



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118176231 A

(43) 申请公布日 2024.06.11

(21) 申请号 202280072379.X

(22) 申请日 2022.11.15

(30) 优先权数据

2021-188312 2021.11.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/042374 2022.11.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/090317 JA 2023.05.25

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本新潟县

(72) 发明人 永田理惠子

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08G 59/62 (2006.01)

C08G 59/56 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08L 63/00 (2006.01)

G03B 17/08 (2021.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物

(57) 摘要

本发明提供一种提供降低了表面光泽的固化物的固化性树脂组合物、包含其的密封材料。本发明还提供使上述固化性树脂组合物或密封材料固化而得到的固化物。本发明进一步提供包含上述固化物的照相机模块。

1. 一种固化性树脂组合物,其包含:
 - (A) 环氧树脂,
 - (B) 潜伏性固化剂,
 - (C) 酚类固化剂,
 - (D) 黑色着色剂,以及
 - (E) 填料;相对于固化性树脂组合物整体,(E)填料的量为20体积%~60体积%。
2. 根据权利要求1所述的固化性树脂组合物,其实质上不包含硫醇化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的固化性树脂组合物,其中,(C)酚类固化剂中的羟基的总数/(A)环氧树脂中的环氧基的总数为0.1以下。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,(B)潜伏性固化剂包含咪唑化合物和/或叔胺化合物。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,(B)潜伏性固化剂为微囊型潜伏性固化剂。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,相对于固化性树脂组合物整体,(E)填料的量为35体积%以上。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,在动态粘弹性测定中,在升温速度3°C/分钟、温度范围25°C~120°C的条件下测定的最低粘度为1.5Pa·s以上。
8. 一种密封材料,其包含权利要求1~7中任一项所述的固化性树脂组合物。
9. 根据权利要求8所述的密封材料,其用于在照相机模块中将连接图像传感器与基板的布线密封。
10. 根据权利要求8或9所述的密封材料,其用于防止眩光。
11. 一种固化物,其为权利要求1~7中任一项所述的固化性树脂组合物或权利要求8~10中任一项所述的密封材料的固化物。
12. 一种照相机模块,其包含权利要求11所述的固化物。

固化性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及固化性树脂组合物、包含其的密封材料、使其固化而得到的固化物及包含该固化物的照相机模块。

背景技术

[0002] 目前,在半导体装置、例如照相机模块的组装、安装中,以可靠性的保持等为目的,常常使用包含固化性树脂组合物、特别是环氧树脂组合物的粘接剂、密封材料等(以下,有时简称为“密封材料”)。

[0003] 这样的半导体装置用的密封材料中使用的环氧树脂组合物通常包含环氧树脂及固化剂。作为这样的固化性树脂组合物的例子,可以举出专利文献1中公开的固化性树脂组合物。该固化性树脂组合物的固化可以通过适当的条件下的热处理而达成。以下,也将用于使固化性树脂组合物固化的热处理称为“热固化处理”。

[0004] 随着近年来的各种便携式设备的性能提高,对于其中所搭载的照相机也要求进一步的性能提高。在照相机的性能提高中,眩光的抑制是重要的。所谓眩光,是下述现象:向照相机入射的光在透镜面、镜筒、照相机内的其他部位发生了不希望的反射,结果,在拍摄到的图像、视频中映现本来不存在的光。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2012-158730

[0008] 专利文献2:日本特开2014-156519

[0009] 专利文献3:日本特开平10-275964

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 如上所述,在照相机模块的制造、安装中使用密封材料,来自其固化而产生的固化物的光的反射以往几乎不被视为问题。但是,近年来,随着搭载于智能手机、平板电脑等便携式设备中的照相机模块所使用的图像传感器的大型化,有在与该固化物接近的位置配置传感器的倾向。另外,对于更高画质的照片、视频的要求也不断增高。其结果是,密封材料所形成的固化物的表面上的光的反射逐渐成为问题。

[0012] 作为以往的密封材料的例子,可以举出专利文献2中公开的密封材料。这样的密封材料常常形成表面具有光泽的固化物。因此,如上所述,随着防止照相机模块中的眩光等问题的需求不断增高,期望为了降低以往不太被视为问题的固化物的表面光泽的密封材料的特性改善。

[0013] 本发明是鉴于如上所述的问题点而作出的,本发明的目的在于提供利用了新机制的提供降低了表面光泽的固化物的固化性树脂组合物、包含其的密封材料。本发明的另一目的在于提供使上述固化性树脂组合物或密封材料固化而得到的固化物。本发明的又一目

的在于提供包含上述固化物的照相机模块。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 在这样的状况下,本申请的发明人为了开发出提供降低了表面光泽的固化物的固化性树脂组合物而进行了深入研究。结果意外地发现,通过在包含黑色着色剂及特定量的填料的固化性树脂组合物中,作为用于使环氧树脂固化的固化剂,将潜伏性固化剂与酚类固化剂组合使用,从而能显著地降低该固化性树脂组合物所形成的固化物的表面光泽。基于以上的新见解,完成了本发明。

[0016] 即,本发明包含以下的发明,但并不限定于以下内容。

[0017] 1.一种固化性树脂组合物,其包含:

[0018] (A) 环氧树脂,

[0019] (B) 潜伏性固化剂,

[0020] (C) 酚类固化剂,

[0021] (D) 黑色着色剂,以及

[0022] (E) 填料;

[0023] 相对于固化性树脂组合物整体,(E)填料的量为20体积%~60体积%。

[0024] 2.根据前项1所述的固化性树脂组合物,其实质上不包含硫醇化合物。

[0025] 3.根据前项1或2所述的固化性树脂组合物,其中,[(C) 酚类固化剂中的羟基的总数]/[(A) 环氧树脂中的环氧基的总数]为0.1以下。

[0026] 4.根据前项1~3中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,(B)潜伏性固化剂包含咪唑化合物和/或叔胺化合物。

[0027] 5.根据前项1~4中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,(B)潜伏性固化剂为微囊型潜伏性固化剂。

[0028] 6.根据前项1~5中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,相对于固化性树脂组合物整体,(E)填料的量为35体积%以上。

[0029] 7.根据前项1~6中任一项所述的固化性树脂组合物,其中,在动态粘弹性测定中,在升温速度3°C/分钟、温度范围25°C~120°C的条件下测定的最低粘度为1.5Pa·s以上。

[0030] 8.一种密封材料,其包含前项1~7中任一项所述的固化性树脂组合物。

[0031] 9.根据前项8所述的密封材料,其用于在照相机模块中将连接图像传感器与基板的布线密封。

[0032] 10.根据前项8或9所述的密封材料,其用于防止眩光。

[0033] 11.一种固化物,其为前项1~7中任一项所述的固化性树脂组合物或前项8~10中任一项所述的密封材料的固化物。

[0034] 12.一种照相机模块,其包含前项11所述的固化物。

[0035] 发明效果

[0036] 本发明的固化性树脂组合物包含黑色着色剂及特定量的填料,并且组合包含潜伏性固化剂和酚类固化剂作为用于使环氧树脂固化的固化剂。因此,本发明的固化性树脂组合物提供降低了表面光泽的固化物。这样的固化性树脂组合物在具有其所形成的固化物的表面上的光反射成为问题的用途的各种半导体装置、特别是照相机模块的制造中极其有用。

附图说明

[0037] [图1]是利用引线键合方式将图像传感器与基板连接的照相机模块的截面图的一个例子。

[0038] [图2]是利用倒装芯片键合方式将图像传感器与基板连接的照相机模块的截面图的一个例子。

[0039] [图3]是示出针对实施例1~6及比较例1~5的固化性树脂组合物、按照JIS K7244-10的规定一边将温度以3°C/分钟的升温速度从室温(25°C)升温至120°C、一边在频率为1.000Hz、平行圆板间距离为0.500mm、应变量为0.5的条件下测定了复数剪切粘度时的、复数剪切粘度相对于温度的变化的图。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明进行详细说明。

