



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202330702 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：111143588

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 15 日

(51) Int. Cl. :

*C08G59/50 (2006.01)**C08G59/62 (2006.01)**C08L63/00 (2006.01)**C08K3/04 (2006.01)**C08K3/36 (2006.01)**C08K9/06 (2006.01)**C09K3/10 (2006.01)**H04N5/225 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/11/19 日本

2021-188312

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

日本

(72) 發明人：永田理惠子 NAGATA, RIEKO (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：12 項 圖式數：3 共 38 頁

(54) 名稱

硬化性樹脂組成物

(57) 摘要

本發明係提供一種可賦予經減少表面光澤之硬化物的硬化性樹脂組成物、以及含有該組成物之密封材料。本發明亦提供一種使前述硬化性樹脂組成物或密封材料硬化而得的硬化物。本發明更進一步提供一種含有前述硬化物的相機模組。

The present invention provides a curable resin composition capable of giving a cured product with reduced surface gloss and, a sealing material containing the composition. The present invention also provides a cured product obtained by curing the curable resin composition or sealing material. The present invention further provides a camera module containing the cured product.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 硬化性樹脂組成物

【英文發明名稱】 CURABLE RESIN COMPOSITION

### 【中文】

本發明係提供一種可賦予經減少表面光澤之硬化物的硬化性樹脂組成物、以及含有該組成物之密封材料。本發明亦提供一種使前述硬化性樹脂組成物或密封材料硬化而得的硬化物。本發明更進一步提供一種含有前述硬化物的相機模組。

### 【英文】

The present invention provides a curable resin composition capable of giving a cured product with reduced surface gloss and, a sealing material containing the composition. The present invention also provides a cured product obtained by curing the curable resin composition or sealing material. The present invention further provides a camera module containing the cured product.

【指定代表圖】 無

【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】 硬化性樹脂組成物

【英文發明名稱】 CURABLE RESIN COMPOSITION

### 【技術領域】

【0001】 本發明係有關硬化性樹脂組成物、含有該硬化性樹脂組成物之密封材料、使該等硬化而得的硬化物、以及含有該硬化物的相機模組。

### 【先前技術】

【0002】 目前，在半導體裝置(例如相機模組)的組裝或安裝中，以保持可靠度等作為目的，經常使用含有硬化性樹脂組成物(尤其是環氧樹脂組成物)的接著劑、密封材料等(以下亦有僅稱為「密封材料」之情形)。

【0003】 如此的半導體裝置用的密封材料所用的環氧樹脂組成物，一般含有環氧樹脂及硬化劑。如此的硬化性樹脂組成物之例子，可列舉專利文獻1所揭示者。該硬化性樹脂組成物的硬化，係可藉由在適當條件下的熱處理而達成。以下，用以使硬化性樹脂組成物硬化的熱處理亦稱為「熱硬化處理」。

【0004】 近年來，隨著各種可攜式裝置的性能提升，該等所裝載的相機亦被要求更進一步提升性能。在相機的性能提升方面，耀光(Flare)之抑制係重要。耀光係指：朝向相機的入射光在鏡面、鏡筒或其他相機內部位中發生意料外的反射，結果在所拍攝的圖像或影片中有原本不存在的光映入之現象。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

[專利文獻1] 日本專利特開2012-158730號

[專利文獻2] 日本專利特開2014-156519號

[專利文獻3] 日本專利特開平10-275964號

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0006】** 如上所述，在相機模組的製造或安裝時會使用密封材料，惟由其硬化而生成的硬化物之光反射在以往係幾乎不成為問題。然而，近年來，伴隨著智慧型手機、平板電腦等可攜式裝置所裝載的相機模組所用的影像感測器(image sensor)之大型化，在與該硬化物接近的位置有配置感測器的傾向。又，對於更高畫質的照片或影片之要求亦持續提高。結果，密封材料所賦予之硬化物的表面的光反射逐漸變成問題。

**【0007】** 以往的密封材料之例，可列舉專利文獻2所揭示者。如此的密封材料常賦予表面有光澤的硬化物。因此，如上所述，因防止相機模組中的耀光等問題之需求係持續提高，故期待能改善密封材料的特性，以減少以往不太被視為問題之硬化物的表面光澤。

**【0008】** 本發明係有鑑於上述問題點而研創者，本發明的目的係提供一種使用新穎結構之硬化性樹脂組成物、以及含有該組成物之密封材料，該組成物可賦予經減少表面光澤之硬化物。本發明的其他目的係提供一種使前述硬化性樹脂組成物或密封材料硬化而得的硬化物。本發明之更進一步的其他目的係提供一種含有前述硬化物的相機模組。

## [解決課題之手段]

【0009】 在如此的狀況下，本發明者等為了開發出可賦予經減少表面光澤之硬化物的硬化性樹脂組成物，而進行專心研討。結果意外發現，在含有黑色著色劑及特定量的填料之硬化性樹脂組成物中，藉由組合使用潛伏性硬化劑與酚系硬化劑以作為用以使環氧樹脂硬化的硬化劑，而使該硬化性樹脂組成物所賦予之硬化物的表面光澤顯著減少。依照以上的新見解而完成本發明。

【0010】 亦即，本發明雖不限於以下所述者，惟包含以下之發明。

【0011】 1.一種硬化性樹脂組成物，係含有：

- (A)環氧樹脂、
- (B)潛伏性硬化劑、
- (C)酚系硬化劑、
- (D)黑色著色劑、及
- (E)填料、

其中，相對於硬化性樹脂組成物整體，(E)填料的量為20至60體積%。

【0012】 2.如前項1所述之硬化性樹脂組成物，其實質上不含硫醇化合物。

【0013】 3.如前項1或2所述之硬化性樹脂組成物，其中，[(C)酚系硬化劑之羥基的總數]/[(A)環氧樹脂之環氧基的總數]為0.1以下。

【0014】 4.如前項1至3中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，(B)潛伏性硬化劑含有咪唑化合物及/或三級胺化合物。

【0015】 5.如前項1至4中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，(B)潛伏性硬化劑係微膠囊型潛伏性硬化劑。

【0016】 6.如前項1至5中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，相對於硬化性樹脂組成物整體，(E)填料的量為35體積%以上。

【0017】 7.如前項1至6中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其在動態黏彈性測定中於升溫速度3°C/分鐘、溫度範圍25°C至120°C的條件下所測定的最低黏度為1.5Pa·s以上。

【0018】 8.一種密封材料，係含有如前項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物。

【0019】 9.如前項8所述之密封材料，係用以在相機模組中將連接影像感測器與基板的配線予以密封。

【0020】 10.如前項8或9所述之密封材料，係用以防止耀光。

【0021】 11.一種硬化物，其為前項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物或請求項8至10中任一項所述之密封材料的硬化物。

【0022】 12.一種相機模組，係含有前項11所述之硬化物。

[發明的效果]

【0023】 本發明的硬化性樹脂組成物中，除了含有黑色著色劑及特定量的填料以外，還組合含有潛伏性硬化劑與酚系硬化劑以作為用以使環氧樹脂硬化的硬化劑。因此，本發明的硬化性樹脂組成物可賦予經減少表面光澤之硬化物。如此的硬化性樹脂組成物，係在具有於其所賦予之硬化物的表面之光反射會成為問題之用途的各種半導體裝置(尤其是相機模組)的製造時為極有用。

【圖式簡單說明】

【0024】

圖1係由影像感測器以引線接合(wire bonding)方式與基板連接而成之相機模組的截面圖之一例。

圖2係由影像感測器以覆晶接合(flip chip bonding)方式與基板連接而成之相機模組的截面圖之一例。

圖3係對於實施例1至6及比較例1至5的硬化性樹脂組成物，依照JIS K7244-10的規定，一邊以升溫速度3°C/分鐘使溫度從室溫(25°C)升溫至120°C，一邊在頻率1.000Hz、平行圓板間距離0.500mm、應變量0.5的條件下測定複剪切黏度(complex shear viscosity)時，顯示複剪切黏度相對於溫度的變化之圖表。

