



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I804523 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 11 日

(21) 申請案號：107138423

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 30 日

(51) Int. Cl. : C08F22/12 (2006.01)

H01L21/56 (2006.01)

H01L21/60 (2006.01)

(30) 優先權：2017/10/31 日本

2017-211302

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

日本

(72) 發明人：新井史紀 ARAI, FUMINORI (JP) ; 岩谷一希 IWAYA, KAZUKI (JP)

(74) 代理人：洪武雄；陳昭誠

(56) 參考文獻：

CN 107075003A

US 2015/0073110A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 45 頁

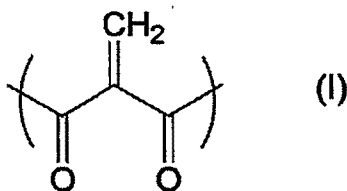
(54) 名稱

樹脂組成物

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種樹脂組成物，係在室溫左右之低溫下可以比較短時間(數小時以內)硬化，不易因樹脂的揮發而對周圍引起汙染，適宜作為在製造影像感測器模組及電子零件時所使用之單液型接著劑。

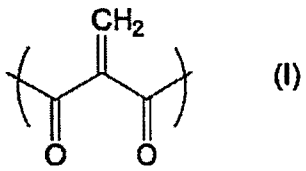
本發明之樹脂組成物係包含 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑。前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量為 180 至 10000，前述起始劑包含 pKa 為 8 以上之鹼性物質。又，前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含以下之式(I)：



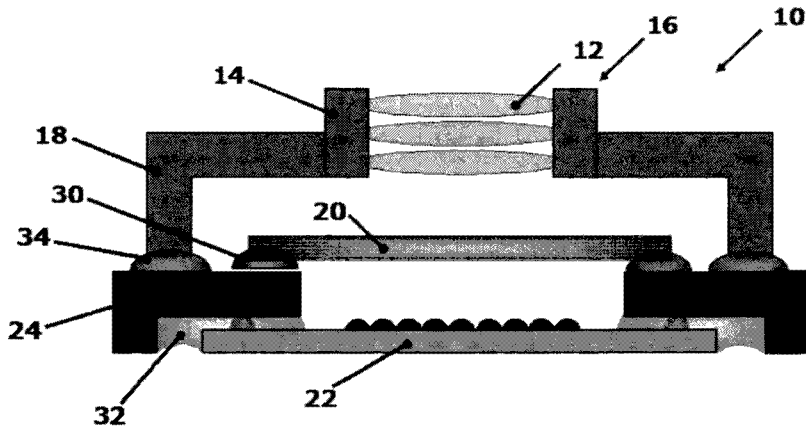
所示之構造單元的化合物。

An objective of the present invention is to provide a resin composition, which is curable at a low temperature of about room temperature in a relatively short time (within several hours), hardly contaminates the surroundings due to resin volatilization, and is suitable as a single-liquid type adhesive for use in manufacturing image sensor modules and electronic parts.

The resin composition of the present invention comprises a 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound and an initiator. The 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound has a molecular weight of 180 to 10000, the initiator comprises a basic substance having a pKa of 8 or more. In addition, the 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound is a compound comprising a structural unit represented by the following formula (I).



指定代表圖：

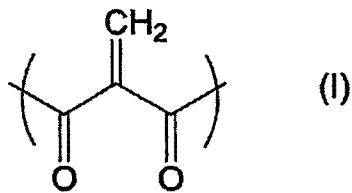


【第1圖】

符號簡單說明：

- 10 . . . 照相機模組
- 12 . . . 透鏡
- 14 . . . 泊(poise)線圈馬達
- 16 . . . 透鏡單元
- 18 . . . 支撐體
- 20 . . . 截取濾光片
- 22 . . . 攝像元件
- 24 . . . 印刷配線基板
- 30、32、34 . . . 接著劑

特徵化學式：



發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

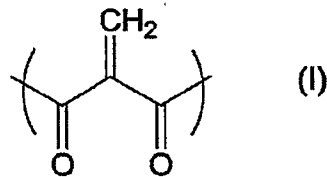
樹脂組成物

RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明之目的在於提供一種樹脂組成物，係在室溫左右之低溫下可以比較短時間(數小時以內)硬化，不易因樹脂的揮發而對周圍引起汙染，適宜作為在製造影像感測器模組及電子零件時所使用之單液型接著劑。

本發明之樹脂組成物係包含 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑。前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量為 180 至 10000，前述起始劑包含 pKa 為 8 以上之鹼性物質。又，前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含以下之式 (I)：

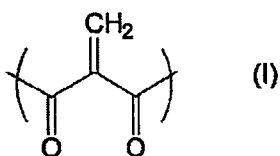


所示之構造單元的化合物。

【英文】

An objective of the present invention is to provide a resin composition, which is curable at a low temperature of about room temperature in a relatively short time (within several hours), hardly contaminates the surroundings due to resin volatilization, and is suitable as a single-liquid type adhesive for use in manufacturing image sensor modules and electronic parts.

The resin composition of the present invention comprises a 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound and an initiator. The 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound has a molecular weight of 180 to 10000, the initiator comprises a basic substance having a pKa of 8 or more. In addition, the 2-methylene-1,3-dicarbonyl compound is a compound comprising a structural unit represented by the following formula (I).



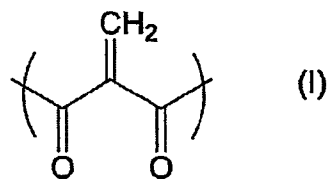
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	照相機模組
12	透鏡
14	泊(poise)線圈馬達
16	透鏡單元
18	支撐體
20	截取濾光片
22	攝像元件
24	印刷配線基板
30、32、34	接著劑

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂組成物

RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於樹脂組成物，特別係有關適用於電子零件用接著劑之樹脂組成物。

【先前技術】

【0002】 使用作為製造行動電話或智慧型手機之照相機模組的影像感測器模組時，儘可能地使用在低溫硬化之單液型接著劑。即使在製造半導體元件、積體電路、大規模積體電路、電晶體、閘流體、二極體、電容器等之電子零件時，儘可能地以使用在低溫硬化之單液型接著劑為較佳。為了避免因熱所致之周邊構件的特性劣化，再者，為提升製造效率，乃要求可在更低溫下硬化之單液型接著劑。

【0003】 又，在製造影像感測器模組或其他電子零件時使用之單液型接著劑所要求的特性，使用時(塗佈時)或硬化時揮發成分較少者亦很重要。

在常溫下使用時或硬化時若在接著劑揮發之成分較多，特別將此使用於照相機/感測器模組等之電子零件用途時，有時揮發物會附著於感測器、透鏡、電極等，而引起其等之汙染。在模組製造步驟中為除去一般在步驟中發生

之帶來如此污染的附著物，有時會以溶劑進行洗淨。若附著物為液狀，可藉由如此之洗淨，比較容易除去附著物，但附著物為在構件上硬化之固形物時，難以從構件除去，引起良率降低等製造成本增加之擔憂會升高。又，若在硬化物中產生揮發物所引起之氣泡，因塊體強度的降低、或被黏體表面積的減少，而有接著強度降低之虞。硬化時產生氣泡的情形，會有因變形而引起被著物之位置精度降低之虞等可靠性降低之擔憂。再者，揮發成分較多時，亦擔心會對眼睛或支氣管等造成刺激等作業者在健康方面的影響，有時招致作業環境之惡化。

【0004】 自以往，影像感測器模組等電子零件用途之單液型接著劑已知有環氧樹脂、多官能硫醇化合物、及以硬化促進劑作為必要成分之硫醇系接著劑、或以自由基起始劑或陰離子起始劑作為必要成分之丙烯酸酯樹脂系接著劑，且可在 80℃ 左右硬化者。然而，為了提高製造效率，要求可在更低溫硬化之單液型接著劑。

【0005】 在專利文獻 1 中係揭示一種即使在如室溫之低溫下亦可在短時間內硬化之包含亞甲基丙二酸二乙酯單體 (DEMM) 及以不活性接合狀態負載之聚合活性劑的聚合系。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本特表 2016-506072 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 然而，專利文獻 1 之聚合系係在常溫使用時或硬化時揮發之成分較多，特別使用於影像感測器模組等之電子零件用途時，會有對感測器、透鏡、電極等引起附著/汙染、或作業環境之惡化、可靠性之降低等上述問題之擔憂。另一方面，在該聚合系中，使用更難揮發之分子量較大的亞甲基丙二酸酯等作為單體以取代亞甲基丙二酸二乙酯單體時，有時因立體障礙而致反應開始變遲緩，不適用於在低溫短時間內硬化之用途。

