



(21) 申請案號：113112395

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(51) Int. Cl. :

C08F20/56 (2006.01)

C08F2/46 (2006.01)

C09J4/02 (2006.01)

C09J11/06 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

(30) 優先權：2023/04/03 日本

2023-060069

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

日本

(72) 發明人：佐藤文子 SATO, AYAKO (JP) ; 岩谷一希 IWAYA, KAZUKI (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 42 頁

## (54) 名稱

新穎丙烯醯胺、含有該丙烯醯胺的組成物、硬化性組成物、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可解決以往具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的課題之新穎物質、含有該新穎物質之光硬化性及接著強度優異的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

本發明提供一種二聚物酸改質丙烯醯胺、主要包含該二聚物酸改質丙烯醯胺的組成物、含有該二聚物酸改質丙烯醯胺與自由基聚合起始劑的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

The present invention aims to provide a novel substance capable of solving the problems of conventional bismaleimides that have a dimer acid skeleton, a curable composition containing the same that demonstrates excellent photocurability and adhesive strength, an adhesive or sealant, a cured product obtained by subjecting those to curing, and a semiconductor device or electronic component containing said cured product.

Provided in the present invention are dimer acid modified acrylamide, a composition mainly containing said dimer acid modified acrylamide, a curable composition containing said dimer acid modified acrylamide and a radical polymerization initiator, an adhesive or sealant, a cured product obtained by subjecting those to curing, and a semiconductor device or electronic component containing the cured product.

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 新穎丙烯醯胺、含有該丙烯醯胺的組成物、硬化性組成物、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】 NOVEL ACRYLAMIDE, COMPOSITION CONTAINING THE SAME, CURABLE COMPOSITION, ADHESIVE, SEALANT, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

### 【中文】

本發明之課題在於提供一種可解決以往具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的課題之新穎物質、含有該新穎物質之光硬化性及接著強度優異的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

本發明提供一種二聚物酸改質丙烯醯胺、主要包含該二聚物酸改質丙烯醯胺的組成物、含有該二聚物酸改質丙烯醯胺與自由基聚合起始劑的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

### 【英文】

The present invention aims to provide a novel substance capable of solving the problems of conventional bismaleimides that have a dimer acid skeleton, a curable composition containing the same that demonstrates excellent photocurability and

adhesive strength, an adhesive or sealant, a cured product obtained by subjecting those to curing, and a semiconductor device or electronic component containing said cured product.

Provided in the present invention are dimer acid modified acrylamide, a composition mainly containing said dimer acid modified acrylamide, a curable composition containing said dimer acid modified acrylamide and a radical polymerization initiator, an adhesive or sealant, a cured product obtained by subjecting those to curing, and a semiconductor device or electronic component 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】 新穎丙烯醯胺、含有該丙烯醯胺的組成物、硬化性組成物、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】 NOVEL ACRYLAMIDE, COMPOSITION CONTAINING THE SAME, CURABLE COMPOSITION, ADHESIVE, SEALANT, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC COMPONENT

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於新穎丙烯醯胺、含有該丙烯醯胺的組成物、硬化性組成物、含有該硬化性組成物的接著劑或密封材、其硬化物、及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

### 【先前技術】

【0002】 目前，於半導體裝置所使用之電子零件(例如半導體晶片)的組裝或裝載時，常以保持可靠度等為目的而使用含有硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材等。

【0003】 此類電子零件用的接著劑或密封材所使用之樹脂組成物，一般所知者例如有一種含有聚馬來醯亞胺之樹脂組成物。具有 2 個以上的馬來醯亞胺基之聚馬來醯亞胺已知係具有下列特性：藉由馬來醯亞胺基所含有之雙鍵的自由基聚合、離子聚合等同元聚合、或與芳香族胺的氫之加成反應，或是與烯丙酚之共聚合等而能夠進行光硬化及熱硬化；賦予硬化物優異的耐熱性；以及因為極

性高而能得到良好的接著強度者。另一方面，由於聚馬來醯亞胺的結晶性高，具有高熔點且相對於有機溶劑之溶解性低，故有難以為了確保使用作為硬化性組成物時的成形性而進行熔融或溶解之問題。此外，市售之許多聚馬來醯亞胺的硬化物係有「吸水率雖高，但耐濕可靠度差」之疑慮。

**【0004】** 於專利文獻 1 中揭示一種接著劑，其係含有導入了二聚物酸骨架等之雙馬來醯亞胺化合物。如此之主要包含具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的物質係有市售品，可列舉例如：Designer molecules 公司製的 BMI-689、BMI-1500、BMI-1700 等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

[專利文獻 1]美國專利申請公開第 2010/0063184 號

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0006】** 具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺係具有來自馬來醯亞胺基之反應性，可藉由在光自由基產生劑之存在下或非存在下的光照射，或是在熱自由基產生劑之存在下的加熱等而進行聚合。此外，因為二聚物酸骨架的存在，還具有能夠得到耐濕性優異且柔軟的(低彈性的)硬化物之優點。另一方面，具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺被發現有光硬化時的硬化深度以及接著強度仍不充分之課題。

【0007】本發明之課題在於提供一種可解決上述具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的課題之新穎物質、含有該新穎物質之光硬化性及接著強度優異的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

[用以解決課題之技術手段]

【0008】用以解決前述課題之具體手段係如下所說明。

本發明之實施型態係包括下列態樣之新穎丙烯醯胺、主要包含該丙烯醯胺的組成物、含有該組成物的硬化性組成物、接著劑或密封材、硬化物、以及半導體裝置或電子零件。

(1)一種二聚物酸改質丙烯醯胺。

(2)一種組成物，其係含有：

二聚物酸改質丙烯醯胺，以及

介質、阻聚劑或此等之組合；

組成物中，二聚物酸改質丙烯醯胺的含量為 83 重量%以上。

(3)一種硬化性組成物，係含有二聚物酸改質丙烯醯胺以及自由基聚合起始劑。

(4)如上述(3)所述之硬化性組成物，其中，前述自由基聚合起始劑為光自由基聚合起始劑。

(5)如上述(3)所述之硬化性組成物，其中，前述自由基聚合起始劑為熱自由基聚合起始劑。

(6)如上述(3)至(5)中任一項所述之硬化性組成物，更含有反應性稀釋劑、溶劑或此等之組合。

(7)如上述(3)至(6)中任一項所述之硬化性組成物，更含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺以外的硬化性成分。

(8)如上述(3)至(7)中任一項所述之硬化性組成物，其係由前述二聚物酸改質丙烯酸醯胺及前述自由基聚合起始劑被裝入於單一容器者所構成。

(9)如上述(3)至(7)中任一項所述之硬化性組成物，其係由前述二聚物酸改質丙烯酸醯胺及前述自由基聚合起始劑被分裝於 2 個以上的容器者所構成。

(10)一種接著劑或密封材，係含有上述(3)至(9)中任一項所述之硬化性組成物。

(11)一種硬化物，係上述(3)至(9)中任一項所述之硬化性組成物或是上述(10)所述之接著劑或密封材經硬化而得者。

(12)一種半導體裝置或電子零件，係含有上述(11)所述之硬化物。

#### [發明之效果]

【0009】 根據本發明之實施型態，係提供一種可解決具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的課題之新穎物質、主要包含該新穎物質的組成物、含有該新穎物質之光硬化性及接著強度優異的硬化性組成物、接著劑或密封材、該等經硬化後的硬化物、以及含有該硬化物的半導體裝置或電子零件。

#### 【圖式簡單說明】

##### 【0010】

圖 1 為製造例 4 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-4)之  $^1\text{H}$  NMR 圖表。

圖 2 為製造例 5 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-5)之  $^1\text{H}$  NMR 圖表。

圖 3 為製造例 4 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-4)之質譜的例子。

**【實施方式】****【0011】 [新穎丙烯醯胺及含有該丙烯醯胺的組成物]**

本發明之一實施型態為一種二聚物酸改質丙烯醯胺。

本發明之另一實施型態為一種組成物，其係含有：

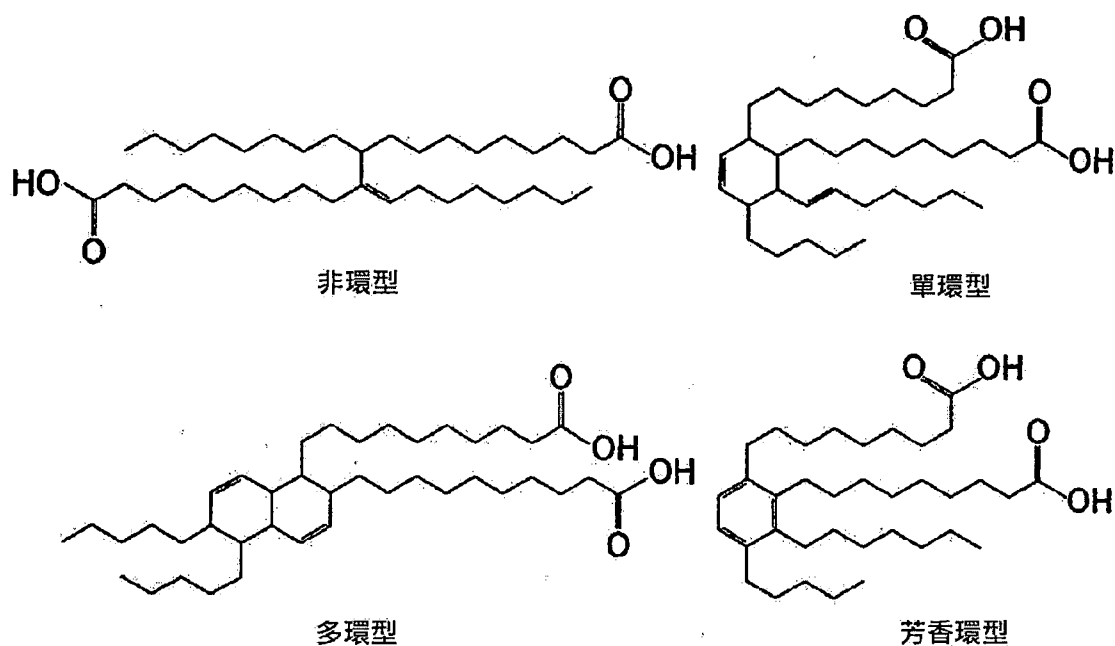
二聚物酸改質丙烯醯胺，以及

介質、阻聚劑或此等之組合者；

組成物中，二聚物酸改質丙烯醯胺的含量為 83 重量%以上。

根據此等實施型態，係提供一種二聚物酸改質丙烯醯胺、以及實質上不含二聚物酸改質丙烯醯胺於合成時的副生成物(例如鹵化氫或其鹽)之液狀的二聚物酸改質丙烯醯胺組成物。基於此二聚物酸改質丙烯醯胺或二聚物酸改質丙烯醯胺組成物，能夠調製以合適的濃度含有二聚物酸改質丙烯醯胺且光硬化性及接著性優異的硬化性組成物。又，本說明書中所謂「實質上不含副生成物」，意指組成物中之該副生成物的量為未達 1 重量%。

