

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253082 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 201/00 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020346

(22) 国際出願日: 2024年6月4日(04.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-093886 2023年6月7日(07.06.2023) JP

(71) 出願人: デクセリアルズ株式会社(DEXERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒3230194 栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 Tochigi (JP).

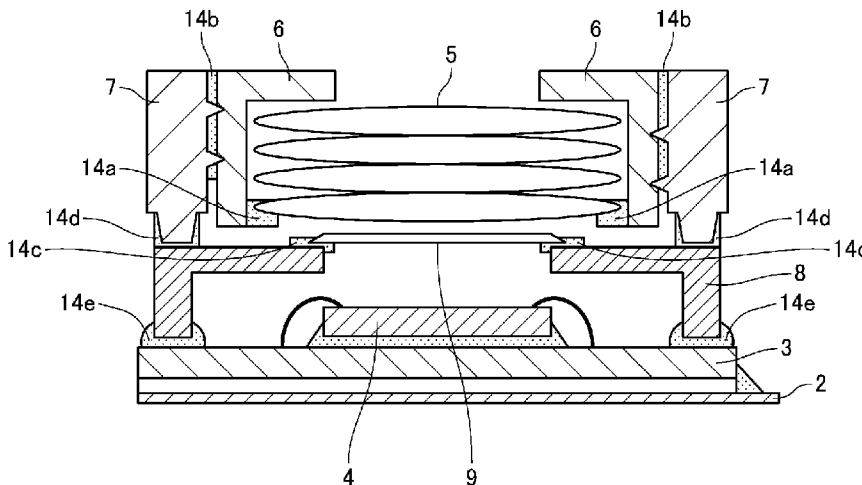
(72) 発明者: 丸山 裕椰 (MARUYAMA, Yuya); 〒3230194 栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 小林 憲二 (KOBAYASHI, Kenji); 〒3230194 栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 井田 宏一 (IDA, Koichi); 〒3230194 栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP). 佐間田 秀樹 (SAMATA, Hideki); 〒3230194 栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内 Tochigi (JP).

(74) 代理人: 野口 信博, 外 (NOGUCHI, Nobuhiro et al.); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 - 1 6 - 1 1 エルヴァージュ 神田錦町 2 階 Tokyo (JP).

(54) Title: PHOTOCURABLE ADHESIVE COMPOSITION, CURED PRODUCT, CONNECTION STRUCTURE, AND METHOD FOR PRODUCING CONNECTION STRUCTURE

(54) 発明の名称: 光硬化型接着組成物、硬化物、接続構造体及び接続構造体の製造方法

1



(57) Abstract: Provided is a photocurable adhesive composition that is capable of maintaining light shielding properties after curing, even in high-temperature and high-humidity environments. A photocurable adhesive composition according to the present invention comprises (a) a photocurable radical polymerization component, (b) a photoradical generator, (c) a photoacid generator, (d) a leuco pigment, and (e) a thermal acid generator. A cured product of a photocurable adhesive composition according to the present invention is obtained by curing a photocurable adhesive composition that contains

[続葉有]

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(a) a photocurable radical polymerization component, (b) a photoradical generator, (c) a photoacid generator, (d) a leuco pigment, and (e) a thermal acid generator which has an onium salt structure. In a connection structure according to the present invention, a first member and a second member are connected by means of a cured product of the photocurable adhesive composition.

(57) 要約: 硬化後に、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能な光硬化型接着組成物の提供。光硬化型接着組成物は、(a) 光硬化性ラジカル重合成分と、(b) 光ラジカル発生剤と、(c) 光酸発生剤と、(d) ロイコ色素と、(e) 熱酸発生剤とを含む。また、光硬化型接着組成物の硬化物は、(a) 光硬化性ラジカル重合成分と、(b) 光ラジカル発生剤と、(c) 光酸発生剤と、(d) ロイコ色素と、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物が硬化したものである。接続構造体は、第1の部材と第2の部材とが、光硬化型接着組成物の硬化物を介して接続されたものである。

明 細 書

発明の名称：

光硬化型接着組成物、硬化物、接統構造体及び接統構造体の製造方法

技術分野

[0001] 本技術は、光硬化型接着組成物、硬化物、接統構造体及び接統構造体の製造方法に関する。本出願は、日本国において2023年6月7日に出願された日本特許出願番号特願2023-093886を基礎として優先権を主張するものであり、この出願は参照されることにより、本出願に援用される。

背景技術

[0002] 樹脂硬化物に遮光性を付与する際、代表的な手法としてカーボンブラックなどの顔料を添加し、予め着色させる方法が挙げられる。しかし、光硬化型接着組成物（紫外線硬化型樹脂組成物）の場合、予め樹脂組成物を着色させると、紫外線が顔料に吸収され、樹脂組成物の深部まで紫外線が十分に届かず、樹脂組成物の深部で未硬化が発生するおそれがある。

[0003] そこで、紫外線硬化型樹脂組成物に、ロイコ色素（例えばロイコ染料）と光酸発生剤を添加することで、紫外線照射前は無色であるが、紫外線照射により光酸発生剤から酸が発生し、発生した酸がロイコ色素に付加することで着色させる方法が挙げられる。この方法では、樹脂組成物の硬化と着色のタイミングをずらすことが、紫外線硬化性と遮光性を両立するために重要となる。

[0004] 例えば、特許文献1には、ロイコ染料と、光酸発生剤と、ラジカル重合性化合物と、ラジカル開始剤とを含有する光硬化性樹脂組成物に対し、波長の異なる複数の活性エネルギー線を順次照射する工程を特徴とする光硬化性樹脂組成物の硬化方法が記載されている。具体的に、特許文献1に記載の方法では、光硬化性樹脂組成物に対し、始めに波長400nm以上の活性エネルギー線を照射して、光ラジカル発生剤からラジカルを発生させ、次いで、波長370nm以下の活性エネルギー線を照射してすることで、光酸発生剤か

ら酸を発生させ、高い遮光性と厚膜硬化性を両立させている。

[0005] しかし、特許文献 1 に記載の光硬化性樹脂組成物の硬化物は、高温高湿環境下で退色してしまい、経時で遮光性が損なわれてしまう。すなわち、特許文献 1 に記載の光硬化性樹脂組成物は、硬化後に、高温高湿環境下で遮光性の維持が困難である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開WO 2 0 1 6 / 1 2 9 5 6 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本技術は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、硬化後に、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能な光硬化型接着組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本技術に係る光硬化型接着組成物は、（a）光硬化性ラジカル重合成分と、（b）光ラジカル発生剤と、（c）光酸発生剤と、（d）ロイコ色素と、（e）オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む。

[0009] 本技術に係る硬化物は、（a）光硬化性ラジカル重合成分と、（b）光ラジカル発生剤と、（c）光酸発生剤と、（d）ロイコ色素と、（e）オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物が硬化したものである。

[0010] 本技術に係る接続構造体は、上述の光硬化型接着組成物の硬化物を介して接続されたものである。

[0011] 本技術に係る接続構造体の製造方法は、第 1 の部材と第 2 の部材との間に配置された上述の光硬化型接着組成物に光照射を行い、光硬化型接着組成物を硬化させる工程を含む。

発明の効果

[0012] 本技術は、硬化後に、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能な光硬化型接着組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本技術に係る接続構造体の一例であるレンズモジュールを示す断面図である。

[図2]図2は、レンズモジュールの製造方法の工程Aの一例を説明するための断面図である。

[図3]図3は、レンズモジュールの製造方法の工程Bの一例を説明するための断面図である。

[図4]図4は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を測定する際に用いた部材であり、図4（A）は、LCPの斜視図であり、図4（B）は、PCの斜視図である。

[図5]図5は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を測定する方法を説明するための斜視図であり、図5（A）は、PCとLCPとを治具に載せ、PCとLCPとの間に光硬化型接着組成物を塗布する方法の一例を示す斜視図であり、図5（B）は、UVを光硬化型接着組成物に照射する方法の一例を示す斜視図であり、図5（C）は、PCとLCPとが光硬化型接着組成物の硬化物で接続された接続構造体の一例を示す斜視図であり、図5（D）は、PCとLCPとが光硬化型接着組成物の硬化物で接続された接続構造体の一例を示す側面図であり、図5（E）は、接続構造体における光硬化型接着組成物の硬化物の接着強度の測定方法を説明するための斜視図である。

[図6]図6は、光硬化型接着組成物の硬化性を評価する方法を説明するための斜視図であり、図6（A）、（B）は、LCP間に光硬化型接着組成物を充填する方法の一例を示す斜視図であり、図6（C）は、光硬化型接着組成物を硬化させる方法の一例を示す斜視図であり、図6（D）は、光硬化型接着組成物の硬化物で接続された接続構造体における、UVの照射方向の硬化物の硬化部分の長さを測定する方法を説明するための斜視図である。

[図7]図7は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性を評価する方法を説明す

るための斜視図であり、図 7 (A), (B) は、一方のガラス上に光硬化型接着組成物を塗布し、塗布した光硬化型接着組成物上に他方のガラスを載せ、スペーサーの厚みで光硬化型接着組成物をつぶす方法を説明するための斜視図であり、図 7 (C) は、光硬化型接着組成物を硬化させ、2 枚のガラスが光硬化型接着組成物の硬化物で接続された接続構造体を得る方法を説明するための斜視図である。

