



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105348917 B

(45)授权公告日 2019.01.08

(21)申请号 201510909785.9

(22)申请日 2011.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105348917 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(30)优先权数据  
2010-267335 2010.11.30 JP  
2010-267144 2010.11.30 JP

(62)分案原申请数据  
201110395077.X 2011.11.28

(73)专利权人 精工爱普生株式会社  
地址 日本东京都

(72)发明人 伊东淳 中根博纪

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.  
G09D 11/30(2014.01)  
G09D 11/40(2014.01)

审查员 严玉芝

权利要求书1页 说明书30页

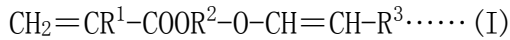
(54)发明名称

放射线固化型喷墨用油墨组合物、记录物及  
喷墨记录方法

(57)摘要

本发明提供耐擦性、密合性和耐醇性优异的放射线固化型喷墨用油墨组合物、以及使用其的记录物和喷墨记录方法。所述放射线固化型喷墨用油墨组合物相对于该油墨组合物的总质量含有20质量%~50质量%的下述通式(I)表示的单体和5质量%~15质量%的N-乙烯基己内酰胺。式中,R<sup>1</sup>为氢原子或甲基,R<sup>2</sup>是碳原子数2~20的二价有机残基,R<sup>3</sup>为氢原子或碳原子数1~11的一价有机残基。 $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^3\cdots\cdots(\text{I})$ 。

1. 一种放射线固化型喷墨用油墨组合物,其特征在于,相对于该油墨组合物的总质量,含有20质量%~50质量%的下述通式(I)表示的单体和5质量%~15质量%的N-乙烯基己内酰胺,并且,相对于该油墨组合物的总质量,进一步含有合计为5质量%~50质量%的单官能(甲基)丙烯酸酯和多官能(甲基)丙烯酸酯,



式中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 为碳原子数2~20的二价有机残基, $\text{R}^3$ 为氢原子或碳原子数1~11的一价有机残基。

2. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述单官能(甲基)丙烯酸酯为(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯。

3. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述单体为丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯。

4. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述多官能(甲基)丙烯酸酯的含量为5质量%~20质量%。

5. 根据权利要求3所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述多官能(甲基)丙烯酸酯是具有季戊四醇骨架的多官能(甲基)丙烯酸酯。

6. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,进一步含有光聚合引发剂。

7. 根据权利要求6所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述光聚合引发剂含有酰基氧化膦化合物。

8. 根据权利要求7所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述酰基氧化膦化合物含有双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、和双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦中的至少任一种。

9. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,进一步含有有机硅系表面活性剂作为表面活性剂。

10. 根据权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,该油墨组合物附着的被记录介质是封装基材或半导体基材。

11. 一种记录物,其特征在于,具备作为被记录介质的封装基材或半导体基材、和记录于该封装基材或该半导体基材的权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物的固化物。

12. 一种喷墨记录方法,其特征在于,包括:将权利要求1所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物喷出到被记录介质上的喷出工序,和对喷出的该油墨组合物照射在350nm~400nm的范围内具有发光峰值波长的活性放射线来固化该油墨组合物的固化工序。

13. 根据权利要求12所述的喷墨记录方法,其中,将紫外线发光二极管(UV-LED)用于所述放射线的照射。

14. 根据权利要求12所述的喷墨记录方法,其中,将照射能量设为200~800mJ/cm<sup>2</sup>。

## 放射线固化型喷墨用油墨组合物、记录物及喷墨记录方法

[0001] 本申请为专利申请201110395077.X(申请日:2011年11月28日,发明创造名称:放射线固化型喷墨用油墨组合物、记录物及喷墨记录方法)的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及放射线固化型喷墨用油墨组合物、记录物、以及喷墨记录方法。

### 背景技术

[0003] 以往,作为基于图像数据信号在被记录介质上形成图像的记录方法,利用了各种方式。其中,喷墨方式由于以廉价的装置、仅在必要的图像部喷出油墨并在被记录介质上直接进行图像形成,因此能高效地使用油墨,运行成本低。

[0004] 近年,为了在被记录介质的表面形成耐水性、耐溶剂性、以及耐擦性等良好的图像,在喷墨方式的记录方法中,使用通过照射放射线而固化的放射线固化型喷墨用油墨组合物。

[0005] 另一方面,近年,将半导体芯片(集成电路(IC)芯片)等封装而成的电子部件(IC封装)用于各种设备,通常在这样的电子部件上印刷文字、符号、标志等而施加标记。因此,需要适合对电子部件施加标记的印刷技术。

[0006] 例如,专利文献1中公开了对于IC芯片等电子部件而言,向以喷墨方式附着的油墨照射紫外线,使油墨定影在该电子部件上的标记方法。专利文献2中公开了在安装有多个裸芯片的基板的周缘部的移除基板部以喷墨方式印制批号等的标记方法。

[0007] 另外,例如,专利文献3中公开了一种印刷电路布线板制造中的喷墨记录方法,该方法将照射的紫外线的积算光量和照度设定在特定范围,使得含有二氧化钛的油墨以最大油墨膜厚10~30 $\mu\text{m}$ 进行固化。专利文献4中公开了一种喷墨印刷方法,该方法包括:从喷墨打印机将含有着色剂、光聚合引发剂和环氧试剂的紫外线固化性油墨喷射到印刷电路基板上提供标记的工序,和在至少2秒钟后将该标记暴露于紫外线的工序。

[0008] 另外,例如,专利文献5中公开了在IC封装上进行涂布,在其上实加标记的模具IC封装。专利文献6中公开了在具有多个IC芯片的晶片,仅在不良IC芯片的位置进行标记的方法。

[0009] 专利文献1:日本特开平11-274335号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2000-332376号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2006-21479号公报

[0012] 专利文献4:日本特表2007-527459号公报

[0013] 专利文献5:日本实用新型登记第2539839号说明书

[0014] 专利文献6:日本特开2003-273172号公报

### 发明内容

[0015] 但是,专利文献1~6中公开的技术均是耐擦性、密合性和耐醇性中的至少任一个

较差或有改善的余地。因此,以往的标记方法产生难以适用于精密的电子部件的问题。

[0016] 因此,本发明的目的之一是提供耐擦性、密合性和耐醇性优异的放射线固化型喷墨用油墨组合物、以及使用其的记录物和喷墨记录方法。

[0017] 另外,专利文献1~6中公开的技术均是油墨的固化性、固化的油墨的耐擦性、以及记录的图像的视觉辨认度中的至少任一个较差或有改善的余地。因此,以往的标记方法产生难以适用于精密的电子部件的问题。

[0018] 因此,本发明的目的之一是提供固化性、耐擦性和视觉辨认度优异的紫外线固化型喷墨用油墨组合物、以及使用其的记录物和喷墨记录方法。

[0019] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究。结果发现通过在放射线固化型喷墨用油墨组合物(以下也简称为“油墨组合物”)中含有分别为规定量的分子中同时具有乙烯基与(甲基)丙烯酰基的化合物和N-乙烯基己内酰胺,能够得到耐擦性、密合性和耐醇性中的任一项均优异的油墨组合物,从而完成了本发明。

[0020] 即,第1本发明如下。

[0021] [1]一种放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,相对于该油墨组合物的总质量,含有20质量%~50质量%的下述通式(I)表示的单体和5质量%~15质量%的N-乙烯基己内酰胺。

[0022]  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^3 \quad \dots\dots (\text{I})$

[0023] (式中, $\text{R}^1$ 为氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 为碳原子数2~20的二价有机残基, $\text{R}^3$ 为氢原子或碳原子数1~11的一价有机残基。)

[0024] [2]根据[1]所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述单体为丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯。

[0025] [3]根据[1]或[2]所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,相对于该油墨组合物的总质量,进一步含有5质量%~20质量%的多官能丙烯酸酯。

[0026] [4]根据[3]所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述多官能丙烯酸酯是具有季戊四醇骨架的多官能丙烯酸酯。

[0027] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,进一步含有光聚合引发剂。

[0028] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物,其中,该油墨组合物附着的被记录介质是封装基材或半导体基材。

[0029] [7]一种记录物,其具备作为被记录介质的封装基材或半导体基材,和记录于该封装基材或该半导体基材的[1]~[6]中任一项所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物的固化物。

[0030] [8]一种喷墨记录方法,其包括:将[1]~[6]中任一项所述的放射线固化型喷墨用油墨组合物喷出到被记录介质上的喷出工序,和对喷出的该油墨组合物照射在350nm~400nm的范围具有发光峰值波长的活性放射线而固化该油墨组合物的固化工序。

[0031] 另外,本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究。结果发现利用含有聚合性化合物、光聚合引发剂和中值粒径及含量为规定范围的氧化钛、用于在作为被记录介质的封装基材或半导体基材上进行记录的紫外线固化型喷墨用油墨组合物可以解决上述问题,从而完成了本发明。

[0032] 即,第2本发明如下。

[0033] [1]一种紫外线固化型喷墨用油墨组合物,是含有聚合性化合物、光聚合引发剂和氧化钛的紫外线固化型喷墨用油墨组合物,用于在作为被记录介质的封装基材或半导体基材上进行记录,由动态光散射法测定的所述氧化钛的中值粒径为260nm以下,并且,相对于该油墨组合物的总质量,所述氧化钛的含量为12~18质量%。

[0034] [2]根据[1]所述的紫外线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述聚合性化合物含有N-乙烯基己内酰胺,相对于该油墨组合物的总质量,所述N-乙烯基己内酰胺的含量为5~25质量%。

[0035] [3]根据[1]或[2]所述的紫外线固化型喷墨用油墨组合物,其中,所述光聚合引发剂含有酰基氧化膦化合物,相对于该油墨组合物的总质量,所述酰基氧化膦化合物的含量为7~15质量%。

[0036] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的紫外线固化型喷墨用油墨组合物,其中,能够通过以500mJ/cm<sup>2</sup>以下的照射能量照射在365~420nm的范围具有发光峰值波长的紫外线而固化。

[0037] [5]一种记录物,其具备作为被记录介质的封装基材或半导体基材和记录于该封装基材或该半导体基材的[1]~[4]中任一项所述的紫外线固化型喷墨用油墨组合物的固化物。

[0038] [6]一种喷墨记录方法,其包括:将[1]~[4]中任一项所述的紫外线固化型喷墨用油墨组合物喷出到被记录介质上的喷出工序,和以500mJ/cm<sup>2</sup>以下的照射能量对喷出的该油墨组合物照射在365~420nm的范围具有发光峰值波长的紫外线,固化该油墨组合物的固化工序。

### 具体实施方式

[0039] 以下,对用于实施本发明的第1方式进行详细说明。应予说明,本发明不限于以下的实施方式,可以在其主旨范围内实施各种变形。

[0040] 在本说明书中,“封装基材”意味着封入半导体芯片等的保护基材。“半导体基材”意味着半导体芯片等,也包括直接构成基材的晶片。以下,也将封装基材或半导体基材称为“封装基材等”。另外,“记录物”是指在封装基材或半导体基材上记录油墨而形成固化物的制品。此外,本说明书中的固化物意味着包括固化膜和涂膜的固化物质。