#### 【實施方式】

【0025】 以下詳細說明本發明。

【0026】 本發明的硬化性樹脂組成物係如前述般含有(A)環氧樹脂、(B)潛伏性硬化劑、(C)酚系硬化劑、(D)黑色著色劑及(E)填料作為必要成分。以下說明此等(A)至(E)。

【0027】 另外，在本說明書中，術語「樹脂」不僅意指高分子(尤其是合成高分子)，亦意指用以製造高分子之在硬化前的分子。例如「環氧樹脂」係包括具有環氧基之在硬化前的單體等材料。

【0028】 在本說明書中，「相機」係意指具備用以成像之透鏡等光學系統且用以光學攝像的裝置，攝像波長區係包括可見光區、紅外光區及紫外光區。因此，「相機」不僅包括智慧型手機、平板電腦或筆記型電腦等裝置等所用之主要攝像可見光區的相機，亦包括例如熱像儀(thermal camera)或測定與物體的距離的ToF(Time of Flight，飛行時間)裝置所用之檢測(近)紅外光區的波長的相機等。相

- 機之用途並無特別限制，不僅可用於智慧型手機等裝置中，亦可用於車載用途或更進一步例如工廠內的數量檢查、品質檢查之用途或是建築物內外之監視用途等。又，在本說明書中，「相機模組」係指將前述相機的主要部分予以模組化而成之裝置。

#### 【0029】 (A)環氧樹脂

本發明的硬化性樹脂組成物含有環氧樹脂。

環氧樹脂大致區分為單官能環氧樹脂及多官能環氧樹脂。在本發明中，環氧樹脂較佳為含有多官能環氧樹脂。在本發明之一態樣中，環氧樹脂含有多官能環氧樹脂及單官能環氧樹脂。

【0030】 單官能環氧樹脂係含有1個環氧基的環氧樹脂。就單官能環氧樹脂之例而言，可列舉正丁基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、甲酚基環氧丙基醚、對第二丁基苯基環氧丙基醚、氧化苯乙烯(styrene oxide)、氧化 $\alpha$ -蒎烯( $\alpha$ -pinene oxide)、4-第三丁基苯基環氧丙基醚、新癸酸環氧丙基酯、2-(4,4-二甲基戊烷-2-基)-5,7,7-三甲基辛酸環氧丙基酯等，惟並不限於此等。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0031】 多官能環氧樹脂係含有2個以上之環氧基的環氧樹脂。多官能環氧樹脂大致區分為脂肪族多官能環氧樹脂及芳香族多官能環氧樹脂。脂肪族多官能環氧樹脂係具有不含芳香環之結構的多官能環氧樹脂。就脂肪族多官能環氧樹脂之例而言，可列舉：

-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、聚四亞甲基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、1,2-環氧基-4-(2-甲基環氧乙烷基)-1-甲基環己烷、環己烷型二環氧丙基醚、二環戊二烯型二環氧丙基醚等二環氧樹脂；
  - 如三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚等三環氧樹脂；
  - 如新戊四醇四環氧丙基醚等四環氧樹脂；
  - 如乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、2-(3,4-環氧基環己基)-5,1-螺-(3,4-環氧基環己基)-間二噁烷等脂環式環氧樹脂；
  - 如四環氧丙基雙(胺甲基)環己烷等環氧丙基胺型環氧樹脂；
  - 如1,3-二環氧丙基-5-甲基-5-乙基乙內醯脲等乙內醯脲型環氧樹脂；及
  - 如1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等具有聚矽氧(silicone)骨架之環氧樹脂等；惟並不限於此等。此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0032】 芳香族多官能環氧樹脂係具有含芳香環的結構之多官能環氧樹脂。在雙酚A型環氧樹脂等以往頻繁使用的環氧樹脂中，該種類係較多。就芳香族多官能環氧樹脂之例而言，可列舉：

- 雙酚 A 型環氧樹脂；
  - 如對環氧丙氧基苯基二甲基三雙酚 A 二環氧丙基醚等分支狀多官能雙酚 A 型環氧樹脂；
- 雙酚 F 型環氧樹脂；
- 酚醛(novolak)型環氧樹脂；
- 四溴雙酚 A 型環氧樹脂；
- 萘型環氧樹脂；
- 聯苯芳烷基環氧樹脂；

- 如 1,4-苯基二甲醇二環氧丙基醚等二環氧樹脂；
- 如三(4-羥基苯基)甲烷三環氧丙基醚、4,4'-[1-[4-[1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亞乙基]雙酚與表氯醇的反應生成物等三環氧樹脂；
- 如 1,1,2,2-四[4-(環氧丙氧基)苯基]乙烷等四環氧樹脂；
- 如 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二環氧丙氧基聯苯等聯苯型環氧樹脂；
- 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胺等環氧丙基胺型環氧樹脂；及
- 含萘環之環氧樹脂等；惟並不限於此等。此等可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。

環氧樹脂的環氧當量較佳為 80 至 500g/eq，更佳為 80 至 450g/eq，又更佳為 80 至 300g/eq。

另外，具有環氧基等反應性官能基的矽烷偶合劑係不包含於熱硬化性樹脂。較佳係熱硬化性樹脂不含矽原子。

### 【0033】 (B)潛伏性硬化劑

本發明的硬化性樹脂組成物含有潛伏性硬化劑。潛伏性硬化劑係指為上述環氧樹脂的硬化劑且其硬化作用會藉由適當的物理性或化學性刺激(熱、與水分的反應、電磁波、超音波、機械性剪切等)而被復原之經封阻者。因此，在將環氧樹脂與潛伏性硬化劑予以混合而得到的混合物中，在常溫下幾乎或完全不進行硬化反應，但若對於該混合物賦予適當的刺激，則會因潛伏性硬化劑的被復原的硬化作用而進行硬化反應。

就潛伏性硬化劑而言，已知有在常溫(例如25°C)為固體者及液體者。本發明所用的潛伏性硬化劑較佳係在25°C為固體者。

【0034】 在本發明中，潛伏性硬化劑的硬化作用較佳係在加熱前不會實質表現但可藉由加熱而被復原。為了方便，係將可藉由加熱而復原硬化作用的潛伏性硬化劑稱為以下之「熱活化型潛伏性硬化劑(thermally activated curing agent)」。

熱活化型潛伏性硬化劑的硬化作用特佳係可藉由加熱至高於25°C的溫度而復原者。在本發明之一態樣中，熱活化型潛伏性硬化劑的硬化作用係即使加熱至40度以下的溫度亦會復原。在一實施態樣中，潛伏性硬化劑係熱活化型潛伏性硬化劑。

在熱活化型潛伏性硬化劑中，針對硬化作用，例如藉由加熱而使其復原般，就對其進行可逆性封阻的手段之例而言，可列舉改質成具有軟化點的物質、微膠囊化(封入微膠囊中)等。

【0035】 一實施形態中，熱活化型潛伏性硬化劑為具有軟化點的改質胺或微膠囊型潛伏性硬化劑。

【0036】 本發明所使用之具有軟化點的改質胺，係在25°C為固體且包含胺化合物。就胺化合物而言，可選自例如脂肪族一級胺、脂環式一級胺、芳香族一級胺、脂肪族二級胺、脂環式二級胺、芳香族二級胺、脂肪族三級胺、脂環式三級胺、芳香族三級胺、咪唑化合物及咪唑啉(imidazoline)化合物。胺化合物較佳係選自脂肪族三級胺、脂環式三級胺、芳香族三級胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物。又，就胺化合物而言，亦能夠以與羧酸、磺酸、異氰酸酯、環氧化物等的反應生成物之形態來使用。此等化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。例如，可將上述胺化合物及其與羧酸、磺酸、異氰酸酯或環氧化物的反應生成物予以組合而使用。一實施形態中，具有軟化點的改質胺係包括咪唑化合物及/或三級胺化合物。

【0037】具有軟化點的改質胺，係能夠以商業方式取得，亦能夠以習知方法調製。就習知方法而言，可列舉日本專利特開2005-206744所記載之方法等。就具有軟化點的改質胺的市售品之代表例而言，可列舉「Fujicure FXR-1121」、「Fujicure FXR-1020」、「Fujicure FXR-1030」、「Fujicure FXR-1081」、「Fujicure FXR-1032」、「Fujicure FXR-1131」等，惟並不限於此等。