**【0012】** 所謂二聚物酸，係含有藉由以植物系油脂為原料之 C18 不飽和脂肪酸的二聚化所生成之 C36 二羧酸的二質子酸作為主成分，且可含有任意量之 C18 不飽和脂肪酸(有時亦稱為 C18 單體酸)、C54 三聚物酸、其他聚合脂肪酸等的液狀脂肪酸。C18 不飽和脂肪酸可列舉例如：油酸、亞麻油酸(linoleic acid)、次亞麻油酸(linolenic acid)等。C36 二羧酸主要以下述所示之結構式所表示，可列舉非環型、單環型、多環型及芳香環型的化合物。二聚物酸中的 C36 二羧酸可為因應植物原料及製造方法而以任意比率含有此等複數種 C36 二羧酸化合物之混合物。



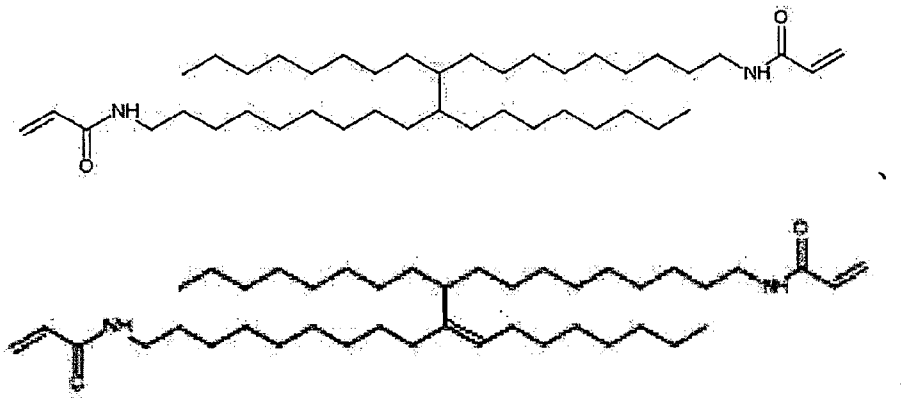
此外，於不飽和脂肪酸之聚合反應後的二聚物酸中殘留有雙鍵(C=C)，惟於本說明書中，二聚物酸的定義亦包含進一步進行氫化反應而降低了不飽和度後的氫化物。此外，二聚物酸會有因應其製造方法、精製的程度等而含有任意量的C18 單體酸、C54 三聚物酸、其他聚合脂肪酸等之情形。於本說明書中，二聚物酸亦可含有該等單體酸、三聚物酸、其他聚合脂肪酸等。

【0013】本說明書中所謂的「二聚物酸改質丙烯醯胺」，係意指上述二聚物酸的末端羧基(-COOH)經亞甲基丙烯醯胺基(-CH<sub>2</sub>-NH-CO-CH=CH<sub>2</sub>)取代的物質，或是可意指於來自二聚物酸之經基鍵結丙烯醯胺基(-NH-CO-CH=CH<sub>2</sub>)的物質。亦即，本說明書中，「二聚物酸改質丙烯醯胺」必須含有來自 C36 二羧酸之二丙烯醯胺為主成分，並且可以任意量含有來自 C18 單體酸的單丙烯醯胺、來自 C54 三聚物酸的三丙烯醯胺、來自其他聚合性脂肪酸的丙烯醯胺(亦即，可為含有、亦可為不含有)之物質。

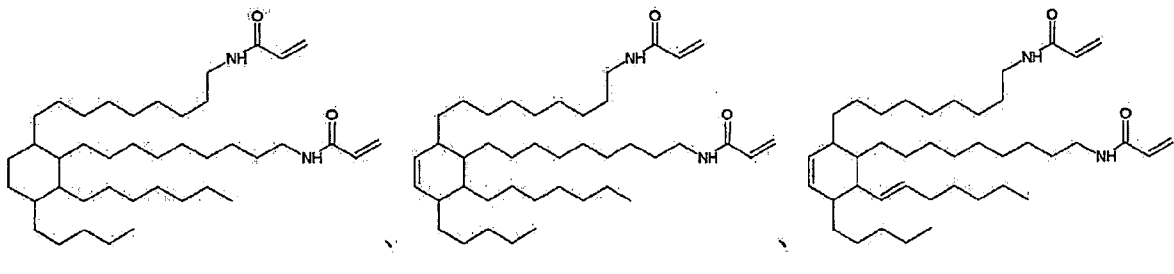
本說明書中所謂「來自二聚物酸之烴基」，意指二聚物酸的末端羧基(-COOH)經亞甲基(-CH<sub>2</sub>-)取代之烴基，亦稱為「二聚物酸骨架」。

【0014】二聚物酸改質丙烯醯胺中之二丙烯醯胺的例子可列舉下列者，惟並不限定於此等例子。

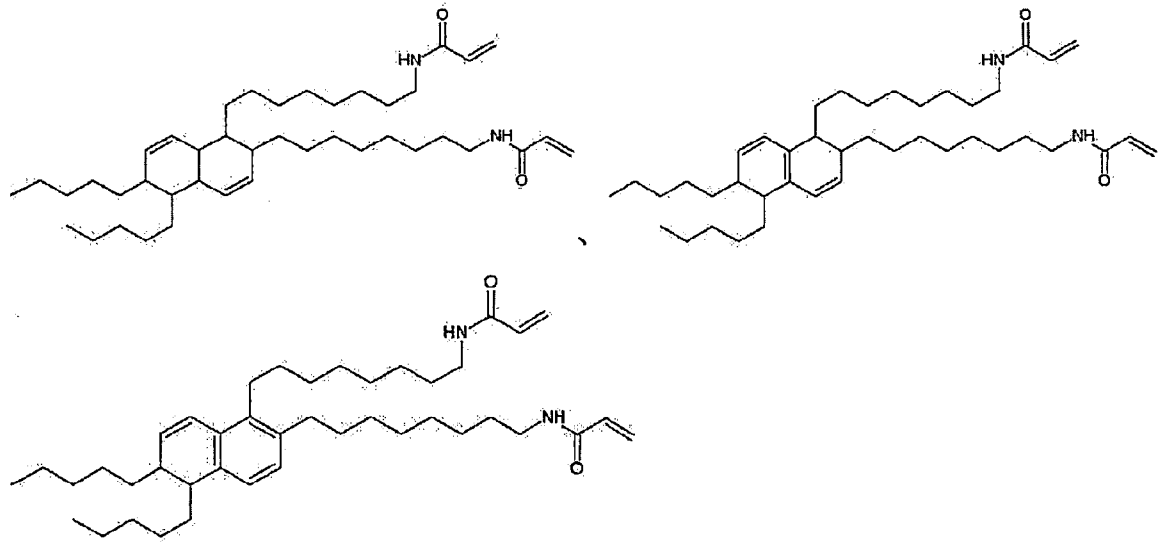
以下列式所表示之非環型：



以下列式所表示之單環型：

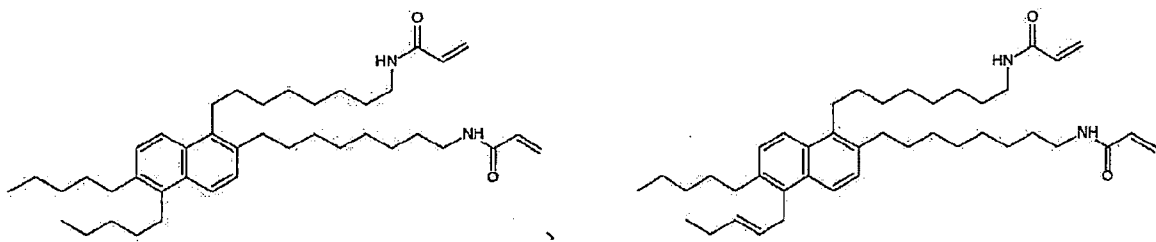


以下列式所表示之多環型：



及

以下列式所表示之芳香環型：



【0015】二聚物酸改質丙烯醯胺中所含有之二丙烯醯胺、單丙烯醯胺及三丙烯醯胺的含量係與原料或製造/精製方法相依，於一態樣中，可分別為 75 至 100 重量%、0 至 5 重量%、0 至 25 重量%，於另一態樣中，可分別為 90 至 100 重量%、0 至 5 重量%、0 至 10 重量%，於另一態樣中，可分別為 95 至 100 重量%、0 至 5 重量%、0 至 5 重量%，於另一態樣中，可分別為 99 至 100 重量%、0 至 1 重量%、0 至 1 重量%。

