

# Fortschritte bei lichthärtenden Klebstoffen

Andrew G. Bachmann, Dymax Corporation  
Detlef A. Heindl, Dymax Europe GmbH

## 042 Kurzfassung

Dieser Artikel beschreibt die Entwicklung einer neuen Familie lichthärtender Hochleistungs-Klebstoffe für die Optik unter Verwendung neuer funktioneller Additive. Es resultieren entscheidende Vorteile gegenüber den bisher verfügbaren lichthärtenden Klebstoffen, sowie gegenüber den Epoxiden, denn die neu entwickelten Formulierungen zeichnen sich aus durch hohe Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) mit geringer Beweglichkeit bei Temperaturänderungen, des weiteren durch geringes Ausgasen, niedrigen Polymerisationschumpf, geringe Spannung, sehr präzise Fixierung von Objekten in einem Temperaturbereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+200^\circ\text{C}$ , und durch schnelle Aushärtung.

## 1. Einführung

UV-härtende Klebstoffe wurden generell als weniger leistungsfähig angesehen als Epoxide und andere „klassische“ Klebstoffsysteme. Diese teilweise gerechtfertigte Einschätzung entwickelte sich vor allem aus den bekannten Eigenschaften der „erste Generation“ von UV-Klebstoffen, die beim Aushärten schrumpften und dadurch Spannungen erzeugten, was zu ungenauem Fixieren der Objekte führte. Ein erster Ansatz zur Verbesserung dieses Verhaltens war der Einsatz spezieller Hochleistungs-UV-Aushärtensysteme [1], die nur geringen bis gar keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Klebstoffe hatten und vor allem teuer waren. Abgesehen von der einfachen Voraussetzung, dass genügend Licht zum Aushärten zur Verfügung stehen muss, sind hohe Leistungsfähigkeit und geringe Spannung intrinsische Materialeigenschaften. Alternative Formulierungen, die in Sekunden aushärten, bieten nun folgende Vorteile:

- Geringer Schumpf von 0,1 % oder weniger
- Minimale Freisetzung flüchtiger Bestandteile nach der Aushärtung: um  $10^{-6}$  g/g
- Hohe Glasübergangstemperaturen  $T_g$  (Bereich der Entropieänderung)
- Eine Auswahl verschiedener Brechungsindizes
- Geringere Spannung verklebter Teile, unabhängig von  $T_g$
- Keine thermische Relativbewegungen zwischen Fügeteilen.

Lichthärtende aerobe<sup>1</sup> Acrylat-Klebstoffe werden seit Jahren in einer Vielzahl optischer Anwendungen eingesetzt. Unsere Untersuchungen zeigen, dass unter Verwendung cellulosischer Additive zusammen mit patentierten Füllstoffen und Haftvermittlern neue, lichthärtende Klebstoffe hergestellt werden können, die den hohen Anforderungen der heutigen optischen Industrie standhalten können (s. **Abbildung 1**).

## 2. Zusammensetzung von aerob härtbaren Acrylat-Klebstoffen

UV-härtende Acrylate sind aus verschiedenen vernetzbaren Chemikalien, Additiven und Photo-Initiatoren zusammengesetzt. Mit dem Ziel, schnelle Lichthärtung, niedrigen Schumpf, geringe Teilebeweglichkeit, geringe Flüchtigkeit und eine hohe  $T_g$  zu erreichen, wurde eine neue Klasse von Klebstoffen entwickelt, bei der die in **Abbildung 2** charakterisierten Kohlenwasserstoffverbindungen als polymeres Rückgrat verwendet werden. Die funktionalisierte Cellulose-Einheit führt zu einer nicht-spröden Polymermatrix-Vernetzung, deren Eigenschaften gleich oder besser sind als bei typischen Epoxiden für optische Anwendungen, bei denen hohe Vernetzungsdichten zu Sprödigkeit führen können.