【0038】在一實施形態中，熱活化型潛伏性硬化劑係微膠囊型潛伏性硬化劑。微膠囊型潛伏性硬化劑係藉由微膠囊化而使硬化作用可逆地被封阻之環氧樹脂用的硬化劑。在該微膠囊型潛伏性硬化劑中，硬化作用依據情形而藉由加熱以及其他適當的物理性或化學性刺激(機械性剪切等)而復原。

微膠囊型潛伏性硬化劑所含的硬化劑，只要能使上述環氧樹脂進行硬化則無特別限制。就微膠囊型潛伏性硬化劑所含的硬化劑之例而言，可列舉胺化合物(包括咪唑化合物)等。

【0039】微膠囊型潛伏性硬化劑較佳係包含胺化合物。胺化合物可選自例如脂肪族一級胺、脂環式一級胺、芳香族一級胺、脂肪族二級胺、脂環式二級胺、芳香族二級胺、脂肪族三級胺、脂環式三級胺、芳香族三級胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物。胺化合物較佳係選自脂肪族三級胺、脂環式三級胺、芳香族三級胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物。又，就胺化合物而言，亦能夠以與羧酸、磺酸、異氰酸酯、環氧化物等的反應生成物之形態來使用。此等化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。例如，可將上述胺化合物及其與羧酸、磺酸、異氰酸酯或環氧化物的反應生成物予以組合而使用。

【0040】在一實施形態中，微膠囊型潛伏性硬化劑包含咪唑化合物。就咪唑化合物之例而言，可列舉：咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、1-異丁基-2-甲基

咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1,2-二甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑等經2-取代之咪唑化合物；偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎊、偏苯三甲酸1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎊等偏苯三甲酸鹽(trimellitate salt)；2,4-二胺基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]<sub>s</sub>-三吡啶、2,4-二胺基-6-[(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]<sub>s</sub>-三吡啶、2,4-二胺基-6-[(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]<sub>s</sub>-三吡啶等包含三吡啶環之化合物；2,4-二胺基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]<sub>s</sub>-三吡啶的異三聚氰酸加成物、2-苯基咪唑的異三聚氰酸加成物、2-甲基咪唑的異三聚氰酸加成物、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑的異三聚氰酸加成物及2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑的異三聚氰酸加成物等。又，其他例子可列舉對於環氧樹脂之上述咪唑的加成物等。

此等咪唑化合物之中，較佳為2-苯基-4-甲基咪唑、2,4-二胺基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]<sub>s</sub>-三吡啶、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑(包含其異三聚氰酸加成物)等。

【0041】本發明所使用的微膠囊型潛伏性硬化劑，係能夠以商業方式取得，亦能夠以將硬化劑進行微膠囊化之習知方法調製。就習知的微膠囊化方法而言，可列舉對於硬化劑之微粉末粒子的表面以異氰酸酯化合物形成覆膜的方法(WO 2004/037885、WO 2005/095486)。又，例如可列舉藉由對於硬化劑之微粉末粒子的表面可形成覆膜的材料來進行塗覆之方法(日本專利特開平5-247179號公報、日本專利特開平6-73163號公報等)。就微膠囊型潛伏性硬化劑的市售品之代表例而言，可列舉「Novacure HXA9322HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、

「Novacure HXA3922HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure

「HXA3932HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HX3921HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HX3941HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HXA5945HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HXA5911HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HXA4921HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HXA4922HP」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HX-3742」(商品名，旭化成股份有限公司製)、「Novacure HX-3721」(商品名，旭化成股份有限公司製)等，惟並不限於此等。此等之中，附有HP的等級之硬化劑係由於為低氯量而適於電子材料。

**【0042】** 另外，在微膠囊型潛伏性硬化劑中，係有以含有「液狀環氧樹脂」及「分散於其中之被密封於微膠囊中的硬化劑，例如由胺化合物所構成的粉末」之分散液的形態來提供者。使用如此形態之硬化劑時，應注意該液狀環氧樹脂的量亦包含於「本發明的硬化性樹脂組成物中的上述(A)環氧樹脂的量」。

**【0043】** 在本發明的一態樣中，潛伏性硬化劑或熱活化型潛伏性硬化劑係包含胺化合物。可使用的胺化合物之例子，係與上述微膠囊型潛伏性硬化劑之例子相同。

**【0044】** 本發明的硬化性樹脂組成物可單獨含有潛伏性硬化劑，亦可含有2種以上之組合。此外，本發明的硬化性樹脂組成物中，在不損害本發明的效果之範圍內，可將潛伏性硬化劑與其他形態的硬化劑予以組合而含有。

在一態樣中，潛伏性硬化劑不包含酚化合物。

**【0045】** 本發明的硬化性樹脂組成物中，相對於上述(A)環氧樹脂及(C)酚系硬化劑的合計，較佳係含有0.1至50重量%的潛伏性硬化劑，更佳為含有1至30重量%，特佳為含有1至20重量%。

【0046】「本發明的硬化性樹脂組成物含有潛伏性硬化劑」係有重要的意義。

在含有非潛伏性硬化劑的硬化性樹脂組成物中，在為了硬化而加熱時，使其成為最低黏度的溫度係高。例如，在含有屬於結晶性硬化劑的咪唑化合物的硬化性樹脂組成物中，使其成為最低黏度之溫度通常為75°C以上。如此的硬化性樹脂組成物，在為了硬化而加熱時，直到失去流動性為止係呈現長時間低黏度的狀態，由硬化而生成的硬化物會變成表面帶有光澤之平滑物。在此例子中，推測咪唑化合物在溶解於環氧樹脂後，若瞬間擴散，則會形成與酚系硬化劑而成之鹽，並且在環氧樹脂之間、或在環氧樹脂與酚系硬化劑之間的反應係變得難以進行，故使其成為最低黏度的溫度係變高。

相對於此，在含有潛伏性硬化劑的本發明的硬化性樹脂組成物中，使其成為最低黏度之溫度為70°C以下，較佳為60°C以下。如此之樹脂組成物，即使在為了硬化而加熱時，由於潛伏性硬化劑的硬化作用並非瞬間就被復原，故感信難以形成與酚系硬化劑而成的鹽。因此，直到失去流動性為止係不易變成低黏度的狀態，該組成物的硬化係在形成有光澤之平滑表面之前就已完成。

#### 【0047】 (C) 酚系硬化劑

本發明的硬化性樹脂組成物含有酚系硬化劑。酚系硬化劑並非潛伏性。酚系硬化劑若包含「具有游離酚性羥基且可使上述(A)環氧樹脂進行硬化的酚化合物」則無特別限制。

就上述酚化合物而言，適合使用酚樹脂，尤其是藉由使酚類或萘酚類(例如酚、甲酚、萘酚、烷基酚、雙酚、萘烯酚等)與甲醛縮合而得到的酚醛樹脂(novolak resin)。就酚醛樹脂之例而言，可列舉酚酚醛樹脂(phenol novolak resin)、鄰甲酚

- 酚醛樹脂、對甲酚酚醛樹脂、 $\alpha$ -萘酚酚醛樹脂、 $\beta$ -萘酚酚醛樹脂、第三丁基酚酚醛樹脂、雙酚 A 型酚醛樹脂、二甲苯改質酚醛樹脂、十氫萘改質酚醛樹脂、烯丙基化酚醛樹脂等。就其他酚樹脂之例而言，可列舉二環戊二烯甲酚樹脂、聚對乙炔基酚、聚(二鄰羥基苯基)甲烷、聚(二間羥基苯基)甲烷及聚(二對羥基苯基)甲烷等。此等酚化合物可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。從作業性的觀點來看，酚系硬化劑較佳係在 25°C 為液狀。又，從抑制硬化物的表面光澤的觀點來看，較佳係烯丙基化酚醛樹脂。

【0048】若本發明的硬化性樹脂組成物含有過多量的酚系硬化劑，則有硬化遲緩之虞。結果，該組成物顯示一定程度以上的流動性(調平性)的時間會被延長，而有未減少因硬化而生成的硬化物之表面光澤的可能性。因此，在本發明中， $[(C) \text{酚系硬化劑之羥基的總數}] / [(A) \text{環氧樹脂之環氧基的總數}]$ 較佳為 0.01 至 0.5。

