



(21)申請案號：110127712

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 18 日

(51)Int. Cl. :

C08L35/00 (2006.01)

C09J135/00 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08J5/24 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/18 日本 2017-098918

(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：
US 9617377B1

審查人員：梁雅閔

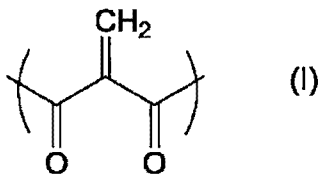
申請專利範圍項數：26 項 圖式數：1 共 47 頁

(54)名稱
樹脂組成物

(57)摘要

本發明的目的是提供一種樹脂組成物，其可在 80 度以下的低溫中硬化，較佳是在室溫中，並且在使用(塗佈)時或硬化時揮發的成分少，適合作為製造影像感測模組或電子構件時使用的一液型接著劑。

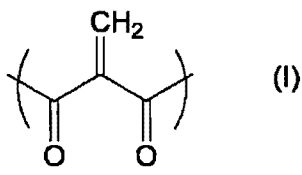
本發明的樹脂組成物含有 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。前述 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種是分子量為 220 至 10,000，將前述樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所占之重量比率係 0.00 至 0.05。再者，前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係含有下述式(I)表示之結構單元的化合物，



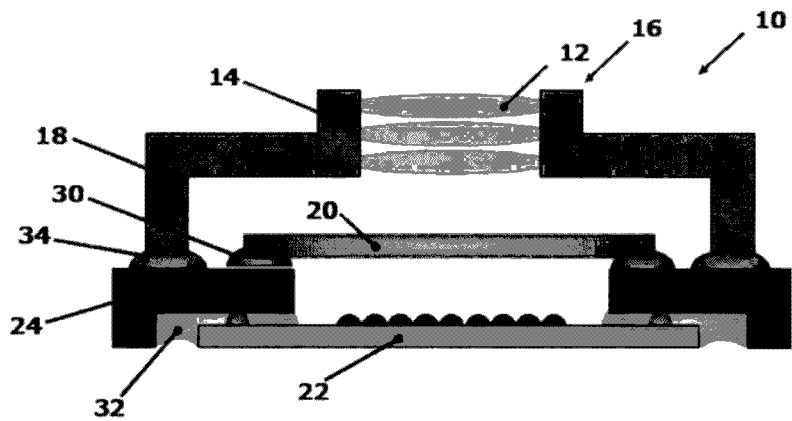
An object of the present invention is to provide a resin composition which can be cured at a low temperature of 80 °C or lower, preferably at room temperature, which contains less volatile components during use (coating) or curing, and which is suitable as a one-component type adhesive for use in manufacturing an image sensor module or an electronic component.

The resin composition of the present invention comprises one or more 2-methylene 1,3-dicarbonyl compounds. At least one of the one or more 2-methylene 1,3-dicarbonyl compounds has a molecular weight

of 220 to 10000, and when the entire resin composition is taken as 1, the weight ratio of the 2-methylene 1,3-dicarbonyl compound having a molecular weight of less than 220 is 0.00 to 0.05. In addition, the 2-methylene 1,3-dicarbonyl compound is a compound containing a structural unit represented by the following formula (I).



指定代表圖：

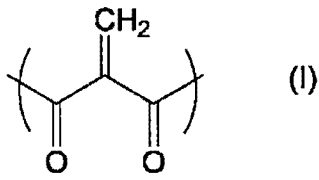


符號簡單說明：

- 10:相機模組
- 12:鏡頭
- 14:音圈馬達(voice coil motor)
- 16:鏡頭單元
- 18:支撐體
- 20:切濾波器
- 22:攝像元件
- 24:印刷電路配線基板
- 30、32、34:接著劑

【圖1】

特徵化學式：



發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

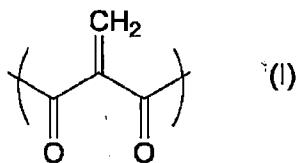
樹脂組成物

RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明的目的是提供一種樹脂組成物，其可在 80 度以下的低溫中硬化，較佳是在室溫中，並且在使用(塗佈)時或硬化時揮發的成分少，適合作為製造影像感測模組或電子構件時使用的一液型接著劑。

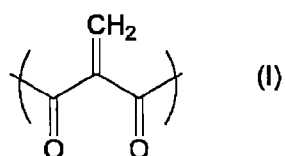
本發明的樹脂組成物含有 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。前述 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種是分子量為 220 至 10,000，將前述樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所占之重量比率係 0.00 至 0.05。再者，前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係含有下述式(I)表示之結構單元的化合物，



【英文】

An object of the present invention is to provide a resin composition which can be cured at a low temperature of 80 °C or lower, preferably at room temperature, which contains less volatile components during use (coating) or curing, and which is suitable as a one-component type adhesive for use in manufacturing an image sensor module or an electronic component.

The resin composition of the present invention comprises one or more 2-methylene 1,3-dicarbonyl compounds. At least one of the one or more 2-methylene 1,3-dicarbonyl compounds has a molecular weight of 220 to 10000, and when the entire resin composition is taken as 1, the weight ratio of the 2-methylene 1,3-dicarbonyl compound having a molecular weight of less than 220 is 0.00 to 0.05. In addition, the 2-methylene 1,3-dicarbonyl compound is a compound containing a structural unit represented by the following formula (I).



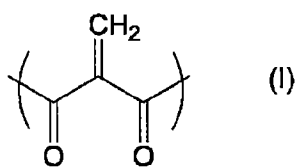
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10	相機模組
12	鏡頭
14	音圈馬達(voice coil motor)
16	鏡頭單元
18	支撐體
20	切濾波器
22	攝像元件
24	印刷電路配線基板
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】 本發明係有關適用於要求在低溫中熱硬化，較佳為在常溫中熱硬化之用途的一液型接著劑之樹脂組成物。本發明的樹脂組成物適合在作為行動電話或智慧型手機的相機模組使用之影像感測模組(image sensor modules)、或半導體元件、積體電路、大規模積體電路、電晶體、晶閘管(thyristor)、二極體、電容器等電子構件的製造時使用之一液型接著劑。再者，本發明的樹脂組成物也可期望作為在半導體裝置的製作時所使用的液狀密封材、或層間接著用膜、預浸物等用途。

【先前技術】

【0002】 在製造使用為行動電話或智慧型手機的相機模組使用的影像感測模組時，係盡量使用在低溫中進行熱硬化的一液型接著劑。即使在製造半導體元件、積體電路、大規模積體電路、電晶體、晶閘管、二極體、電容器等電子構件中，也以盡量使用在低溫中進行熱硬化的一液型接著劑為佳。為了避免周邊材料受熱所致之特性劣化，且進一步改善製造效率，故需要可在更低溫硬化的一液型接著劑。

【0003】 再者，就製造影像感測模組或其他電子構件時使用的一液型接著劑被要求之特性而言，亦重要的是在使用時(塗佈時)或硬化時揮發性成分少。

在常溫使用時或硬化時揮發的成分較多時，尤其是使用在相機、感測模組等電子構件用途上之際，會因揮發物附著在感測器、鏡頭、電極等，而有造成感測器、鏡頭、電極等的污染之情形。一般而言，有在模組製造步驟中，藉由用以去除在步驟中產生的污染之溶劑進行洗淨的情形。附著物為液狀時，藉由如此之洗淨可較容易地去除污染，但是在附著物是硬化在構件上的固形物時，則有變得不容易從構件上去除、產率降低等造成製造成本增加之虞。再者，因揮發物而在硬化物中產生氣泡時，有因體強度(bulk strength)降低或被黏著物界面面積減少而導致接著強度降低之虞。硬化時有氣泡產生時，有因變形而降低被黏著物的位置精度之虞等造成可靠性降低之懸念。進一步，揮發成分較多時，也令人擔心有對眼睛或支氣管等造成刺激等健康方面的影響，導致工作環境惡化之情形。