Es wurden auch spezielle Formulierungsstrategien entwickelt, um den Elastizitätsmodul zu erniedrigen. Die so erhaltenen Acrylatklebstoffe zeichnen sich durch Elastomerbereiche und verschiedene organi-



## Advances in Light Curing Adhesives

### Abstract

This paper describes the development of a new family of high performance light curing optical grade adhesives containing new proprietary additives. The result are some significant advantages over previously available light curing adhesives, as well as over epoxies, due to new material properties: a high glass transition temperature ( $T_g$ ), low outgassing, low shrinkage rates, low tensions, fractional percentage displacements over a temperature range of  $-40^\circ\text{C}$  to  $+200^\circ\text{C}$ , and fast cure.

### 1. Introduction

UV curing adhesives have typically been considered lower performing than epoxies and other "classical" adhesives. The reputation has been partially deserved because properties inherent in "first generation UVs" led to shrinkage on cure, stress and mismatch that have been difficult to control. One approach to improve performance were high powered and overly complicated specialty UV curing systems [1], that resulted in unnecessary expenses with little to no increase in effectiveness. Beyond simply assuring that there is a sufficient amount of curing light, high performance and low stress are inherent material properties. Alternative formulations that cure completely in seconds offer:

- Low shrinkage to 0.1 % or less
- Low outgassing to  $10^{-6}$  grams/gram
- High glass transition points  $T_g$  (change in entropy)
- A range of refractive indices
- Lower stress on bonded parts regardless of  $T_g$
- No relative thermal movement between bonded parts

UV and visible light curing Aerobic<sup>1</sup> Acrylic Adhesives have been used in a variety of optical applications for many years. Our research shows that the use of cellulosic additives along with proprietary fillers and adhesion promoters creates new light curing adhesives designed to meet the more demanding performance criteria of today's optics and fibers (**figure 1**).

<sup>1</sup> Aerob: härtbar unter Umgebungsbedingungen (in Anwesenheit von Sauerstoff)

<sup>1</sup> Aerobic: curable under ambient conditions (in presence of oxygen).

## 2. Composition of Aerobic Acrylic Adhesives

UV curable Acrylates are comprised of different curable chemicals, additives and photoinitiators. In an effort to combine fast light cure with low shrinkage, low parts movement, low outgassing and high  $T_g$ , a new class of adhesives has been developed, utilizing carbohydrate molecule backbones. This family of molecules can be characterized as in **figure 2**. The functionalized cellulostics provide non-brittle cross-link densities resulting in properties equal to, or even exceeding, some typical optical grade epoxies, where cross-linking can lead to polymer embrittlement.

Aerobic Acrylic Adhesives incorporate specific formulation strategies that lower the modulus of elasticity ("modulus"). They feature elastomeric domains and various ingredients, both organic and inorganic, that combine to minimize bond line stresses.

## 3. Reasons for optical adhesive failure

Most of the factors that cause bond failure, are stemming from properties that are inherent in all cured adhesives and that are essentially independent of the curing process. These factors include:

- Polymer rigidity (modulus of elasticity)
- Bond line durability (polymer changes on ageing)
- Shrinkage on cure
- Mismatch in the Coefficient of Thermal Expansion (CTE) of substrates
- Dimensional change on thermal excursion (especially in case of significantly differing gradients  $\alpha_1$  above and  $\alpha_2$  below  $T_g$  in a TMA curve, such as in figure 4, for instance)

Stress, low durability and insufficient strength to prevent relative movement between parts are the main causes of optical adhesive failure. Stress in optical components, either from shrinkage on cure, ageing, or thermal excursions, creates stress birefringence and optical distortion, e.g. in a lens. Birefringence creates polarization sensitive changes, which in many cases affects performance.

