



(21)申請案號：112105852

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 17 日

(51)Int. Cl.：

*C08G75/045 (2016.01)**C08L81/02 (2006.01)**C08K5/07 (2006.01)**C08K5/3435 (2006.01)**C08K5/3462 (2006.01)**C08K5/5397 (2006.01)**C09K3/10 (2006.01)**H01L27/146 (2006.01)**H04N5/225 (2006.01)*

(30)優先權：2022/03/01

日本

2022-030685

(71)申請人：日商納美仕有限公司 (日本) NAMICS CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：大坪広大 OTSUBO, KODAI (JP)；鈴木文也 SUZUKI, FUMIYA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種樹脂組成物及接著劑，其提供在 UV 硬化接續熱硬化後，未反應成分之殘留受到抑制的硬化物。

本發明提供一種樹脂組成物，係包含：

(A)(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)多官能硫醇化合物、

(C)光自由基聚合起始劑、及

(D)熱硬化促進劑，係包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物。

An object of the present invention is to provide a resin composition and an adhesive that provide a cured product in which the residual of unreacted components is suppressed after UV curing following thermal curing.

The present invention provides a resin composition comprising:

(A) a (meth) acrylate compound,

(B) a polyfunctional thiol compound,

(C) a photoradical polymerization initiator, and

(D) a thermosetting accelerator containing an azabicyclo ring compound having a bridgehead nitrogen.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALING MATERIAL, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

【中文】

本發明之課題在於提供一種樹脂組成物及接著劑，其提供在 UV 硬化接續熱硬化後，未反應成分之殘留受到抑制的硬化物。

本發明提供一種樹脂組成物，係包含：

(A)(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)多官能硫醇化合物、

(C)光自由基聚合起始劑、及

(D)熱硬化促進劑，係包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物。

【英文】

An object of the present invention is to provide a resin composition and an adhesive that provide a cured product in which the residual of unreacted components is suppressed after UV curing following thermal curing.

The present invention provides a resin composition comprising:

(A) a (meth) acrylate compound,

- (B) a polyfunctional thiol compound,
- (C) a photoradical polymerization initiator, and
- (D) a thermosetting accelerator containing an azabicyclo ring compound having a bridgehead nitrogen.

【指定代表圖】 本案無圖式

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂組成物、接著劑、密封材、硬化物、半導體裝置及電子零件

【英文發明名稱】 RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALING MATERIAL, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於樹脂性組成物、包含該樹脂性組成物的接著劑或密封材、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置及電子零件。

【先前技術】

【0002】 已知光及熱硬化性樹脂組成物能夠藉由光照射暫時固定，且進一步可藉由加熱使其完全硬化。更具體而言，藉由紫外線(UV)照射暫時固定後，藉由熱使其完全硬化之類型的接著劑，於許多領域中使用(例如，專利文獻 1 及 2)。此類型的接著劑特別常被利用於影像感應器模組用途中。

【0003】 專利文獻 3 中，揭示一種樹脂組成物，係作為光及熱硬化性的樹脂組成物，並含有(A)丙烯酸樹脂、(B)硫醇化合物、(C)潛伏性硬化促進劑，其在硬化後具有高接著強度(特別係高剝離強度)，且硬化後可抑制耐濕試驗後之接著強度(特別係剝離強度)的下降。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] 日本特開 2009-51954 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2005/052021 號

[專利文獻 3] 國際公開第 2018/047849 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 發現在 UV 照射硬化(第 1 階段硬化)後在熱硬化(第 2 階段硬化)之第 2 階段硬化製程中硬化的光及熱硬化性樹脂組成物或接著劑，即使在第 2 階段之熱硬化後，亦有不少未反應低分子成分殘留在硬化物中。認為此乃因為通常大部分分子被固定化在第 1 階段之 UV 照射硬化中硬化的區域，在第 2 階段之熱硬化中分子運動受到抑制，與僅進行熱硬化之情況相比，為了使熱硬化性成分反應而需要更多的熱能。殘留在此硬化區域的未反應成分(以下稱為「殘留成分」)會經時引起滲出及脫氣的問題。此外，依據情況，在組裝模組全體之際，硬化性樹脂組成物或接著劑在第 3 階段之後需要追加加熱，惟追加加熱時之殘留成分硬化、硬化物收縮，可能會產生錯位及光軸錯位的問題。

【0006】 於此，本發明之目的在於提供一種樹脂組成物及接著劑，其係提供在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後難以殘留未反應成分的硬化物。

[用於解決課題之手段]

【0007】 用於解決前述課題之具體手段係如下所述。

本發明之第一實施型態為以下的樹脂組成物。

(1)一種樹脂組成物，係包含：

(A)(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)多官能硫醇化合物、

(C)光自由基聚合起始劑、及

(D)熱硬化促進劑，係包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物。

(2)如上述(1)所述之樹脂組成物，其中，成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數與成分(B)之硫醇基當量數之比($[\text{成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數}]/[\text{成分(B)之硫醇基當量數}]$)為 0.25 至 3.0。

(3)如上述(1)或(2)所述之樹脂組成物，其中，前述(B)多官能硫醇化合物包含 3 官能以上之硫醇化合物。

(4)如上述(1)至(3)中任一者所述之樹脂組成物，其更包含(E)環氧化合物。

【0008】本發明之第二實施型態為以下的接著劑或密封材。

(5)一種接著劑或密封材，係包含上述(1)至(4)中任一者所述之樹脂組成物。

(6)如上述(5)所述之接著劑或密封材，其係用於固定、接著或保護構成影像感應器或相機模組的零件。

【0009】本發明之第三實施型態為以下的硬化物。

(7)一種硬化物，係使上述(1)至(4)中任一者所述之樹脂組成物、或者上述(5)或(6)所述之接著劑或密封材硬化而成者。

本發明之第四實施型態為以下的半導體裝置或電子零件。

(8)一種半導體裝置或電子零件，其包含上述(7)所述之硬化物。

(9)如上述(8)所述之半導體裝置或電子零件，其係影像感應器或相機模組。

[發明效果]

【0010】依據本發明之第一實施型態，可獲得一種樹脂組成物，其係提供抑制在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的未反應成分之殘留，抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。此外，依據本發明之第二實施型態，可獲得接著劑或密封材，其係提供抑制在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的未反應成分之殘留，抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。更且，依據本發明之第三實施型態，可獲得抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。依據本發明之第四實施型態，可獲得半導體裝置或電子零件，其係包含抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。

【實施方式】

【0011】[樹脂組成物]

屬於本發明之第一實施型態的樹脂組成物，係包含：

- (A)(甲基)丙烯酸酯化合物、
- (B)多官能硫醇化合物、及
- (C)光自由基聚合起始劑、及
- (D)熱硬化促進劑，係包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物。

依據本實施型態，可獲得樹脂組成物，其係提供抑制在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的未反應成分之殘留，抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。

【0012】(A)(甲基)丙烯酸酯化合物

本實施型態之樹脂組成物包含(A)(甲基)丙烯酸酯化合物(以下亦稱為「成分(A)」)。(A)(甲基)丙烯酸酯化合物可在硬化後之樹脂組成物賦予透明性及適當的硬度。屬於成分(A)之(甲基)丙烯酸酯化合物，只要具有 1 以上之(甲基)丙烯醯基，則無特別限定。就考慮確保耐熱性之點而言，較佳為具有 2 個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物，更佳為具有 2 至 6 個之(甲基)丙烯醯基的化合物，又更佳為具有 2 個(甲基)丙烯醯基的化合物。此外，為了調整黏度及硬化物物性(接著強度及柔軟性等)，除了具有 2 個(甲基)丙烯醯基的化合物以外，亦可使用具有 1 個(甲基)丙烯醯基的化合物。

【0013】 作為(A)(甲基)丙烯酸酯化合物之例，係可列舉：參(2-羥基乙基)異氰脲酸酯之二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；參(2-羥基乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯、或其寡聚物；新戊四醇三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯、或其寡聚物；二新戊四醇之聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；參(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯；己內酯改質參(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯；己內酯改質參(甲基丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯；烷基改質二新戊四醇之聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；己內酯改質二新戊四醇之聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯及/或乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯；丙烯酸二氫環戊二乙酯及/或甲基丙烯酸二氫環戊二乙酯，以及聚酯丙烯酸酯及/或聚酯甲基丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷之聚(甲基)丙烯酸酯、1 分子中具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基的聚胺甲酸乙酯、1 分子中具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基的聚酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸異苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸-4-三

級丁基環己酯、環氧樹脂半丙烯酸酯等，但不限於此等。就反應性之觀點而言，成分(A)較佳為實質上不含甲基丙烯酸酯化合物的丙烯酸酯化合物。

(A)(甲基)丙烯酸酯化合物係可使用上述(甲基)丙烯酸酯化合物中之任 1 種、或併用 2 種以上。

【0014】就樹脂組成物之調製及可分配性之觀點而言，成分(A)較佳為具有 0.01 至 100Pa·s 的黏度。又，本說明書中，黏度係指因應黏度區域使用適當的黏度計在 25°C 之測定溫度所測定的值。