【0016】二聚物酸改質丙烯醯胺的製造方法並無特別限定，可列舉例如包括：於溶劑中，在鹼的存在下或非存在下，使二聚物二胺與丙烯酸鹵化物進行反應之方法。

所謂二聚物二胺，為二聚物酸的末端羧基(-COOH)經胺基甲基(-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)取代的物質，除了含有主成分的二胺之外，可以任意量含有單胺、三胺等。二聚物二胺中之單胺及三胺的含量係與原料或製造/精製方法相依。二聚物二胺的市售品可列舉商品名稱「PRIAMINE 1071」、「PRIAMINE 1073」、「PRIAMINE 1074」及「PRIAMINE 1075」(皆為 Croda Japan 股份有限公司製)，惟並不限定於此等。例如，上述商品名稱「PRIAMINE 1071」之二胺的含量為 75 重量%左右，三胺的含量為 25 重量%左右。例如，上述商品名稱「PRIAMINE 1075」之二胺的含量係超過 99 重量%，且三胺的含量未達 1 重量%。參照 Polymer, Vol. 205(2020), 122768。

丙烯酸鹵化物的例子可列舉丙烯醯氯、丙烯醯溴等。

溶劑若為不對主反應造成影響者即可，可列舉例如：烴類(苯、甲苯、二甲苯、環己烷等)、非質子性極性溶劑(N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮(N-methyl-2-pyrrolidone)等)、腈類(乙腈等)、酮類(丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮等)、酯類(乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、醚類(環戊基甲醚、二乙醚、四氫呋喃、二甲氧基乙烷等)、鹵素系溶劑(二氯甲烷、三氯甲烷(chloroform)等)等，亦可適當地組合此等而使用。

鹼可列舉：三乙胺、吡啶、二異丙基乙胺、2,6-二甲基吡啶(2,6-lutidine)、4-二甲基胺基吡啶等，惟並不限定於此等。

主反應可在 0°C 至 50°C 下實施，較佳係在 10°C 至 30°C 下實施。

【0017】在上述二聚物二胺與丙烯酸鹵化物的反應結束後，係將反應進行淬火(quench)，惟由於所製造之二聚物酸改質丙烯醯胺具有兩親媒性(amphipathic)，所以以通常的分液萃取方法難以從反應混合物中進行分離/精製。此外，由於黏度高，若以去除易殘留的溶劑為目的而在高真空下進行加熱時，會

有產生不溶於三氯甲烷之凝膠的情形。咸認此係因為在氧較少的狀態下會產生非預期的自由基，而使二聚物酸改質丙烯酸醯胺的一部分產生聚合之故。

本發明人等係進行精心探討，結果成功從反應混合物中以高濃度分離出二聚物酸改質丙烯酸醯胺，而得到作為本發明之一實施型態的組成物，其係含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺與介質的組成物，且於組成物中，二聚物酸改質丙烯酸醯胺的含量為 83 重量%以上者。

此外，本發明人等係藉由於濃縮時適當地調配阻聚劑，而成功調製出介質的量進一步減少或實質上不含介質之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物。亦即，本發明之另一實施型態為含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺與阻聚劑的組成物，且係於組成物中，二聚物酸改質丙烯酸醯胺的含量為 83 重量%以上者。於一態樣中，上述二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物係含有介質與阻聚劑。於一態樣中，上述二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物係含有阻聚劑且實質上不含介質。又，本說明書中所謂「實質上不含介質」，意指組成物中之該介質的量未達 0.5 重量%。

組成物中，二聚物酸改質丙烯酸醯胺的含量例如為 83 重量%以上且未達 100 重量%，例如為 85 重量%以上且未達 100 重量%，例如為 90 至 99 重量%，例如為 93 至 98 重量%。

**【0018】** 從反應混合物中分離二聚物酸改質丙烯酸醯胺之方法可列舉例如下列方法，惟並不限定於此。

(1)將鹽酸等酸與水添加於反應混合物並進行分液洗淨，以去除副生成的無機物和胺。此時，由於以通常的方法容易形成乳化液，所以難以進行分層，惟除了添加食鹽等無機鹽之外更添加乙酸乙酯等適當的有機溶劑，藉此可進行分層。在分離出有機層後，以氫氧化鈉等鹼性水溶液洗淨且接著以食鹽水來進行洗淨。

在藉由無水硫酸鈉等乾燥劑將有機層乾燥後進行過濾，並在阻聚劑的存在下或非存在下進行濃縮，藉此得到含有 83 重量%以上之目標物的二聚物酸改質丙烯醯胺以及介質之組成物。介質可為反應所使用之溶劑、反應後的分液所使用之有機溶劑、水、反應性稀釋劑(詳細內容如後述)、或此等之混合物。介質的較佳黏度於 25°C 時為 1Pa · s 以下。

(2)可視需要而將上述(1)所得到之組成物進一步進行濃縮，藉此可得到組成物中之介質的量進一步減少或是實質上不含介質之含有二聚物酸改質丙烯醯胺的組成物。為了減少於濃縮操作中發生非預期的聚合反應之風險，可適當地使用阻聚劑。例如於減壓濃縮時僅使用醌系阻聚劑或酚系阻聚劑時，會有產生非預期的聚合之風險。因此，較佳係使用例如 N-亞硝基-N-苯基脛胺鋁(NNAS)、啡噻嗪(phenothiazine)般之胺系阻聚劑。

從組成物的處理性或使用該組成物之硬化性組成物設計的自由度之觀點來看，組成物中之介質的含量較佳為 1 至 17 重量%，尤佳為 1 至 15 重量%，更佳為 2 至 8 重量%。

#### 【0019】 [硬化性組成物]

本發明之一實施型態的硬化性組成物係含有二聚物酸改質丙烯醯胺以及自由基聚合起始劑。根據此實施型態，可提供一種光硬化性及接著強度優異的硬化性組成物。

【0020】 由於硬化性組成物中所含有之二聚物酸改質丙烯醯胺與上述實施型態之二聚物酸改質丙烯醯胺相同，所以上述實施型態中之二聚物酸改質丙烯醯胺的說明亦可應用在本實施型態。硬化性組成物中之二聚物酸改質丙烯醯胺的含量例如為 1 重量%以上且未達 100 重量%，例如為 5 至 98 重量%。

【0021】 自由基聚合起始劑可列舉光自由基聚合起始劑及熱自由基聚合起始劑。於一態樣中，自由基聚合起始劑為光自由基聚合起始劑。於一態樣中，自由基聚合起始劑為熱自由基聚合起始劑。於一態樣中，自由基聚合起始劑係含有光自由基聚合起始劑及熱自由基聚合起始劑。

【0022】 藉由含有光自由基聚合起始劑，以促進硬化性組成物的 UV 硬化。光自由基聚合起始劑的種類並無特別限定，可使用一般所知的材料。光自由基聚合起始劑可列舉例如烷基苯酮(Alkylphenone)系化合物、醯基磷氧化物系化合物等，惟並不限定於此等。

【0023】 烷基苯酮系化合物的例子可列舉：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 651)等苯甲基二甲基縮酮；2-甲基-2-嗎啉基(4-硫甲基苯基)丙烷-1-酮(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 907)等  $\alpha$ -胺基烷基苯酮；1-羥基-環己基-苯基-酮(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 184)等  $\alpha$ -羥基烷基苯酮；2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苯甲基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 379EG)、2-苯甲基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基丁醯苯(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 369)等，惟並不限定於此等。

【0024】 醯基磷氧化物系化合物的例子可列舉：2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-磷氧化物(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad TPO H)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷氧化物(市售品有 IGM Resins B. V.公司製 Omnirad 819)等，惟並不限定於此等。

【0025】 光自由基聚合起始劑的其他例子可列舉：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-(甲基硫)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、安息香(benzoin)、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香正丁醚、安息香苯醚、苯甲基二甲基縮酮、二苯基酮(benzophenone)、苯甲醯基安息香酸、苯甲醯基安息香酸甲酯、4-苯基二苯基酮、羥基二苯基酮、丙烯酸化二苯基酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯基酮、硫雜蒽酮(thioxanthone)、2-氯硫雜蒽酮、2-甲基硫雜蒽酮、2,4-二甲基硫雜蒽酮、異丙基硫雜蒽酮、2,4-二氯硫雜蒽酮、2,4-二乙基硫雜蒽酮、2,4-二異丙基硫雜蒽酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、甲基苯基乙醛酸酯、二苯乙二酮(benzil)、樟腦醌(camphorquinone)等，惟並不限定於此等。

**【0026】** 光自由基聚合起始劑可單獨使用各種光自由基聚合起始劑或組合 2 種以上而使用。

**【0027】** 從硬化性組成物的硬化速度及適用期(pot life)之觀點來看，相對於硬化性組成物的總重量，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.01 至 10 重量%，尤佳為 0.04 至 8 重量%。

**【0028】** 藉由在硬化性組成物中含有熱自由基聚合起始劑，能夠藉由短時間的加熱使硬化性組成物硬化。熱自由基聚合起始劑的種類並無特別限定，可使用一般所知的材料。熱自由基聚合起始劑的具體例可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化第三丁基異丙苯、1,3-雙(過氧化 2-第三丁基異丙基)苯，或是 2,5-二甲基-2,5-雙(過氧化第三丁基)己烷般之過氧化二烷；1,1-雙(過氧化第三丁基)環己烷、1,1-雙(過氧化第三丁基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(過氧化第三戊基)環己烷、2,2-雙(過氧化第三丁基)丁烷、正丁基 4,4-雙(過氧化第三丁基)戊酸酯，或是乙基 3,3-

(過氧化第三丁基)丁酸酯般之過氧化縮酮；以及過氧化 2-乙基己酸第三丁酯、過氧化 2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯、過氧化異丁酸第三丁基酯、過氧化馬來酸第三丁基酯，或是過氧化苯甲酸第三丁基酯般之過氧化烷基酯，惟並不限定於此等。熱自由基聚合起始劑可單獨使用各種熱自由基聚合起始劑或組合 2 種以上而使用。