[0041] 在本说明书中,“固化性”是指感应光而固化的性质。“密合性”是指涂膜难以从基底剥离的性质,特别是在实施例中指直角的格子图案被插入固化物,贯通到封装基材等的基底时的有关性质。“耐擦性”是指刮擦固化物时,固化物难以从封装基材等剥落的性质。“耐醇性”是指在异丙醇溶液中浸渍记录物后,刮擦固化物时,固化物难以从封装基材等剥落的性质。

[0042] 在本说明书,“(甲基)丙烯酸酯”意味着丙烯酸酯以及与其对应的甲基丙烯酸酯中的至少任一种,“(甲基)丙烯酰基”意味着丙烯酰基以及与其对应的甲基丙烯酰基中的至少任一种。

[0043] [放射线固化型喷墨用油墨组合物]

[0044] 本发明的一个实施方式涉及放射线固化型喷墨用油墨组合物。该油墨组合物含有

分别为规定含量的下述通式 (I) 表示的含有乙烯基醚基的 (甲基) 丙烯酸酯类 (以下, 称为“单体A”) 和N-乙烯基己内酰胺。

[0045]  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^3 \quad \dots\dots$  (I)

[0046] (式中,  $\text{R}^1$  是氢原子或甲基,  $\text{R}^2$  是碳原子数 2~20 的二价有机残基,  $\text{R}^3$  是氢原子或碳原子数 1~11 的一价有机残基。)

[0047] 以下, 说明本实施方式的油墨组合物中含有或可以含有的添加剂 (成分)。

[0048] (聚合性化合物)

[0049] 本实施方式的油墨组合物含有的聚合性化合物通过后述的光聚合引发剂的作用在光照射时进行聚合, 从而可以使印刷的油墨固化。

[0050] (单体A)

[0051] 作为本实施方式中必需的聚合性化合物的单体A是在分子中同时具有乙烯基和 (甲基) 丙烯酰基的化合物, 由上述通式 (I) 表示。

[0052] 油墨组合物通过含有单体A, 可以使油墨的固化性等变得良好。

[0053] 在上述通式 (I) 中, 作为  $\text{R}^2$  表示的二价有机残基, 优选碳原子数 2~20 的直链状、支链状或环状的亚烷基, 结构中具有醚键和酯键中的至少一方的氧原子的碳原子数 2~20 的亚烷基, 碳原子数 6~11 的可以被取代的二价芳香族基团。在这些基团中, 优选使用亚乙基、亚正丙基、亚异丙基和亚丁基等碳原子数 2~6 的亚烷基, 氧亚乙基、氧亚正丙基、氧亚异丙基和氧亚丁基等结构中具有醚键的氧原子的碳原子数 2~9 的亚烷基。

[0054] 上述通式 (I) 中, 作为  $\text{R}^3$  表示的碳原子数 1~11 的一价有机残基, 优选碳原子数 1~10 的直链状、支链状或环状的烷基, 碳原子数 6~11 的可以被取代的芳香族基团。在这些基团中, 优选使用甲基或乙基之类的碳原子数 1~2 的烷基、苯基和苄基等碳原子数 6~8 的芳香族基团。

[0055] 上述有机残基是可以被取代的基团时, 该取代基分为含有碳原子的基团和不含有碳原子的基团。首先, 上述取代基是含有碳原子的基团时, 该碳原子被计入有机残基的碳原子数中。作为含有碳原子的基团, 不限于以下基团, 但可以举出例如羧基、烷氧基。其次, 作为不含有碳原子的基团, 不限于以下基团, 但可以举出例如羟基、卤素基团。

[0056] 作为上述通式 (I) 表示的单体A的具体例, 不限于以下单体, 但可以举出 (甲基) 丙烯酸2-乙烯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸3-乙烯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-乙烯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸4-乙烯氧基丁酯、(甲基) 丙烯酸1-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸1-乙烯氧基甲基丙酯、(甲基) 丙烯酸2-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸1,1-二甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸3-乙烯氧基丁酯、(甲基) 丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸2-乙烯氧基丁酯、(甲基) 丙烯酸4-乙烯氧基环己酯、(甲基) 丙烯酸6-乙烯氧基己酯、(甲基) 丙烯酸4-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基) 丙烯酸3-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基) 丙烯酸2-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基) 丙烯酸对乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基) 丙烯酸间乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基) 丙烯酸邻乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基) 丙酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基) 乙酯、(甲基) 丙烯酸2-(乙

氧基乙氧基异丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基异丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基异丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基异丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基异丙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基乙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单乙氧基醚和(甲基)丙烯酸聚丙二醇单乙氧基醚。

[0057] 在上述物质中,优选(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基环己酯、(甲基)丙烯酸5-乙氧基戊酯、(甲基)丙烯酸6-乙氧基己酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对乙氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯。

[0058] 在这些物质中,由于低粘度、闪点高、且固化性优异,因此优选(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,进而由于臭气低、可以抑制对皮肤的刺激、并且反应性和密合性优异,因此更优选丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯。

[0059] 作为(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,可以举出(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和(甲基)丙烯酸2-(1-乙氧基乙氧基)乙酯;作为丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,可以举出丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和丙烯酸2-(1-乙氧基乙氧基)乙酯。

[0060] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),含有20~50质量%、优选含有22~40质量%单体A。含量在上述范围内时,可以使油墨的密合性、耐擦性和耐醇性变得良好。

[0061] 作为上述通式(I)表示的单体A的制造方法,不限于以下方法,但是可以举出将(甲基)丙烯酸和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法B)、将(甲基)丙烯酸卤化物和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法C)、将(甲基)丙烯酸酐和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法D)、将(甲基)丙烯酸酯类和含有羟基的乙烯基醚类进行酯交换的方法(制法E)、将(甲基)丙烯酸和含有卤素的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法F)、将(甲基)丙烯酸碱(土类)金属盐与含有卤素的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法G)、将含有羟基的(甲基)丙烯酸酯类和羧酸乙烯基酯进行乙烯基交换的方法(制法H)、将含有羟基的(甲基)丙烯酸酯类和烷基乙烯基醚类进行醚交换的方法(制法I)。

[0062] 在这些物质中,由于可以进一步发挥本实施方式所希望的效果,因此优选制法E。

[0063] (N-乙烯基己内酰胺)

[0064] 本实施方式中,N-乙烯基己内酰胺是必需的聚合性化合物。油墨组合物作为聚合性化合物除了含有上述单体A还含有N-乙烯基己内酰胺,可以使油墨的密合性、耐擦性、以及耐醇性变得良好。

[0065] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),含有5~15质量%、优选含有6~10质量%N-乙炔基己内酰胺。单体A的含量在上述范围内,而且N-乙炔基己内酰胺的含量在上述范围内时,可以使油墨的密合性、耐擦性和耐醇性变得优异。

[0066] (上述以外的聚合性化合物)

[0067] 作为上述以外的聚合性化合物(以下称为“其它聚合性化合物”),可以使用以往公知的单官能、2官能以及3官能以上的所谓多官能的各种单体和低聚物。作为上述单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸等不饱和羧酸和它们的盐或酯、氨基甲酸酯、酰胺及其酐、丙烯腈、苯乙烯、各种不饱和聚酯、不饱和聚醚、不饱和聚酰胺、以及不饱和氨基甲酸酯。另外,作为上述低聚物,可以举出例如直链丙烯酸低聚物等由上述单体形成的低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯、氧杂环丁烷(甲基)丙烯酸酯、脂肪族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、芳香族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯。

[0068] 另外,作为其它单官能单体、多官能单体,也可以含有N-乙炔基己内酰胺以外的N-乙炔基化合物。作为这样的N-乙炔基化合物,可以举出例如N-乙炔基甲酰胺、N-乙炔基咪唑、N-乙炔基乙酰胺、N-乙炔基吡咯烷酮和丙烯酰吗啉、以及它们的衍生物。

[0069] 其它聚合性化合物中,优选(甲基)丙烯酸的酯,即,(甲基)丙烯酸酯,更优选2官能以上的多官能的(甲基)丙烯酸酯,进一步优选多官能的丙烯酸酯。特别是本实施方式的油墨组合物除了上述规定量的单体A和N-乙炔基己内酰胺以外还含有多官能丙烯酸酯作为聚合性化合物,从而使油墨的密合性、耐擦性和耐醇性变得优异。

[0070] 上述(甲基)丙烯酸酯中,作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异十四烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基-二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(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-3-苯氧基丙酯、内酯改性可挠性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯和(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯。

[0071] 在上述(甲基)丙烯酸酯中,作为多官能(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯等2官能(甲基)丙烯酸酯,以及三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯等具有季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酰胺改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有二季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,丙酸改性三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯

酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯等具有三季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,四季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯和四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯等具有四季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯和五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯等具有五季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,以及它们的环氧乙烷(EO)加成物和环氧丙烷(PO)加成物中的至少任一种等3官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0072] 在这些物质中,其它聚合性化合物如上所述,优选含有多官能(甲基)丙烯酸酯。在多官能(甲基)丙烯酸酯中,优选上述具有季戊四醇骨架的多官能(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯中的至少任一种,进一步优选季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯中的至少任一种。上述情况下,油墨的粘度降低,并且油墨中的交联密度增大。

[0073] 此外,单官能(甲基)丙烯酸酯中,为了降低粘度和臭气,优选(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯中的至少一种,更优选(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯,进一步优选丙烯酸苯氧基乙酯。

[0074] 上述其它聚合性化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0075] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),含有5~50质量%上述其它聚合性化合物即可。其中,由于油墨的密合性、耐擦性和耐醇性极其优异,所以相对于油墨组合物的总质量(100质量%),优选含有5~20质量%、更优选含有8~15质量%多官能丙烯酸酯。

[0076] (阻聚剂)

[0077] 本实施方式的油墨组合物可以含有阻聚剂。作为阻聚剂,不限于以下物质,但可以举出例如对甲氧基苯酚、甲酚、叔丁基邻苯二酚、二叔丁基对甲酚、对苯二酚单甲醚、 $\alpha$ -萘酚、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)和4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等酚化合物,对苯醌、蒽醌、萘醌、菲醌、对二甲基醌、对甲苯醌、2,6-二氯醌、2,5-二苯基-对苯醌、2,5-二乙酰氧基-对苯醌、2,5-二己酰氧基-对苯醌、2,5-二酰氧基-对苯醌、对苯二酚、2,5-二丁基对苯二酚、单叔丁基对苯二酚、单甲基对苯二酚和2,5-二叔戊基对苯二酚等醌化合物,苯基- $\beta$ -萘胺、对苄基氨基苯酚、二- $\beta$ -萘基对苯二胺、二苄基羟胺、苯基羟胺和二乙基羟胺等胺化合物,二硝基苯、三硝基甲苯和苦味酸等硝基化合物,苯醌二脞和环己酮脞等脞化合物,吩噻嗪等硫化物。