【0049】在本發明中， $[(C) \text{酚系硬化劑之羥基的總數}] / [(A) \text{環氧樹脂之環氧基的總數}]$ 更佳為 0.3 以下，又更佳為 0.1 以下。

$[(C) \text{酚系硬化劑之羥基的總數}] / [(A) \text{環氧樹脂之環氧基的總數}]$ 較佳為 0.01 至 0.3，更佳為 0.01 至 0.2，特佳為 0.01 至 0.1。

【0050】環氧樹脂之環氧基的總數，係指將環氧樹脂的質量(g)除以該環氧樹脂的環氧當量而得之商值(在含有複數種環氧樹脂時則為各環氧樹脂之如此之商值的合計)。環氧當量係可藉由 JIS K7236 所記載的方法而求得。在無法以該方法求得環氧當量時，亦可計算為將該環氧樹脂之分子量除以該環氧樹脂 1 分子中的環氧基數而得之商值。

【0051】酚系硬化劑之羥基的總數，係指將酚系硬化劑的質量(g)除以該酚系硬化劑的羥基當量而得之商值(在含有複數種酚系硬化劑時則為各酚系硬化劑

- 之如此之商值的合計)。羥基當量係可藉由JIS K0070所記載的方法而求得。該求得方法亦記載於日本專利特開2017-210613或WO 2019/189023等。在無法以該方法求得羥基當量時，亦可計算為將該酚系硬化劑的分子量除以該酚系硬化劑1分子中的羥基數而得之商值。

#### 【0052】 (D)黑色著色劑

本發明的硬化性樹脂組成物含有(D)黑色著色劑。黑色著色劑係指藉由吸收可見光線之波長(380至780nm)的光而著色成黑色的化合物。具體上可列舉顏料及染料。若將相機模組內之金屬製配線予以密封之硬化性樹脂組成物的硬化物的透光率為高，則被金凸塊(bump)或金線等配線所反射的光會有發生耀光現象等問題之情形。由於本發明的硬化性樹脂組成物含有黑色著色劑，故可更進一步減少由意料外的光對於相機模組內的影像感測器(攝像元件)所造成之影響。就黑色著色劑而言，並無特別限制，例如可使用黑色有機顏料、混色有機顏料、無機黑色顏料(碳黑或鈦黑等)等黑色顏料、黑色有機染料等。

【0053】 黑色有機顏料可列舉如芘黑(perylene black)等，黑色有機染料可列舉如苯胺黑(aniline black)等。就混色有機顏料而言，可列舉如將選自紅色、藍色、綠色、紫色、黃色、洋紅色、青藍色等中之至少2種以上之顏料予以混合而成之疑似黑色化顏料。無機黑色顏料可列舉如石墨、以及金屬及其氧化物(包含複合氧化物)、硫化物、窒化物等之微粒子。就該金屬而言，可列舉鈦、銅、鐵、錳、鈷、鉻、鎳、鋅、鈣、銀等。本發明的硬化性樹脂組成物中，黑色顏料可單獨使用，亦可併用2種以上。此外，黑色顏料亦可與染料等其他著色劑組合使用。

【0054】 在本發明中，從隱蔽性的觀點來看，黑色著色劑較佳係含有黑色顏料。黑色顏料較佳係含有無機黑色顏料，更佳係含有碳黑及/或鈦黑。又，從保持硬化物的絕緣性的觀點來看，在一態樣中，較佳係黑色著色劑為染料。

【0055】 黑色顏料之一次粒子的平均粒徑較佳為20至200nm，更佳為50至150nm。在本發明中，黑色顏料之一次粒子的平均粒徑，只要在無特別限制下，即意指根據ISO-13320(2009)並以雷射繞射法所測定之體積基準之中值粒徑(d50)。當難以依據雷射繞射法進行測定時(例如測定對象包含難以應用雷射繞射法的微細粒子時)，亦能以其他測定方法來測定「測定對象之一次粒子的平均粒徑」。就其他測定方法之例子而言，可列舉：以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察而進行之測定、動態光散射法、從比表面積算出等。在本發明中，在如此情形下，較佳係以SEM觀察來進行測定並據以算出測定對象之一次粒子的平均粒徑。黑色著色劑較佳為硬化性樹脂組成物的0.01至10質量%。另外，在黑色著色劑為碳黑時，較佳為硬化性樹脂組成物的0.01至5質量%，更佳為0.05至4質量%。黑色著色劑為鈦黑時，較佳為硬化性樹脂組成物的0.1至10質量%，更佳為0.1至8質量%。

#### 【0056】 (E)填料

本發明的硬化性樹脂組成物含有填料。本發明的硬化性樹脂組成物藉由含有填料而更進一步抑制硬化物的光澤，結果可有效地防止耀光。硬化物的光澤受到抑制的原因，係因填料對於賦予硬化物表面賦予了不規則的結構，所以，在硬化物被光照射時，鏡面反射會更為減少之故。

【0057】 填料只要沒有特別限制，可使用習知的各種填料。就填料之具體例而言，可列舉：二氧化矽填料、氧化鋁填料、滑石填料、碳酸鈣填料等無機填料，以及聚四氟乙烯(PTFE)填料或丙烯酸系聚合物填料、聚矽氧填料等有機填料

- 等。在本發明之一態樣中，填料含有二氧化矽填料或聚矽氧填料，較佳為含有二氧化矽填料。

此外，填料亦可經表面處理劑進行表面處理，該表面處理劑係例如為矽烷偶合劑(可具有苯基、乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等取代基)等偶合劑。在本發明之一態樣中，從即使大量填充填料亦易於維持流動性的觀點來看，較佳為填料之至少一部分係經表面處理。又，在另一態樣中，若填料未經表面處理，則由於不會使加熱時之硬化性樹脂組成物的最低黏度變太低，而為較佳。

**【0058】** 填料的粒度分布、平均粒徑等並無特別限制，較佳係使用平均粒徑為 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下的填料。填料的平均粒徑較佳為 $15.0\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑超過 $20.0\ \mu\text{m}$ ，則有難以注入至狹窄空隙間之情形。填料的平均粒徑的下限並無特別限制。若使用平均粒徑為 $0.005$ 至 $0.05\ \mu\text{m}$ 左右之微細的填料，則由於不會使加熱時的最低黏度變太低，而為較佳。在一態樣中，本發明所用的填料的平均粒徑較佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下。在本說明書中，填料的平均粒徑，在無特別限制下，即意指根據ISO-13320(2009)並以雷射繞射法所測定之體積基準的中值粒徑(d50)。

從在分配器的吐出性之觀點來看，本發明所用的填料較佳為球狀。

**【0059】** 本發明的硬化性樹脂組成物中，相對於硬化性樹脂組成物整體，(E)填料的量為20至60體積%。當填料含有2種以上的填料時，所謂填料的量為全部的填料的量之合計。

若填料的量相對於硬化性樹脂組成物整體未達20體積%，則由於樹脂成分相對變多，故硬化物表面變得容易產生光澤。相對於硬化性樹脂組成物整體，填料

- 、 的量較佳為25體積%以上，更佳為30體積%以上，特佳為35體積%以上。另一方面，若填料的量超過60體積%，則由於樹脂成分相對變少，故可能導致硬化性樹脂組成物之流動性的惡化或硬化物之機械物性的惡化。相對於硬化性樹脂組成物整體，填料的量較佳為57體積%以下，更佳為55體積%以下。

在一態樣中，相對於硬化性樹脂組成物整體，填料的量較佳為 25 至 60 體積%，更佳為 25 至 57 體積%，特佳為 25 至 55 體積%。

「填料的體積」相對於「硬化性樹脂組成物整體的體積」之比率(體積%)，可藉由例如將以倍率 3000 倍取得的硬化性樹脂組成物的硬化物之截面的圖像數據使用適當圖像處理軟體來進行包含二值化處理等之適當圖像處理而求得。圖像數據係可使用例如掃描式電子顯微鏡(SEM)而取得。又，該體積之比率(體積%)可從硬化性樹脂組成物整體及填料的質量或比重來計算而求得。