【0015】作為成分(A)之市售品，係可列舉例如：Daicel-Allnex 股份有限公司製聚酯丙烯酸酯(商品名稱：EBECRYL810)、Daicel-Allnex 股份有限公司製二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(商品名稱：EBECRYL140)、東亞合成股份有限公司製聚酯丙烯酸酯(商品名稱：M7100)、共榮社化學股份有限公司製二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯(商品名稱：輕質丙烯酸酯 DCP-A)、日本化藥公司製新戊二醇改質三羥甲基丙烷二丙烯酸酯(商品名稱：KAYARAD R-604)等，但不限於此等。作為(A)成分，可使用任 1 種、或併用 2 種以上。

【0016】就樹脂組成物之接著強度的觀點而言，相對於樹脂組成物之總質量，成分(A)之含量較佳為 10 至 70 質量%、更佳為 20 至 60 質量%。

【0017】(B)多官能硫醇化合物

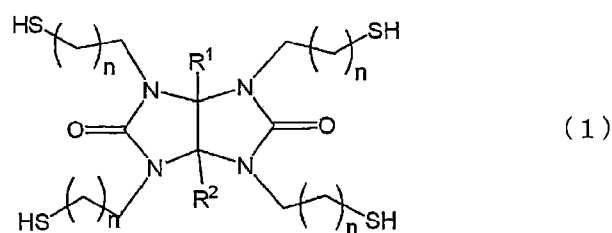
本實施型態之樹脂組成物包含(B)多官能硫醇化合物(以下亦稱為「成分(B)」)。(B)多官能硫醇化合物係對樹脂組成物賦予高的光硬化性。成分(B)只要係 2 官能以上，亦即具有 2 個以上之硫醇基，則無特別限定。(B)成分較佳為包含 3 官能以上之硫醇化合物，更佳為包含 3 官能及/或 4 官能之硫醇化合物。又，3 官能及 4 官能之硫醇化合物係指分別具有 3 個及 4 個硫醇基的硫醇化合物。

【0018】 作為多官能硫醇化合物，係可列舉例如：新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)、二新戊四醇六(3-巰基丙酸酯)、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)、參-[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-異氰脲酸酯、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮、三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)、及三羥甲基乙烷參(3-巰基丁酸酯)等，但不限於此等。

【0019】 作為上述成分(B)之市售品，係可列舉：三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：TMMP)、參-[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-異氰脲酸酯(SC 有機化學股份有限公司製：TEMPIC)、新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：PEMP)、四甘醇雙(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：EGMP-4)、二新戊四醇六(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：DPMP)、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(昭和電工股份有限公司製：KARENZ MT(註冊商標)PE1)、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H, 3H, 5H)-三酮(昭和電工股份有限公司製：KARENZ MT(註冊商標)NR1)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)(昭和電工股份有限公司製：KARENZ MT(註冊商標)TPMB)等，但不限於此等。

【0020】 此外，作為(B)多官能硫醇化合物，可列舉以下通式(1)所示之乙炔脲化合物。

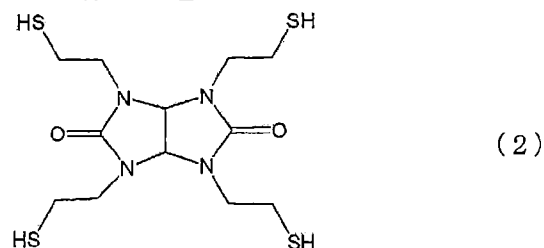
【0021】



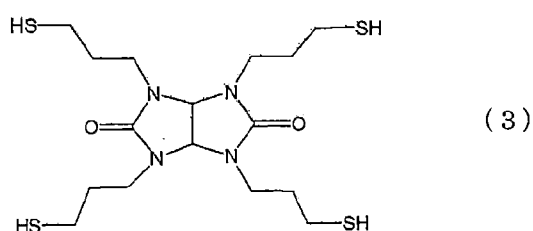
【0022】 通式(1)中， R^1 、及 R^2 各別獨立地為氫或碳數 1 至 10 之烷基、或苯基。 n 為 0 至 10 之整數。

【0023】 此外，成分(B)可為以下化學式(2)或化學式(3)所示的化合物。

【0024】



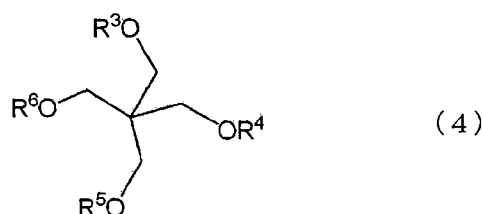
【0025】



【0026】 化學式(2)或化學式(3)所示的化合物較佳係作為成分(B)的化合物。

【0027】 更且，作為(B)多官能硫醇化合物，可列舉通式(4)所示之多官能硫醇化合物。

【0028】



【0029】 通式(4)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各別獨立地為氫或 $C_nH_{2n}SH$ (n 為 2 至 6)。更且， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 之至少 1 者為 $C_nH_{2n}SH$ (n 為 2 至 6)。就硬化性之觀點而言，通式(4)所示之成分(B)之多官能硫醇化合物的 n 較佳為 2 至 4。此外，

就硬化物物性與硬化速度之平衡的觀點而言，此多官能硫醇化合物更佳係 n 為 3 的巰基丙基。通式(4)所示之成分(B)由於其本身具有充分柔軟的骨架，因此在希望降低硬化物之彈性模數時有效。藉由添加通式(4)所示之成分(B)，可控制硬化物之彈性模數，從而可提高硬化後之接著強度(特別係剝離強度)。

【0030】 作為上述成分(B)之市售品，係可列舉：四國化成工業製硫醇乙炔脲衍生物(商品名稱：TS-G(相當於化學式(2)、硫醇基當量：100g/eq)、商品名稱：C3 TS-G(相當於化學式(3)、硫醇基當量：114g/eq))、及 SC 有機化學製硫醇化合物(商品名稱：PEPT(相當於通式(4)、硫醇基當量：124g/eq))，但不限於此等。

【0031】 作為上述成分(B)之其他例，可列舉：1,3,4,6-肆(巰基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a-甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基乙炔脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基乙炔脲、新戊四醇四丙烷硫醇、1,2,3-參(巰基甲硫基)丙烷、1,2,3-參(2-巰基乙硫基)丙烷、1,2,3-參(3-巰基丙硫基)丙烷、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫辛烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫十一烷、4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫十一烷、肆(巰基甲硫基甲基)甲烷、肆(2-巰基乙硫基甲基)甲烷、肆(3-巰基丙硫基甲基)甲烷、1,1,3,3-肆(巰基甲硫基)丙烷、1,1,2,2-肆(巰基甲硫基)乙烷、1,1,5,5-肆(巰基甲硫基)-3-硫戊烷、1,1,6,6-肆(巰基甲硫基)-3,4-二硫己烷、2,2-雙(巰基甲硫基)乙烷硫醇、3-巰基甲硫基-1,7-二巰基-2,6-二硫庚烷、3,6-雙(巰基甲硫基)-1,9-二巰基-2,5,8-三硫壬烷、3-巰基甲硫基-1,6-二巰基-2,5-二