発明を実施するための形態

[0014] <光硬化型接着組成物>

本技術に係る光硬化型接着組成物は、(a) 光硬化性ラジカル重合成分（以下、「(a) 成分」ともいう）と、(b) 光ラジカル発生剤（以下、「(b) 成分」ともいう）と、(c) 光酸発生剤（以下、「(c) 成分」ともいう）と、(d) ロイコ色素（以下、「(d) 成分」ともいう）と、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤（以下、「(e) 成分」ともいう）を含む。

[0015] (a) ~ (d) 成分とからなる光硬化型接着組成物は、光照射により光硬化性ラジカル重合成分の硬化反応を奏するとともに、光照射により光酸発生剤から酸が発生し、発生した酸がロイコ色素に付加することで、光硬化型接着組成物を無色から有色に変化させる反応を奏し、遮光性が付与される。このように、本技術に係る光硬化型接着組成物は、光照射により硬化反応と遮光反応を奏するものである。しかし、(a) ~ (d) 成分とからなる光硬化型接着組成物は、硬化後に、高温高湿環境下で退色してしまうため、経時で遮光性が損なわれてしまう。

[0016] そこで、本技術に係る光硬化型接着組成物は、(a) ~ (d) 成分に加えて、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤をさらに含むことにより、硬化後に、高温高湿環境下で熱酸発生剤から酸が発生し、発生した酸がロイコ色素に供給されることで、高温高湿環境下でのロイコ色素の退色を抑制できる。したがって、本技術に係る光硬化型接着組成物は、硬化後に、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能である。

[0017] ここで、高温高湿環境下とは、光硬化型接着組成物の硬化物中のロイコ色素が退色してしまう程度の温度と湿度の環境下をいい、例えば、85℃、相対湿度85%をいう。

[0018] また、本技術に係る光硬化型接着組成物は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性が良好である。すなわち、本技術に係る光硬化型接着組成物の硬化物は、高温高湿環境下に置く前の遮光性も良好である。さらに、本技術に係る光硬化型接着組成物は、硬化性や、硬化後の接着強度も良好である。したがって、本技術に係る光硬化型接着組成物は、例えば、第1の部材と第2の部材とが本技術に係る光硬化型接着組成物の硬化物を介して接続された接続構造体に好ましく適用できる。本技術に係る光硬化型接着組成物を、例えば、レンズモジュール（カメラモジュール）における部材を接続するために用いた場合、レンズモジュールに求められる初期の接着強度を良好にすることができ、高温高湿環境下に置いた後の接着強度を維持することもできる。

[0019] また、上述した特許文献1に記載の技術では、高い遮光性と厚膜硬化性の両立のために、波長の異なる複数の活性エネルギー線を順次照射する工程が必須の条件である。これに対して、本技術に係る光硬化型接着組成物は、単一波長の光（例えば、波長365nmの紫外線）の照射のみでも、硬化性が良好であり、硬化後の遮光性も良好である。

[0020] <（a）光硬化性ラジカル重合成分>

光硬化性ラジカル重合成分は、ラジカル重合性基を含む化合物である。（a）成分は、硬化後の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、（メタ）アクリロイル基を含む化合物が好ましい。（メタ）アクリロイル基とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の両者を包含する。（a）成分は、モノマーであってもよいし、オリゴマーであってもよいし、モノマーとオリゴマーとの併用であってもよいが、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、オリゴマー（光硬化性オリゴマー）と、モノマー（光硬化性モノマー）との併用が好ましい。

[0021] < (a 1) 光硬化性オリゴマー >

光硬化性オリゴマー（以下、「(a 1) 成分」ともいう）は、単官能であってもよいし、2官能であってもよいし、多官能であってもよいが、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、2官能の光硬化性オリゴマーまたは多官能の光硬化性オリゴマーが好ましい。(a 1) 光硬化性オリゴマーとしては、例えば、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーを用いることができ、具体的には、ポリブタジエン骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエーテル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、イソプレン系（メタ）アクリレートオリゴマーなどを用いることができる。これらの中でも、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度や硬化性の観点では、ポリエステル骨格を有するウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。光硬化性オリゴマーの市販品としては、例えば、UV-3200B（三菱ケミカル社製）を用いることができる。光硬化性オリゴマーは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0022] < (a 2) 光硬化性モノマー >

光硬化性モノマー（以下、「(a 2) 成分」ともいう）は、単官能であってもよいし、2官能であってもよいし、多官能であってもよいが、例えば、環構造（具体的には、脂環構造、ヘテロ環構造、芳香環構造など）を有する単官能モノマーを用いることができる。(a 2) 成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。(a 2) 光硬化性モノマーとしては、光硬化型接着組成物の遮光性を良好にする観点、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、アクリルアミド系のモノマーを含むことが好ましく、アクリルアミド系のモノマーと芳香環構造を有するモノマーとの併用、または、アクリルアミド系のモノマーと脂環構造を有するモノマーとの併用も好ましい。

[0023] アクリルアミド系のモノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、ジエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリン、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド、N-*t*-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0024] 芳香環構造を有するモノマーとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0025] 脂環構造を有するモノマーとしては、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、2-アルキル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、1-パーフルオロアダマンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0026] 特に、（a2）成分としては、アクリロイルモルフォリンを含むことが好ましく、アクリロイルモルフォリンとイソボルニルアクリレートとの併用、または、アクリロイルモルフォリンとベンジルアクリレートとの併用も好ましい。

[0027] 光硬化型接着組成物中の（a）成分の総含有量は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好

にする観点では、90質量%以上であることが好ましい。光硬化型接着組成物中の（a）成分の総含有量の上限値は、特に限定されず、例えば、96質量%以下であってもよく、94質量%以下であってもよい。

[0028] （a）成分が、（a1）成分と（a2）成分とを含む場合、（a）成分の総量に対する（a1）成分の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、10～60質量%であってもよく、10～50質量%であってもよく、10～40質量%であってもよく、40～60質量%であってもよい。また、（a）成分の総量に対する（a2）成分の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよく、40～95質量%であってもよく、20～80質量%であってもよく、40～80質量%であってもよく、40～75質量%であってもよく、40～70質量%であってもよい。2種以上の（a）成分を併用する場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。また、（a）成分が、（a1）成分と（a2）成分とを含む場合、光硬化型接着組成物の総量に対する（a1）成分の含有量は9～71質量%であることが好ましく、9～54質量%であってもよく、9～45質量%であってもよく、35～54質量%であってもよく、35～45質量%であってもよい。また、（a）成分が、（a1）成分と（a2）成分とを含む場合、光硬化型接着組成物の総量に対する（a2）成分の含有量は18～91質量%であることが好ましく、36～91質量%であってもよく、36～80質量%であってもよく、50～91質量%であってもよい。

[0029] <（b）光ラジカル発生剤>

光ラジカル発生剤は、光照射により、ラジカルが発生する光重合開始剤である。（b）成分は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、例えば、アルキルフェノン系の光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系の光重合開

始剤が好ましい。(b)成分の具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニルビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドが挙げられる。(b)成分の市販品としては、例えば、PI-184(Aal Chem社製)、Omni-rad 819(IGM resins B.V.社製)が挙げられる。(b)成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0030] (b)成分の含有量は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、(a)成分の総量を100質量部としたときに、0.1質量部以上とすることができ、0.5質量部以上であってもよく、1質量部以上であってもよい。また、(b)成分の含有量の上限值は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点や、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、(a)成分の総量を100質量部としたときに、15質量部以下とすることができ、10質量部以下であってもよく、5質量部以下であってもよい。2種以上の(b)成分を併用する場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0031] <(c)光酸発生剤>

光酸発生剤は、光照射によりルイス酸やブレンステッド酸などの酸を発生する化合物である。(c)成分から発生した酸がロイコ色素に付加することで、光硬化型接着組成物を無色から有色に変化させ、光硬化型接着組成物に遮光性を付与できる。

[0032] (c)成分は、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、波長365nmにおける光の吸収が大きすぎないことが好ましく、例えば、ヨードニウム塩系の光酸発生剤や、スルホニウム塩系の光酸発生剤が好ましい。また、(c)成分は、カウンターアニオンとして、ヘキサフルオロホスフェートアニオン([PF₆]⁻)、[PR¹₆]⁻で表されるアニオンまたは[BR²₄]⁻で表されるアニオンを含むことが好ましい。[PR¹₆]⁻で表されるアニオンについて、R¹は、それぞれ独立してフッ素原子またはフッ素化アルキル

基を表し、少なくとも1個の R^1 がフッ素化アルキル基である。 $[PR^1_6]^-$ で表されるアニオンの例としては、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ が挙げられる。 $[BR^2_4]^-$ で表されるアニオンについて、 R^2 は、それぞれ独立して、フッ素原子または炭素数が1～4のフッ素化アルキル基を表し、少なくとも1個の R^2 がフッ素化アルキル基である。 $[BR^2_4]^-$ で表されるアニオンの例としては、テトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンが挙げられる。

[0033] (c) 成分の具体例としては、ヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤、ヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むスルホニウム塩系の光酸発生剤、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ を含むスルホニウム塩系の光酸発生剤、テトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンを含むスルホニウム塩系の光酸発生剤、テトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤が挙げられる。