【0004】 先前，影像感測模組等電子構件用途的一液型接著劑，已知有以環氧樹脂、聚硫醇化合物及硬化促進劑作為必須成分的硫醇系接著劑、或以自由基起始劑或苯胺起始劑作為必須成分的丙烯酸酯樹脂系接著劑，也已知為可在 80℃ 左右硬化者。然而，為了提高製造效率，需要可在更低溫硬化的一液型接著劑。

【0005】 專利文獻 1 揭示一種即使在如室溫的低溫

中也可在短時間內硬化的含有丙二酸二乙基亞甲基酯 (DEtMM)之樹脂組成物。再者，在此文獻中，亦揭示當基材具有化學鹼性的屬性時，即使樹脂組成物不含觸媒，也可藉由基材表面的鹼而硬化。然而，專利文獻 1 的樹脂組成物，在常溫使用時或硬化時揮發的成分較多，尤其是使用於影像感測模組等電子構件用途之際，有造成對感應器、鏡頭、電極等的附著/污染、或工作環境惡化、可靠性降低等上述問題之懸念。

[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】

[發明所欲解決的問題]

【0007】 為了解決上述先前技術之問題，本發明是以提供一種樹脂組成物，其係可在 80 度以下的低溫中硬化，較佳是在室溫中，使用(塗佈)時或硬化時揮發的成分較少，並且適合作為在製造影像感測模組或電子構件時使用的一液型接著劑為目的。

[解決問題的方式]

【0008】 本發明人等為了解決上述問題而進行深入研究的結果，進而完成本發明。

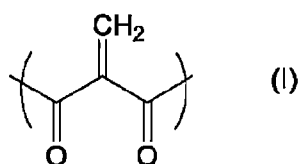
【0009】 亦即，本發明不是侷限於下述者，但包含以下發明。

【0010】 (1)一種樹脂組成物，係含有 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，其中

前述 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種的分子量為 220 至 10,000，

將前述樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所占之重量比率係 0.00 至 0.05，

前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係含有下式(I)表示的結構單元之化合物：



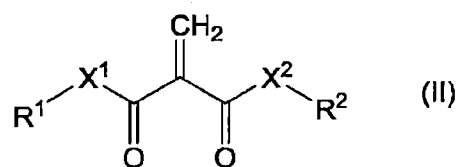
【0011】 (2)如前項(1)所述之樹脂組成物，其係實質上不含分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0012】 (3)如前項(1)或(2)所述之樹脂組成物，其係含有至少 1 種含 2 個以上上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0013】 (4)如前項(3)所述之樹脂組成物，更含有至少 1 種僅含 1 個上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0014】 (5)如前項(3)所述之樹脂組成物，其中，將前述樹脂組成物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.05 至 0.95。

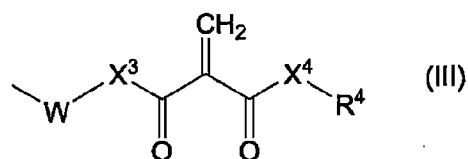
【0015】 (6)如前項(1)至(5)項中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係以下述式(II)表示：



(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 價烴基或以下述式(III)表示者：



(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 表示間隔基、

R^4 表示氫或 1 價烴基))。

【0016】 (7)如前項(1)至(6)項中任一項所述之樹脂組成物，其更含有(A)無機填充劑。

【0017】 (8)如前項(1)至(7)項中任一項所述之樹脂組成物，其更含有(B)硬化觸媒。

【0018】 (9)如前項(1)至(8)項中任一項所述之樹脂

組成物，其更含有(C)穩定劑。

【0019】 (10)如前項(1)至(9)項中任一項所述之樹脂組成物，其中，相對於樹脂組成物全體，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.01 至 1.00。

【0020】 (11)如前項(1)至(10)項中任一項所述之樹脂組成物，其中，將樹脂組成物全體設為 1 時，25℃中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率係 0.00 至 0.05。

【0021】 (12)如前項(1)至(11)項中任一項所述之樹脂組成物，其係可藉由加熱而硬化。

【0022】 (13)如前項(1)至(12)項中任一項所述之樹脂組成物，其中，將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量未達 220 者所占之重量比率係 0.00 至 0.05。

【0023】 (14)如前項(1)至(13)項中任一項所述之樹脂組成物，其中，將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.05 至 0.95。

【0024】 (15)一種硬化物，其係將前項(1)至(14)項中任一項所述之樹脂組成物硬化而得者。

【0025】 (16)一種接著劑或密封材，其係含有前項(1)至(14)項中任一項所述之樹脂組成物。

【0026】 (17)如前項(16)所述之接著劑或密封材，其係電子構件用。

【0027】 (18)一種膜或預浸物，其係含有前項(1)至(14)項中任一項所述之樹脂組成物。

【0028】 (19)如前項(18)所述之膜或預浸物，其係電子構件用。

【0029】 (20)一種半導體裝置，其係含有前項(15)所述之硬化物、前項(17)所述之接著劑或密封材的硬化物或前項(19)所述之膜或預浸物的硬化物。

【0030】 (21)一種半導體裝置的製造方法，其係包含下述步驟，

準備電子構件及電路基板之步驟、

在前述電子構件及電路基板的表面上塗佈前項(1)至(14)中任一項所述之樹脂組成物之步驟、及

使前述電子構件及前述電路基板接觸之步驟。

【0031】 (22)一種已密封的電子構件之製造方法，係包含下述步驟，

準備電子構件之步驟、及

使用前項(1)至(14)中任一項所述之樹脂組成物將前述電子構件密封之步驟。

【0032】 (23)一種電子構件的製造方法，係包含下述步驟，

準備構成電子構件的數種材料之步驟、

在構成電子構件的材料之表面上塗佈前項(1)至(14)中任一項所述之樹脂組成物之步驟、及

使前述材料與構成前述電子構件的其他材料接觸之

步驟。

【0033】 (24)一種構成電子構件的材料之製造方法，係包含下述步驟

準備已形成電子電路的基板之步驟、與

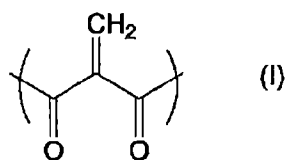
在已形成於基板上的電子電路上塗佈前項(1)至(14)中任一項所述之樹脂組成物之步驟。

【0034】 (101)一種樹脂組成物，係含有 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，其中

前述 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種是分子量為 220 至 10,000，

將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量未達 220 者所占之重量比率係 0.00 至 0.05，

前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係含有以下式(I)表示結構單元的化合物：



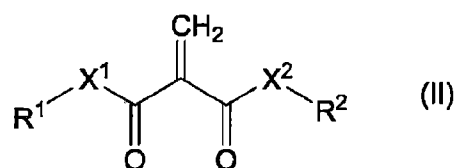
【0035】 (102) 如前項(101)所述之樹脂組成物，其係實質上不含分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0036】 (103) 如前項(101)或(102)所述之樹脂組成物，其係至少含有 1 種含有 2 個以上上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0037】 (104) 如前項(103)所述之樹脂組成物，其中，

將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示的結構單元之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.05 至 0.95。

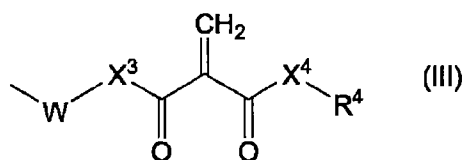
【0038】 (105) 如前項(101)至(104)中任一項所述之樹脂組成物，其中，前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係以下述式(II)表示：



(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 價烴基或以下述式(III)表示者：



(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 表示間隔基，

R^4 表示氫或 1 價烴基))。

【0039】 (106) 如前項(101)至(105)中任一項所述之樹脂組成物，其更含有(A)無機填充劑。

【0040】 (107) 如前項(101)至(106)中任一項所述之樹脂組成物，其更含有(B)硬化觸媒。

【0041】 (108) 如前項(101)至(107)中任一項所述之樹脂組成物，其更含有(C)穩定劑。

【0042】 (109) 如前項(101)至(108)中任一項所述之樹脂組成物，其中，相對於樹脂組成物全體，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.01 至 1.00。