硫己烷、1,1,9,9-肆(巯基甲硫基)-5-(3,3-雙(巯基甲硫基)-1-硫丙基)3,7-二硫壬烷、
 參(2,2-雙(巯基甲硫基)乙基)甲烷、參(4,4-雙(巯基甲硫基)-2-硫丁基)甲烷、肆(2,2-
 雙(巯基甲硫基)乙基)甲烷、肆(4,4-雙(巯基甲硫基)-2-硫丁基)甲烷、3,5,9,11-肆(巯
 基甲硫基)-1,13-二巯基-2,6,8,12-四硫十三烷、3,5,9,11,15,17-六(巯基甲硫基)-1,19-
 二巯基-2,6,8,12,14,18-六硫十九烷、9-(2,2-雙(巯基甲硫基)乙基)-3,5,13,15-肆(巯基
 甲硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫十七烷、3,4,8,9-肆(巯基甲硫基)-1,11-二
 巯基-2,5,7,10-四硫十一烷、3,4,8,9,13,14-六(巯基甲硫基)-1,16-二巯基-2,5,7,10,12,
 15-六硫十六烷、8-[雙(巯基甲硫基)甲基]-3,4,12,13-肆(巯基甲硫基)-1,15-二巯基-
 2,5,7,9,11,14-六硫十五烷、4,6-雙[3,5-雙(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫庚基硫基]-
 1,3-二硫環己烷、4-[3,5-雙(巯基甲硫基)-7-巯基-2,6-二硫庚基硫基]-6-巯基甲硫基
 -1,3-二硫環己烷、1,1-雙[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二硫環己基硫基]-1,3-雙(巯基甲硫
 基)丙烷、1-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二硫環己基硫基]-3-[2,2-雙(巯基甲硫基)乙基]-
 7,9-雙(巯基甲硫基)-2,4,6,10-四硫十一烷、3-[2-(1,3-二硫環丁基)]甲基-7,9-雙(巯
 基甲硫基)-1,11-二巯基-2,4,6,10-四硫十一烷、9-[2-(1,3-二硫環丁基)]甲基-3,5,13,
 15-肆(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,6,8,10,12,16-六硫十七烷、3-[2-(1,3-二硫環丁
 基)]甲基-7,9,13,15-肆(巯基甲硫基)-1,17-二巯基-2,4,6,10,12,16-六硫十七烷、4,6-
 雙[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二硫環己基硫基]-6-[4-(6-巯基甲硫基)-1,3-二硫環己基
 硫基]-1,3-二硫環己烷、4-[3,4,8,9-肆(巯基甲硫基)-11-巯基-2,5,7,10-四硫十一基]-
 5-巯基甲硫基-1,3-二硫環戊烷、4,5-雙[3,4-雙(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫己基
 硫基]-1,3-二硫環戊烷、4-[3,4-雙(巯基甲硫基)-6-巯基-2,5-二硫己基硫基]-5-巯基
 甲硫基-1,3-二硫環戊烷、4-[3-雙(巯基甲硫基)甲基-5,6-雙(巯基甲硫基)-8-巯基-
 2,4,7-三硫辛基]-5-巯基甲硫基-1,3-二硫環戊烷、2- { 雙[3,4-雙(巯基甲硫基)-6-巯

基-2,5-二硫己基硫基]甲基}-1,3 二硫環丁烷、2-[3,4-雙(巰基甲硫基)-6-巰基-2,5-二硫己基硫基]巰基甲硫基甲基-1,3 二硫環丁烷、2-[3,4,8,9-肆(巰基甲硫基)-11-巰基-2,5,7,10-四硫十一基硫基]巰基甲硫基甲基-1,3 二硫環丁烷、2-[3-雙(巰基甲硫基)甲基-5,6-雙(巰基甲硫基)-8-巰基-2,4,7-三硫辛基]巰基甲硫基甲基-1,3 二硫環丁烷、4- { 1-[2-(1,3-二硫環丁基)]-3-巰基-2-硫丙硫基 } -5-[1,2-雙(巰基甲硫基)-4-巰基-3-硫丁基硫基]-1,3-二硫環戊烷等，但不限於此等。

【0032】 作為成分(B)，可使用任一種、或併用 2 種以上。

【0033】 本說明書中，硫醇基當量及(甲基)丙烯醯基當量等官能基當量表示每個官能基之化合物的分子量，硫醇基當量數及(甲基)丙烯醯基當量數等官能基當量數表示每化合物質量(饋入量)之官能基的個數(當量數)。

【0034】 樹脂組成物中，成分(A)之(甲基)丙烯醯基當量數與成分(B)之硫醇基當量數之比($[\text{成分(A)之(甲基)丙烯醯基當量數}]/[\text{成分(B)硫醇基當量數}]$)較佳為 0.25 至 3.0、更佳為 0.4 至 2.0、又更佳為 0.5 至 1.5。成分(B)之硫醇基當量理論上係成分(B)之分子量除以 1 分子中之硫醇基數後所得的數。實際的硫醇基當量可藉由例如電位差測定求出硫醇基價而確定。此方法廣為人知，例如揭示於日本特開 2012-153794 號之段落 0079。成分(B)之硫醇基當量數係成分(B)每質量(饋入量)之硫醇基的個數(當量數)，且係(B)多官能硫醇化合物之質量(g)除以該硫醇化合物之硫醇基當量後所得的商(在包含複數個硫醇化合物之情況下，對於各硫醇化合物係如此之商的合計)。(A)(甲基)丙烯酸酯化合物之(甲基)丙烯醯基當量理論上等於(甲基)丙烯酸酯化合物之分子量除以 1 分子中之丙烯醯基(或者甲基丙烯醯基)數後所得的數。實際的(甲基)丙烯醯基當量可藉由例如 NMR 測定。成分(A)之(甲基)丙烯醯基當量數係成分(A)每質量(饋入量)之(甲基)丙烯醯基的個

數(當量數)，且係(A)(甲基)丙烯酸酯化合物之質量(g)除以該(甲基)丙烯酸酯化合物之(甲基)丙烯醯基當量後所得的商(在包含複數個(甲基)丙烯酸酯化合物之情況下，對於各(甲基)丙烯酸酯化合物係如此之商的合計)。將[成分(A)之(甲基)丙烯醯基當量數]/[成分(B)硫醇基當量數]設於 0.25 至 3.0 之範圍，藉此以一定量以上的(甲基)丙烯醯基與硫醇基反應，從而能夠形成充分的分子交聯，並易於顯現高的接著強度。

【0035】 (C)光自由基聚合起始劑

本實施型態之樹脂組成物包含(C)光自由基聚合起始劑(以下亦稱為「成分(C)」)。藉由包含(C)光自由基聚合起始劑以促進 UV 硬化。

作為(C)光自由基聚合起始劑，係可列舉例如：烷基苯酮系化合物、醯基磷氧化物系化合物等，但不限於此等。

【0036】 作為烷基苯酮系化合物之例，係可列舉：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 651)等苄基二甲基縮酮；2-甲基-2-N-咪啉基(4-硫基甲基苯基)丙烷-1-酮(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 907)等 α -胺基烷基苯酮；1-羥基-環己基-苯基-酮(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 184)等 α -羥基烷基苯酮；2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-咪啉基苯丁酮(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 369)等，但不限於此等。

【0037】 作為醯基磷氧化物系化合物之例，係可列舉：2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-磷氧化物(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad TPO H)、雙(2,4,6-

三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(市售品為 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 819)等，但不限於此等。

【0038】 作為(C)光自由基聚合起始劑，除了上述光自由基聚合起始劑以外，係可列舉例如：2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)-苯基(2-羥基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-N-咪啉基丙烷-1、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香正丁醚、安息香苯基醚、苄基二甲基縮酮、二苯甲酮、苯甲醯基安息香酸、苯甲醯基安息香酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羥基二苯甲酮、丙烯酸酯化二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻噸酮(thioxanthone)、2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、甲基苯基乙醛酸酯、二苯乙二酮、樟腦醌等，但不限於此等。

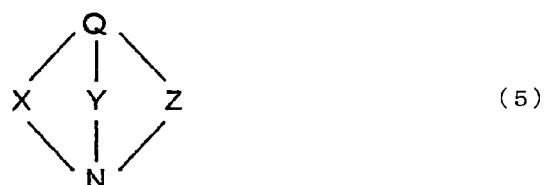
【0039】 就樹脂組成物之硬化速度及適用期的觀點而言，相對於樹脂組成物之總質量，成分(C)之含量較佳為 0.01 至 40 質量%、更佳為 0.1 至 20 質量%。

【0040】 (D)熱硬化促進劑

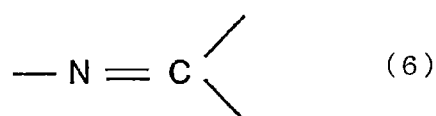
本實施型態之樹脂組成物包含(D)熱硬化促進劑(以下亦稱為「成分(D)」)，係包含具有橋頭氮的氮雜雙環化合物。藉由包含(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，可獲得樹脂組成物，其係提供抑制在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的未反應成分之殘留，抑制滲出及脫氣之發生，且追加加熱時之尺寸穩定性高的硬化物。如此，滲出及脫氣之發生受到抑制，從而抑

制周邊部材之污染。此外，由於追加加熱時之尺寸穩定性高，因此錯位及光軸錯位受到抑制。

【0041】 作為(D)熱硬化促進劑中含有的具有橋頭氮之氮雜雙環化合物，可列舉例如以下通式(5)所示的化合物。



通式(5)中，Q 為 CR(於此，R 為氫原子(H)、或烷基等烴鏈)、氮原子(N)或下述式(6)之骨架，



(式(6)中，碳原子的各單鍵分別與式(5)的 X 及 Y 鍵結，氮原子的單鍵與式(5)的 Z 鍵結)

X、Y 及 Z 各別獨立地為 $-(\text{CH}_2)_n$ ($n=0$ 或 1 以上)之烴鏈，且 X、Y 及 Z 中之至少 2 者為 $n=1$ 以上，此外，Q、X、Y、Z 之烴鏈上的氫原子係可經選自可經取代之烷基、羥基及胺基中的取代基取代，或者可經氧原子(O)取代並與烴鏈的碳原子一起形成羰基。可經取代之烷基的取代基係烷基、羥基或胺基。