[0078] (光聚合引发剂)

[0079] 本实施方式的油墨组合物优选含有光聚合引发剂。作为上述聚合性化合物使用光聚合性的化合物,由此,可以省略光聚合引发剂的添加。但是,使用光聚合引发剂能够容易地调整聚合的开始,是优选的。

[0080] 上述光聚合引发剂用于通过利用放射线的照射的光聚合,使存在于被记录介质的表面的油墨固化而形成图像。在此,作为上述放射线,可以举出 $\gamma$ 射线、 $\beta$ 射线、电子束、紫外线(UV)、可见光线和红外线。其中,由于安全性优异且可以抑制光源消耗的成本,所以优选紫外线。作为光聚合引发剂,只要是利用光的能量生成自由基、阳离子等活性种,并引发上述聚合性化合物的聚合的物质,就没有限制,但可以使用光自由基聚合引发剂、光阳离子聚

合引发剂,其中优选使用光自由基聚合引发剂。

[0081] 作为上述光自由基聚合引发剂,可以举出例如芳香族酮类、酰基氧化膦化合物、芳香族鎗盐化合物、有机过氧化物、硫化合物(噻吨酮化合物、含有苯硫基的化合物等)、六芳基联咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸酯化合物、吡嗪鎗化合物、茂金属化合物、活性酯化合物、具有碳卤键的化合物和烷基胺化合物。

[0082] 在这些物质中,特别是因为可以使油墨的固化性良好,所以优选酰基氧化膦化合物和噻吨酮化合物中的至少任一种,更优选酰基氧化膦化合物和噻吨酮化合物。

[0083] 作为光自由基聚合引发剂的具体例,可以举出苯乙酮、苯乙酮苯偶酰缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、咕吨酮、芴酮、苯甲醛、芴、葱醌、三苯胺、咪唑、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚、苄基二甲醛缩苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、2,4-二乙基噻吨酮和双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

[0084] 作为光自由基聚合引发剂的市售品,可以举出例如IRGACURE 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)、IRGACURE 184(1-羟基-环己基-苯基-酮)、DAROCUR 1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮)、IRGACURE 2959(1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)、IRGACURE 127(2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基]-2-甲基-丙烷-1-酮)、IRGACURE 907(2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮)、IRGACURE 369(2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1)、IRGACURE 379(2-(二甲基氨基)-2-[4-(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮)、DAROCUR TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦)、IRGACURE 819(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦)、IRGACURE 784(双( $\eta^5$ -2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛)、IRGACURE OXE 01(1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(0-苯甲酰肟))、IRGACURE OXE 02(乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰肟))、IRGACURE 754(羟基苯乙酸2-[2-氧-2-苯基乙酰氧基乙氧基]乙酯和羟基苯乙酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯的混合物)(以上由BASF公司制),Speedcure TPO(Lambson制)、KAYACURE DETX-S(2,4-二乙基噻吨酮)(日本化药公司(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制),Lucirin TPO、LR8893、LR8970(以上由BASF公司制)和Ubecryl P36(UCB公司制)等。

[0085] 上述光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0086] 为了充分发挥放射线固化速度,且避免光聚合引发剂的溶解残渣、来自光聚合引发剂的着色,优选相对于油墨组合物的总质量(100质量%)含有5~20质量%光聚合引发剂。

[0087] 特别是如上所述,油墨组合物所含的光聚合引发剂为酰基氧化膦化合物和噻吨酮化合物时,相对于油墨组合物的总质量(100质量%),优选含有7.0质量%以上,更优选含有7.0~15.0质量%上述酰基氧化膦化合物。而且,相对于油墨组合物的总质量(100质量%),优选含有0.3质量%以上,更优选含有0.5~4.0质量%上述噻吨酮化合物。此时,可以使油

墨的固化性极其良好。

[0088] (色料)

[0089] 本实施方式的油墨组合物优选进一步含有色料。色料可以使用颜料和染料中的至少一方。

[0090] (颜料)

[0091] 本实施方式中,通过使用颜料作为色料,可以使油墨组合物的耐光性良好。颜料可以使用无机颜料和有机颜料中的任一种。

[0092] 作为无机颜料,可以使用炉法碳黑、灯碳黑、乙炔炭黑、槽法炭黑等炭黑(C.I. 颜料黑7)类、氧化铁、氧化钛。

[0093] 作为有机颜料,可以举出不溶性偶氮颜料、缩合偶氮颜料、偶氮色淀、螯合偶氮颜料等偶氮颜料,酞菁颜料、花颜料和紫环酮颜料、葱醌颜料、喹吡啶酮颜料、二噁烷颜料、硫靛颜料、异吡啶酮颜料、喹吡酮颜料等多环式颜料、染料螯合物(例如,碱性染料型螯合物、酸性染料型螯合物等)、染色色淀(碱性染料型色淀、酸性染料型色淀)、硝基颜料、亚硝基颜料、苯胺黑、日光荧光颜料。

[0094] 更详细而言,作为被用作黑色油墨的炭黑,可以举出No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等(以上由三菱化学公司(Mitsubishi Chemical Corporation)制),Raven 5750、Raven 5250、Raven5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等(以上由Carbon Columbia公司制),Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等(CABOT JAPAN K.K.制),Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4(以上由Degussa公司制)。

[0095] 作为被用作白色油墨的颜料,可以举出C.I. 颜料白6、18、21。

[0096] 作为被用作黄色油墨的颜料,可以举出C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、74、75、81、83、93、94、95、97、98、99、108、109、110、113、114、117、120、124、128、129、133、138、139、147、151、153、154、167、172、180。

[0097] 作为被用作洋红油墨的颜料,可以举出C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、88、112、114、122、123、144、146、149、150、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245、或C.I. 颜料紫19、23、32、33、36、38、43、50。

[0098] 作为被用作青色油墨的颜料,可以举出C.I. 颜料蓝1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、15:4、16、18、22、25、60、65、66、C.I. 还原蓝4、60。

[0099] 另外,作为洋红、青色和黄色以外的颜料,可以举出例如C.I. 颜料绿7、10,C.I. 颜料棕3、5、25、26,C.I. 颜料橙1、2、5、7、13、14、15、16、24、34、36、38、40、43、63。

[0100] 上述颜料可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0101] 使用上述颜料时,其平均粒径优选为300nm以下,更优选为50~250nm。平均粒径在上述范围内时,油墨组合物的喷出稳定性、分散稳定性等可靠性更优异,并且可以形成画质

优异的图像。在此,本说明书中的平均粒径利用动态光散射法来测定。

[0102] (染料)

[0103] 在本实施方式中,作为色料,可以使用染料。作为染料,没有特别的限定,可以使用酸性染料、直接染料、反应性染料和碱性染料。作为上述染料,可以举出例如C.I. 酸性黄17、23、42、44、79、142,C.I. 酸性红52、80、82、249、254、289,C.I. 酸性蓝9、45、249,C.I. 酸性黑1、2、24、94,C.I. 食品级黑(food black) 1、2,C.I. 直接黄1、12、24、33、50、55、58、86、132、142、144、173,C.I. 直接红1、4、9、80、81、225、227,C.I. 直接蓝1、2、15、71、86、87、98、165、199、202,C.I. 直接黑19、38、51、71、154、168、171、195,C.I. 活性红14、32、55、79、249,C.I. 活性黑3、4、35。

[0104] 上述染料可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0105] 由于可以得到优异的隐蔽性和颜色再现性,因此,相对于油墨组合物的总质量(100质量%),色料的含量优选为1~20质量%。

[0106] (分散剂)

[0107] 本实施方式的油墨组合物含有颜料时,为了使颜料分散性更良好,可以进一步含有分散剂。作为分散剂,没有特别的限定,但可以举出例如高分子分散剂等制备颜料分散液时惯用的分散剂。作为其具体例,可以举出将聚氧化烯聚亚烷基多胺、乙烯系聚合物和共聚物、丙烯酸系聚合物和共聚物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、氨基系聚合物、含硅聚合物、含硫聚合物、含氟聚合物和环氧树脂中的一种以上作为主成分的分散剂。作为高分子分散剂的市售品,可以举出Ajinomoto Fine-Techno公司制的AJISUPER系列、可由Avecia公司购入的Solsperse系列(Solsperse 36000等)、BYK公司制的DISPERBYK系列、楠本化成公司制的DISPARLON系列。

[0108] (增滑剂)

[0109] 为了得到优异的耐擦性,本实施方式的油墨组合物可以进一步含有增滑剂(表面活性剂)。作为增滑剂,没有特别的限制,例如,作为有机硅系表面活性剂,可以使用聚酯改性有机硅、聚醚改性有机硅,特别优选使用聚醚改性聚二甲基硅氧烷或聚酯改性聚二甲基硅氧烷。作为具体例,可以举出BYK-347、BYK-348、BYK-UV3500、3510、3530、3570(以上BYK公司制)。

[0110] (其它添加剂)

[0111] 本实施方式的油墨组合物还可以含有上述举出的添加剂以外的添加剂(成分)。作为这样的成分,没有特别的限制,但可以有例如以往公知的聚合促进剂、渗透促进剂和润湿剂(保湿剂)、以及其它添加剂。作为上述其它添加剂,可以举出例如以往公知的定影剂、防霉剂、防腐剂、抗氧化剂、放射线吸收剂、螯合剂、pH调节剂和增稠剂。

[0112] [被记录介质]

[0113] 本实施方式的放射线固化型喷墨用油墨组合物通过利用后述的喷墨记录方法被喷出到被记录介质上等,从而得到记录物。作为该被记录介质,优选使用封装基材或半导体基材。因为,在封装基材等上进行标记时使用的油墨应当具有优异的密合性、耐擦性和耐醇性。

[0114] 应予说明,如上述定义,封装基材意味着封入半导体芯片等的保护基材,半导体基材意味着半导体芯片等,也包括直接构成基材的晶片。并且,封入上述半导体芯片等而制造

的制品为电子部件(IC封装)。集成一个以上该电子部件而构成的制品为电子设备。

[0115] 作为封装基材的规格,可以举出例如PGA(Pin Grid Array)、DIP(Dual Inline Package)、SIP(Single Inline Package)、ZIP(Zigzag Inline Package)、DO(Diode Outline)封装和TO(Transistor Outline)封装等插装型封装、以及P-BGA(Plastic Ball grid array)、T-BGA(Tape Ball grid array)、F-BGA(Fine Pitch Ball grid array)、SOJ(Small Outline J-leaded)、TSOP(Thin Small Outline Package)、SON(Small Outline Non-lead)、QFP(Quad Flat Package)、CFP(Ceramic Flat Package)、SOT(Small Outline Transistor)、PLCC(Plastic leaded chip carrier)、LGA(Land grid array)、LLCC(Lead less chip carrier)、TCP(Tape carrier package)、LLP(Leadless Leadframe Package)和DFN(Dual Flatpack Non-lead)等表面贴装型封装。