[0041] 如上所述,本发明的固化性树脂组合物包含(A)环氧树脂、(B)潜伏性固化剂、(C)酚类固化剂、(D)黑色着色剂及(E)填料作为必需成分。以下对这些(A)~(E)进行说明。

[0042] 需要说明的是,本说明书中,术语“树脂”不仅是指高分子(特别是合成高分子),还指代为了制造高分子而使用的固化前的分子。例如,“环氧树脂”包括具有环氧基的固化前的单体等材料。

[0043] 本说明书中,所谓“照相机”,是指具备用于形成图像的透镜等光学系统、用于进行光学拍摄的装置,拍摄波长区域包含可见光区域、红外线区域及紫外线区域。因此,“照相机”不仅包括智能手机、平板电脑、笔记本电脑等设备等中所使用的主要对可见光区域进行拍摄的照相机,还包括例如热感照相机、测定到物体的距离的ToF(Time of Flight,飞行时间)设备中所使用的对(近)红外区域的波长进行检测的照相机等。照相机的用途没有特别限制,不仅包括智能手机等设备中的使用,还可以用于车载用途、以及工厂内的计数/理货的用途、建筑物内外的监视的用途等。另外,本说明书中,所谓“照相机模块”,是将上述照相机的主要部分模块化而得到的装置。

[0044] (A)环氧树脂

[0045] 本发明的固化性树脂组合物包含环氧树脂。

[0046] 环氧树脂主要分为单官能环氧树脂和多官能环氧树脂。本发明中,环氧树脂优选包含多官能环氧树脂。在本发明的一个方式中,环氧树脂包含多官能环氧树脂及单官能环氧树脂。

[0047] 单官能环氧树脂为包含1个环氧基的环氧树脂。作为单官能环氧树脂的例子,可以举出正丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、对仲丁基苯基缩水甘油醚、氧化苯乙烯、 α -环氧癸烷、4-叔丁基苯基缩水甘油醚、新癸酸缩水甘油酯、2-(4,4-二甲基戊烷-2-基)-5,7,7-三甲基辛酸缩水甘油酯等,但不限于此。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0048] 多官能环氧树脂为包含2个以上环氧基的环氧树脂。多官能环氧树脂主要分为脂肪族多官能环氧树脂和芳香族多官能环氧树脂。脂肪族多官能环氧树脂为具有不包含芳香环的结构的多官能环氧树脂。作为脂肪族多官能环氧树脂的例子,可举出:

[0049] - (聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、丁二醇二缩水甘油醚、新

戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷二缩水甘油醚、聚四亚甲基醚二醇二缩水甘油醚、丙三醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,2-环氧-4-(2-甲基环氧乙基)-1-甲基环己烷、环己烷型二缩水甘油醚、二环戊二烯型二缩水甘油醚这样的二环氧树脂；

[0050] -三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、丙三醇三缩水甘油醚这样的三环氧树脂；

[0051] -季戊四醇四缩水甘油醚这样的四环氧树脂；

[0052] -乙烯基(3,4-环己烯)二氧化物、2-(3,4-环氧环己基)-5,1-螺-(3,4-环氧环己基)-间二氧杂环己烷这样的脂环式环氧树脂；

[0053] -四缩水甘油基双(氨基甲基)环己烷这样的缩水甘油胺型环氧树脂；

[0054] -1,3-二缩水甘油基-5-甲基-5-乙基乙内酰脲这样的乙内酰脲型环氧树脂；以及

[0055] -1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷这样的具有硅酮骨架的环氧树脂,等等,

[0056] 但不限于此。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0057] 芳香族多官能环氧树脂为具有包含芳香环的结构的多官能环氧树脂。双酚A型环氧树脂等以往常常使用的环氧树脂中有较多这种树脂。作为芳香族多官能环氧树脂的例子,可举出:

[0058] -双酚A型环氧树脂；

[0059] -对缩水甘油基氧基苯基二甲基三双酚A二缩水甘油醚这样的支链状多官能双酚A型环氧树脂；

[0060] -双酚F型环氧树脂；

[0061] -线型酚醛清漆(Novolac)型环氧树脂；

[0062] -四溴双酚A型环氧树脂；

[0063] -芴型环氧树脂；

[0064] -联苯芳烷基环氧树脂；

[0065] -1,4-苯基二甲醇二缩水甘油醚这样的二环氧树脂；

[0066] -三(4-羟基苯基)甲烷三缩水甘油醚、4,4'-[1-[4-[1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚与表氯醇的反应产物这样的三环氧树脂；

[0067] -1,1,2,2-四[4-(缩水甘油基氧基)苯基]乙烷这样的四环氧树脂；

[0068] -3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二缩水甘油基氧基联苯这样的联苯型环氧树脂；

[0069] -二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺、三缩水甘油基对氨基苯酚、四缩水甘油基间苯二甲胺这样的缩水甘油胺型环氧树脂；以及

[0070] -含萘环的环氧树脂,等等,

[0071] 但不限于此。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0072] 环氧树脂的环氧当量优选为80g/eq~500g/eq,更优选为80g/eq~450g/eq,进一步优选为80g/eq~300g/eq。

[0073] 需要说明的是,热固性树脂中不包含具有环氧基等反应性官能团的硅烷偶联剂。优选热固性树脂不包含硅原子。

[0074] (B) 潜伏性固化剂

[0075] 本发明的固化性树脂组合物包含潜伏性固化剂。所谓潜伏性固化剂,是上述环氧

树脂的固化剂,并且是指其固化作用以能通过适当的物理或化学刺激(热、与水分的反应、电磁波、超声波、机械性的剪切等)而恢复的方式被封闭的固化剂。因此,在将环氧树脂与潜伏性固化剂混合而得到的混合物中,固化反应在常温下几乎不进行或完全不进行,但若对该混合物赋予适当的刺激,则利用潜伏性固化剂的被恢复的固化作用而进行固化反应。

[0076] 作为潜伏性固化剂,已知有在常温(例如25°C)下为固体的固化剂及在常温(例如25°C)下为液体的固化剂。本发明中使用的潜伏性固化剂优选在25°C下为固体。

[0077] 本发明中,优选的是,潜伏性固化剂的固化作用在加热前实质上不呈现,能通过加热而被恢复。方便起见,以下将固化作用能通过加热而被恢复的潜伏性固化剂称为“热活化型潜伏性固化剂(thermally activated curing agent)”。特别优选热活化型潜伏性固化剂的固化作用能通过加热至高于25°C的温度而被恢复。在本发明的一个方式中,即使是加热至40度以下的温度,也能使热活化型潜伏性固化剂的固化作用恢复。在一个实施方式中,潜伏性固化剂为热活化型潜伏性固化剂。

[0078] 对于热活化型潜伏性固化剂,作为将固化作用以能通过加热而被恢复的方式可逆地封闭的手段的例子,可以举出向具有软化点的物质的改性、微囊化(向微囊中的封入)等。

[0079] 在一个实施方式中,热活化型潜伏性固化剂为具有软化点的改性胺或微囊型潜伏性固化剂。

[0080] 本发明中使用的具有软化点的改性胺在25°C下为固体,包含胺化合物。胺化合物例如从脂肪族伯胺、脂环式伯胺、芳香族伯胺、脂肪族仲胺、脂环式仲胺、芳香族仲胺、脂肪族叔胺、脂环式叔胺、芳香族叔胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物中选择即可。胺化合物优选从脂肪族叔胺、脂环式叔胺、芳香族叔胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物中选择。另外,胺化合物也可以与羧酸、磺酸、异氰酸酯、环氧化物等的反应产物的形态使用。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。例如,可以将上述胺化合物和其与羧酸、磺酸、异氰酸酯或环氧化物的反应产物组合而使用。在一个实施方式中,具有软化点的改性胺包含咪唑化合物和/或叔胺化合物。