【0029】 於含有熱自由基聚合起始劑之情形時，相對於硬化性組成物的總重量，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.01 至 10 重量%，尤佳為 0.1 至 8 重量%。

【0030】 於一態樣中，上述實施型態之硬化性組成物可更含有反應性稀釋劑、溶劑或此等之組合。藉此，可調整硬化性組成物的黏度而提升處理性。

【0031】 由於反應性稀釋劑是藉由具有反應性基而在硬化時與硬化性成分進行反應並被納入於分子中，故可將硬化性組成物的性能降低抑制為較低。反應性稀釋劑並無特別限定，可使用一般所知的材料，從與二聚物酸改質丙烯酸醯胺的丙烯酸基之反應性的觀點來看，較佳係使用具有  $1\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下的黏度之(甲基)丙烯酸酯化合物或馬來醯亞胺化合物。此外，在進行萃取或濃縮二聚物酸改質丙烯酸醯胺脂操作時，亦可添加反應性稀釋劑作為介質。

【0032】 作為反應性稀釋劑之(甲基)丙烯酸酯化合物的例子可列舉：(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、1,4-環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異茨酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)

丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 4-第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸 3-苯氧基苯甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯、環狀三羥甲基丙烷甲縮醛(甲基)丙烯酸酯(cyclic trimethylolpropane formal(meth)acrylat)、(甲基)丙烯酸 1-萘甲酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫二環戊二烯酯、(甲基)丙烯酸 2-(鄰苯基苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸異茨基環己酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-異丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸(金剛烷-1-氧基)甲酯、(甲基)丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯、1-甲基-1-乙基-1-金剛烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、1,1-二乙基-1-金剛烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、2-環己基丙烷-2-基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 1-異丙基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸四氫吡喃酯、(甲基)丙烯酸四氫-2-呋喃酯、(甲基)丙烯酸

酸 2-側氧基四氫呋喃-3-基酯、(甲基)丙烯酸(5-側氧基四氫呋喃-2-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-側氧基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸 1-乙氧基乙酯、三環癸烷二甲醇(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇單(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、PO 改質新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、PEG 改質二(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三(甲基)丙烯酸三羥甲基丙烷乙氧酯、三(甲基)丙烯酸甘油丙氧酯、新戊四醇烷氧基四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇(三/四)(甲基)丙烯酸酯等，惟並不限定於此等。此等可單獨使用，亦可組合 2 種以上而使用。又，本說明書中，「(甲基)丙烯酸酯化合物」係包含丙烯酸酯化合物及甲基丙烯酸酯化合物雙方。

【0033】 作為反應性稀釋劑之馬來醯亞胺化合物的例子可列舉：馬來醯亞胺；甲基馬來醯亞胺、乙基馬來醯亞胺、丙基馬來醯亞胺、丁基馬來醯亞胺、己基馬來醯亞胺、辛基馬來醯亞胺、十二基馬來醯亞胺、硬脂基馬來醯亞胺、環己基馬來醯亞胺等含脂肪族烴基之馬來醯亞胺；苯基馬來醯亞胺等含芳香環之馬來醯亞胺等，惟並不限定於此等。此等可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0034】 反應性稀釋劑可使用任一種或併用 2 種以上。

【0035】 於本實施型態之硬化性組成物含有反應性稀釋劑之情形時，反應性稀釋劑的含量可因應所要求之黏度來適當地調整，相對於硬化性組成物的總重量，例如為 0 至 99 重量%，例如為 1 至 95 重量%。

【0036】 溶劑可為上述含有二聚物酸改質丙烯醯胺之組成物中所含有的介質。或者，雖不限定於下列者，但可因應所要求之組成物的黏度，而適當地選自下列硬化性組成物領域之一般有機溶劑：烴類(苯、甲苯、二甲苯、環己烷等)、非質子性極性溶劑(N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮等)、腈

類(乙腈等)、酮類(丙酮、甲基乙酮、甲基異丁酮、環己酮等)、酯類(乙酸乙酯、乙酸丁酯等)、醚類(環戊基甲醚、二乙醚、四氫呋喃、二甲氧基乙烷等)、醇類(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等)、萜烯(terpene)類(松節油(turpentine oil)、松油醇(terpineol)、乙酸異茨酯等)、鹵素系溶劑(二氯甲烷、三氯甲烷等)等。

【0037】於本實施型態之硬化性組成物含有溶劑之情形時，溶劑的含量可因應所要求之黏度來適當地調整，相對於硬化性組成物的總重量，例如為 0 至 60 重量%，例如為 0 至 15 重量%，例如為 0 至 6 重量%。

【0038】本實施型態之硬化性組成物在不損及本發明之效果的範圍內，亦可含有穩定化劑。穩定化劑係用以提高硬化性組成物於保存時的穩定性者，是添加來抑制因非預期的自由基或鹼性成分所造成之聚合反應的產生用。典型而言，穩定化劑可列舉自由基阻聚劑及陰離子緩聚劑。

【0039】自由基阻聚劑可使用一般所知者，可列舉例如：N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁(NNAS)、啡噻嗪等胺系自由基阻聚劑；三苯基磷；對甲氧酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚等酚系阻聚劑；以及氫醌、甲氧基氫醌、二(第三丁基)氫醌等氫醌系阻聚劑，惟並不限定於此等。此外，亦可使用日本特開 2010-117545 號公報、日本特開 2008-184514 號公報等所揭示之一般所知的自由基阻聚劑。自由基阻聚劑可使用任一種或併用 2 種以上。

【0040】於含有自由基阻聚劑之情形時，從適用期之觀點來看，相對於硬化性組成物的總重量，自由基阻聚劑的含量較佳為 0.0001 至 5 重量%，尤佳為 0.001 至 3 重量%。

【0041】陰離子緩聚劑可使用一般所知者，可使用例如硼酸酯化合物、強酸。具體之陰離子緩聚劑的例子可列舉：硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丙

酯、硼酸三異丙酯、三氟甲烷磺酸、馬來酸、甲烷磺酸、巴比妥酸(barbituric acid)、二氟乙酸、三氯乙酸、磷酸、二氯乙酸等，惟並不限定於此等。此外，陰離子緩聚劑亦可使用日本特開 2010-117545 號公報、日本特開 2008-184514 號公報、日本特開 2017-171804 號公報等所揭示之一般所知者。陰離子緩聚劑可使用任一種或併用 2 種以上。

【0042】 於含有陰離子緩聚劑之情形時，相對於硬化性組成物的總重量，陰離子緩聚劑的含量較佳為 0.001 至 5 重量%，尤佳為 0.01 至 3 重量%。

【0043】 本實施型態之硬化性組成物在不損及本實施型態之硬化性組成物的特性之範圍內，可含有上述二聚物酸改質丙烯酸醯胺以外的其他硬化性成分。其他硬化性成分的例子可列舉：環氧化合物(樹脂)、(甲基)丙烯酸酯化合物(樹脂)、馬來醯亞胺化合物(樹脂)、丙烯酸醯胺化合物(樹脂)、乙烯醚(樹脂)、苯乙烯衍生物、胺化合物(樹脂)、氧雜環丁烷化合物(樹脂)、硫醇化合物(樹脂)、酚化合物(樹脂)等，惟並不限定於此等。尤其，藉由在硬化性組成物中含有馬來醯亞胺化合物(樹脂)作為其他硬化性成分，能夠在不使用光自由基聚合起始劑下進行光硬化。如此之馬來醯亞胺化合物(樹脂)可使用具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺。

【0044】 如有期望，本實施型態之硬化性組成物亦可在不損及本實施型態之硬化性組成物的特性之範圍內且因應需要地含有其他添加劑，例如碳黑、鈦黑、矽烷偶合劑、離子捕集劑、調平劑、抗氧化劑、消泡劑、黏度調整劑、光敏化劑或阻燃劑等。各添加劑的種類、添加量係同慣常方法。

【0045】 製造本實施型態之硬化性組成物的方法並無特別限定。硬化性組成物例如可藉由下述方式得到：將各成分同時或分別地導入至適當的混合機，且視需要一邊藉由加熱而熔融、一邊進行攪拌混合，而形成為均勻的組成物。該混

合機並無特別限定，可使用具備有攪拌裝置及加熱裝置之播潰機、亨歇爾混合機(henschel mixer)、三輥磨機、球磨機、行星式混合機及珠磨機等。此外，亦可適當地組合此等裝置而使用。

【0046】本實施型態之硬化性組成物係能夠因應其之用途等，而作成由被裝入於單一容器者所構成之單液型硬化性組成物，亦可作成由被分裝於 2 個以上的容器者所構成之雙液型(或多液型)硬化性組成物。在作成雙液型(或多液型)硬化性組成物之情形時，可考量將二聚物酸改質丙烯酸醯胺裝入於任意的容器，並將自由基聚合起始劑裝入於與前述容器不同的容器，以分開二聚物酸改質丙烯酸醯胺與自由基聚合起始劑。於各容器中，亦可視需要而裝入其他任意成分。如此之態樣的例子可列舉：具有第 1 容器與第 2 容器之硬化性組成物套組，其中，該第 1 容器容納有二聚物酸改質丙烯酸醯胺及視需要之其他任意成分，該第 2 容器容納有自由基聚合起始劑及視需要之其他任意成分。

【0047】如此得到之硬化性組成物係因應所含有之自由基聚合起始劑的種類而為光硬化性、熱硬化性、或光及熱硬化性。可因應用途來選擇光硬化、熱硬化、或光硬化與熱硬化之組合。

【0048】在將硬化性組成物進行光硬化之情形時，所照射的光例如為紫外線(UV)。於某態樣中，可使硬化性組成物僅進行光硬化。於某態樣中，亦可在使硬化性組成物進行光硬化後，再使其進行熱硬化。

【0049】在使硬化性組成物進行熱硬化之情形時，例如可以 60 至 200℃、0.1 至 180 分鐘的加熱處理來進行硬化。於某態樣中，可使硬化性組成物僅進行熱硬化。於某態樣中，亦可併用熱硬化與光照射。

