で脱湿により収縮する。その後、再度の 60°C 2 時間の保持によりわずかに脱湿による収縮が見られた。60°C 90%RH 環境下における UV 接着剤 B は、吸湿することによって 0.07% の寸法変化が生じていることが分かる。同様に、UV 接着剤 C は昇温後に 60°C 4 時間保持した状態で脱湿により収縮する。その後、再度の 60°C 2 時間の保持によりわずかに脱湿による収縮が見られた。60°C 90%RH 環境下における UV 接着剤 C は、吸湿することによって 0.15% の寸法変化が生じていることが分かる。従って、UV 接着剤 B 及び UV 接着剤 C は、図 2-13 に示した UV 接着剤 A と同様に、60°C 90%RH 環境下で吸湿による寸法変

化により、被着体の表面形状が平坦な場合にはせん断応力として作用し、鋸歯状の場合には鋸歯状の各傾斜部にせん断応力が発生し、かつその合力が引き剥がすように作用していると考えられる。

次に、60°C90%RH信頼性試験後のUV接着剤Aの粘弾性特性は、初期のTgが118°C、tanδの最大値が0.16、架橋密度が $40.2 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ である。これに対し、60°C90%RH96時間経過後のTgが124°C、tanδの最大値が0.16、架橋密度が $39.4 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 、336時間経過後のTgが120°C、tanδの最大値が0.16、架橋密度が $39.8 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ であり、Tg及びtanδの最大値、架橋密度は初期と同等で大きな変化は見られない。UV接着剤Bの粘弾性特性は、初期のTgが140°C、tanδの最大値が0.25、架橋密度が $14.8 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ である。これに対し、60°C90%RH96時間経過後のTgが144°C、tanδの最大値が0.23、架橋密度が $12.4 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 、336時間経過後のTgが140°C、tanδの最大値が0.25、架橋密度が $12.9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 、504時間経過後のTgが140°C、tanδの最大値が0.25、架橋密度が $13.0 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ と、Tg及びtanδの最大値は初期と同等であり、信頼性試験後の架橋密度は全体としてやや低下しているものの劣化の傾向は見られない。UV接着剤Cの粘弾性特性は、初期のTgが102°C、tanδの最大値が0.35、架橋密度が $9.9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ である。これに対し、60°C90%RH96時間経過後のTgが110°C、tanδの最大値が0.34、架橋密度が $9.1 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 、336時間経過後のTgが114°C、tanδの最大値が0.35、架橋密度が $9.0 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 、504時間経過後のTgが114°C、tanδの最大値が0.34、架橋密度が $8.9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ と、Tg及びtanδの最大値は初期と同等であり、信頼性試験後の架橋密度は全体としてやや低下しているものの劣化の傾向は見られない。従って、実験に用いた各UV接着剤は、60°C90%RH環境下で加水分解による劣化の傾向は見られず、初期と同等の粘弾性特性を

維持していると考えられる。

そこで、接着信頼性に及ぼす架橋密度の影響を明確にするために、UV 接着剤の架橋密度と信頼性試験後の接着強度の保持率について検討を行った。その結果を図 3-19 に、架橋密度の異なる接着界面モデルを図 3-20 に示す。UV 接着剤の架橋密度は 60°C90%RH 信頼性試験後の平均値を用い、接着強度の保持率は初期に対する 60°C90%RH504 時間後の接着強度比とした。

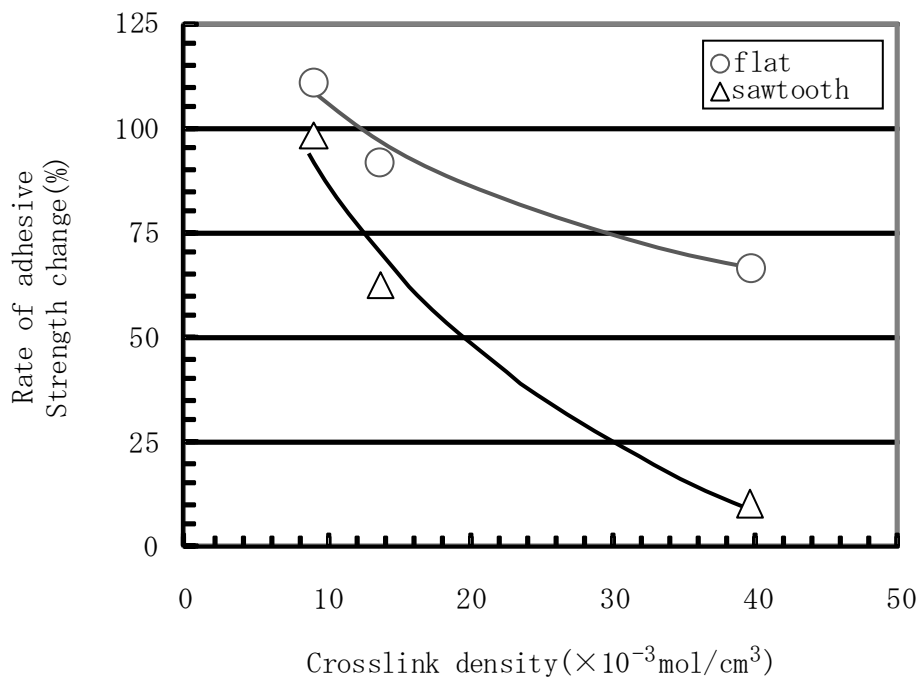


図 3-19 UV接着剤の架橋密度と信頼性試験後の接着強度保持率の関係（初期に対する60°C90%RH504時間後の接着強度比）

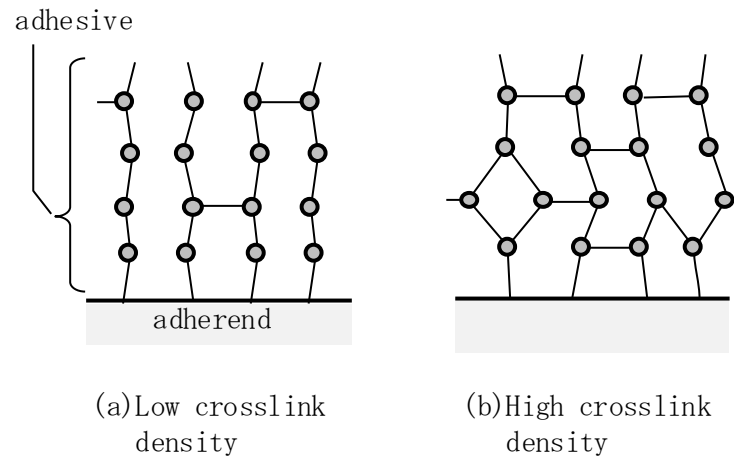


図 3-20 架橋密度の異なる接着界面モデル

60°C90%RH 環境下における接着強度の保持率は、被着体表面が平坦な場合、架橋密度の増加に伴って徐々に低下し、被着体表面が鋸歯状な場合には、大幅に低下する傾向が見られた。また、60°C90%RH 環境下でも高い接着強度を保持できる架橋密度は、保持率 90%を前提とすると、被着体表面が平坦な場合 $17 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下、被着体表面が鋸歯状の場合 $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下であることが分かった。この時の 60°C90%RH 環境下における UV 接着剤の吸湿膨潤率は、UV 接着剤 B が 0.07%、UV 接着剤 C が 0.15%である。これは、60°C90%RH 環境下で各 UV 接着剤が吸湿膨潤することで生じる応力に対して、接着信頼性は架橋密度の影響を最も受け易いためと考えられる。図 3-20 に示すように、UV 接着剤の架橋密度が低い場合には、接着末端が直鎖状のような各々の分子鎖が独立した構造をとり易く、自ら変形して応力分散できるなど変形に対する自由度が高い [9]。このため、クラックの進展を抑制し、高い接着強度を保持できたものと考えられる。一方で、架橋密度が高い場合には、接着末端がネットワーク型のような各々の分子鎖を拘束した構造をとり易く、分子鎖の個々の変形を抑制する

など変形に対する自由度が低い。このため、接着末端に応力が直接生じてクラックが進展し、接着強度が低下したものと考えられる。

以上より、高い接着強度で高信頼化のためには、被着体表面の形状を鋸歯状とし、かつ架橋密度を $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下と低減した UV 接着剤を用いることで実現することができる。

3. 6 結論

初期の大幅な強度向上と信頼性試験後の強度劣化の抑制を実現するために、平坦な場合と鋸歯状の2種類の被着体に対して、UV接着剤の架橋密度と接着信頼性の関係について検討し、以下の結論を得た。