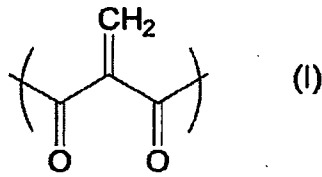
本發明為解決上述之習知技術的問題點，目的在於提供一種樹脂組成物，係在室溫左右之低溫下可用較短時間(數小時以內)硬化，不易因樹脂揮發而對周圍引起汙染，適用於作為在製造影像感測器模組及電子零件時所使用之單液型接著劑。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明人等為解決上述問題點，專心致志進行研究之結果，遂而完成本發明。

【0009】 亦即，本發明不限定於以下者，但包含如下之發明。

【0010】 (1) 一種樹脂組成物，係包含 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑，且前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物是包含以下之式(I)：



所示之構造單元且分子量為 180 至 10000 之化合物，

前述起始劑包含 pKa 為 8 以上之鹼性物質。

【0011】 (2) 如前項(1)所述之樹脂組成物，其中，前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量為 260 至 1500。

【0012】 (3) 如前項(1)或(2)所述之樹脂組成物，其中，前述起始劑包含 pKa 為 9 以上之鹼性物質。

【0013】 (4) 如前項(1)至(3)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述鹼性物質為胺化合物。

【0014】 (5) 如前項(4)所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物之胺官能基當量未達 180。

【0015】 (6) 如前項(4)所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物之胺官能基當量未達 140。

【0016】 (7) 如前項(4)至(6)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物包含 2 級或 3 級胺基。

【0017】 (8) 如前項(4)至(6)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物包含 3 級胺基。

【0018】 (9) 如前項(4)至(8)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物在 80°C 為液狀。

【0019】 (10) 如前項(4)至(8)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物在 25°C 為液狀。

【0020】 (11) 如前項(1)至(9)中任一項所述之樹脂

組成物，其中，相對於前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，前述鹼性物質為 0.01 至 30mol%。

【0021】 (12) 如前項(1)至(11)中任一項所述之樹脂組成物，其用於電子零件製造。

【0022】 (13) 一種半導體裝置之製造方法，係具有電子零件及電路基板之半導體裝置之製造方法，並包含：

準備電子零件及電路基板；

在前述電子零件或前述電路基板之表面上塗佈前項(1)至(12)中任一項所述之樹脂組成物；及，

使前述電子零件及前述電路基板接觸。

【0023】 (14) 一種電子零件的製造方法，係被密封之電子零件的製造方法，並包含：準備電子零件；及，

使用前項(1)至(12)中任一項所述之樹脂組成物，密封前述電子零件。

【0024】 (15) 一種電子零件之製造方法，係包含：準備構成電子零件之複數構件；

在構成電子零件之構件的表面上塗佈前項(1)至(12)中任一項所述之樹脂組成物；及，

使前述構件與構成前述電子零件之另一構件接觸。

【0025】 (16) 一種構件的製造方法，係構成電子零件之構件的製造方法，並包含：準備形成有電子電路之基板；

在形成於基板之電子電路上塗佈前項(1)至(12)中任一項所述之樹脂組成物。

[發明之效果]

【0026】 本發明之樹脂組成物係可在室溫左右之低溫下以比較短時間(數小時以內)硬化，且不易因樹脂揮發對周圍引起汙染，適宜作為在製造影像感測器模組及電子零件時所使用之單液型接著劑。藉由如此之特性，可提高電子零件之製造效率，以及在使用時或硬化時對周圍構件之汙染較少，可良好地維持作業環境，又，亦可提高所得之硬化物的可靠性。

【圖式簡單說明】

【0027】

第 1 圖係照相機模組之剖面圖。

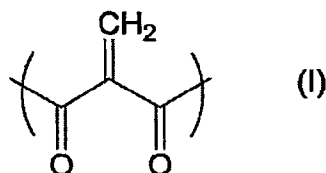
【實施方式】

【0028】 以下，詳細說明有關本發明之實施形態。

【0029】 本發明之樹脂組成物包含 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑。以下，說明有關在本發明之樹脂組成物所含的成分。

【0030】 [2-亞甲基-1,3-二羰基化合物]

本發明之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係包含以下之式(I)：



所示之構造單元的化合物。

2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含上述式(I)之構造

單元 1 個或 2 個以上。在一態樣中，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含上述式(I)之構造單元 2 個至 6 個，較佳為包含 2 個。

【0031】 上述之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物因包含上述式(I)之構造單元，故典型上，在鹼觸媒之存在下，藉由 Michael 加成進行聚合，故可使用作為單液型接著劑之主成分。上述之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含上述式(I)之構造單元 2 個以上時(多官能)，預料在硬化時會產生交聯，硬化物在高溫下的機械特性提高等之物性改善。

【0032】 本發明之樹脂組成物可僅包含 1 種類之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，亦可包含 2 種類以上。在本發明之樹脂組成物所含的 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種之分子量為 180 至 10000，較佳係 180 至 5000，更佳係 180 至 2000，再更佳係 200 至 1500，又再更佳係 240 至 1500，特佳係 250 至 1500，最佳係 260 至 1500。2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量未達 180 時，揮發性變高，作業環境惡化，又，因揮發成分而容易在周圍構件產生附著物(固形物)。另一方面，若 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量超過 10000，樹脂組成物之黏度變高，除作業性降低之外，亦產生限制填充劑之添加量等的缺點。本發明之樹脂組成物包含 2 種類以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物時，上述分子量範圍之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物相對於 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之總質量，以 80 至 100 質量%為較佳，更佳係 85 至 100 質量%，再更佳係 90 至

100 質量%，以 95 至 100 質量%為特佳。

【0033】 有關本發明之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係從硬化物之耐熱性的觀點而言，較佳係包含多官能之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物(多官能分子)者。在此，所謂多官能係指 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物包含 2 個以上的上述式(I)之構造單元。在 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物所含之上述式(I)的構造單元之數稱為該 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之「官能基數」。2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之中，官能基數為 1 者稱為「單官能」，官能基數為 2 者稱為「2 官能」，官能基數為 3 者稱為「3 官能」。

本發明之樹脂組成物包含由多官能分子所構成之多官能成分時，多官能成分之含量(亦即，包含上述式(I)之構造單元 2 個以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物的含量)，從高溫時之機械特性的觀點而言，相對於 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之總質量，係以 1 至 100 質量%為較佳，以 5 至 95 質量%為更佳，以 5 至 90 質量%為再更佳，以 10 至 90 質量%為特佳，以 10 至 80 質量%為最佳。若多官能成分之含量未達 1 質量%，硬化時不會充分形成交聯，明顯損害硬化物在高溫(軟化點以上)下之機械特性。

本發明之樹脂組成物含有多官能成分時，由於該硬化物形成網狀之交聯構造，即使在高溫時，特別是在玻璃轉移溫度以上之溫度中亦不流動，保持一定之儲存模數。硬化物在高溫時之儲存模數係可藉由例如動態黏彈性測定(DMA)而評估。一般藉由 DMA 評估形成交聯構造之硬化

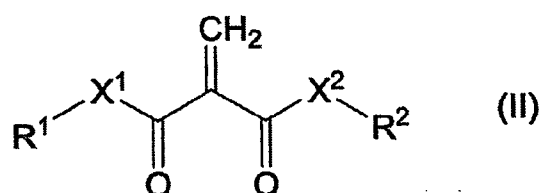
物時，涵蓋廣範圍觀察在玻璃轉移溫度以上之溫度區域所謂平線(plateau)區之儲存模數的溫度變化較小之區域。該平線區域之儲存模數係針對交聯密度亦即在樹脂組成物中之多官能成分的含有率相關之量來評估。

又，本發明之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物從上述 Michael 加成反應性之觀點而言，如下述化學式(VI)、(V)等所示，以含有酯構造為較佳。

【0034】 本發明之樹脂組成物係至少包含 1 個之含有上述式(I)所示之構造單元 2 個以上的 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物。

【0035】 本發明之樹脂組成物所含之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，相對於樹脂組成物全體之重量比率為 0.05 至 0.999，更佳係 0.15 至 0.999，再更佳係 0.50 至 0.999。若本發明之樹脂組成物所含的 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物相對於樹脂組成物全體之重量比例未達 0.05，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物未遍及樹脂組成物整體而有硬化不均勻之擔憂。