[0116] 作为封装基材的市售品,可以举出例如Toshiba Semi-Conductor Co.,Ltd.制的通用逻辑IC封装(SOP14-P-300-1.27A)、Renesas Electronics Corporation制的表面贴装型封装(UPA2350B1G)、Sharp Corporation制的面装型封装(P-LFBGA048-0606)、以及ROHM Co.,Ltd.制的Serial EEPROM(BR24L01A)。

[0117] 作为封装基材的材质,为了防止油墨向电子部件主体渗透,可以举出非吸收性材质。作为该非吸收性材质的具体例,不限于以下材质,但可以举出金、银、铜、铝、铁-镍系合金、不锈钢和黄铜等金属,和半导体(例如硅)、碳化物、氮化物(例如氮化硅)和硼化物等无机物质,以及有机硅、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等有机物质。

[0118] 其中,为了使与油墨的密合性优异,作为封装基材,更优选有机硅或环氧树脂。像这样,将由有机硅或环氧树脂构成的封装基材等作为电子部件的密封材料使用,可以在封装基材的外面适当地记录(标记)上述实施方式的油墨组合物。

[0119] 另一方面,作为半导体基材(晶片)的市售品,可以举出例如信越化学工业公司(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)制的300mm硅晶片、SUMCO公司制的SOI晶片、以及Covalent Materials Corporation制的抛光晶片。

[0120] 作为半导体基材的材质,可以举出例如硅、锗和硒。其中,由于与油墨的密合性优异、且作为半导体材料极其稳定,因此优选硅。

[0121] 应予说明,作为上述电子设备,可以举出例如USB存储器、存储卡、SD存储卡、记忆棒、智能媒体、xD图像卡和Compact Flash(注册商标)等闪存卡。

[0122] 在此,说明对封装基材等的标记方法。

[0123] 首先,作为半导体基材,在晶片上进行标记时,可以在切割(dicing)前的晶片上进行标记,或者也可以在晶片上形成电路后,在切割成芯片状的半导体芯片上进行标记。后者的情况下,对形成有IC(集成电路)的硅晶片而言,一般是在电路形成工序中在晶片表面形成氧化硅膜。作为形成氧化硅膜的方法,可以举出例如作为厚度控制优异的方法之一的高频溅射法。利用该方法,可以将作为靶材的二氧化硅溅射于硅晶片上。

[0124] 接着,对封装基材进行标记时,可以在封入半导体芯片后的封装基材上进行标记,也可以在封入半导体芯片前的封装基材上进行标记。

[0125] 电子部件是通过将半导体芯片的衬垫和引线框进行焊接,将芯片整体与密封剂一起封入封装基材来制造。作为该密封剂,不限于以下物质,但可以举出例如环氧树脂、酚

醛树脂和有机硅树脂。可以在这样制造的电子部件上(外面)进行标记。

[0126] 应予说明,将该油墨组合物适用于非吸收性的被记录介质时,需要在照射紫外线并固化后设置干燥工序等。

[0127] 像这样,根据本实施方式,可以提供密合性、耐擦性和耐醇性优异的放射线固化型喷墨用油墨组合物。进一步来说,根据本实施方式,可以提供与实施了预处理的封装基材等的密合性优异的、且耐擦性和焊剂清洗(IPA)能力优异的放射线固化型喷墨用油墨组合物。

[0128] [记录物]

[0129] 本发明的一个实施方式涉及记录物。该记录物是上述实施方式的油墨组合物记录于作为被记录介质的封装基材等而得的记录物,具备封装基材等和记录于该封装基材等的上述油墨组合物的固化物。上述记录物具有以下特征,即,封装基材等与在其上附着并固化的油墨组合物(固化物)的密合性优异,该固化的油墨组合物的耐擦性和耐醇性优异。

[0130] [喷墨记录方法]

[0131] 本发明的一个实施方式涉及喷墨记录方法。该喷墨记录方法包括:将上述实施方式的油墨组合物喷出到封装基材等(被记录介质)上的喷出工序,和对通过上述喷出工序而喷出的油墨组合物照射在规定范围具有发光峰值波长的活性放射线来固化该油墨组合物的固化工序。这样,由在封装基材等上固化的油墨组合物形成固化膜(涂膜)。以下,详细说明上述各工序。

[0132] (喷出工序)

[0133] 在上述喷出工序中,可以使用以往公知的喷墨记录装置。油墨组合物喷出时,优选使油墨组合物的粘度为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $5\sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。只要油墨组合物的粘度在油墨组合物的温度为室温、或者不加热油墨组合物的状态下为上述范围,就能够使油墨组合物的温度为室温、或者不加热油墨组合物地喷出油墨组合物。另一方面,也可以通过将油墨组合物加热至规定温度,使粘度为优选的粘度而喷出。这样,可以实现良好的喷出稳定性。

[0134] (固化工序)

[0135] 接着,在上述固化工序中,喷出到封装基材等上的油墨组合物通过放射线(光)的照射而固化。

[0136] 具体而言,利用放射线的照射,开始聚合性化合物的聚合反应。另外,油墨组合物中含有的光聚合引发剂通过放射线的照射而分解,产生自由基、酸和碱等引发种,聚合性化合物的聚合反应通过该引发种的作用而被促进。此时,如果在油墨组合物中敏化色素与光聚合引发剂同时存在,则体系中的敏化色素吸收活性放射线而变成激发状态,通过与光聚合引发剂接触来促进光聚合引发剂的分解,从而能够完成更高灵敏度的固化反应。

[0137] 作为放射线源,主要利用汞灯、气体·固体激光等,作为用于放射线固化型喷墨用油墨组合物的固化的光源,众所周知的是汞灯、金属卤化物灯。另一方面,现在从环境保护的观点考虑,强烈希望无汞化,向GaN系半导体紫外发光设备的转换在产业上、环境上也非常有用。进而,紫外线发光二极管(UV-LED)和紫外线激光二极管(UV-LD)小型、高寿命、高效率、低成本,作为放射线固化型喷墨用光源而受到期待。在这些放射线源中,优选UV-LED。

[0138] 在此,使用能够通过照射下述放射线而固化的油墨组合物,所述放射线的发光峰值波长优选为 $350\sim 400\text{nm}$ 的范围,更优选为 $365\sim 395\text{nm}$ 的范围。另外,照射能量优选为 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下,更优选为 $200\sim 700\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0139] 上述情况下,由于上述实施方式的油墨组合物的组成,能够进行低能量且高速的固化。照射能量通过照射强度乘以照射时间而算出。通过上述实施方式的油墨组合物的组成可以缩短照射时间,此时,印刷速度增大。另一方面,利用上述实施方式的油墨组合物的组成,还可以减少照射强度,此时,可以实现装置的小型化、成本的降低。此时的放射线照射中优选使用UV-LED。这样的油墨组合物可以通过含有利用上述波长范围的放射线照射而分解的光聚合引发剂、以及利用上述波长范围的放射线照射而引发聚合的聚合性化合物而得到。应予说明,发光峰值波长在上述波长范围内可以有1个,也可以有多个。即使是有多个的情况下,也将具有上述发光峰值波长的放射线的整体的照射能量作为上述的照射能量。

[0140] 像这样,根据本实施方式,可以提供使用了耐擦性、密合性和耐醇性优异的放射线固化型喷墨用油墨组合物的记录物以及喷墨记录方法。

[0141] 进而,以下,对用于实施本发明的第2方式进行详细说明。应予说明,本发明不限于以下的实施方式,可以在其主旨范围内实施各种变形。

[0142] 在本说明书中,“封装基材”意味着封入半导体芯片等的保护基材。“半导体基材”意味着半导体芯片等,也包括直接构成基材的晶片。以下,将封装基材或半导体基材也称为“封装基材等”。另外,“记录物”是指在封装基材或半导体基材上记录油墨而形成固化物的制品。此外,本说明书中的固化物意味着包括固化膜和涂膜的固化物质。

[0143] 在本说明书中,“固化性”是指感应到光而固化的性质。“耐擦性”是指刮擦固化物时,固化物难以从封装基材等剥落的性质。“视觉辨认度”是指用人眼能够识别任意的图像(包括文字)的性质。“保存稳定性”是指保存前后的粘度难以变化的性质。

[0144] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”意味着丙烯酸酯以及与其对应的甲基丙烯酸酯中的至少任一种,“(甲基)丙烯酰基”意味着丙烯酰基以及与其对应的甲基丙烯酰基中的至少任一种。

[0145] [紫外线固化型喷墨用油墨组合物]

[0146] 本发明的一个实施方式涉及紫外线固化型喷墨用油墨组合物。该油墨组合物含有聚合性化合物、光聚合引发剂和氧化钛。另外,由动态光散射法测定的上述氧化钛的中值粒径为260nm以下,并且,相对于该油墨组合物的总质量含有12~18质量%上述氧化钛。进而,上述油墨组合物具有适合记录于作为被记录介质的封装基材或半导体基材的用途的特征。

[0147] 以下,说明本实施方式的油墨组合物中含有或可以含有的添加剂(成分)。

[0148] (聚合性化合物)

[0149] 本实施方式的油墨组合物含有聚合性化合物。该聚合性化合物通过后述的光聚合引发剂的作用在光照射时进行聚合,从而可以使印刷的油墨固化。

[0150] (N-乙烯基己内酰胺)

[0151] 本实施方式的聚合性化合物优选含有N-乙烯基己内酰胺。油墨组合物含有N-乙烯基己内酰胺作为聚合性化合物,由此可以使油墨的固化性、固化的油墨的耐擦性、以及记录的图像的视觉辨认度变得良好。

[0152] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),N-乙烯基己内酰胺的含量优选为5~25质量%,更优选为8~20质量%。N-乙烯基己内酰胺的含量在上述范围内时,不仅可以使油墨的固化性、固化的油墨的耐擦性、以及记录的图像的视觉辨认度变得优异,而且可以使油墨的保存稳定性也变得优异。

[0153] (分子中同时具有乙烯基和(甲基)丙烯酰基的化合物)

[0154] 本实施方式的油墨组合物也可以含有下述通式(I)表示的化合物(以下,称为“单体A”)。

[0155]  $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^3 \quad \dots\dots (\text{I})$

[0156] (式中, $\text{R}^1$ 是氢原子或甲基, $\text{R}^2$ 是碳原子数2~20的二价有机残基, $\text{R}^3$ 是氢原子或碳原子数1~11的一价有机残基。)