**Figure 3** shows the stress strain relationships inherent between three different types of cured adhesive polymers. In case of the epoxies, even a minor dimensional change will generate a substantial tension in the adjacent parts, which increases the above mentioned negative effects. Additionally, overly rigid materials can have divergent thermal expansion coefficients both above and below the glass transition temperature that can result in significant relative movement, e.g. between fibers,

sche und anorganische Inhaltsstoffe aus, deren Kombination die Spannungen im Fügspalt minimiert.

## 3. Gründe für das Versagen optischer Klebstoffe

Die meisten Faktoren, die für ein Versagen von Verklebungen verantwortlich sind, lassen sich von Materialeigenschaften ableiten, die allen ausgehärteten Klebstoffen zu eigen sind, unabhängig vom Aushärtungsprozess. Diese Faktoren beinhalten:

- Polymersteifigkeit (zu hoher Elastizitätsmodul)
- Fügspaltveränderungen (Alterung des Klebstoffs)
- Aushärtungsschrumpf
- Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten (CTE) der Substrate
- Dimensionsveränderung bei thermischer Belastung (besonders ausgeprägt bei stark unterschiedlichen Gradienten  $\alpha_1$  oberhalb und  $\alpha_2$  unterhalb von  $T_g$  in einer TMA-Kurve, z.B. in Abbildung 4)

Somit sind Spannungen, geringe Alterungsbeständigkeit und ungenügende Festigkeiten, die Relativbewegungen zwischen den Teilen nicht verhindern können, die Hauptgründe für das Versagen. Sie verursachen Spannungen in optischen Komponenten, wodurch wiederum Doppelbrechung und optische Verschiebungen z.B. in Linsensystemen entstehen. Doppelbrechung bewirkt Veränderungen in den Polarisations-

eigenschaften, was vielfach die Tauglichkeit der Optiken herabsetzt.

**Abbildung 3** zeigt die Kraft-Dehnungskennlinie für drei verschiedene Klassen ausgehärteter polymerer Klebstoffe. Die Epoxide bringen schon bei kleinen Verschiebungen hohe Kräfte auf die Fügeteile auf, was die o. g. Effekte nachteilig verstärkt. Übermäßig steife Materialien können zudem oberhalb und unterhalb ihrer Glasübergangstemperaturen unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen. Dies führt zu signifikanten Relativbewegungen z.B. zwischen Glasfasern, selbst wenn der Klebstoff eine hohe  $T_g$  aufweist. Das Aushärten vieler Epoxide bei hohen Temperaturen kann also beim Abkühlen auf Raumtemperatur und darunter innere Spannungen hervorrufen.

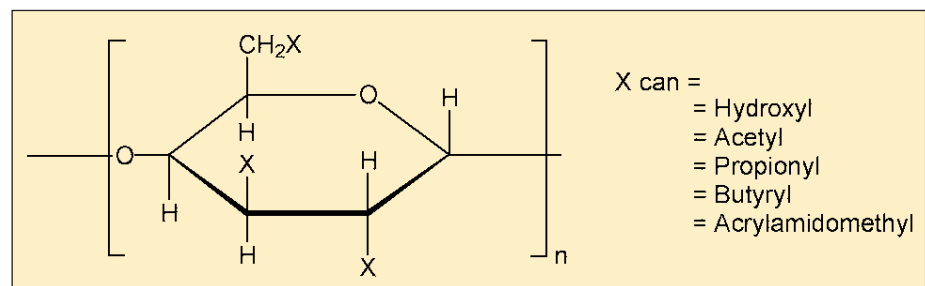
## 4. Spannungen, Beweglichkeit und Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ )

Mit der Entwicklung optischer und optoelektronischer Komponenten wie Koppler, Teiler usw. hat die Kontrolle der Beweglichkeit optischer Teile eine noch größere Bedeutung erlangt. In der Vergangenheit wurden Epoxide mit einer  $T_g$  oberhalb der Betriebstemperatur des Werkstücks als Klebstoff ausgewählt. Heute jedoch müssen für Bauteile oft Betriebstemperaturen von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $+200^\circ\text{C}$  gewährleistet sein. Dies führt dazu, dass sogar die klassischen Epoxide mit hoher  $T_g$  an Leistungsfähigkeit verlieren.