【0036】 一態樣中，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係以下述式(II)表示：

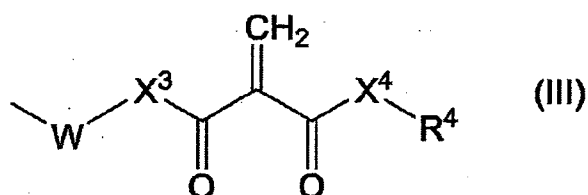


(式中，

X^1 及 X^2 分別獨立地表示單鍵、O 或 NR^3 (式中， R^3 表

示氫或 1 價烴基)，

R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫、1 價烴基或下述式 (III)：



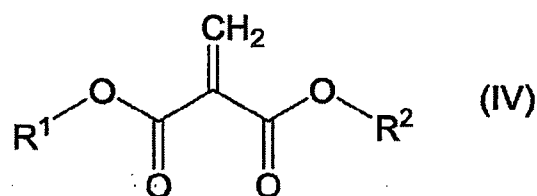
(式中，

X^3 及 X^4 分別獨立地表示單鍵、O 或 NR^5 (式中， R^5 表示氫或 1 價烴基)，

W 表示間隔物，

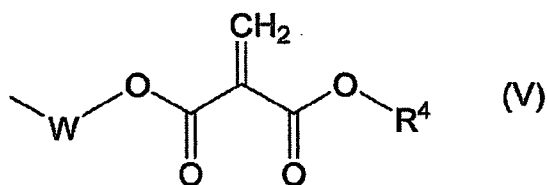
R^4 表示氫或 1 價烴基))。

【0037】 在一態樣中，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係下述式 (IV) 表示：



(式中，

R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫、1 價烴基或下述式 (V) 表示：

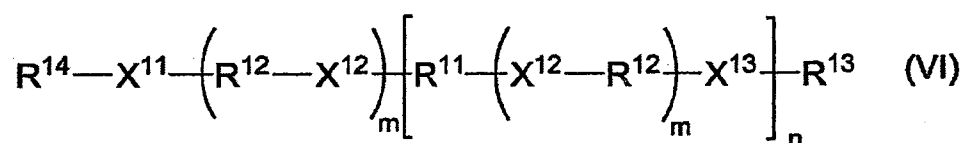


(式中，

W 表示間隔物，

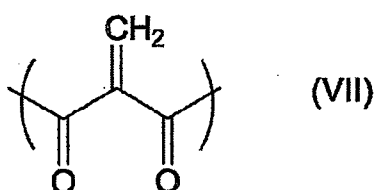
R^4 表示氫或 1 價烴基))。

【0038】 在另一態樣中，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係以下述式(VI)所示之二羰基乙烯衍生物：



(式中，

R^{11} 係以下述式(VII)表示之 1,1-二羰基乙烯單元：



各別之 R^{12} 分別獨立地表示間隔物，

R^{13} 及 R^{14} 分別獨立地表示氫或 1 價烴基，

X^{11} 以及各別之 X^{12} 及 X^{13} 分別獨立地表示單鍵、O 或 NR^{15} (式中， R^{15} 表示氫或 1 價烴基)，

各別之 m 分別獨立地表示 0 或 1，

n 表示 1 以上 20 以下之整數)。

【0039】 在本說明書中，所謂 1 價烴基係指從烴之碳原子除去 1 個氫原子後所產生之基。該 1 價烴基可舉例如烷基、烯基、炔基、環烷基、烷基取代環烷基、芳基、芳烷基、鹼基，此等之一部分亦可含有 N、O、S、P 及 Si 等之雜原子。

【0040】 上述 1 價烴基可分別被烷基、環烷基、雜環基、芳基、雜芳基、烯丙基、烷氧基、烷基硫基、羥基、硝基、醯胺基、疊氮基、氰基、醯氧基、羧基、亞砷基、丙烯醯氧基、矽氧基、環氧、或酯取代。

上述 1 價烴基較佳係烷基、環烷基、芳基或可被環烷基取代之烷基，更佳係烷基、環烷基或可被環烷基取代之烷基，特佳係烷基。

【0041】 上述烷基、烯基、及炔基(以下，總稱為「烷基等」。)之碳數係無特別限定。上述烷基之碳數通常為 1 至 12，較佳係 2 至 10，更佳係 3 至 8，再更佳係 4 至 7，特佳係 5 至 6。又，上述烯基及炔基之碳數通常為 2 至 12，較佳係 2 至 10，更佳係 3 至 8，再更佳係 3 至 7，特佳係 3 至 6。上述烷基等為環狀構造時，上述烷基等之碳數通常為 4 至 12，較佳係 4 至 10，更佳係 5 至 8，再更佳係 6 至 8。

【0042】 上述烷基等之構造係無特別限定。上述烷基等可為直鏈狀，亦可具有側鏈。上述烷基等可為鏈狀構造，亦可為環狀構造(環烷基、環烯基、及環炔基)。上述烷基等可具有其他取代基 1 種或 2 種以上。例如，上述烷基等亦可具有含有碳原子及氫原子以外之原子的取代基作為取代基。又，上述烷基等亦可在鏈狀構造中或環狀構造中含有碳原子及氫原子以外之原子 1 個或 2 個以上。上述碳原子及氫原子以外之原子可舉例如氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、及矽原子之 1 種或 2 種以上。

【0043】 上述烷基具體上可舉例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基、新戊基、己基、庚基、辛基、及 2-乙基己基。上述環烷基具體上可舉例如環戊基、環己基、環庚基、

及 2-甲基環己基。上述烯基可舉例如乙烯基、烯丙基、及異丙烯基。上述環烯基具體上可舉例如環己烯基。上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之具體例可舉例如亞甲基丙二酸二丁酯、亞甲基丙二酸二戊酯、亞甲基丙二酸二己酯、亞甲基丙二酸二環己酯、亞甲基丙二酸乙基辛酯、亞甲基丙二酸丙基己酯、2-乙基己基-亞甲基丙二酸酯、乙基苯基-亞甲基丙二酸乙酯等。此等係揮發性低，反應性高，故為較佳。從處理性之觀點而言，以亞甲基丙二酸二己酯、亞甲基丙二酸二環己酯為特佳。

【0044】 在本說明書中，所謂間隔物係指 2 價烴基，更具體而言，為環狀、直鏈或分支之取代或非取代之伸烷基。上述伸烷基之碳數並無特別限定。上述伸烷基之碳數通常為 1 至 12，較佳係 2 至 10，更佳係 3 至 8，再更佳係 4 至 8。在此，上述伸烷基若為所求者，可在中間含有選自由 N、O、S、P、及 Si 之雜原子的基。又，上述伸烷基亦可具有不飽和鍵。一態樣中，間隔物為碳數 4 至 8 之非取代伸烷基。較佳係間隔物為直鏈之取代或非取代伸烷基，更佳係具有以式 $-(\text{CH}_2)_n-$ (式中， n 為 2 至 10，較佳係 4 至 8 之整數) 所示之構造的伸烷基，其兩末端之碳原子與 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之其餘部分鍵結。

作為上述間隔物之 2 價烴基的具體例可舉例如 1,4-伸正丁基及 1,4-伸環己基二亞甲基，但不限定於此等。

【0045】 上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物具有間隔物時，末端之一價烴基的碳數係以 3 以下為較佳。亦即，

上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物為以上述式(II)或(IV)所示時，上述式(III)或(V)中之 R^4 以碳數 1 至 3 之烷基為較佳，但， R^1 及 R^2 之一者為以上述式(III)或式(V)所示時， R^1 及 R^2 之另一者係以碳數 1 至 3 之烷基為較佳。此時，在上述式(II)或(IV)中， R^1 及 R^2 之兩者可以上述式(III)或式(V)表示，較佳係僅有 R^1 及 R^2 之一者以上述式(III)或式(V)表示。較佳係上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物以上述式(IV)表示。

特佳的化合物係可列舉如：上述式(IV)中之 R^1 或 R^2 的一者為乙基、正己基、環己基之任一者，另一者為以上述式(V)表示， W 為 1,4-伸正丁基或 1,4-伸環己基二亞甲基之任一者， R^4 為乙基、正己基、環己基之任一者的化合物。又，其他之特佳的化合物係可列舉如：在上述式(IV)中之 R^1 及 R^2 以上述式(V)表示， W 為 1,4-伸正丁基或 1,4-伸環己基二亞甲基之任一者， R^4 為乙基、正己基、環己基之任一者的化合物。