【0050】本實施型態之硬化性組成物的應用方法並無特別限定，例如可藉由一般所知的印刷方法、分配(dispense)方法或塗覆方法來供給至基材等期望的部分。印刷或分配方法可列舉：氣溶膠噴射印刷、噴墨印刷(噴射分配(jet dispense)印刷)、網版印刷、平版印刷、紙箱印刷(carton printing)、金屬印刷、套版(offstet)印刷、凹版印刷、柔版(flexo)印刷、空氣分配器(air dispenser)等，惟並不限定於此等。塗覆方法可列舉：浸漬塗佈、噴霧塗佈、棒塗機塗佈、凹版塗佈、反轉凹版(reverse gravure)塗佈、旋塗機塗佈等，惟並不限定於此等。

【0051】本實施型態之硬化性組成物可使用作為例如將構成半導體裝置或電子零件之零件彼此進行固定、接合或保護用之接著劑或密封材或是其原料。尤其，藉由使用本實施型態之硬化性組成物，可提供一種硬化物，其相較於含有具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺的硬化性組成物係接著強度更高且 UV 硬化深度更高，可靠度優異者。

#### 【0052】 [接著劑或密封材]

本發明之一實施型態的接著劑或密封材係含有上述實施型態之硬化性組成物。此接著劑或密封材能夠對工程塑膠[例如 LCP(液晶聚合物)、聚醯胺、聚碳酸酯等]、陶瓷及金屬(例如銅、鎳等)進行良好的接合。本實施型態之接著劑或密封材較佳係使用於固定、接著或保護構成半導體裝置或電子零件之零件。半導體裝置可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組或 TOF 感測器模組等光學感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，惟並不限定於此等。

【0053】本實施型態之接著劑或密封材係能夠因應其之用途等，而作成由被裝入於單一容器者所構成之單液型的接著劑或密封材，亦可作成由被分裝於 2 個以上的容器者所構成之雙液型(或多液型)的接著劑或密封材。在作成雙液型

(或多液型)的接著劑或密封材之情形時，可考量將二聚物酸改質丙烯酸醯胺裝入於任意的容器，並將自由基聚合起始劑裝入於與前述容器不同的容器，以分開二聚物酸改質丙烯酸醯胺與自由基聚合起始劑。於各容器中，亦可視需要而裝入其他任意成分。如此之態樣的例子可列舉：具有第 1 容器與第 2 容器之接著劑或密封材套組，其中，該第 1 容器容納有二聚物酸改質丙烯酸醯胺及視需要之其他任意成分，該第 2 容器容納有自由基聚合起始劑及視需要之其他任意成分。

**【0054】 [硬化性組成物或是接著劑或密封材的硬化物]**

本發明之一實施型態的硬化物為上述實施型態之硬化性組成物或是接著劑或密封材經硬化後的硬化物。此硬化物具有柔軟性且接著性優異。尤其，因為相較於含有具有二聚物酸骨架之雙馬來醯亞胺之硬化性組成物的硬化物，係接著強度更高且 UV 硬化深度更高，故可提供可靠度優異之硬化物。

**【0055】 [半導體裝置、電子零件]**

本發明之一實施型態的半導體裝置或電子零件係含有上述實施型態之硬化物。在此所謂的半導體裝置，係意指可利用半導體特性而發揮功能之所有裝置，包括電子零件、半導體電路、組裝有此等之模組、電子機器等。半導體裝置或電子零件可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組或 TOF 感測器模組等光學感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，惟並不限定於此等。

**[實施例]**

**【0056】** 下列係藉由實施例及比較例來更詳細地說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。又，於下列實施例中，在未特別言明時，份、%即表示重量份、重量%。

**【0057】 實施例 A：二聚物酸改質丙烯酸醯胺的製造**

以如下所述之方式，嘗試二聚物酸改質丙烯醯胺的製造。

**【0058】** (比較製造例 1)

於氫氣氣流下，將二聚物二胺 1(Croda Japan 股份有限公司的製品名稱「PRIAMINE 1075」)(6.00g)、環戊基甲醚(CPME)(100mL)、三乙胺(2.27g)投入於 200mL 燒瓶，並進行冰冷。於其中，在內溫 15°C 以下滴入丙烯醯氯(2.03g)。於滴入結束後，升溫至室溫。於 2 小時後，藉由薄層層析(Thin layer chromatography, TLC)確認原料的消失，並視為反應結束。於反應液中添加蒸餾水(50mL)及飽和食鹽水(50mL)，嘗試進行二聚物酸改質丙烯醯胺的分液洗淨，惟成為乳化液而難以分層。

〈研討〉

通常，CPME 可應用作為反應溶劑兼萃取溶劑，惟於本比較製造例中係難以分層，而未能分離出目標物。咸認此狀況恐係二聚物酸改質丙烯醯胺的兩親媒性所致。

**【0059】** (製造例 1)

於氫氣氣流下，將二聚物二胺 1(Croda Japan 股份有限公司的製品名稱「PRIAMINE 1075」)(6.00g)、環戊基甲醚(CPME)(60mL)、三乙胺(2.27g)投入於 100mL 燒瓶，並進行冰冷。於其中，在內溫 15°C 以下滴入丙烯醯氯(2.03g)。於滴入結束後，升溫至室溫。於 2 小時後，藉由 TLC 來確認原料的消失，並視為反應結束。

於反應液添加蒸餾水(10mL)、1M HCl(2.5mL)、乙酸乙酯(30mL)。分離出有機層，並以乙酸乙酯(30mL)來萃取殘留的層。合併有機層並添加飽和食鹽水(10mL)、1M NaOH(1mL)。分離出有機層並藉由乙酸乙酯(15mL)來萃取殘留的層。

合併所得到之有機層並確認成為中性後，藉由芒硝(mirabilite)乾燥、進行過濾，然後於 45°C 的熱水浴中藉由蒸發器進行濃縮，而得到含有二聚物酸改質丙烯醯胺之組成物(A-1)7.58g。又，藉由  $^1\text{H NMR}$ ，可得知在此階段中 CPME 殘留約 15 重量%，乙酸乙酯殘留約 0.5 重量%。又，於此組成物(A-1)中，並未含有阻聚劑。

〈研討〉

相較於比較製造例 1，本製造例 1 藉由萃取溶劑之設計，可得到含有約 15 重量%的介質之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物。更具體而言，經精心探討後，結果驚奇地得知乙酸乙酯(二聚物酸改質丙烯醯胺的溶解性低於 CPME，且與水之親和性高於 CPME 者)為優異之二聚物酸改質丙烯醯胺的萃取溶劑。雖然詳細原因尚未釐清，且萃取溶劑並不限定於乙酸乙酯，惟咸認這是因為乙酸乙酯的羰基會與丙烯醯胺的 NH 基進行交互作用，從而阻礙由二聚物酸改質丙烯醯胺所導致之微團(micell)的形成之故。

#### 【0060】(比較製造例 2)

將作為阻聚劑的甲基氫醌(MEHQ)[1.5mg(相當於 200ppm)]添加於製造例 1 之組成物(A-1)(約 7g)，並於高真空下以 50°C 進一步去除溶劑，大約以 2 小時達到高黏度化，結果係成為生成不溶於三氯甲烷之凝膠。

〈研討〉

此情況有可能是在氧濃度顯著低落之環境下產生非預期的自由基，而部分地發生聚合，惟並不限定於所述者。

#### 【0061】(製造例 2)

於氫氣氣流下，將二聚物二胺 1(Croda Japan 股份有限公司的製品名稱「PRIAMINE 1075」)(600g)、環戊基甲醚(CPME)(6L)、三乙胺(227.7g)投入於 10L

燒瓶，並進行冰冷。於其中，在內溫 15°C 以下滴入丙烯醯氯(203.7g)。滴入結束後，升溫至室溫。2 小時後，藉由 TLC 來確認原料的消失，並視為反應結束。

於反應液添加蒸餾水(1L)、1M HCl(250mL)、乙酸乙酯(4L)。分離出有機層，並藉由乙酸乙酯(2L)來萃取殘留的層。合併有機層，並添加飽和食鹽水(1L)、1M NaOH(300mL)。分離出有機層，並藉由乙酸乙酯(1.5L)來萃取殘留的層。合併所得到之有機層並確認成為中性後，藉由芒硝乾燥、進行過濾，並在將啡噻嗪(65.9mg(相當約 100ppm))添加於有機層後，於 35°C 的熱水浴中藉由蒸發器進行濃縮，而得到含有約 89.9 重量%的二聚物酸改質丙烯醯胺、約 10 重量%的 CPME、約 0.1 重量%的乙酸乙酯之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-2)729g。又，此組成物可溶於三氯甲烷，CPME 及乙酸乙酯的含量係從在氘代三氯甲烷中所測得之  $^1\text{H}$  NMR 的積分值來算出。

#### 〈研討〉

於本製造例中，係嘗試對製造例 1 進行製程放大(scale up)，且於濃縮時使用阻聚劑。結果得到了含有約 10 重量%的介質、流動性相對較高且容易處理之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物。

#### 【0062】(製造例 3)

將依據製造例 2 所調製之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-2)約 70g，於 45 °C 的高真空下進一步濃縮，而得到含有約 5 重量%的 CPME 之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-3)66g。又，此組成物可溶於三氯甲烷，CPME 含量係從  $^1\text{H}$  NMR 的積分值所算出。

#### 〈研討〉

咸認因為阻聚劑在氧濃度低的環境下亦有效而不同於比較製造例 2，故即使  
在高真空下進行濃縮亦不會生成凝膠，而可得到含有約 5 重量%的介質之二聚物  
酸改質丙烯酸醯胺組成物。