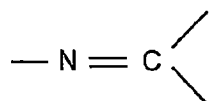
【0042】 某些實施型態中，通式(5)之較佳化合物係具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物，其中，

Q 為 CR(於此，R 為氫原子(H)、或烷基等烴鏈)或氮原子(N)，

X、Y 及 Z 各別獨立地為 $-(\text{CH}_2)_n$ ($n=2$ 以上，較佳為 $n=2$)之烴鏈，此外，Q、X、Y、Z 之烴鏈上的氫原子可經選自可經取代之烷基、羥基及胺基中的取代基取代，或者可經氧原子(O)取代並與烴鏈之碳原子一起形成羰基。

【0043】一實施型態中，通式(5)之其他較佳化合物係具有橋頭氮之不飽和氮雜雙環化合物，其中，

Q 為下述式(6)之骨架，



(6)

(式(6)中，碳原子的各單鍵分別與式(5)的 X 及 Y 鍵結，氮原子的單鍵與式(5)的 Z 鍵結)

X 及 Z 各別獨立地為 $-(CH_2)_n$ -($n=1$ 以上，較佳為 2 至 6)之烴鏈，Y 為 $-(CH_2)_n$ -($n=0$)，此外，Q、X、Z 之烴鏈上的氫原子可經選自可經取代之烷基、羥基及胺基中的取代基取代，或者可經氧原子(O)取代並與烴鏈之碳原子一起形成羰基。

【0044】具有橋頭氮之氮雜雙環化合物中，亦含有包含通式(5)所示之部分(moiety)的化合物。包含通式(5)表示之部分(moiety)的化合物意指通式(5)表示之化合物經由共價鍵與第 2 部分(moiety)的化合物鍵結或連接。作為第二部分，並無特別限定，係可列舉例如：飽和或不飽和之環式烴、飽和或不飽和之雜環、芳基、雜芳基等。

【0045】作為式(5)化合物，係可列舉例如：1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO(註冊商標))、1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-醇(常用名稱：3-奎寧醇(3-quinuclidinol))、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷-2-甲醇、1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-酮(常用名稱：3-奎寧環)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷-2-醇、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU(註冊商標))、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯(DBN(註冊商標))。成分(D)可使用任一種、或併用 2 種以上。

【0046】 在使用含有廣泛用作熱硬化性樹脂組成物之熱硬化促進劑之咪唑系化合物的熱硬化促進劑之情況下，可知僅熱硬化之情況顯示充分的反應性，相對於此，UV 硬化後之熱硬化時的反應性不高，且不少低分子成分殘留在硬化物中。認為此乃因為通常大部分分子被固定化在第 1 階段之 UV 照射硬化中被硬化的區域，故在第 2 階段之熱硬化中分子運動受到抑制，與僅熱硬化之情況相比，為了使熱硬化性成分反應而需要更多的熱能。本發明者等發現藉由使用本實施型態中之(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，UV 硬化後之熱硬化時亦反應性高，且在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的硬化物中，未反應成分之殘留受到抑制。儘管其機制不受限制，但推測如下。

在 2 階段硬化製程中要硬化的光及熱硬化性樹脂組成物或接著劑中，第 1 階段之 UV 照射後，存在著 UV 硬化不完整的區域。該 UV 硬化不完整的區域中殘留的熱硬化性官能基因熱引起的的硬化性，取決於熱硬化促進劑的種類。由於具有橋頭氮之氮雜雙環化合物之鹼性高，因此即使在 UV 硬化後之熱硬化步驟中亦容易引起反應。特別係具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物由於橋頭氮之立體阻礙小，因而為佳。更且，由於具有橋頭氮之飽和二氮雜雙環化合物具有兩個橋頭氮，故反應概率高，而為更佳。另一方面，如咪唑化合物與其衍生物之常用的熱硬化促進劑，作為熱硬化促進劑，如果僅進行熱硬化步驟則具有充分的硬化性，惟與具有橋頭氮之氮雜雙環化合物相比，鹼性低，故在 UV 硬化後難以引起熱硬化反應。

【0047】 本發明者等又發現藉由使用(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，樹脂組成物能夠在更低溫下熱硬化。例如，在使用包含咪唑系化合物之熱硬化促進劑之情況下，樹脂組成物之低溫硬化性雖優異，惟硬化極

限約在 80°C。在使用(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑之情況下，未達 80°C，例如 50°C 以上且未達 80°C 之溫度中，樹脂組成物能夠熱硬化。本實施型態之樹脂組成物，亦能夠在 80°C 以上之溫度熱硬化。樹脂組成物使用於半導體裝置或電子零件，尤其係影像感應器模組的製造步驟之情況下，藉由使用(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，由於樹脂組成物能夠在更低溫下熱硬化，因此能夠防止對模組零件(例如透鏡等)的熱損。

【0048】就硬化性之觀點而言，(D)熱硬化促進劑中含有的具有橋頭氮之氮雜雙環化合物較佳為具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物。作為具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物，係可列舉：具有 1,4-二氮雜雙環辛烷骨架的化合物、具有奎寧環(Quinuclidine)骨架的化合物。就提升反應概率之觀點而言，較佳為具有 2 個橋頭氮之化合物，即具有 1,4-二氮雜雙環辛烷骨架的化合物。作為如此化合物，具體上係可列舉：1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷-2-甲醇、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷-2-醇、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷。此外，就與樹脂之親和性之觀點而言，較佳為具有 1 個橋頭氮之化合物，即具有奎寧環骨架的化合物。具體而言，就與具有高極性之樹脂之親和性之觀點而言，較佳為 1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-醇，就與具有低極性之樹脂之親和性之觀點而言，較佳為 1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-酮。

【0049】就樹脂組成物之硬化速度及適用期之觀點而言，相對於樹脂組成物之總質量，成分(D)之含量較佳為 0.01 至 40 質量%，更佳為 0.05 至 20 質量%。

【0050】就潛伏化之觀點而言，(D)熱硬化促進劑可為使熱硬化促進化合物分散於環氧化合物中者、或可為擔載於層狀無機化合物之層間者。潛伏性硬化促進劑係指在室溫中非活性的狀態下藉由加熱而活化以發揮作為硬化觸媒之功能

者。作為包含成分(D)之潛伏性熱硬化促進劑之市售品的代表例，係可列舉「NOVACURE HXA5945HP」(旭化成股份有限公司商品名稱)。作為環氧化合物可為以下之(E)環氧化合物。

【0051】 本實施型態之樹脂組成物，在不損害本發明之效果的範圍內，可包含成分(D)以外的熱硬化促進劑。可列舉例如：在常溫為固體的咪唑化合物；胺化合物與環氧化合物的反應生成物(胺-環氧加成物系)等固體分散型胺加成物系潛伏性硬化觸媒；胺化合物與異氰酸酯化合物或脲化合物的反應生成物(脲型加成物系)等

【0052】 作為成分(D)以外之熱硬化促進劑之市售品的代表例，作為胺-環氧加成物系(胺加成物系)係可列舉：「Amicure PN-23」(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司商品名稱)、「Amicure PN-40」(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司商品名稱)、「Amicure PN-50」(Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司商品名稱)、「Hardener X-3661S」(ACR 股份有限公司商品名稱)、「Hardener X-3670S」(ACR 股份有限公司商品名稱)、「NOVACURE HX-3742」(旭化成股份有限公司商品名稱)、「NOVACURE HX-3721」(旭化成股份有限公司商品名稱)、「NOVACURE HXA3922HP」(旭化成股份有限公司商品名稱)、「NOVACURE HXA9322HP」(旭化成電子材料股份有限公司商品名稱)、「Fujicure FXR-1121」(T&K TOKA 股份有限公司商品名稱)等，此外，作為脲型加成物系係可列舉：「Fujicure FXE-1000」(T&K TOKA 股份有限公司商品名稱)、「Fujicure FXR-1030」(T&K TOKA 股份有限公司商品名稱)等，但不限於此等。

【0053】 又，作為成分(D)及成分(D)以外之熱硬化促進劑，在使用以分散於環氧化合物的分散液型態來提供之情況下，應注意其中所分散之環氧化合物的量，亦包含於本實施型態之樹脂組成物中之成分(E)的量。

【0054】 (E)環氧化合物

本實施型態之樹脂組成物可更包含(E)環氧化合物(以下亦稱為「成分(E)」)。(E)環氧化合物只要係 2 官能以上，亦即具有 2 個以上之環氧基，則無特別限定，可使用以往常用的環氧樹脂作為成分(E)。又，環氧樹脂係指分子內存在的環氧基形成交聯網路從而能夠硬化的熱硬化性樹脂的總稱，並包含硬化前之預聚合物化合物。本實施型態之一態樣中，成分(E)包含 2 官能環氧化合物。