【0046】 分子量相異之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係可取自美國 Ohio 州 SIRRUS Inc.，其合成方法已公開於 WO2012/054616、WO2012/054633 及 WO2016/040261 等公開專利公報。2-亞甲基-1,3-二羰基化合物所含之以上述式(I)所示之構造單元的兩端鍵結於氧原子時，藉由使用日本特表 2015-518503 所揭示之二元醇或多元醇之酯交換等公知方法，可製造以上述式(I)所示之構造單元隔著酯鍵及上述間隔物而複數鍵結之更大分子量的 2-亞甲基-1,3-二羰

基化合物。如此方式所製造之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係上述式(II)或上述式(IV)中之 R^1 及 R^2 、上述式(III)或上述式(V)中之 R^4 、以及上述式(VI)中之 R^{14} 及 R^{13} 可包含羰基。

【0047】 [起始劑]

本發明之樹脂組成物包含起始劑。起始劑係被期盼有助於樹脂組成物藉由 Michael 加成反應而硬化時的聚合開始反應。使用於本發明之起始劑包含鹼性物質。

【0048】 在本發明所使用之鹼性物質典型上係由有機鹼、無機鹼、或有機金屬材料所構成。

有機鹼可舉例如後述之胺化合物等。無機鹼可舉例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻等鹼金屬氫氧化物；氫氧化鈣等鹼土金屬氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鉀、碳酸鈉等鹼或鹼土金屬碳酸鹽；碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等金屬碳酸氫鹽等。有機金屬材料可舉例如丁基鋰、第三丁基鋰、苯基鋰、三苯基甲基鈉、乙基鈉等有機鹼金屬化合物；溴化甲基鎂、二甲基鎂、氯化苯基鎂、溴化苯基鈣、雙(二環戊二烯)鈣等有機鹼土金屬化合物；及甲氧基鈉、第三丁基甲氧化物等烷氧化物、苯甲酸鈉等羰基化合物等。

【0049】 將本發明之樹脂組成物使用於電子材料用途時，若樹脂組成物包含無機鹼或有機金屬材料，擔心對周邊電性/電子電路中之意料外的電性特性的影響。因此，使用於本發明之鹼性物質較佳係鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬元素、或不含鹵素元素者。在另一態樣中，使用於本

發明之鹼性物質為非離子性。

【0050】 在本發明使用之鹼性物質較佳係有機鹼，更佳係胺化合物。前述胺化合物係指在分子內至少具有 1 個以上之 1 級胺基、2 級胺基、或 3 級胺基的任一者的有機化合物，亦可在同一分子內同時具有此等級之相異的胺基 2 種以上。

【0051】 具有 1 級胺基之化合物可舉例如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、乙二胺、丙二胺、六亞甲二胺、二乙三胺、三乙四胺、乙醇胺、丙醇胺、環己胺、異佛酮二胺、苯胺、甲苯胺、二胺基二苯基甲烷、二胺基二苯基矽等。

【0052】 具有 2 級胺基之化合物可舉例如二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、二甲醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺、二環己基胺、六氫吡啶、哌啶酮、二苯基胺、苯基甲基胺、苯基乙基胺等。

【0053】 具有 3 級胺基之化合物可舉例如三乙基胺、三丁基胺、三己基胺、三烯丙基胺、3-二乙基胺基丙基胺、二丁基胺基丙基胺、四甲基乙二胺、三乙二胺、三-正辛基胺、二甲基胺基丙基胺、N,N-二甲基乙醇胺、三乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、N,N-二丁基乙醇胺、三苯基胺、4-甲基三苯基胺、4,4-二甲基三苯基胺、二苯基乙基胺、二苯基苯甲基胺、N,N-二苯基-p-甲氧苯胺、1,1,3,3-四甲基胍、N,N-二環己基甲基胺、二吡雙環辛烷、2,6,10-三甲基-2,6,10-三吡十一烷、1-苯甲基六氫吡啶、

N,N-二甲基苯甲基胺、N-乙基-N-甲基苯甲基胺、N,N-二乙基苯甲基胺等。

【0054】 又，在同一分子內同時具有 2 種以上相異的胺基之化合物並無特別限定，但可舉例如使用作為本實施形態之原料的胍化合物或咪唑化合物等。胍化合物可舉例如二氰二胺、甲基胍、乙基胍、丙基胍、丁基胍、二甲基胍、三甲基胍、苯基胍、二苯基胍、甲苯基胍、1,1,3,3-四甲基胍等。咪唑化合物可舉例如 2-乙基-4-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-十七烷基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4-苯甲基-5-羥基甲基咪唑、2,4-二胺基-6-(2-甲基咪唑基-(1))-乙基-S-三吡、2,4-二胺基-6-(2'-甲基咪唑基-(1)')-乙基-S-三吡/三聚異氰酸加成物、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑-偏苯三甲酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑-偏苯三甲酸酯、N-(2-甲基咪唑基-1-乙基)-脲、及、N,N'-(2-甲基咪唑基-(1)-乙基)-己二醯胺。但，上述咪唑化合物並不限定於此等化合物。

【0055】 上述胺化合物較佳係包含 2 級或 3 級胺基。在胺化合物所含之胺基為 1 級時，從胺基產生之活化氫抑制聚合反應之可能性會升高。上述胺化合物更佳係包含 3 級胺基。

上述胺化合物較佳係鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬元素，以及不含鹵素元素者。

上述胺化合物較佳係不含醇性羥基者。

【0056】 在本發明中，樹脂組成物硬化時若鹼性物質為固體狀，在鹼性物質表面會進行反應，反應不會遍及樹脂組成物整體，故會硬化不均。因此，鹼性物質較佳係在 80°C 為液狀者，更佳係在 25°C 為液狀者。

【0057】 一般，鹼性物質之鹼性度係可藉由中性之鹼性物質與其共軛酸之間的酸解離常數之 K_a 的倒數之常用對數值 $-\log K_a$ 之酸解離指數 pK_a 來評估(估計)。在本說明書中，鹼性物質或鹼性基之共軛酸的 pK_a 僅稱為該鹼性物質或鹼性基之 pK_a 。

在本發明所使用之鹼性物質的 pK_a 較佳係 8 以上，更佳係 9 以上，再更佳係 10 以上，最佳係 11 以上。本發明之樹脂組成物係包含分子量為 180 以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，但若鹼性物質之 pK_a 未達 8，樹脂組成物不會在預定時間硬化。此係本發明之樹脂組成物包含分子量 180 以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，故官能基附近之立體障礙大，若鹼性物質之 pK_a 未達一定值，認為難以引起聚合開始反應之故。

【0058】 上述中性之鹼性物質與其共軛酸之間的酸解離指數(pK_a)係可以電化學的方法、分光學的方法等發明所屬技術領域者公知之方法適當地決定。在本說明書中，「 pK_a 」只要無特別聲明，使用 ChemAxon 公司製之 Software MarvinSketch 17.22.0，以溫度：298K、模式(Mode)：macro、酸/鹼前綴(Acid/base prefix)：動態(static)

之設定，指基於化學構造以水作為溶劑時所推算之 pK_a 值。但，1 分子中含有複數鹼性部位(胺基等)之鹼性物質作為對象時，採用最大之 pK_a 值作為該鹼性物質之 pK_a 。在此，表示最大 pK_a 之鹼性部位在分子構造上等價之位置具有複數時，表示該等價之最大 pK_a 的鹼性部位之數定義為 N 。

【0059】 上述胺化合物之胺官能基當量較佳係未達 180，更佳係未達 170，再更佳係未達 140，特佳係未達 120。若胺官能基當量未達 180，硬化性高，若未達 140，硬化性更高。又，在本說明書中，所謂「胺官能基當量」意指將胺化合物 1 分子之分子量除以在該胺化合物中所含的胺基之中其共軛酸的 pK_a 為最大者之數 N 的數。例如，在後述之 DABCO 係在分子內具有 2 個胺基，此等胺基在分子構造上為等價，故 $N=2$ 。又，後述 TMTAU 係在分子內具有 3 個胺基，此等 3 個胺基之中，表示最大 pK_a 之胺基係兩末端之 3 級胺基，此等 2 個胺基在分子構造上為等價，故 $N=2$ 。再者，後述 TMG 時，係在分子內具有 3 個胺基，此等之中，表示最大 pK_a 之胺基係 2 級胺基，故 $N=1$ 。又，後述 BDMAPA 係在分子內具有 3 個胺基，此等 3 個胺基之中，表示最大 pK_a 之胺基係兩末端之 3 級胺基，此等 2 個胺基係分子構造上為等價，故 $N=2$ 。