**Abbildung 1:** Beispiele für Präzisionsoptiken, hergestellt mit UV/VIS aerob<sup>1</sup> härtenden Acrylat-Klebstoffen.

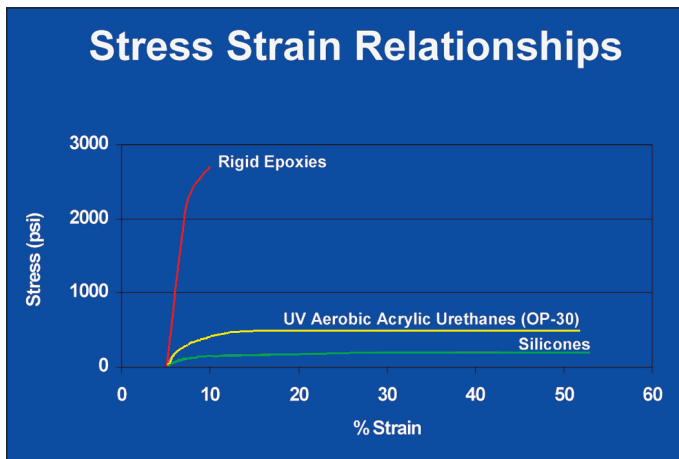
**Figure 1:** Examples for precision optical assemblies, each constructed in a few seconds with a UV and/or visible light Aerobic<sup>1</sup> Acrylic Adhesive formulation.



**Abbildung 2:** Eine Gattung neuartiger Kohlenwasserstoff-Hauptketten

**Figure 2:** Family of innovative carbohydrate molecule backbones

## OPTIKFERTIGUNG / MANUFACTURING OF OPTICS



**Abbildung 3:** Polymere mit hohem E-Modul weisen ein steileres Kraft-Dehnungs-Verhalten auf, was sich durch verstärkte Spannungen im System auswirken kann [2].

**Figure 3:** High modulus polymers such as epoxies tend to have a higher ratio of stress to strain, which may have an increased effect on tensions within the system [2].

Neue UV-Klebstoffe weisen einen geringeren Polymerisationsschrumpf als die meisten Epoxide auf und können die relative Beweglichkeit von Bauteilen in einem weiten Temperaturbereich besser kontrollieren. Diese UV-Klebstoffe werden nun häufig eingesetzt für Anwendungen, in denen Linsen fixiert werden, bei V-groove- und pinning-Fügetechniken, sowie bei der Fertigung von VCSELs [3] usw.

Die Notwendigkeit der Minimierung des Polymerisationsschrumpfs wurde bereits angesprochen. Die thermische Ausdehnung (CTE) ist jedoch eine genauso bedeutende intrinsische Eigenschaft polymerer Klebstoffe. Sie beeinflusst die Relativbewegung verbundener Teile und ist besonders kritisch bei Glasfaserverbindungen. Der CTE eines ausgehärteten Klebstoffes ändert sich oberhalb

und unterhalb der  $T_g$  des Polymers. Vernetzte Epoxide weisen einen scharf begrenzten Glastemperatur-Übergangsbereich auf, bei dem physikalische Form- und Größenänderungen quasi abrupt auftreten können (**Abbildung 4**).

Aus dem Zusammenspiel von  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und  $T_g$  ergibt sich die gesamte Beweglichkeit, die ein Polymer über einen ausgewählten Temperaturbereich aufweisen kann (**Abbildung 5**). Je geringer die Beweglichkeit ist, desto geringer ist auch die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung zwischen zwei miteinander verbundenen Teilen.