【0055】 由於環氧化合物無法在(C)光自由基聚合起始劑之激發下進行交聯反應，因此樹脂組成物在 UV 照射後而硬化的區域中保持未反應之狀態且抑制分子的運動。因此，環氧化合物之硬化反應在二階段之熱硬化中變得困難。本實施型態之樹脂組成物，由於包含(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，可促進分子運動受到抑制的狀態之環氧化合物的熱硬化。

【0056】 (E)環氧化合物大致分為脂肪族環氧化合物與芳香族環氧化合物。本實施型態中，(E)環氧化合物較佳為包含芳香族環氧化合物。

【0057】 作為脂肪族環氧化合物之例，係可列舉：

一如(聚)乙二醇二環氧丙基醚、(聚)丙二醇二環氧丙基醚、丁二醇二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷二環氧丙基醚、聚四亞甲醚二醇二環氧丙基醚、甘油二環氧丙基醚、新戊二醇二環氧丙基醚、環己烷型二環氧丙基醚、二環戊二烯型二環氧丙基醚之二環氧化合物；

一如三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚之三環氧化合物；

一如乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧環己基)-間-二噁烷之脂環式環氧化合物；

一如四環氧丙基雙(胺基甲基)環己烷之環氧丙基胺型環氧化合物；

一如 1,3-二環氧丙基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲之乙內醯脲型環氧化合物；及

一如 1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之具有聚矽氧骨架的環氧化合物等，但不限於此等。

【0058】 前述之例之中，「環己烷型二環氧丙基醚」，係指具有「2 個環氧丙基分別經由醚鍵而鍵結於具有 1 個環己烷環作為母體結構的 2 價飽和烴基」之結構的化合物。「二環戊二烯型二環氧丙基醚」係指具有「2 個環氧丙基分別經由醚鍵而鍵結於具有二環戊二烯骨架作為母體結構的 2 價飽和烴基」之結構的化合物。脂肪族多官能環氧化合物，其環氧當量較佳為 90 至 450g/eq。此外，作為環己烷型二環氧丙基醚，特佳為環己烷二甲醇二環氧丙基醚。

【0059】 芳香族環氧化合物，係具有包含苯環等芳香環之結構的環氧化合物。在以往經常使用的環氧樹脂中多為雙酚 A 型環氧樹脂等。作為芳香族環氧化合物之例係可列舉如：

—雙酚 A 型環氧化合物；

—一如對環氧丙基氧基苯基二甲基三雙酚 A 二環氧丙基醚之分支狀多官能雙酚 A 型環氧化合物；

—雙酚 F 型環氧化合物；

—酚醛清漆型環氧化合物；

—四溴雙酚 A 型環氧化合物；

—萘型環氧化合物；

—聯苯芳烷基環氧化合物；

—如 1,4-苯基二甲醇二環氧丙基醚之二環氧化合物；

—如 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二環氧丙基氧基聯苯之聯苯型環氧化合物；

—如二環氧丙基苯胺、二環氧丙基甲苯胺、三環氧丙基對胺基酚、四環氧丙基間苯二甲基二胺之環氧丙基胺型環氧化合物；及含萘環之環氧化合物等，但不限於此等。本實施型態中，就與硫醇化合物之相溶性之觀點而言，成分(E)中，相較於脂肪族環氧化合物，更佳係包含芳香族環氧化合物。作為芳香族環氧化合物，較佳為雙酚 F 型環氧化合物、雙酚 A 型環氧化合物及環氧丙基胺型環氧化合物，其中更佳為其環氧當量在 90 至 300g/eq 者，特佳為環氧當量在 110 至 300g/eq 者，最佳為環氧當量在 150 至 220g/eq 者。(E)環氧化合物可單獨亦可併用 2 種以上。

【0060】在樹脂組成物包含(E)環氧化合物之情況下，樹脂組成物中，成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數與成分(E)之環氧基當量數的合計與成分(B)之硫醇基當量數之比($[(\text{成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數}) + (\text{成分(E)之環氧基當量數})] / (\text{成分(B)之硫醇基當量數})$)較佳為 0.25 至 3.0，更佳為 0.4 至 2.0，又更佳為 0.5 至 1.5。

【0061】此外，在樹脂組成物包含(E)環氧化合物之情況下，樹脂組成物中，成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數與成分(E)之環氧基當量數之比($(\text{成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數}) / (\text{成分(E)之環氧基當量數})$)較佳為 1 至 100，更佳為 2 至 80，又更佳為 3 至 50，特佳為 3 至 40，最佳為 5 至 35。

【0062】成分(E)之環氧當量在理論上係成分(E)之分子量除以 1 分子中之環氧基之數所得的數。實際的環氧當量可藉由 JIS K7236 所記載之方法求出。成

分(E)之環氧基當量數係成分(E)每質量(饋入量)之環氧基的個數(當量數),且係成分(E)之環氧化合物之質量(g)除以其環氧化合物之環氧當量所得的商(在包含複數個環氧化合物之情況下,對於各環氧化合物係如此之商的合計)。

【0063】或者,在樹脂組成物包含(E)環氧化合物之情況下,相對於樹脂組成物之總質量,較佳為 1.5 至 40 質量%,更佳為 2 至 30 質量%,又更佳為 3 至 20 質量%。

【0064】 (F)填充物

本實施型態之樹脂組成物,在不損害本發明之效果的範圍內,亦可含有(F)填充物(以下亦稱為「成分(F)」)。藉由在樹脂組成物中含有(F)填充物,可降低樹脂組成物經硬化的硬化物之線膨脹係數,提升耐熱循環性。此外,只要係低彈性模數的填充物,則可緩和硬化物中產生的應力,提升長期可靠性。(F)填充物大致分為無機填充物及有機填充物。

【0065】 無機填充物,只要係由藉由無機材料所形成的粒裝體組成,且藉由添加而具有降低線膨脹係數之效果者,則無特別限定。作為無機材料,可使用二氧化矽、滑石、氧化鋁、氮化鋁、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、碳酸鎂、硫酸鋇、碳酸鋇、硫酸鈣、氫氧化鋁、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鈦、氧化鉛、碳化矽、氮化矽、氮化硼等。無機填充物,可使用任一種、或併用 2 種以上。由於可提高填充量,因此較佳係使用二氧化矽填充物作為無機填充物。二氧化矽較佳為非晶質二氧化矽。

【0066】 無機填充物較佳為以矽烷耦合劑等耦合劑在其表面進行表面處理者。藉此,可將樹脂組成物之黏度調整至合適的範圍。

【0067】作為有機填充物之例，係可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)填充物、矽酮填充物、丙烯酸填充物、苯乙烯填充物等。有機填充物亦可經表面處理。

【0068】填充物之形狀並無特別限定，可為球狀、鱗片狀、針狀、無定形等任何形狀。

【0069】一態樣中，填充物之平均粒徑較佳為 $5.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以下。本說明書中，平均粒徑意指根據 ISO-13320(2009) 藉由雷射光繞射法所測定的體積基準之中值徑(d_{50})，或者從藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)或掃描型電子顯微鏡(SEM)所取得的觀察圖像中任意選擇的 50 個測定值之數平均求出的值。藉由將填充物之平均粒徑設為上限以下，可抑制填充物之沈澱，此外，抑制粗粒之形成，並可抑制分配器噴嘴的堵塞。填充物之平均粒徑的下限並無特別限定，就樹脂組成物之黏度之觀點而言，較佳為 $0.005\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 以上。本實施型態之一態樣中，(F)填充物之平均粒徑較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。亦可組合使用平均粒徑相異的填充物。例如，可組合使用平均粒徑 $0.005\mu\text{m}$ 以上且未達 $0.1\mu\text{m}$ 之填充物與平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ 之填充物。

【0070】本實施型態之樹脂組成物中之(F)填充物的含量，相對於樹脂組成物之總質量，較佳為 0.5 至 80 質量%，更佳為 1 至 70 質量%。藉由將(F)填充物之含量設於上述範圍，則耐熱循環性提升，此外，將樹脂組成物之黏度設於適當範圍，則提升分配器的應用性。

【0071】(G)穩定劑

本實施型態之樹脂組成物，在不損害本發明之效果的範圍內，可包含(G)穩定劑(以下亦稱為「成分(G)」)。(G)穩定劑係用於提高樹脂組成物之保存時的穩

定性者，且係為了抑制由於不需要的自由基及鹼性成分引起的聚合反應的發生而添加者。通常，(G)穩定劑係可列舉自由基聚合抑制劑及陰離子聚合抑制劑。

【0072】作為自由基聚合抑制劑，可使用習知者，可列舉例如：N-亞硝基-N-苯基羥基胺基鋁、三苯基磷、對甲氧基酚、及對苯二酚等，但不限於此等。此外，亦可使用日本特開 2010-117545 號公報、日本特開 2008-184514 號公報等所揭示的習知之自由基聚合抑制劑。自由基聚合抑制劑，可使用任一種、或併用 2 種以上。