[0081] 具有软化点的改性胺可以在商业上获得,也可以利用已知的方法来制备。作为已知的方法,可举出日本特开2005-206744中记载的方法等。作为具有软化点的改性胺的市售品的代表例,可举出“Fujicure FXR-1121”、“Fujicure FXR-1020”、“Fujicure FXR-1030”、“Fujicure FXR-1081”、“Fujicure FXR-1032”、“Fujicure FXR-1131”等,但不限于此。

[0082] 在一个实施方式中,热活化型潜伏性固化剂为微囊型潜伏性固化剂。微囊型潜伏性固化剂为固化作用通过微囊化而被可逆地封闭的环氧树脂用固化剂。对于微囊型潜伏性固化剂而言,根据情况,除了通过加热来恢复固化作用之外,也可以通过其他适当的物理或化学刺激(机械性的剪切等)来恢复固化作用。

[0083] 微囊型潜伏性固化剂中包含的固化剂只要能够使上述环氧树脂固化即可,没有特别限定。作为微囊型潜伏性固化剂中包含的固化剂的例子,可举出胺化合物(包含咪唑化合物)等。

[0084] 微囊型潜伏性固化剂优选包含胺化合物。胺化合物例如从脂肪族伯胺、脂环式伯胺、芳香族伯胺、脂肪族仲胺、脂环式仲胺、芳香族仲胺、脂肪族叔胺、脂环式叔胺、芳香族叔胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物中选择即可。胺化合物优选从脂肪族叔胺、脂环式叔胺、芳香族叔胺、咪唑化合物及咪唑啉化合物中选择。另外,胺化合物也可以与羧酸、磺酸、异氰

酸酯、环氧化物等的反应产物的形态使用。这些化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。例如,可以将上述胺化合物和其与羧酸、磺酸、异氰酸酯或环氧化物的反应产物组合而使用。

[0085] 在一个实施方式中,微囊型潜伏性固化剂包含咪唑化合物。作为咪唑化合物的例子,可举出咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、1-异丁基-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-羟基甲基咪唑、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2-取代咪唑化合物;1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑鎓偏苯三酸盐、1-氰基乙基-2-苯基咪唑鎓偏苯三酸盐等偏苯三酸盐;2,4-二氨基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]均三嗪、2,4-二氨基-6-[(2-十一烷基-1-咪唑基)乙基]均三嗪、2,4-二氨基-6-[(2-乙基-4-甲基-1-咪唑基)乙基]均三嗪等含三嗪环的化合物;2,4-二氨基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]均三嗪的异氰脲酸加成物、2-苯基咪唑的异氰脲酸加成物、2-甲基咪唑的异氰脲酸加成物、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑的异氰脲酸加成物及2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑的异氰脲酸加成物等。另外,作为其他例子,可举出上述咪唑与环氧树脂的加成物等。

[0086] 这些咪唑化合物之中,优选2-苯基-4-甲基咪唑、2,4-二氨基-6-[(2-甲基-1-咪唑基)乙基]均三嗪、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑(包含其异氰脲酸加成物)等。

[0087] 本发明中使用的微囊型潜伏性固化剂可以在商业上获得,也可以利用将固化剂微囊化的已知方法来制备。作为已知的微囊化方法,可举出利用异氰酸酯化合物在固化剂的微粉末粒子的表面形成被膜的方法(WO2004/037885、WO2005/095486)。另外,例如,可举出利用能形成被膜的材料对固化剂的微粉末粒子的表面进行涂覆的方法(日本特开平5-247179号公报、日本特开平6-73163号公报等)。作为微囊型潜伏性固化剂的市售品的代表例,可举出“Novacure HXA9322HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA3922HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA3932HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HX3921HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HX3941HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA5945HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA5911HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA4921HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HXA4922HP”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HX-3742”(商品名,旭化成株式会社制)、“Novacure HX-3721”(商品名,旭化成株式会社制)等,但不限于此。它们之中,带有HP的级别的固化剂由于低氯量而优选用于电子材料。

[0088] 需要说明的是,在微囊型潜伏性固化剂中,存在以包含液态环氧树脂和分散于其中的封入至微囊的固化剂、例如由胺化合物形成的粉末的分散液的形态提供的固化剂。在使用这样的形态的固化剂的情况下,应注意该液态环氧树脂的量也被包含在本发明的固化性树脂组合物中的上述(A)环氧树脂的量中。

[0089] 在本发明的一个方式中,潜伏性固化剂或热活化型潜伏性固化剂包含胺化合物。可使用的胺化合物的例子与上述微囊型潜伏性固化剂中的例子同样。

[0090] 本发明的固化性树脂组合物可以包含单独的潜伏性固化剂,也可以组合包含2种以上的潜伏性固化剂。另外,本发明的固化性树脂组合物也可以在不损害本发明的效果的范围内组合包含潜伏性固化剂和其他形态的固化剂。

[0091] 在一个方式中,潜伏性固化剂不包含酚化合物。

[0092] 本发明的固化性树脂组合物中,相对于上述(A)环氧树脂和(C)酚类固化剂的合计,优选包含0.1重量%~50重量%的潜伏性固化剂,更优选包含1重量%~30重量%的潜伏性固化剂,特别优选包含1重量%~20重量%的潜伏性固化剂。

[0093] 本发明的固化性树脂组合物包含潜伏性固化剂这一点具有重要意义。

[0094] 对于包含非潜伏性的固化剂的固化性树脂组合物而言,在为了固化而进行了加热时,成为最低粘度的温度高。例如,对于包含作为结晶性固化剂的咪唑化合物的固化性树脂组合物而言,成为最低粘度的温度典型地为75°C以上。这样的固化性树脂组合物若为了固化而被加热,则在丧失流动性之前,长时间处于低粘度的状态,通过固化而产生的固化物的表面成为伴有光泽的平滑表面。在该例子中,推测咪唑化合物溶解于环氧树脂后瞬间扩散时,形成与酚类固化剂的盐,环氧树脂之间、或环氧树脂与酚类固化剂之间的反应变得难以推进,因此,成为最低粘度的温度变高。

[0095] 与此相对,对于包含潜伏性固化剂的本发明的固化性树脂组合物而言,成为最低粘度的温度为70°C以下,优选为60°C以下。认为这样的树脂组合物即使为了固化而被加热,潜伏性固化剂的固化作用也不会瞬间恢复,因此,难以与酚类固化剂形成盐。因此,在丧失流动性之前,不易变为低粘度的状态,该组合物的固化在形成伴有光泽的平滑表面之前完成。

[0096] (C) 酚类固化剂

[0097] 本发明的固化性树脂组合物包含酚类固化剂。酚类固化剂并非潜伏性。酚类固化剂只要包含具有游离酚式羟基并且能够使上述(A)环氧树脂固化的酚化合物,则没有特别限定。

[0098] 作为上述酚化合物,优选使用酚醛树脂、特别是使苯酚类(日语:フェノール類)或萘酚类(日语:ナフトール類)(例如,苯酚、甲酚、萘酚、烷基苯酚、双酚、萘烯酚等)与甲醛缩合而得到的线型酚醛清漆(Novolac)树脂。作为线型酚醛清漆树脂的例子,可举出苯酚线型酚醛清漆树脂、邻甲酚线型酚醛清漆树脂、对甲酚线型酚醛清漆树脂、 α -萘酚线型酚醛清漆树脂、 β -萘酚线型酚醛清漆树脂、叔丁基苯酚线型酚醛清漆树脂、双酚A型线型酚醛清漆树脂、亚二甲苯基改性线型酚醛清漆树脂、萘烷改性线型酚醛清漆树脂、烯丙基化苯酚线型酚醛清漆树脂等。作为其他酚醛树脂的例子,可举出二环戊二烯甲酚树脂、聚对乙炔基苯酚、聚(二-邻羟基苯基)甲烷、聚(二-间羟基苯基)甲烷及聚(二-对羟基苯基)甲烷等。这些酚化合物可以单独使用,也可以组合使用2种以上。从作业性的观点考虑,酚类固化剂优选在25°C下为液态。另外,从抑制固化物的表面光泽的观点考虑,优选为烯丙基化苯酚线型酚醛清漆树脂。