【0043】 (110) 如前項(101)至(109)中任一項所述之樹脂組成物，其中，將 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.00 至 0.05。

【0044】 (111) 如前項(101)至(110)中任一項所述之樹脂組成物，其係可藉由加熱而硬化。

【0045】 (112) 一種硬化物，其係將前項(101)至(111)中任一項所述之樹脂組成物硬化而得者。

【0046】 (113) 一種接著劑或密封材，其係含有前項(101)至(111)中任一項所述之樹脂組成物。

【0047】 (114) 一種接著劑或密封材，其係電子構件用。

【0048】 (115) 一種膜或預浸物，其係含有前項(101)至(111)中任一項所述之樹脂組成物。

【0049】 (116) 一種膜或預浸物，其係電子構件用。

【0050】 (117) 一種半導體裝置，其係含有前項(112)所述之硬化物、前項(114)所述之接著劑或密封材的硬化物、

或前項(116)所述之膜或預浸物。

[發明的效果]

【0051】 由於本發明的樹脂組成物含有起因於化學結構而具有高反應性之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，故推測可在 80 度以下，進一步為在室溫中短時間低溫硬化。據此，本發明的樹脂組成物可在 80 度以下的低溫，較佳為在室溫中短時間地熱硬化，並且使用(塗佈)時或硬化時可揮發的低分子量單體成分之含量較少，故適合作為製造影像感測模組或電子構件時使用的一液型接著劑。藉由此種特性，可提高電子構件的製造效率，並且在使用時或硬化時對周圍材料的污染較小，可保持良好的作業環境，再者，也可獲得較高的硬化物可靠性。

【0052】 本發明的樹脂組成物在使其熱硬化時特別有用，即使利用光、電磁波、超音波及物理性剪斷等作為硬化手段時，也可減低常溫中的揮發或因反應熱所致之揮發等，故有用。

【圖式簡單說明】

【0053】

第 1 圖係相機模組的剖面圖。

【實施方式】

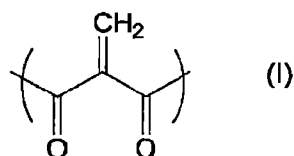
【0054】 以下，詳細地說明本發明的實施形態。

【0055】

[2-亞甲基 1,3-二羰基化合物]

本發明的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物為含有下述式(I)

表示結構單元的化合物：



2-亞甲基 1,3-二羰基化合物含有 1 個或 2 個以上述式 (I) 表示的結構單元。在一形態中，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物含有 2 個或 3 個上述式 (I) 的結構單元，較佳為 2 個。

【0056】 上述的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物由於含有上述式 (I) 的結構單元，故典型上是在鹼觸媒的存在下藉由邁克爾 (Michael) 附加進行聚合，故可使用為一液型接著劑的主成分。上述的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物含有 2 個以上上述式 (I) 的結構單元時 (多官能)，在硬化時產生交聯，預期可改善物性，例如提高硬化物在高溫中的機械特性等。

【0057】 本發明的樹脂組成物含有 1 種或 2 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，較佳為含有 2 種以上。本發明的樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種是分子量 220 至 10,000，更佳為 220 至 5,000，又更佳為 220 至 2,000，最佳為 220 至 1,000。將樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之分子量及樹脂組成物全體或樹脂組成物中的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體作為 1 時的各 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量含有率，可藉由例如以逆相高效液體層析儀 (逆相 HPLC) 的方式，使用 ODS 分離柱作為分離柱、使用質量分析儀 (MS) 及 PDA

(檢測波長：190 至 800nm)或 ELSD 作為檢測器進行檢量而確認。2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的分子量未達 220 時，在 25℃ 中的蒸氣壓有變得太高之虞。另一方面，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的分子量超過 10,000 時，樹脂組成物的黏度變高，除了降低作業性之外，也會產生填充劑之添加量受限等弊害。

【0058】 就硬化物的耐熱性之觀點而言，本發明的樹脂組成物以含有多官能成分為佳。在此，所謂多官能係指 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物含有 2 個以上的上述式(I)之結構單元。將 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所含有的上述式(I)之結構單元的個數，稱為該 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的「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」。

再者，就硬化物的耐濕可靠性之觀點而言，本發明的樹脂組成物以不含酯結構為佳。本發明的樹脂組成物含有多官能成分時，因其硬化物形成網目狀的交聯結構，故即使在高溫時，尤其是在玻璃轉移溫度以上的溫度也不會流動，保持一定的儲存模數。硬化物高溫時之儲存模數，例如可藉由動態黏彈性測定(DMA)進行評估。將通常形成有交聯結構的硬化物利用 DMA 評估時，係廣範圍地觀察在玻璃轉移溫度以上的溫度域中被稱為平台的儲存模數之溫度變化相對小的區域。此平台區域的儲存模數是被評估為與交聯密度，亦即與樹脂組成物中的多官能成分之含有率

關聯之量。

【0059】 本發明的一形態中，將樹脂組成物全體設為 1 時，分子量 220 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率，較佳為 0.01 至 1.00，更佳為 0.05 至 1.00。

【0060】 本發明的一形態中，樹脂組成物可含有分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率，較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，有更加為 0.00 至 0.02。最佳的是，本發明的樹脂組成物實質上不含有分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。此處，「實質上不含有」係指將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率為 0.00 至 0.01，較佳為 0.00 至 0.001。分子量相對較小的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之含有率變高時，不僅會污染周邊材料，也有提高作業環境的惡化、硬化物的物性降低、與被黏著材的密合力降低等懸念。如此之懸念，係由於 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物具有特異性高的聚合反應性而導致。

【0061】 本發明的另一形態中，將樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量為 220 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率，較佳為 0.01 至 1.00，更佳為 0.05 至 1.00。

【0062】 本發明的另一形態中，樹脂組成物可含有分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。將本發明

之樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，又更佳為 0.00 至 0.02。最佳的是，本發明的樹脂組成物實質上不含有分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。此處，「實質上不含有」係指將本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率為 0.00 至 0.01，較佳為 0.00 至 0.001。分子量相對較小的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之含有率變高時，不僅會污染周邊材料，也有提高作業環境的惡化、硬化物的物性降低、與被黏著材的密合力降低等懸念。如此之懸念，係由於 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物具有特異性高的聚合反應性而導致。

【0063】 本發明的樹脂組成物可含有至少 1 種含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。在一形態中，本發明的樹脂組成物可含有至少 1 種含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，及含有至少 1 種僅含有 1 個上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。

【0064】 在一形態中，將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單位者的重量比率，較佳為 0.01 至 1.00，更佳為 0.05 至 0.95，又更佳為 0.05 至 0.90，特佳為 0.10 至 0.90，最佳為 0.20 至 0.80。另一形態中，將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，含有

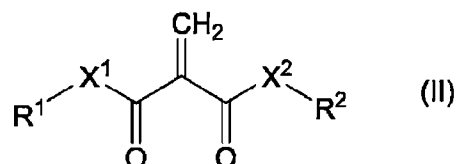
2 個以上上述式(I)表示之結構單位者的重量比率，係 0.00 至 0.10，較佳為 0.01 至 0.10。將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單位者的重量比率為 0.01 以上時，可期待在硬化時形成充分的交聯，硬化物高溫時(軟化點以上)之機械特性變得良好。

【0065】 另一形態中，將本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單元者的重量比率，較佳為 0.01 至 1.00，更佳為 0.05 至 0.95，又更佳為 0.05 至 0.90，特佳為 0.10 至 0.90，最佳為 0.20 至 0.80。又另一形態中，將本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單元者的重量比率係 0.00 至 0.10，較佳為 0.01 至 0.10。將本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上上述式(I)表示之結構單元者的重量比率係 0.01 以上時，可期待在硬化時形成充分的交聯，硬化物高溫時(軟化點以上)之機械特性變得良好。