【0073】在包含自由基聚合抑制劑之情況下，就適用期之觀點而言，相對於樹脂組成物之總質量，自由基聚合抑制劑之含量較佳為 0.0001 至 5 質量%，更佳為 0.001 至 3 質量%。

【0074】作為陰離子聚合抑制劑，可使用習知者，可使用例如：硼酸酯化合物、強酸。作為具體的陰離子聚合抑制劑之例，係可列舉：硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三異丙酯、三氟甲磺酸、順丁烯二酸、甲磺酸、巴比妥酸、二氟乙酸、三氟乙酸、磷酸、二氯乙酸等，但不限於此等。其中，較佳之陰離子聚合抑制劑，係選自硼酸三正丙酯、硼酸三異丙酯、及巴比妥酸中之至少 1 者。此外，亦可使用日本特開 2010-117545 號公報、日本特開 2008-184514 號公報、日本特開 2017-171804 號公報等所揭示的習知陰離子聚合抑制劑。陰離子聚合抑制劑，可使用任一種、或併用 2 種以上。

【0075】在包含陰離子聚合抑制劑之情況下，相對於樹脂組成物之總質量，陰離子聚合抑制劑之含量較佳為 0.001 至 5 質量%，更佳為 0.01 至 3 質量%。

【0076】(H)熱自由基聚合起始劑

本實施型態之樹脂組成物，在不損害本發明之效果的範圍內，可含有(H)熱自由基聚合起始劑(以下亦稱為「成分(H)」)。藉由在樹脂組成物中含有熱自由基聚合起始劑，則能夠以短時間的加熱使樹脂組成物硬化。可使用的熱自由基聚合起始劑並無特別限定。可使用習知的材料。作為熱自由基聚合起始劑之具體例，係可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化三級丁基枯基、1,3-雙(2-過氧化三級丁基異丙基)苯，或者如 2,5-二甲基-2,5-雙(三級丁基過氧基)己烷之過氧化二烷、1,1-雙(三級丁基過氧基)環己烷、1,1-雙(三級丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(三級戊基過氧基)環己烷、2,2-雙(三級丁基過氧基)丁烷、正丁基 4,4-雙(三級丁基過氧基)戊酸酯，或者如乙基 3,3-(三級丁基過氧基)丁酸酯之過氧縮酮、及三級丁基過氧基 2-乙基己酸酯、1,1,3,3-四甲基丁基過氧基 2-乙基己酸酯、三級丁基過氧基異丁酸酯、三級丁基過氧基馬來酸酯，或者如三級丁基過氧基苯甲酸酯之烷基過氧酯，但不限於此等。作為熱自由基聚合起始劑，可使用單獨的物質，亦可併用 2 種以上的物質。

【0077】 在包含(H)熱自由基聚合起始劑之情況下，相對於樹脂組成物的總質量，(H)熱自由基聚合起始劑之含量較佳為 0.01 至 5 質量%，更佳為 0.1 至 3 質量%。

【0078】 (I)其他添加劑

在不損害本實施型態之樹脂組成物之特性的範圍內，且因應需求，在樹脂組成物中可調配碳黑、鈦黑、矽烷耦合劑、離子捕捉劑、均染劑、抗氧化劑、消泡劑，或者其他添加劑等。此外，在樹脂組成物中亦可調配黏度調整劑、阻燃劑、或溶劑等。於此，碳黑及鈦黑可作為遮光性賦予材料使用。就為獲得兼顧遮光性及 UV 硬化性(硬化深度)之觀點而言，較佳係使用鈦黑。作為鈦黑之例，係可列

舉鈦黑 12S(三菱材料電子化成股份有限公司製)、鈦黑 13M(三菱材料股份有限公司製)、及鈦黑 13M-C(三菱材料股份有限公司製)、Tilack D(赤穗化成股份有限公司製)，但不限於此等。特佳為鈦黑 13M。各添加劑之種類、添加量係依照一般方法。

【0079】 本實施型態之樹脂組成物的製造方法並無特別限定。例如，將成分(A)至成分(D)、因應需求的成分(E)、成分(F)、成分(G)、成分(H)、及/或(I)其他添加劑等同時或各別，依必要一邊藉由加熱處理，一邊攪拌、熔融、混合、及分散，藉此可得到樹脂組成物。用以此等之混合、攪拌、及分散等的裝置無特別限定。可使用具備攪拌裝置及加熱裝置的磨碎機、亨社爾混合機、3 輥研磨機、球磨機、行星式混合機，或者珠磨機等。此外，亦可將此等裝置適當組合使用。

【0080】 如此所得之樹脂組成物為光硬化性及熱硬化性。在使用於影像感應器模組之情況下，樹脂組成物之熱硬化溫度較佳為 50 至 120°C，更佳為 50 至 90°C，又更佳為 50 至 80°C，特佳為 50 至 70°C。本實施型態之樹脂組成物藉由包含成分(D)，在第 1 階段之 UV 硬化後第 2 階段之熱硬化時，不僅可在 80°C 中熱硬化，亦可在 60°C 中熱硬化。

【0081】 本實施型態之樹脂組成物，例如可使用作為用以固定、接著或保護零件之接著劑、密封材、壩劑(dam agent)、及其原料，適合作為單液型使用。於此，例如，在以低黏度填充劑等將複數個半導體晶片等密封在基板上之前，預先在基板外周形成壩劑。由此壩劑形成的壩可抑制其後密封複數個半導體晶片之低黏度填充劑的流出。此外，包含本實施型態之樹脂組成物的接著劑即使相對於工程塑料、陶瓷、及金屬，亦能夠良好地接合。

【0082】 [接著劑或密封材]

屬於本發明之第二實施型態的接著劑或密封材包含上述第一實施型態的樹脂組成物。此接著劑或密封材即使相對於工程塑料、陶瓷、及金屬，亦能夠良好地接合。本實施型態之接著劑或密封材較佳為使用於固定、接著或保護構成影像感應器或相機模組的零件。

【0083】 [樹脂組成物或者接著劑或密封材之硬化物]

本發明之第三實施型態的硬化物係使上述第一實施型態之樹脂組成物或者第二實施型態之接著劑或密封材硬化而成的硬化物。

【0084】 [半導體裝置、電子零件]

本發明之第四實施型態的半導體裝置或電子零件包含上述第三實施型態的硬化物。於此，半導體裝置意指能夠藉由利用半導體特性發揮作用的一般裝置，係包含電子零件、半導體電路、組裝有此等之模組、電子設備等。半導體裝置或電子零件，係可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組等感測器模組、相機模組、半導體模組、積體電路等，但不限於此等。一態樣中，半導體裝置或電子零件可為影像感應器或相機模組。

[實施例]

【0085】 以下，藉由實施例及比較例更詳細地說明本發明，惟本發明並非限定於此等之實施例者。又，以下實施例中，份、%若未特別說明，則表示質量份、質量%。

【0086】 [實施例 1 至 15、比較例 1 至 2]

依照表 1 所示的調配，使用 3 輥研磨機將既定量的各成分混合，藉此製備樹脂組成物。表 1 中，各成分的量係以質量份(單元：g)表示。實施例及比較例中所使用的成分如下述。

【0087】 · (A)(甲基)丙烯酸酯化合物(成分(A))

(A-1)：二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯(商品名稱：輕質丙烯酸酯 DCP-A、共榮社化學公司製、丙烯酸酯基當量：152g/eq)

(A-2)：新戊二醇改質三羥甲基丙烷二丙烯酸酯(商品名稱：KAYARAD R-604、日本化藥公司製、丙烯酸酯基當量：163g/eq)

(A-3)：二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯(商品名稱：EBECRYL 140、Daicel-Allnex 股份有限公司製、丙烯酸酯基當量：117g/eq)

【0088】 · (B)多官能硫醇化合物(成分(B))

(B-1)：新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)(商品名稱：PEMP、SC 有機化學製、硫醇基當量：122g/eq)

(B-2)：通式(4)之多官能硫醇化合物(商品名稱：PEPT、SC 有機化學製、硫醇基當量：124g/eq)

(B-3)：化學式(3)之多官能硫醇化合物(商品名稱：C3 TS-G、SC 有機化學製、硫醇基當量：114g/eq)

(B-4)：新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(商品名稱：KARENZ MT(註冊商標)PE1、昭和電工股份有限公司製、硫醇基當量：136g/eq)

【0089】 · (C)光自由基起始劑(成分(C))

(C-1)：1-羥基-環己基-苯基-酮(商品名稱：Omnirad 184、IGM Resins 公司製)