[0034] 光硬化型接着組成物の硬化性の観点では、波長365nmにおける光の吸収が相対的に小さい、テトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤、ヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤、ヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むスルホニウム塩系の光酸発生剤およびテトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンを含むスルホニウム塩系の光酸発生剤が好ましく、テトラキス（ヘキサフルオロフェニル）ボレートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤、ヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むヨードニウム塩系の光酸発生剤およびヘキサフルオロホスフェートアニオンを含むスルホニウム塩系の光酸発生剤がより好ましい。

[0035] (c) 成分の市販品としては、PI-2074（アルケマ社製）、WPI-170（富士フイルム和光純薬社製）、AT-6992（巴工業社製）、CPI-310B（サンアプロ社製）、CPI-410S（サンアプロ社製）が挙げられる。(c) 成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0036] (c) 成分の含有量は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性を良好にする観点では、(a) 成分の総量を100質量部としたときに、0.1質量部以上とすることができ、0.5質量部以上であってもよく、1質量部以上であってもよい。また、(c) 成分の含有量の上限値は、硬化性の観点では、(d) 成分の総量を100質量部としたときに、20質量部以下とすることができ、10質量部以下であってもよく、5質量部以下であってもよく、3質量部以下であってもよい。例えば、(c) 成分の含有量は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性と、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、(a) 成分の総量を100質量部としたときに、0.5～6質量部の範囲とすることが好ましい。また、(c) 成分の含有量は、光硬化型接着組成物の硬化性を良好にする観点では、(d) 成分の総量を100質量部としたときに、100～600質量部の範囲とすることができる。2種以上の(c) 成分を併用する場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

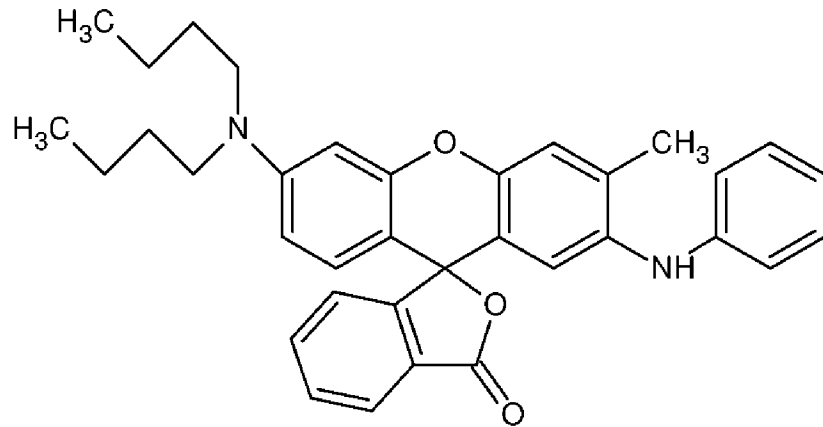
[0037] <(d) ロイコ色素>

ロイコ色素は、酸との接触により発色する化合物であり、光硬化型接着組成物の硬化物に遮光性を付与するための成分である。(d) 成分は、光硬化型接着組成物の遮光性の観点では、ロイコ染料が好ましく、黒色の発色が得られるロイコ染料がより好ましい。(d) 成分の具体例としては、(2'-アニリノ-6'-ジブチルアミノ-3'-メチルスピロ[フタリド-3, 9'-[9H]キサンテン])が挙げられる。(d) 成分の市販品としては、BLACK 400 (山田化学工業社製)が挙げられる。(d) 成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] 例えば、(d) 成分として、下記式1で表されるBLACK 400を用いる場合、本技術に係る光硬化型接着組成物は、硬化後に、高温高湿環境下で(e) 成分から酸が発生し、発生した酸が(d) 成分に供給されることで、式2に示すように(d) 成分中のラクトン環が開環して、(d) 成分が無色から有色(黒色)に変化・発色し、光硬化型接着組成物に遮光性が付与されるため、高温高湿環境下での(d) 成分の退色を抑制できる。

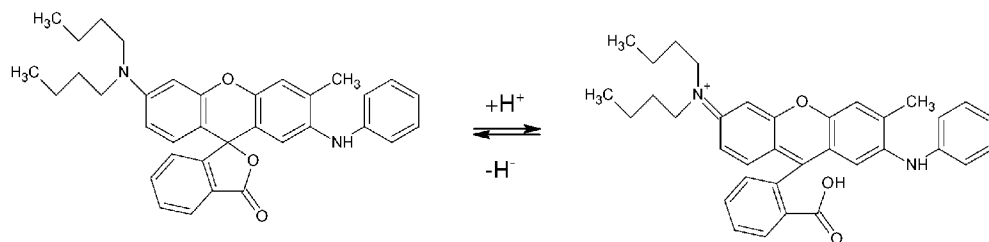
[0039] 式 1

[化1]



[0040] 式 2

[化2]



[0041] 光硬化型接着組成物中の（d）成分の含有量は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性を良好にする観点では、0.2質量%以上が好ましく、0.5質量%以上であってもよく、0.8質量%以上であってもよく、1質量%以上であってもよい。光硬化型接着組成物中の（d）成分の含有量の上限値は、特に限定されず、例えば、5質量%以下とすることができ、3質量%以下

であってもよく、2質量%以下であってもよく、1.5質量%以下であってもよい。2種以上の(d)成分を併用する場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0042] <(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤>

熱酸発生剤は、高温高湿環境下で酸を発生し、光硬化型接着組成物の硬化物中の(d)成分の退色を抑制するための化合物である。(e)成分は、硬化後の光硬化型接着組成物が、高温高湿環境下で遮光性を維持する観点や、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を良好にする観点では、オニウム塩構造を有する熱酸発生剤が好ましく、4級アンモニウム塩構造を有する熱酸発生剤やスルホニウム塩構造を有する熱酸発生剤がより好ましい。(e)成分は、カウンターアニオンとして、テトラキス(ヘキサフルオロフェニル)ボレートアニオンや CF_3SO_3^- を含むことが好ましい。(e)成分の具体例としては、テトラキス(ヘキサフルオロフェニル)ボレートアニオンと4級アンモニウム塩構造とを含む光酸発生剤、 CF_3SO_3^- と4級アンモニウム塩構造とを含む光酸発生剤などが挙げられる。(e)成分の市販品としては、CXC-1821、CXC-1614(以上、楠本化成社製)、TA-100(サンアプロ社製)が挙げられる。(e)成分は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0043] 光硬化型接着組成物の硬化物が高温高湿環境下で遮光性を維持する観点や、硬化後の接着強度を良好にする観点では、(e)成分の含有量は、(d)成分の含有量の総量に対して0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であってもよく、0.75質量%以上であってもよい。(e)成分の含有量の上限値は、特に限定されず、例えば、(d)成分の含有量の総量に対して3質量%以下とすることができ、2質量%以下であってもよく、1.5質量%以下であってもよい。2種以上の(e)成分を併用する場合、その総量が上記範囲を満たすことが好ましい。

[0044] <その他の成分>

光硬化型接着組成物は、本技術の効果を損なわない範囲で、(a)～(e)

）成分以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分としては、酸トラップ剤、フィラー、溶剤、増感剤などが挙げられる。

[0045] 光硬化型接着組成物は、硬化性の観点では、増感剤を実質的に含まないことが好ましく、光硬化型接着組成物中の増感剤の含有量が0.5質量%以下であることがより好ましく、0.4質量%以下がさらに好ましく、0.1質量%以下が特に好ましい。光硬化型接着組成物は、増感剤を実質的に含まないことにより、照射された光が増感剤に吸収されないため、光硬化型接着組成物の硬化性の悪化を防止できる。

[0046] <光硬化型接着組成物の硬化物>

本技術に係る光硬化型接着組成物の硬化物は、上述した（a）～（e）成分を含む光硬化型接着組成物が硬化したものである。以下、本技術に係る光硬化型接着組成物の硬化物を、単に「本技術に係る硬化物」ともいう。本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下で、（e）成分から酸が発生し、発生した酸が（d）成分に供給されることで、高温高湿環境下での（d）成分の退色を抑制できる。したがって、本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能である。すなわち、本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下に置く前後で遮光性が良好である。

[0047] 遮光性が良好であることに関して、人の目で一番感度が良い波長が波長550nmの光であるため、例えば、本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下に置く前に、厚み200μmのときの、波長550nmにおける透過率が25%以下であることが好ましく、波長550nmにおける透過率が10%未満であることがより好ましい。このように、本技術に係る硬化物は、波長550nmにおける透過率が25%以下であることにより、遮光性が良好となる。また、本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下（例えば、85℃、相対湿度85%の環境下）に72時間投入後の波長550nmにおける透過率の増加が、初期透過率（高温高湿環境下に投入前）に対して5%以下であることが好ましい。本技術に係る硬化物の透過率は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0048] また、本技術に係る硬化物は、接着強度も良好であり、また、高温高湿環境下に置いた後でも良好な接着強度を維持できる。すなわち、本技術に係る硬化物は、高温高湿環境下に置く前後で接着強度が良好である。本技術に係る硬化物の接着強度は、後述の実施例に記載の方法で測定できる。