**【0060】** 「使用黑色著色劑及/或填料來抑制在以相機攝像時的耀光」係已被例如專利文獻3所揭示。然而，專利文獻3之發明係關於「為了抑制相機內部之可撓性印刷基板所致之光的反射，而設置於該基板上的抗反射層或黏貼於該基板的抗反射用膜」，並非關於「硬化性樹脂組成物或密封材料」。

**【0061】** 本發明的硬化性樹脂組成物中，若有所期望，亦可視需要而含有上述(A)至(E)以外的任意成分，例如以下所述者。

**【0062】** · 穩定劑

本發明的硬化性樹脂組成物中，若有所期望，則可含有穩定劑。在本發明的硬化性樹脂組成物中，為了使其儲存穩定性提升並使適用期變長，而可添加穩定劑。可使用習知的各種穩定劑作為一液型接著劑的穩定劑，從使儲存穩定性提升

的效果來看，較佳為選自硼酸酯化合物、鋁螯合物及有機酸所構成的群組中之至少一者，更佳為選自液狀硼酸酯化合物及鋁螯合物所構成的群組中之至少一者。

【0063】就硼酸酯化合物之例而言，可列舉2,2'-氧基雙(5,5'-二甲基-1,3,2-氧雜硼雜環己烷(oxaborinane))、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三異丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三烯丙酯、硼酸三己酯、硼酸三環己酯、硼酸三辛酯、硼酸三壬酯、硼酸三癸酯、硼酸三(十二烷基)酯、硼酸三(十六烷基)酯、硼酸三(十八烷基)酯、三(2-乙基己氧基)硼烷、雙(1,4,7,10-四氧雜十一烷基)(1,4,7,10,13-五氧雜十四烷基)(1,4,7-三氧雜十一烷基)硼烷、硼酸三苜酯、硼酸三苯酯、硼酸三鄰甲苯酯、硼酸三間甲苯酯、三乙醇胺硼酸酯等。液狀硼酸酯化合物由於在常溫(25°C)為液狀，且由於可壓低調配物黏度，因而較佳。就鋁螯合物而言，例如可使用鋁螯合物A(Kawaken Fine Chemicals股份有限公司製)。就有機酸而言，例如可使用巴比妥酸(barbituric acid)。

【0064】本發明的硬化性樹脂組成物含有穩定劑時，相對於成分(A)至(C)的合計量100質量份，穩定劑的量較佳為0.01至20質量份，更佳為0.05至10質量份，又更佳為0.1至5質量份。

#### 【0065】· 偶合劑

本發明的硬化性樹脂組成物中，若有所期望，則可含有偶合劑。從使接著強度提升的觀點來看，較佳為添加偶合劑(尤其是矽烷偶合劑)。矽烷偶合劑係含有「可與無機材料進行化學鍵結的官能基」及「可與有機材料進行化學鍵結的官能基」之在其分子中具有2種以上之不同官能基的有機矽化合物。一般而言，可與無機材料進行化學鍵結的官能基係水解性矽烷基，該官能基係可使用含有烷氧基(尤其是甲氧基及/或乙氧基)的矽烷基。就可與有機材料進行化學鍵結的官能

- 基而言，可使用乙烯基、環氧基、(甲基)丙烯醯基、苯乙烯基、未經取代或經取代之胺基、巰基、脲基、異氰酸酯基等。就偶合劑而言，可使用具有前述官能基的各種矽烷偶合劑。就矽烷偶合劑之具體例而言，可列舉：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧基矽烷、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷等。此等矽烷偶合劑可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0066】 在本發明的硬化性樹脂組成物中，從使接著強度提升的觀點來看，相對於成分(A)至(C)的合計量100質量份，偶合劑的量較佳為0.1至10質量份，更佳為0.3至5質量份。

#### 【0067】 · 其他添加劑

本發明的硬化性樹脂組成物中，若有所期望，則在不損害本發明宗旨之範圍內亦可含有其他添加劑，例如離子捕獲劑、調平劑、抗氧化劑、消泡劑、阻燃劑、溶劑等。各添加劑的種類、添加量係如同常用方法。惟本發明的硬化性樹脂組成物較佳係不含硫醇化合物。此係由於本發明的硬化性樹脂組成物在用於密封配線時，硫醇化合物有引起金屬腐蝕之虞之故。在本發明的一態樣中，硬化性樹脂組成物實質上不含硫醇化合物。

【0068】 製造本發明的硬化性樹脂組成物的方法並無特別限制。例如，可藉由在適當的混合機中同時或分別地導入成分(A)至(E)及視需要之其他添加劑，若有需要則一邊藉由加熱而溶融且一邊攪拌並混合，製成均一的組成物，而得到

本發明的硬化性樹脂組成物。該混合機並無特別限制，可使用具備攪拌裝置及加熱裝置之搗潰機(Raikai mixer)、亨舍爾混合機(Henschel mixer)、三輥研磨機、球磨機、行星式攪拌機、珠磨機等。又，亦可適當地組合此等裝置來使用。

**【0069】** 如此得到的硬化性樹脂組成物係如前述般可藉由進行熱硬化處理而變換成最終的硬化物。

熱硬化處理係可藉由在適當條件下加熱本發明的硬化性樹脂組成物而進行。該加熱較佳係在80至250°C進行，更佳係在90至180°C進行，特佳係在90至150°C進行。此外，該加熱較佳係在1秒至120分鐘內進行，更佳係在10秒至90分鐘內進行，特佳係在15秒至70分鐘內進行。

**【0070】** 本發明的硬化性樹脂組成物若進行上述熱硬化處理，則可賦予經減少表面光澤之硬化物。光澤降低之原因，係因該硬化物的表面存在著具有微細突起(bumps)的結構，被光照射時的反射會變成以擴散反射為主，而減少鏡面反射減少之故。該微細的突起結構，係因該組成物所含有的(E)填料的形狀反映於硬化物的表面而生成。

**【0071】** 一般而言，若將硬化性樹脂組成物進行熱硬化處理，則隨著溫度的上升，其黏度會降低，流動性(調平性)會提高。若硬化前的硬化性樹脂組成物在一定程度以上的時間內為如此之狀態，則因其流動性而於硬化性樹脂組成物的表面形成平滑的樹脂層並發生硬化。結果，因硬化物表面變平滑，故變得難以減少硬化物表面之光澤。

**【0072】** 相對於此，本發明的硬化性樹脂組成物，即使為了硬化而加熱，其黏度亦不太會降低，流動性(調平性)亦不太會上升。在一實施形態中，對於本發明的硬化性樹脂組成物，在依照JIS K7244-10的規定並於升溫速度3°C/分鐘、

- 溫度範圍25°C至120°C、頻率1.000Hz、平行圓板間距離0.500mm、應變量0.5的條件下進行動態黏彈性測定時，在上述溫度範圍內之複剪切黏度的絕對值之最小值為1.5Pa·s以上。另外，在本說明書中，有僅將複剪切黏度之絕對值稱為「複剪切黏度」之情形。又，有將動態黏彈性測定所觀測之如此的複剪切黏度之最小值稱為「最低黏度」之情形。

此外，在該組成物中，在相對較低溫下會引發硬化反應及其所伴隨的增稠。此係暗示在該組成物的動態黏彈性測定中，使複剪切黏度成為最小之溫度係較低。結果，該組成物顯示一定程度以上的流動性(調平性)之時間係受到限制，在硬化性樹脂組成物的表面形成平滑樹脂層之前就已完成硬化，而生成經減少表面光澤之硬化物。在一實施形態中，對於本發明的硬化性樹脂組成物，在依照 JIS K7244-10 的規定並於升溫速度 3°C/分鐘、溫度範圍 25°C 至 120°C、頻率 1.000Hz、平行圓板間距離 0.500mm、應變量 0.5 的條件下進行動態黏彈性測定時，使複剪切黏度成為最小之溫度為 55°C 以下。

因此，在使用本發明的硬化性樹脂組成物來接合其零件而成的組裝物中，可解決由光的鏡面反射所造成之問題。例如，在使用本發明的硬化性樹脂組成物所製造的相機模組中，攝像時的耀光係大幅受到抑制。