(i) 初期の接着性

被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで、接着強度は架橋密度の異なるUV接着剤を用いた場合でも、クラックの進展経路の一部を凝集部へと移行して大幅に向上する。

(ii) 接着信頼性

60℃90%RH環境下における接着強度の保持率は、架橋密度の増加に伴って低下し、被着体表面の形状を平坦から鋸歯状にすることで、低下率への影響が増大する。一方、UV接着剤の架橋密度を $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下に低減することで、被着体表面の形状効果による接着強度の向上と高信頼化を実現することができる。

3. 7 参考文献

- [1] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会第 45 会年次大会講演要旨集, 71 (2007) .
- [2] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会誌, **49**, 244 (2013) .
- [3] Y.Ozeki, H.Furuichi, and R.Nomura, and S.Arai, ICEP-IAAC 2015 Proceedings, 846(2015).
- [4] 柳原榮一, 接着の技術, **23**, 7 (2003) .
- [5] 山田尚也, 岸武保, 大庭真一, 日本接着学会第 43 会年次大会講演要旨集, 91 (2005) .
- [6] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会誌, **50**, 313 (2014) .
- [7] L.E.Nielsen, “高分子と複合材料の力学的性質” 小野木重治訳, 168 (株) 化学同人 (1995) .
- [8] 宮入裕夫, 接着の技術, **23**, 1 (2003) .
- [9] 中村吉伸, 日本接着学会第 44 会年次大会講演要旨集, 121 (2006) .

第4章 接着界面の高強度化技術

4.1 はじめに

初期及び 60°C 90%RH 環境下における接着強度の向上の一環として、第2章及び第3章では、被着体表面の形状効果及び UV 接着剤の架橋密度の影響について検討した [1] - [6]。その結果、被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とし、UV 接着剤の架橋密度を $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下に低減することで、被着体表面の形状効果による接着強度の向上と高信頼化を実現できることを明らかにした。

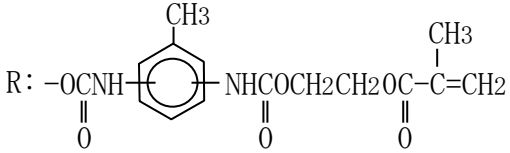
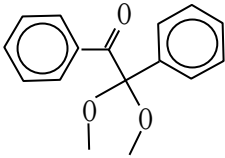
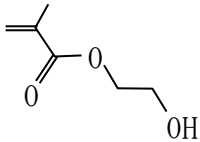
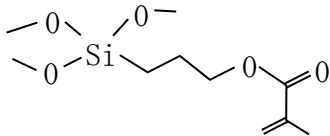
第4章では、被着体の表面自由エネルギーの影響に着目し、平坦な場合と鋸歯状の2種類の被着体に対して、被着体の表面自由エネルギーと接着信頼性の関係について考察した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試部材

実験に用いた UV 接着剤は、 T_g 及び室温の弾性率を高めた電気化学工業株式会社製アクリル系 UV 接着剤 C である。UV 接着剤 C の化学組成を表 4-1 に、UV 接着剤 C の断面観察結果を図 4-1 に示す。

表4-1 アクリル系UV接着剤Cの化学組成

化学名	CAS No.	構造式	含有量 (%)
ウレタンアクリレート オリゴマー	68987 -46-2	$R-CH_2CH_2 \left[\begin{array}{c} CH_2CH \\ \\ CH \\ \\ CH_2 \end{array} \right]_n CH_2CH_2-R$ 	10-20
ベンジルジメチル ケタール	24650 -42-8		≦1
メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	868 -77-9		5-10
γ-メタクリロキシ プロピル トリメトキシシラン	2530 -85-0		≦1
ガラスフィラ	65997 -18-4	—	55-75
シリカ	60676 -86-0	SiO ₂	0.01 -0.1
その他	—	—	5-25

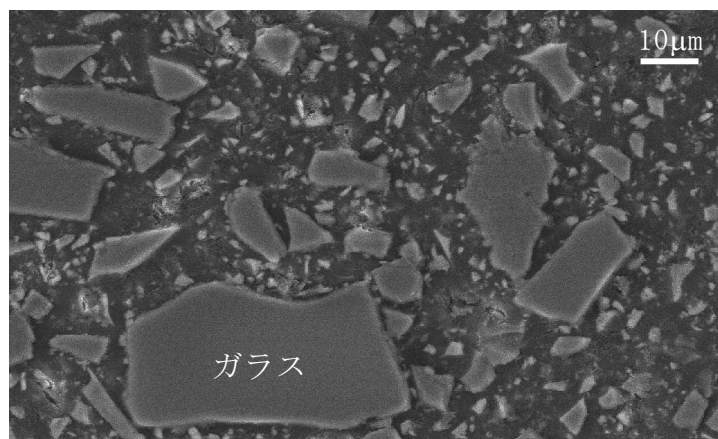


図 4 - 1 UV接着剤Cの断面観察結果

UV 接着剤 C の化学組成は，ウレタンアクリレートオリゴマーの他に，ベンジルジメチルケタール，メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル， γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン，架橋性モノマーからなり，無機フィラとしてガラスフィラの他に微量のシリカを添加する構成とした。ここで，無機フィラは UV 硬化性の向上を目的に，UV 光が接着剤内部に透過し易いガラスを粉砕したフィラ形状とし，硬化収縮率及び吸湿率の低減，弾性率の向上及び粘度調整を考慮して 50 μm 以下のフィラサイズとしている。また，架橋密度をコントロールし，かつ Tg や弾性率を高めるための架橋性モノマーはその他に分類した。

次に，図 4 - 2 に本研究で用いた被着体表面の形状を示す。

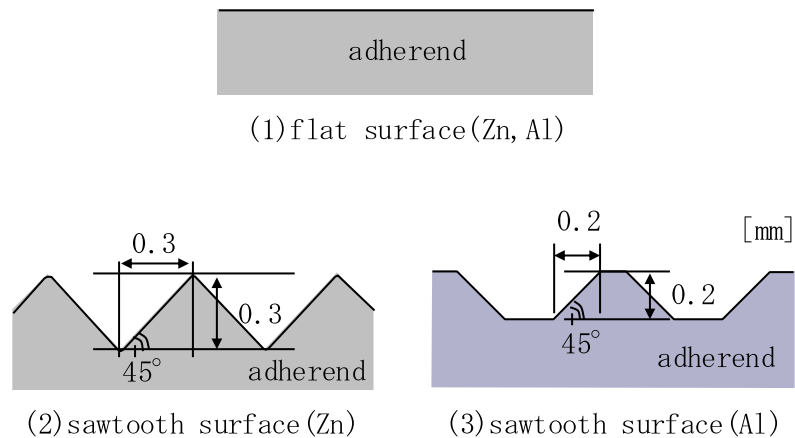


図 4 - 2 被着体表面の形状

被着体は、Zn と Al の各々の材質に対して表面の形状が平坦なものと同形状の 2 種類を用意した。その表面粗さ Ra は数 μm である。Zn と Al は、金属材料の中で、高い生産性を特長とするダイカスト用の材料であり、最も低コストな材料が Zn である。Al は、陽極酸化や酸素プラズマなどの表面改質処理によって表面自由エネルギーを容易に高めることができ、特に近年では金属材料の中で比重が小さいことから、自動車や鉄道車両などのモビリティの分野で軽量化材料として注目を集めている。ここで、材質が Zn の場合、ZDC2 を原材料とする Zn ダイカストであり、その鋸歯状の形状は安定して製造可能な最も小さい鋸歯状とし、高さ 0.3mm、傾斜角 45° の直角二等辺三角形を繰り返し配置した形状である。材質が Al の場合、原材料 Al5052 を切削加工したものであり、その鋸歯状の形状は高さ 0.2mm、傾斜角 45° の台形を繰り返し配置した形状である。また、UV 接着剤の完全硬化を目的として奥行き（厚さ）方向は、図 4 - 3 に示すように紫外線を照射し易いように同一形状としている。