### 5. Lichthärtung

Acrylat-Klebstoffe sind so formuliert, dass sie unter Normalbedingungen unterschied-

even though the material has a "High  $T_g$ ". High temperature curing of many epoxies can thus create internal stress on cool-down to room (and lower) temperatures.

### 4. Stress, movement and glass transition temperature ( $T_g$ )

Controlling the movement of optical parts has become more critical with the development of optical and optoelectronic couplers, splitters and so forth. Historically, an epoxy with a  $T_g$  above the operating temperature of the construct has been the adhesive of choice. However, the operating temperature of some constructs today are requiring a  $-50^\circ\text{C}$  to  $+200^\circ\text{C}$  operating range making even the classical "High  $T_g$ " epoxies less effective.

New UV adhesives exhibit less shrinkage on cure than most epoxies, and show better control of movement over a wide temperature range. They are now being frequently used for positioning applications such as lens mounting, V-groove attachment, pinning applications, such as vertical-cavity surface-emitting lasers (VCSELs) [3] and so forth.

Minimizing shrinkage on cure has been discussed above. However, Thermal Expansion (CTE), is an equally important intrinsic property of polymers (adhesives) that affects relative movement between parts, and is particularly critical in fiber optic couplings. The CTE of a cured adhesive will change above and below that polymer's  $T_g$ . Cross-linked epoxy adhesive polymers tend to show a well-defined  $T_g$  around which a rapid physical change in size and shape can occur (**figure 4**).

Combining  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  and  $T_g$  gives the total movement that a polymer will have over a selected temperature range (**figure 5**). The lower that movement, the lower will be the potential for relative movement between bonded parts.

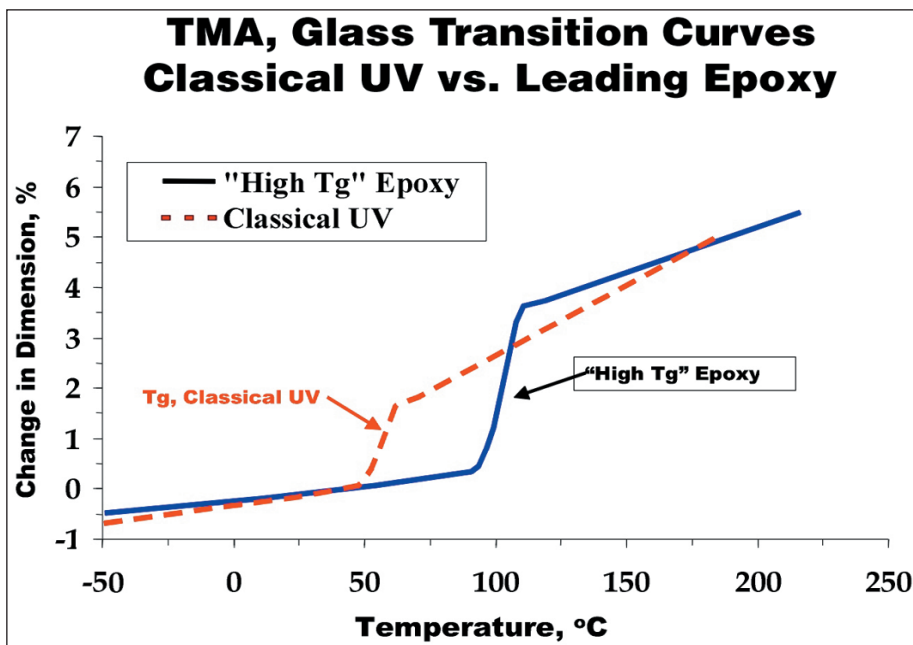
### 5. Curing with light

Aerobic Acrylic Adhesives are designed to be sensitive to those areas of the electromagnetic spectrum which allow the optimum combination of speed and depth of cure.

Formulations that cure only with UV light are primarily triggered by longwave UVA spectrum. Formulations for bonding through UV inhibited surfaces, combine catalysts from both the UV and visible regions and generally produce faster and deeper cures.