【0066】 本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物相對於樹脂組成物全體的重量比率是 0.01 至 1.00，較佳為 0.10 至 1.00，更佳為 0.20 至 1.00。本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物相對於樹脂組成物全體的重量比率未達 0.1 時，有 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物不能擴散到樹脂組成物全體而造成硬化不均勻的之懸念。樹脂組成物全體所含有的 2-亞甲基

1,3-二羰基化合物之重量比率，可例如將固體與液體以萃取等操作分離後，藉由利用如上述的逆相 HPLC 進行檢量而確認。

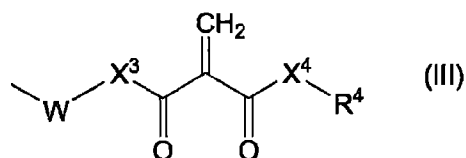
【0067】 在一形態中，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係以下述式(II)表示：



(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)：



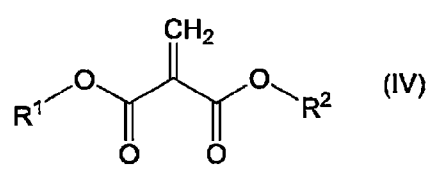
(式中，

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 表示間隔基，

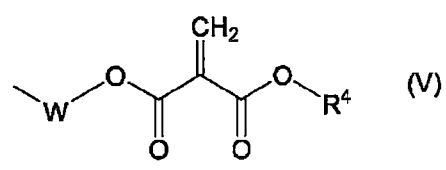
R^4 表示氫或 1 價烴基))。

【0068】 在一形態中，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係以下述式(IV)表示：



(式中，

R¹ 及 R² 分別獨立地表示氫、1 價烴基或下述式(V)：

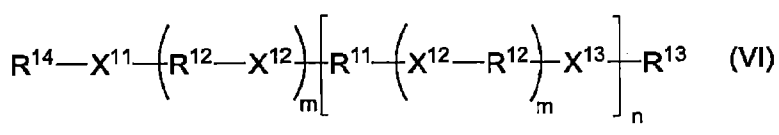


(式中，

W 表示間隔基，

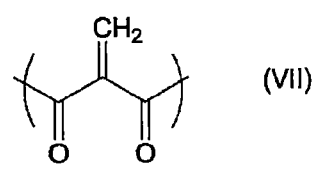
R⁴ 表示氫或 1 價烴基))。

【0069】 另一形態中，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，
係下述式(VI)表示的二羰基乙烯衍生物：



(式中，

R¹¹ 表示下述式(VII)所示的 1,1-二羰基伸乙基單元：



各個 R¹² 分別獨立地表示間隔基，

R¹³ 及 R¹⁴ 分別獨立地表示氫或 1 價烴基，

X¹¹ 以及各個 X¹² 及 X¹³ 分別獨立地表示單鍵、O 或 NR¹⁵(式中，R¹⁵ 表示氫或 1 價烴基)，

各個 m 分別獨立地表示 0 或 1，

n 表示 1 以上 20 以下的整數)。

【0070】 本說明書中，1 價烴基係指從烴的碳原子去除 1 個氫原子後之基。該 1 價烴基可列舉例如：烷基、烯基、炔基、環烷基、烷基取代的環烷基、芳基、芳烷基、烷芳基，此等基的一部分也可含有 N、O、S、P 及 Si 等雜原子。

【0071】 上述 1 價烴基也可分別以烷基、環烷基、雜環基、芳基、雜芳基、烯丙基、烷氧基、烷硫基、羥基、硝基、醯胺、疊氮化物、氰基、醯氧基、羧基、亞砷基、丙烯醯基、矽氧基、環氧基或酯取代。

上述 1 價烴基較佳為經烷基或羥基取代的烷基，更佳為烷基。

【0072】 上述烷基、烯基及炔基(以下，統稱「烷基等」)的碳數並無特別的限制。上述烷基的碳數通常是 1 至 12，較佳為 2 至 10，更佳為 3 至 8，又更佳為 4 至 7，特佳為 5 至 6。再者，上述烯基及炔基的碳數，通常是 2 至 12，較佳為 2 至 10，更佳為 3 至 8，又更佳為 3 至 7，特佳為 3 至 6。上述烷基等為環狀結構時，上述烷基等的碳數，通常是 4 至 12，較佳為 4 至 10 為佳，更佳為 5 至 8，又更佳為 6 至 8。上述烷基等的碳數，可例如藉由上述的逆相 HPLC 或核磁共振法(NMR 法)確定。

【0073】 上述烷基等的結構並無特別的限制。上述烷基等可以是直鏈狀，也可具有側鏈。上述烷基等可以是

鏈狀結構，也可以是環狀結構(環烷基、環烯基及環炔基)。上述烷基等可具有 1 種或 2 種以上其他的取代基。例如，上述烷基等亦可具有含有碳原子及氫原子以外的原子之取代基作為取代基。再者，上述烷基等亦可在鏈狀結構中或環狀結構中含有 1 個或 2 個以上的碳原子及氫原子以外的原子。上述碳原子及氫原子以外的原子，可列舉例如：氧原子、氮原子、硫原子、磷原子及矽原子的 1 種或 2 種以上。

【0074】 上述烷基具體而言可列舉例如：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。上述環烷基具體而言可列舉例如：環戊基、環己基、環庚基及 2-甲基環己基。上述烯基可列舉例如：乙烯基、烯丙基及異丙烯基。上述環烯基具體而言可列舉例如：環己烯基。

上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的具體例可列舉：丙二酸二丁基亞甲基酯、丙二酸二戊基亞甲基酯、丙二酸二己基亞甲基酯、丙二酸二環己基亞甲基酯、丙二酸乙基辛基亞甲基酯、丙二酸丙基己基亞甲基酯、丙二酸 2-乙基己基-乙基亞甲基酯、丙二酸乙基苯基-乙基亞甲基酯等。此等化合物係揮發性較低、反應性較高而較佳。就處理性之觀點而言，係以丙二酸二己基亞甲基酯、丙二酸二環己基亞甲基酯為特佳。

【0075】 本說明書中，間隔基係指 2 價烴基，更具

體而言，係環狀、直鏈或分枝的取代或未取代之伸烷基。上述伸烷基的碳數並無特別的限制。上述伸烷基的碳數，通常是 1 至 12，較佳為 2 至 10，更佳為 3 至 8，又更佳為 4 至 7。在此，上述伸烷基，因應所需可在途中包含含有選自 N、O、S、P 及 Si 中的雜原子之基。再者，上述伸烷基，可具有不飽和鍵。一形態中，間隔基是碳數 4 至 7 的未取代伸烷基。

【0076】 上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物具有間隔基時，係以末端的一價烴基之碳數是 6 以下為佳。亦即，上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係以上述式(II)或(IV)表示時，上述式(III)或(V)中的 R^4 是以碳數 1 至 6 的烷基為佳，但是， R^1 及 R^2 的一者以上述式(III)或式(V)表示時， R^1 及 R^2 的另一者是以碳數 1 至 6 的烷基為佳。此時，上述式(II)或(IV)中， R^1 及 R^2 的兩者皆可以上述式(III)或式(V)表示，但較佳為 R^1 及 R^2 的僅一者以上述式(III)或式(V)表示。較佳的是，上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物以上述式(IV)表示。

就特佳的化合物而言，可舉出上述式(IV)中的 R^1 或 R^2 中的一者是乙基、正己基、環己基中的任一者，另一者以上述式(V)表示，W 是丁基或環己基中的任一者， R^4 是乙基、正己基、環己基中的任一者之化合物。再者，就其他特佳之化合物而言，可舉出上述式(IV)中的 R^1 及 R^2 以上述式(V)表示，W 是丁基或環己基的任一者， R^4 是乙基、正己基、環己基中的任一者之化合物。