**【0073】** 與此相關，本發明的硬化性樹脂組成物較佳係顯示一定程度的較大的搖變性。此係由於該組成物在為了硬化而加熱時，該加熱所伴隨的對流係受到抑制，該組成物中的填料的分散狀態係被維持之故。如此，若該組成物的搖變度(thixotropic index)大，則即使在加熱時亦會維持填料的分散狀態，故分散的填料不易沉降。因填料不沉降而分散於該組成物中，故使填料的形狀變得容易反映於硬化物的表面，而變得容易減少硬化物表面的光澤。

在本發明的硬化性樹脂組成物中，搖變度較佳為1.0至5.5，更佳為1.1至5.5，又更佳為1.2至5.0。就搖變度而言，係將硬化性樹脂組成物在 $25^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $50\%\text{RH}\pm 10\%\text{RH}$ 環境下，使用E型黏度計(TVE-25H:東機產業公司製，轉子名稱:3°xR9.7)，以1rpm及10rpm，以預先設定之適當的範圍(H、R，或U)測定，而算出作為1rpm/10rpm之值。

【0074】此外，本發明的硬化性樹脂組成物係由於具有特定的構成，所以，在常溫亦能確保一定程度以上的黏度。此係因若在常溫中為一定程度以上的黏度，則加熱時的最低黏度亦不易降低之故。本發明的環氧樹脂組成物在 $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度不會太低，通常為 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。又，本發明的環氧樹脂組成物在 $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度較佳為 $3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，更佳為 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上，又更佳為 $8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上。又，從注入性的觀點來看，較佳係在 $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度為 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。在本說明書中，就黏度而言，只要在沒有特別限制下，就是以依照日本工業規格JIS K6833而測定之值來記載。具體而言，可使用E型黏度計並以轉數10rpm進行測定來求得。所使用的機器或轉子或測定範圍並無特別限制。

【0075】在本發明中，物體的表面光澤，係可藉由依照JIS Z 8741之規定並以入射角 $20^{\circ}$ 測定的鏡面光澤度來進行評估。本發明的硬化性樹脂組成物所賦予之硬化物的鏡面光澤，係在硬化物之膜厚為 $100\mu\text{m}$ 以上時而較佳為10%以下，更佳為5%以下。

【0076】本發明的硬化性樹脂組成物可作為接著劑或密封材料使用。又，本發明的硬化性樹脂組成物可使用於製造相機模組。更具體而言，本發明的樹脂組成物可使用於相機模組用零件的接著及密封，尤其可用以在相機模組中將連接影像感測器與基板的配線予以密封。

在本發明中，亦提供含有本發明的硬化性樹脂組成物的密封材料。本發明的密封材料係適於例如在相機模組中將連接影像感測器與基板的配線予以密封。

【0077】 在一態樣中，影像感測器與基板係以引線接合方式連接。於此情形下，連接影像感測器與基板的配線係指接合電線(bonding wire)。由影像感測器以引線接合方式與基板連接而成的相機模組的截面圖之一例係示於圖1。該圖中，連接影像感測器與基板的配線(接合電線)係被接著劑的硬化物10所密封。接著劑亦可為密封材料。

在另一態樣中，影像感測器與基板係以覆晶接合方式連接。由影像感測器以覆晶接合方式與基板連接而成的相機模組的截面圖之一例係示於圖2。該圖中，連接影像感測器與基板的配線(凸塊)係被接著劑的硬化物102所密封。接著劑可為密封材料。

【0078】 在本發明之一態樣中，本發明的硬化性樹脂組成物或密封材料係用以防止攝像中之耀光。在本發明之一態樣中，亦提供本發明的硬化性樹脂組成物或密封材料，其係用以賦予於表面具有微細突起結構的硬化物。

【0079】 本發明的硬化性樹脂組成物可作為例如用以將「含有各種電子零件的半導體裝置(尤其是在其內部抑制光的反射係重要者)、或構成電子零件之零件彼此」予以接合的接著劑或其原料來使用。

【0080】 又，在本發明中，亦提供一種藉由使本發明的硬化性樹脂組成物或密封材料進行硬化所得到的硬化物。在本發明中，進一步提供一種含有本發明的硬化物之相機模組。

(實施例)

【0081】 以下，對於本發明，依據實施例而進行說明，惟本發明並不限於此等。另外，在以下的實施例中，份、%只要沒有特別限制即表示質量份、質量%。

【0082】 實施例1至6、比較例1至6

依照表1所示的調配方式，使用三輥研磨機混合預定量之各成分，調製硬化性樹脂組成物。在表1中，各成分的量係以質量份(單位：g)表示。

【0083】 (A)環氧樹脂

在實施例及比較例中，作為(A)環氧樹脂使用的化合物係如下述。

(A-1)：萘型環氧樹脂(商品名：HP-4032D，DIC 股份有限公司製，環氧當量：130)

(A-2)：雙酚 F 型環氧樹脂(平均分子量：318)(商品名：YDF-8170，NIPPON STEEL Chemical & Material 股份有限公司製，環氧當量：159)

(A-3)：雙酚 F 型環氧樹脂·雙酚 A 型環氧樹脂混合物(商品名：EXA-835LV，DIC 股份有限公司製，環氧當量：165)

(A-4)：1,4-環己烷二甲醇二環氧丙基醚(商品名：CDMDG，昭和電工股份有限公司製，環氧當量：136)

(A-5)：對第三丁基苯基環氧丙基醚(商品名：ED509S，ADEKA 股份有限公司製，環氧當量：205)

【0084】 (B)潛伏性硬化劑

在實施例及比較例中，作為(B)潛伏性硬化劑使用的化合物係如下述。

(B-1)潛伏性硬化劑 1(商品名：Novacure HXA3932HP，旭化成股份有限公司製)

(B-2)潛伏性硬化劑 2(商品名：Novacure HXA9322HP，旭化成股份有限公司製)

(B-3)潛伏性硬化劑 3(商品名：Novacure HXA5945HP，旭化成股份有限公司製)

(B-4)潛伏性硬化劑 4(商品名：Fujicure FXR1121，股份有限公司 T&K TOKA製)

【0085】關於前述(B-1)至(B-3)，皆以使微粒子狀的微膠囊型潛伏性硬化劑分散於環氧樹脂(雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂的混合物(環氧當量：170))中而成之分散液(潛伏性硬化劑/雙酚A型環氧樹脂與雙酚F型環氧樹脂的混合物=33/67(質量比))之形態來提供。構成該分散液的環氧樹脂係被視為構成(A)的一部分者。所以，在表1中，僅將(B-1)至(B-3)中的潛伏性硬化劑的量示於(B)欄，(B-1)至(B-3)中的環氧樹脂的量則示於(A)欄。

#### 【0086】(C)酚系硬化劑

在實施例及比較例中，作為(C)酚系硬化劑使用的化合物係如下述。

(C-1)：液狀酚系酚醛樹脂(商品名：MEH-8005，明和化成股份有限公司製，  
羥基當量：136)

#### 【0087】(C')上述(B)或(C)以外的硬化劑

在實施例及比較例中，作為上述(B)或(C)以外的硬化劑使用的化合物係如下述。

(C'-1)：咪唑化合物(商品名：Curezol 2E4MZ，四國化成工業股份有限公司製)

(C'-2)：酸酐(商品名：jER Cure YH306，三菱化學股份有限公司製)

**【0088】 (D)黑色著色劑**

在實施例及比較例中，作為(D)黑色著色劑使用的化合物係如下述。

(D-1)碳黑(商品名：Special Black 4，Orion Engineered Carbons 股份有限公司製)

**【0089】 (E)填料**

在實施例及比較例中，作為(E)填料使用的化合物係如下述。

(E-1)二氧化矽填料 1(商品名：SO-E5，平均粒徑  $2.0 \mu\text{m}$ ，Admatechs 股份有限公司製)

(E-2)二氧化矽填料 2(商品名：SE2300，平均粒徑  $0.6 \mu\text{m}$ ，Admatechs 股份有限公司製)