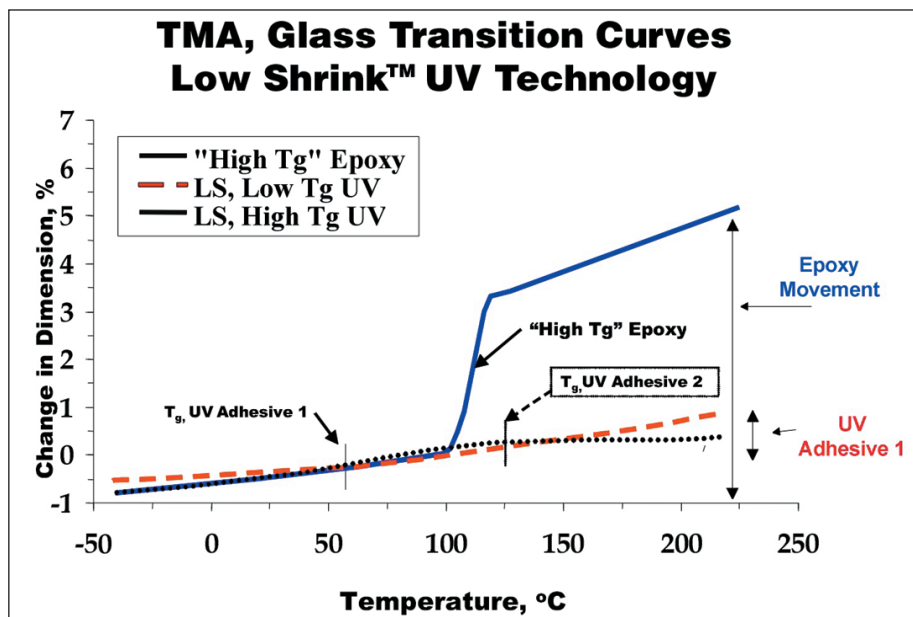
### 6. Outgassing

The high cross-link densities normally re-



**Abbildung 4:** Vergleich der TMA-Kurve (Thermisch-Mechanische Analyse) und der  $T_g$  eines typischen Epoxids (Test in unserem externen Labor) und eines typischen Acrylat-Klebstoffes.  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Steigungen der TMA-Kurve unter- und oberhalb der  $T_g$ .

**Figure 4:** Comparison of the TMA curve (Thermo Mechanical Analysis) and  $T_g$  of a typical "leading epoxy" (tested by our outside laboratory) with a typical acrylic UV curing adhesive. The slope of the TMA-curves below and above the  $T_g$  are known as  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ .



**Abbildung 5:** Die Auswirkungen der Formulierungen mit den neuen Additiven. Der Einfluss auf die TMA-Kurve ist größer, als es eine Abschätzung alleine anhand der  $T_g$ -Daten vermuten ließe.

**Figure 5:** The overall effect of combining the new additives. The total change in the TMA curve is affected more by the new formulations than a simple reliance of  $T_g$  data would suggest.

quired for low outgassing typically produce overly rigid polymers that are not suited for durable bonding. One of the chief drawbacks to UV optical adhesives has been their relatively high thermal outgassing. This has limited their use in sensitive applications, such as in the assembly of sealed lasers. The new cellulostic additives have the ability of substantially increasing cross-linking, which effectively "traps" volatile components within the adhesive matrix.

Headspace sampling has been used to detect outgassing as low as  $10^{-6}$  grams per gram of adhesive used.

### Summary

New, additive-modified UV and visible light curing adhesives have been described that, in many cases, can equal or surpass the performance of more classically used optical epoxies. Formulations that cure completely in seconds are available for testing. Lenses, fiber optics, prisms, mirrors and other assemblies are rapidly bonded with these new formulations, using production methods faster than other adhesives. Understanding the functional differences between old and new generation UV or visible light curing adhesives permit the optical engineer to explore more efficient assembly processes which offer increased productivity, reduced cost, and improved product quality.