(C-2)：2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物(商品名稱：Omnirad TPO H、IGM Resins B.V.公司製)

【0090】 · (D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑(成分

(D))

333200

(D-1)：包含 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO(註冊商標))的熱硬化促進劑
(商品名稱：NOVACURE HXA5945HP、旭化成(股)製)

(D-2)：包含 1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO(註冊商標))的熱硬化促進劑
(1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，其本身係從東京化成工業股份有限公司獲得)

(D-3)：包含 1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-醇(常用名稱：3-奎寧醇)的熱硬化促進劑
(1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷-3-醇，其本身係從東京化成工業股份有限公司獲得)

(D-4)：包含 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU(註冊商標))的熱硬化促進劑
(1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯，其本身係從東京化成工業股份有限公司獲得)

【0091】・(D')成分(D)以外的熱硬化促進劑(成分(D'))

(D'-1)：包含咪唑系化合物的熱硬化促進劑(商品名稱：NOVACURE HXA3922HP、旭化成電子材料(股)製)

(D'-2)：包含 2-乙基-4-甲基咪唑的熱硬化促進劑(商品名稱：CUREZOL 2E4MZ、四國化成工業股份有限公司製)

【0092】 前述熱硬化促進劑(D)及(D')之中，成分(D-1)及成分(D'-1)以在環氧化合物(雙酚 A 型環氧化合物與雙酚 F 型環氧化合物之混合物)中分散有微粒子狀的硬化促進化合物之分散液型態提供。表 1 的成分(D-1)及成分(D'-1)之質量份係從分散液之質量份減去環氧化合物混合物之質量份後的成分之質量份。將構成此分散液的環氧化合物作為成分(E)之一部分處理，將(D-1)中之環氧化合物作為成分(E-1)，將(D'-1)中之環氧化合物作為成分(E-2)。表 1 之(E-1)及(E-2)的質量份係成分(D-1)及成分(D'-1)中之環氧化合物的質量份。

【0093】・環氧化合物(成分(E))

- (E-1)雙酚 A 型環氧化合物與雙酚 F 型環氧化合物之混合物(環氧當量:180g/eq)

- (E-2): 雙酚 A 型環氧化合物與雙酚 F 型環氧化合物之混合物(環氧當量: 180g/eq)

- (E-3)雙酚 A 型環氧化合物與雙酚 F 型環氧化合物之混合物(商品名稱: EXA-835LV、DIC 股份有限公司製、環氧當量: 165g/eq)

【0094】 • 填充物(成分(F))

(F-1): 二氧化矽填充物(商品名稱: SE2300、平均粒徑 0.6 μ m、Admatechs 股份有限公司製)

(F-2): 碳酸鈣填充物(商品名稱: CS4NA、平均粒徑: <0.5 μ m、宇部材料股份有限公司製)

(F-3): 疏水性氣相式二氧化矽(商品名稱: CAB-O-SIL(註冊商標)TS720、CABOT 公司製、平均粒徑: 12nm)

- 穩定劑(成分(G))

(G-1): 硼酸三異丙酯(東京化成工業股份有限公司製)

(G-2): N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁(富士膠片和光純藥股份有限公司製)

【0095】 實施例及比較例中，樹脂組成物及硬化物之特性係藉由以下方式測定。

【0096】 [藉由 DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量]

將實施例及比較例之樹脂組成物在真空中進行脫泡，以 UV 照射量 2000mJ/cm²(UV 波長: 365nm、LED 燈)UV 硬化後，藉由在送風乾燥機中以 80°C/60 分鐘進行熱硬化而獲得樹脂硬化物。採取獲得的樹脂硬化物 5mg，使用 DSC 在氮氣條件下以 10°C/分鐘之升溫速度從 30°C 升溫至 250°C 為止測定，以取

得發熱曲線。在存在殘留發熱峰之情況下，藉由對其發熱峰積分以算出殘留發熱量。殘留發熱量為 25J/g 以下之情況，判定為未反應成分之殘留受到抑制，並評定為「A」，大於 25J/g 之情況，則判定為有更多的未反應成分之殘留，並評定為「F」。

【0097】 [60℃硬化性評定]

將 1 滴樹脂組成物滴入樣品後，藉由觀察將該樣品在 60℃ 溫度中以 60 分鐘加熱時之狀態，以評定所調製的樹脂組成物之 60℃ 硬化性。樣品屬於固體且無拉絲之情況，判定為充分硬化，並評定為「A」；即使變成固體亦有拉絲之情況，判定為硬化性較「A」差，並評定為「B」；變成半球狀之樣品而非固體之情況，判定為未硬化，並評定為「F」。將結果呈示於表 1。

【0098】表 1-1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
(A) (甲基)丙烯酸酯化合物	A-1	40.19			52.06	38.97	47.44
	A-2		54.66				
	A-3			43.03			
(B) 多官能硫醇化合物	B-1	34.56	39.24	51.87			
	B-2				43.84		
	B-3					33.03	
	B-4						45.46
(C) 光自由基起始劑	C-1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2						
(D) 包含具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑	D-1	2.00	1.67	1.33	1.00	3.00	2.00
	D-2						
	D-3						
	D-4						
(D') 成分(D)以外的熱硬化促進劑	D'-1						
	D'-2						
(E) 環氧樹脂	E-1	4.00	3.33	2.67	2.00	6.00	4.00
	E-2						
	E-3						
(F) 填充物	F-1					10.00	
	F-2	10.00					
	F-3	8.00				8.00	
(G) 穩定劑	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10		0.10
	G-2	0.15					
合計 (質量)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(丙烯酸基+環氧基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		1.0	1.1	0.9	1.0	0.9	1.0
(丙烯酸基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9
藉由DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量		A	A	A	A	A	A
在60℃、60分鐘的硬化性		A	A	A	A	A	A

【0099】 表 1-2

		實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12
(A) (甲基)丙烯酸酯化合物	A-1	50.95	34.31	42.24	56.98	60.19	66.20
	A-2						
	A-3						
(B) 多官能硫醇化合物	B-1	42.95	59.59	51.66	36.92	33.71	27.70
	B-2						
	B-3						
	B-4						
(C) 光自由基起始劑	C-1		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2	1.00					
(D) 包含具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑	D-1	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
	D-2						
	D-3						
	D-4						
(D') 成分(D)以外的熱硬化促進劑	D'-1						
	D'-2						
(E) 環氧樹脂	E-1	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
	E-2						
	E-3						
(F) 填充物	F-1						
	F-2						
	F-3						
(G) 穩定劑	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	G-2						
合計 (質量)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(丙烯酸基 + 環氧基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		1.0	0.5	0.7	1.3	1.5	1.9
(丙烯酸基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		1.0	0.5	0.7	1.2	1.4	1.9
藉由DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量		A	A	A	A	A	A
在60℃、60分鐘的硬化性		A	A	A	A	A	B

【0100】 表 1-3

		實施例 13	實施例 14	實施例 15	比較例 1	比較例 2
(A) (甲基)丙烯酸酯化合物	A-1	54.81	51.96	51.96	40.19	51.91
	A-2					
	A-3					
(B) 多官能硫醇化合物	B-1	43.99	43.93	43.93	34.56	43.89
	B-2					
	B-3					
	B-4					
(C) 光自由基起始劑	C-1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	C-2					
(D) 包含具有橋頭氮之飽和氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑	D-1					
	D-2	0.10				
	D-3		0.01			
	D-4			0.01		
(D') 成分(D)以外的熱硬化促進劑	D'-1				2.00	
	D'-2					0.10
(E) 環氧樹脂	E-1					
	E-2				4.00	
	E-3		3.00	3.00		3.00
(F) 填充物	F-1					
	F-2				10.00	
	F-3				8.00	
(G) 穩定劑	G-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
	G-2				0.15	
合計 (質量)		100.0	100.0	100.00	100.0	100.0
(丙烯酸基+環氧基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(丙烯酸基)/(硫醇基) (官能基當量數比)		1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
藉由DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量		A	A	A	F	F
在60℃、60分鐘的硬化性		A	A	A	F	F

【0101】 實施例 1 至 15 之樹脂組成物藉由包含(D)包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物的熱硬化促進劑，則在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的硬化物中，抑制了未反應成分之殘留，且樹脂組成物能夠在 60℃中熱硬化。

另一方面，樹脂組成物包含成分(D)以外之熱硬化性促進劑的比較例 1 至 2，在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的硬化物中，未反應成分之殘留更多，且樹脂組成物無法在 60℃中硬化。

【0102】 [由追加加熱引起的硬化物之強度上升率]