【0077】 分子量不同的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，可購自美國俄亥俄州 SIRRUS Inc.，其合成方法已公開於 WO2012/054616、WO2012/054633 及 WO2016/040261 等公開專利公報中。2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所含有的上述式(I)表示的結構單元之兩端與氧原子鍵結時，係可使用日本特表 2015-518503 所揭示的與二元醇或多元醇之酯交換等已知的方法，將上述式(I)表示的結構單元透過酯鍵及上述間隔基形成複數鍵結，藉此製造較大分子量的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物。如此製造的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係上述式(II)或上述式(IV)中的 R^1 及 R^2 、上述式(III)或上述式(V)中的 R^4 、以及上述式(VI)中的 R^{14} 及 R^{13} 可含有羥基。藉由適當地調配此等不同分子量的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，可獲得含有分子量為 220 至 10,000 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，且分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率在一定範圍中的本發明之樹脂組成物。

【0078】 本發明的樹脂組成物，除了上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物以外，因應所需亦可含有下述成分。

【0079】

[(A)成分：無機填充劑]

本發明的樹脂組成物可含有(A)成分的無機填充劑。(A)成分的無機填充劑可舉出膠體氧化矽、疏水性氧化矽、微細氧化矽、奈米氧化矽等氧化矽填料、碳酸鈣、氧化鋁、氧化鋅等金屬氧化物、鎳、銅、銀等金屬、壓克力珠、玻

璃珠、聚胺酯珠、皂土、乙炔黑、科琴黑等。此等之中，由於氧化矽填料可增加填充量，故而較佳。(A)成分的無機填充劑亦可為以矽烷耦合劑經表面處理者。使用經施加表面處理的填料時，可期待防止填料凝聚的效果。(A)成分的無機填充劑可單獨使用也可將 2 種以上併用。

【0080】 再者，(A)成分的無機填充劑之平均粒徑(非粒狀時，係其平均最大徑)並無特別的限制，但為 0.01 至 50 μm 時，可使填充劑均勻地分散在樹脂組成物中故較佳，再者，使用樹脂組成物作為接著劑或底部填充等液狀密封材時的注入性優良等理由而言為較佳。再者，就保護銅線免受硬化後的樹脂組成物之熱應力而言，(A)成分的平均粒徑，係以 0.6 至 10 μm 更佳。市售品可舉出 Admatechs(商品名：SE5200SEE，平均粒徑：2 μm ；商品名：SO-E5，平均粒徑：2 μm ；商品名：SO-E2，平均粒徑：0.6 μm)、龍森製氧化矽(商品名：FB7SDX，平均粒徑：10 μm)、美光矽膠製氧化矽(商品名：TS-10-034P，平均粒徑：20 μm)等。在此，無機填充劑的平均粒徑係藉由動態光散射式 Nanotracer 粒度分析儀進行測定。

【0081】 相對於樹脂組成物的全成分合計 100 重量份，(A)成分的無機填充劑之含量係以 20 至 65 重量份為佳，以 30 至 60 重量份更佳，以 30 至 40 重量份又更佳。為 20 至 65 重量份時，使用樹脂組成物作為底部填充的液狀密封材時，可降低樹脂組成物的線膨脹係數，且可降低注入性的惡化。

【0082】

[(B)成分：硬化觸媒]

本發明的樹脂組成物可含有(B)成分的硬化觸媒。(B)成分的硬化觸媒，可期待作用為樹脂組成物利用邁克爾附加反應進行硬化時的觸媒。可使用的(B)成分之硬化觸媒並無特別的限制，可列舉例如：對-甲苯磺酸等酸性觸媒；三乙基胺、吡啶、三丁基胺等胺；甲基咪唑、苯基咪唑等咪唑化合物；三苯基膦等磷系觸媒等。一形態中，(B)成分的硬化觸媒係要求鹼觸媒，並以三乙基胺為佳。

(B)成分的硬化觸媒，可單獨使用或將2種以上併用。

【0083】 (B)成分的硬化觸媒可以是微膠囊、離子解離型、包接型等潛在性硬化觸媒、以熱、光、電磁波、超音波、物理性剪切而產生鹼基或自由基的固體等。再者，本發明的樹脂組成物也可使用為二液型的接著劑。

【0084】 (B)成分的硬化觸媒之含量，作為胺化合物等的有效成分量，相對於樹脂組成物的全成分合計100重量份，係以0.001至10重量份為佳，以0.01至1重量份更佳，以0.025至50重量份又更佳。

【0085】 此外，可使用本發明的樹脂組成物在基材上進行接著。此時，基材具有化學鹼性之屬性時，即使樹脂組成物不含(B)成分的硬化觸媒，也可藉由基材表面的鹼基使樹脂組成物硬化。

【0086】

[(C)成分：穩定劑]

本發明的樹脂組成物可含有(C)穩定劑。

(C)穩定劑係用以提高樹脂組成物保存時的穩定性者，係為了抑制非意圖的經由自由基或鹼性成分所致之聚合反應的發生而添加。2-亞甲基 1,3-二羰基化合物有低概率地從自身產生自由基之情形，且有以該自由基為基點而產生非意圖的自由基聚合反應之情形。再者，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物有因混入非常微量的鹼性成分而產生陰離子聚合反應之情形。藉由添加(C)穩定劑，可抑制經由此種非意圖的自由基或鹼性成分所致之聚合反應的發生。

【0087】 (C)穩定劑可使用已知者，例如可使用強酸或自由基捕捉劑。具體而言，(C)穩定劑之例可舉出：三氟甲烷磺酸、順丁烯二酸、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、三苯基膦、4-甲氧基苯酚及氫醌。其中，較佳的(C)穩定劑，係選自順丁烯二酸、甲烷磺酸、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁及 4-甲氧基苯酚中的至少 1 個。再者，(C)穩定劑可使用日本特開 2010-117545 號公報、日本特開 2008-184514 號公報等所揭示的已知者。

(C)穩定劑可單獨使用也可將 2 種以上併用。

【0088】

[(D)成分：界面處理劑]

本發明的樹脂組成物亦可含有(D)界面處理劑。

(D)界面處理劑並無特別的限制，典型而言，可使用耦合劑。耦合劑係分子中具有 2 個以上不同的官能基，其中

之一是與無機質材料化學鍵結的官能基，另外一個是與有機質材料化學鍵結的官能基。接著劑藉由含有耦合劑，而改善接著劑對基板等的密合性。

【0089】 耦合劑可列舉例如：矽烷耦合劑、鋁耦合劑、鈦耦合劑等，但並不侷限於此等。耦合劑可使用 1 種，也可將 2 種以上併用。

【0090】 矽烷耦合劑具有的官能基之例可舉出：乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、胺基、異三聚氰酸酯基、脲基、硫醇基、硫化物基、異氰酸酯基等。

[(E)成分：顏料]

本發明的樹脂組成物亦可含有(E)顏料。

藉由含有(E)顏料，而可調整本發明的樹脂組成物之色調。(E)顏料並無特別的限制，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。黑色有機顏料可舉出，茈黑、苯胺黑等，混色有機顏料可舉出，將選自紅、藍、綠、紫、黃色、紫紅色、靛色等中的至少 2 種以上之顏料混合的擬黑色化者，無機顏料可舉出，石墨、及鈦、銅、鐵、錳、鈷、鉻、鎳、鋅、鈣、銀等金屬微粒、金屬氧化物、複合氧化物、金屬硫化物、金屬氮化物等。此等顏料可單獨使用 1 種，也可將 2 種以上混合使用。(E)顏料較佳為碳黑或鈦黑。

【0091】

[(F)成分：塑化劑]

本發明的樹脂組成物亦可含有(F)塑化劑。

(F)塑化劑可調配任何已知的塑化劑。藉由(F)塑化劑，可提升成形性，或調整玻璃轉移溫度。(F)塑化劑可使用相容性良好，且不易滲出者。

(F)塑化劑之例可舉出：鄰苯二甲酸二正丁酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二正癸酯、二甲酸二異癸酯等鄰苯二甲酸酯類；己二酸雙(2-乙基己基)酯、己二酸二正辛酯等己二酸酯類；癸二酸雙(2-乙基己基)酯、癸二酸二正丁酯等癸二酸酯類；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、環氧化亞麻仁油等經環氧基改質的植物油類；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、低分子量聚異丁烯、低分子量聚異戊二烯等低分子量聚合物；加工油、環烷系油等油類等。