[0099] 若本发明的固化性树脂组合物过量地包含酚类固化剂,则有固化延迟的担忧。其结果是,该组合物显示出一定程度以上的流动性(流平性)的时间延长,有可能不会降低通过固化而产生的固化物的表面光泽。因此,本发明中,[(C)酚类固化剂中的羟基的总数]/[(A)环氧树脂中的环氧基的总数]优选为0.01~0.5。

[0100] 本发明中,[(C)酚类固化剂中的羟基的总数]/[(A)环氧树脂中的环氧基的总数]更优选为0.3以下,进一步优选为0.1以下。

[0101] [(C)酚类固化剂中的羟基的总数]/[(A)环氧树脂中的环氧基的总数]更优选为

0.01 ~ 0.3, 进一步优选为0.01 ~ 0.2, 特别优选为0.01 ~ 0.1。

[0102] 环氧树脂中的环氧基的总数是将环氧树脂的质量(g)除以该环氧树脂的环氧当量而得到的商(包含多种环氧树脂的情况下, 是各环氧树脂的这样的商的合计)。环氧当量可以利用JIS K7236中记载的方法求出。在不能利用该方法求出环氧当量的情况下, 也可以将该环氧树脂的分子量除以1分子该环氧树脂中的环氧基数而得到的商的形式算出。

[0103] 酚类固化剂中的羟基的总数是将酚类固化剂的质量(g)除以该酚类固化剂的羟基当量而得到的商(包含多种酚类固化剂的情况下, 是各酚类固化剂的这样的商的合计)。羟基当量可以利用JIS K0070中记载的方法求出。该求解方法也记载于日本特开2017-210613、W02019/189023等中。在不能利用该方法求出羟基当量的情况下, 也可以将该酚类固化剂的分子量除以1分子该酚类固化剂中的羟基基数而得到的商的形式算出。

[0104] (D) 黑色着色剂

[0105] 本发明的固化性树脂组合物包含(D)黑色着色剂。所谓黑色着色剂, 是指通过吸收可见光线的波长(380nm ~ 780nm)的光而着色为黑色的化合物。具体而言, 可举出颜料及染料。若对照相机模块内的金属制布线进行了密封的、固化性树脂组合物的固化物的透光率高, 则有时被金属凸块、金属线等布线反射的光引起眩光现象等问题。本发明的固化性树脂组合物由于包含黑色着色剂, 因此能进一步降低不希望的光对照相机模块内的图像传感器(摄像器件)的影响。作为黑色着色剂, 没有特别限定, 例如可以使用黑色有机颜料、混色有机颜料、无机黑色颜料(炭黑、钛黑等)等黑色颜料、黑色有机染料等。

[0106] 作为黑色有机颜料, 可举出花黑等, 作为黑色有机染料, 可举出苯胺黑等。作为混色有机颜料, 可举出将选自红色、蓝色、绿色、紫色、黄色、品红色、青色等中的至少2种以上的颜料混合并调成近似黑色而得到的颜料。作为无机黑色颜料, 可举出石墨、以及金属及其氧化物(包含复合氧化物)、硫化物、氮化物等的微粒。作为该金属, 可举出钛、铜、铁、锰、钴、铬、镍、锌、钙、银等。本发明的固化性树脂组合物中, 黑色颜料可以单独使用, 也可以并用2种以上。另外, 黑色颜料也可以与染料等其他着色剂组合使用。

[0107] 本发明中, 从遮蔽性的观点考虑, 黑色着色剂优选包含黑色颜料。黑色颜料优选包含无机黑色颜料, 更优选包含炭黑和/或钛黑。另外, 从保持固化物的绝缘性的观点考虑, 在一个方式中, 黑色着色剂优选为染料。

[0108] 黑色颜料的一次粒子的平均粒径优选为20nm ~ 200nm, 更优选为50nm ~ 150nm。本发明中, 只要没有特别说明, 则黑色颜料的一次粒子的平均粒径是指依照ISO-13320(2009)利用激光衍射法测定的、体积基准的中值粒径(d50)。在难以利用激光衍射法进行测定的情况下(例如, 测定对象包含难以应用激光衍射法的微细粒子的情况下), 也可以利用其他测定方法对测定对象的一次粒子的平均粒径进行测定。作为其他测定方法的例子, 可以举出通过扫描型电子显微镜(SEM)下的观察进行的测定、动态光散射法、根据比表面积的计算等。本发明中, 在这样的情况下, 优选通过基于SEM观察的测定算出测定对象的一次粒子的平均粒径。黑色着色剂优选为固化性树脂组合物的0.01质量% ~ 10质量%。需要说明的是, 在黑色着色剂为炭黑的情况下, 优选为固化性树脂组合物的0.01质量% ~ 5质量%, 更优选为0.05质量% ~ 4质量%。在黑色着色剂为钛黑的情况下, 优选为固化性树脂组合物的0.1质量% ~ 10质量%, 更优选为0.1质量% ~ 8质量%。

[0109] (E) 填料

[0110] 本发明的固化性树脂组合物包含填料。通过使本发明的固化性树脂组合物包含填料,能进一步抑制固化物的光泽,其结果是,能够有效地防止眩光。能抑制固化物的光泽的原因是,填料对固化物的表面赋予不规则结构,因此在固化物被光照射时,能进一步减少镜面反射。

[0111] 填料没有特别限定,可以使用已知的各种填料。作为填料的具体例,可举出二氧化硅填料、氧化铝填料、滑石填料、碳酸钙填料等无机填料、以及聚四氟乙烯(PTFE)填料、丙烯酸系聚合物填料、硅酮填料等有机填料等。在本发明的一个方式中,填料包含二氧化硅填料或硅酮填料,优选包含二氧化硅填料。

[0112] 另外,填料也可以利用表面处理剂、例如硅烷偶联剂(可以具有苯基、乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基等取代基)等偶联剂进行表面处理。在本发明的一个方式中,从即使高度填充填料、也容易维持流动性的观点考虑,优选填料中的至少一部分进行了表面处理。另外,在另一方式中,为了不使加热时的固化性树脂组合物的最低粘度过低,优选填料未经表面处理。

[0113] 填料的粒度分布、平均粒径等没有特别限定,优选使用平均粒径为 $20.0\mu\text{m}$ 以下的填料。填料的平均粒径优选为 $15.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下。若平均粒径大于 $20.0\mu\text{m}$,则有时向窄间隙间的注入性变得困难。填料的平均粒径的下限没有特别限定。若使用平均粒径为 $0.005\mu\text{m} \sim 0.05\mu\text{m}$ 左右的微细的填料,则加热时的最低粘度不会变得过低,因此是优选的。在一个方式中,本发明中使用的填料的平均粒径优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上、 $10.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上、 $5.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上、 $3.0\mu\text{m}$ 以下。本说明书中,只要没有特别说明,则填料的平均粒径是指依照ISO-13320(2009)、利用激光衍射法测定的、体积基准的中值粒径(d_{50})。

[0114] 从涂布器(dispenser)中的排出性的观点考虑,本发明中使用的填料优选为球状。

[0115] 本发明的固化性树脂组合物中,相对于固化性树脂组合物整体,(E)填料的量为20体积%~60体积%。在填料包含2种以上的填料的情况下,填料的量为全部填料的量的合计。

[0116] 若填料的量相对于固化性树脂组合物整体而言小于20体积%,则树脂成分相对地变多,因此容易在固化物表面产生光泽。相对于固化性树脂组合物整体,填料的量优选为25体积%以上,更优选为30体积%以上,特别优选为35体积%以上。另一方面,若填料的量大于60体积%,则树脂成分相对地变少,因此担心固化性树脂组合物的流动性的恶化、固化物的机械物性的恶化。相对于固化性树脂组合物整体,填料的量优选为57体积%以下,更优选为55体积%以下。