(E-3)二氧化矽填料 3(商品名：Seahostar(註冊商標)KE-S30HG，平均粒徑  $0.3 \mu\text{m}$ ，日本觸媒股份有限公司製)

(E-4)聚矽氧複合粉末填料(商品名：KMP-600，平均粒徑  $5 \mu\text{m}$ ，信越化學工業股份有限公司製)

(E-5)表面處理二氧化矽填料(商品名：Aerosil(註冊商標)R805，Nippon Aerosil 股份有限公司製，平均粒徑  $12\text{nm}$ ，經辛基矽烷進行表面處理)

**【0090】 ((E)填料的量(體積%))**

(A)、(B)、(C)及(C'-1)的比重設為  $1.1\text{g/cm}^3$ ，(C'-2)的比重設為  $1.2\text{g/cm}^3$ ，(D)的比重設為  $1.9\text{g/cm}^3$ ，(E-1)至(E-3)及(E-5)的比重設為  $2.2\text{g/cm}^3$ ，(E-4)的比重設為  $0.99\text{g/cm}^3$ ，從各成分的質量，求得(E)填料相對於硬化性樹脂組成物整體之體積比(體積%)。將結果作為「(E)填料的量(體積%)」而示於表 1。

**【0091】 (動態黏彈性(加熱時的最低黏度及此時的溫度))**

使用流變儀(MARS II, HAAKE公司製), 依照JIS K7244-10的規定, 一邊以升溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 使溫度從室溫( $25^{\circ}\text{C}$ )升溫至 $120^{\circ}\text{C}$ , 一邊在頻率 $1.000\text{Hz}$ 、平行圓板間距離 $0.500\text{mm}$ 、應變量 $0.5$ 的條件下測定硬化性樹脂組成物的複剪切黏度( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )。對於各硬化性樹脂組成物, 將在上述溫度範圍中使複剪切黏度成為最小之溫度及此時的複剪切黏度(最低黏度)示於表1。此外, 在該動態黏彈性測定時, 針對實施例1至6及比較例1至5的硬化性樹脂組成物, 將其複剪切黏度相對於溫度的變化示於圖3。

#### 【0092】 ( $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度)

使用 Brookfield 公司製的 E 型旋轉黏度計(TVE-25H: 東機產業公司製, 轉子名稱: $3^{\circ}\times\text{R}9.7$ ), 在  $25^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{rpm}$  的條件下測定硬化性樹脂組成物的黏度(單位: $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )。結果示於表 1。

#### 【0093】 (搖變度(TI))

除了將旋轉速度設為  $1\text{rpm}$  以外, 以與上述「 $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度」相同的條件來測定硬化性樹脂組成物的黏度(單位: $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )。將上述「 $25^{\circ}\text{C}$ 時的黏度」除以該黏度後所得之值計算為該硬化性樹脂組成物的搖變度(TI)。結果示於表 1。

#### 【0094】 (硬化物之表面的鏡面光澤度的評估)

將在  $40\text{mm}\times 60\text{mm}\times 3\text{mm}$  的 SUS 板上塗布的硬化性樹脂組成物以 Yamato Scientific 股份有限公司製的精密恆溫器 DH412 在  $120^{\circ}\text{C}$  加熱 1 小時, 使厚度  $300\pm 20\ \mu\text{m}$  的硬化物形成於 SUS 板上。使用所得到的 SUS 板上的硬化物作為試片。

使用堀場製作所股份有限公司製的光澤度計 IG-331(光源：LED(波長 890nm))，依照 JIS Z 8741 的規定，在入射角 20°、受光角 20°的條件下測定該試片之表面的鏡面光澤度(%)。結果示於表 1。

**【0095】(硬化物薄膜之表面的鏡面光澤度之評估)**

除了將SUS板上的硬化物的厚度設為 $50 \pm 10 \mu\text{m}$ 以外，重覆進行與上述「硬化物之表面的鏡面光澤度之評估」相同的步驟。若為反射光的強度太高而無法測定之情形時係將結果示為「OR」。結果示於表1。

【0096】 [表1]

表 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	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A-1)			7.2									
(A-2)	9.4	26.4	7.2	30.5	28.5		9.5	14.0				
(A-3)						38.0			89.5	38.0		
(A-4)	18.0		2.5	2.4	2.2		3.9					
(A-5)					19.5							
(B-1)	16.1			7.4			3.0					
(B-2)		17.4	9.4									40.2
(B-3)					14.4							
(B-4)	7.9			3.6			1.5				19.8	
(B-5)												
(B-6)		8.6	4.6									8.3
(B-7)					7.1							
(B-8)												
(B-9)												
(C)	2.5	2.5	2.0	3.0	3.0					1.5	5.4	3.0
(C')						3.3						
(C'')						1.5						
(D)	0.05	0.05	0.05	0.10	0.20	0.20	0.10	0.20	0.20	0.20	0.10	0.00
(E)												
(E-1)	42.5											
(E-2)												
(E-3)		43.0										
(E-4)								15.0				
(E-5)	3.6	2.1	2.1	0.0	4.1		0.0	3.0	0.0	1.5	0.0	2.0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(E) 填料的量(體積%)	30	29	50	36	25	40	49	51	0	40	0	30
(C) / (A) <sup>a</sup>	0.06	0.07	0.08	0.09	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.08
黏度 (Pa·s, 25°C)	15	21	55	22	12	35	5	70	3	80	15	19
搖變度	3.0	1.4	2.2	1.1	5.1	2.0	1	0.9	0.9	2.2	1	1.4
最低黏度 (Pa·s) <sup>b</sup>	9.43	2.96	8.18	1.84	7.98	12.24	0.11	0.40	0.08	1.46	0.09	2.70
成為最低黏度的溫度 (°C) <sup>c</sup>	45	53	52	55	51	38	75	86	74	82	86	53
硬化物表面的鏡面光澤度	0	0	1	1	0	0	32	20	89	87	35	
硬化物薄膜表面的鏡面光澤度		1										OR

a: [C] 酚系硬化劑之羥基的總數/[A] 環氧樹脂之環氧基的總數

b: 動態黏彈性測定中，複切黏度的絕對值之最小值

c: 動態黏彈性測定中，使複切黏度的絕對值成為最小的溫度

**【0097】 (結果之考察)**

本發明的硬化性樹脂組成物係含有黑色著色劑及特定量的填料並且還組合含有潛伏性硬化劑及酚系硬化劑，並賦予了經顯著減少表面光澤的硬化物(實施例1至6)。此係由於該組成物即使在為了硬化而加熱時，亦僅在有限的時間內顯示一定程度以上的流動性(調平性)，所以在該組成物的表面形成平滑樹脂層之前就已完成硬化之故。

**【0098】** 另一方面，不含填料或含有上述組合以外之硬化劑的硬化性樹脂組成物，係賦予了未減少表面光澤的硬化物(比較例1至5)。此係由於在為了硬化而加熱時，該組成物顯示調平性的時間係足夠長到在硬化之前就已於該組成物的表面形成平滑樹脂層之故。

又，不含黑色著色劑的硬化性樹脂組成物係賦予了透光率高的硬化物。若該硬化物為形成於金屬板上的薄膜，則由於光會被金屬板反射且穿透硬化物，故難以測定硬化物之表面的鏡面光澤度(比較例6)。若使用如此之組成物來將半導體裝置內的金屬製配線予以密封，則有被配線反射的光會發生耀光現象等問題之虞。

(產業上之可利用性)

**【0099】** 本發明的硬化性樹脂組成物係含有黑色著色劑及特定量的填料並且還組合含有潛伏性硬化劑與酚系硬化劑作為用以使環氧樹脂硬化的硬化劑。因此，本發明的硬化性樹脂組成物可賦予經減少表面光澤之硬化物。如此之硬化性樹脂組成物係極有用於製造具有將其賦予之硬化物的表面的光反射視為問題之用途的各種半導體裝置(尤其是相機模組)。

【0100】 日本專利案申請號2021-188312號(申請日：2021年11月19日)的揭示的整體內容係藉由參考而納入本說明書中。

關於本說明書所記載的全部的文獻、專利申請案及技術標準，其針對各個文獻、專利申請案及技術標準藉由參考而納入之情況，係與具體且分別地記載之情形為相同程度地藉由參考而納入本說明書中。