【0060】 上述胺化合物之分子量較佳係 100 至 1000，更佳係 100 至 500，再更佳係 110 至 300。胺化合物之分子量未達 100 時，揮發性高，擔心對周邊構件之影響以及硬化物物性之變動等。胺化合物之分子量超過 1000 時，

擔心胺化合物之黏度增加、或對樹脂組成物中之分散性降低等。

【0061】 本發明之起始劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0062】 本發明之起始劑係可為藉由分離或潛在化而成為不活性者，亦可為藉由任意之熱、光、機械性剪切等刺激而活化者。更具體而言，起始劑可為微膠囊、離子解離型、包接型等之潛在性硬化觸媒，亦可為藉由熱、光、電磁波、超音波、物理性剪切而產生鹼之形態。又，本發明之樹脂組成物亦可使用作為二液型接著劑。

【0063】 在本發明中，鹼性物質之含量相對於樹脂組成物中之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物的全量(100mol%)，較佳係 0.01mol%至 30mol%，更佳係 0.01mol%至 10mol%。若鹼性物質之含量未達 0.01mol%，硬化變成不安定。反之，鹼性物質之含量大於 30mol%時，硬化物中不與樹脂基質形成化學鍵之鹼性物質會大量殘留，引起硬化物物性之降低或滲出等。

【0064】 本發明之樹脂組成物除了上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及上述起始劑以外，亦可依需要而含有以下敘述之成分。

【0065】 [(A)成分：無機填充劑]

本發明之樹脂組成物可含有(A)成分之無機填充劑。(A)成分之無機填充劑可舉例如膠體二氧化矽、疏水性二氧化矽、微細二氧化矽、奈米二氧化矽等二氧化矽填料、碳

酸鈣、氧化鋁、氧化鋅等金屬氧化物、鎳、銅、銀等金屬、丙烯酸粒、玻璃粒、胺基甲酸酯粒、膨土、乙炔黑、科琴黑等。此等之中，因可提高填充量，故以二氧化矽填料為較佳。(A)成分之無機填充劑可為以矽烷偶合劑等施予表面處理者。使用經施予表面處理之填料時，期待防止填充劑凝集之效果。(A)成分之無機填充劑可單獨使用亦可併用 2 種以上。

【0066】 又，(A)成分之無機填充劑的平均粒徑(不為粒狀時其平均最大徑)並無特別限定，由樹脂組成物中使填充劑均勻分散之點而言，以 0.01 至 50 μm 者為較佳，又，因使用樹脂組成物作為接著劑或底部填料等液狀密封材時之注入性優異等之理由，故為較佳。若未達 0.01 μm ，樹脂組成物之黏度提高，在使用作為接著劑或底部填料等液狀密封材時之注入性有變差之虞。若超出 50 μm ，會有難以在樹脂組成物中使填充劑均勻分散之虞。又，從硬化後之樹脂組成物的熱應力、保護銅製鋼絲之觀點而言，(A)成分之平均粒徑若為 0.6 至 10 μm 者更佳。市售品可舉例如 ADMATECHS 製高純度合成球狀二氧化矽(品名：SE5200SEE、平均粒徑：2 μm ；品名：SO-E5、平均粒徑：2 μm ；品名：SO-E2、平均粒徑：0.6 μm)、龍森製二氧化矽(品名：FB7SDX、平均粒徑：10 μm)、Micron 製二氧化矽(品名：TS-10-034P、平均粒徑：20 μm)等。在此，無機填充劑之平均粒徑藉由動態光散射式奈米軌跡粒度分析計進行測定。

【0067】 (A)成分之無機填充劑可為絕緣性，亦可為導電性。(A)成分之無機填充劑的含量在無機填充劑為絕緣性時，相對於樹脂組成物之全部成分的合計 100 重量份，以 0 至 95 重量份為較佳，更佳係 0 至 85 重量份，再更佳係 0 至 50 重量份。若為 0 至 50 重量份，使用樹脂組成物作為底部填料等液狀密封材時，可避免樹脂組成物之注入性的惡化。若為 10 至 95 重量份，可降低樹脂組成物之線膨脹係數。又，(A)成分之無機填充劑的含量在無機填充劑為導電性時，以使用作為導電性膏，從導電性之觀點而言，以 50 至 95 重量份為較佳。

【0068】 [(B)成分：安定化劑]

本發明之樹脂組成物可含有(B)安定化劑。

(B)安定化劑可為用以提高樹脂組成物保存時之安定性者，為抑制意料外之自由基或鹼性成分所致之聚合反應發生所添加。2-亞甲基-1,3-二羰基化合物有時以低機率從本身產生自由基，有時以其自由基作為基點而產生意料外之自由基聚合反應。又，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物有時藉由非常微量之鹼性成分的混入而產生陰離子聚合反應。藉由添加(B)安定化劑，可抑制如此之意料外的自由基或鹼性成分所致之聚合反應發生。

【0069】 (B)安定化劑係可使用公知者，例如可使用強酸或自由基捕捉劑。具體之(B)安定化劑的例可舉例如三氟甲烷磺酸、馬來酸、甲烷磺酸、二氟乙酸、三氯乙酸、磷酸、二氯乙酸、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁、三苯基磷、

4-甲氧基酚、及氫醌。其中，較佳的(B)安定化劑係選自馬來酸、甲烷磺酸、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁及4-甲氧基酚之至少1種。又，(B)安定化劑亦可使用日本特開2010-117545號公報、日本特開2008-184514號公報等所揭示之公知者。

(B)安定化劑可單獨使用亦可併用2種以上。

【0070】 [(C)成分：界面處理劑]

本發明之樹脂組成物可含有(C)界面處理劑。

(C)界面處理劑並無特別限定，但典型上可使用偶合劑。偶合劑係在分子中具有2個以上相異之官能基，其中一種係與無機質材料化學鍵結之官能基，另一種係與有機質材料化學鍵結之官能基。藉由接著劑含有偶合劑，可提高接著劑與基板等的密著性。

【0071】 偶合劑之例可舉例如矽烷偶合劑、鋁偶合劑、鈦偶合劑等，但不受此等限定。偶合劑可使用1種，亦可併用2種以上。

【0072】 矽烷偶合劑具有之官能基的例可舉例如乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、胺基、三聚異氰酸酯基、脲基、氫硫基、硫醚基、異氰酸酯基等。

[(D)成分：顏料]

本發明之樹脂組成物可含有(D)顏料。

藉由包含(D)顏料，可調整本發明之樹脂組成物的色度。(D)顏料並無特別限定，可使用例如碳黑、鈦氮化物等

鈦黑、黑色有機顏料、混色有機顏料、及無機顏料等。黑色有機顏料可舉例如苊黑、苯胺黑等，混色有機顏料可舉例如將選自紅、藍、綠、紫、黃色、洋紅、青色等至少 2 種類以上的顏料混合而成偽黑色者，無機顏料可舉例如石墨、及鈦、銅、鐵、錳、鈷、鉻、鎳、鋅、鈣、銀等金屬微粒子、金屬氧化物、複合氧化物、金屬硫化物、金屬氮化物等。此等可以單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上而使用。(D)顏料較佳係碳黑或鈦黑。

【0073】 [(E)成分：塑化劑]

本發明之樹脂組成物可含有(E)塑化劑。

(E)塑化劑可調配公知之任意的塑化劑。藉由(E)塑化劑，可提升成形性，或調整玻璃轉移溫度。(E)塑化劑係可使用相溶性良好，且不易滲出者。

(E)塑化劑之例可舉例如酞酸二正丁基酯、酞酸二正辛基酯、酞酸雙(2-乙基己基)酯、酞酸二正癸基酯、酞酸二異癸基酯等酞酸酯類；己二酸雙(2-乙基己基)酯、己二酸二正辛基酯等己二酸酯類；癸二酸雙(2-乙基己基)酯、癸二酸二正丁基酯等癸二酸酯類；壬二酸雙(2-乙基己基)酯等壬二酸酯類；氯化石蠟等石蠟類；聚丙二醇等二醇類；環氧化大豆油、環氧化亞麻油等環氧改質植物油類；磷酸三辛酯、磷酸三苯酯等磷酸酯類；亞磷酸三苯酯等亞磷酸酯類；己二酸與 1,3-丁二醇之酯化物等酯寡聚物類；低分子量聚丁烯、低分子量聚丁烯、低分子量聚異戊二烯等低分子量聚合體；加工油、環烷系油等油類等。