(F)塑化劑可單獨使用1種，也可將2種以上併用。

【0092】 本發明的樹脂組成物，除了上述2-亞甲基1,3-二羰基化合物以外，因應所需而含有(A)至(F)成分。本發明的樹脂組成物可將此等成分混合而調製。混合時，可使用已知的裝置。例如，可使用亨舍爾(Henschel)混合機和輥磨機等已知的裝置進行混合。此等成分，可同時混合，也可先將部分混合，之後再混合剩餘部分。

【0093】

[蒸氣壓]

本發明的樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係以 25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以下為佳。一形態中，將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以下者的重量比率較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，又更佳為 0.00 至 0.01。另一形態中，將本發明的樹脂組成物所含有之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上者的重量比率較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，又更佳為 0.00 至 0.01。

【0094】 在更高溫例如 50℃ 中使用本發明的樹脂組成物時，本發明的樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係以 25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以下更佳。此時，一形態中，將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上者的重量比率較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，又更佳為 0.00 至 0.01。另一形態中，將本發明的樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上者的重量比率較佳為 0.00 至 0.05，更佳為 0.00 至 0.03，又更佳為 0.00 至 0.01。

【0095】 在又更高溫例如 80℃ 中使用本發明的樹脂組成物時，本發明的樹脂組成物所含有的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，係以 25℃ 中的蒸氣壓為 0.0001mmHg 以下更佳。此時，一形態中，將本發明的樹脂組成物全體設為 1

時，25℃中的蒸氣壓為0.0001mmHg以上者的重量比率，較佳為0.00至0.05，更佳為0.00至0.03，又更佳為0.00至0.01。另一形態中，將本發明的樹脂組成物所含有的2-亞甲基 1,3-二羰基化合物設為1時，25℃中的蒸氣壓為0.0001mmHg以上者的重量比率較佳為0.00至0.05，更佳為0.00至0.03，又更佳為0.00至0.01。

【0096】 本發明的樹脂組成物，25℃中的蒸氣壓為0.01mmHg以下，更佳為0.001mmHg以下，又更佳為0.0001mmHg以下。

【0097】 本發明中，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物等化合物的蒸氣壓，係利用市售的軟體之HSPiP(第4版 4.1.05)並利用Y-MB法推算出之值。

【0098】 本發明的樹脂組成物，在不損及本發明的效果之範圍中，也可含有上述2-亞甲基 1,3-二羰基化合物及(A)至(F)以外的成分，例如難燃劑、離子捕捉劑、消泡劑、整平劑、破泡劑等。

【0099】 本發明的樹脂組成物可使用為接著劑或密封材。具體而言，本發明的樹脂組成物適用於電子構件用之接著及密封。更具體而言，本發明的樹脂組成物，可使用在相機模組用構件、接著及密封上，尤其適合於影像感測模組的接著。此是由於本發明的樹脂組成物含有之會污染周圍的揮發成分極少，而難以產生附著物(固形物)之故。本發明中，也可提供使用本發明的樹脂組成物接著而成之電子構件。再者，也可提供使用本發明的樹脂組成物密封

而成之電子構件。

【0100】 例如，如第 1 圖所示，本發明的樹脂組成物，可使用於紅外切濾波器(IR cut filter)20 與印刷電路基板 24 的接著。本發明的樹脂組成物可使用於攝像元件 22 與印刷電路基板 24 的接著上。本發明的樹脂組成物，可使用於支撐體 18 與印刷電路基板 24 的接著。在對被接著面供給樹脂組成物時，可使用噴射分散器、空氣分散器等。本發明的樹脂組成物可在不加熱的常溫中硬化。再者，本發明的樹脂組成物可於例如 25 至 80℃ 的溫度加熱而硬化。加熱溫度較佳為 50 至 80℃。加熱時間例如為 0.5 至 4 小時。

【0101】 本發明的樹脂組成物亦可使用於相機模組以外的影像感測模組。例如可使用於組裝在指紋認證裝置、顏面認證裝置、掃描器、醫療儀器等的影像感測模組之構件的接著及密封。

【0102】 再者，本發明的樹脂組成物亦可使用為膜或預浸物的構成材料。尤其是，本發明的樹脂組成物適用於保護電路圖案的覆蓋層用膜、或多層電路之層間接著膜、預浸物的構成材料。此是由於本發明的樹脂組成物具有之揮發成分極少，而難以產生孔隙之故。再者，含有本發明的樹脂組成物的膜或預浸物，較佳是可使用於電子構件用。

【0103】 含有本發明的樹脂組成物之預浸物，可利用已知的方法製造，例如熱熔法及溶液法等。使用熱熔法

時，不是將本發明的樹脂組成物溶解於有機溶劑，而是將樹脂組成物暫時塗佈在剝離性良好的離型紙，將其積層在片狀纖維基材、或是藉由模塗機直接塗佈，而製造預浸物。再者，使用溶液法時，首先將片狀纖維基材浸泡在樹脂組成物清漆中，該樹脂組成物清漆是在有機溶劑中溶解有本發明的樹脂組成物，藉此，使樹脂組成物清漆含浸到片狀纖維基材中，然後，藉由使片狀纖維基材乾燥，而可製造預浸物。

【0104】 含有本發明的樹脂組成物之膜，可從本發明的樹脂組成物藉由已知的方法獲得。例如，利用溶劑將本發明的樹脂組成物稀釋作成清漆，將此塗佈在支撐體的至少一面上，使其乾燥後，可提供作成附支撐體之膜或從支撐體剝離的膜。

【0105】 本發明中，可提供將本發明的樹脂組成物硬化而得之硬化物。再者，本發明中，可提供將含有本發明的樹脂組成物之接著劑或密封材硬化而得的硬化物、及使含有本發明的樹脂組成物之膜或預浸物硬化而得的硬化物。

進一步，本發明中亦可提供一種半導體裝置，該半導體裝置含有本發明的硬化物、本發明的接著劑或密封材之硬化物、或本發明的膜或預浸物之硬化物。

【0106】 在本發明中，亦可提供構成電子構件的材料之接著方法，該接著方法包含將本發明的樹脂組成物塗佈在構成電子構件的材料之步驟，將構成前述電子構件接

著在其他材料之步驟。前述電子構件，較佳為相機模組用構件，更佳為影像感測模組。再者，亦可提供將電子構件或半導體元件接著或密封在基板上的方法，該方法包含將本發明的樹脂組成物塗佈或注入之步驟。進一步，也可提供將前述電子電路密封的方法，該方法包含將本發明的樹脂組成物塗佈在已形成在基板上的電子電路之步驟。

【0107】 再者，本發明亦可提供電子構件的製造方法，該製造方法包含準備數種構成電子構件的材料之步驟，在構成電子構件的材料表面上塗佈本發明的樹脂組成物之步驟，使前述材料與構成前述電子構件的別的材料接觸之步驟。前述電子構件的製造方法中，也可包含使材料接觸後，進一步使前述樹脂組成物在 25 至 80℃ 的溫度中加熱硬化 0.5 至 4 小時之步驟。

再者，本發明亦可提供構成電子構件之材料的製造方法，該製造方法包含準備已形成電子電路的基板之步驟、及在已形成於基板上的電子電路上塗佈本發明的樹脂組成物之步驟。前述構成電子構件的材料之製造方法中，亦可包含在塗佈前述樹脂組成物後，進一步使樹脂組成物在 25 至 80℃ 的溫度中加熱硬化 0.5 至 4 小時之步驟。再者，前述構成電子構件的材料之製造方法中，亦可包含在塗佈前述樹脂組成物後，進一步使樹脂組成物在 25 至 80℃ 的溫度中加熱硬化 0.5 至 4 小時而密封電子電路之步驟。