[0117] 在一个方式中,相对于固化性树脂组合物整体,填料的量优选为25体积%~60体积%,更优选为25体积%~57体积%,特别优选为25体积%~55体积%。

[0118] 填料的体积与固化性树脂组合物整体的体积之比(体积%)例如可以通过下述方式求出:针对以3000倍的倍率取得的固化性树脂组合物的固化物的截面的图像数据,利用适当的图像处理软件实施包括二值化处理等的适当的图像处理。图像数据例如可以使用扫描型电子显微镜(SEM)取得。另外,该体积之比(体积%)也可以根据固化性树脂组合物整体及填料的质量、比重而通过计算求出。

[0119] 为了抑制利用照相机进行拍摄时的眩光而利用黑色着色剂和/或填料这一点已在

例如专利文献3中公开。但是,专利文献3的发明涉及用于抑制由照相机内部的柔性印刷电路板导致的光反射的、设置于该基板上的防反射层或贴附于该基板的防反射用膜,而并不涉及固化性树脂组合物或密封材料。

[0120] 如果希望,本发明的固化性树脂组合物也可以根据需要含有上述(A)~(E)以外的任选成分、例如以下所述的成分。

[0121] • 稳定剂

[0122] 如果希望,本发明的固化性树脂组合物也可以包含稳定剂。稳定剂可以添加至本发明的固化性树脂组合物中以提高其储藏稳定性并延长适用期。可以使用作为一液型粘接剂的稳定剂而已知的各种稳定剂,从提高储藏稳定性的效果高的方面考虑,优选为选自硼酸酯化合物、铝螯合剂及有机酸中的至少1种,更优选为选自液态硼酸酯化合物及铝螯合剂中的至少1种。

[0123] 作为硼酸酯化合物的例子,可举出2,2'-氧基双(5,5'-二甲基-1,3,2-氧杂硼烷)(2,2'-oxybis(5,5'-dimethyl-1,3,2-oxaborinane))、硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丁酯、硼酸三戊酯、硼酸三烯丙酯、硼酸三己酯、硼酸三环己酯、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、双(1,4,7,10-四氧杂十一烷基)(1,4,7,10,13-五氧杂十四烷基)(1,4,7-三氧杂十一烷基)硼烷、硼酸三苜酯、硼酸三苜酯、硼酸三邻甲苯酯、硼酸三间甲苯酯、三乙醇胺硼酸酯等。液态硼酸酯化合物在常温(25°C)下为液态,因此能将配合物粘度抑制在低水平,因而是优选的。作为铝螯合剂,例如可以使用Alumichelate A(Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.制)。作为有机酸,例如可以使用巴比妥酸。

[0124] 在本发明的固化性树脂组合物包含稳定剂的情况下,相对于成分(A)~(C)的合计量100质量份,稳定剂的量优选为0.01~20质量份,更优选为0.05~10质量份,进一步优选为0.1~5质量份。

[0125] • 偶联剂

[0126] 如果希望,本发明的固化性树脂组合物也可以包含偶联剂。从提高粘接强度的观点考虑,优选添加偶联剂、特别是硅烷偶联剂。硅烷偶联剂为在其分子中具有2种以上的不同官能团的有机硅化合物,其包含能与无机材料化学键合的官能团、和能与有机材料化学键合的官能团。通常,能与无机材料化学键合的官能团为水解性甲硅烷基,包含烷氧基、特别是甲氧基和/或乙氧基的甲硅烷基被用作该官能团。作为能与有机材料化学键合的官能团,使用了乙烯基、环氧基、(甲基)丙烯酸系基团、苯乙烯基、未取代或取代氨基、巯基、脲基、异氰酸酯基等。作为偶联剂,可以使用具有上述官能团的各种硅烷偶联剂。作为硅烷偶联剂的具体例,可举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙基胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、8-环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫化物、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷等。这些硅烷偶联剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0127] 本发明的固化性树脂组合物中,从粘接强度提高的观点考虑,相对于成分(A)~(C)的合计量100质量份,偶联剂的量优选为0.1质量份~10质量份,更优选为0.3质量份~5

质量份。

[0128] • 其他添加剂

[0129] 如果希望,本发明的固化性树脂组合物也可以在不损害本发明的主旨的范围内包含其他添加剂、例如离子捕获剂、流平剂、抗氧化剂、消泡剂、阻燃剂、溶剂等。各添加剂的种类、添加量如常规方法那样。但是,本发明的固化性树脂组合物优选不包含硫醇化合物。这是因为,在本发明的固化性树脂组合物用于布线的密封的情况下,硫醇化合物可能引起金属腐蚀。在本发明的一个方式中,固化性树脂组合物实质上不包含硫醇化合物。

[0130] 制造本发明的固化性树脂组合物的方法没有特别限定。例如,可以将成分(A)~(E)及所希望的其他添加剂同时或分别导入至适当的混合机中,根据需要,一边通过加热使其熔融一边进行搅拌而混合,制成均匀的组合物,由此得到本发明的固化性树脂组合物。该混合机没有特别限定,可以使用具备搅拌装置及加热装置的搅拌粉碎机(日语:ライカイ機)、亨舍尔混合机、三辊研磨机、球磨机、行星式混合机、珠磨机等。另外,也可以将这些装置适宜地组合而使用。

[0131] 如前文所述的那样,可以对如上所述地得到的固化性树脂组合物实施热固化处理,由此转化成最终的固化物。

[0132] 热固化处理可以通过在适当的条件下对本发明的固化性树脂组合物进行加热来进行。该加热优选于80°C~250°C进行,更优选于90°C~180°C进行,特别优选于90°C~150°C进行。另外,该加热优选进行1秒~120分钟,更优选进行10秒~90分钟,特别优选进行15秒~70分钟。

[0133] 若对本发明的固化性树脂组合物实施上述热固化处理,则提供降低了表面光泽的固化物。光泽降低的原因是,在该固化物的表面存在具有微细的突起(bumps)的结构,被光照射时的反射主要是漫反射,而减少了镜面反射。该微细的突起结构是由于该组合物中包含的(E)填料的形状反映至固化物表面而产生的。

[0134] 通常,若对固化性树脂组合物实施热固化处理,则随着温度的上升,其粘度降低,流动性(流平性)提高。若固化前的固化性树脂组合物在一定程度以上的时间内处于这样的状态,则由于其流动性而在固化性树脂组合物的表面形成平滑的树脂层而发生固化。其结果是,固化物表面变得平滑,因此变得难以降低固化物表面的光泽。

[0135] 与此相对,对于本发明的固化性树脂组合物而言,即使为了固化而进行加热,其粘度也不会过度降低,流动性(流平性)也不会过度上升。在一个实施方式中,对于本发明的固化性树脂组合物而言,按照JIS K7244-10的规定,在升温速度为3°C/分钟、温度范围为25°C~120°C、频率为1.000Hz、平行圆板间距离为0.500mm、应变量为0.5的条件下进行动态粘弹性测定时,上述温度范围内的复数剪切粘度的绝对值的最小值为1.5Pa·s以上。需要说明的是,本说明书中,有时将复数剪切粘度的绝对值简称为“复数剪切粘度”。另外,有时将在动态粘弹性测定中观测到的、这样的复数剪切粘度的最小值称为“最低粘度”。

[0136] 此外,对于该组合物而言,于比较低的温度开始固化反应及与之相伴的增稠。这是由在该组合物的动态粘弹性测定中、复数剪切粘度最小的温度较低所表明的。其结果是,该组合物显示出一定程度以上的流动性(流平性)的时间有限,在固化性树脂组合物的表面形成平滑的树脂层之前完成固化,生成降低了表面光泽的固化物。在一个实施方式中,对于本发明的固化性树脂组合物而言,按照JIS K7244-10的规定,在升温速度为3°C/分钟、温度范

围为25°C ~ 120°C、频率为1.000Hz、平行圆板间距离为0.500mm、应变量为0.5的条件下进行动态粘弹性测定时,复数剪切粘度最小的温度为55°C以下。