[0157] 上述单体A是在分子中同时具有乙烯基和(甲基)丙烯酰基的化合物,可以换言之为含有乙烯基醚基的(甲基)丙烯酸酯类。

[0158] 油墨组合物通过含有单体A,可以使油墨的固化性等变得良好。

[0159] 在上述通式(I)中,作为 $\text{R}^2$ 表示的二价有机残基,优选碳原子数2~20的直链状、支链状或环状的亚烷基,结构中具有醚键和酯键中的至少一方的氧原子的碳原子数2~20的亚烷基,碳原子数6~11的可以被取代的二价芳香族基团。在这些基团中,优选使用亚乙基、亚正丙基、亚异丙基和亚丁基等碳原子数2~6的亚烷基,氧亚乙基、氧亚正丙基、氧亚异丙基和氧亚丁基等结构中具有醚键的氧原子的碳原子数2~9的亚烷基。

[0160] 上述通式(I)中,作为 $\text{R}^3$ 表示的碳原子数1~11的一价有机残基,优选碳原子数1~10的直链状、支链状或环状的烷基,碳原子数6~11的可以被取代的芳香族基团。在这些基团中,优选使用甲基或乙基之类的碳原子数1~2的烷基、苯基和苄基等碳原子数6~8的芳香族基团。

[0161] 上述有机残基是可以被取代的基团时,该取代基分为含有碳原子的基团和不含有碳原子的基团。首先,上述取代基是含有碳原子的基团时,该碳原子被计入有机残基的碳原子数中。作为含有碳原子的基团,不限于以下基团,但可以举出例如羧基、烷氧基。接着,作为不含有碳原子的基团,不限于以下基团,但可以举出例如羟基、卤素基团。

[0162] 作为上述通式(I)表示的单体A的具体例,不限于以下单体,但可以举出(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-乙烯氧基甲基丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-3-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1,1-二甲基-2-乙烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙烯氧基丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基环己酯、(甲基)丙烯酸6-乙烯氧基己酯、(甲基)丙烯酸4-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸3-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙烯氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸间乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸邻乙烯氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基异丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基异丙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基乙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基异丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基异丙氧基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基

基乙氧基乙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基异丙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基乙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基异丙氧基异丙氧基)异丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(异丙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单乙氧基醚、和(甲基)丙烯酸聚丙二醇单乙氧基醚。

[0163] 在上述物质中,优选(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸1-甲基-2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基丁酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基环己酯、(甲基)丙烯酸5-乙氧基戊酯、(甲基)丙烯酸6-乙氧基己酯、(甲基)丙烯酸4-乙氧基甲基环己基甲酯、(甲基)丙烯酸对乙氧基甲基苯基甲酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基乙氧基乙氧基)乙酯。

[0164] 在这些物质中,由于低粘度、闪点高、且固化性优异,因此优选(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,进而由于臭气低、可以抑制对皮肤的刺激、并且反应性优异,因此更优选丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯。

[0165] 作为(甲基)丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,可以举出(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和(甲基)丙烯酸2-(1-乙氧基乙氧基)乙酯;作为丙烯酸2-(乙氧基乙氧基)乙酯,可以举出丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯和丙烯酸2-(1-乙氧基乙氧基)乙酯。

[0166] 单体A可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0167] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),单体A的含量优选为20~50质量%。单体A的含量在上述范围内时,能够使固化的油墨的耐擦性等良好。

[0168] 作为上述通式(I)表示的单体A的制造方法,虽然不限于以下方法,但是可以举出将(甲基)丙烯酸和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法B)、将(甲基)丙烯酸卤化物和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法C)、将(甲基)丙烯酸酐和含有羟基的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法D)、将(甲基)丙烯酸酯类和含有羟基的乙烯基醚类进行酯交换的方法(制法E)、将(甲基)丙烯酸和含有卤素的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法F)、将(甲基)丙烯酸碱(土类)金属盐与含有卤素的乙烯基醚类进行酯化的方法(制法G)、将含有羟基的(甲基)丙烯酸酯类和羧酸乙烯基酯进行乙烯基交换的方法(制法H)、将含有羟基的(甲基)丙烯酸酯类和烷基乙烯基醚类进行醚交换的方法(制法I)。

[0169] 在这些方法中,由于可以进一步发挥本实施方式所希望的效果,因此优选制法E。

[0170] (上述以外的聚合性化合物)

[0171] 作为上述以外的聚合性化合物(以下称为“其它聚合性化合物”),可以使用以往公知的单官能、2官能以及3官能以上的所谓多官能的各种单体和低聚物。作为上述单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸和马来酸等不饱和羧酸和它们的盐或酯、氨基甲酸酯、酰胺及其酐、丙烯腈、苯乙烯、各种不饱和聚酯、不饱和聚醚、不饱和聚酰胺、以及不饱和氨基甲酸酯。另外,作为上述低聚物,可以举出例如直链丙烯酸低聚物等由上述单体形成的低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯、氧杂环丁烷(甲基)丙烯酸酯、脂肪族氨基甲

酸酯(甲基)丙烯酸酯、芳香族氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯。

[0172] 另外,作为其它单官能单体、多官能单体,也可以含有N-乙基己内酰胺以外的N-乙基化合物。作为这样的N-乙基化合物,可以举出例如N-乙基甲酰胺、N-乙基咪唑、N-乙基乙酰胺、N-乙基吡咯烷酮和丙烯酰吗啉、以及它们的衍生物。

[0173] 其它聚合性化合物中,优选(甲基)丙烯酸的酯即(甲基)丙烯酸酯,更优选2官能以上的多官能的(甲基)丙烯酸酯,进一步优选多官能的丙烯酸酯。

[0174] 上述(甲基)丙烯酸酯中,作为单官能(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异十四烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基-二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(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-3-苯氧基丙酯、内酯改性可挠性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯和(甲基)丙烯酸双环戊烯基氧基乙酯。

[0175] 在这些物质中,为了降低粘度和臭气,优选(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯和(甲基)丙烯酸异冰片酯中的至少一种,更优选(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯,进一步优选丙烯酸苯氧基乙酯。

[0176] 在上述(甲基)丙烯酸酯中,作为多官能(甲基)丙烯酸酯,可以举出例如三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(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、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、双酚A的二(甲基)丙烯酸酯、羟基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯和聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯等2官能(甲基)丙烯酸酯,以及三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙三醇丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯等具有季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内酰胺改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有二季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,丙酸改性三季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯和第三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯等具有三季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯和四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯等具有四季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,五季戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯和五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯等具有五季戊四醇骨架的(甲基)丙烯酸酯,以及它们的环氧乙烷(EO)加成物和环氧丙烷(PO)加成物中的至少任一种等3官能以上的(甲基)丙烯酸酯。

[0177] 在这些物质中,优选具有季戊四醇骨架的多官能(甲基)丙烯酸酯,更优选季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯中的至少任一种,进一步优选季戊四醇

三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯中的至少任一种,特别优选季戊四醇三丙烯酸酯。上述情况下,可以使固化的油墨的耐擦性更良好。

[0178] 上述其它聚合性化合物可以单独使用1种,也可以将2种以上并用。

[0179] (光聚合引发剂)

[0180] 本实施方式的油墨组合物含有光聚合引发剂。光聚合引发剂由于安全性优异且可以抑制光源消耗的成本,因此用于通过由紫外线的照射引起的光聚合来使存在于被记录介质的表面的油墨固化而形成图像。作为光聚合引发剂,只要是利用光的能量生成自由基、阳离子等活性种,并引发上述聚合性化合物的聚合的物质,就没有限制,但可以使用光自由基聚合引发剂、光阳离子聚合引发剂,其中优选使用光自由基聚合引发剂。

[0181] 因为能够使其固化性良好,所以本实施方式的油墨组合物作为上述光自由基聚合引发剂,优选含有酰基氧化膦化合物(以下,也称为“酰基氧化膦系光聚合引发剂”)。

[0182] 上述酰基氧化膦系光聚合引发剂发挥适合后述的由紫外线照射引起的固化的有利效果。酰基氧化膦系光聚合引发剂与其它种类的光聚合引发剂相比,固化时照射的紫外线的发光峰值波长的光分裂效率高。因此,可以抑制未反应而残存的光聚合引发剂的量。因此,如果使用酰基氧化膦系光聚合引发剂,则使得油墨涂膜的膜特性变得优异。

[0183] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂,不限于以下物质,但可以举出例如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦和双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

[0184] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂的市售品,可以举出例如DAROCUR TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦)、IRGACURE 819(双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦)。

[0185] 另外,本实施方式的油墨组合物所含的光聚合引发剂优选由酰基氧化膦系光聚合引发剂构成,但也可以含有除此之外的光聚合引发剂。

[0186] 作为光自由基聚合引发剂中酰基氧化膦化合物以外的物质,可以举出例如芳香族酮类、芳香族鎓盐化合物、有机过氧化物、硫化物(噻吨酮化合物、含有苯硫基的化合物等)、六芳基联咪唑化合物、酮肟酯化合物、硼酸酯化合物、吡嗪鎓化合物、茂金属化合物、活性酯化合物、具有碳卤键的化合物和烷基胺化合物。

[0187] 在这些物质中,因为通过与酰基氧化膦化合物并用而使油墨的固化性更良好,因此优选噻吨酮化合物。

[0188] 作为酰基氧化膦化合物以外的光自由基聚合引发剂的具体例,可以举出苯乙酮、苯乙酮苯偶酰缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、咕吨酮、芴酮、苯甲醛、芴、葱醌、三苯胺、吡啶、3-甲基苯乙酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、米蚩酮、苯偶姻丙醚、苯偶姻乙醚、苄基二甲醛缩苯乙酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮和2,4-二乙基噻吨酮。

[0189] 作为酰基氧化膦化合物以外的光自由基聚合引发剂的市售品,可以举出例如IRGACURE 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮)、IRGACURE 184(1-羟基-环己基-苯

基-酮)、DAROCUR 1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮)、IRGACURE 2959 (1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮)、IRGACURE 127 (2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮)、IRGACURE 907 (2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮)、IRGACURE 369 (2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1)、IRGACURE 379 (2-(二甲基氨基)-2-[ (4-甲基苯基) 甲基]-1-[4-(4-吗啉基) 苯基]-1-丁酮)、IRGACURE 784 (双( $\eta$ 5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛)、IRGACURE OXE 01 (1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(0-苯甲酰肟))、IRGACURE OXE 02 (乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-,1-(0-乙酰肟))、IRGACURE 754 (羟基苯乙酸2-[2-氧-2-苯基乙酰氧基乙氧基]乙酯和羟基苯乙酸2-(2-羟基乙氧基)乙酯的混合物)(以上由BASF公司制),Speedcure TPO (Lambson制)、KAYACURE DETX-S (2,4-二乙基噻吨酮)(日本化药公司(Nippon Kayaku Co.,Ltd.)制),Lucirin TPO、LR8893、LR8970 (以上BASF公司制)和Ubecryl P36 (UCB公司制)等。

[0190] 光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0191] 相对于油墨组合物的总质量(100质量%),光聚合引发剂的含量优选为7~15质量%,更优选为5~10质量%。含量在上述范围内时,可以使油墨的固化性(紫外线固化速度)、固化的油墨的耐擦性和记录的图像的视觉辨认度变得优异,并且,可以避免光聚合引发剂的溶解残渣、来自光聚合引发剂的着色。