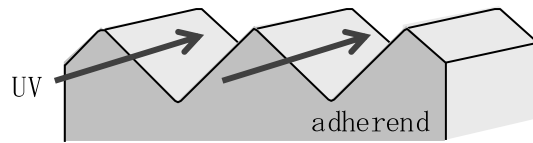


図 4 - 3 紫外線照射方向と被着体の位置関係

4. 2. 2 強度評価サンプルの作製

強度評価サンプルの作製方法を図 4 - 4 に示す。

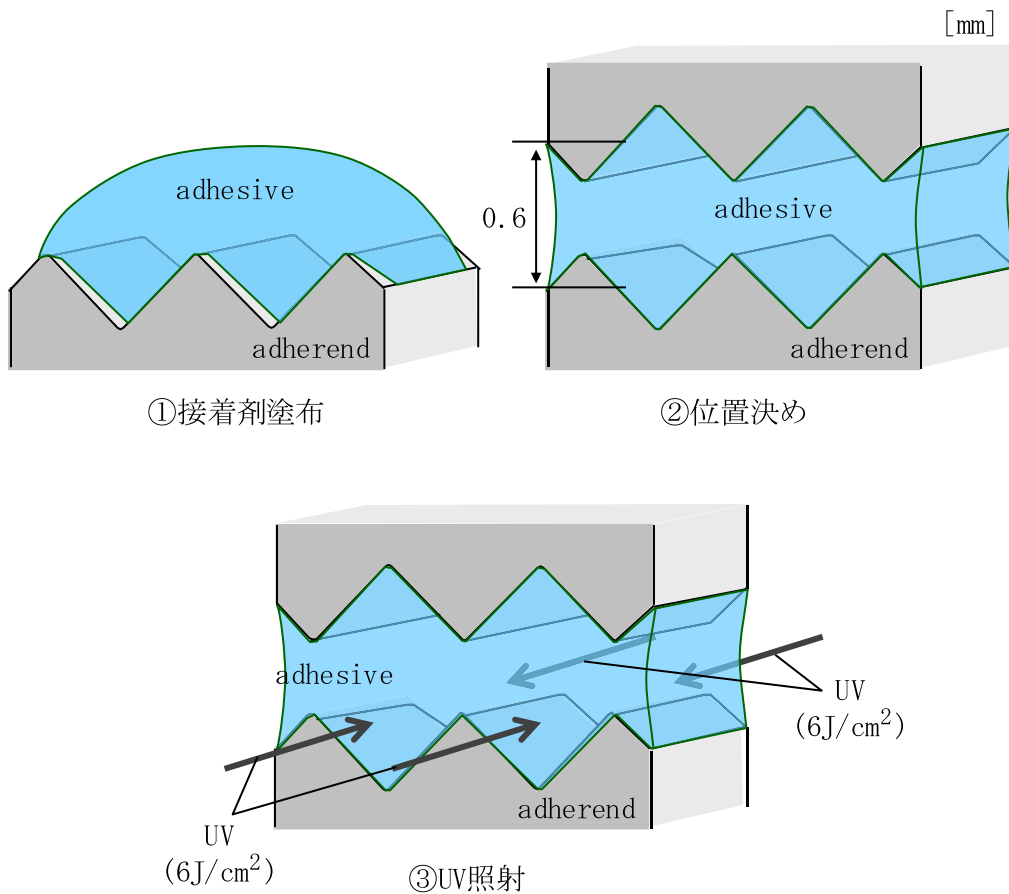


図 4 - 4 強度評価サンプルの作製方法
(鋸歯状の場合)

強度評価サンプルの作製は、まず始めに、被着体表面に UV 接着剤を塗布

し、接着厚さが 0.6mm となるようにもう一方の被着体の位置決めを行う。次に、室温で UV 硬化させる。ここで、実験に用いた UV 接着剤は片側からの UV 照射量が $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) から $12\text{J}/\text{cm}^2$ ($400\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) の範囲で接着強度に変化がなく一定値に収束していることを経験的に把握している。このため、UV 硬化条件は、片側からの UV 照射量を $6\text{J}/\text{cm}^2$ ($200\text{W}/\text{cm}^2 \times 30\text{s}$) として両側から行い、合計 $12\text{J}/\text{cm}^2$ の UV 照射量とした。このように作製した強度評価サンプルの接着面積は、被着体表面の形状が平坦な場合、幅 1.5mm、奥行き方向 4mm の 6mm^2 である。UV 接着剤の硬化に用いた光源は HOYA CANDEO OPTRONICS 製 EXECURE3000 であり、図 4-5 に示すように、主に波長 300nm から 450nm の範囲で 365nm をメインピークとした分光分布特性を持つ。また、UV 硬化時の熱による影響を極力排除するために赤外線カットフィルタを用いる構成とした。

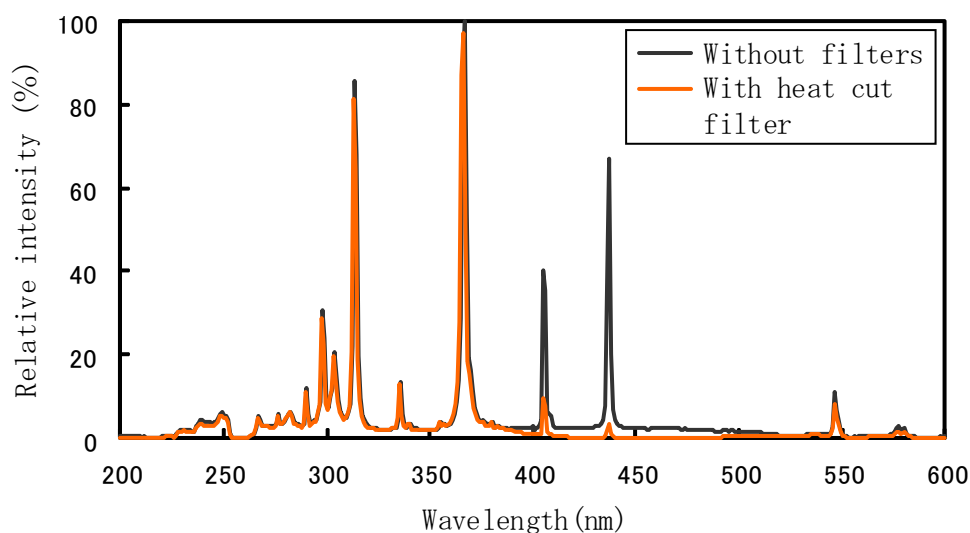


図 4-5 UV光源の分光分布特性

UV 照度設定のための照度計は浜松ホトニクス製 C6080-30 (波長 365nm, 受光径 $\Phi 1\text{mm}$) である。

4. 2. 3 接着強度の評価

接着強度の評価方法を図4-6に示す。

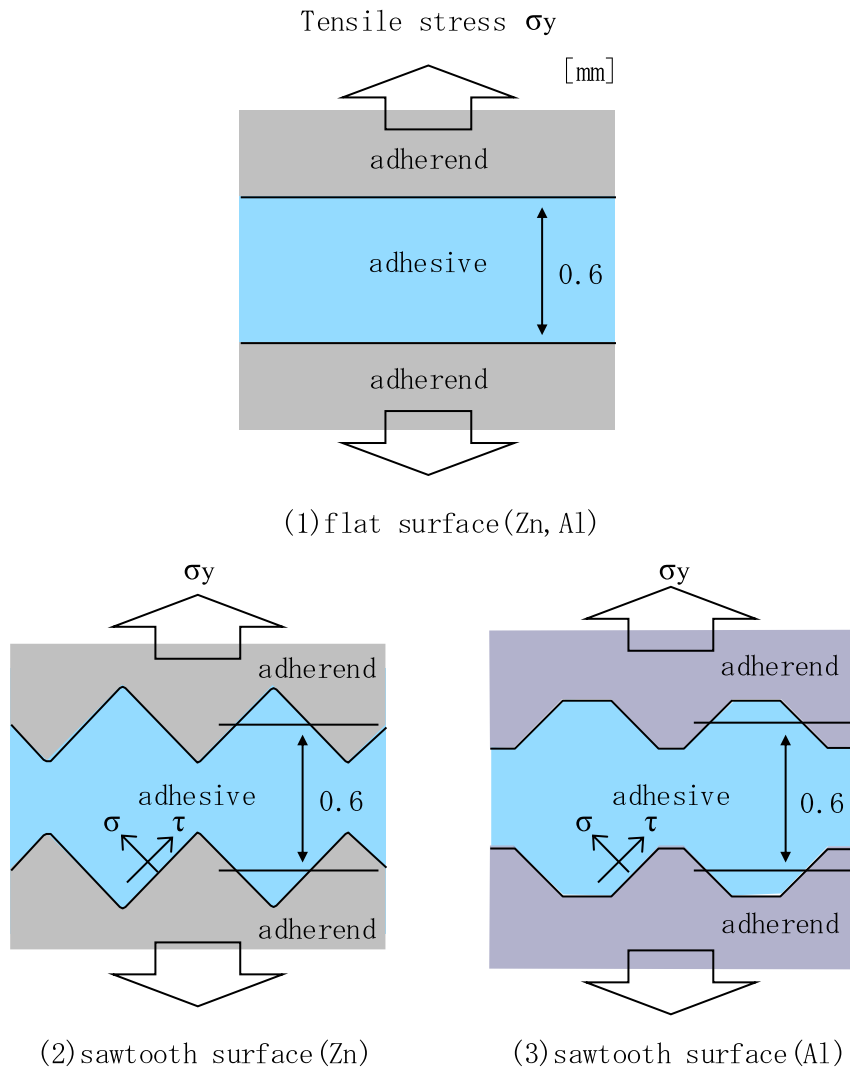


図4-6 接着強度の評価方法

接着強度の評価方法は、図1-2に示す光ピックアップ装置を組み立てる際、光デバイス部に生じるUV硬化収縮時の応力や光軸調整用の治具から取り外す際の応力を想定した。従って、接着界面の垂直方向に引張応力 σ_y

