



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202519566 A

(43)公開日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：113127206

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C08F283/10 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C08F2/46 (2006.01)

C09K3/10 (2006.01)

C09J11/04 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/21

日本

2023-119225

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

日本

(72)發明人：岩谷一希 IWAYA, KAZUKI (JP)；齊藤信雄 SAITO, NOBUO (JP)；大坪広大

OTSUBO, KODAI (JP)；永田理恵子 NAGATA, RIEKO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

光硬化性樹脂組成物、接著劑、密封材、塗佈劑、硬化物、半導體裝置、電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化、接著、密封及塗佈之方法

(57)摘要

本發明之課題係提供一種無需以加熱來進行正式硬化的光硬化性樹脂組成物、包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含該硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

本發明提供一種光硬化性樹脂組成物，其包含：(A)聚合性化合物；(B)光聚合起始劑；及(C)光子上轉換材料；並提供包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物的硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

The present invention aims to provide a photocurable resin composition that does not require main curing by heat, an adhesive, sealant or coating agent containing the photocurable resin composition, a cured product thereof, a semiconductor device or electronic component containing the cured product, and curing, adhesion, sealing and coating methods using the photocurable resin composition.

Provided as a solution in the present invention are a photocurable resin composition which contains (A) a polymerizable compound, (B) a photopolymerization initiator, and (C) a photon upconversion material; an adhesive, sealant or coating agent containing the photocurable resin composition; a cured product thereof; a semiconductor device or electronic component containing the cured product; and curing, adhesion, sealing and coating methods using the photocurable resin composition.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 光硬化性樹脂組成物、接著劑、密封材、塗佈劑、硬化物、半導體裝置、電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化、接著、密封及塗佈之方法

【英文發明名稱】 PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALANT, COATING AGENT, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE, ELECTRONIC COMPONENT, AND CURING, ADHESION, SEALING AND COATING METHODS USING PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

【中文】

本發明之課題係提供一種無需以加熱來進行正式硬化的光硬化性樹脂組成物、包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含該硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

本發明提供一種光硬化性樹脂組成物，其包含：(A)聚合性化合物；(B)光聚合起始劑；及(C)光子上轉換材料；並提供包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物的硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

【英文】

The present invention aims to provide a photocurable resin composition that does not require main curing by heat, an adhesive, sealant or coating agent containing the photocurable resin composition, a cured product thereof, a semiconductor device or electronic component containing the cured product, and curing, adhesion, sealing and coating methods using the photocurable resin composition.

Provided as a solution in the present invention are a photocurable resin composition which contains (A) a polymerizable compound, (B) a photopolymerization initiator, and (C) a photon upconversion material; an adhesive, sealant or coating agent containing the photocurable resin composition; a cured product thereof; a semiconductor device or electronic component containing the cured product; and curing, adhesion, sealing and coating methods using the photocurable resin composition.

【指定代表圖】 本案無圖式

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 光硬化性樹脂組成物、接著劑、密封材、塗佈劑、硬化物、半導體裝置、電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化、接著、密封及塗佈之方法

【英文發明名稱】 PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, SEALANT, COATING AGENT, CURED PRODUCT, SEMICONDUCTOR DEVICE, ELECTRONIC COMPONENT, AND CURING, ADHESION, SEALING AND COATING METHODS USING PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明係關於光硬化性樹脂組成物、包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物的硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

【先前技術】

【0002】 藉由紫外線(UV)照射而暫時固定後再藉由熱而正式硬化之型態的接著劑係被使用於許多領域(例如專利文獻 1、2)。若接著劑包含填充物等，則該填充物等會成為 UV 照射光的遮蔽物，或者，若適用接著劑之處為複雜的形狀，則可能遮蔽到 UV 照射光，而在接著劑中產生 UV 照射光未能到達的部分。在此情況下，該部分會未硬化，因而難以得到所期望的硬化程度。因此，在 UV

照射光未到達而存在有未硬化部分的用途中，係以藉由加熱進行正式硬化為目的而使用該型態的接著劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 日本特開 2009-51954 號公報

[專利文獻 2] 國際公開第 2005/052021 號

【發明內容】

【0004】 另一方面，考量到提升生產性的觀點以及應用於不耐熱之構件的情況，期望能有一種不需要以加熱來進行正式硬化且僅照射光線即可完成硬化的接著劑。

【0005】 是以，本發明之課題係提供一種不需要以加熱來進行正式硬化的光硬化性樹脂組成物、包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物的硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