(E)塑化劑可單獨亦可併用 2 種以上。

【0074】 本發明之樹脂組成物係除了上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及上述起始劑以外，及依需要而含有(A)至(E)成分。本發明之樹脂組成物係可混合此等成分而調製。混合係可使用公知的裝置。例如可藉由漢歇爾混合機或輥研磨機等公知裝置而混合。此等成分可同時混合，亦可先混合一部分，再混合其餘部分。

【0075】 [蒸氣壓]

本發明之樹脂組成物所含的 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物較佳係在 25°C 中之蒸氣壓為 0.05mmHg 以下，更佳係 0.01mmHg 以下，特佳係 0.001mmHg 以下。

【0076】 在本發明中，2-亞甲基-1,3-二羰基化合物等化合物的蒸氣壓可依據市售之軟體的 HSPiP(4th Edition 4.1.05)之數據資料註冊值及 Y-MB 法所得之推算值。

又在本發明中，胺化合物之蒸氣壓亦可以同樣方法推算。本發明之樹脂組成物所含的胺化合物較佳係在 25°C 之蒸氣壓為 100mmHg 以下，以 10mmHg 以下為更佳，以 1mmHg 以下為特佳。

【0077】 本發明之樹脂組成物在無損本發明效果之範圍，可含有上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及(A)至(E)以外之成分，例如阻燃劑、離子捕捉劑、消泡劑、調平劑、破泡劑等。又，本發明之樹脂組成物包含如甲苯、苯、氯仿等無助於硬化之(未加入聚合系中)有機溶劑時，不僅擔心環境面之問題，亦擔心在硬化物中產生孔洞。因此，本

發明之樹脂組成物以實質上不含有機溶劑者為佳。亦即，本發明之樹脂組成物以無溶劑型者為較佳。

【0078】 在本發明中，亦提供電子零件製造中所使用之本發明的樹脂組成物。典型上，本發明之樹脂組成物係可使用作為接著劑或密封材。亦即，本發明之樹脂組成物係適於電子零件用之接著及密封。更具體而言，本發明之樹脂組成物可使用於照相機模組用零件、接著及密封，特別是，適於影像感測器模組之接著。此係本發明之樹脂組成物因汙染周圍之揮發成分極少而難以產生附著物(固形物)之故。本發明之樹脂組成物較佳係單液型(單液型之樹脂組成物)。亦即，在本發明中，亦提供使用來作為本發明之樹脂組成物的單液型接著劑。單液型接著劑之較佳的態樣係與使用來作為上述之接著劑同樣。再者，本發明之樹脂組成物以無溶劑型為較佳。

【0079】 例如，如第 1 圖所示，本發明之樹脂組成物係可使用於 IR 截取濾光片 20 與印刷配線基板 24 之接著。本發明之樹脂組成物可使用於攝像元件 22 與印刷配線基板 24 之接著。本發明之樹脂組成物係可使用於支撐體 18 與印刷配線基板 24 之接著。樹脂組成物對被接著面之供給係可使用於噴射式點膠機、空氣式點膠機等。本發明之樹脂組成物係可不加熱而在常溫硬化。本發明之樹脂組成物又例如可在 25 至 80°C 之溫度下加熱而硬化。加熱溫度較佳係 50 至 80°C。加熱時間例如為 0.5 至 4 小時。

【0080】 本發明之樹脂組成物亦可使用照相機模組

以外之影像感測器模組。例如可使用於組入於指紋辨識裝置、臉辨識裝置、掃描機、醫療機器等影像感測器模組的零件之接著及密封。本發明之樹脂組成物較佳係單液型(單液型樹脂組成物)。再者，本發明之樹脂組成物以無溶劑型為較佳。

【0081】 又，本發明之樹脂組成物亦可使用作為薄膜或預浸物之構成材料。尤其，本發明之樹脂組成物適宜於保護配線圖型之覆蓋層用薄膜、或多層配線基板之層間接著薄膜、預浸物之構成材料。本發明之樹脂組成物係揮發成分極少，故難以產生孔洞。又，含有本發明之樹脂組成物的薄膜或預浸物較佳係可使用於電子零件用。

【0082】 含有本發明之樹脂組成物的預浸物可藉由公知之方法例如熱熔法及溶劑法等來製造。使用熱熔法時，不使本發明之樹脂組成物溶解於有機溶劑，暫時塗佈在與樹脂組成物剝離性佳之離型紙上，可將其積層於片狀纖維基材、或藉由模縫塗佈器直接塗佈等以製造預浸物。又，使用溶劑法時，首先，藉由將本發明之樹脂組成物溶解於有機溶劑之樹脂組成物清漆中浸漬片狀纖維基材，使樹脂組成物清漆含浸於片狀纖維基材，其後，使片狀纖維基材乾燥，以製造預浸物。

【0083】 含有本發明之樹脂組成物的薄膜係可從本發明之樹脂組成物藉由公知之方法獲得。例如，將本發明之樹脂組成物以溶劑稀釋形成清漆，將此塗佈於支撐體之至少單面，使其乾燥後，可提供為附有支撐體之薄膜、或

從支撐體剝離之薄膜。

【0084】 在本發明中，亦提供使本發明之樹脂組成物硬化所得之硬化物。又，在本發明中，亦提供使包含本發明之樹脂組成物的接著劑或密封材硬化所得之硬化物、及使包含本發明之樹脂組成物的薄膜或預浸物硬化所得之硬化物。

再者，在本發明中，亦提供本發明之硬化物、本發明之接著劑或密封材之硬化物、或本發明之包含薄膜或預浸物的硬化物之半導體裝置。

【0085】 在本發明中，亦提供一種構成電子零件之構件的接著方法，其包含：將本發明之樹脂組成物塗佈於構成電子零件之構件；接著於構成前述電子零件之另一構件。前述電子零件較佳係照相機模組用構件，更佳係影像感測器模組。又，亦提供一種電子零件或半導體元件接著或密封基板上之方法，其包含塗佈或注入本發明的樹脂組成物。再者，亦提供一種密封前述電子電路的方法，其包含將本發明之樹脂組成物塗佈於形成在基板上的電子電路上。

【0086】 本發明又提供一種電子零件之製造方法，其包含：準備構成電子零件之複數構件；在構成電子零件之構件表面上塗佈本發明之樹脂組成物；使前述構件與構成前述電子零件之另一構件接觸。在前述電子零件之製造方法中亦可包含：使構件接觸之後，再使前述樹脂組成物在 25 至 80℃ 之溫度下加熱硬化 0.5 至 4 小時。

本發明又提供一種構成電子零件之構件的製造方法，其係包含：準備形成有電子電路之基板；及在形成於基板上之電子電路上塗佈本發明之樹脂組成物。在構成前述電子零件之構件的製造方法中，亦可包含：塗佈前述樹脂組成物後，再使樹脂組成物在 25 至 80°C 之溫度下加熱硬化 0.5 至 4 小時。又，在構成前述電子零件之構件的製造方法中，亦可包含：塗佈前述樹脂組成物後，再使樹脂組成物在 25 至 80°C 之溫度下加熱硬化 0.5 至 4 小時以密封電子電路。

此等之電子零件的製造方法及構成電子零件之構件的製造方法的較佳態樣，係與上述作為本發明之樹脂組成物的接著劑之使用為相同者。在此等方法中，電子零件較佳係照相機模組用零件，更佳係影像感測器模組。

【0087】 本發明又再提供一種使電子零件接著於電路基板之方法，其包含：(1)準備電子零件及電路基板、(2)在電子零件或電路基板之表面上塗佈本發明之樹脂組成物、及(3)使電子零件及電路基板接觸。

本發明又提供一種半導體裝置之製造方法，其包含：(1)準備電子零件及電路基板、(2)在前述電子零件或電路基板之表面上塗佈本發明之樹脂組成物、及(3)使前述電子零件及前述電路基板接觸。在前述半導體裝置之製造方法中，亦可包含：使前述電子零件及前述電路基板接觸後，再使樹脂組成物在 25 至 80°C 之溫度下加熱硬化 0.5 至 4 小時。