[0049] <接続構造体>

本技術に係る接続構造体は、第1の部材と第2の部材とが、上述した本技術に係る硬化物を介して接続されている。図1は、本技術に係る接続構造体の一例であるレンズモジュール1を示す断面図である。レンズモジュール1は、例えば、フレキシブル基板2（FPC：Flexible Printed Circuits）と、回路基板3と、イメージセンサ4と、レンズ5と、レンズバレル6と、ハウジング7と、センサフレーム8と、IRカットフィルタ9とを備える。レンズモジュール1は、レンズ5と、回路基板3上に配置されたイメージセンサ4との焦点距離が、接着剤の硬化物14d、14eによって固定されている。以下、レンズ5と、レンズバレル6と、ハウジング7とを一括して光学ユニット11とも称する。また、フレキシブル基板2と、回路基板3と、イメージセンサ4とを一括してセンサユニット12とも称する。また、レンズバレル6と、ハウジング7とを一括してレンズ筐体13とも称する。

[0050] 本技術に係る接続構造体を構成する第1の部材および第2の部材としては、例えば、図1に示すレンズモジュール1における回路基板3、レンズバレル6、ハウジング7、センサフレーム8などが挙げられる。

[0051] フレキシブル基板2としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられる。フレキシブル基板2は、回路基板3と接続するための端子を有する。フレキシブル基板2は、単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。

[0052] 回路基板3は、イメージセンサ4、センサフレーム8などが実装される基板である。回路基板3には、イメージセンサ4などの信号を伝達する配線が配置される。回路基板3は、例えば、プリント回路基板（PCB：Printed Circuit Board）で構成されている。回路基板3は、フレキシブル基板2と接

続するための端子を有し、光硬化型接着組成物の硬化物を介してフレキシブル基板 2 の端子と接続されている。

[0053] イメージセンサ 4 は、レンズが集光した光を受光して電気信号に変換する。イメージセンサ 4 は、例えば、電荷結合素子（CCD : Charge Coupled Device）や、相補型金属酸化物半導体（CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor）で構成されている。イメージセンサは 4、回路基板 3 上に配置されている。イメージセンサ 4 は、例えば、ボンディングワイヤにより、回路基板 3 に形成されたパッドに接続されている。このパッドは、回路基板 3 の配線に接続されている。

[0054] レンズ 5 は、被写体からの光を集光するためのものである。レンズ 5 は、イメージセンサ 4 の受光面に光（画像）を収束させるために、所定の位置で、レンズバレル 6 に取り付けられている。レンズ 5 は、レンズバレル 6 に沿って配置された複数の光学要素を備える。例えば、図 1 に示すように、レンズ 5 は、光硬化型接着組成物の硬化物 14 a によって、レンズバレル 6 に固定されている。レンズ 5 は、例えば、ガラス、プラスチックなどで構成されたものを用いることができる。

[0055] レンズバレル 6 は、レンズ 5 を保持するための鏡筒であり、例えば筒形状に構成されている。レンズバレル 6 は、光硬化型接着組成物の硬化物 14 b によって、ハウジング 7 に固定されている。レンズバレル 6 の材質は、例えば、成形性の観点では、LCP（液晶ポリマー）や、ポリカーボネート等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

[0056] ハウジング 7 は、レンズバレル 6 を保持するための筐体である。ハウジング 7 の材質は、例えば、成形性の観点では、LCP（液晶ポリマー）や、ポリカーボネート等のエンジニアリングプラスチックが挙げられる。ハウジング 7 は、光硬化型接着組成物の硬化物 14 b によってレンズバレル 6 に固定されるとともに、光硬化型接着組成物の硬化物 14 d によってセンサフレーム 8 に固定されている。

[0057] センサフレーム 8 は、光硬化型接着組成物の硬化物 14 d によってハウジ

ング7に固定されるとともに、光硬化型接着組成物の硬化物14eによって回路基板3に固定されている。

[0058] IRカットフィルタ9は、レンズ5を通過した光に含まれる可視光を透過するとともに赤外線をカットする機能を備えたフィルタである。IRカットフィルタ9は、センサフレーム8とレンズ5との間に配置されている。IRカットフィルタ9は、光硬化型接着組成物の硬化物14cによってセンサフレーム8に固定されている。

[0059] レンズモジュール1では、外部からの入射光が、レンズ5、IRカットフィルタ9を順次透過した後、イメージセンサ4に到達するようになっている。

[0060] 図1に示す光硬化型接着組成物の硬化物14a～14eは、全てが上述した本技術に係る硬化物であってもよいし、光硬化型接着組成物の硬化物14a～14eのうち少なくとも1つが本技術に係る硬化物であってもよい。本技術に係る硬化物は、例えば、図1に示すレンズモジュール1における光硬化型接着組成物の硬化物14bに好ましく用いることができる。また、すなわち、本技術に係る接続構造体の例として、第1の部材としてのハウジング7と、第2の部材としてのレンズバレル6とが、本技術に係る硬化物としての光硬化型接着組成物の硬化物14bを介して接続されたレンズモジュール1が挙げられる。本技術に係る接続構造体は、本技術に係る硬化物を介して、第1の部材と第2の部材とが接続されているため、高温高湿環境下に置いても硬化物が遮光性を維持できる。また、本技術に係る接続構造体は、本技術に係る硬化物を介して、第1の部材と第2の部材とが接続されているため、接着強度も良好であり、高温高湿環境下に置いても良好な接着強度を維持できる。

[0061] <接続構造体の製造方法>

本技術に係る接続構造体の製造方法は、第1の部材と第2の部材との間に配置された光硬化型接着組成物に光照射を行い、光硬化型接着組成物を硬化させる工程を含む。

- [0062] 第1の部材と第2の部材は、上述した接続構造体における第1の部材と第2の部材と同義である。
- [0063] 光照射の条件は、本技術に係る光硬化型接着組成物の用途に応じて適宜選択することができ、例えば、光源として、波長365nmのUV-LEDを用いて、照度300～800mW/cm²、照射時間3～20秒の条件とすることができる。
- [0064] 本技術に係る接続構造体の製造方法の一例である、レンズモジュール1の製造方法は、以下の工程A、工程B及び工程Cを有する。
- [0065] 図2は、レンズモジュールの製造方法の工程Aの一例を説明するための断面図である。例えば、工程Aは、イメージセンサ4が実装された回路基板3とセンサフレーム8との間、及び／又は、センサフレーム8と、レンズ5とレンズ筐体13とを含む光学ユニット11との間に、光硬化型接着組成物を塗布する。例えば、工程Aは、図2に示すように、イメージセンサ4が実装された回路基板3の表面に光硬化型接着組成物10eを塗布すること、及び、イメージセンサ4が実装された回路基板3上に配置されたセンサフレーム8の表面に光硬化型接着組成物10dを塗布することの少なくとも一方を含む。
- [0066] なお、イメージセンサ4が実装された回路基板3と、センサフレーム8とが予め固定されている場合、工程Aでは、光硬化型接着組成物10dのみを塗布すればよい。また、例えば、イメージセンサ4が実装された回路基板3と、センサフレーム8とが予め固定されていない場合、工程Aでは、光硬化型接着組成物10d、10eの両方を塗布すればよい。また、例えば、センサフレーム8と、光学ユニット11とが予め固定されている場合、工程Aでは、光硬化型接着組成物10eのみを塗布すればよい。また、レンズバレル6と、ハウジング7とが予め固定されていない場合、工程Aでは、光硬化型接着組成物10bも塗布すればよい。このように、図2に示す光硬化型接着組成物10a～10eは、全てが上述した本技術に係る光硬化型接着組成物であってもよいし、光硬化型接着組成物10a～10eのうち少なくとも1

つが本技術に係る光硬化型接着組成物であってもよい。

[0067] 光硬化型接着組成物 10a～10e の塗布方法は、特に限定されず、例えば、ロールコーティング法、ドクターナイフ法、ダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法、インクジェット法、ジェットディスペンス法などが挙げられる。

[0068] 図3は、レンズモジュールの製造方法の工程Bの一例を説明するための断面図である。工程Bでは、イメージセンサ8が実装された回路基板3と、センサフレーム8と、光学ユニット11とを備え、レンズ5とイメージセンサ4との焦点が合わせられた接続構造体15を形成する。例えば、工程Bでは、光硬化型接着組成物10d上に光学ユニット11を配置し、光学ユニット11を構成するレンズ5と、イメージセンサ4との焦点が合わせられた接続構造体15を形成する。このように、工程Bでは、レンズ5とイメージセンサ4との調心を行う。

[0069] 工程Bでは、光学ユニット11の光軸を調整する。光軸ユニット11の光軸の調整は、例えば、アクティブアライメント法により、光学ユニット11を変位させることにより行うことができる。光学ユニット11の光軸の調整は、例えば、x、y及びz軸における調整や、回転角の調整を含む。

[0070] 工程Cでは、接続構造体15中の光硬化型接着組成物10a～10eに対し、光照射を行い、光硬化型接着組成物10a～10eを硬化させる。このように、工程Cでは、工程Bで形成した接続構造体15を正しい位置、すなわち、レンズ5とイメージセンサ4との焦点が合わせられた状態で固定させる。このような製造方法により、図1に示すレンズモジュール1が得られる。

