



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 120077107 A

(43) 申请公布日 2025.05.30

(21) 申请号 202380074190.9

(22) 申请日 2023.10.25

(30) 优先权数据

2022-187282 2022.11.24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/038447 2023.10.25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/111333 JA 2024.05.30

(71) 申请人 纳美仕有限公司

地址 日本

(72) 发明人 五十岚广龙 佐藤敏行

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

*C08L 101/02* (2006.01)

*B05D 1/02* (2006.01)

*C08K 3/013* (2006.01)

*C08K 5/5419* (2006.01)

*C09D 11/30* (2006.01)

*H05K 1/03* (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

绝缘性树脂组合物、其固化物和电子部件

(57) 摘要

本发明的课题在于提供适合于气溶胶喷射印刷技术的绝缘性树脂组合物。本发明提供以下的绝缘性树脂组合物,其包含(A)平均粒径(D50)为 $0.02 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 的无机粒子、(B)多官能热固性化合物、和(C)固化剂,上述绝缘性树脂组合物的使用E型粘度计在 $25^\circ\text{C}$ 、50rpm的条件下测定的粘度为 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

1. 一种绝缘性树脂组合物,其包含:(A) 平均粒径D50为 $0.02\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 的无机粒子;  
(B) 多官能热固性化合物;以及  
(C) 固化剂,  
所述绝缘性树脂组合物的使用E型粘度计在 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $50\text{rpm}$ 的条件下测定的粘度为 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。
2. 根据权利要求1所述的绝缘性树脂组合物,其中,所述无机粒子(A)已被(甲基)丙烯酸系表面处理剂进行了表面处理。
3. 根据权利要求1或2所述的绝缘性树脂组合物,其中,(B)多官能热固性化合物包含2官能热固性化合物。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的绝缘性树脂组合物,其进一步包含(D)单官能反应性稀释剂。
5. 根据权利要求4所述的绝缘性树脂组合物,其中,相对于(B)多官能热固性化合物、(C)固化剂和(D)单官能反应性稀释剂的合计量100质量份,(D)单官能反应性稀释剂的含量为40质量份~80质量份。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的绝缘性树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量份,所述(A)无机粒子的含量为15质量份~50质量份。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的绝缘性树脂组合物,其实质上不含粒径大于 $1.0\mu\text{m}$ 的粒子。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的绝缘性树脂组合物,其用于气溶胶喷射印刷。
9. 根据权利要求1~7中任一项所述的绝缘性树脂组合物,其用于喷墨印刷。
10. 一种固化物,其是权利要求1~9中任一项所述的绝缘性树脂组合物固化而成的。
11. 一种电子部件,其包含权利要求10所述的固化物。
12. 一种气溶胶喷射印刷方法,其包括对被印刷物气溶胶喷射印刷权利要求1~9中任一项所述的绝缘性树脂组合物的工序。
13. 一种喷墨印刷方法,其包括对被印刷物喷墨印刷权利要求1~9中任一项所述的绝缘性树脂组合物的工序。
14. 权利要求1~9中任一项所述的绝缘性树脂组合物在气溶胶喷射印刷中的使用。
15. 权利要求1~9中任一项所述的绝缘性树脂组合物在喷墨印刷中的使用。

## 绝缘性树脂组合物、其固化物和电子部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及绝缘性树脂组合物、其固化物、以及包含该固化物的电子部件。

### 背景技术

[0002] 基于数字数据将导电性树脂组合物、绝缘性树脂组合物向对象物直接印刷并形成电路、电池、各种传感器或绝缘图案的印刷电子学是近年来备受关注的领域之一。作为代表印刷电子学的印刷技术而长期使用的印刷技术之一是喷墨印刷技术。压电方式喷墨印刷技术是由直径20~50 $\mu\text{m}$ 左右的微小喷嘴对喷嘴内的油墨施加压力而喷出液滴的技术。

[0003] 从喷墨头喷出的液滴的尺寸为直径10~100 $\mu\text{m}$ 的液滴,因此,能够实现的最小线宽为30 $\mu\text{m}$ 以上,线宽存在极限。另外,由于喷嘴面与印刷对象物的印刷间隙窄,因此适合于对二维平面的印刷,但在用于对三维曲面的印刷的情况下存在课题。

[0004] 近年来,作为克服喷墨印刷技术所存在的课题的技术,气溶胶喷射印刷技术受到关注。气溶胶喷射印刷技术是指利用气体将所生成的气溶胶从微细喷嘴以雾状喷出的技术(例如参照专利文献1)。在气溶胶喷射印刷技术中,制作直径10 $\mu\text{m}$ 以下的微小液滴,利用气体输送至喷雾部(喷嘴),数字性地控制从喷嘴向基板喷射的开启-关闭(On-Off),由此能够进行微细的、例如最小线宽10 $\mu\text{m}$ 的图案形成。另外,在该气溶胶喷射印刷技术中,印刷时的基板-喷嘴间距离宽,即使是5mm左右的印刷间隙也能够印刷,因此也能够进行向具有数mm左右的凹凸的基板、三维曲面的印刷。

[0005] 在专利文献2中,作为能够以喷墨方式进行涂布、能够维持涂布后的形状、且能够减少固化后的空隙产生的喷墨用绝缘性树脂组合物,公开了以下的喷墨用树脂组合物,其包含室温下的粘度小于3mPa·s的单丙烯酸酯和最大粒径小于3 $\mu\text{m}$ 的填料。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特表2011-502741号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2018-117002号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 在气溶胶喷射印刷技术中,需要将要喷出的物质气溶胶化,因此要求能够形成直径10 $\mu\text{m}$ 以下的微小液滴。然而,在想要将例如专利文献2中记载的喷墨用绝缘性树脂组合物那样的以往的固化性树脂组合物应用于气溶胶喷射印刷技术的情况下,发现无法形成微小液滴或喷出性差,不适合于气溶胶喷射印刷技术。

[0012] 本发明的课题在于提供适合于气溶胶喷射印刷技术的绝缘性树脂组合物。

[0013] 用于解决上述课题的具体方式如下所述。

[0014] 本发明的第一实施方式为以下的绝缘性树脂组合物。

[0015] (1) 一种绝缘性树脂组合物,其包含(A)平均粒径(D50)为0.02~0.5 $\mu\text{m}$ 的无机粒

子;