が生じるように行い、破壊した時の引張応力 σ_y を接着強度とした。この時の引張速度は 10mm/min, 評価温度は室温である。引張試験装置は島津製作所製オートグラフ AG-100G である。

次に、接着強度評価後の破壊モードとして、界面破壊率 100% 及び、界面破壊率 50% と凝集破壊率 50% の混在モードの例を図 4-7 に示す。

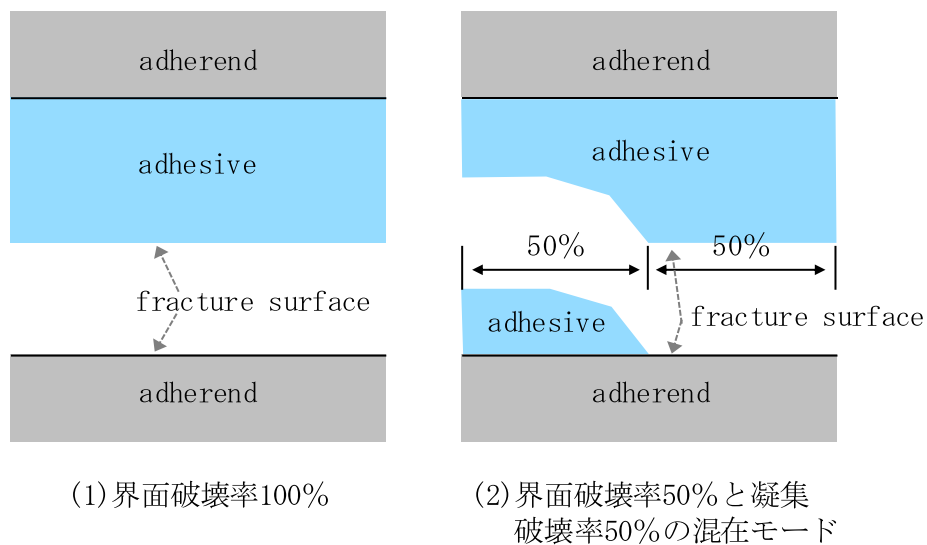


図 4-7 破壊モードの評価方法
(被着体表面の形状：平坦な場合)

破壊モードは、強度評価したサンプルの破面を金属顕微鏡で観察する際に、凝集破壊の部分と界面破壊の部分の面積を測定し、破面全体の面積から凝集破壊率もしくは界面破壊率を算出して特定した。

4. 2. 4 信頼性試験方法

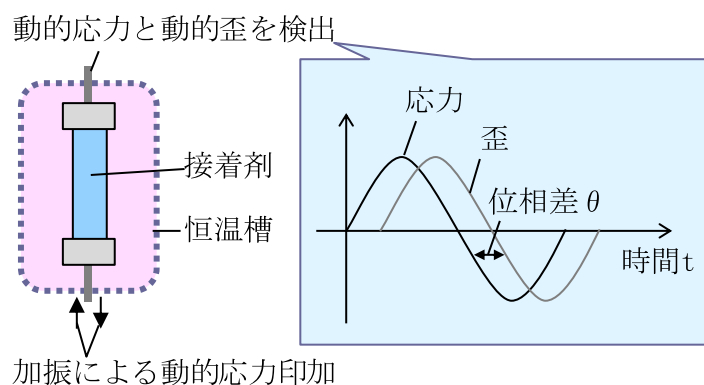
信頼性試験の条件は 60°C90%RH の恒温恒湿環境とした。60°C90%RH 試験槽から取り出し後、室温に半日以上放置し、評価するサンプルを室温まで冷却してかつ脱湿させることで、強度が一定値に収束することを経験的

に把握している。このため、信頼性試験後の強度評価は、UV 接着剤の吸湿による物性変化の影響を極力排除するために、60℃90%RH 環境下から取り出し後、室温で半日以上放置した後とした。

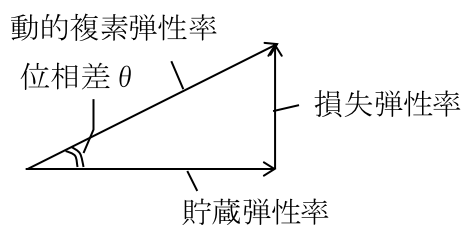
評価サンプルの数は、初期及び 60℃90%RH96 時間及び 1000 時間経過後が各 5 個、60℃90%RH336 時間及び 504 時間経過後が各 10 個である。

4. 2. 5 物性評価

T_g 及び弾性率（縦弾性係数）の評価は、動的粘弾性の測定により行った。動的粘弾性の測定原理を図 4-8 に示す。



(1) 測定系



(2) 位相差 θ と各種弾性率の関係

図 4-8 動的粘弾性の測定原理

動的粘弾性の測定は、時間によって変化する歪または応力を正弦波としてサンプルに与え、それによって発生する応力または歪を測定することにより、貯蔵弾性率、損失弾性率を測定することができる方法である。ここで、貯蔵弾性率は内部に蓄えられた応力を保持することができる弾性成分であり、荷重が取り除かれた場合には運動エネルギーに変化する。損失弾性率は与えられたエネルギーが熱として散逸される粘性成分であり、力学的な減衰として現れる。このような弾性成分と粘性成分を持つ粘弾性体が高分子材料である。また、貯蔵弾性率に対する損失弾性率の比として表される損失係数 ($\tan \delta$) はクリープ変形や応力緩和の生じ易さを表すパラメータであり、 $\tan \delta$ が最大となる温度、すなわち、動的粘弾性における力学的減衰が最大となる温度をガラス転移温度 T_g と定義している。このような高分子の力学的性質は温度や周波数または時間によって変化し、ガラス転移、結晶性、架橋、相分離など構造材料としての特徴を敏感に反映している [7]。測定条件は周波数 1Hz 一定とし、温度範囲 25°C から 200°C とした。動的粘弾性測定装置は、(株)レオロジ社製 DVE-V4 である。

被着体の表面自由エネルギーの評価は蒸留水とジヨードメタンの 2 種類を用いた接触角液滴法により、表面自由エネルギーが分散成分 γ^d と極性成分 γ^p から構成される Kaelble-Uy の理論に基づいて行った [8]。接触角液滴法の評価装置は、協和界面科学(株)製固体界面解析システム DropMaster500 である。