此等電子構件的製造方法及構成電子構件的材料之製造方法的較佳形態，係與上述之使用為本發明之樹脂組

成物的接著劑之形態相同。此等方法中，電子構件較佳為相機模組，更佳為影像感測模組。

【0108】 進一步，本發明亦可提供使電子構件接著在電路基板上的方法，該方法包含：(1)準備電子構件及電路基板之步驟，(2)將本發明的樹脂組成物塗佈在電子構件或電路基板的表面上之步驟，及(3)使電子構件及電路基板接觸之步驟。

再者，本發明亦提供一種半導體裝置的製造方法，該製造方法包含：(1)準備電子構件及電路基板之步驟，(2)將本發明的樹脂組成物塗佈在電子構件或電路基板的表面之步驟，及(3)使前述電子構件及前述電路基板接觸之步驟。前述半導體裝置的製造方法中，亦可包含使前述電子構件及前述電路基板接觸後，進一步使樹脂組成物在 25 至 80℃ 的溫度中加熱硬化 0.5 至 4 小時之步驟。

此等使電子構件接觸在電路基板上的方法及半導體裝置的製造方法之較佳形態，係與上述之使用為本發明之樹脂組成物的接著劑者相同。

【0109】 再者，本發明亦提供密封電子構件的方法，該方法包含：(1)準備電子構件之步驟，及(2)使用本發明的樹脂組成物密封電子構件之步驟。

進一步，本發明亦提供已密封的電子構件之製造方法，該製造方法包含：(1)準備電子構件之步驟，及(2)使用本發明的樹脂組成物密封前述電子構件之步驟。在前述已密封的電子構件之製造方法中，亦可包含在密封前述電子構件

後，進一步使樹脂組成物在 25 至 80℃ 的溫度中加熱硬化 0.5 至 4 小時之步驟。

此等密封電子構件的方法及已密封的電子構件之製造方法的較佳形態，係與上述之使用為本發明之樹脂組成物之密封材者相同。

[實施例]

【0110】 以下，說明本發明的實施例及比較例。本發明並非侷限於下述實施例及比較例者。下述實施例及比較例中，接著劑所含有的成分之比率係以重量份表示。

【0111】

[蒸氣壓的計算]

針對本發明所使用的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中的幾個形態，利用 HSPiP(第 4 版，4.1.05 Y-MB 法)計算各溫度中的蒸氣壓。表 1 中表示，針對丙二酸二甲基亞甲基酯(DMeMM)、丙二酸二乙基亞甲基酯(DEtMM)、丙二酸二丙基亞甲基酯(DPrMM)、丙二酸二丁基亞甲基酯(DBtMM)、丙二酸二戊基亞甲基酯(DPeMM)、丙二酸二己基亞甲基酯(DHeMM)、丙二酸二環己基亞甲基酯(DCHeMM)及戊二醇丙二酸二乙基亞甲基酯(PD-XL)的各溫度中之蒸氣壓(單位：mmHg)。再者，針對作為比較而使用的丙烯酸酯樹脂(丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙基酯(PO-A)及二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯(DCPP-A))也同樣地記載於表 1。

【0112】 [表 1]

樣本	分子量	溫度 [°C]					
		25	50	80	100	120	150
DMeMM	144.1	0.3587	2.3814	14.3900	38.6500	91.1600	272.4000
DEtMM	172.2	0.0899	0.7313	5.3007	15.6700	40.0500	132.2000
DPrMM	200.2	0.0170	0.1757	1.5970	5.3054	14.9500	55.5300
DBuMM	228.3	0.0012	0.0200	0.2706	1.1013	3.6675	16.6600
DPeMM	256.3	0.0001	0.0017	0.0367	0.1867	0.7465	4.2143
DHeMM	284.4	0.0000	0.0003	0.0077	0.0463	0.2116	1.4038
DCHeMM	280.4	0.0000	0.0001	0.0019	0.0120	0.0587	0.4234
PD-XL	356.4	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0144
丙烯酸苯酯	148.2	0.0760	0.5983	4.2146	12.3100	31.2300	102.3000
PO-A	192.2	0.0010	0.0152	0.2037	0.8277	2.7607	12.6100
DCP-A	304.4	0.0000	0.0000	0.0003	0.0023	0.0132	0.1184

【0113】 由表 1 可知，分子量為 220 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的蒸氣壓較低，尤其是 25℃ 中的蒸氣壓幾乎為 0.01mmHg 以下。25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以下之 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，在室溫中硬化時的揮發較少，對周圍材料的污染較少。

【0114】

[接著劑的調整]

下述實施例及比較例中使用的接著劑之原料係如下述。

2-亞甲基 1,3-二羰基化合物：DEtMM(SIRRUS 公司製造，上述式(IV)中 $R^1 = R^2 = C_2H_5$)、DHeMMD (SIRRUS 公司製造，上述式(IV)中 $R^1 = R^2 = n-C_6H_{13}$)、PD-XL(SIRRUS 公司製造，上述式(IV)中 $R^1 = C_2H_5$ 、 $R^2 =$ 上述式(V)、 $W = -(CH_2)_5-$ 、 $R^4 = C_2H_5$)

(A)無機填充劑：SE5200SEE(Admatechs 公司製造)

(B)硬化觸媒：三乙基胺(和光純藥製造)

此外，比較例中，也有使用丙烯酸苯酯(東京化成工業股份有限公司製造)、丙烯酸苯氧基乙基酯(PO-A，共榮社化學股份有限公司製造)或 2-羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯(DCP-A，共榮社化學股份有限公司製造)取代上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物者。

【0115】 將上述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物或丙烯酸酯及視情形的(A)至(B)成分，以表 2 及表 3 表示的調配比混合而調製成接著劑。針對調製成的接著劑測定下述特性。

【0116】

1.附著物的評估

將接著劑 0.05g 放入鋁盤(直徑：5mm、高度：5mm)中，以覆蓋全部的上方開口之方式放置蓋玻片(18×18mm)。在表 2 或 3 所述之硬化溫度中放置 12 小時後，利用目視以及以鑷子尖指觸確認在蓋玻片上有無附著物，以及有附著物時，該附著物是液狀或固態。

【0117】

2.接著強度的評估

以在 SUS 板上形成直徑 2mm 左右之方式將接著劑點塗佈，在其上裝載 2×1mm 的氧化鋁芯片。在表 2 或 3 所述的硬化溫度中放置 12 小時後，在 25℃ 中利用黏合測試儀(Dage 公司製造，4000 系列)評估接著強度。

【0118】 [表 2]

試料名	分子量	官能基數	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
DHeMM	284.4	1	100	95	90	0	0	0
PD-XL	356.4	2	0	5	10	0	0	0
PO-A	192.2	1	0	0	0	100	100	0
DCP-A	304.4	2	0	0	0	0	0	100
DEtMM	172.2	1	0	0	0	0	0	0
丙烯酸苯酯	148.2	1	0	0	0	0	0	0
SE5200SEE			0	0	0	0	0	0
三乙基胺			2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
硬化溫度 [°C]			25	25	25	25	80	25
接著強度 [N/chip]			3.2	4.3	5.7	0	0	0
附著物			無	無	無	無	液狀	無

【0119】

(結果考察)

單官能 2-亞甲基-1,3-二羰基化合物的 DHeMM(實施例 1)及部分置換成 2 官能體的 PD-XL 者(實施例 2 及 3)是在 25℃ 中硬化，顯現充分的接著強度。尤其是含有 2 官能體的 PD-XL 之實施例 2 及 3，顯現更高於實施例 1 之接著強度。再者，在此等例中並未觀察到明顯的附著物。

【0120】 通常廣泛使用為接著劑的丙烯酸酯樹脂之單官能丙烯酸酯 PO-A，在本調配中，在 25℃、80℃ 的任一情形中均未硬化，未顯現接著強度(比較例 1 及 2)。此外，雖然在 25℃ 中沒有觀察到明顯的附著物，但在 80℃ 中確認到液狀的附著物。

2 官能丙烯酸酯樹脂的 DCP-A 在 25℃ 中不硬化，未顯現接著強度(比較例 3)。

【0121】 [表 3]