実施例

[0071] 以下、本技術の実施例について説明する。なお、本技術は、これらの実施例に限定されるものではない。実施例と比較例で使用した成分は、以下の通りである。

[0072] <(a) 光硬化性ラジカル重合成分>

UV-3200B : ウレタンアクリレートオリゴマー、三菱ケミカル社製

IBXA : イソボルニルアクリレート、大阪有機化学工業社製

#160 : ベンジルアクリレート、大阪有機化学工業社製

ACMO : アクリロイルモルフォリン、KJケミカルズ社製

[0073] <(b) 光ラジカル発生剤>

PI-184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、Aalchem社製

Omni-rad 819 : フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、IGM resins B.V.社製

[0074] <(c) 光酸発生剤>

PI-2074 : ヨードニウム塩/テトラキス(ヘキサフルオロフェニル)ボレートアニオン、アルケマ社製

WPI-170 : ヨードニウム塩/[PF₆]⁻、富士フイルム和光純薬社製

AT-6992 : スルホニウム塩/[PF₆]⁻、巴工業社製

CPI-310B : スルホニウム塩/テトラキス(ヘキサフルオロフェニル)ボレートアニオン、サンアプロ社製

CPI-410S : スルホニウム塩/[PF₃(C₂F₅)₃]⁻、サンアプロ社製

[0075] <(d) ロイコ色素>

BLACK 400 : 山田化学工業社製(上述した式1で表される化合物)

[0076] <(e) 熱酸発生剤>

CXC-1821 : 4級アンモニウム塩/テトラキス(ヘキサフルオロフェニル)ボレートアニオン、楠本化成社製

CXC-1614 : 4級アンモニウム塩/CF₃SO₃⁻、楠本化成社製

NACURE 2500 : アミン塩/トシル酸、楠本化成社製

NACURE 5225 : アミン塩/DDBSA(ドデシルベンゼンスルホン酸)、楠本化成社製

TA-100 : スルホニウム塩 / $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、サンアプロ社製

[0077] <その他の成分>

サンエイドS1-S : 酸トラップ剤、三新科学社製

R974 : フュームドシリカ、アエロジル社製

溶剤 : 炭酸プロピレン、富士フィルム和光純薬社製

KAYAKURE DETX : 増感剤、日本化薬社製

[0078] <光硬化型接着組成物の調製>

表1に示す各成分を表1に示す配合割合（質量部）で均一に混合し、実験例1～28の光硬化型接着組成物を調製した。なお、熱酸発生剤を含まない実験例2の光硬化型接着組成物と、光酸発生剤を含まない実験例17の光硬化型接着組成物と、ロイコ色素を含まない実験例24の光硬化型接着組成物は比較例である。

[0079] <硬化後の接着強度>

図4は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を測定する際に用いた部材であり、図4（A）は、LCP21の斜視図であり、図4（B）は、PC20（パンライトL-1225Y、帝人社製）の斜視図である。図5は、硬化後の光硬化型接着組成物の接着強度を測定する方法を説明するための斜視図である。まず、図5（A）に示すように、PC20と、表面をプラズマ処理したLCP21とを治具22に載せ、PC20とLCP21との間に、実験例1～28の光硬化型接着組成物23を塗布した。プラズマ処理は、プラズマ処理装置（SAMCO社製、プラズマクリーナー：PC-300）を用いて、処理モード：Reactive Ion Edging、125W×5min×2サイクルの条件で行った。次に、図5（B）に示すように、UV-LED（波長365nm）を用いて、照度800mW/cm²で20秒間、UVを光硬化型接着組成物23に照射し、光硬化型接着組成物23を硬化させて、PC20とLCP21とが光硬化型接着組成物の硬化物24で接続された接続構造体25（図5（C），（D）参照）を得た。図5（C）は、接続構造体25の一例を示す斜視図であり、図5（D）は、接続構造体25の一例を示す側面図で

ある。

[0080] 図5（E）は、接続構造体25における光硬化型接着組成物の硬化物24の接着強度の測定方法を説明するための斜視図である。図5（E）に示すように、接続構造体25のPC20側から、測定装置（日本計測システム社製、荷重試験機：JSV H1000）を用いて、圧縮モードで、 $200\mu\text{m}/\text{sec}$ で接続構造体が外れるまでプッシュしてその際の最大値（ピーク強度）を測定した。5つの試験片（接続構造体25）について測定し、その平均値をPush強度（接着強度）の値とした。結果を表1に示す。Push強度が4.5MPa超であったときを◎と評価し、0.5MPa以上4.5MPa以下であったときを○と評価し、0.5MPa未満であったときを×と評価した。実用上、Push強度が0.5MPa以上であることが好ましく、4.5MPa超であることがより好ましい。

[0081] <HTHH後の接着強度>

図5（C）、（D）に示す接続構造体25を、85℃、相対湿度85%の環境下に72時間投入後に、図5（E）に示すように、接続構造体25のPC20側から、測定装置（日本計測システム社製、荷重試験機：JSV H1000）を用いて、圧縮モードで、 $200\mu\text{m}/\text{sec}$ で接続構造体が外れるまでプッシュしてその際の最大値（ピーク強度）を測定した。5つの試験片（接続構造体25）について測定し、その平均値をPush強度（接着強度）の値とした。結果を表1に示す。HTHH後のPush強度が4.5MPa超であったときを◎と評価し、0.5MPa以上4.5MPa以下であったときを○と評価し、0.5MPa未満であったときを×と評価した。実用上、HTHH後のPush強度が0.5MPa以上であることが好ましく、4.5MPa超であることがより好ましい。

[0082] <硬化性>

図6は、光硬化型接着組成物の硬化性を評価する方法を説明するための斜視図である。図6（A）に示すように、2つのLCP26, 27（ラペロスE525T、ポリプラスチック社製、平板：20mm×50mm×2mm

t) の間のギャップが $50\ \mu\text{m}$ となるように LCP26, 27 を配置し、図 6 (B) に示すように、LCP26, 27 間に、実験例 1 ~ 28 の光硬化型接着組成物 28 を充填した。図 6 (C) に示すように、UV-LED (波長 $365\ \text{nm}$) を用いて、照度 $300\ \text{mW}/\text{cm}^2$ で 3 秒間 UV を、光硬化型接着組成物 28 に対して、光硬化型接着組成物 28 の充填方向 (垂直方向) に照射し、光硬化型接着組成物 28 を硬化させ、2 つの LCP26, 27 間が、光硬化型接着組成物の硬化物 29 で接続された接続構造体 30 を得た。

[0083] 図 6 (D) に示すように、LCP26 の面方向であって UV の照射方向における硬化物 29 の UV の照射方向の硬化部分の長さ L を光学顕微鏡 (キーエンス社製) で測長した。具体的には、硬化物 29 における未硬化部分をウェスや綿棒で拭い、残った硬化部分の長さ L を測定した。結果を表 1 に示す。硬化物 29 の硬化部分の長さが $0.9\ \text{mm}$ 超であったときを◎と評価し、 $0.45\ \text{mm}$ 以上 $0.9\ \text{mm}$ 以下であったときを○と評価し、 $0.45\ \text{mm}$ 未満であったときを×と評価した。実用上、硬化物 29 の硬化部分の長さが $0.45\ \text{mm}$ 以上であることが好ましく、 $0.9\ \text{mm}$ 超であることがより好ましい。

[0084] <遮光性>

図 7 は、硬化後の光硬化型接着組成物の遮光性を評価する方法を説明するための斜視図である。図 7 (A), (B) に示すように、一方のガラス 31 上に、実験例 1 ~ 28 の光硬化型接着組成物 33 を塗布し、塗布した光硬化型接着組成物 33 上に他方のガラス 32 を載せ、スペーサー 34 の厚み ($200\ \mu\text{m}$) まで光硬化型接着組成物 33 をつぶした。図 7 (C) に示すように、UV-LED (波長 $365\ \text{nm}$) を用いて、照度 $1000\ \text{mW}/\text{cm}^2$ で 4 秒間 UV を光硬化型接着組成物 33 に照射し、光硬化型接着組成物 33 を硬化させ、2 枚のガラス 31, 32 が、光硬化型接着組成物の硬化物で 35 接続された接続構造体 36 を得た。得られた接続構造体 36 における硬化物 35 について、波長 $550\ \text{nm}$ における透過率 (初期透過率) を測定した。測定装置は、UH4150 (UV-Vis spectrophotometer、日立ハイテクサイ

エンス社製）を用いた。測定には、積分球を使用した。結果を表 1 に示す。波長 550 nm における硬化物 35 の透過率が 15 % 未満であったときを◎と評価し、透過率が 15 % 以上 25 % 以下であったときを○と評価し、透過率が 25 % 超であったときを×と評価した。実用上、波長 550 nm における硬化物 35 の透過率は、透過率が 25 % 以下であることが好ましく、15 % 未満であることがより好ましい。