4. 3 粘弾性特性の確認

UV 接着剤 C の粘弾性特性を図 4-9 に示す。

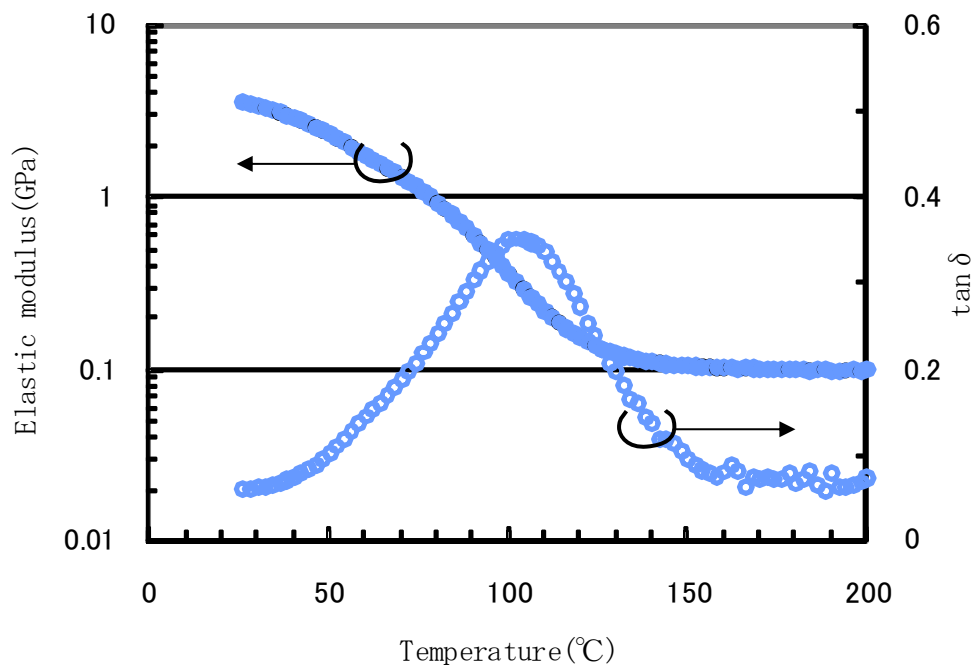


図 4-9 UV接着剤Cの粘弾性特性

UV 接着剤 C の粘弾性特性は 25°C の弾性率が 3.6GPa、 $\tan \delta$ が 0.06 のガラスの状態であり、温度の上昇とともに弾性率は低下し、 $\tan \delta$ は T_g まで増加しながら粘弾性の状態へと徐々に移行している。この時の $\tan \delta$ は最大値 0.35 であり、 T_g は 102°C である。その後、相対的な粘性成分の減少とともにゴム状態へと移行し、200°C における弾性率は 100MPa、 $\tan \delta$ が 0.07 である。ここで、(4-1) 式に示すゴム弾性の運動論に基づいて $T_g + 50^\circ\text{C}$ における弾性率から UV 接着剤 C の架橋密度を求めると、 $9.9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ であり、第 2 章で検討した UV 接着剤 A 及び第 3 章で検討した UV 接着剤 B に比べて架橋密度を低減した接着剤であることが分かる。

$$\nu = \frac{E}{3RT} \quad \dots(4-1)$$

ν : 架橋密度 [mol/cm³]
E : 弾性率 [Pa]
R : ガス定数 [J/(K·mol)]
T : 絶対温度 [K]

4. 4 被着体の表面自由エネルギー

被着体の接触角測定結果を表 4 - 2 に，被着体の表面自由エネルギー評価結果を表 4 - 3 に示す。被着体の表面自由エネルギーは，表面自由エネルギーが分散成分 γ^d と極性成分 γ^p から成立することを前提とした (4-2) 式に示す Kaelble-Uy の方法に基づき，その液体の表面自由エネルギー γ_L ，被着体を含む固体の表面自由エネルギー γ_S ，接触角 θ の関係を示す (4-3) 式から求めた。ここで，各液滴の物性値は蒸留水 (20°C) の場合，表面張力 72.8[mJ/m²]，分散成分 21.8[mJ/m²]，極性成分 51.0[mJ/m²]であり，ジヨードメタン (20°C) の場合，表面張力 50.8[mJ/m²]，分散成分 48.5[mJ/m²]，極性成分 2.3[mJ/m²]である。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad \dots(4-2)$$

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \dots(4-3)$$

- γ : 表面自由エネルギー [mJ/m²]
- γ^d : 表面自由エネルギーの分散成分 [mJ/m²]
- γ^p : 表面自由エネルギーの極性成分 [mJ/m²]
- θ : 接触角 [rad]
- γ_S : 固体の表面自由エネルギー [mJ/m²]
- γ_L : 液体の表面自由エネルギー [mJ/m²]

表 4 - 2 被着体の接触角測定結果

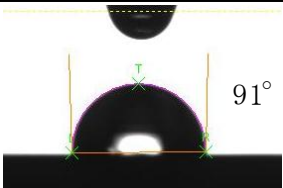
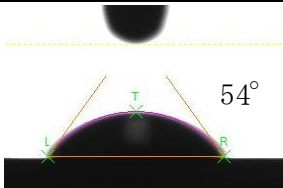
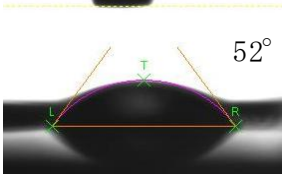
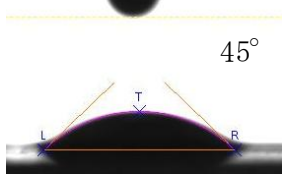
Adherend	Contact angle (°)	
	water	diiodomethane
Zn	 91°	 54°
Al	 52°	 45°

表 4 - 3 被着体の表面自由エネルギー評価結果

Adherend	Surface free energy (mJ/m ²)		
	Dispersive component	Polar component	Total
Zn	30	2	32
Al	27	23	50

被着体 Zn の接触角は蒸留水の場合 91° , ジョードメタンの場合 54° であり, その表面自由エネルギーは 32mJ/m²である。また, 被着体 Al の接触角は蒸留水の場合 52° , ジョードメタンの場合 45° であり, その表面自由エネルギーは 50mJ/m²と Zn に比べて極性成分の増加分のみ高いことが分かる [9] 。

4. 5 初期の接着強度

初期の接着強度及び破壊モードと被着体材料の関係を図4-10に示す。接着強度は平均値に加えて最大値及び最小値を図示した。また、破壊モードは、評価した全てのサンプルの凝集破壊率及び界面破壊率を5%の間隔で整理し、平均値としてまとめたものである。

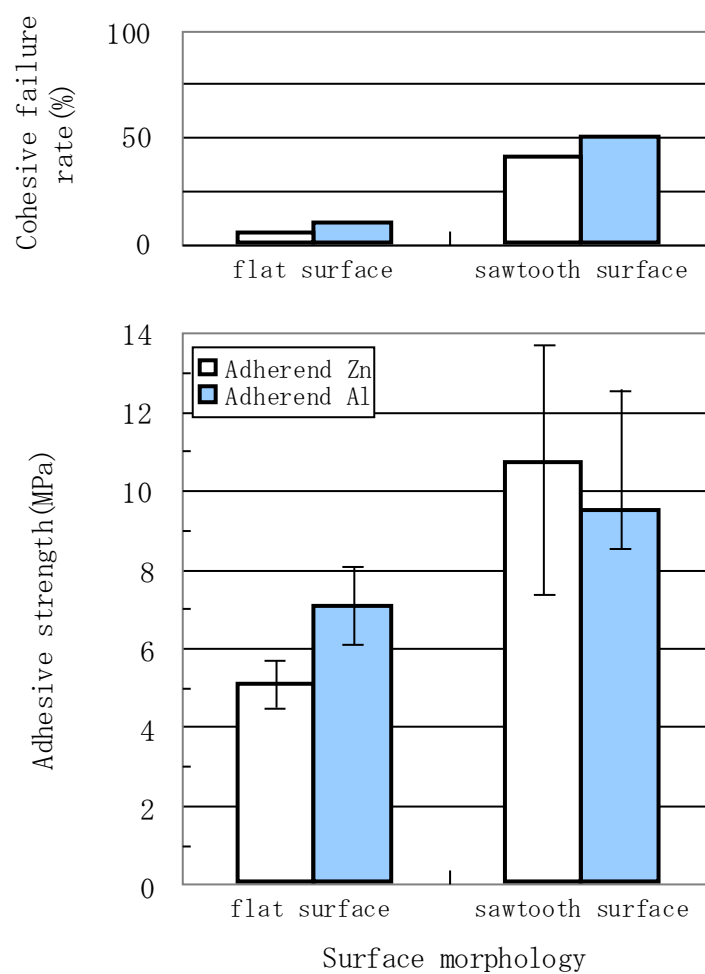


図4-10 初期の接着強度及び破壊モードと被着体材料の関係

被着体表面の形状が平坦な場合、被着体 Zn の接着強度は 5.1MPa、その破壊モードは主に界面破壊（界面破壊率 95%と凝集破壊率 5%）である。

被着体 Al の接着強度は 7.1MPa, その破壊モードは主に界面破壊（界面破壊率 90%と凝集破壊率 10%）であり, 被着体 Zn と比べて界面強度が 1.4 倍に向上している。また, 鋸歯状の場合, 被着体 Zn の接着強度は 2.1 倍の 10.7MPa, その破壊モードは界面破壊率 60%と凝集破壊率 40%の混在モードへと移行している。被着体 Al の接着強度は 1.3 倍の 9.5MPa, その破壊モードは被着体 Zn の場合と同様に, 界面破壊率 50%と凝集破壊率 50%の混在モードへと移行している。