使此等電子零件接著於電路基板之方法及半導體裝置

之製造方法的較佳態樣係與作為上述本發明之樹脂組成物的接著劑之使用為相同者。

【0088】 本發明又提供一種電子零件之密封方法，其係包含：(1)準備電子零件、及(2)使用本發明之樹脂組成物密封電子零件。

進一步，本發明亦提供一種被密封之電子零件的製造方法，其包含(1)準備電子零件、及(2)使用本發明之樹脂組成物密封前述電子零件。在前述被密封之電子零件之製造方法中，亦可包含：密封前述電子零件之後，再使樹脂組成物在 25 至 80℃ 之溫度下加熱硬化 0.5 至 4 小時。

密封此等電子零件之方法及被密封之電子零件的製造方法之較佳態樣係與作為上述本發明之樹脂組成物的密封材之使用為相同者。

[實施例]

【0089】 以下，說明有關本發明之實施例及比較例。本發明係不限定於以下之實施例及比較例。以下之實施例及比較例中，在接著劑所含之成分的比率以重量份表示。

【0090】 [蒸氣壓之推算]

對於使用於本發明之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之中的幾種態樣，使用 HSPiP(4th Edition 4.1.05 Y-MB 法)推算各溫度之蒸氣壓。在表 1 中，顯示有關亞甲基丙二酸二甲酯(DMMM)、亞甲基丙二酸二乙酯(DEMM)、亞甲基丙二酸乙基丙酯(EPMM)、亞甲基丙二酸二丙酯(DPMM)、乙基苯基-亞甲基丙二酸乙酯(EPEMM)、2-乙基己基-亞甲基

丙二酸乙酯(2EHEMM)、亞甲基丙二酸乙基辛酯(EOMM)、亞甲基丙二酸二己酯(DHMM)、及亞甲基丙二酸二環己酯(DCHMM)之各溫度中的蒸氣壓(單位：mmHg)。

【0091】 [表 1]

表 1

試樣	分子量	溫度 [°C]					
		25	50	80	100	120	150
DMMM	144.1	0.3587	2.3814	14.3900	38.6500	91.1600	272.4000
DEMM	172.2	0.0899	0.7313	5.3007	15.6700	40.0500	132.2000
EPMM	186.2	0.0380	0.3542	2.8763	9.0163	24.2100	84.8000
DPMM	200.2	0.0170	0.1757	1.5970	5.3054	14.9500	55.5300
EPEMM	248.3	0.0000	0.0003	0.0074	0.0448	0.2057	1.3710
2EHEMM	256.3	0.0003	0.0053	0.0874	0.3919	1.4159	7.1051
EOMM	256.3	0.0001	0.0022	0.0430	0.2128	0.8324	4.5881
DHMM	284.4	0.0000	0.0003	0.0077	0.0463	0.2116	1.4038
DCHMM	280.4	0.0000	0.0001	0.0019	0.0120	0.0587	0.4234

從表 1，可知分子量為 180 以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係蒸氣壓低，特別在 25 °C 中之蒸氣壓為 0.05mmHg 以下。在 25 °C 中之蒸氣壓為 0.05mmHg 以下之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係在室溫之硬化時揮發較少，對周圍構件之污染少。

【0092】 對於使用於本發明之胺化合物中的幾種態樣亦同樣地推算蒸氣壓。在表 2 中，顯示三甲基胺(TMA)、二乙基甲基胺(DEMA)、三乙基胺(TEA)、二吡(diaza)雙環辛烷(DABCO)、1,1,3,3-四甲基胍(TMG)、N,N-二甲基苯甲基胺(DMBA)、N,N,2,4,6-五甲基苯胺(PMAN)、1-苯甲基六氫吡啶(BPDi)、1-苯甲基-4-哌啶酮(BPDo)、N,N-二環己基甲基胺(DCHMA)、2,6,10-三甲基-2,6,10-三吡十一烷(TMTAU)、及雙(4-二甲基胺基苯基)胺(BDMAPA)之各溫度

中的蒸氣壓(單位：mmHg)。

【0093】 [表 2]

表 2

試樣	分子量	溫度[°C]					
		25	50	80	100	120	150
TMA	59.1	1171.2000	2537.5000	5460.3000	8434.7000	12408.2000	20539.5000
DEMA	87.2	148.7000	407.3000	1096.6000	1916.6000	3139.1000	5959.9000
TEA	101.2	58.8200	180.1000	538.8000	997.5000	1717.0000	3741.9000
DABCO	112.2	1.7934	8.0127	34.2700	77.1300	157.3000	394.4000
TMG	115.2	0.0118	0.1512	1.5754	5.5298	16.1700	62.0600
DMBA	135.2	0.7275	3.8453	19.1200	46.5700	101.4000	275.9000
PMAN	163.3	0.0320	0.2641	1.9670	5.9337	15.4900	52.7200
BPD _i	175.3	0.0064	0.0628	0.5470	1.7935	5.0259	18.6900
BPD _o	189.3	0.0003	0.0055	0.0756	0.3141	1.0717	5.0623
DCHMA	195.3	0.0202	0.1609	1.1668	3.4794	9.0085	30.4200
TMTAU	201.4	0.0303	0.2547	1.9244	5.8466	15.3500	52.5900
BDMAPA	255.4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0010	0.0185

從表 2 可知，胺化合物之分子量未達 100 時，蒸氣壓明顯高，尤其在 25°C 之蒸氣壓約略超過 100mmHg。

【0094】 [接著劑之調整]

在以下之實施例及比較例中使用的接著劑之原料係如下述。

【0095】

2-亞甲基-1,3-二羰基化合物：

EPEMM (SIRRUS 公司製)

2EHEMM (SIRRUS 公司製)

EOMM (SIRRUS 公司製)

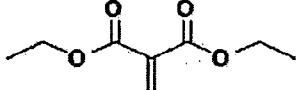
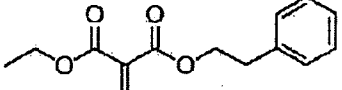
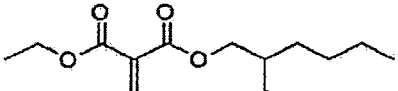
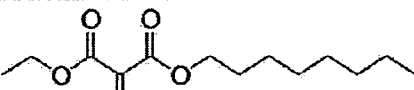
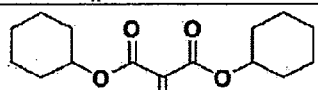
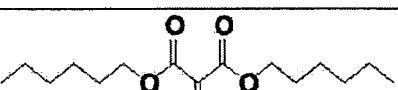
DHMM (SIRRUS 公司製)

DCHMM (SIRRUS 公司製)

上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之具體構造式如以下之表 3 中的化學式。

[表 3]

表 3

DEMM	亞甲基丙二酸二乙酯	
EPEMM	乙基苯基乙基亞甲基丙二酸酯	
2EHEMM	2-乙基己基乙基亞甲基丙二酸酯	
EOMM	乙基辛基亞甲基丙二酸酯	
DCHMM	二環己基亞甲基丙二酸酯	
DHMM	二己基亞甲基丙二酸酯	

【0096】 起始劑：

TMG 1,1,3,3-四甲基胍(和光純藥工業股份有限公司)

DCHMA N,N-二環己基甲基胺(東京化成工業股份有限公司)

TEA 三乙基胺(和光純藥工業股份有限公司)

DABCO 二吡雙環辛烷(和光純藥工業股份有限公司)

TMTAU 2,6,10-三甲基-2,6,10-三吡十一烷(東京化成工業股份有限公司)

BPDi 1-苯甲基六氫吡啶 (和光純藥工業股份有限公司)

DMBA N,N-二甲基苯甲基胺(和光純藥工業股份有限公司)

BPD_o 1-苯甲基-4-哌啶酮(和光純藥工業股份有限公司)

BDMAPA 雙(4-二甲基胺基苯基)胺(東京化成工業股份有限公司)

PMAN N,N,2,4,6-五甲基苯胺(東京化成工業股份有限公司)

【0097】 將上述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑以表 4 及 5 所示之調配量(單位：g)在硼矽酸玻璃製之螺旋管瓶中秤量。將此激烈震盪 3 分鐘後，Cyber 股份有限公司製之自動硬化時間測定裝置 MADOKA(型號：MDK4G-02SP)、攪拌棒(型號：3JC-5060W)以試樣量 0.3ml、自轉 120rpm、公轉 50rpm、間隙 0.3mm 之條件測定調配物在室溫(25℃)中之凝膠時間，進行硬化特性評估。將各實施例及比較例所測定之凝膠時間(上述之激烈震盪 3 分鐘後，以自動凝膠化時間測定裝置開始測定後，至偵測力矩 10%之時間)亦表示於表 4 及 5。