### 【符號說明】

#### 【0101】

1:以引線接合方式安裝有影像感測器的相機模組

10:接著劑的硬化物

20:基板

30:影像感測器

40:光學透鏡

50:濾光片

60:鏡筒

70:音圈馬達(VCM，Voice Coil Motor)

80:以覆晶方式安裝有影像感測器的相機模組

82:透鏡

84:音圈馬達

86:透鏡單元

88:支撐體

90:截止濾光片

92:攝像元件

94:印刷配線基板

100,102,104:接著劑的硬化物

**【發明申請專利範圍】**

**【請求項1】** 一種硬化性樹脂組成物，係含有：

- (A)環氧樹脂、
- (B)潛伏性硬化劑、
- (C)酚系硬化劑、
- (D)黑色著色劑、及
- (E)填料、

其中，相對於硬化性樹脂組成物整體，(E)填料的量為20至60體積%。

**【請求項2】** 如請求項1所述之硬化性樹脂組成物，其實質上不含硫醇化合物。

**【請求項3】** 如請求項1或2所述之硬化性樹脂組成物，其中，[(C)酚系硬化劑之羥基的總數]/[(A)環氧樹脂之環氧基的總數]為0.1以下。

**【請求項4】** 如請求項1至3中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，(B)潛伏性硬化劑含有咪唑化合物及/或三級胺化合物。

**【請求項5】** 如請求項1至4中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，(B)潛伏性硬化劑係微膠囊型潛伏性硬化劑。

**【請求項6】** 如請求項1至5中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其中，相對於硬化性樹脂組成物整體，(E)填料的量為35體積%以上。

**【請求項7】** 如請求項1至6中任一項所述之硬化性樹脂組成物，其在動態黏彈性測定中於升溫速度3°C/分鐘、溫度範圍25°C至120°C的條件下所測定的最低黏度為1.5Pa·s以上。

【請求項8】 一種密封材料，係含有請求項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物。

【請求項9】 如請求項8所述之密封材料，係用以在相機模組中將連接影像感測器與基板的配線予以密封。

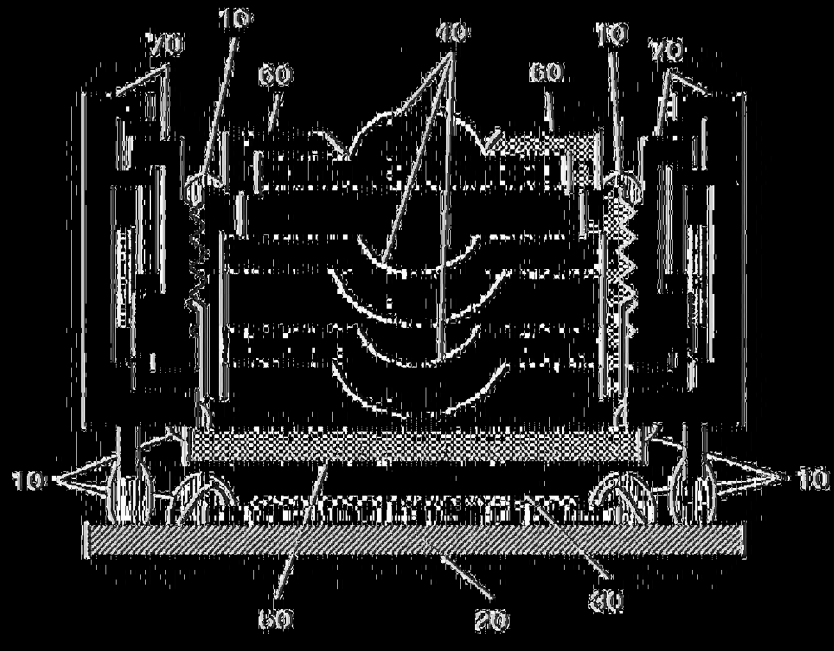
【請求項10】 如請求項8或9所述之密封材料，係用以防止耀光(Flare)。

【請求項11】 一種硬化物，其為請求項1至7中任一項所述之硬化性樹脂組成物或請求項8至10中任一項所述之密封材料的硬化物。

【請求項12】 一種相機模組，係含有請求項11所述之硬化物。

【發明圖式】

1



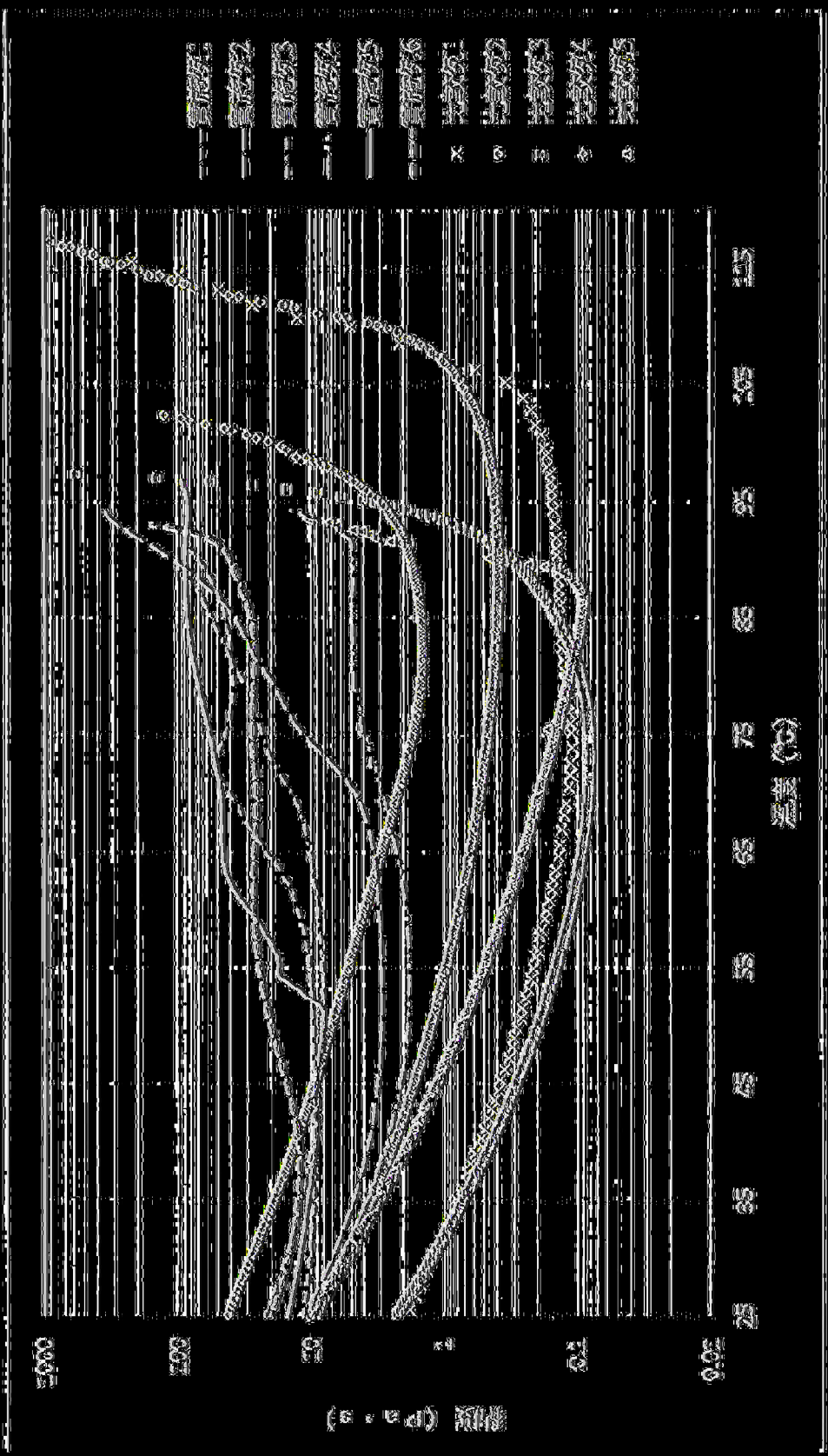
【圖1】



【圖2】

380088

202330102



【圖3】