[0192] (氧化钛)

[0193] 本实施方式的油墨组合物作为白色颜料含有氧化钛。由此可以得到良好的视觉辨认度(明亮度)。

[0194] 作为上述氧化钛,优选一般的金红石型氧化钛作为白色颜料。该金红石型氧化钛可以是自己制造的、也可以是市售的。作为自己制造金红石型氧化钛(粉末状)时的工业制造方法,可以举出以往公知的硫酸法和氯化法。

[0195] 作为金红石型氧化钛的市售品,可以举出例如Tipaque (注册商标)CR-60-2、CR-67、R-980、R-780、R-850、R-980、R-630、R-670、PF-736等金红石型(以上由石原产业公司(ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.)制,商品名)。

[0196] 氧化钛的中值粒径为260nm以下、优选为200~260nm、更优选为210~260nm。中值粒径在上述范围内时,可以使油墨的固化性和固化的油墨的耐擦性优异,另外,也可以使记录的图像的视觉辨认度变得优异,因此可以形成高画质的图像。应予说明,在本说明书中的“氧化钛的中值粒径”不是制备油墨组合物前的氧化钛的中值粒径,而是意味着油墨组合物中存在的氧化钛的中值粒径。

[0197] 在此,本说明书中,中值粒径意味着由动态光散射法测定的球换算50%平均粒径(d50),是如下得到的值。

[0198] 对分散介质中的粒子照射光,利用配置在该分散介质的前方、侧方、后方的检测器来测定产生的衍射散射光。利用得到的测定值,将本来无定形的粒子假设为球形,将换算成与该粒子的体积相等的球的粒子集团的总体积作为100%,求出累积曲线,将此时的累积值为50%的点作为“由动态光散射法测定的球换算50%平均粒径(d50)”。

[0199] 应予说明,在本说明书中,将利用该动态光散射法测定中值粒径时使用的测定仪和测定用稀释溶剂用于后述实施例。

[0200] 特别是为了使固化性优异并且(特别是黑底基材上的)掩蔽性和颜色再现性也优异,相对于油墨组合物的总质量(100质量%),氧化钛的含量为12~18质量%,优选为14~16质量%。

[0201] (分散剂)

[0202] 本实施方式的油墨组合物含有颜料时,为了使其颜料分散性更良好,可以进一步含有分散剂。作为分散剂,没有特别限定,但可以举出例如高分子分散剂等制造颜料分散液时惯用的分散剂。作为其具体例,可以举出将聚氧化烯聚亚烷基多胺、乙烯基系聚合物和共聚物、丙烯酸系聚合物和共聚物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨酯、氨基系聚合物、含硅聚合物、含硫聚合物、含氟聚合物和环氧树脂中的一种以上作为主成分的分散剂。作为高分子分散剂的市售品,可以举出Ajinomoto Fine-Techno公司制的AJISUPER系列、可由Noveon公司购入的Solsperse系列(Solsperse 36000等)、BYK公司制的DISPERBYK系列、楠本化成公司制的DISPARLON系列。

[0203] (阻聚剂)

[0204] 为了抑制固化前的聚合性化合物的聚合反应,本实施方式的油墨组合物可以含有阻聚剂。作为阻聚剂,不限于以下物质,但可以举出例如对甲氧基苯酚、甲酚、叔丁基邻苯二酚、二叔丁基对甲酚、对苯二酚单甲醚、 $\alpha$ -萘酚、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)和4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)等酚化合物,对苯醌、蒽醌、萘醌、菲醌、对二甲基醌、对甲苯醌、2,6-二氯醌、2,5-二苯基-对苯醌、2,5-二乙酰氧基-对苯醌、2,5-二己酰氧基-对苯醌、2,5-二酰氧基-对苯醌、对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、单叔丁基对苯二酚、单甲基对苯二酚和2,5-二叔戊基对苯二酚等醌化合物,苯基- $\beta$ -萘胺、对苯基氨基苯酚、二- $\beta$ -萘基对苯二胺、二苄基羟胺、苯基羟胺和二乙基羟胺等胺化合物,二硝基苯、三硝基甲苯和苦味酸等硝基化合物,苯醌二肟和环己酮肟等肟化合物,吩噻嗪等硫化合物。

[0205] (表面活性剂)

[0206] 因为能够使固化的油墨的耐擦性良好,因此,本实施方式的油墨组合物也可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,没有特别的限制,例如,作为有机硅系表面活性剂,可以使用聚酯改性有机硅、聚醚改性有机硅,特别优选使用聚醚改性聚二甲基硅氧烷或聚酯改性聚二甲基硅氧烷。作为具体例,可以举出BYK-347、BYK-348、BYK-UV3500、3510、3530、3570(以上由BYK公司制,商品名)。

[0207] (其它添加剂)

[0208] 本实施方式的油墨组合物还可以含有上述举出的添加剂以外的添加剂(成分)。作为这样的成分,没有特别的限制,可以有例如以往公知的聚合促进剂、渗透促进剂和润湿剂(保湿剂)、以及其它添加剂。作为上述其它添加剂,可以举出例如以往公知的定影剂、防霉剂、防腐剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、螯合剂、pH调节剂和增稠剂。

[0209] 另外,本实施方式的油墨组合物能够通过照射下述紫外线来进行固化,所述紫外线优选在365~420nm的范围、更优选在365~395nm的范围具有发光峰值波长。另外,优选在500mJ/cm<sup>2</sup>以下的紫外线的照射能量下固化的油墨组合物,更优选在800mJ/cm<sup>2</sup>以下的紫外线的照射能量下固化的油墨组合物。通过使用这样的油墨组合物,能够以低成本形成图像。

[0210] [被记录介质]

[0211] 本实施方式的放射线固化型喷墨用油墨组合物通过利用后述的喷墨记录方法被喷出到被记录介质上等,从而得到记录物。作为该被记录介质,优选封装基材或半导体基材。即,上述油墨组合物适合于在作为被记录介质的封装基材等上进行记录的用途。因为,在封装基材等上进行标记时使用的油墨应当具有优异的固化性、耐擦性和视觉辨识度。

[0212] 应予说明,如上述定义,封装基材意味着封入半导体芯片等的保护基材,半导体基材意味着半导体芯片等,也包括直接构成基材的晶片。并且,封入上述半导体芯片等而制造的制品为电子部件(IC封装)。集成一个以上该电子部件而构成的制品为电子设备。

[0213] 作为封装基材的规格,可以举出例如PGA (Pin Grid Array)、DIP (Dual Inline Package)、SIP (Single Inline Package)、ZIP (Zigzag Inline Package)、DO (Diode Outline) 封装和TO (Transistor Outline) 封装等插装型封装、以及P-BGA (Plastic Ball grid array)、T-BGA (Tape Ball grid array)、F-BGA (Fine Pitch Ball grid array)、SOJ (Small Outline J-leaded)、TSOP (Thin Small Outline Package)、SON (Small Outline Non-lead)、QFP (Quad Flat Package)、CFP (Ceramic Flat Package)、SOT (Small Outline Transistor)、PLCC (Plastic leaded chip carrier)、LGA (Land grid array)、LLCC (Lead less chip carrier)、TCP (Tape carrier package)、LLP (Leadless Leadframe Package) 和DFN (Dual Flatpack Non-lead) 等表面贴装型封装。

[0214] 作为封装基材的市售品,可以举出例如Toshiba Semi-Conductor Co.,Ltd.制的通用逻辑IC封装(SOP14-P-300-1.27A)、Renesas Electronics Corporation制的表面贴装型封装(UPA2350B1G)、Sharp Corporation制的面装型封装(P-LFBGA048-0606)、以及ROHM Co.,Ltd.制的Serial EEPROM (BR24L01A)。

[0215] 作为封装基材的材质,为了防止油墨向电子部件主体渗透,可以举出非吸收性材质。作为该非吸收性材质的具体例,不限于以下材质,但可以举出金、银、铜、铝、铁-镍系合金、不锈钢和黄铜等金属,以及半导体(例如硅)、碳化物、氮化物(例如氮化硅)和硼化物等无机物质,以及有机硅、环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等有机物质。

[0216] 其中,为了使与油墨的密合性更良好,作为封装基材,更优选有机硅或环氧树脂。像这样,将由有机硅或环氧树脂构成的封装基材作为电子部件的密封材料使用,可以在封装基材的外面适当地记录(标记)上述实施方式的油墨组合物。

[0217] 另一方面,作为半导体基材(晶片)的市售品,可以举出例如信越化学工业公司(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)制的300mm硅晶片、SUMCO公司制的SOI晶片、以及Covalent Materials Corporation制的抛光晶片。

[0218] 作为半导体基材的材质,可以举出例如硅、锗和硒。其中,由于与油墨的密合性优异、且作为半导体材料极其稳定,因此优选硅。

[0219] 应予说明,作为上述电子设备,可以举出例如USB存储器、存储卡、SD存储卡、记忆棒、智能媒体、xD图像卡和Compact Flash(注册商标)等闪存卡。

[0220] 在此,说明对封装基材等的标记方法。

[0221] 首先,作为半导体基材,在晶片上进行标记时,可以在切割(dicing)前的晶片上进行标记,或者也可以在晶片上形成电路后,在切割成芯片状的半导体芯片上进行标记。后者的情况下,对形成有IC(集成电路)的硅晶片而言,一般是在电路形成工序中在晶片表面形

成氧化硅膜。作为形成氧化硅膜的方法,可以举出例如作为厚度控制优异的方法之一的高频溅射法。利用该方法,可以将作为靶材的二氧化硅溅射于硅晶片上。

[0222] 接着,对封装基材进行标记时,可以在封入半导体芯片后的封装基材上进行标记,也可以在封入半导体芯片前的封装基材上进行标记。

[0223] 电子部件是通过将半导体芯片的衬垫和引线框进行焊接、将芯片整体与密封剂一起封入封装基材来制造。作为该密封剂,不限于以下物质,但可以举出例如环氧树脂、酚醛树脂和有机硅树脂。可以在这样制造的电子部件上(外面)进行标记。

[0224] 应予说明,将该油墨组合物适用于非吸收性的被记录介质时,需要在照射紫外线并固化后设置干燥工序等。

[0225] 像这样,根据本实施方式,可以提供油墨的固化性、固化的油墨的耐擦性和记录的图像的视觉辨识度优异的紫外线固化型喷墨用油墨组合物。

[0226] [记录物]

[0227] 本发明的一个实施方式涉及记录物。该记录物是上述实施方式的油墨组合物记录于作为被记录介质的封装基材等而得的记录物,具备封装基材等和记录于该封装基材等的上述油墨组合物的固化物。上述记录物具有以下特征,即,油墨组合物的固化性优异,并且在封装基材等上附着并固化的油墨组合物(固化物)的耐擦性和记录的图像的视觉辨识度优异。