將實施例 1 及比較例 1 中獲得的樹脂組成物在 $\phi 2\text{mm}$ 之大小、 $125\mu\text{m}$ 之厚度的 LCP(LAPEROS(註冊商標) E463i)板上進行孔版印刷，將 $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}\times 0.5\text{mm}$ 的氧化鋁片以 $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}$ 之面朝下的方式放置在所印刷的樹脂組成物上，以製作試驗片(n=10)。此時之硬化條件係使用 Excelitas Technologies 公司製的 UV LED 照射裝置 AC475 從氧化鋁片安裝面(表面)之相反面(背面)以累積光量 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ (使用 Ushio 電機股份有限公司製 UIT-250(連接受光器 UVD-365)測定)硬化後，在送風乾燥機中以 80°C 加熱 60 分鐘。使用 Aikoh Engineering 公司製的 MODEL-1605HTP 型強度試驗機從側面戳穿此 LCP 板上之氧化鋁片，並從剝離氧化鋁片時之數值算出剪切強度，設為剪切強度 A。另一方面，將同樣地製造的試驗片在送風乾燥機中以 120°C 追加加熱 1 小時，以同樣的方法算出剪切強度，並設為剪切強度 B。從以下式求出由追加加熱引起的硬化物之強度上升率變化。將結果呈示於表 2。

由追加加熱引起的硬化物之強度上升率=剪切強度 B/剪切強度 A

隨著由追加加熱引起的強度上升率變大，硬化物中之未反應成分藉由追加加熱引起硬化，亦即，在 UV 硬化接續熱硬化後之硬化物中，顯示殘留較多的未反應成分。

【0103】 表 2

	實施例 1	比較例 1
由追加加熱引起的硬化物之強度上升率	1.1	2.2

【0104】 [由追加加熱引起的收縮率變化測定]

藉由比重法測定實施例 1 及比較例 1 中獲得的樹脂組成物之體積收縮率。
具體而言，使用液比重約 10mL 之比重瓶算出液比重 ρ_L ，硬化物之比重係測定
水中之重量與空氣中的重量，求出硬化物比重 ρ_S 。使用此等之值並藉由下述算
出式(1)算出收縮率。

$$\text{體積收縮率(\%)}=(1/\rho_L-1/\rho_S)/(1/\rho_L)\dots(1)$$

使用 Excelitas Technologies 公司製的 UV LED 照射裝置 AC475 以累積光量
2000mJ/cm²(使用 Ushio 電機股份有限公司製 UIT-250(連接受光器 UVD-365)測
定)照射樹脂組成物，將藉由 UV 照射而被 UV 硬化之物置於 80℃的送風乾燥機
並加熱 60 分鐘時之硬化物比重設為 ρ_{S1} 。其後，將同樣地製作的試驗片在 120℃
的送風乾燥機中追加加熱 1 小時時之硬化物比重設為 ρ_{S2} 。使用此等之值並藉由
下述算出式(2)測定由追加加熱引起的收縮率變化。將結果呈示於表 3。

$$\text{由追加加熱引起的收縮率變化(\%)}=(1/\rho_L-1/\rho_{S2})/(1/\rho_L)-(1/\rho_L-1/\rho_{S1})/(1/\rho_L)\dots(2)$$

【0105】 表 3

	實施例 1	比較例 1
由追加加熱引起的收縮率變化測定	0.0%	0.2%

【0106】 實施例 1 中獲得的硬化物之由追加加熱引起的收縮率幾乎無變
化，比較例 1 中獲得的硬化物之由追加加熱引起的收縮率上升 0.2%。由此認為，
實施例之經時的變化量較小，難以發生錯位等問題。

【0107】 [由追加加熱引起的脫氣量測定]

將實施例 1 及比較例 1 中獲得的樹脂組成物以 UV 照射量 2000mJ/cm²(UV
波長：365nm、LED 燈)進行 UV 硬化，以製作樹脂硬化物。採取獲得的樹脂硬

化物 10mg，使用差示熱重量同時測定裝置(Rigaku 公司製 TG8120)測定：在空氣條件下以 80℃加熱 60 分鐘時所產生的脫氣(在通常硬化中產生的脫氣)，以及從 80℃以 10℃/分鐘升溫至 120℃為止作為追加加熱時，從最初之 80℃加熱 60 分鐘至到達 120℃時為止所產生的脫氣量(可由追加加熱產生的脫氣)。

在脫氣量未達 100ppm 之情況下，判定為耐脫氣性良好，並評定為「A」；在脫氣量為 100ppm 以上之情況下，判定為耐脫氣性不良，並評定為「F」。將結果呈示於表 4。

【0108】 表 4

	實施例 1	比較例 1
耐脫氣性	A	F

【0109】 [UV 硬化不足區域之熱硬化性]

在將包含光及熱硬化性樹脂組成物之接著劑使用於半導體模組(例如，影像感應器模組或相機模組)之組裝製程的情況下，在 UV 照射硬化中，由於 UV 照射係從半導體模組之外側照射，因此 UV 光難以照射到半導體模組內側，接著劑可能存在即使其一部分 UV 硬化但未完全 UV 硬化的 UV 硬化不足區域。可知殘留在此 UV 硬化不足區域的未反應成分即使在接下來的熱硬化時亦無法進行硬化反應，特別容易作為殘留成分殘留。

本評定試驗中，重現上述接著劑之 UV 硬化不足區域，評定 UV 硬化不足區域中之熱硬化性。為了重現 UV 硬化不足區域，將 UV 照射量設得較低。

比較例 3 係將實施例 13 之樹脂組成物中的成分(D-2)取代為成分(D'-2)之例。

將實施例 13 及比較例 3 之樹脂組成物在真空中進行脫泡，以 UV 照射量 40mJ/cm²(UV 波長：365nm、LED 燈)UV 硬化後，藉由在送風乾燥機中以 60℃/60 分鐘及 80℃/60 分鐘進行熱硬化而獲得樹脂硬化物。採取獲得的樹脂硬化物 5mg，使用 DSC 測定在氮條件下，以 10℃/分鐘之升溫速度從 30℃至 250℃為止的升溫，以取得發熱曲線。存在有殘留發熱峰之情況下，藉由對其發熱峰積分以算出殘留發熱量。將結果呈示於表 5。

【0110】 表 5

	實施例 13	比較例 3
60℃/60 分鐘硬化後之藉由 DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量(J/g)	1.2	10.8
80℃/60 分鐘硬化後之藉由 DSC(差示掃描量熱分析)獲得的殘留發熱量(J/g)	0.5	7.8

【0111】 實施例 13 中獲得的樹脂組成物之硬化物幾乎沒有殘留發熱，相對於此，比較例 3 中獲得的樹脂組成物之硬化物的殘留發熱量較多。由此可確認，包含成分(D)之實施例即使對於重現難以暴露於 UV 的區域之 UV 硬化不完整的硬化區域亦顯示高的熱硬化性，且未反應成分少。認為少量的未反應成分具有抑制上述的錯位及脫氣的效果。

[產業利用性]

【0112】 本發明係抑制在第 1 階段之 UV 硬化接續第 2 階段之熱硬化後的硬化物中的未反應成分之殘留，且能夠在 60℃中熱硬化的樹脂組成物，特別係

非常有用於作為用於固定、接著或保護構成影像感應器或相機模組之零件的接著劑或密封材。

【0113】 日本專利申請第 2022-030685 號(申請日：2022 年 3 月 1 日)之揭示內容藉由引用全體併入本說明書。

本說明書所記載的所有文獻、專利申請、及技術標準，與每個文獻、專利申請、及技術標準被具體且單獨地記載並藉由引用方式併入時的程度相同地藉由引用併入本說明書。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂組成物，係包含：

(A)(甲基)丙烯酸酯化合物、

(B)多官能硫醇化合物、

(C)光自由基聚合起始劑、及

(D)熱硬化促進劑，係包含具有橋頭氮之氮雜雙環化合物。

【請求項2】 如請求項 1 所述之樹脂組成物，其中，成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數與成分(B)之硫醇基當量數之比($[\text{成分(A)之(甲基)丙烯酸酯基當量數}]/[\text{成分(B)之硫醇基當量數}]$)為 0.25 至 3.0。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之樹脂組成物，其中，前述(B)多官能硫醇化合物係包含 3 官能以上的硫醇化合物。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之樹脂組成物，其更包含(E)環氧化合物。

【請求項5】 一種接著劑或密封材，係包含請求項 1 至 4 中任一項所述之樹脂組成物。

【請求項6】 如請求項 5 所述之接著劑或密封材，其係用於固定、接著或保護構成影像感應器或相機模組的零件。

【請求項7】 一種硬化物，係使請求項 1 至 4 中任一項所述之樹脂組成物、或者請求項 5 或 6 所述之接著劑或密封材硬化而成者。

【請求項8】 一種半導體裝置或電子零件，其包含請求項 7 所述之硬化物。

【請求項9】 如請求項8所述之半導體裝置或電子零件，其係影像感應器或相機模組。