Translation: J. Kuppe

lich empfindlich auf Strahlung bestimmter Spektralbereiche reagieren. So lassen sich Geschwindigkeit und Tiefe der Aushärtung optimal einstellen.

Formulierungen, die nur durch UV-Licht aushärten, werden durch das langwelligere UVA-Spektrum angeregt. Formulierungen, die durch UV-blockierende Oberflächen hindurch belichtet und ausgehärtet werden sollen, besitzen eine Kombination von Initiatoren für UV und für sichtbares Licht. Generell härten solche Systeme schneller aus und verfügen über eine größere Polymerisationstiefe.

### 6. Freisetzung flüchtiger Bestandteile

Niedrige Freisetzungsraten bedingen normalerweise hohe Vernetzungsgrade, die jedoch zu sehr steifen Polymeren führen und für eine dauerhafte Verklebung nicht geeignet sind. Ein Hauptgrund, UV-Klebstoffe nicht für optische Zwecke einzusetzen, war die hohe thermische Freisetzung von gasförmigen Produkten. Das war eine starke Einschränkung für ihre Verwendung in sensiblen Applikationen, wie gekapselte Laser. Die neuen Cellulose-Additive erhöhen den Vernetzungsgrad bedeutend, was zum effizienten Einschluss flüchtiger Verbindungen in der Klebstoffmatrix führt.

Headspace-Gaschromatographie ergab eine Freisetzung flüchtiger Verbindungen von weniger als  $10^{-6}$  g pro Gramm Klebstoff.

### Zusammenfassung

Neue, durch UV- und sichtbares Licht härtbare und mit speziellen Additiven modifi-

zierte Klebstoffe zeigen, dass in vielen Fällen die Leistungsfähigkeit der klassischen Epoxide erreicht und übertroffen werden kann. Formulierungen, die in Sekunden härten, stehen für Erprobungen zur Verfügung. Linsen, Glasfaserkabel, Prismen, Spiegel und andere Bauteile können mit diesen neuen Klebstoffen schneller als mit jedem anderen verfügbaren Klebstoffsystem gefertigt werden.

Das Verständnis der funktionalen Unterschiede zwischen alter und neuer Generation lichthärtender Klebstoffe versetzt den Anwender in der optischen Industrie in die Lage, effizientere Montageprozesse zu erarbeiten. Diese bieten höhere Produktivität, reduzierte Kosten und höhere Produktqualität.

### Literatur / further reading:

- [1] Photonics Spectra, June 2001, Pg. 114.
- [2] C. Bachmann, „Light Curing Assembly; A Review and Update“, *Wavelength*, May 1999, pp 6-10.
- [3] C. Bachmann, „UV Light Selection Requires Fitting Lamp to Application“, *Adhesives Age*, April 1990, Pg. 19.

Dieser Fachbericht wurde präsentiert auf der SPIE-Konferenz "International Symposium on Optical Science and Technology", San Diego, CA, 1. August 2001, Paper 4444-20.

This essay was presented at SPIE's International Symposium on Optical Science and Technology, San Diego, CA, August 1, 2001, Paper 4444-20.

### Ansprechpartner / author contact:

Dr. Detlef A. Heindl  
Geschäftsführer  
Dymax Europe GmbH  
Trakehner Straße 3  
60487 Frankfurt am Main  
Tel. 069 / 7165-2889  
Fax 069 / 7165-3830  
eMail: detlef.heindl@dymax.de

Andrew G. Bachmann  
Dymax Corporation  
51 Greenwood Road  
Torrington, CT 06790, U.S.A.  
Tel. +1 / 860 / 482-1010  
Fax +1 / 860 / 482-1308  
eMail: abach@dymax.com  
Internet: www.dymax.com