以上より, 初期の接着強度は, 被着体表面の形状が平坦な場合, 表面自由エネルギーの極性成分の増加に伴って界面強度が向上し, また, 被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで, 表面自由エネルギーの異なる被着体を用いた場合でもクラックの進展経路の一部を凝集部へと移行して大幅に向上できる [10]。

4. 6 信頼性試験後の接着強度

60°C90%RH 信頼性試験後の接着強度及び破壊モードに関して、被着体 Zn の場合を図 4-1-1 に、被着体 Al の場合を図 4-1-2 に示す。図 4-1-1 及び図 4-1-2 には初期の接着強度及び破壊モードも併記した。

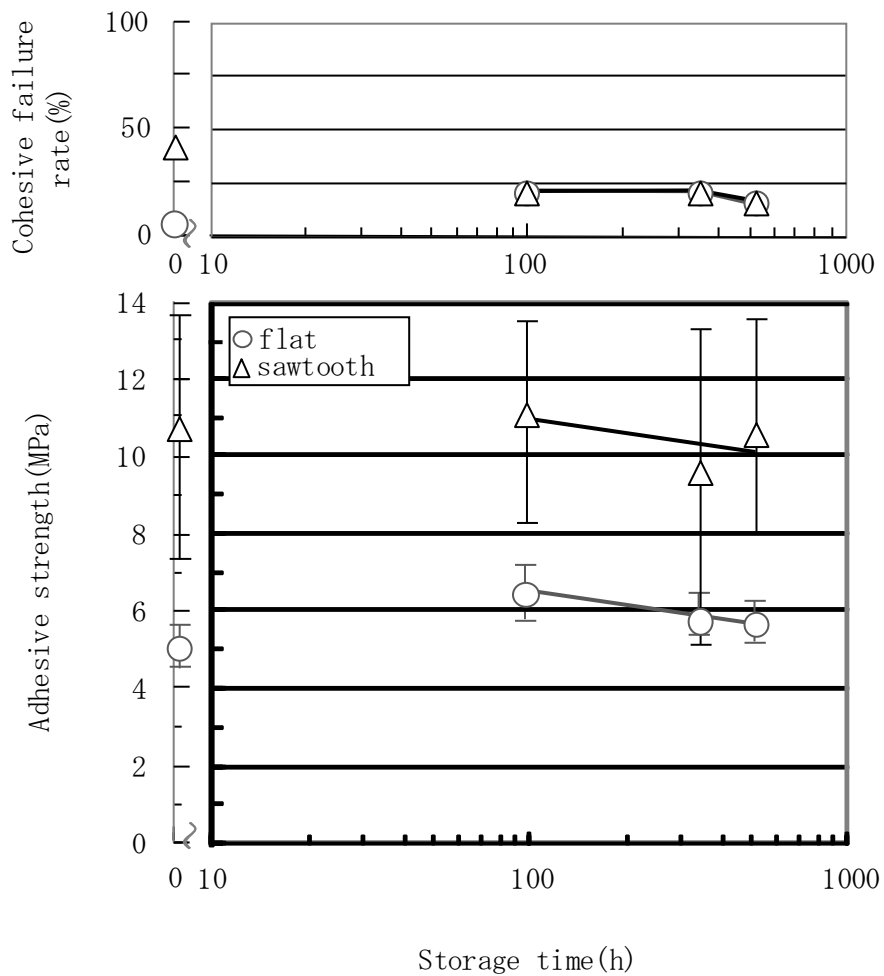


図 4-1-1 60°C90%RH信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係 (被着体Zn)

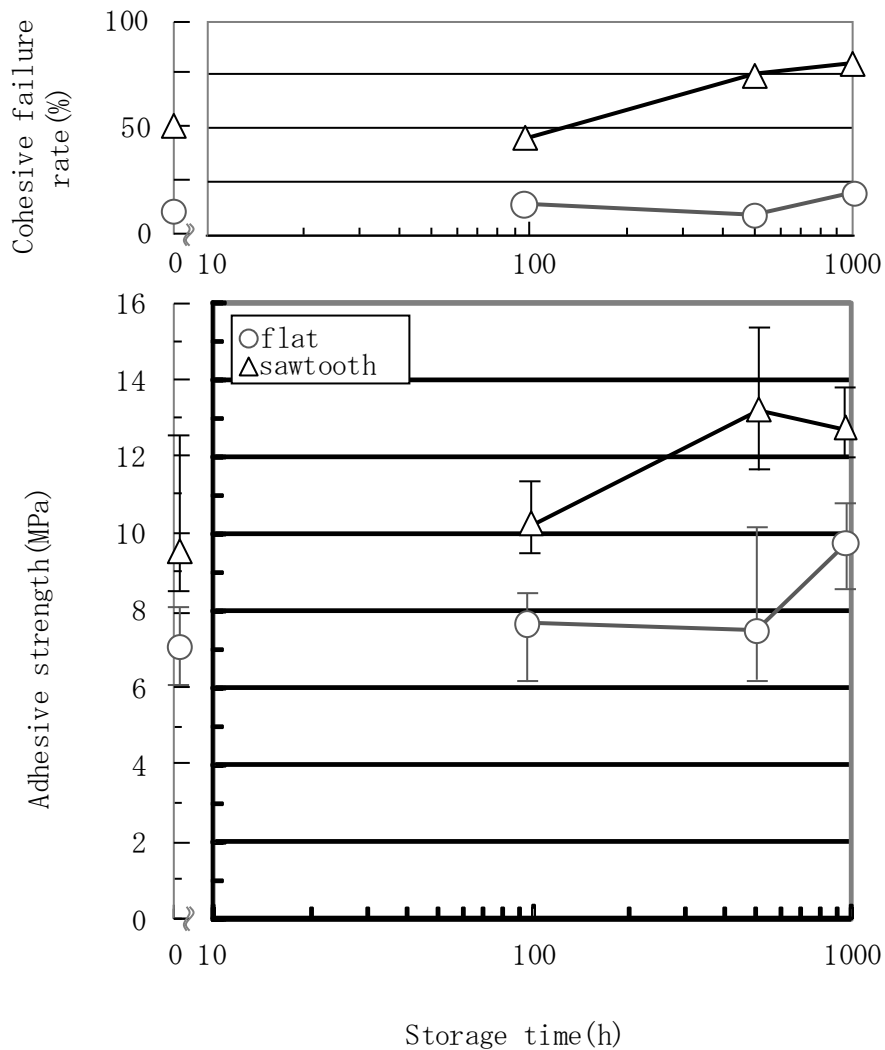


図4-12 60°C90%RH信頼性試験後の接着強度と破壊モードの関係 (被着体A1)

被着体 Zn の接着強度は被着体表面の形状が平坦な場合、初期強度は 5.1MPa、界面破壊率 95%と凝集破壊率 5%である。これに対し、60°C90% RH96 時間経過後が 6.5MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、336 時間経過後が 5.8MPa、界面破壊率 80%と凝集破壊率 20%、504 時間経過後が 5.7MPa、界面破壊率 85%と凝集破壊率 15%と、接着強度がわずかに低下するものの、初期と同等以上の強度を維持している。また、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、初期強度は 10.7MPa、界面破壊率 60%と凝集破壊率

40%の混在モードである。これに対し、60℃90%RH96時間経過後が11.1MPa、界面破壊率80%と凝集破壊率20%、336時間経過後が9.6MPa、界面破壊率80%と凝集破壊率20%、504時間経過後が10.6MPa、界面破壊率85%と凝集破壊率15%と、界面破壊主体の破壊モードへと移行しながら接着強度がわずかに低下するものの、初期とほぼ同等の強度を維持している。