[0016] (B) 多官能热固性化合物;以及

[0017] (C) 固化剂,

[0018] 上述绝缘性树脂组合物的使用E型粘度计在25°C、50rpm的条件下测定的粘度为400mPa·s以下。

[0019] (2) 根据上述(1)中记载的绝缘性树脂组合物,其中,上述(A)无机粒子已被(甲基)丙烯酸系表面处理剂进行了表面处理。

[0020] (3) 根据上述(1)或(2)中记载的绝缘性树脂组合物,其中,(B)多官能热固性化合物包含2官能热固性化合物。

[0021] (4) 根据上述(1)~(3)中任一项记载的绝缘性树脂组合物,其进一步包含(D)单官能反应性稀释剂。

[0022] (5) 根据上述(4)中记载的绝缘性树脂组合物,其中,相对于(B)多官能热固性化合物、(C)固化剂和(D)单官能反应性稀释剂的合计量100质量份,(D)单官能反应性稀释剂的含量为40~80质量份。

[0023] (6) 根据上述(1)~(5)中任一项记载的绝缘性树脂组合物,其中,相对于树脂组合物100质量份,上述(A)无机粒子的含量为15~50质量份。

[0024] (7) 根据上述(1)~(6)中任一项记载的绝缘性树脂组合物,其实质上不含粒径大于1.0 $\mu\text{m}$ 的粒子。

[0025] (8) 根据上述(1)~(7)中任一项记载的绝缘性树脂组合物,其用于气溶胶喷射印刷。

[0026] (9) 根据上述(1)~(7)中任一项记载的绝缘性树脂组合物,其用于喷墨印刷。

[0027] 本发明的第二实施方式为(10)一种固化物,其是上述(1)~(9)中任一项记载的绝缘性树脂组合物固化而成的。

[0028] 本发明的第三实施方式为(11)一种电子部件,其包含上述(10)中记载的固化物。

[0029] 本发明的实施方式还包括以下方面的印刷方法和用途。

[0030] (12) 一种气溶胶喷射印刷方法,其包括对被印刷物气溶胶喷射印刷上述(1)~(9)中任一项记载的绝缘性树脂组合物的工序。

[0031] (13) 一种喷墨印刷方法,其包括对被印刷物喷墨印刷上述(1)~(9)中任一项记载的绝缘性树脂组合物的工序。

[0032] (14) 上述(1)~(9)中任一项记载的绝缘性树脂组合物在气溶胶喷射印刷中的使用。

[0033] (15) 上述(1)~(9)中任一项记载的绝缘性树脂组合物在喷墨印刷中的使用。

[0034] 发明效果

[0035] 根据本发明的第一实施方式,能够得到适合于气溶胶喷射印刷技术的绝缘性树脂组合物。该第一实施方式的绝缘性树脂组合物也适合于喷墨印刷技术。另外,根据本发明的第二实施方式,能够得到通过气溶胶喷射印刷或喷墨印刷而涂布的绝缘性树脂组合物的固化物。此外,根据本发明的第三实施方式,能够得到包含这样的固化物的电子部件。

## 具体实施方式

[0036] 在本说明书中,依照合成树脂的领域中的惯例,对于构成固化前的固化性树脂组合物的成分,有时尽管该成分并非高分子,例如为固化前的预聚物化合物的情况下,也使用包含通常意指高分子(特别是合成高分子)的术语“树脂”的名称。

[0037] [绝缘性树脂组合物]

[0038] 作为本发明的第一实施方式的绝缘性树脂组合物包含:

[0039] (A) 平均粒径(D50)为 $0.02 \sim 0.5\mu\text{m}$ 的无机粒子;

[0040] (B) 多官能热固性化合物;以及

[0041] (C) 固化剂,

[0042] 上述绝缘性树脂组合物的使用E型粘度计在 $25^{\circ}\text{C}$ 、50rpm的条件下测定的粘度为 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。根据本实施方式,能够得到适合于气溶胶喷射印刷技术的绝缘性树脂组合物。

[0043] (A) 平均粒径(D50)为 $0.02 \sim 0.5\mu\text{m}$ 的无机粒子

[0044] 本实施方式的绝缘性组合物包含(A)平均粒径(D50)为 $0.02 \sim 0.5\mu\text{m}$ 的无机粒子(以下,也称为“(A)无机粒子”或“成分(A)”)。成分(A)作为填料发挥作用,能够保持使树脂组合物固化而得的固化物的适度的弹性模量,并且降低固化物的线膨胀系数。作为无机粒子的例子,可举出二氧化硅、氧化铝、氧化镁等绝缘性无机粒子,但不限于这些。在本实施方式中,无机粒子优选为二氧化硅粒子。

[0045] 在本说明书中,平均粒径(D50)是指全部无机粒子的累积值50%的粒子尺寸(D50),可以利用Microtrac法(激光衍射散射法)进行粒度分布测定、并根据粒度分布测定的结果而求出。

[0046] 在本实施方式中,(A)无机粒子更优选已被(甲基)丙烯酸系表面处理剂进行了表面处理。在气溶胶喷射印刷技术中,由于是生成直径 $1 \sim 5\mu\text{m}$ 的微小液滴(气溶胶)并经由气体移送至喷嘴的机理,所以要求无机粒子的粒径为比微小液滴更小的粒径。但是,如果减小无机粒子的粒径,则树脂组合物的粘度变大,产生无法气溶胶化或无法从喷嘴喷出的问题。通过包含已被(甲基)丙烯酸系表面处理剂进行了表面处理的无机粒子,从而即使无机粒子的粒径小,也能够使树脂组合物的使用E型粘度计在 $25^{\circ}\text{C}$ 、50rpm的条件下测定的粘度低至 $400\text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0047] 表面处理剂在分子中具有2个以上不同的官能团,其中一个是与无机质材料化学键合的官能团,另一个是与有机质材料化学键合的官能团。作为表面处理剂的例子,根据与无机质材料化学键合的官能团的种类,可举出硅烷系表面处理剂、铝系表面处理剂、钛系表面处理剂等,但不限于这些。在无机粒子为二氧化硅的情况下,优选使用硅烷系表面处理剂。

[0048] (甲基)丙烯酸系表面处理剂具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基作为与有机质材料化学键合的官能团。