#### 【0063】 (製造例 4)

將依據製造例 2 所調製之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-2)約 14g 裝入於  
燒杯，於 60°C 的真空乾燥器中乾燥 8 小時，而得到 12.6g 的二聚物酸改質丙烯酸  
醯胺組成物(A-4)。又，此組成物可溶於三氯甲烷，於 <sup>1</sup>H NMR 中未偵測到 CPME  
等溶劑。將二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-4)的 <sup>1</sup>H NMR 圖表顯示於圖 1。

#### 〈研討〉

藉由使用適當的阻聚劑，係得到含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺與阻聚劑、且實  
質上不含介質之組成物。

#### 【0064】 (製造例 5)

於氫氣氣流下，將二聚物二胺 2(Croda Japan 股份有限公司的製品名稱  
「PRIAMINE 1071」)(18.0g)、環戊基甲醚(CPME)(180mL)、三乙胺(6.90g)投入於  
300mL 燒瓶，並進行冰冷。於其中，在內溫 15°C 以下滴入丙烯酸醯氯(6.17g)。於  
滴入結束後，升溫至室溫。於 2 小時後，藉由 TLC 來確認原料的消失，並視為  
反應結束。

將反應液進行冰冷，並添加蒸餾水(30mL)、1M HCl(7.5mL)、乙酸乙酯  
(90mL)。分離出有機層，並藉由乙酸乙酯(90mL)來萃取殘留的層。合併有機層，  
並添加飽和食鹽水(30mL)、1M NaOH(3mL)。分離出有機層，並藉由乙酸乙酯  
(45mL)來萃取殘留的層。合併所得到之有機層，並確認成為中性後，藉由芒硝乾  
燥、進行過濾，然後於 45°C 的熱水浴中藉由蒸發器進行濃縮，而得到含有約 0.1

重量%的乙酸乙酯及 3.9 重量%的 CPME 之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-5)17.0g。又，此組成物可溶於三氯甲烷，乙酸乙酯及 CPME 的含量係從  $^1\text{H}$  NMR 的積分值來算出。將二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-5)的  $^1\text{H}$  NMR 圖表顯示於圖 2。

#### 【0065】 (製造例 6)

於製造例 5 之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-5)8.0g 添加經乙酸乙酯所稀釋後的 N-亞硝基-N-苯基脛基胺鋁(NNAS)(相當於 0.16mg)並充分地混合後，於 45 °C 的高真空下去除溶劑，而得到含有約 20ppm 的 NNAS、約 0.2 重量%的乙酸乙酯以及 3.3 重量%的 CPME 之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物(A-6)8.0g。又，此組成物可溶於三氯甲烷，乙酸乙酯及 CPME 的含量係從  $^1\text{H}$  NMR 的積分值來算出。

#### 【0066】 [二聚物酸改質丙烯醯胺的 $^1\text{H}$ NMR 及 LC-MS 分析]

進行上述製造例中所得之二聚物酸改質丙烯醯胺組成物的  $^1\text{H}$  NMR 及 LC-MS 分析。

$^1\text{H}$  NMR 測定例：

製造例 4(A-4)： $^1\text{H}$  NMR(400mHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta=6.26(\text{d}, J=17\text{Hz}, 2\text{H})$ ,  $\delta=6.08(\text{dd}, J=10\text{Hz}, 17\text{Hz}, 2\text{H})$ ,  $\delta=5.68(\text{bs}, 2\text{H})$ ,  $\delta=5.62(\text{d}, J=10\text{Hz}, 2\text{H})$ ,  $\delta=3.39-3.24(\text{m}, 4\text{H})$ ,  $\delta=1.84-0.63(\text{m}, 66\text{H})$ ，圖表係參照圖 1。

製造例 5(A-5)： $^1\text{H}$  NMR(400mHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta=6.27(\text{d}, J=17\text{Hz}, 1\text{H})$ ,  $\delta=6.08(\text{dd}, J=10\text{Hz}, 17\text{Hz}, 1\text{H})$ ,  $\delta=5.68(\text{bs}, 1\text{H})$ ,  $\delta=5.62(\text{d}, J=10\text{Hz}, 1\text{H})$ ,  $\delta=3.39-3.24(\text{m}, 2\text{H})$ ,  $\delta=1.84-0.63(\text{m}, 30\text{H})$ ，圖表係參照圖 2。

LC-MS 分析條件係如下列所說明。

LC system：Vanquish Flex (Thermo Fisher Scientific Co. Ltd)

Mass spectrometer : Orbitrap Fusion Lumos (Thermo Fisher Scientific Co. Ltd)

Columns : Kinetex 2.6  $\mu$ m XB-C18 100Å (phenomenex) 50×3.0 mm

Mobile phase A : Water

Mobile phase B : Methanol

Time-Program : 90%B (0.00min)-100%B (15min)-STOP (22min)

Flow rate : 0.3mL/min

Column Temp. : 40°C

Ionization mode : ESI

Probe voltage : +3.5kV (ESI-positive mode)

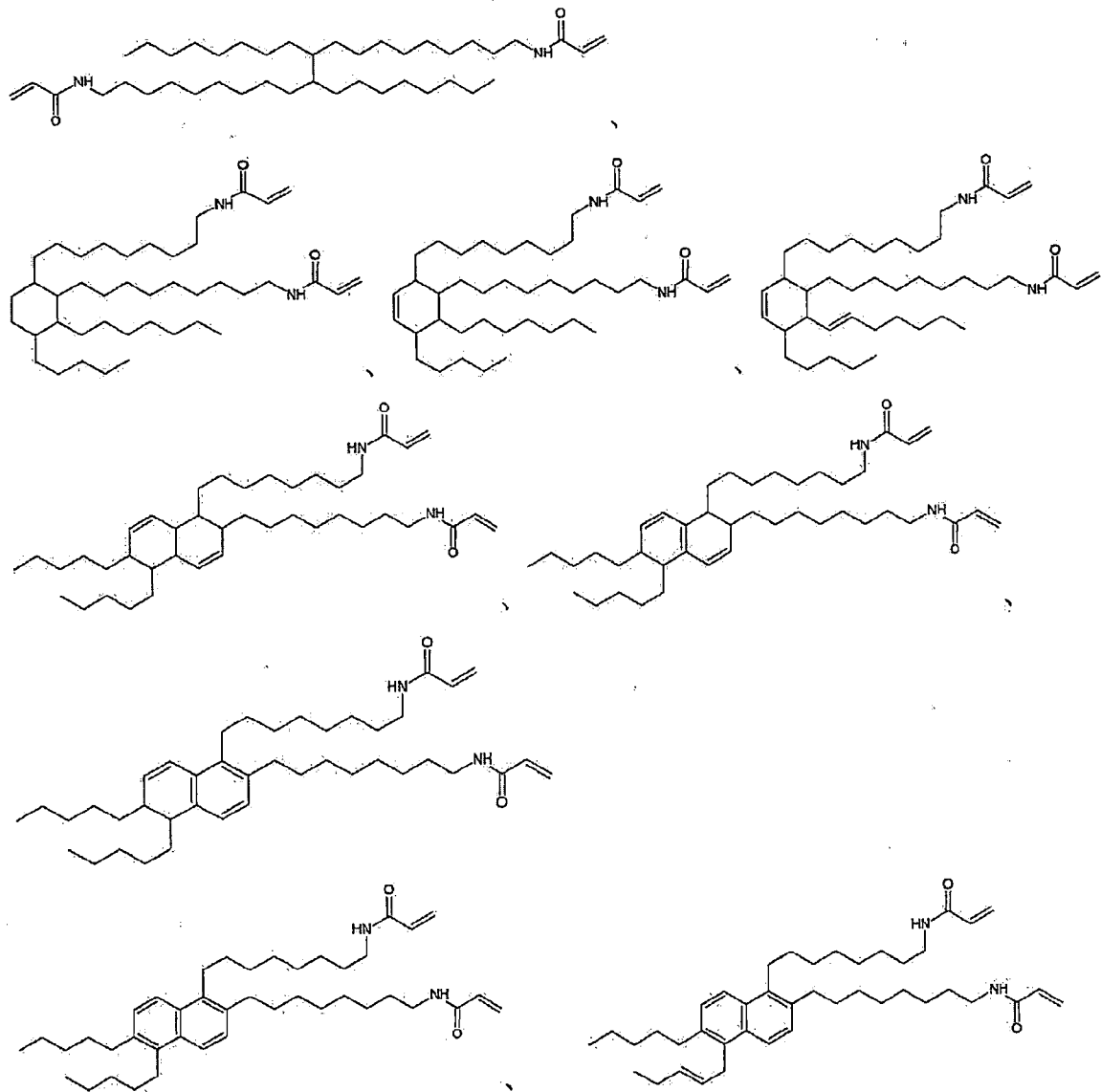
Ion transfer tube temp. : 300°C

Vaporizer temp. : 350°C

mass range(m/z) : 150-1600

將製造例 4 中所得之二聚物酸改質丙烯醯胺之藉由 LC-MS 分析所得之質譜的例子顯示於圖 3。

藉由  $^1\text{H NMR}$  分析及 LC-MS 分析，可推測於製造例 4 所得之二聚物酸改質丙烯醯胺中，含有下列結構的二丙烯醯胺化合物。



**【0067】 [黏度測定]**

使用數位黏度儀 DV-I Prime，以 25°C、轉速 5rpm 測定上述製造例之二聚物  
 酸改質丙烯酸醯胺組成物的黏度。將結果表示於表 1。

[表 1]

	介質含量(wt%)	黏度[Pa · s]
製造例 2	10	16
製造例 3	5	56
製造例 4	< 0.5	110

【0068】 可得知相較於實質上不含介質之製造例 4 的黏度、介質的黏度、以及從組成物的組成所推定之黏度(混合黏性的計算值)，製造例 2 及 3 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物的黏度為較低。

實質上不含介質之製造例 4 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物的黏度高，若將之使用在硬化性組成物的調製，則會有難以進行成分的均勻混合、容易捲入氣泡之疑慮。因此，可得知為了避免此等情況，於硬化性組成物的調製時，較佳係適當地使用反應性稀釋劑、溶劑或此等之組合來調整黏度。