次に、被着体A1の接着強度は被着体表面の形状が平坦な場合、初期強度は7.1MPa、界面破壊率90%と凝集破壊率10%である。これに対し、60℃90%RH96時間経過後が7.6MPa、界面破壊率85%と凝集破壊率15%、504時間経過後が7.5MPa、界面破壊率90%と凝集破壊率10%、1000時間経過後が9.8MPa、界面破壊率80%と凝集破壊率20%と、接着強度の維持もしくは向上している。また、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、初期強度は9.5MPa、界面破壊率50%と凝集破壊率50%の混在モードである。これに対し、60℃90%RH96時間経過後が10.3MPa、界面破壊率55%と凝集破壊率45%、504時間経過後が13.3MPa、界面破壊率25%と凝集破壊率75%、1000時間経過後が12.8MPa、界面破壊率20%と凝集破壊率80%と、凝集破壊主体の破壊モードへと移行しながら接着強度が大幅に向上している。この接着強度の向上は、被着体の表面自由エネルギーを高めることによると考えられる。表4-3に示すように、被着体の表面自由エネルギーの向上、特にアクリル系UV接着剤と親和性の高い極性成分の増加により、図4-13に示すような高い接着性を特長とする水素結合を主体とした接着界面を形成する。これにより、接着界面の強度劣化を抑止することができる。加えて、60℃90%RH環境下では室温硬化時に残留した内部応力を徐々に開放することで、接着界面の強度が向上する[11][12]。さらに、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、水素結合を主体とした高い接着性による強度劣

化の抑止と、接着界面に生じる垂直応力の低下により、破壊モードを凝集破壊主体のモードへと移行しながら接着強度が大幅に向上したものと考えられる。

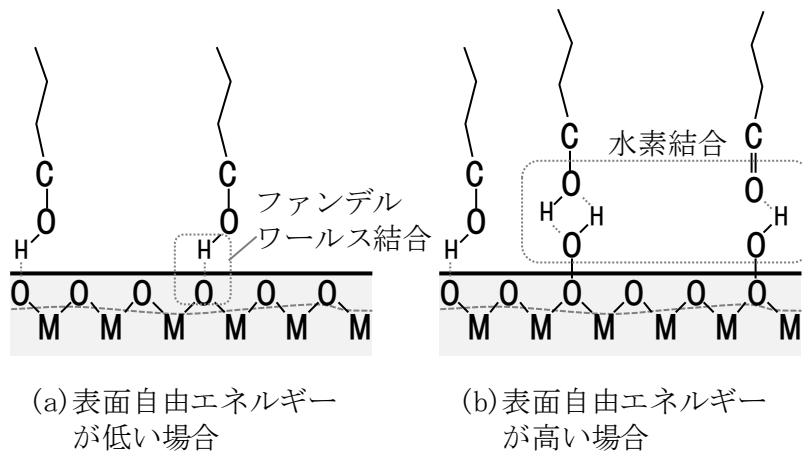


図4-13 表面自由エネルギーの異なる被着体の接着界面モデル

4. 7 結論

初期及び 60℃90%RH 環境下における接着強度の向上の一環として、平坦な場合と鋸歯状の 2 種類の被着体に対して、被着体の表面自由エネルギーと接着信頼性の関係について検討し、以下の結論を得た。

(i) 初期の接着性

初期の接着強度は、被着体表面の形状が平坦な場合、表面自由エネルギーの極性成分の増加に伴って界面強度が向上し、また、被着体の表面形状を平坦から鋸歯状とすることで、表面自由エネルギーの異なる被着体を用いた場合でもクラックの進展経路の一部を凝集部へと移行して大幅に向上する。

(ii) 接着信頼性

60℃90%RH 環境下における接着強度は、被着体表面の形状を鋸歯状とし、かつ表面自由エネルギーを高めることで、信頼性試験の経過時間とともに破壊モードを凝集破壊主体のモードへと移行しながら初期の高い接着強度の維持もしくは大幅に向上させることができる。

4. 8 参考文献

- [1] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会第 45 会年次大会講演要旨集, 71 (2007) .
- [2] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会誌, **49**, 244 (2013) .
- [3] Y.Ozeki, H.Furuichi, and R.Nomura, and S.Arai, ICEP-IAAC 2015 Proceedings, 846(2015).
- [4] 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, 日本接着学会誌, **50**, 313 (2014) .
- [5] 柳原榮一, 接着の技術, **23**, 7 (2003) .
- [6] 山田尚也, 岸武保, 大庭真一, 日本接着学会第 43 会年次大会講演要旨集, p.91 (2005) .
- [7] L.E.Nielsen, “高分子と複合材料の力学的性質” 小野木重治訳, (株) 化学同人, p.168 (1995) .
- [8] D.H.Kaelble, K.C.Uy, J.Adhesion, **2**, 50 (1970) .
- [9] 北崎寧昭, 日本金属学会会報, **24**, 132 (1985) .
- [10] 宮入裕夫, 接着の技術, **23**, 1 (2003) .
- [11] 磯山永三, 内山利光, 軽金属学会誌, **35**, 176 (1985) .
- [12] 西村智志, 接着の技術, **23**, 45 (2003) .

第5章 総括

1980年代以降，情報メディアのデジタル化の進展とともに，情報化社会を支える記録媒体の一つとして，安価で長期保存を特長とする光ディスク製品が発展を続けてきた。これを支えてきた技術は，光ディスク上に安定的な光学特性を形成するための加工・成膜技術であり，この光ディスク上の信号を安定的に読み出すための光ピックアップ技術である。また，光ディスクの偏心補正や，光ディスクと光ピックアップ装置内のレンズの距離を一定に保つためのサーボ技術である。この中で，光ディスク製品の高速度記録や多機能化に対応していくためには光ピックアップ技術の高度化が重要であり，光デバイスの高性能化及び光デバイス用接着技術が重要な役割を果たしてきた。

光デバイス用接着技術では，光デバイスからの発熱量の増加，光ピックアップ装置の薄型化に伴う接着面積の減少，また，環境変化に対しても安定した光軸を実現するために，高耐熱なUV接着剤をベースに，高強度化及び高信頼化の研究を進めてきた。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。

本論文の構成は，全体で5章からなる。第1章では，本研究の対象である光ピックアップ装置の役割及び製造プロセスやその変遷について述べ，工業的な意義ならびに本研究の背景と目的を述べた。さらに，本研究における取り組みと関連する学術分野，論文の構成を明確にした。

第2章では，接着強度に及ぼす被着体表面形状の影響について検証するために，被着体表面の形状として，平坦な場合と鋸歯状の2種類を用意し，初期及び信頼性試験（60℃90%RH）後の接着強度の比較検討を行った。

UV接着剤の中で，高い T_g で，かつ高い弾性率を特徴とする接着剤では

接着界面に応力が集中するため、十分な接着強度が得られない傾向がある。そこで、接着強度を向上させる一つの方法として、被着体表面の形状効果に着目した。本検討では、被着体は高い生産性を特長とするダイカスト用の材料 Zn，その形状は平坦な場合と鋸歯状の 2 種類とし、UV 接着剤は短時間硬化を特長するアクリル系，材料物性は 25℃の弾性率が 4.7GPa， T_g が 118℃，架橋密度が $40.2 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ の UV 接着剤 A を用いた。

初期の接着強度は、被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで大幅に向上し、その破壊モードは界面破壊主体から界面破壊と凝集破壊の混在モードへと移行することが分かった。一方、信頼性試験後の接着強度は鋸歯状の影響により強度劣化の速度が加速して大幅に低下し、破壊モードは 60℃90%RH 環境下の放置時間とともに界面破壊のみへと移行することが分かった。この強度低下の原因は、接着剤の吸湿膨潤による力が鋸歯の形状により引き剥がすように作用したためと考えられる。従って、初期の接着強度の向上と高信頼化を実現するためには、60℃90%RH 環境下で引き剥がすように作用する応力に対して、接着界面に生じる応力の分散や接着界面の高強度化が重要であることを明らかにした。

第 3 章では、第 2 章で明らかになった接着強度の劣化メカニズムに基づき、接着材料の観点から、初期の大幅な強度向上と信頼性試験後の強度劣化の抑制を目的に、UV 接着剤の架橋密度と接着信頼性の関係について検証した。UV 接着剤は、25℃の弾性率が 4.6GPa， T_g が 140℃，架橋密度が $14.8 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ の UV 接着剤 B，25℃の弾性率が 3.6GPa， T_g が 102℃，架橋密度が $9.9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ の UV 接着剤 C と、第 2 章で検討した UV 接着剤 A に比べて、架橋密度を低減した接着剤を用いた。