試料名	分子量	實施例 4	比較例 4	比較例 5	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 6
DHeMM	284.4	95	90	0	100	90	80	0
PD-XL	356.4	0	0	0	0	0	0	0
PO-A	192.2	0	0	0	0	0	0	0
DCP-A	304.4	0	0	0	0	0	0	0
DEtMM	172.2	5	10	100	0	0	0	0
丙烯酸苯酯	148.2	0	0	0	0	0	0	100
SE5200SEE		0	0	0	0	10	20	0
三乙基胺		2.00	2.00	0.25	1.00	2.00	2.00	2.00
硬化溫度 [°C]		25	25	25	25	25	25	25
接著強度 [N/chip]		3.5	3.8	32.8	2.9	3.6	3.9	0
附著物		無	固形	固形	無	無	無	液狀

【0122】

(結果考察)

在調配有大約 5 重量%之屬於高蒸氣壓的單官能 2-亞甲基-1,3-二羰基合物之 DEtMM 者中，沒有觀察到明顯的附著物，藉由硬化而顯現充分的接著強度(實施例 4)。

雖然即使在 DEtMM 調配大約 10 重量%以上時，可因硬化而顯現充分的接著強度，但在附著物評估中，在蓋玻片上可觀察到明顯的霧度，以鑷子尖指觸時確認附著物是固態(比較例 4 及 5)。

【0123】 DHeMM 是即使減少觸媒量也可顯現充分的接著強度，沒有觀察到附著物(實施例 5)。

DHeMM 是即使含有填料也可顯現充分的接著強度，沒有觀察到附著物(實施例 6 及 7)。

【0124】 單官能丙烯酸樹脂的丙烯酸苯酯係不硬化，不僅沒有顯示接著強度，還可確認到液狀的附著物(比較例 6)。

【0125】 由上述可知，通常廣泛使用為接著劑的丙烯酸酯樹脂，在 25℃ 中不硬化，故不能使用為接著劑。再者，即使含有 2-亞甲基-1,3-二羰基的接著劑，未含有至少 1 種分子量為 220 至 10,000 者時，或將本發明的樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 者的占有重量比率不在 0.00 至 0.05 時(此外，將前述 2-亞甲基-1,3-二羰基全體設為 1 時亦相同)，硬化後在周圍殘留附著物，不能適用為影像感測模組或電子構件的製造時使用的一液型接著劑。

【0126】 亦即，比較例係有在低溫不能硬化及/或硬化後在周圍殘留附著物的問題，另一方面僅本申請案的發明之實施例可在低溫中硬化，且硬化後在周圍不殘留附著物，故適用為影像感測模組或電子構件的製造時使用的一液型接著劑。

【0127】 本申請案依據 2017 年 5 月 18 日申請的日本特願 2017-098918 主張優先權。本申請的全部內容係藉由此參照而明確地併入本說明書中。

【符號說明】

【0128】			
10	相機模組	12	鏡頭
14	音圈馬達(voice coil motor)		
16	鏡頭單元	18	支撐體
20	切濾波器	22	攝像元件
24	印刷電路配線基板	30、32、34	接著劑

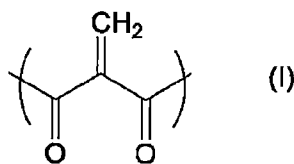
申請專利範圍

1. 一種樹脂組成物，係含有 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，其中

前述 1 種以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之中，至少 1 種的分子量是 220 至 10,000，

將前述樹脂組成物全體設為 1 時，分子量未達 220 的前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所占之重量比率係 0.00 至 0.03，

前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物為含有下式(I)表示之結構單元的化合物，

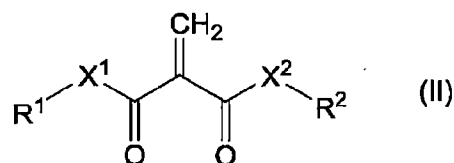


前述樹脂組成物係含有至少 1 種含有 2 個以上之上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物、以及至少 1 種僅含有 1 個上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物，

將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，含有 2 個以上之上述式(I)表示之結構單元的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.05 至 0.80。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，其中，將前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，分子量未達 220 的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物所占之重量比率係 0.00 至 0.01。

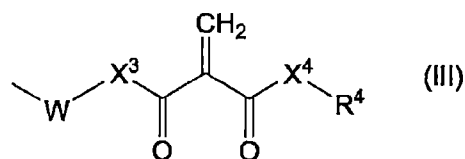
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之樹脂組成物，其中，前述 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物係以下述式(II)表示，



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 價烴基或以下述式(III)表示者，



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 表示間隔基、

R^4 表示氫或 1 價烴基。

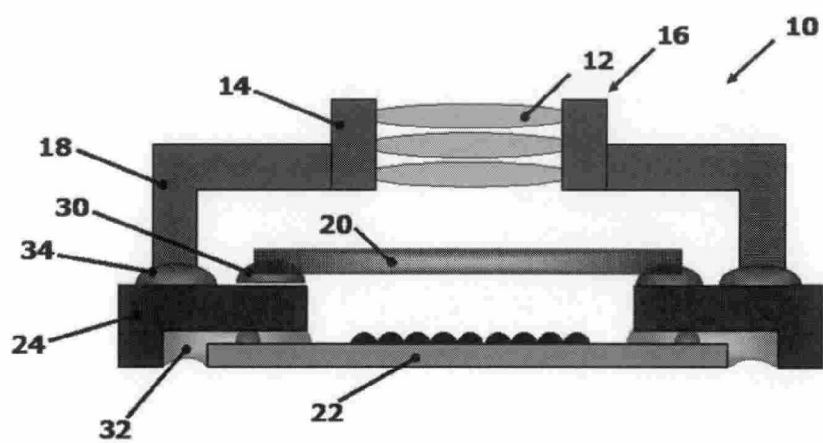
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，係更含有(A)無機填充劑。
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，係更含有(B)硬化觸媒。
6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，係更含有(C)穩定劑。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，相對於樹脂組成物全體，2-亞甲基 1,3-二羰基化合物的重量比率係 0.01 至 1.00。
8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，其中，將 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物全體設為 1 時，25℃ 中的蒸氣壓為 0.01mmHg 以上的 2-亞甲基 1,3-二羰基化合物之重量比率係 0.00 至 0.05。
9. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之樹脂組成物，係可藉由加熱而硬化。
10. 如申請專利範圍第 4 項所述之樹脂組成物，係可藉由加熱而硬化。
11. 如申請專利範圍第 5 項所述之樹脂組成物，係可藉由加熱而硬化。
12. 如申請專利範圍第 6 項所述之樹脂組成物，係可藉由加熱而硬化。
13. 一種硬化物，係將申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物硬化而得者。
14. 一種接著劑，其係含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之接著劑，係電子構件用者。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之接著劑，其中，前述電子構件係影像感測模組。
17. 如申請專利範圍第 16 項所述之接著劑，其中，前述影

像感測模組係相機模組、指紋認證裝置的模組、顏面認證裝置的模組、掃描器的模組、或醫療儀器的模組。

18. 一種密封材，其係含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物。
19. 如申請專利範圍第 18 項所述之密封材，係電子構件用者。
20. 如申請專利範圍第 19 項所述之密封材，其中，前述電子構件係影像感測模組。
21. 如申請專利範圍第 20 項所述之密封材，其中，前述影像感測模組係相機模組、指紋認證裝置的模組、顏面認證裝置的模組、掃描器的模組、或醫療儀器的模組。
22. 一種膜，係含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之膜，係電子構件用者。
24. 一種預浸物，係含有申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之樹脂組成物。
25. 如申請專利範圍第 24 項所述之預浸物，係電子構件用者。
26. 一種半導體裝置，係含有申請專利範圍第 13 項所述之硬化物、申請專利範圍第 15 項所述之接著劑的硬化物、申請專利範圍第 18 項所述之密封材的硬化物、申請專利範圍第 22 項所述之膜的硬化物或申請專利範圍第 24 項所述之預浸物的硬化物。

【發明圖式】



【圖1】