[0085] <HTHH後の遮光性>

接続構造体 36 を、85℃、相対湿度 85 % の環境下に 72 時間投入後に、図 7 (C) に示すように、硬化物 35 の厚みが 200 nm のときの波長 550 nm における透過率を測定した。結果を表 1 に示す。初期透過率に対して、HTHH後の波長 550 nm における硬化物 35 の透過率の増加が 5 % 以下であったときを○と評価し、透過率の増加が 5 % を超えたときを×と評価した。実用上、HTHH後の波長 550 nm における硬化物 35 の透過率の増加は、初期透過率に対して 5 % 以下であることが好ましい。

[0086]

- [0087] 実験例 1～28 の結果から、実験例 1, 3, 4, 9～16, 18～23, 25～28 で用いた光硬化型接着組成物は、(a) 光硬化性ラジカル重合成分と、(b) 光ラジカル発生剤と、(c) 光酸発生剤と、(d) ロイコ色素と、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含むことにより、HTHH 後の遮光性が良好であることが分かった。すなわち、これらの実験例で用いた光硬化型接着組成物の硬化物は、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能であることが分かった。
- [0088] また、実験例 1, 3, 4, 9, 10, 11, 13～16, 18～22, 25～28 で用いた光硬化型接着組成物の硬化物は、高温高湿環境下でも遮光性の維持が可能であることに加えて、接着強度と硬化性も良好であることが分かった。なお、実験例 12, 23 のように、光硬化型接着組成物の硬化性が不十分である場合は、必要に応じて、光源となる光照射の波長や強度、(b) 光ラジカル発生剤の配合量などで硬化性を工夫できる。
- [0089] 実験例 1, 3, 4, 9 で用いた光硬化型接着組成物は、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤を所定量以上含むことにより、硬化後の遮光性が良好であることが分かった。一方、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤を含まない光硬化型接着組成物を用いた実験例 2 では、HTHH 後の遮光性が良好ではないことが分かった。また、オニウム塩構造を有しない熱酸発生剤を用いた実験例 5～8 では、HTHH 後の遮光性が良好ではないことが分かった。
- [0090] 実験例 1, 10 の結果から、(a) 光硬化性ラジカル重合成分と、(b) 光ラジカル発生剤と、(c) 光酸発生剤と、(d) ロイコ色素と、(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物は、酸トラップ剤の有無にかかわらず、高温高湿環境下でも硬化後の遮光性の維持が可能であるとともに、硬化後の接着強度と硬化性が良好であることが分かった。
- [0091] 実験例 12～16 の結果から、(a) 光硬化性ラジカル重合成分としてオリゴマーを所定量含む光硬化型接着組成物は、硬化後の接着強度と硬化性がより良好であることが分かった。具体的には、実験例 13～16 の結果から

、（a）光硬化性ラジカル重合成分としてオリゴマーを9～54質量%含む光硬化型接着組成物は、硬化性が良好であることが分かった。また、実験例14、15の結果から、（a）光硬化性ラジカル重合成分としてオリゴマーを35～45質量%含む光硬化型接着組成物は、硬化後の接着強度と硬化性がともにより良好であることが分かった。

[0092] 実験例17～19の結果から、（c）光酸発生剤を所定量以上含む光硬化型接着組成物の硬化物は、HTHH後の遮光性が良好であることに加えて、HTHH前の遮光性も良好であることが分かった。一方、実験例17の結果から、（c）光酸発生剤を含まない光硬化型接着組成物の硬化物は、HTHH前の遮光性が良好ではないことが分かった。

[0093] 実験例20～23の結果から、波長365nmの吸収が相対的に小さい（c）光酸発生剤を含む光硬化型接着組成物は、硬化性がより良好であることが分かった。

[0094] 実験例24～26の結果から、（d）ロイコ色素を所定量以上含む光硬化型接着組成物の硬化物は、遮光性がより良好であることが分かった。具体的には、遮光性の観点では、（d）ロイコ色素を0.2質量%以上含む光硬化型接着組成物が好ましく、（d）ロイコ色素を0.9質量%以上含む光硬化型接着組成物がより好ましいことが分かった。一方、実験例24の結果から、（d）ロイコ色素を含まない光硬化型接着組成物の硬化物は、HTHH前の遮光性とHTHH後の遮光性がともに良好でないことが分かった。

[0095] 実験例1、27の結果から、（a）光硬化性ラジカル重合成分と、（b）光ラジカル発生剤と、（c）光酸発生剤と、（d）ロイコ色素と、（e）オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物は、増感剤を含まない方が、硬化性及び硬化後の接着強度がより良好であることが分かった。

[0096] 実験例1、28の結果から、（a）光硬化性ラジカル重合成分と、（b）光ラジカル発生剤と、（c）光酸発生剤と、（d）ロイコ色素と、（e）オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物は、波長36

5 nmの単一波長の光と、水銀－キセノンランプから照射される光とを比較した場合、波長365 nmの単一波長の光を照射した方が、水銀－キセノンランプからの光を照射した場合よりも、硬化性及び硬化後の接着強度がより良好であることが分かった。これは、水銀－キセノンランプから照射される光は、様々な波長の光を含むため、波長365 nmの単一波長の光に比べて、光硬化型接着組成物の内部まで硬化させにくかったためと考えられる。

符号の説明

- [0097] 1 レンズモジュール、
2 フレキシブル基板、
3 回路基板、
4 イメージセンサ、
5 レンズ、
6 レンズバレル、
7 ハウジング、
8 センサフレーム、
9 I Rカットフィルタ、
10 a～10 e 光硬化型接着組成物、
11 光学ユニット、
12 センサユニット、
13 レンズ筐体、
14 a～14 e 光硬化型接着組成物の硬化物、
15 接統構造体、
20 PC、
21 LCP、
22 治具、
23 光硬化型接着組成物、
24 光硬化型接着組成物の硬化物、
25 接統構造体、

- 2 6 L C P、
- 2 7 L C P、
- 2 8 光硬化型接着組成物、
- 2 9 光硬化型接着組成物の硬化物、
- 3 0 接統構造体、
- 3 1 ガラス、
- 3 2 ガラス、
- 3 3 光硬化型接着組成物、
- 3 4 スペーサー、
- 3 5 光硬化型接着組成物の硬化物、
- 3 6 接統構造体

請求の範囲

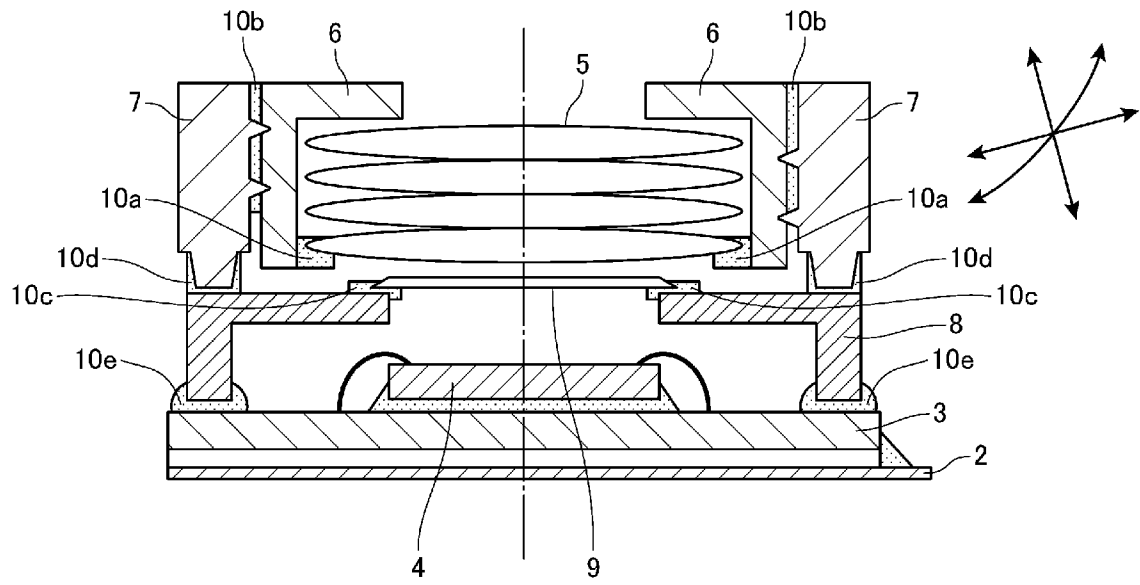
- [請求項1] (a) 光硬化性ラジカル重合成分と、
(b) 光ラジカル発生剤と、
(c) 光酸発生剤と、
(d) ロイコ色素と、
(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む、光硬化型接着組成物。
- [請求項2] (e) 熱酸発生剤の含有量が、(d) ロイコ色素の総量に対して0.1質量%以上である、請求項1に記載の光硬化型接着組成物。
- [請求項3] (d) ロイコ色素の含有量が、0.2質量%以上である、請求項1または2に記載の光硬化型接着組成物。
- [請求項4] (a) 光硬化性ラジカル重合成分の総含有量が、90質量%以上である、請求項1または2に記載の光硬化型接着組成物。
- [請求項5] 厚み200 μ mのときの、硬化後の波長550nmにおける透過率が25%以下である、請求項1または2に記載の光硬化型接着組成物。
- [請求項6] 光照射により硬化反応と遮光反応を奏する、請求項1または2に記載の光硬化型接着組成物。
- [請求項7] (a) 光硬化性ラジカル重合成分と、
(b) 光ラジカル発生剤と、
(c) 光酸発生剤と、
(d) ロイコ色素と、
(e) オニウム塩構造を有する熱酸発生剤とを含む光硬化型接着組成物が硬化した、硬化物。
- [請求項8] 厚み200 μ mのときの、波長550nmにおける透過率が25%以下である、請求項7に記載の硬化物。
- [請求項9] 厚み200 μ mのときの、85℃、相対湿度85%の環境下に72時間投入後の波長550nmにおける透過率の増加が初期透過率に対