為了提高硬化性組成物之調配的自由度，且為了減少揮發性有機化合物(VOC)，組成物中的介質含量係以低為理想。

#### 【0069】 實施例 B：硬化性組成物的製造及性能評估

[實施例 1 至 13、比較例 1 至 10]

依表 2 至 4 所示之調配量來混合預定量的各成分，藉此調製硬化性組成物。於表 2 至 4 中，各成分的量係以重量份(單位：g)表示。於實施例及比較例中所使用之成分係如下列所說明。

#### 【0070】 · (A)二聚物酸改質丙烯酸醯胺

(A-3)：使用上述製造例 3 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-3)。表 1 所述之(A-3)的量為以含有介質及阻聚劑之組成物計的量。

(A-5)：使用上述製造例 5 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-5)。表 1 所述之(A-5)的量為以含有介質之組成物計的量。

(A-6)：使用上述製造例 6 之二聚物酸改質丙烯酸醯胺組成物(A-6)。表 1 所述之(A-6)的量為以含有介質及阻聚劑之組成物計的量。

#### 【0071】 · (A')二聚物酸改質馬來醯亞胺

(A'-1)：主要包含 1,1'-((4-己基-3-辛基環己烷-1,2-二基)雙(辛烷-8,1-二基))雙(1H-吡咯-2,5-二酮)之二聚物雙馬來醯亞胺(品名：BMI-689、Designer Molecules 公司製)

【0072】 · (B)光自由基聚合起始劑

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

【0073】 · (C)熱自由基聚合起始劑

(C-1)：過氧化 2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基酯(品名：Perocta O、日油股份有限公司製)

【0074】 · (D)反應性稀釋劑

(D-1)：丙烯酸異苄酯(品名：IBXA、共榮社化學股份有限公司製)

(D-2)：1,4-環己烷二甲醇單丙烯酸酯(品名：CHDMMA、日本化成工業股份有限公司製)

(D-3)：二丙烯酸二羥甲基三環癸烷酯(品名：Light Acrylate DCP-A、共榮社化學股份有限公司製)

【0075】 於實施例及比較例中，係以下列方式來測定硬化性組成物的特性。

【0076】 [UV 硬化深度測定]

將實施例 1 至 3 及比較例 1、以及實施例 9 至 14 及比較例 7 至 9 之硬化性組成物於真空中進行脫泡，並以厚度 0.3mm 塗佈於 LCP(LAPEROS(註冊商標)E463i)板上後，藉由 LCP 板來夾住而固定。從側面以 UV 照射量 2000mJ/cm<sup>2</sup>(UV 波長：365nm、LED 燈)來進行 UV 硬化，而製作試驗片(n=6)。使用量測顯微鏡

(measuring microscope)來測定從該試驗片的 UV 照射面算起之於相對 UV 照射面的垂直方向之硬化距離，藉此求取 UV 硬化深度。將結果表示於表 2 及表 4。

#### 【0077】 [硬化物的接著強度]

##### (1)光硬化

以  $\phi 2\text{mm}$  的大小、 $125\ \mu\text{m}$  的厚度，將實施例 1 至 3 及比較例 1 中所得之硬化性組成物孔版印刷於 FR4 基板上，並將  $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}\times 0.5\text{mm}$  的氧化鋁片以  $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}$  的面朝下之方式載置於所印刷的樹脂組成物之上，而製作試驗片 ( $n=10$ )。此時的硬化條件係使用 Excelitas Technologies 公司製 UV LED 照射裝置 AC475，並以積算光量  $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$  [藉由 Ushio 股份有限公司製 UIT-250(連接感光機 UVD-365)來測定]從氧化鋁片裝載面(表面)進行硬化。藉由 Aikoh Engineering 公司製 MODEL-1605HTP 型強度試驗機，從側面刺入此基板上的氧化鋁片，並從氧化鋁片被剝離時之數值來算出接著強度(剪切強度)。以同樣的步驟，使用玻璃基板、鍍鍍覆基板來製作試驗片，並測定接著強度(剪切強度)。將結果表示於表 2。

##### (2)熱硬化

以  $\phi 2\text{mm}$  的大小、 $125\ \mu\text{m}$  的厚度，將實施例 4 至 8 及比較例 2 至 6 中所得之硬化性組成物孔版印刷於鍍鍍覆基板上，並以  $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}$  的面成為下方之方式，將  $1.5\text{mm}\times 3\text{mm}\times 0.5\text{mm}$  的氧化鋁片載置於所印刷之樹脂組成物的上方而製作試驗片 ( $n=10$ )。此時的硬化條件係在送風乾燥機中以  $120^\circ\text{C}$  加熱 60 分鐘。藉由 Aikoh Engineering 公司製 MODEL-1605HTP 型強度試驗機，從側面刺入此基板上的氧化鋁片，並從氧化鋁片被剝離時之數值來算出接著強度(剪切強度)。將結果表示於表 3。

【0078】 [表 2]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
(A)二聚物酸改質丙烯酸醯胺	(A-3)		95			
	(A-5)			95		
	(A-6)				95	
(A')二聚物酸改質馬來醯亞胺	(A'-1)	BMI-689				95
(B)光自由基聚合起始劑	(B-1)	OMNIRAD 184	5	5	5	5
(C)熱自由基聚合起始劑	(C-1)	Perocta O				
(D)反應性稀釋劑	(D-1)	IBXA				
	(D-2)	CHDMMA				
	(D-3)	DCPA				
合計			100	100	100	100
UV 硬化深度(mm)			0.79	0.60	0.59	0.27
UV 硬化接著強度(N/chip)	鍍鍍覆基板/氧化鋁片		56	24	28	18
UV 硬化接著強度(N/chip)	FR4 基板/氧化鋁片		58	40	38	23
UV 硬化接著強度(N/chip)	玻璃基板/氧化鋁片		76	88	84	57

【0079】 從表 2 可得知，含有實施例之二聚物酸改質丙烯酸醯胺的硬化性組成物相較於含有比較例之二聚物酸改質馬來醯亞胺的硬化性組成物，係於光硬化得到良好的硬化深度及接著強度。

【0080】 [表 3-1]

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
(A)二聚物酸改質丙烯醯胺	(A-3)		45	83	45	83
	(A-5)	95				
	(A-6)					
(A')二聚物酸改質馬來醯亞胺	(A'-1)					
(B)光自由基聚合起始劑	(B-1)					
(C)熱自由基聚合起始劑	(C-1)	5	5	5	5	5
(D)反應性稀釋劑	(D-1)		50	13		
	(D-2)				50	13
	(D-3)					
合計		100	100	100	100	100
熱硬化接著強度(N/chip) (鍍鍍覆基板/氧化鋁片)		65	88	78	122	90

【0081】 [表 3-2]

		比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)二聚物酸改質丙烯酸醯胺	(A-3)					
	(A-5)					
	(A-6)					
(A')二聚物酸改質馬來醯亞胺	(A'-1)	95	44	82	44	82
(B)光自由基聚合起始劑	(B-1)					
(C)熱自由基聚合起始劑	(C-1)	5	5	5	5	5
(D)反應性稀釋劑	(D-1)		51	13		
	(D-2)				51	13
	(D-3)					
合計		100	100	100	100	100
熱硬化接著強度(N/chip) (鍍鍍覆基板/氧化鋁片)		40	73	65	112	73

【0082】 從表 3 可得知，於熱硬化中，含有實施例之二聚物酸改質丙烯酸醯胺的硬化性組成物相較於含有比較例之二聚物酸改質馬來醯亞胺的硬化性組成物，亦得到良好的接著強度。咸認此係因為藉由二聚物酸改質丙烯酸醯胺中的 NH 基而提升了與基板之密著性之故。

【0083】 [表 4]

		實施例	實施例	實施例	比較例	比較例	比較例	實施例	實施例	比較例
		9	10	11	7	8	9	12	13	10
(A)二聚物酸改質丙烯酸 醯胺	(A-3)	10	10	10				10	50	
	(A-5)									
	(A-6)									
(A')二聚物酸改質馬來 醯亞胺	(A'-1)				10	10	10	90	50	100
(B)光自由基聚合起始劑	(B-1)	5	3	1	5	3	1			
(C)熱自由基聚合起始劑	(C-1)									
(D)反應性稀釋劑	(D-1)									
	(D-2)									
	(D-3)	85	87	89	85	87	89			
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
UV 硬化深度(mm)		1.87	2.00	2.04	1.39	1.42	0.94	0.31	0.34	0.25

【0084】 從表 4 可得知，在調配有二聚物酸改質丙烯酸醯胺之硬化性組成物之情形時，即使將光自由基聚合起始劑的量減少為 5 重量%、3 重量%、1 重量%，UV 硬化深度亦不會減少(實施例 9 至 11)，而在調配有二聚物酸改質馬來醯亞胺之硬化性組成物之情形時，若將光自由基聚合起始劑的添加量減少至 1%，UV 硬化深度便大幅地減少(比較例 7 至 9)。

於將光照射在馬來醯亞胺時，因為經由[2+2]加成環化反應而產生自由基，故即使不添加光自由基起始劑而照射 UV，亦可進行硬化。在此情形時，亦可藉

由將馬來醯亞胺的一部分置換為二聚物酸改質丙烯醯胺來改善 UV 硬化深度(實施例 12、13 及比較例 10)。

【0085】 日本專利申請第 2023-060069 號(申請日：2023 年 4 月 3 日)所揭示的整體內容係以引用方式納入於本說明書。

本說明書中所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格，係藉由引用而於本說明書納入個別的文獻、專利申請案及技術規格者，其程度與具體且個別地記載時為同等程度。

#### 【符號說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種二聚物酸改質丙烯酸醯胺。

【請求項2】 一種組成物，其係含有：

二聚物酸改質丙烯酸醯胺，以及

介質、阻聚劑或此等之組合；

組成物中，二聚物酸改質丙烯酸醯胺的含量為 83 重量%以上。

【請求項3】 一種硬化性組成物，係含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺以及自由基聚合起始劑。