[0049] 作为甲基丙烯酸类-硅烷系表面处理剂的具体例,可举出3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如,作为市售品,为信越化学株式会社制KBM503)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(例如,作为市售品,为信越化学株式会社制KBM502)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷(例如,作为市售品,为信越化学株式会社制KBE502)、3-甲基丙烯酰

氧基丙基三乙氧基硅烷(例如,作为市售品,为信越化学株式会社制KBE503)等,但不限于这些。

[0050] 作为丙烯酸类-硅烷系表面处理剂的具体例,可举出3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(例如,作为市售品,为信越化学株式会社制KBM-5103)等,但不限于这些。

[0051] (甲基)丙烯酸系表面处理剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0052] 从对树脂的涂布性和分散性的观点出发,(A)无机粒子的平均粒径(D50)为0.02~0.5 $\mu\text{m}$ ,优选为0.03~0.4 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.04~0.3 $\mu\text{m}$ 。

[0053] 在本实施方式中,从树脂组合物的粘度调整和抑制固化物的固化收缩的观点出发,相对于树脂组合物100质量份,(A)无机粒子的含量优选为10~60质量份,更优选为15~50质量份。

[0054] 本实施方式的绝缘性树脂组合物优选实质上不含粒径大于1.0 $\mu\text{m}$ 的粒子。需要说明的是,粒径大于1.0 $\mu\text{m}$ 的粒子是指例如二氧化硅那样的无机粒子、例如包含氟树脂、丙烯酸类树脂等树脂的有机粒子,且粒径大于1.0 $\mu\text{m}$ 。由此,在以气溶胶喷射印刷方式涂布树脂组合物的情况下,能够防止喷嘴的堵塞。

[0055] (B)多官能热固性化合物

[0056] 本实施方式的绝缘性树脂组合物包含(B)多官能热固性化合物(以下,也称为“成分(B)”)。(B)多官能热固性化合物包括热和光固化性的化合物。(B)多官能热固性化合物通过具有2个以上官能团,能够通过热处理使成分(B)与后述的(C)固化剂交联网络化,或者通过热处理和/或UV处理使成分(B)进行自由基聚合反应,从而使树脂组合物固化,赋予粘接强度。作为多官能热固性化合物的例子,可举出具有2个以上(甲基)丙烯酰氧基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、具有2个以上环氧基的多官能环氧化合物、具有2个以上马来酰亚胺基的多官能马来酰亚胺化合物、具有2个以上烯丙基酯基的多官能烯丙基酯化合物等,但不限于这些。在某一方式中,(B)多官能热固性化合物优选为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能环氧化合物、或它们的组合。

[0057] 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可以通过热处理和/或UV处理而固化。作为多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等,但不限于这些。

[0058] 多官能环氧化合物可以通过热处理而固化。作为多官能环氧化合物的例子,可举出双酚A型环氧化合物、双酚F型环氧化合物、苯酚线型酚醛型环氧化合物、脂环式环氧化合物、作为具有多个苯环的多官能型的四(羟基苯基)乙烷型或三(羟基苯基)甲烷型环氧化合物、联苯型环氧化合物、三苯酚甲烷型环氧化合物、聚丁二烯型环氧化合物(环氧化聚丁二烯)、萘型环氧化合物、二环戊二烯型环氧化合物、氨基苯酚型环氧化合物、硅酮环氧化合物等,但不限于这些。双酚A环氧乙烷加成物的二缩水甘油醚、双酚A环氧丙烷加成物的二缩水甘油醚等聚缩水甘油酯、对苯二甲醇与1-氯-2,3-环氧丙烷的反应产物等也可以作为多官能环氧化合物使用。

[0059] 多官能马来酰亚胺化合物可以通过热处理和/或UV处理而固化。作为多官能马来酰亚胺化合物的例子,可举出N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺、双(3-乙基-5-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷等双马来酰亚胺化合物,但不限于这些。作为多官能马来酰亚胺化合物的另一例,可举出通过二聚酸二胺与马来酸酐的反应而得到的化合物、通过马来酰亚胺乙酸、马来酰亚胺己酸之类的马来酰亚胺化氨基酸与多元醇的反应而得到的化合物。马来酰亚胺化氨基酸通过使马来酸酐与氨基乙酸或氨基己酸进行反应而得到,作为多元醇,优选聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚(甲基)丙烯酸酯多元醇,特别优选不含芳香族环的多元醇。马来酰亚胺基能够与烯丙基反应,因此也优选与多官能烯丙基酯化合物的并用。作为多官能烯丙基酯化合物,优选脂肪族的多官能烯丙基酯化合物,其中,更优选通过环己烷二烯丙基酯与脂肪族多元醇的酯交换而得到的化合物。

[0060] 在本实施方式中,从树脂组合物的粘度的观点出发,(B)多官能热固性化合物优选包含2官能热固性化合物。在某一方式中,从提高固化物的弹性模量的观点出发,(B)多官能热固性化合物优选包含3官能以上的热固性化合物。在某一方式中,(B)多官能热固性化合物优选组合地包含2官能热固性化合物和3官能以上的热固性化合物。

[0061] (B)多官能热固性化合物优选在25°C的温度下为液态。

[0062] 在本实施方式中,从适度提高固化物的弹性模量的观点出发,相对于树脂组合物100质量份,(B)多官能热固性化合物的含量优选为20~80质量份,更优选为20~75质量份,优选为30~70质量份。

[0063] (C)固化剂

[0064] 本实施方式的绝缘性树脂组合物包含(C)固化剂(以下,也称为“成分(C)”)。因此,通过利用热处理使成分(B)与成分(C)交联网络化,或者通过利用热处理和/或UV处理由成分(C)引发的成分(B)的自由基聚合反应,由此树脂组合物能够固化。在本实施方式中,(C)固化剂包含(C1)交联反应的固化剂和(C2)自由基聚合反应的固化剂。作为(C1)交联反应的固化剂,可以使用酚系固化剂、酸酐系固化剂、胺系固化剂、改性咪唑系固化剂、酰肼化合物、双氰胺、硫醇系固化剂等,但不限于这些。从树脂组合物的粘接性的观点出发,更优选酚系固化剂。需要说明的是,在本实施方式中,(C1)交联反应的固化剂也包括发挥催化作用而促进交联那样的被称为所谓的固化促进剂的物质。作为(C2)自由基聚合反应的固化剂,可举出光自由基聚合引发剂和热自由基聚合引发剂。(C)固化剂可以根据成分(B)的种类而适当选择。