【0006】 用以解決前述課題的具體手段如下。

本發明的態樣包含：以下的硬化性樹脂組成物、接著劑、密封材或塗佈劑、硬化物、半導體裝置或電子零件、硬化物的製造方法、光硬化性樹脂組成物的硬化方法、光硬化性樹脂組成物的用途、接著方法、密封方法及塗佈方法。

(1)一種光硬化性樹脂組成物，其包含：

(A)聚合性化合物；

(B)光聚合起始劑；及

(C)光子上轉換(photon upconversion)材料。

(2)如前述(1)所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)光聚合起始劑為會藉由波長 500nm 以下的光而活化的光聚合起始劑。

(3)如前述(1)或(2)所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑、或此等的任意組合。

(4)如前述(1)至(3)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)光子上轉換材料的發光波長包含 500nm 以下的波長。

(5)如前述(1)至(4)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(A)聚合性化合物為自由基聚合性化合物、陽離子聚合性化合物、陰離子聚合性化合物、或此等的任意組合。

(6)如前述(1)至(5)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，係用於藉由照射波長超過 500nm 之光線所進行的硬化。

(7)如前述(1)至(6)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，係使用於半導體裝置或電子零件用的接著劑、密封材或塗佈劑。

(8)一種接著劑、密封材或塗佈劑，其包含：前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物。

(9)一種硬化物，係由前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物或者前述(8)所述之接著劑、密封材或塗佈劑硬化而成。

(10)一種半導體裝置或電子零件，其包含：前述(9)所述之硬化物。

(11)一種硬化物的製造方法，其包含下述步驟：對於前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物或者前述(8)所述之接著劑、密封材或塗佈劑，照射波長超過 500nm 的光線。

(12)一種光硬化性樹脂組成物的硬化方法，其包含下述步驟：對於前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，照射波長超過 500nm 的光線。

(13)一種前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物之用途，係用於藉由照射波長超過 500nm 的光線所進行的硬化。

(14)一種接著方法，係藉由光硬化性樹脂組成物將至少兩個零件予以接著的方法，該接著方法包含下列步驟：

將前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗佈於前述至少兩個零件中的至少一者之步驟；及

對於前述至少兩個零件中的至少一者、前述光硬化性樹脂組成物、或該等兩者，照射波長超過 500nm 的光線之步驟。

(15)一種密封方法，係藉由光硬化性樹脂組成物將零件間或零件內之間隙予以密封的方法，該密封方法包含下列步驟：

將前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗佈或注入於前述零件間或零件內之間隙之步驟；

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光線之步驟。

(16)一種塗佈方法，係藉由光硬化性樹脂組成物而塗佈對象物之表面的方法，該塗佈方法包含下列步驟：

將如前述(1)至(7)中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗布於前述對象物之步驟；及

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光線之步驟。

【0007】 根據本發明之態樣，提供無需以加熱來進行正式硬化的光硬化性樹脂組成物、包含該光硬化性樹脂組成物的接著劑、密封材或塗佈劑、其硬化物、包含其硬化物的半導體裝置或電子零件、以及使用光硬化性樹脂組成物之硬化方法、接著方法、密封方法及塗佈方法。

【實施方式】

【0008】 本說明書中，「紫外光」係指波長 200nm 至 380nm 的光，「可見光」係指波長 380nm 至 780nm 的光，「近紅外光」係指波長 780nm 至 2500nm 的光，「(中)紅外光」係指波長 $2.5\ \mu\text{m}$ 至 $25\ \mu\text{m}$ 的光。

本說明書中，依照合成樹脂領域中的慣例，對於構成硬化前之硬化性樹脂組成物的成分而言，儘管其成分並非高分子，例如在硬化前之預聚物化合物的情況，有時仍會使用包含一般意指高分子(尤其合成高分子)之用詞「樹脂」的名稱。

本說明書中，「(甲基)丙烯醯基」包含甲基丙烯醯基及丙烯醯基兩者。又，「(甲基)丙烯酸酯化合物」包含丙烯酸酯化合物及甲基丙烯酸酯化合物兩者。

又，本說明書中，有時將「光硬化性樹脂組成物」簡稱為「樹脂組成物」。

【0009】 [光硬化性樹脂組成物]