【0098】 [表 4]

表 4

	R1+R2 之 分子量	分子量	N	胺 官能基 當量	最大 pKa	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1
EPMMI	166.22	248.27				2.85							2.87	2.86	2.75	2.78	2.77
2EHMM	174.28	256.34				2.86											
EOMM	174.28	256.34					2.86										
DCHMM	198.30	280.36						2.87	2.87		1.42						
DHMM	202.33	284.39								2.87	1.45	2.99					
TMG		115.18	1	115.18	13.4	0.15	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.01					
DCHMA		195.34	1	195.34	11.2												
TEA		101.19	1	101.19	10.2								0.13				
DABCO		112.17	2	56.09	9.8									0.14			
TMTAU		201.36	2	100.68	9.5										0.25		
BPDI		175.28	1	175.28	9.4												
DMBA		135.21	1	135.21	8.9												
BPDo		189.26	1	189.26	6.8												0.23
BDMAPA		255.36	2	127.68	6.5												
PMAN		163.26	1	163.26	5.8												

脛化合物添加量 [mol%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
凝膠時間 @25°C [分鐘]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	>167

【0099】 [表 5]

表 5

	R1+R2 之 分子量	分子量	N	胺 官能基 當量	最大 pKa	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	實施例 20	實施例 21	實施例 22
EPEMM	166.22	248.27																3.0036	2.98	2.89
2EHMM	174.28	256.34																		
EOMM	174.28	256.34																		
DCHMM	198.30	280.36																		
DHMM	202.33	284.39				2.79	2.89	2.87	2.78	2.81	2.60	2.37	2.85	2.79	2.33	2.73	2.82			
TMG		115.18	1	115.18	13.4															
DCHMA		195.34	1	195.34	11.2	0.21														
TEA		101.19	1	101.19	10.2		0.11													
DABCO		112.17	2	56.09	9.8			0.13												
TMTAU		201.36	2	100.68	9.5				0.22											
BPDI		175.28	1	175.28	9.4					0.19	0.40	0.63						0.00021	0.02	0.11
DMBA		135.21	1	135.21	8.9								0.15							
BPD0		189.26	1	189.26	6.8									0.21	0.67					
BDMAPA		255.36	2	127.68	6.5											0.27				
PIMAN		163.26	1	163.26	5.8												0.18			
胺化合物添加量 [mol%]						10	10	10	10	10	20	30	10	10	30	10	10	0.010	1	5
凝膠時間 @25°C [分鐘]						85	19	0	0	136	110	104	3	>167	>167	>167	>167	62	18	4

【0100】 (結果之考察)

相對於 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物加入 pKa 值高的 10mol%之 TMG 時，任一樹脂組成物亦以極短時間凝膠化(實施例 1 至 5)。

此係亦與使用 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物 2 種類時為相同，相對於 DHMM 及 DCHMM 之等莫耳混合物，加入 10mol%之 TMG 時，樹脂組成物以極短時間凝膠化(實施例 6)。

【0101】 相對於分子量較大的 DHMM 以 1mol%之濃度加入 TMG 時，樹脂組成物亦以極短時間凝膠化(實施例 7)。

【0102】 相對於 EPEMM(分子量：248.27)以 10mol%之濃度加入 pKa 為 9.4 至 10.2 之鹼性物質之 TEA、DABCO、TMTAU 及 BPDi 時，樹脂組成物全部亦以短時間凝膠化(實施例 8 至 11)。

【0103】 即使在使用分子量較小之 EPEMM 時，鹼性物質之 pKa 為 6.8 時，在 167 分鐘(9999 秒)以內亦不會凝膠化(比較例 1)。

【0104】 即使相對於 DHMM(分子量：284.39)以 0mol%之濃度加入 pKa 為 8.9 至 11.2 之鹼性物質的 DCHMA、TEA、DABCO、TMTAU、BPDi、DMBA 時，樹脂組成物全部在 167 分鐘以內凝膠化(實施例 12 至 16 及 19)。

【0105】 若分別比較實施例 8 與 13、實施例 11 與 16

時，可知實施例 11 及 16,2-亞甲基-1,3-二羰基化合物之分子量超過 180 時，上述式(IV)中之 R^1 及 R^2 的至少一者為碳數 3 以下，從硬化性之觀點而言，為較佳。

【0106】 在實施例 17 及 18 中，使 BPDi 之添加量比實施例 16 更增加之結果，依照此而凝膠時間略縮短。相對於 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，鹼性物質之添加量為 30mol%之實施例 18 中，可看到滲出之發生。

【0107】 實施例 13 至 16、19 係相對於相同的 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物(DHMM)，以 10mol%之濃度加入具有同程度之最大 pKa 的鹼性物質之例。如實施例 16 所示，可知為了凝膠化，較佳係胺官能基當量未達 180 者。又，如實施例 19 所示，可知若胺官能基當量未達 140，凝膠時間更短且硬化特性優異。再者，從實施例 13 及 15 可知，胺官能基當量為相同程度時，N(表示胺化合物中所含之最大 pKa 的胺基之數)為複數者，乃凝膠時間更短且硬化特性優異。

【0108】 所使用之鹼性物質的 pKa 未達 8 時，樹脂組成物全部在預定時間以內未凝膠化(比較例 2 至 5)。尤其，相對於 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，鹼性物質之添加量為 30mol%時，在預定時間以內未凝膠化(比較例 3)。

【0109】 與實施例 11 相同，即使在使用 EPEMM 及 BPDi，使鹼性物質之添加量分別以 5mol%、1mol%、0.01mol%變化時，樹脂組成物在預定時間以內已凝膠化(實施例 20 至 22)。

【0110】 從以上可知，分子量未達 180 之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係作業環境中之蒸氣壓高，不適宜作為製造影像感測器模組或電子零件時使用的單液型接著劑。可知分子量為 180 以上之 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物係因立體障礙之影響而不易進行硬化反應，但使用含有 pKa 為 8 以上之鹼性物質的起始劑時，樹脂組成物會在預定時間以內硬化。

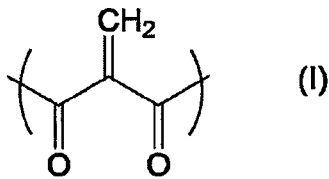
【符號說明】

【0111】

10	照相機模組
12	透鏡
14	泊 (poise) 線圈馬達
16	透鏡單元
18	支撐體
20	截取濾光片
22	攝像元件
24	印刷配線基板
30、32、34	接著劑

申請專利範圍

1. 一種無溶劑型之樹脂組成物，係用於電子零件製造之樹脂組成物，其中包含 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及起始劑，且前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物是包含以下之式 (I)：



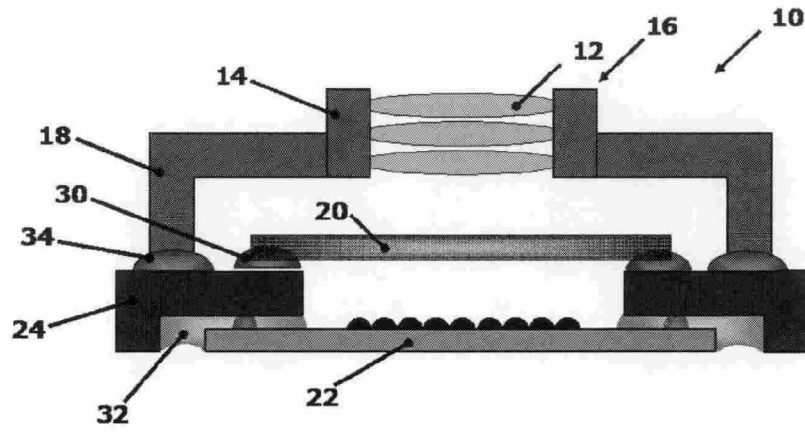
所示之構造單元且分子量為 240 至 10000 之化合物，

前述起始劑包含 pKa 為 8 以上之鹼性物質。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，其中，前述起始劑包含 pKa 為 9 以上之鹼性物質。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，其中，前述鹼性物質為胺化合物。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物之胺官能基當量未達 180。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物之胺官能基當量未達 140。
6. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物包含 2 級或 3 級胺基。
7. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物包含 3 級胺基。
8. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物在 80°C 為液狀。

9. 如申請專利範圍第 3 至 5 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述胺化合物在 25°C 為液狀。
10. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，相對於前述 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物，前述鹼性物質為 0.01 至 30mol%。

【發明圖式】



【第1圖】