[0065] (C1)交联反应的固化剂

[0066] 在成分(B)包含多官能环氧化合物等多官能热固性化合物的情况下,本实施方式的树脂组合物优选包含(C1)交联反应的固化剂。

[0067] 作为酚系固化剂,可以使用作为环氧树脂的固化剂而公知的酚醛树脂。作为酚系固化剂的具体例,可举出甲阶型或线型酚醛型酚醛树脂、烷基甲阶型酚醛树脂、烷基线型酚醛型酚醛树脂、芳烷基线型酚醛型酚醛树脂、二甲苯树脂、烯丙基酚醛树脂等,但不限于这些。作为酚系固化剂的OH基当量,优选为80~250g/eq,更优选为80~200g/eq。在烷基甲阶型或烷基线型酚醛型酚醛树脂的情况下,作为烷基,可以使用碳原子数1~18的烷基,优选乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基之类的碳原子数2~10的烷基。作为酚系固化

剂的市售品,可举出明和化成株式会社制酚醛树脂系固化剂(商品名:MEH8005)等,但不限于此。

[0068] 作为酸酐系固化剂,可以使用作为环氧树脂的固化剂而公知的酸酐。作为酸酐系固化剂的具体例,可举出苯二甲酸酐、马来酸酐、十二烯基琥珀酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、四氢苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐等,但不限于这些。作为酸酐系固化剂的市售品,可举出Mitsubishi Chemical株式会社制酸酐系固化剂(商品名:YH307)等,但不限于此。

[0069] 在胺系固化剂中,除了脂肪族胺、芳香族胺以外,还包括咪唑类。这些之中,咪唑类也可以用作促进环氧化合物与固化剂的反应的固化促进剂。

[0070] 作为脂肪族胺的例子,可举出二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、三甲基六亚甲基二胺、间苯二甲胺、2-甲基五亚甲基二胺等脂肪族多胺;异佛尔酮二胺、1,3-双氨基甲基环己烷、双(4-氨基环己基)甲烷、降冰片烯二胺、1,2-二氨基环己烷等脂环式多胺;N-氨基乙基哌嗪、1,4-双(2-氨基-2-甲基丙基)哌嗪等哌嗪型的多胺,但不限于这些。

[0071] 作为芳香族胺的例子,可举出二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、二氨基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、三亚甲基双(4-氨基苯甲酸酯)、聚四氢呋喃(日文:ポリテトラメチレンオキシド)-二-对氨基苯甲酸酯、三(二甲基氨基甲基)苯酚、苄基二甲胺、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-7等芳香族多胺等,但不限于这些。

[0072] 作为咪唑类的例子,可举出2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羟基甲基咪唑等咪唑化合物,但不限于这些。

[0073] 作为改性咪唑系固化剂的例子,可举出环氧-咪唑加合物系化合物、丙烯酸酯-咪唑加合物系化合物。作为环氧-咪唑加合物系化合物的市售品,可举出Ajinomoto Fine-Techno株式会社制固化剂(商品名:Ajicure PN-23、Ajicure PN-40)、旭化成E-Materials株式会社制固化剂(商品名:NOVACURE HX-3721)、株式会社T&K TOKA制固化剂(商品名:FUJICURE FX-1000)等,但不限于这些。作为丙烯酸酯-咪唑加合物系化合物的市售品,例如可举出株式会社ADEKA制固化剂(商品名:EH2021)等,但不限于此。

[0074] 作为硫醇系固化剂的例子,可举出3-巯基丙酸-2-乙基己酯、3-巯基丙酸正辛酯、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三-[(3-巯基丙酰氧基)-乙基]-异氰脲酸酯、多硫化物聚合物、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)等,但不限于这些。硫醇系固化剂也可以与多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能马来酰亚胺化合物进行反应。

[0075] (C1)固化剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0076] 从保存稳定性、固化性的观点出发,相对于树脂组合物(不包括溶剂)100质量份,(C1)固化剂优选为0.1~10质量份。

[0077] (C2)自由基聚合反应应用的固化剂

[0078] 在成分(B)包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能马来酰亚胺化合物等多官能热固性化合物的情况下,本实施方式的树脂组合物优选包含(C2)自由基聚合反应应用的固化剂。

[0079] 在成分(B)包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能马来酰亚胺化合物的情况下,本实施方式的树脂组合物可以包含光自由基聚合引发剂。通过包含光自由基聚合引发剂,从而UV固化得到促进。由此,例如也可以通过UV固化将树脂组合物临时固定。作为光自由基聚合引发剂,例如可举出烷基苯酮系化合物、酰基氧化膦系化合物等。

[0080] 作为烷基苯酮系化合物的例子,可举出2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 651)等苯偶酰二甲基缩酮;2-甲基-2-吗啉代(4-甲硫基苯基)丙烷-1-酮(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 907)等 $\alpha$ -氨基烷基苯酮;1-羟基-环己基-苯基-酮(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 184)等 $\alpha$ -羟基烷基苯酮;2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁烷-1-酮(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉代苯丁酮(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 369)等,但不限于这些。

[0081] 作为酰基氧化膦系化合物的例子,可举出2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad TPO H)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(例如,作为市售品,为IGM Resins B.V.公司制Omnirad 819)等,但不限于这些。

[0082] 就光自由基聚合引发剂而言,可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0083] 在树脂组合物包含光自由基聚合引发剂的情况下,从树脂组合物的固化速度和适用期的观点出发,相对于树脂组合物的总质量,光自由基聚合引发剂的含量优选为0.01~5质量%,更优选为0.1~3质量份%。