[0137] 因此,在使用本发明的固化性树脂组合物将其部件接合而得到的组装物中,由光的镜面反射所导致的问题得以解决。例如,在使用本发明的固化性树脂组合物制造的照相机模块中,拍摄时的眩光可被大幅抑制。

[0138] 与此相关地,本发明的固化性树脂组合物优选显示出大到一定程度的触变性。这是因为,在该组合物为了固化而被加热时,能抑制与该加热相伴的对流,从而能维持该组合物中的填料的分散状态。如此,若该组合物的触变指数大,则即使在加热时也能维持填料的分散状态,因此,已分散的填料不易沉降。由于填料不沉降而分散于该组合物中,因此,填料的形状容易反映至固化物的表面,容易降低固化物表面光泽。

[0139] 本发明的固化性树脂组合物中,触变指数优选为1.0 ~ 5.5,更优选为1.1 ~ 5.5,进一步优选为1.2 ~ 5.0。触变指数可以在25°C ± 2°C、50%RH ± 10%RH环境下使用E型粘度计(TVE-25H:东机产业公司制,转子名称:3° × R9.7)以1rpm和10rpm在预先设定的适当范围(range) (H、R或U)内对固化性树脂组合物进行测定而得到的、1rpm/10rpm的值的形式算出。

[0140] 另外,本发明的固化性树脂组合物由于具有特定的构成,因此,即使在常温下也能够确保一定程度以上的粘度。这是因为,若在常温下为一定程度以上的粘度,则加热时的最低粘度也不易降低。本发明的环氧树脂组合物在25°C时的粘度不会过低,典型而言为5Pa · s以上。另外,本发明的环氧树脂组合物在25°C时的粘度优选为3Pa · s以上,更优选为5Pa · s以上,进一步优选为8Pa · s以上。另外,从注入性的观点考虑,25°C时的粘度优选为100Pa · s以下。本说明书中,只要没有特别说明,则粘度以按照日本工业标准JIS K6833测定的值表示。具体而言,可以通过使用E型粘度计以10rpm的转速进行测定而求出。使用的设备、转子、测定范围没有特别限制。

[0141] 本发明中,物体的表面光泽可以根据按照JIS Z 8741的规定、以20°的入射角测定的镜面光泽度进行评价。本发明的固化性树脂组合物所形成的固化物的该镜面光泽度在固化物的膜厚为100μm以上时优选为10%以下,更优选为5%以下。

[0142] 本发明的固化性树脂组合物可以用作粘接剂或密封材料。另外,本发明的固化性树脂组合物可以用于照相机模块的制造。更具体而言,本发明的树脂组合物可以用于照相机模块用部件的粘接及密封、特别是在照相机模块中将连接图像传感器与基板的布线密封。

[0143] 本发明中,还提供一种密封材料,其包含本发明的固化性树脂组合物。本发明的密封材料例如适合于照相机模块中的连接图像传感器与基板的布线的密封。

[0144] 在一个方式中,图像传感器与基板通过引线键合方式进行连接。在该情况下,所谓连接图像传感器与基板的布线,是指键合线。图1中示出利用引线键合方式将图像传感器与基板连接而成的照相机模块的截面图的一个例子。在该图中,连接图像传感器和基底的布线(键合线)利用粘接剂的固化物10进行了密封。粘接剂也可以为密封材料。

[0145] 在另一方式中,图像传感器与基板通过倒装芯片键合方式进行连接。图2中示出利用倒装芯片键合方式将图像传感器与基板连接而成的照相机模块的截面图的一个例子。在该图中,连接图像传感器与基底的布线(凸块)利用粘接剂的固化物102进行了密封。粘接剂也可以为密封材料。

[0146] 在本发明的一个方式中,本发明的固化性树脂组合物或密封材料用于防止拍摄中的眩光。在本发明的一个方式中,还提供用于形成在表面具有微细的突起结构的固化物的本发明的固化性树脂组合物或密封材料。

[0147] 本发明的固化性树脂组合物例如可以用作用于将各种包含电子部件的半导体装置(特别是其内部的光反射的抑制比较重要的装置)、构成电子部件的部件彼此接合的粘接剂或其原料。

[0148] 另外,本发明中,还提供通过使本发明的固化性树脂组合物或密封材料固化而得到的固化物。本发明中,还进一步提供包含本发明的固化物的照相机模块。

[0149] 实施例

[0150] 以下,利用实施例对本发明进行说明,但本发明并不限于此。需要说明的是,在以下的实施例中,若无特别说明,则份、%表示质量份、质量%。

[0151] 实施例1~6、比较例1~6

[0152] 按照表1所示的配合,使用三辊研磨机将规定量的各成分混合,由此制备固化性树脂组合物。表1中,各成分的量以质量份(单位:g)表示。

[0153] (A) 环氧树脂

[0154] 实施例及比较例中,作为(A)环氧树脂而使用的化合物如下所述。

[0155] (A-1): 萘型环氧树脂(商品名:HP-4032D, DIC株式会社制,环氧当量:130)

[0156] (A-2): 双酚F型环氧树脂(平均分子量:318)(商品名:YDF-8170, NIPPON STEEL Chemical&Material Co., Ltd.制,环氧当量:159)

[0157] (A-3): 双酚F型环氧树脂/双酚A型环氧树脂混合物(商品名:EXA-835LV, DIC株式会社制,环氧当量:165)

[0158] (A-4): 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(商品名:CDMDG, 昭和电工株式会社制,环氧当量:136)

[0159] (A-5): 对叔丁基苯基缩水甘油醚(商品名:ED509S, 株式会社ADEKA制,环氧当量:205)

[0160] (B) 潜伏性固化剂

[0161] 实施例及比较例中,作为(B)潜伏性固化剂而使用的化合物如下所述。

[0162] (B-1) 潜伏性固化剂1(商品名:Novacure HXA3932HP, 旭化成株式会社制)

[0163] (B-2) 潜伏性固化剂2(商品名:Novacure HXA9322HP, 旭化成株式会社制)

[0164] (B-3) 潜伏性固化剂3(商品名:Novacure HXA5945HP, 旭化成株式会社制)

[0165] (B-4) 潜伏性固化剂4(商品名:Fujicure FXR1121, 株式会社T&K TOKA制)

[0166] 上述(B-1)~(B-3)均是以微粒状的微囊型潜伏性固化剂分散于环氧树脂(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物(环氧当量:170))中的分散液(潜伏性固化剂/双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合物=33/67(质量比))的形态提供的。构成该分散液的环氧树脂视作构成(A)的一部分的环氧树脂。因此,在表1中,仅将(B-1)~(B-3)中的潜伏性固化剂的量示于(B)的栏中,将(B-1)~(B-3)中的环氧树脂的量示于(A)的栏中。

[0167] (C) 酚类固化剂

[0168] 实施例及比较例中,作为(C)酚类固化剂而使用的化合物如下所述。

[0169] (C-1): 液态苯酚线型酚醛清漆树脂(商品名:MEH-8005, 明和化成株式会社制,羟

基当量:136)

[0170] (C')除上述(B)或(C)以外的固化剂

[0171] 实施例及比较例中,作为除上述(B)或(C)以外的固化剂而使用的化合物如下所述。

[0172] (C'-1):咪唑化合物(商品名:CUREZOL 2E4MZ,四国化成工业株式会社制)

[0173] (C'-2):酸酐(商品名:jER Cure YH306,Mitsubishi Chemical Corporation制)

[0174] (D)黑色着色剂

[0175] 实施例及比较例中,作为(D)黑色着色剂而使用的化合物如下所述。

[0176] (D-1)炭黑(商品名:Special Black 4,Orion Engineered Carbons Co.,Ltd.制)

[0177] (E)填料

[0178] 实施例及比较例中,作为(E)填料而使用的化合物如下所述。

[0179] (E-1)二氧化硅填料1(商品名:S0-E5,平均粒径为 $2.0\mu\text{m}$,株式会社Admatechs制)