[0228] [喷墨记录方法]

[0229] 本发明的一个实施方式涉及喷墨记录方法。该喷墨记录方法包括:将上述实施方式的油墨组合物喷出到封装基材等(被记录介质)上的喷出工序,和对通过上述喷出工序而喷出并附着的油墨组合物照射在规定范围具有发光峰值波长的紫外线来固化该油墨组合物的固化工序。这样,由在封装基材等上固化的油墨组合物形成固化物。以下,详细说明上述各工序。

[0230] (喷出工序)

[0231] 在上述喷出工序中,可以使用以往公知的喷墨记录装置。油墨组合物喷出时,优选使油墨组合物的粘度为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下,更优选为 $5\sim 20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。只要油墨组合物的粘度在油墨组合物的温度为室温、或者不加热油墨组合物的状态下为上述范围,就能够使油墨组合物的温度为室温、或者不加热油墨组合物地喷出油墨组合物。另一方面,也可以通过将油墨组合物加热至规定温度,使粘度为优选的粘度而喷出。这样,可以实现良好的喷出稳定性。

[0232] (固化工序)

[0233] 接着,在上述固化工序中,喷出到封装基材等上而附着的油墨组合物通过紫外线的照射而固化。

[0234] 具体而言,利用紫外线的照射,开始聚合性化合物的聚合反应。另外,油墨组合物中含有的光聚合引发剂通过紫外线的照射而分解,产生自由基、酸和碱等引发种,聚合性化合物的聚合反应通过该引发种的作用而被促进。此时,如果在油墨组合物中敏化色素与光聚合引发剂同时存在,则体系中的敏化色素吸收紫外线而变成激发状态,通过与光聚合引发剂接触来促进光聚合引发剂的分解,从而能够完成更高灵敏度的固化反应。

[0235] 作为紫外线源,主要利用汞灯、气体·固体激光等,作为用于放射线固化型喷墨用油墨组合物的固化的光源,众所周知的是汞灯、金属卤化物灯。另一方面,现在从环境保护

的观点考虑,强烈希望无汞化,向GaN系半导体紫外发光设备的转换在产业上、环境上也非常有用。进而,紫外线发光二极管(UV-LED)和紫外线激光二极管(UV-LD)小型、高寿命、高效率、低成本,作为放射线固化型喷墨用光源而受到期待。在这些紫外线源中,优选UV-LED。

[0236] 另外,上述紫外线的发光峰值波长和照射能量的优选范围如上所述。

[0237] 上述情况下,由于上述实施方式的油墨组合物的组成,能够进行低能量且高速的固化。照射能量通过照射强度乘以照射时间而算出。通过上述实施方式的油墨组合物的组成可以缩短照射时间,此时,记录速度增大。另一方面,利用上述实施方式的油墨组合物的组成,还可以减少照射强度,此时,可以实现装置的小型化、成本的降低。本发明人等发现此时的紫外线照射中优选使用UV-LED。这样的油墨组合物可以通过含有利用上述波长范围的紫外线照射而分解的光聚合引发剂而得到,如果含有利用上述波长范围的紫外线照射而引发聚合的聚合性化合物,则能够进行更低能量且更高速的固化。应予说明,发光峰值波长在上述波长范围内可以有1个,也可以有多个。即使是有多个的情况下,也将具有上述发光峰值波长的紫外线的整体的照射能量作为上述的照射能量。

[0238] 像这样,根据本实施方式,可以提供使用了油墨的固化性、固化的油墨的耐擦性、以及记录的图像的视觉辨认度均优异的紫外线固化型喷墨用油墨组合物的记录物以及喷墨记录方法。

[0239] 实施例

[0240] 以下,利用实施例进一步具体说明本发明的第1实施方式,但本实施方式不只限于这些实施例。

[0241] [使用原料]

[0242] 下述的实施例和比较例中使用的原料如下。

[0243] (聚合性化合物)

[0244] • N-乙烯基己内酰胺(BASF公司制,在表1中简写为NVC。)

[0245] • VEEA(丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯,日本触媒公司(Nippon Shokubai Co.,Ltd.)制,商品名,在表1中简写为VEEA。) • PET3A(季戊四醇三丙烯酸酯,大阪有机化学工业公司(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.)制,商品名,在表1中简写为PET3A。) • PETA-K(季戊四醇四丙烯酸酯,Daicel Cytec公司制,商品名,在表1中简写为PETA-K。)

[0246] • Biscoat#192(丙烯酸苯氧基乙酯,大阪有机化学工业公司制,商品名,在表1中简写为PEA。)

[0247] (光聚合引发剂)

[0248] • IRGACURE 819(BASF公司制,商品名,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,固体成分100%,在表1中简写为819。)

[0249] • DAROCURE TPO(BASF公司制,商品名,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦,固体成分100%,在表1中简写为TPO。)(增滑剂)

[0250] • 有机硅系表面调节剂BYK-UV3500(聚醚改性具有丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷, BYK公司制,商品名,在表1中简写为UV3500。)(阻聚剂)

[0251] • 对甲氧基苯酚(关东化学公司(KANTO CHEMICAL CO.,INC)制,在表1中简写为MEHQ。)

[0252] (颜料)

[0253] • R-630 (氧化钛,石原产业公司 (ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.) 制,商品名,在表1中简写为氧化Ti。)

[0254] (分散剂)

[0255] • Solspense 36000 (LUBRIZOL公司制,商品名,在表1中简写为So136000。)

[0256] (基材)

[0257] • 基材1 (封装基材):环氧树脂面1 (Sharp公司制,面装型封装,型号“P-LFBGA048-0606”)

[0258] • 基材2 (封装基材):环氧树脂面2 (ROHM公司制,Serial EEPROM,型号“BR24L01A”)

[0259] • 基材3 (半导体基材):硅面1 (信越化学工业公司制,300mm硅晶片)

[0260] • 基材4 (半导体基材):硅面2 (SUMCO公司制,SOI晶片)

[0261] 应予说明,上述的基材3和基材4使用形成电路并切割成半导体芯片的制品。形成电路时,晶片表面的氧化硅层的厚度为50nm。

[0262] [实施例1~14、比较例1~6]

[0263] 将下述表1中记载的成分按表1中记载的组成(单位:质量%)进行添加,将其在常温下混合搅拌1小时使其完全溶解。进一步用5 $\mu$ m的膜滤器过滤,得到各放射线固化型喷墨用油墨组合物。

[0264] 另外,将上述基材1~4分别在低压汞灯下进行预处理。利用喷墨打印机(PX-7550S (商品名),精工爱普生公司(Seiko Epson Corporation)制)在实施了预处理的封装基材或半导体基材上印刷出印刷物的膜厚为10 $\mu$ m的实心图案图像,同时在以下的条件下照射放射线,从而使油墨固化。放射线的照射条件是波长395nm、照射强度400mW/cm<sup>2</sup>、最大积算照射量600mJ/cm<sup>2</sup>。应予说明,该实心图案图像是对于以记录析像度规定的作为最小记录单位区域的像素的全部像素进行点(dot)记录而成的图像。

[0265] 在得到的记录物、即封装基材或半导体基材上记录油墨而形成固化膜(涂膜),在室温下对得到的制品进行下述评价。

[0266] [评价项目]

[0267] 对各实施例和比较例中制备的放射线固化型喷墨用油墨组合物,利用以下的方法评价密合性、耐擦性和耐醇性。

[0268] (密合性)

[0269] 按照JIS K-5600-5-6 (ISO2409) (涂料一般试验法-第5部:涂膜的机械性质-第6节:附着性(十字划格法)),进行上述基材1~4与通过实心印刷而形成的图像的密合性的评价。在此,对上述十字划格法进行说明。

[0270] 作为切口工具,准备单刃切口工具(通常市售的刀具)和用于利用单刃切口工具按等间隔进行切割的导轨。

[0271] 首先,以相对于涂膜垂直的方式安置切口工具的刃,在记录物上切开6条切口。切开这6条切口后,改变90°方向,以与已经切开的切口正交的方式再切开6条切口。

[0272] 接着,取出长度约75mm的透明胶带(宽度25 $\pm$ 1mm),将胶带贴在形成于涂膜的切成格子状的部分,以透过涂膜能看见的方式用手指充分摩擦胶带。接着,附着5分钟以内,以接

近60°的角度用0.5~1.0秒确实地揭掉胶带。

[0273] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于表1。

[0274] ◎:在任意格子的网眼都没有剥落。

[0275] ○:在一部分格子中可以看到剥落。

[0276] △:在50%以上的格子中可以看到剥落。

[0277] ×:在整面可以看到剥落。

[0278] (耐擦性)

[0279] 利用负荷变动型摩擦磨损试验系统(TRIBOGEAR TYPE-HHS2000(商品名),新东科学公司制)确认涂膜的剥落程度。条件是使负荷恒定的同时用Φ0.2mm的蓝宝石针刮擦通过实心印刷形成的图像,确认涂膜剥落的程度。

[0280] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于表1。

[0281] ◎:涂膜没有伤痕、剥离。

[0282] ○:涂膜的一部分有伤痕,但看不到剥离。

[0283] △:涂膜的一部分有伤痕,且涂膜剥离。

[0284] ×:涂膜的整面有伤痕,且涂膜剥离。

[0285] (耐醇性)

[0286] 使得到的记录物在异丙醇溶液中浸渍1分钟。然后,从溶液中取出,在与上述耐擦性评价相同的条件下,确认涂膜的剥落程度。

[0287] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于表1。

[0288] ◎:涂膜没有伤痕、剥离。

[0289] ○:涂膜的一部分有伤痕,但看不到剥离。

[0290] △:涂膜的一部分有伤痕,且涂膜剥离。

[0291] ×:涂膜的整面有伤痕,且涂膜剥离。

[0292] 表1

[0293]

	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	实施例13	实施例14	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6
聚合性化合物	NVC	10.0	10.0	9.6	5.0	13.0	9.1	15.0	9.1	12.0	10.0	10.0	15.0	10.0	7.6	25.0	20.0	10.0	3.0	15.0
	VEEA	38.0	40.0	42.0	50.0	20.0	43.0	20.0	45.0	38.0	38.0	38.0	35.0	20.0	55.0	-	30.0	15.0	33.0	15.0
	PET3A	15.0	5.0	12.0	11.6	20.0	-	18.0	12.0	-	15.0	15.0	2.0	25.0	6.0	29.0	10.0	13.6	5.0	25.0
	PETA-K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PEA	5.6	13.6	5.0	2.0	15.6	4.5	15.6	4.5	11.6	5.6	5.6	16.6	13.6	-	14.6	8.6	30.0	27.6	13.6
光聚合引发剂	819	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
增滑剂	TPO	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	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
阻聚剂	UV3500	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	0.2	0.2	0.2	0.2
	MEHQ	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
颜料	氧化钛	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
分散剂	Sol 36000	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	2.0	2.0	2.0	2.0
合计量		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	100.0	100.0	100.0
基材		1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	1	1	1	1	1	1	1	1
密合性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	△	△
耐擦性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	○	△
耐醇性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	△	△	△	△