[0084] 在成分(B)包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能马来酰亚胺化合物的情况下,本实施方式的树脂组合物可以包含热自由基聚合引发剂。通过使树脂组合物含有热自由基聚合引发剂,能够以短时间的加热使树脂组合物固化。能够使用的热自由基聚合引发剂没有特别限定,可使用公知的材料。作为热自由基聚合引发剂的具体例,可举出过氧化二异丙苯、过氧化叔丁基异丙苯、1,3-双(2-叔丁基过氧基异丙基)苯、或2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷之类的二烷基过氧化物;1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-双(叔戊基过氧基)环己烷、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、4,4-双(叔丁基过氧基)戊酸正丁酯、或3,3-(叔丁基过氧基)丁酸乙酯之类的过氧化缩酮;以及过氧化2-乙基己酸叔丁酯、过氧化-2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化马来酸叔丁酯、或过氧化苯甲酸叔丁酯之类的烷基过氧化物,但不限于这些。就热自由基聚合引发剂而言,可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0085] 在树脂组合物包含热自由基聚合引发剂的情况下,相对于树脂组合物的总质量,热自由基聚合引发剂的含量优选为0.01~5质量%,更优选为0.1~3质量份%。

[0086] (C) 固化剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0087] (D) 单官能反应性稀释剂

[0088] 本实施方式的树脂组合物优选包含(D)单官能反应性稀释剂(以下,也称为“成分(D)”)。通过包含(D)单官能反应性稀释剂,能够降低树脂组合物的粘度。另外,由于为单官能,因此不形成交联,能够抑制因交联密度变得过高而导致的固化物的内部应力上升,能够抑制固化物的固化收缩,且能够赋予柔软性。作为(D)单官能反应性稀释剂的例子,可举出

单官能(甲基)丙烯酸酯化合物、单官能马来酰亚胺化合物、单官能环氧化合物等。在本实施方式中,(D)单官能反应性稀释剂,优选为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物。在某一方式中,(D)单官能反应性稀释剂优选包含具有异冰片基结构、二环戊二烯基结构之类的刚性结构的单官能反应性稀释剂。通过包含具有刚性结构的单官能反应性稀释剂,能够使树脂组合物为低粘度,并且能够提高固化物的玻璃化转变温度(Tg),且减小固化物的收缩率。

[0089] 作为单官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子,可举出(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(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)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、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-叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、环状三羟甲基丙烷甲缩醛丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1-萘甲酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环己酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环戊酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸2-(邻苯基苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片基环己酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-金刚烷)酯、(甲基)丙烯酸(2-乙基-2-金刚烷)酯、(甲基)丙烯酸(2-异丙基金刚烷-2-基)酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸(金刚烷-1-基氧基)甲酯、(甲基)丙烯酸2-异丙基-2-金刚烷基酯、1-甲基-1-乙基-1-金刚烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、1,1-二乙基-1-金刚烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(2-环己基丙烷-2-基)酯、(甲基)丙烯酸1-异丙基环己酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸1-乙基环戊酯、(甲基)丙烯酸1-甲基环己酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸四氢-2-呋喃酯、(甲基)丙烯酸(2-氧杂四氢呋喃-3-基)酯、(甲基)丙烯酸(5-氧杂四氢呋喃-2-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-氧杂-1,3-二氧戊环-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸1-乙氧基乙酯等,但不限于这些。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。这些之中,优选(甲基)丙烯酸异冰片酯等具有异冰片基结构的单官能反应性稀释剂、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙酯等具有二环戊二烯基结构的单官能反应性稀释剂。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0090] 作为单官能马来酰亚胺化合物的例子,可举出马来酰亚胺;甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等含脂肪族烃基的马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等含芳香环的马来酰亚胺等,但不限于这些。它们可以单独使用,也可以组合使

用2种以上。

[0091] 作为单官能环氧化合物的例子,可举出苯基缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、对仲丁基苯基缩水甘油醚、氧化苯乙烯、对叔丁基苯基缩水甘油醚、邻苯基苯酚缩水甘油醚、对苯基苯酚缩水甘油醚、N-缩水甘油基邻苯二甲酰亚胺等芳香族单官能环氧化合物;正丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、 $\alpha$ -环氧莰烷、烯丙基缩水甘油醚、1-乙烯基-3,4-环氧环己烷、1,2-环氧-4-(2-甲基环氧乙烷基)-1-甲基环己烷、1,3-双(3-环氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、新癸酸缩水甘油酯等脂肪族单官能环氧化合物,但不限于这些。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0092] (D)单官能反应性稀释剂可以使用任1种,也可以并用2种以上。

[0093] 在本实施方式的树脂组合物包含(D)单官能反应性稀释剂的情况下,相对于(B)多官能热固性化合物、(C)固化剂和(D)单官能反应性稀释剂的合计量100质量份,(D)单官能反应性稀释剂的含量优选为40~80质量份,更优选为45~70质量份。通过使(D)单官能反应性稀释剂的比例为上述范围,能够降低树脂组合物的粘度,以气溶胶喷射方式使涂布性进一步良好。

[0094] (E)其他添加剂

[0095] 本实施方式的树脂组合物可以根据期望在不损害本实施方式的树脂组合物的特性的范围内、且根据需要而含有其他添加剂、例如炭黑、钛黑、硅烷偶联剂、离子捕获剂、流平剂、抗氧化剂、消泡剂、粘度调节剂、阻燃剂、或溶剂等。各添加剂的种类、添加量如常规方法所示。

[0096] 制造本实施方式的树脂组合物的方法没有特别限定。对于树脂组合物而言,例如,将成分(A)~成分(C)、根据需要的成分(D)、(E)其他添加剂等同时或分别导入到适当的混合机中,如果需要,一边通过加热进行熔融一边搅拌混合,制成均匀的组合物,由此能够得到本实施方式的树脂组合物。该混合机没有特别限定,可以使用具备搅拌装置和加热装置的擂溃机、亨舍尔混合机、三辊磨机、球磨机、行星式混合机和珠磨机等。另外,也可以将这些装置适当组合使用。

[0097] 这样得到的树脂组合物为热固化性,例如可以通过在130~200°C进行30~180分钟的加热处理而使其固化。

[0098] 另外,在成分(B)包含多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能马来酰亚胺化合物的情况下,树脂组合物为光固化性和热固化性。在该情况下,可以在应用树脂组合物后照射规定波长的光以进行临时固定,然后,通过加热使其正式固化而制成固化物。临时固定、正式固化的具体方法没有特别限定。在使树脂组合物光固化的情况下,所照射的光例如为紫外线(UV)。在某一方式中,也可以使树脂组合物仅进行光固化。