して 5 %以下である、請求項 7 または 8 に記載の硬化物。

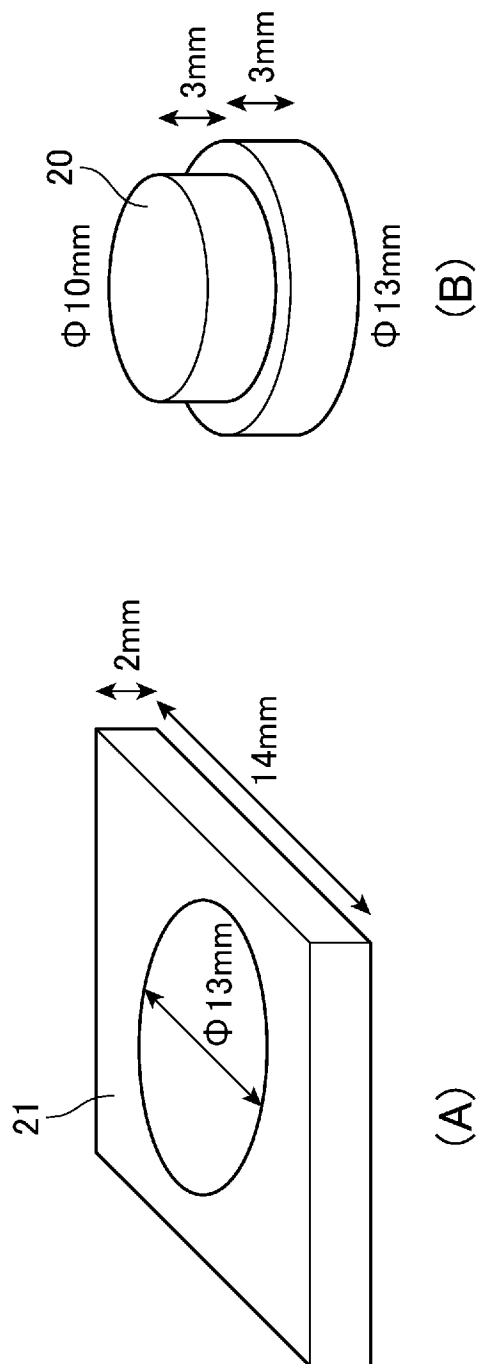
[請求項10] 第 1 の部材と第 2 の部材とが、請求項 1 または 2 に記載の光硬化型
接着組成物の硬化物を介して接続された接続構造体。

[請求項11] 第 1 の部材と第 2 の部材との間に配置された請求項 1 または 2 に記
載の光硬化型接着組成物に光照射を行い、上記光硬化型接着組成物を
硬化させる工程を含む、接続構造体の製造方法。

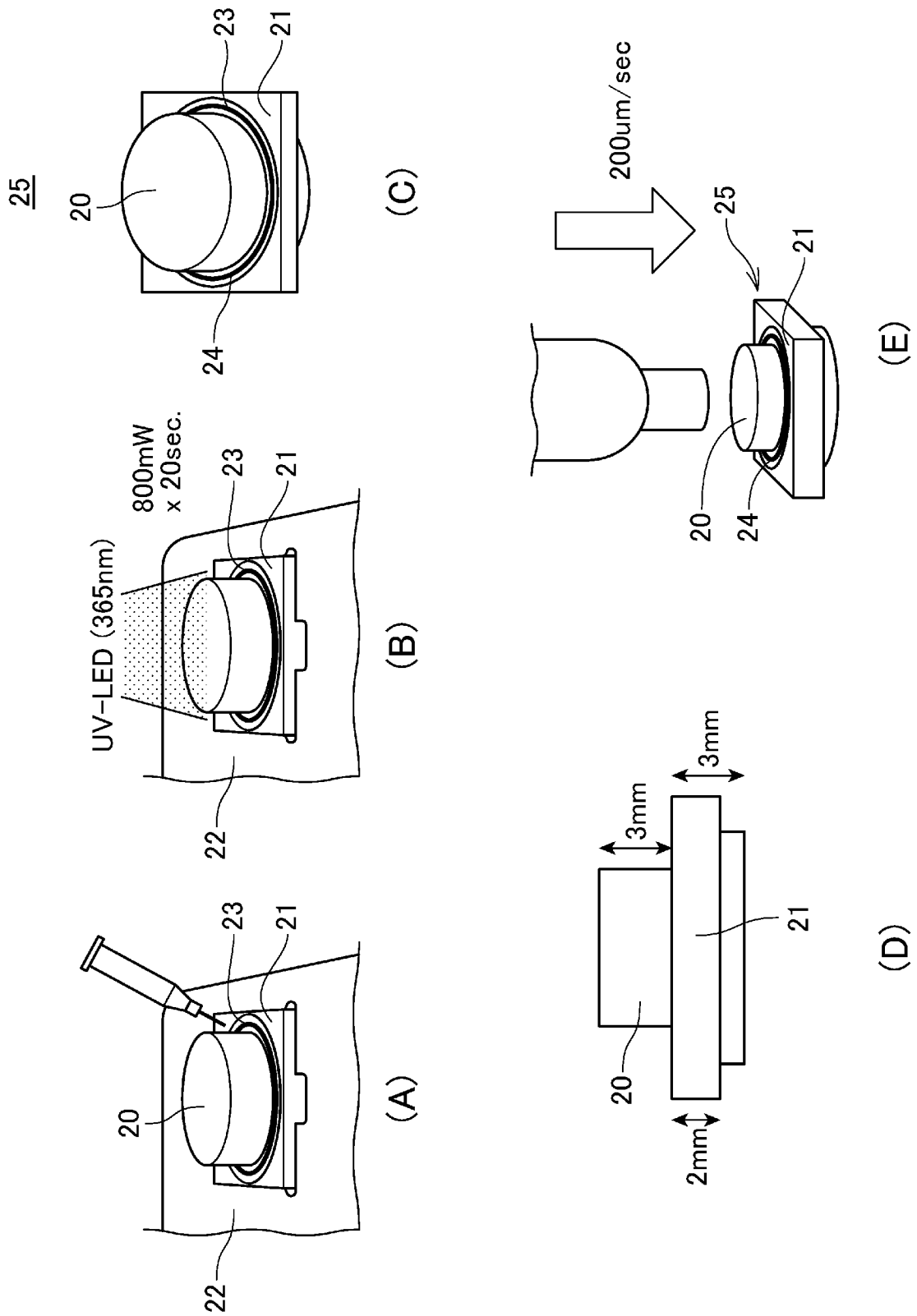
[図3]

15

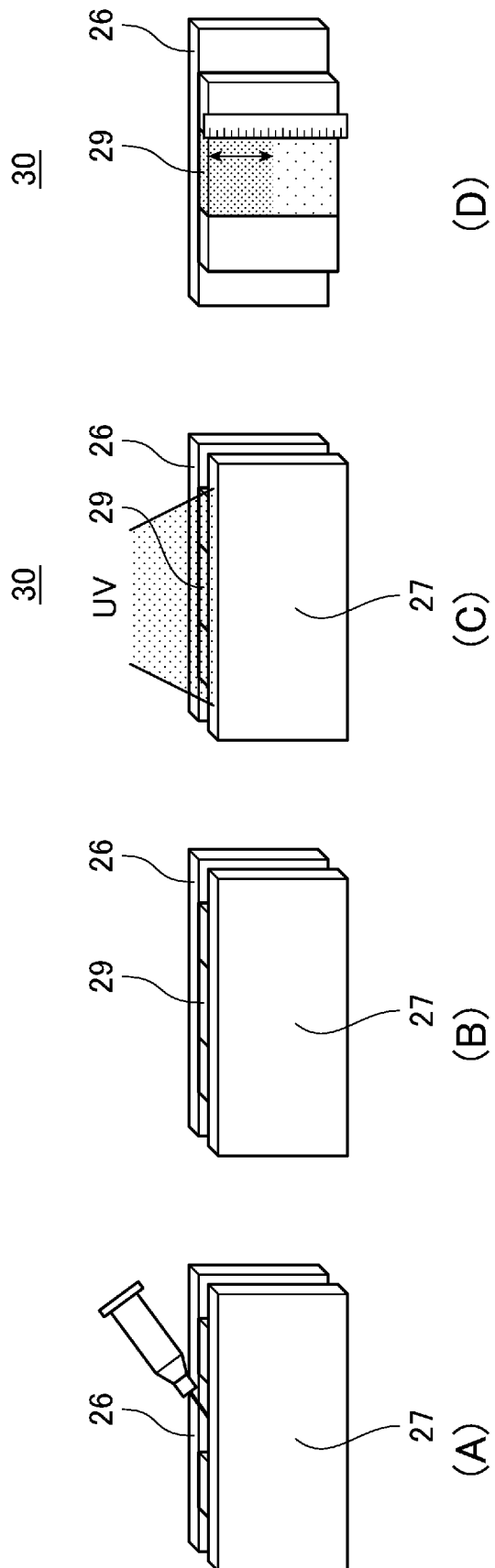
[図4]