[0180] (E-2)二氧化硅填料2(商品名:SE2300,平均粒径为 $0.6\mu\text{m}$,株式会社Admatechs制)

[0181] (E-3)二氧化硅填料3(商品名:Seahostar(注册商标)KE-S30HG,平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$,株式会社日本触媒制)

[0182] (E-4)硅酮复合粉末填料(商品名:KMP-600,平均粒径为 $5\mu\text{m}$,信越化学工业株式会社制)

[0183] (E-5)表面处理二氧化硅填料(商品名:Aerosil(注册商标)R805,Nippon Aerosil Co.Ltd.制,平均粒径为 12nm ,利用辛基硅烷进行了表面处理)

[0184] ((E)填料的量(体积%))

[0185] 使(A)、(B)、(C)及(C'-1)的比重为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$,使(C'-2)的比重为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$,使(D)的比重为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$,使(E-1)~(E-3)及(E-5)的比重为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$,使(E-4)的比重为 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$,由各成分的质量求出(E)填料相对于固化性树脂组合物整体的、体积之比(体积%)。将结果作为“(E)填料的量(体积%)”示于表1。

[0186] (动态粘弹性(加热时的最低粘度及此时的温度))

[0187] 使用流变仪(MARS II,HAAKE公司制),按照JIS K7244-10的规定,一边将温度以 $3^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度从室温(25°C)升温至 120°C ,一边在频率为 1.000Hz 、平行圆板间距离为 0.500mm 、应变量为 0.5 的条件下测定了固化性树脂组合物的复数剪切粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。针对各固化性树脂组合物,将上述温度范围内复数剪切粘度最小的温度及此时的复数剪切粘度(最低粘度)示于表1。另外,将该动态粘弹性测定时的、实施例1~6及比较例1~5的固化性树脂组合物的复数剪切粘度相对于温度的变化示于图3。

[0188] (25°C时的粘度)

[0189] 使用Brookfield公司制的E型旋转粘度计(TVE-25H:东机产业公司制,转子名称: $3^\circ\times\text{R9.7}$),在 25°C 、 10rpm 的条件下测定了固化性树脂组合物的粘度(单位: $\text{Pa}\cdot\text{s}$)。将结果示于表1。

[0190] (触变指数(TI))

[0191] 除了旋转速度为 1rpm 以外,在与上述“25°C时的粘度”相同的条件下测定了固化性树脂组合物的粘度(单位: $\text{Pa}\cdot\text{s}$)。以将上述“25°C时的粘度”除以该粘度而得到的值的形式算出该固化性树脂组合物的触变指数(TI)。将结果示于表1。

[0192] (固化物的表面的镜面光泽度的评价)

[0193] 利用Yamato Scientific Co.,Ltd.制精密恒温器DH412,于120°C对涂布至40mm×60mm×3mm的SUS板上的固化性树脂组合物进行1小时加热,由此在SUS板上形成厚度为 $300 \pm 20\mu\text{m}$ 的固化物。使用所得到的SUS板上的固化物作为试验片。

[0194] 使用株式会社堀场制作所制光泽检查仪IG-331(光源:LED(波长890nm)),按照JIS Z 8741的规定,在入射角为 20° 、受光角为 20° 的条件下测定了该试验片的表面的镜面光泽度(%)。将结果示于表1。

[0195] (固化物薄膜的表面的镜面光泽度的评价)

[0196] 除了使SUS板上的固化物的厚度为 $50 \pm 10\mu\text{m}$ 以外,重复与上述“固化物的表面的镜面光泽度的评价”同样的步骤。在反射光的强度过高而无法测定的情况下,将结果表示为“OR”。将结果示于表1。

[0197] [表1]

[0198]

表1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
(A-1)			7.2									
(A-2)	9.4	26.4	7.2	30.5	28.5		9.5	14.0				26.0
(A-3)					38.0				89.5	38.0	34.5	
(A-4)	18.0		2.5	2.4	2.2		3.9					
(A-5)					19.5							
(B-1)	16.1			7.4			3.0				40.2	
(B-2)		17.4	9.4									16.8
(B-3)					14.4							
(B-1)	7.9			3.6			1.5				19.8	
(B-2)		8.6	4.6									8.3
(B-3)					7.1							
(B-4)												
(C-1)	2.5	2.5	2.0	3.0	3.0	1.5			1.5	5.4	3.0	
(C'-1)								2.0	10.3	3.3		
(C'-2)							17.0	17.0				
(D-1)	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-1)			65.0	53.0		55.5	65.0	48.8		55.5		
(E-2)	42.5											
(E-3)		43.0						15.0				44.0
(E-4)					21.0							
(E-5)	3.6	2.1	2.1	0.0	4.1	1.5	0.0	3.0	0.0	1.5	0.0	2.0
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(E) 填料的量 (体积%)	30	29	50	36	25	40	49	51	0	40	0	30
(C) / (A) ^a	0.06	0.07	0.08	0.09	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.08
粘度 (Pa·s, 25°C)	15	21	55	22	12	35	5	70	3	80	15	19
触变指数	3.0	1.4	2.2	1.1	5.1	2.0	1	0.9	0.9	2.2	1	1.4
最低粘度 (Pa·s) ^b	9.43	2.96	8.18	1.84	7.98	12.24	0.11	0.40	0.08	1.46	0.09	2.70
成为最低粘度的温度 (°C) ^c	45	53	52	55	51	38	75	86	74	82	86	53
固化物表面的镜面光泽度	0	0	1	1	0	0	32	20	89	87	35	OR
固化物薄膜表面的镜面光泽度		1										OR

a : [(C)酚类固化剂中的羟基的总数] / [(A)环氧树脂中的环氧基的总数]

b : 动态粘性测定中的复数剪切粘度的绝对值的最小值

c : 在动态粘性测定中复数剪切粘度的绝对值最小时的温度

[0199] (结果的讨论)

[0200] 包含黑色着色剂及特定量的填料、并且组合包含潜伏性固化剂和酚类固化剂的本发明的固化性树脂组合物形成显著降低了表面光泽的固化物(实施例1~6)。这是因为,该组合物即使为了固化而被加热,也仅在有限的时间内显示出一定程度以上的流动性(流平

性),因此,在该组合物的表面形成平滑的树脂层之前完成固化。

[0201] 另一方面,不包含填料或者包含除上述组合以外的固化剂的固化性树脂组合物形成表面光泽未降低的固化物(比较例1~5)。这是因为,在为了固化而被加热时,该组合物显示出流平性的时间长至足以在固化前在该组合物的表面形成平滑的树脂层的程度。

[0202] 另外,不包含黑色着色剂的固化性树脂组合物形成透光率高的固化物。若该固化物为形成于金属板上的薄膜,则由于被金属板反射而透过了固化物的光,导致固化物的表面的镜面光泽度的测定变得困难(比较例6)。若使用这样的组合物进行半导体装置内的金属制布线的密封,则有被布线反射的光引起眩光现象等问题的担忧。

[0203] 产业上的可利用性

[0204] 本发明的固化性树脂组合物包含黑色着色剂及特定量的填料,并且组合包含潜伏性固化剂和酚类固化剂作为用于使环氧树脂固化的固化剂。因此,本发明的固化性树脂组合物提供降低了表面光泽的固化物。这样的固化性树脂组合物在具有其所形成的固化物的表面上的光反射成为问题的用途的各种半导体装置、特别是照相机模块的制造中极其有用。

[0205] 日本专利申请2021-188312号(申请日:2021年11月19日)的全部公开内容通过参照被并入本说明书中。

[0206] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术标准通过参照被并入本说明书中,各文献、专利申请及技术标准通过参照被并入的程度与具体且分别地记载的情况的程度相同。

[0207] 附图标记说明

[0208] 1 以引线键合方式安装有图像传感器的照相机模块

[0209] 10 粘接剂的固化物

[0210] 20 基板

[0211] 30 图像传感器

[0212] 40 光学透镜

[0213] 50 光学滤波器

[0214] 60 透镜镜筒

[0215] 70 VCM(Voice Coil Motor,音圈电机)