[0099] 在本实施方式中,使用E型粘度计在25°C、50rpm的条件下测定的树脂组合物的粘度为400mPa·s以下,优选为350mPa·s以下,更优选为300mPa·s以下。本实施方式的树脂组合物虽然包含粒径小的无机粒子,但由于为低粘度,所以适合于气溶胶喷射印刷。从抑制固化收缩的观点出发,使用E型粘度计在25°C、50rpm的条件下测定的树脂组合物的粘度的下限例如为50mPa·s以上,优选为100mPa·s以上,更优选为200mPa·s以上。在某一方式中,使用E型粘度计在25°C、50rpm的条件下测定的树脂组合物的粘度优选为50~400Pa·s,更优选为100~350Pa·s,为200~300Pa·s。

[0100] 本实施方式的树脂组合物的应用方法没有特别限定,例如可以通过公知的印刷方法、分配方法或涂覆方法来供给至基材等所期望的部分。作为印刷或分配方法,可举出气溶胶喷射印刷、喷墨印刷(喷射分配印刷)、丝网印刷、平版印刷、纸箱印刷、金属印刷、胶版印刷、凹版印刷、柔版印刷、空气分配器等,但不限于这些。作为涂覆方法,可举出浸渍涂敷、喷涂、棒涂机涂敷、凹版涂敷、反转凹版涂敷、旋涂机涂敷等,但不限于这些。

[0101] 本实施方式的树脂组合物的应用方法优选为气溶胶喷射印刷或喷墨印刷,更优选为气溶胶喷射印刷。本实施方式的绝缘性树脂组合物在气溶胶喷射印刷或喷墨印刷中的使用也是本发明的一个实施方式。

[0102] [树脂组合物的固化物]

[0103] 本发明的第二实施方式的固化物是上述第一实施方式的绝缘性树脂组合物固化而成的固化物。

[0104] 从粘接性的观点出发,本实施方式的固化物的弹性模量优选为1.0~9.0GPa,更优选为3.5~8.0GPa,进一步优选为4.0~7.0GPa。固化物的弹性模量可以通过调整树脂组合物的成分的种类、量来调整。例如,在各成分中包含联苯、萘、二环戊二烯、甲酚线型酚醛、异冰片基、二环戊二烯基等刚性结构的情况下,存在弹性模量变大的倾向。另外,例如通过包含3官能以上的多官能热固性化合物来增加交联密度,从而存在弹性模量变大的倾向。

[0105] 从回流焊性的观点出发,本实施方式的固化物优选具有60°C以上、更优选为70°C以上、进一步优选为80°C以上的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。固化物的T<sub>g</sub>可以通过调整树脂组合物的成分的种类、量来调整。例如,在各成分中包含联苯、萘、二环戊二烯、甲酚线型酚醛、异冰片基、二环戊二烯基等刚性结构的情况下,存在T<sub>g</sub>变大的倾向。另外,例如通过包含3官能以上的多官能热固性化合物来增加交联密度,从而存在T<sub>g</sub>变大的倾向。就固化物的T<sub>g</sub>的上限而言,没有特别限定,优选为260°C以下。

[0106] [电子部件]

[0107] 本发明的第三实施方式的电子部件包含上述第二实施方式的固化物。作为电子部件,例如为通过将IC、LSI等半导体芯片(裸片)与基板等支撑构件粘接、从裸片向支撑构件进行引线键合(日文:ボンディング)后用模塑剂密封而制造的半导体封装体等。这样的半导体封装体可以搭载于印刷电路基板、母板。

[0108] [印刷方法、固化物的制造方法]

[0109] 本发明的另一实施方式为以下的气溶胶喷射印刷方法,其包括对被印刷物气溶胶喷射印刷上述第一实施方式的绝缘性树脂组合物的工序。

[0110] 在气溶胶喷射印刷技术中,制作直径10μm以下的微小液滴,利用气体输送至喷雾部(喷嘴),数字地控制从喷嘴向基板喷射的On-Off,由此能够进行微细的、例如最小线宽10μm的图案形成。另外,在该气溶胶喷射印刷技术中,印刷时的基板-喷嘴间距离宽,即使是5mm左右的印刷间隙也能够印刷,因此也能够进行向具有数mm左右的凹凸的基板、三维曲面的印刷。

[0111] 被印刷物例如是构成电子部件的部件,例如是半导体元件、基材等,但不限于这些。部件的材料可以是工程塑料(例如LCP(液晶聚合物)、聚酰胺、聚碳酸酯等)、陶瓷、或金属(例如铜、镍)等中的任一种。

[0112] 本发明的又一实施方式为以下的固化物的制造方法,其包括:

- [0113] 对被印刷物气溶胶喷射印刷上述第一实施方式的绝缘性树脂组合物的工序；
- [0114] 将经气溶胶喷射印刷的绝缘性树脂组合物固化的工序。
- [0115] 本发明的另一实施方式为以下的喷墨印刷方法,其包括对被印刷物喷墨印刷上述第一实施方式的绝缘性树脂组合物的工序。
- [0116] 被印刷物例如是构成电子部件的部件,例如是半导体元件、基材等,但不限于这些。部件的材料可以是工程塑料(例如LCP(液晶聚合物)、聚酰胺、聚碳酸酯等)、陶瓷、或金属(例如铜、镍)等中的任一种。
- [0117] 本发明的又一实施方式为以下的固化物的制造方法,其包括:
- [0118] 对被印刷物喷墨印刷上述第一实施方式的绝缘性树脂组合物的工序；
- [0119] 将经喷墨印刷的绝缘性树脂组合物固化的工序。
- [0120] 实施例
- [0121] 以下,通过实施例和比较例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。需要说明的是,在以下的实施例中,只要没有特别说明,则份、%表示质量份、质量%。
- [0122] [实施例1~12、比较例1~4]
- [0123] [树脂组合物的制备]
- [0124] 按照表1所示的配方,使用三辊磨机将规定量的各成分混合,由此制备了树脂组合物。在表1中,各成分的量以质量份(单位:g)表示。实施例和比较例中使用的成分如下所述。
- [0125] • (A) 平均粒径(D50)为0.02~0.5 $\mu\text{m}$ 的无机粒子
- [0126] (A-1):(甲基)丙烯酸系表面处理二氧化硅填料1(商品名:YC100-SM1,株式会社Admatechs制,平均粒径(D50):0.1 $\mu\text{m}$ ,表面处理剂:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0127] (A-2):(甲基)丙烯酸系表面处理二氧化硅填料2(商品名:YA050C-SM1,株式会社Admatechs制,平均粒径(D50):0.05 $\mu\text{m}$ ,表面处理剂:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0128] • (A')成分(A)以外的无机粒子
- [0129] (A'-1):(甲基)丙烯酸系表面处理二氧化硅填料3(商品名:SE2200-SME,株式会社Admatechs制,平均粒径(D50):超过1 $\mu\text{m}$ ,表面处理剂:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0130] (A'-2):(甲基)丙烯酸系表面处理二氧化硅填料4(商品名:YA010C-SM1,株式会社Admatechs制,平均粒径(D50):0.01 $\mu\text{m}$ ,表面处理剂:3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0131] (A'-3):未经表面处理的二氧化硅填料(商品名:SEAHOSTAR KE-S30HG,株式会社日本触媒制,平均粒径(D50):0.3 $\mu\text{m}$ )
- [0132] (A'-4):三甲基表面处理二氧化硅填料(AEROSIL(注册商标)RX50,日本AEROSIL株式会社制,平均粒径(D50):0.02~0.10 $\mu\text{m}$ )
- [0133] • (B) 多官能热固性化合物
- [0134] (B-1):3官能(甲基)丙烯酸酯化合物(化学名:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,商品名:LIGHT ACRYLATE TMP-A,共荣社化学株式会社制,粘度:80~120 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,Cas.No.:15625-89-5)
- [0135] (B-2):2官能(甲基)丙烯酸酯化合物1(化学名:3-甲基-1,5戊二醇二丙烯酸酯,商品名:LIGHT ACRYLATE MPD-A,共荣社化学株式会社制,粘度:8 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,Cas.No.:64194-22-5)
- [0136] (B-3):2官能(甲基)丙烯酸酯化合物2(化学名:1,9-壬二醇二丙烯酸酯,商品名:

- LIGHT ACRYLATE 1.9ND-A,共荣社化学株式会社制,粘度:10mPa·s,Cas.No:107481-28-7)
- [0137] (B-4):3官能环氧化合物(化学名:N,N-二缩水甘油基-4-(缩水甘油基氧基)苯胺,商品名:jER-630,Mitsubishi Chemical株式会社制,粘度:5000~10000mPa·s,Cas.No:5026-74-4)
- [0138] (B-5):2官能环氧化合物1(聚氧亚烷基双酚A二缩水甘油醚,商品名:EP4000S,株式会社ADEKA制,粘度:1800mPa·s,Cas.No:36484-54-5)
- [0139] (B-6):2官能环氧化合物2(四甲基联苯环氧化合物,商品名:YX4000H,Mitsubishi Chemical株式会社制,固体(常温),Cas.No:85954-11-6)
- [0140] (B-7):2官能环氧化合物3(聚丙二醇型环氧化合物,商品名:PG207GS,NIPPON STEEL Chemical & Material株式会社制,粘度:20~70mPa·s,Cas.No:9072-62-2)
- [0141] • (C)固化剂
- [0142] (C-1):酚系固化剂(商品名:MEH8005,明和化成株式会社制,粘度:4500~7500mPa·s,Cas.No:27924-97-6或9003-35-4)
- [0143] (C-2):咪唑系固化剂(化学名:4-甲基-2-苯基咪唑,商品名:2P 4MZ,四国化成工业株式会社制,Cas.No:827-43-0)
- [0144] (C-3):1-羟基-环己基-苯基-酮(光自由基聚合引发剂,商品名:Omnirad 184,IGM Resins B.V.公司制,固体(常温),Cas.No:947-19-3)
- [0145] (C-4):2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(光自由基聚合引发剂,商品名:Omnirad TPO H,IGM Resins B.V.公司制,固体(常温),Cas.No:75980-60-8)
- [0146] (C-5):过氧化2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁酯(热自由基聚合引发剂,商品名:PEROCTA 0,日油株式会社制,液体(常温),Cas.No:22288-43-3)
- [0147] • (D)单官能反应性稀释剂
- [0148] (D-1):丙烯酸异冰片酯(商品名:IBXA,共荣社化学株式会社制,粘度:5~10mPa·s,Cas.No:5888-33-5)
- [0149] (D-2):丙烯酸二环戊酯(商品名:FA513AS,Showa Denko Materials株式会社制,粘度:7~17mPa·s,Cas.No:79637-74-4)
- [0150] 在实施例和比较例中,如下地测定树脂组合物和使树脂组合物固化而得到的固化物的特性。
- [0151] [粘度测定]
- [0152] 使用东机产业株式会社制锥板型粘度计TV-22(锥板:1°34'×R24)在25°C、转速5rpm和50rpm下测定各树脂组合物的粘度。将转速50rpm时的粘度作为“粘度”而记载于表1。关于表中标记为“N.A”的情况,其在粘度的测量范围外而无法测量。将结果示于表1。
- [0153] [气溶胶喷射印刷评价试验]
- [0154] 使用气溶胶喷射分配器(OPTOMEC公司制,Aerosol Jet:AJHD2)对各树脂组合物进行评价。评价条件如下所述。喷嘴300(μm),鞘气80sccm,雾化气体900sccm,喷嘴与基板的距离5mm,印刷速度10mm/sec。将各树脂组合物喷射到玻璃基板上。将没有喷嘴堵塞、能够喷出的情况记为“○”,将无法喷出的情况记为“×”。将结果示于表1。
- [0155] [喷墨印刷评价试验]
- [0156] 使用喷射分配器(Musashi Engineering株式会社制AeroJet: MJET-A-2)对各树脂

组合物进行评价。评价条件如下所述。片材:W型,喷杆:M喷杆,喷嘴:26G,行程:100( $\mu\text{m}$ ),压力:125(MPa),接通时间:3.5(msec),断开时间:5(msec)。将各树脂组合物喷射到玻璃基材上。将没有喷嘴阻塞、能够喷出的情况记为“○”,将无法喷出的情况记为“×”。将结果示于表1。

[0157] [固化物的弹性模量和玻璃化转变温度( $T_g$ )测定]