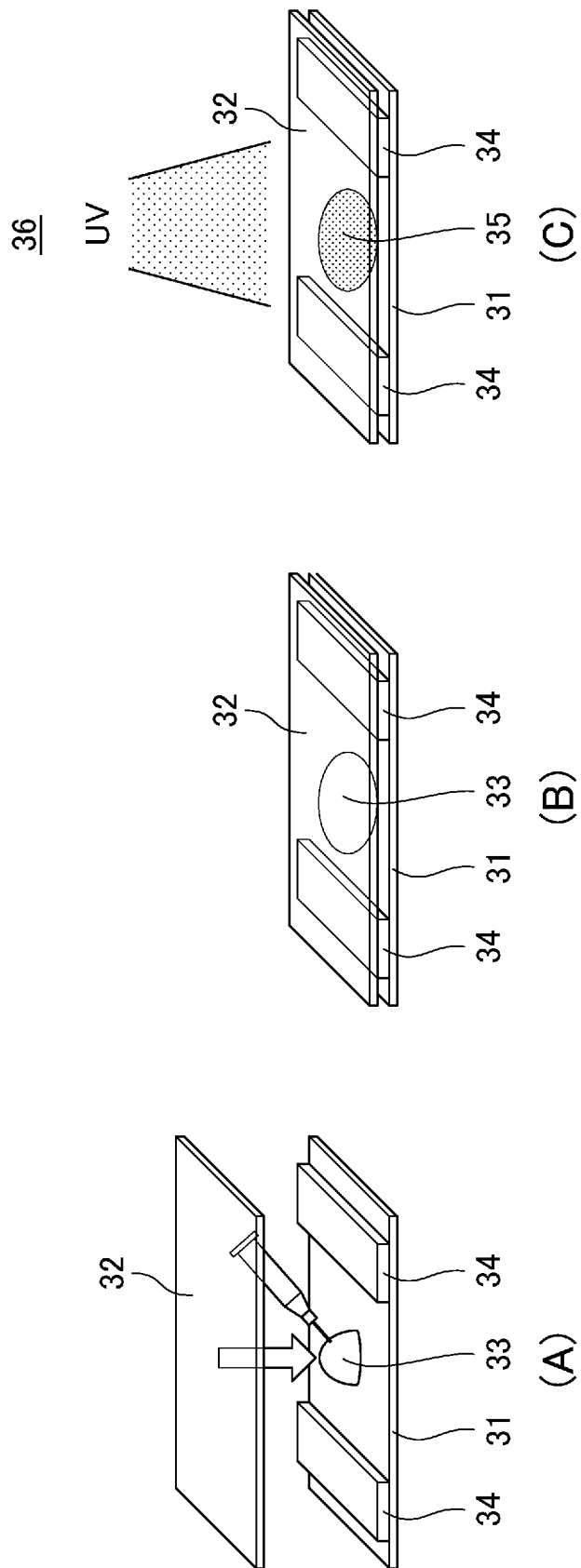
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C09J 201/00*(2006.01)i; *C08F 2/50*(2006.01)i; *C09J 11/06*(2006.01)i

FI: C09J201/00; C08F2/50; C09J11/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J201/00; C08F2/50; C09J11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2023/042676 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 23 March 2023 (2023-03-23) entire text	1-11
A	WO 2016/129568 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 18 August 2016 (2016-08-18) entire text	1-11
A	WO 2022/054637 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-11
A	WO 2022/054636 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 17 March 2022 (2022-03-17) entire text	1-11
A	JP 2019-196493 A (YAMAMOTO CHEMICALS INC.) 14 November 2019 (2019-11-14) entire text	1-11
A	WO 2016/051914 A1 (THREE BOND CO., LTD.) 07 April 2016 (2016-04-07) entire text	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August 2024

Date of mailing of the international search report

13 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-147990 A (THREE BOND CO., LTD.) 18 August 2016 (2016-08-18) entire text	1-11
A	WO 2020/188984 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 24 September 2020 (2020-09-24) entire text	1-11
T	JP 7343728 B1 (DEXERIALS CORP.) 12 September 2023 (2023-09-12) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020346

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023/042676	A1	23 March 2023	TW	202328381	A	
				JP	2023-43680	A	
WO	2016/129568	A1	18 August 2016	(Family: none)			
WO	2022/054637	A1	17 March 2022	CN	116075567	A	
				KR	10-2023-0062826	A	
				TW	202223019	A	
				JP	2022-46283	A	
WO	2022/054636	A1	17 March 2022	WO	2022/054635	A1	
				CN	116075565	A	
				KR	10-2023-0062825	A	
				TW	202223036	A	
				TW	202223035	A	
				CN	116057144	A	
				KR	10-2023-0064611	A	
				JP	2022-46422	A	
				JP	2022-46421	A	
JP	2019-196493	A	14 November 2019	JP	2016-196541	A	
WO	2016/051914	A1	07 April 2016	US	2017/0283584	A1	
				whole document			
				EP	3202794	A1	
				CN	106715477	A	
				KR	10-2017-0065507	A	
				TW	201612221	A	
JP	2016-147990	A	18 August 2016	(Family: none)			
WO	2020/188984	A1	24 September 2020	WO	2020/188985	A1	
				WO	2020/188986	A1	
				WO	2020/189390	A1	
				KR	10-2021-0120108	A	
				CN	113573894	A	
				KR	10-2021-0118466	A	
				KR	10-2021-0119538	A	
				CN	113573893	A	
				CN	113613894	A	
				KR	10-2021-0141938	A	
				CN	113646167	A	
				TW	202039748	A	
				TW	202045652	A	
				TW	202045673	A	
				TW	202043412	A	
				SG	11202110096Q	A	
				JP	2020-152888	A	
				JP	2020-152905	A	
				JP	2022-159480	A	
				JP	2020-152889	A	
				JP	2020-152887	A	
JP	7343728	B1	12 September 2023	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C09J 201/00(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i
FI: C09J201/00; C08F2/50; C09J11/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C09J201/00; C08F2/50; C09J11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2023/042676 A1（日東電工株式会社）23.03.2023（2023 - 03 - 23） 全文	1-11
A	WO 2016/129568 A1（株式会社スリーボンド）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 全文	1-11
A	WO 2022/054637 A1（日東電工株式会社）17.03.2022（2022 - 03 - 17） 全文	1-11
A	WO 2022/054636 A1（日東電工株式会社）17.03.2022（2022 - 03 - 17） 全文	1-11
A	JP 2019-196493 A（山本化成株式会社）14.11.2019（2019 - 11 - 14） 全文	1-11
A	WO 2016/051914 A1（株式会社スリーボンド）07.04.2016（2016 - 04 - 07） 全文	1-11
A	JP 2016-147990 A（株式会社スリーボンド）18.08.2016（2016 - 08 - 18） 全文	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05.08.2024

国際調査報告の発送日
13.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
清水 晋治 4F 3535
電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/188984 A1 (日東電工株式会社) 24.09.2020 (2020 - 09 - 24) 全文	1-11
T	JP 7343728 B1 (デクセリアルズ株式会社) 12.09.2023 (2023 - 09 - 12) 全文	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/020346

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2023/042676	A1	23.03.2023	TW	202328381	A	
				JP	2023-43680	A	
WO	2016/129568	A1	18.08.2016	(ファミリーなし)			
WO	2022/054637	A1	17.03.2022	CN	116075567	A	
				KR	10-2023-0062826	A	
				TW	202223019	A	
				JP	2022-46283	A	
WO	2022/054636	A1	17.03.2022	WO	2022/054635	A1	
				CN	116075565	A	
				KR	10-2023-0062825	A	
				TW	202223036	A	
				TW	202223035	A	
				CN	116057144	A	
				KR	10-2023-0064611	A	
				JP	2022-46422	A	
				JP	2022-46421	A	
JP	2019-196493	A	14.11.2019	JP	2016-196541	A	
WO	2016/051914	A1	07.04.2016	US	2017/0283584	A1	
				whole document			
				EP	3202794	A1	
				CN	106715477	A	
				KR	10-2017-0065507	A	
				TW	201612221	A	
JP	2016-147990	A	18.08.2016	(ファミリーなし)			
WO	2020/188984	A1	24.09.2020	WO	2020/188985	A1	
				WO	2020/188986	A1	
				WO	2020/189390	A1	
				KR	10-2021-0120108	A	
				CN	113573894	A	
				KR	10-2021-0118466	A	
				KR	10-2021-0119538	A	
				CN	113573893	A	
				CN	113613894	A	
				KR	10-2021-0141938	A	
				CN	113646167	A	
				TW	202039748	A	
				TW	202045652	A	
				TW	202045673	A	
				TW	202043412	A	
				SG	11202110096Q	A	
				JP	2020-152888	A	
				JP	2020-152905	A	
				JP	2022-159480	A	
				JP	2020-152889	A	
				JP	2020-152887	A	
JP	7343728	B1	12.09.2023	(ファミリーなし)			