【請求項4】 如請求項 3 所述之硬化性組成物，其中，前述自由基聚合起始劑為光自由基聚合起始劑。

【請求項5】 如請求項 3 所述之硬化性組成物，其中，前述自由基聚合起始劑為熱自由基聚合起始劑。

【請求項6】 如請求項 3 至 5 中任一項所述之硬化性組成物，更含有反應性稀釋劑、溶劑或此等之組合。

【請求項7】 如請求項 3 至 6 中任一項所述之硬化性組成物，更含有二聚物酸改質丙烯酸醯胺以外的硬化性成分。

【請求項8】 如請求項 3 至 7 中任一項所述之硬化性組成物，其係由前述二聚物酸改質丙烯酸醯胺及前述自由基聚合起始劑被裝入於單一容器者所構成。

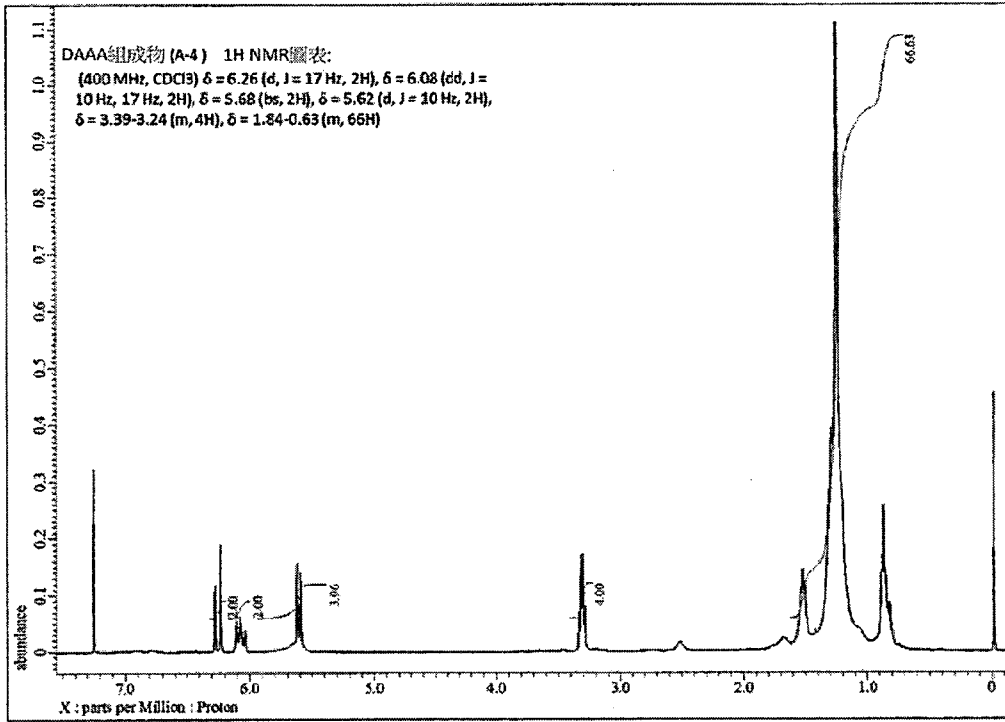
【請求項9】 如請求項 3 至 7 中任一項所述之硬化性組成物，其係由前述二聚物酸改質丙烯酸醯胺及前述自由基聚合起始劑被分裝於 2 個以上的容器者所構成。

【請求項10】 一種接著劑或密封材，係含有請求項 3 至 9 中任一項所述之硬化性組成物。

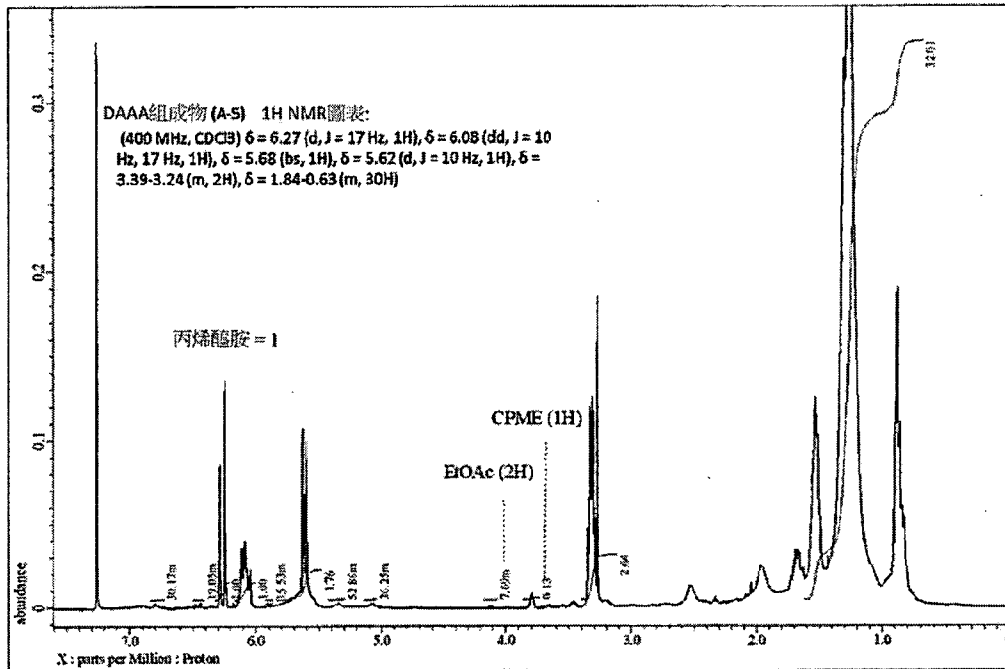
【請求項11】 一種硬化物，係請求項 3 至 9 中任一項所述之硬化性組成物或是請求項 10 所述之接著劑或密封材經硬化而得者。

【請求項12】 一種半導體裝置或電子零件，係含有請求項 11 所述之硬化物。

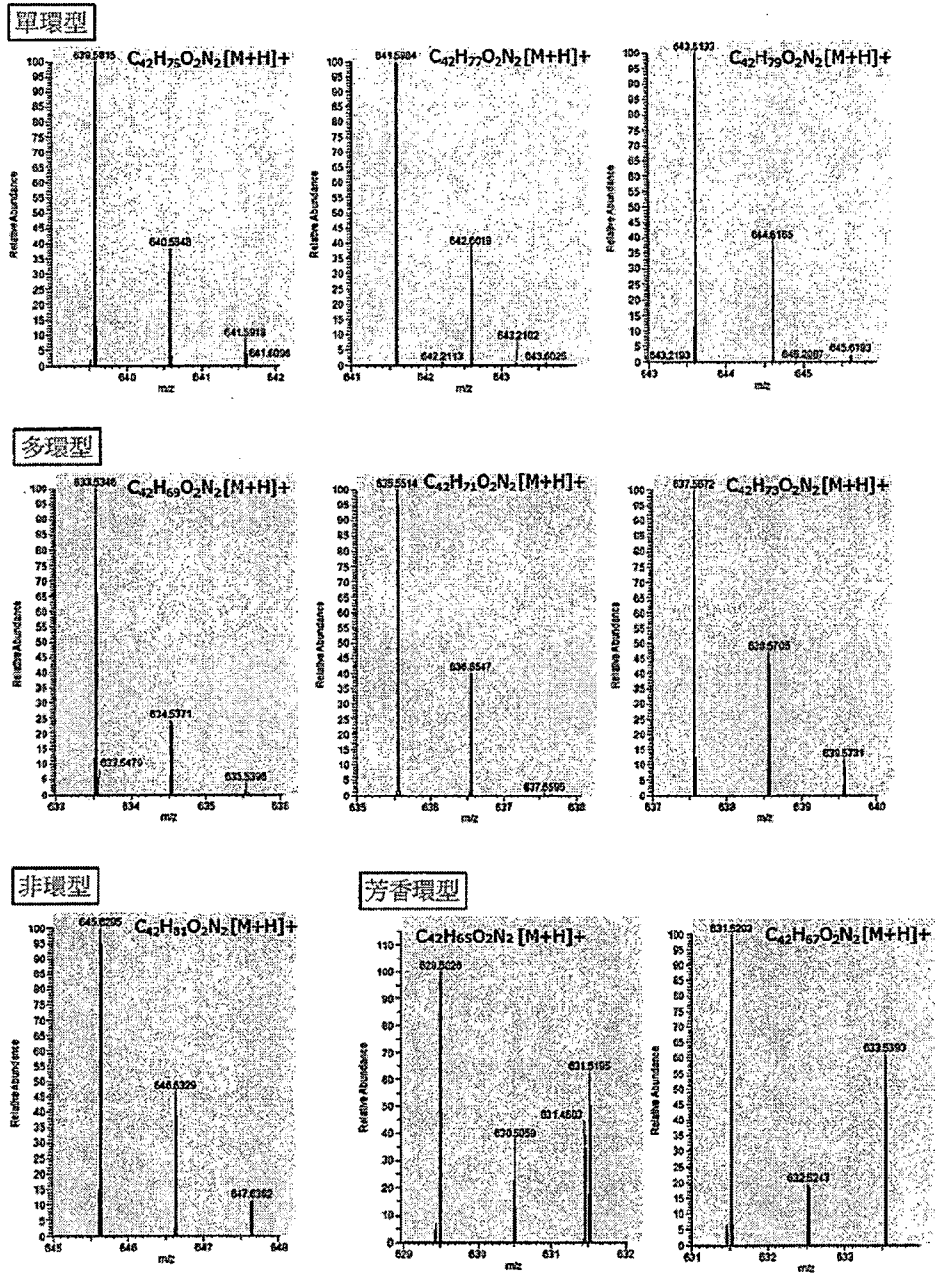
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】