[0158] 准备2张涂布脱模剂并使其干燥的玻璃板。在1张上涂布树脂组合物,进一步以膜厚成为约100 $\mu\text{m}$ 的方式设置间隙后,用另1张玻璃板进行夹持。用LED型UV照射装置(Excelitas公司制,Omnicure:AC475)对单面照射500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV光(波长365nm)。然后翻过来,对另一面照射500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV光(波长365nm)。然后,在加热条件175 $^{\circ}\text{C}$ 、60分钟下固化成片状。将其加工成40 $\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的尺寸,并作为动态粘弹性测定(DMA)用的试验片。使用粘弹性测定装置(Seiko Instruments株式会社制DMS6100),在测定模式:拉伸、升温速度:3 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 、测定频率:10Hz的条件下进行DMA测定,求出室温下的弹性模量和 $T_g$ 。关于表中标记为“N.A”的情况,其在测量范围外而无法测量。将结果示于表1。从粘接性的观点出发,固化物的弹性模量的范围优选为1.0~9.0GPa,更优选为3.5~8.0GPa,进一步优选为4.0~7.0GPa。从回流焊性的观点出发,固化物的 $T_g$ 的范围优选为60 $^{\circ}\text{C}$ 以上,更优选为70 $^{\circ}\text{C}$ 以上,进一步优选为80 $^{\circ}\text{C}$ 以上。就上限而言,没有特别限定,优选为260 $^{\circ}\text{C}$ 以下。

[0159] [固化物的收缩率测定]

[0160] 用聚四氟乙烯(PTFE)制10cc比重瓶测定树脂组合物在25 $^{\circ}\text{C}$ 时的比重(液体比重)。准备2张涂布脱模剂并使其干燥的玻璃板。在1张上涂布树脂组合物,进一步以膜厚成为约300 $\mu\text{m}$ 的方式设置间隙后,用另1张玻璃板进行夹持。用LED型UV照射装置(Excelitas公司制,Omnicure:AC475)对单面照射500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV光(波长365nm)。然后翻过来,对另一面照射500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的UV光(波长365nm)。然后,以加热条件175 $^{\circ}\text{C}$ 、60分钟使其固化。测定该固化膜的重量(a,单位:g)后,将固化膜放入到纯水中并充分脱泡。测定脱泡后的固化膜的重量(b,单位:g),通过式(1)求出比重(固化物比重)。通过式(3)算出固化物的收缩率。将结果示于表1。

[0161] 固化物比重( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) = 固化膜的重量(a) / 体积( $\text{cm}^3$ ) . . . (1)

[0162] 体积( $\text{cm}^3$ ) = ((a) - (b)) / 温度c时的水的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) . . . (2)

[0163] 收缩率(%) = {1 - (液体比重/固化物比重)}  $\times$  100 . . . (3)

[0164] 从抑制剥离、裂纹的观点出发,固化物的收缩率的范围优选为8.0%以下,更优选为7.0%以下,进一步优选为6.0%以下,特别优选为5.0%以下。

[0165] [表1]

[0166]

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
(A) 无机粒子					30	30	10	20	30	45	30	30	30	30	30	30
(A') 无机粒子 (比较例用)	30	30	30	30												
(D) 单官能反应性 稀释剂	35.01	35.01	35.01	35.01			45.0	40.1	35.01	27.32	35.01					
成分(B): 多官能 (甲基)丙烯酸酯 化合物	8.36	8.36	8.36	8.36	8.36	8.36	11	9.6	8.36	6.53	8.36	4.36	4.36	4.36	44.55	39
成分(B): 多官能 环氧化物	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	6.10	5.10	4.50	3.60	4.50	4.50	4.50	5.00		4.50
(C) 固化剂	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	8.1	7.2	6.32	4.93	6.32	6.32	6.32	10.68		6.32
	8.69	8.69	8.69	8.69	8.69	8.69	11.2	10.0	8.69	6.78	8.69	8.69	8.69	4.69		8.69
	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.5	2.2	1.9	1.48	1.9	1.9	1.9	44.9		1.9
	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65	4.7	4.2	3.65	2.85	3.65	3.65	3.65	3.85		3.65
	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85		0.85
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		0.2
	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
合计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
粘度 (25°C, 50rpm)	60	N.A	495	N.A	90	96	79	100	133	316	111	163	165	300	70	127
气溶胶喷射印刷评价	×	×	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
喷墨印刷评价	○	×	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
弹性模量	5.3	N.A	5.7	N.A	2.9	3.4	2.9	3.8	4.6	6.3	5.5	4.4	4.5	0.5	6.2	4.5
T <sub>g</sub>	95	N.A	97	N.A	104	100	76	84	94	100	95	91.5	92	4	100	90
收缩率	6.6	N.A	6.6	N.A	8.3	7.4	8.5	6.8	6.6	4.4	6.6	5.5	5.5	2	7	6.3

[0167] 实施例1 ~ 12的树脂组合物均在气溶胶喷射印刷和喷墨印刷这两者中喷出良好。

[0168] 在使用平均粒径(D50)大于本发明的(A)无机粒子的平均粒径(D50)的无机粒子的

比较例1中,虽然粘度低,但无机粒子的粒径大,无法将树脂组合物气溶胶化,无法通过气溶胶喷射印刷进行喷出。

[0169] 在使用平均粒径(D50)小于本发明的(A)无机粒子的平均粒径(D50)的无机粒子的比较例2中,无法将无机粒子均匀地分散在树脂组合物中,也无法进行粘度测定。另外,气溶胶喷射印刷、喷墨印刷中的任一者均无法进行喷出。

[0170] 在具有比本发明的树脂组合物的粘度更高的粘度的比较例3中,无法通过气溶胶喷射印刷进行喷出。

[0171] 在比较例4中,树脂组合物的粘度过高,无法使用E型粘度计在25°C、50rpm的条件下进行测定。另外,气溶胶喷射印刷、喷墨印刷中的任一者均无法进行喷出。

[0172] 将日本专利申请2022-187282号(申请日:2022年11月24日)的公开的整体通过参照而引入到本说明书中。

[0173] 本说明书中记载的全部文献、专利申请和技术标准与具体且分别记载了通过参照而引入各个文献、专利申请和技术标准的情况相同的程度地通过参照而引入到本说明书中。