[0294] 由上述表1可知,单体A和N-乙基己内酰胺的含量在规定范围内(实施例)与在规定范围外的情况(比较例)相比,可以得到密合性、耐擦性和耐醇性优异的放射线固化型喷

墨用油墨组合物。另外,除了上述以外,可知季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯的含量也在规定范围内(实施例1~8、10~12)与不含有它们的情况或在规定范围外的情况(实施例9、13、14)相比,可以得到密合性、耐擦性和耐醇性更优异的油墨组合物。

[0295] 进而,以下,利用实施例进一步具体说明本发明的第2实施方式,但本实施方式不只限于这些实施例。

[0296] [使用原料]

[0297] 下述的实施例和比较例中使用的原料如下所述。

[0298] (光聚合引发剂)

[0299] • IRGACURE 819 (BASF公司制,商品名,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷,在表2中简写为819。)

[0300] • DAROCURE TPO (BASF公司制,商品名,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化磷,在表2中简写为TPO。)

[0301] (颜料(氧化钛))

[0302] • Tipaque (注册商标) CR-60-2 (石原产业公司 (ISHIHARA SANGYO KAISHA, LTD.) 制,商品名,在表2中简写为CR60-2。)

[0303] • Tipaque (注册商标) PF-711 (石原产业公司制,在表2中简写为PF-711。)

[0304] • Tipaque (注册商标) CR-58-2 (石原产业公司制,在表2中简写为CR58-2。)

[0305] (分散剂)

[0306] • Solspense 36000 (Noveon公司制,商品名)

[0307] (阻聚剂)

[0308] • 对甲氧基苯酚(关东化学公司(KANTO CHEMICAL CO., INC)制,在表2中简写为MEHQ。)

[0309] (表面活性剂)

[0310] • BYK-3500 (BYK-Chemie公司制,商品名,聚硅氧烷,两末端,在表2中简写为BYK3500。)

[0311] (聚合性化合物)

[0312] • VEEA (丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯,日本触媒公司(Nippon Shokubai Co., Ltd.)制,商品名,在表2中简写为VEEA。)

• V-CAP (N-乙烯基己内酰胺,ISP公司制,商品名,在表2中简写为NVC。)

[0313] • Biscoat#192 (丙烯酸苯氧基乙酯,大阪有机化学工业公司制,商品名,在表2中简写为PEA。)

[0314] • SR-444 (季戊四醇三丙烯酸酯,Sartomer公司制,商品名,在表2中简写为PETA。)

[0315] (基材)

[0316] • 基材1(封装基材):环氧树脂面1(Sharp公司制,面装型封装,型号“P-LFBGA048-0606”)

[0317] • 基材2(半导体基材):硅面2(SUMCO公司制,SOI晶片)

[0318] • 基材3(其它基材):Lumirror(注册商标)E20#125(Toray公司制,商品名,双轴拉伸聚酯(PET)膜,白色级,厚度125 $\mu$ m)

[0319] 应予说明,上述基材2使用形成电路并切割成半导体芯片的制品。电路形成时,晶

片表面的氧化硅层的厚度为50nm。

[0320] [实施例1~6、比较例1~6]

[0321] (颜料分散液的制备)

[0322] 在制备油墨组合物之前,制备颜料分散液。按氧化钛为60质量%、分散剂为5质量%、作为聚合性化合物的VEEA为35质量%的比例将上述各物质分别混合,用搅拌器搅拌1小时。将搅拌后的混合液用珠磨机进行分散,得到了颜料分散液。应予说明,分散条件是将直径0.65mm的氧化锆珠以70%的填充率进行填充,圆周速度为9m/s,分散时间为2~4小时。

[0323] (油墨组合物的制备)

[0324] 将下述表2中记载的成分按表2中记载的组成(单位:质量%)进行添加(表2中,颜料和VEEA的一部分作为上述颜料分散液来添加),在常温下混合搅拌1小时使其完全溶解。进一步将其用5 $\mu$ m的膜滤器过滤,得到了各紫外线固化型喷墨用油墨组合物。

[0325] 应予说明,表2中,颜料分散液是基于作为固体成分的颜料和VEEA的含量而算出组成,因此没有记载分散剂。另外,表2中的空栏部意味着无添加。

[0326] 表2

[0327]

	实施 例1	实施 例2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	实施 例6	比较 例1	比较 例2	比较 例3	比较 例4	比较 例5	比较 例6
光聚合 引发剂	819	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	TPO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
颜料	CR60-2	12	15	18	15	15	5	25				
	PF-711								12			
	CR58-2									12	5	25
阻聚剂	MEHQ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	BYK-3500	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面活性剂	VEEA	39.6	39.6	39.6	39.6	33.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6
	NVC	8.0	8.0	8.0	5.0	20.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	PEA	16.2	13.2	10.2	16.2	7.2	23.2	3.2	16.2	16.2	23.2	3.2
	PETA	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9	14.9
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

[0328] [评价项目]

[0329] 对各实施例和比较例中制备的紫外线固化型喷墨用油墨组合物,利用以下的方法

评价氧化钛的中值粒径、固化性、耐擦性、明亮度和保存稳定性。

[0330] (中值粒径)

[0331] 利用动态光散射法测定各油墨组合物中的氧化钛的中值粒径。作为预处理,将各油墨组合物用乙二醇二乙醚进行稀释,将得到的液体用于测定。作为测定仪,使用堀场制作所公司(HORIBA,Ltd)制的动态光散射式粒径分布测定装置LB-550。

[0332] (固化性)

[0333] 利用喷墨打印机PX-G5000(精工爱普生公司(Seiko Epson Corporation)制,商品名),将上述紫外线固化型喷墨用油墨组合物填充到各自的喷嘴列。常温、常压下,在记录析像度720dpi×720dpi和液滴重量7ng的条件下,在上述基材1上印刷实心图案图像。应予说明,该实心图案图像是对于以记录析像度规定的作为最小记录单位区域的像素的全部像素进行点(dot)记录而得的图像。

[0334] 与上述印刷同时,从搭载于托架的侧面的紫外线照射装置内的UV-LED照射照射强度为400mW/cm<sup>2</sup>、且波长为395nm的紫外线使实心图案图像固化。应予说明,利用指触试验,在图像(涂膜表面)的粘着感消失的时刻判断为固化。

[0335] 评价通过算出固化时所需要的紫外线的照射能量来进行。照射能量[mJ/cm<sup>2</sup>]是测定受到光源照射的被照射表面的照射强度[mW/cm<sup>2</sup>],由其与照射持续时间[s]之积而求出。照射强度的测定利用紫外线强度计UM-10、受光部UM-400(均为KONICA MINOLTA SENSING, INC.制)来进行。

[0336] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于下述表3。

[0337] ◎:低于300mJ/cm<sup>2</sup>

[0338] ○:300mJ/cm<sup>2</sup>以上且低于500mJ/cm<sup>2</sup>

[0339] ×:500mJ/cm<sup>2</sup>以上

[0340] (耐擦性)

[0341] 对上述基材1~3进行与上述固化性的评价项目相同的实心图案图像的印刷和固化。并且,利用负荷变动型摩擦磨损试验系统(TRIBOGEAR TYPE-HHS2000(商品名),新东科学公司制)确认固化膜(涂膜)的剥落程度。条件是将负荷设定为150gf,用Φ0.2mm的蓝宝石针刮擦固化后的实心图案图像,确认涂膜剥落的程度。

[0342] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于表3。

[0343] ◎:涂膜面没有伤痕、剥离。

[0344] ○:涂膜面有伤痕,无剥离。

[0345] ×:涂膜面有伤痕,且涂膜剥离。

[0346] (明亮度)

[0347] 对上述基材1(黑色的基材)进行与上述固化性的评价项目相同的实心图案图像的印刷和固化。并且,利用测色计(GretagMacbeth公司制的AG Type Spectrolino)测定基材1上的实心图案图像的明亮度。根据该明亮度,判断图像的视觉辨认度的优劣。

[0348] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。明亮度50是在黑色的封装上能够识别下限白度的水平的数值。将评价结果示于表3。

[0349] ◎:明亮度60以上。

[0350] ○:明亮度50以上且低于60。

[0351] ×:明亮度低于50。

[0352] (保存稳定性)

[0353] 向30mL容积的玻璃瓶中分别投入24mL的上述各油墨组合物,在50℃下避光放置14天。通过测定相对于放置前的油墨粘度的放置后的油墨粘度,算出放置前后的油墨的增稠率,由此评价油墨的保存稳定性。

[0354] 评价基准如下所述。◎和○是实用上能够容许的评价基准。将评价结果示于表3。

[0355] ◎:低于10%。

[0356] ○:10%以上且低于20%。

[0357] ×:20%以上。

[0358] 表3

[0359]

	中值 粒径	固化 性	耐擦性			明亮度	保存 稳定 性
			基材 1	基材 2	基材 3	基材 1	
实施例1	260nm	◎	◎	◎	×	○	◎
实施例2	250nm	◎	◎	◎	×	◎	◎
实施例3	260nm	◎	○	○	×	◎	◎
实施例4	250nm	○	◎	◎	×	◎	◎
实施例5	250nm	◎	◎	◎	×	◎	◎
实施例6	250nm	◎	◎	◎	×	◎	○
比较例1	250nm	×	◎	◎	×	×	◎
比较例2	260nm	×	×	×	×	◎	◎
比较例3	280nm	○	×	×	×	○	◎
比较例4	330nm	×	×	×	×	○	◎
比较例5	330nm	○	○	○	×	×	◎
比较例6	330nm	×	×	×	×	◎	◎

[0360] 由上述表3可知,含有聚合性化合物、光聚合引发剂、中值粒径和含量为规定范围的氧化钛,且用于在作为被记录介质的封装基材或半导体基材上进行记录的紫外线固化型喷墨用油墨组合物在油墨的固化性和保存稳定性、固化的油墨的耐擦性、以及记录的图像的视觉辨识度(明亮度)方面均优异。

[0361] 更具体而言,首先,可知颜料(氧化钛)的中值粒径为260nm以下时(各实施例)与超过260nm时(比较例3~6)相比,固化性和耐擦性优异。另外,可知颜料(氧化钛)的含量为12~18质量%的范围内时(各实施例)与在该范围外时(比较例1、2、5、6)相比,固化性、耐擦性和视觉辨识度优异。

[0362] 另外,可知将实施例的油墨组合物印刷在作为封装基材的基材1和作为半导体基材的基材2上而成的图像,与印刷在不是封装基材、半导体基材中的任一个的基材3上而成的图像相比,耐擦性优异。

[0363] 将2010年11月30日提交的日本专利申请2010-267335和2010年11月30日提交的日本专利申请2010-267144的全部内容援引于此。