[0216] 80 以倒装芯片方式安装有图像传感器的照相机模块

[0217] 82 透镜

[0218] 84 音圈电机

[0219] 86 透镜单元

[0220] 88 支撑体

[0221] 90 截止滤波器

[0222] 92 摄像器件

[0223] 94 印刷布线基板

[0224] 100、102、104 粘接剂的固化物

1

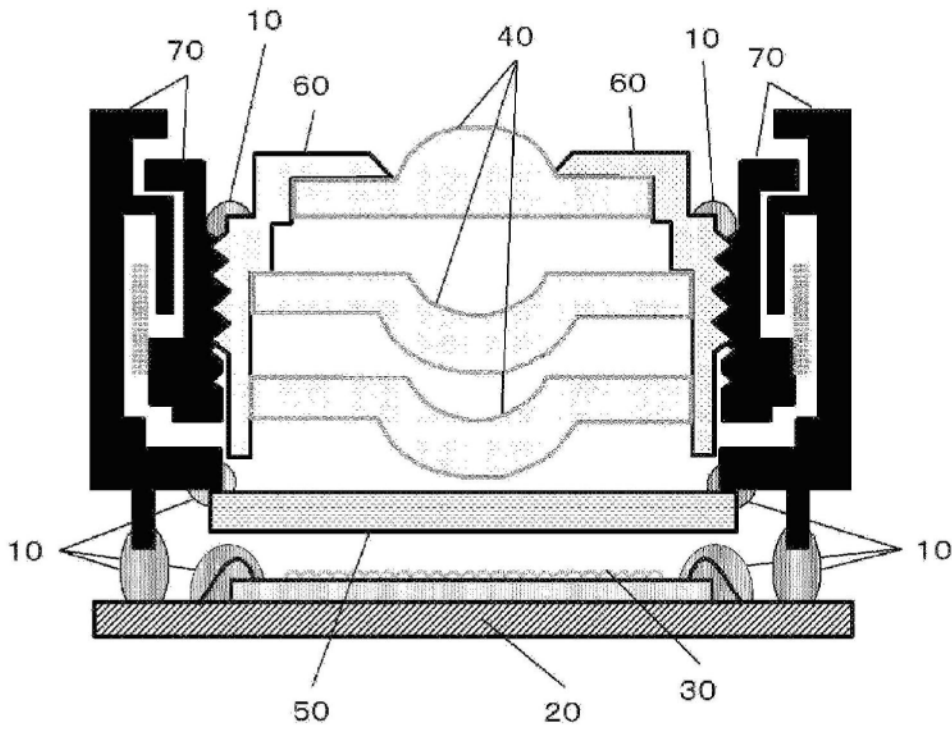


图1

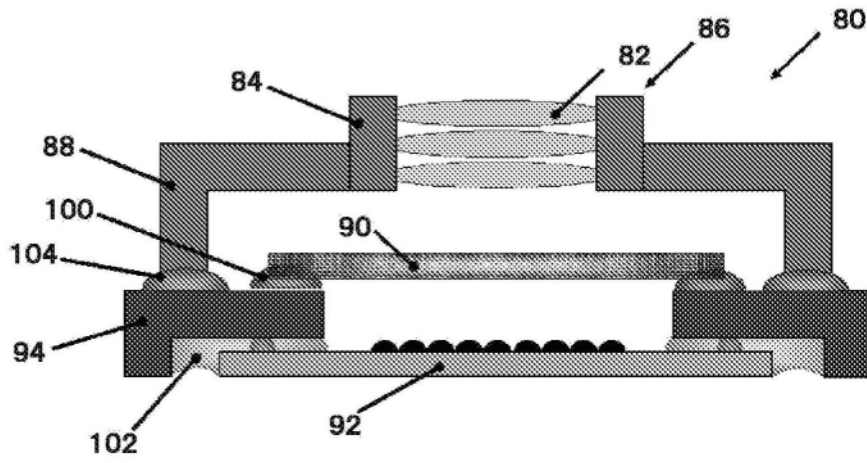


图2

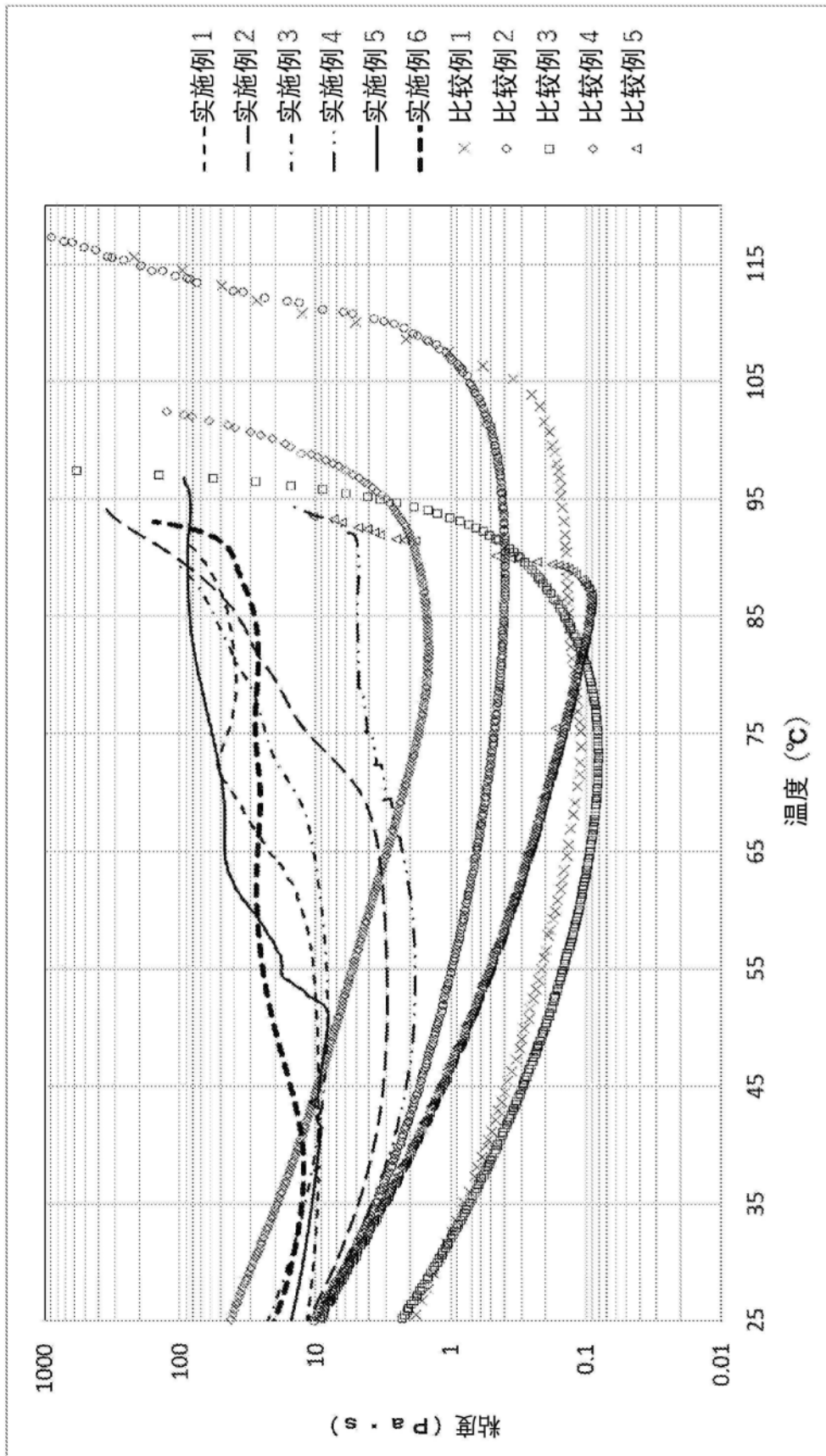


图3