初期の接着強度は、架橋密度の異なる UV 接着剤を用いた場合でも、被着体の表面形状を平坦から鋸歯状とすることで、クラックの進展経路の一部

を凝集部へと移行して大幅に向上できることを明らかにした。接着信頼性は、被着体の表面形状を鋸歯状とした場合、初期の接着強度に対する 60℃ 90%RH504 時間後の接着強度保持率が 11%の UV 接着剤 A に対して、架橋密度を大幅に低減した UV 接着剤 B が 63%、さらに架橋密度を低減した UV 接着剤 C が 99%と、UV 接着剤の架橋密度の低減に伴って、初期の大幅な強度向上と信頼性試験後の強度劣化を抑制できることが分かった。これは、60℃90%RH 環境下で各 UV 接着剤が吸湿膨潤することで生じる応力に対して、接着信頼性は架橋密度の影響を最も受け易いためと考えられる。UV 接着剤の架橋密度が低い場合には、接着末端が直鎖状のような各々の分子鎖が独立した構造をとり易く、自ら変形して応力分散できるなど変形に対する自由度が高い。このため、クラックの進展を抑制し、高い接着強度を保持できたものと考えられる。一方で、架橋密度が高い場合には、接着末端がネットワーク型のような各々の分子鎖を拘束した構造をとり易く、分子鎖の個々の変形を抑制するなど変形に対する自由度が低い。このため、接着末端に応力が直接生じてクラックが進展し、接着強度が低下したものと考えられる。従って、高い接着強度で高信頼化のためには、被着体表面の形状を鋸歯状とし、かつ架橋密度を $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下と低減した UV 接着剤を用いることで実現できることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章と同様に第 2 章で明らかになった接着強度の劣化メカニズムに基づき、被着体の観点から、初期の大幅な強度向上と高信頼化を目的に、被着体の表面自由エネルギーと接着信頼性の関係について検証した。被着体材料としては、Kaelble-Uy の方法により評価した表面自由エネルギー 32mJ/m^2 の Zn と表面自由エネルギー 50mJ/m^2 の Al の 2 種類を用いた。

初期の接着強度は、被着体表面の形状が平坦な場合、表面自由エネルギー

一の極性成分の増加に伴って界面強度が向上する。また、被着体の表面形状を平坦から鋸歯状とすることで、表面自由エネルギーの異なる被着体を用いた場合でもクラックの進展経路の一部を凝集部へと移行して大幅に向上できることが分かった。接着信頼性は、被着体表面の形状を鋸歯状とし、かつ表面自由エネルギーの高い A1 を用いることで、大幅に向上した初期の接着強度に対して、60°C 90%RH 環境下でも凝集破壊主体のモードへと移行しながらさらに高強度化できることが分かった。これは、被着体の表面自由エネルギーの向上、特にアクリル系 UV 接着剤と親和性の高い極性成分の増加により、高い接着性を特長とする水素結合を主体とした接着界面を形成する。これにより、接着界面の強度劣化を抑止することができる。加えて、60°C 90%RH 環境下では室温硬化時に残留した内部応力を徐々に開放することで、接着界面の強度が向上する。さらに、被着体表面の形状が鋸歯状の場合、水素結合を主体とした高い接着性による強度劣化の抑止と、接着界面に生じる垂直応力の低下により、破壊モードを凝集破壊主体のモードへと移行しながら接着強度が大幅に向上したものと考えられる。従って、高い接着強度で高信頼化のためには、被着体表面の形状を鋸歯状とし、かつ表面自由エネルギーを高めた被着体を用いることで実現できることを明らかにした。

以上をまとめると、高耐熱な UV 接着剤をベースに、被着体表面の形状を平坦から鋸歯状とすることで、初期の接着強度は大幅に向上する。また、高信頼化のためには、第 2 章で明らかになった接着強度の劣化メカニズムに基づき、UV 接着剤の架橋密度と被着体の表面自由エネルギーをコントロールすることが重要である。UV 接着剤は接着界面に生じる応力を分散させるために架橋密度を $9 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 以下に低減し、被着体は水素結合を主体とした接着界面を形成するために極性成分の増加を伴って表面自由エネ

ルギーを 50 J/m^2 へと向上させる。これにより，初期の大幅な強度向上と高信頼化を実現することができると考えられる。

第5章では，第1章から第4章を総括した。

本研究に関する業績

論文

- 1) 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, “接着強度に及ぼす被着体表面形状の影響”, 日本接着学会誌, **49**, 244 (2013) .
- 2) 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, “接着強度に及ぼす被着体表面形状の影響-架橋密度と接着信頼性の関係解明-”, 日本接着学会誌, **50**, 313 (2014) .

国内学会研究発表

- 1) 大関良雄, 古市浩朗, 野村里佳, 荒井聡, “接着強度に及ぼす被着体表面形状の影響”, 日本接着学会第45回年次大会講演要旨集, 71 (2007) .

国際学会研究発表

- 1) Y. Ozeki, H. Furuichi, and R. Nomura, and S. Arai, “Effect of Adherend Surface Morphology on Adhesive Strength”, ICEP-IAAC 2015 Proceedings, pp.846-849, (2015).

登録特許 (米国)

- 1) 大関良雄, 古市浩朗, 荒井聡, 外川英男 : Optical pickup device and manufacturing method thereof : USP7613080 (2009) .

登録特許 (中国)

- 1) 大関良雄, 古市浩朗, 荒井聡, 外川英男 : 光ピックアップ装置及び

その製造方法” : PZL200510108289.X (2011) .

謝辞

本論文は、横浜国立大学 大学院工学研究院 機能発現工学専攻 物質とエネルギーの創生工学 羽深等教授のご指導の下にまとめることができたものであり、同教授より賜りました懇切なるご指導とご鞭撻に対し、深甚の謝意を表します。また、横浜国立大学 高橋昭雄客員教授には、本論文をまとめる機会と論文のまとめ方など暖かくご指導頂き心からお礼申し上げます。

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能創生部門 大山俊幸教授には、接着材料の化学組成とその機能、材料劣化の影響に関し、ご親切なご教授、ご鞭撻を頂き深く感謝申し上げます。

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能創生部門 高橋宏治教授には、接着強度の考え方や破壊のメカニズムに関し、ご親切なご教授、ご鞭撻を頂き深く感謝申し上げます。

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能創生部門 仁志和彦准教授には、接着強度ならびに表面自由エネルギーの考え方、接着技術の適用効果に関し、ご親切なご教授、ご鞭撻を頂き深く感謝申し上げます。

本論文は（株）日立製作所 研究開発グループ 横浜研究所において、光ピックアップ製品など光学部品モジュールの組み立てに必要な高精度な接着技術の開発を通して行った研究内容をまとめたものであり、期間中は非常に多くの方々にお世話になりました。

本研究の推進にあたり、（株）日立製作所 横浜研究所 山足公也所長、同社横浜研究所 生産技術研究センター 中屋雄一郎センター長（当時）、同社横浜研究所 実装ソリューション研究部 横塚剛秀部長（当時）、プロセスイノベーション研究部 小野塚英明部長（当時）には、種々のご指導、

ご助言，ご討論を頂き深く感謝致します。実装ソリューション研究部 外川英男部長（当時）には本研究内容に対するご指導及びご助言を頂くと同時に，本論文につながる研究テーマを与えて頂き大変感謝しております。また，研究室でご指導頂きました，実装センタ 松本邦夫室長（当時），奥中正昭博士，天野泰雄氏，実装プロセス部 川本和民室長（当時）には日々の研究の進め方について細かなご指導を頂き深く感謝しております。

日々の研究の進め方にあたっては，研究室の諸先輩方，古市浩朗氏，野村里佳氏，荒井聡氏，岡村昌幸博士に，実験方法，評価方法，結果に関して種々議論頂き，また，測定結果や解析方法に関してご協力頂きました。また，研究論文の作成に当たっては，柳原榮一氏をはじめ，多くの方々にご助言頂きました。厚くお礼申し上げます。

本研究で検討した接着材料に関しては，電気化学工業（株）依田公彦氏をはじめ，多くの方々に接着材料メーカーの立場から材料の開発指針，材料の試作，評価，改良方法など多くのご協力を頂きました。厚くお礼申し上げます。

本研究に基づく製品展開に関しては，（株）日立LGデータストレージ 佐々木徹常務，元（株）日立メディアエレクトロニクス 高橋和巳氏，（株）日立LGデータストレージ 福田和之氏，盛山武紀氏をはじめ，多くの方々に，接着材料の技術課題，研究方針から，光ピックアップ装置への応用に関する評価，解析等でご議論，ご助言等多くのご協力を頂きました。心から感謝申し上げます。

本研究を行う機会と場所を提供頂いた（株）日立製作所 横浜研究所はじめ関連事業所，関連会社の各位に深く感謝致します。

最後に，本論文の作成を陰から支え励ましてくれた妻 葉子と子供達 良太郎 太貴，両親 大関文良 清子，妹夫婦 岡田大助 朋子，妻両親

赤松清志 俊子に深く感謝致します。