本發明之一態樣的光硬化性樹脂組成物包含：

- (A)聚合性化合物；
- (B)光聚合起始劑；及
- (C)光子上轉換材料。

根據此態樣，可提供無需以加熱來進行正式硬化的光硬化性樹脂組成物。

【0010】 本案發明人著眼於可將長波長光轉換成短波長光的光子上轉換材料。就光子上轉換材料而言，係藉由照射特定的光線並經由多光子激發、三重態-三重態湮滅過程而生成高能量狀態，在此等進行緩和的過程中，發出波長比入射光更短的光線。本案發明人認為，藉由使樹脂組成物中含有此光子上轉換材料，並對於樹脂組成物照射長波長的光線，而使光子上轉換材料在樹脂組成物的內部進行波長轉換，產生短波長光而可使光聚合起始劑活化。本案發明人等已確認到藉由光子上轉換發光來進行樹脂組成物的硬化。另外，本案發明人已確認到即使存在 UV 照射光的遮蔽物，亦可藉由光子上轉換發光來進行樹脂組成物的硬化，不需要以加熱來進行正式硬化。

【0011】 (A)聚合性化合物

本態樣的光硬化性樹脂組成物包含(A)聚合性化合物(以下亦稱為「成分(A)」)。(A)聚合性化合物賦予樹脂組成物硬化性及接著性。本態樣中，就(A)聚合性化合物而言，可因應後述(B)光聚合起始劑的種類，而適當地從自由基聚合性化合物、陽離子聚合性化合物、陰離子聚合性化合物或此等的任意組合中選擇。

【0012】 自由基聚合性化合物的例子可列舉：(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯醯胺化合物、氰基丙烯酸酯化合物、馬來醯亞胺化合物、乙烯醚化合物、苯乙烯化合物、丙二酸亞甲酯(methylene malonate)類(2-亞甲基-1,3-二羰基化合物及其衍生物)等具有不飽和雙鍵的化合物或具有不飽和雙鍵的化合物與硫醇化合物的混合物(可進行烯-硫醇反應的混合物)，但不限定於此等。

【0013】 本說明書中所謂的(甲基)丙烯酸酯化合物係指分子內具有至少一個(甲基)丙烯醯基的化合物，可列舉：具有一個(甲基)丙烯醯基的單官能(甲基)丙

烯酸酯化合物、及具有兩個以上之(甲基)丙烯酸鹽基的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。單官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子可列舉：

(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(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)丙烯酸四氫糠酯、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-第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸 3-苯氧基苄酯等一元醇與(甲基)丙烯酸的酯；(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基-3-苯氧基丙酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸 3,3,5-三甲基環己基酯、環狀三羥甲基丙烷甲醛丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 1-萘甲酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、壬基苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氫二環戊二烯酯、(甲基)丙烯酸 2-(鄰苯基苯氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸異莰基環己酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基-2-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基-2-金剛

烷酯、(甲基)丙烯酸 2-異丙基金剛烷-2-酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛烷酯、(甲基)丙烯酸(金剛烷-1-氧基)甲酯、(甲基)丙烯酸 2-異丙基-2-金剛烷酯、1-甲基-1-乙基-1-金剛烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、1,1-二乙基-1-金剛烷基甲醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-環己基丙烷-2-酯、(甲基)丙烯酸 1-異丙基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸 1-乙基環戊酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基環己酯、(甲基)丙烯酸四氫呋喃酯、(甲基)丙烯酸四氫-2-呋喃酯、(甲基)丙烯酸 2-側氧基四氫呋喃-3-酯、(甲基)丙烯酸(5-側氧基四氫呋喃-2-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-側氧基-1,3-二氧雜環戊烷-4-基)甲酯、N-丙烯醯氧基乙基六氫酞醯亞胺、 α -丙烯醯基- ω -甲氧基聚(氧基乙烯)、(甲基)丙烯酸 1-乙氧基乙酯等多元醇的單(甲基)丙烯酸酯或一元醇與(甲基)丙烯酸的酯等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子可列舉：參(2-羥乙基)三聚異氰酸酯的二丙烯酸酯及/或二甲基丙烯酸酯；參(2-羥乙基)三聚異氰酸酯三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯或其寡聚物；新戊四醇三丙烯酸酯及/或三甲基丙烯酸酯或其寡聚物；二新戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；參(丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸酯；經己內酯改質之參(丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸酯；經己內酯改質之參(甲基丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸酯；經烷基改質之二新戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；經己內酯改質之二新戊四醇的聚丙烯酸酯及/或聚甲基丙烯酸酯；乙氧基化雙酚 A 二丙烯酸酯及/或乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯；二氫環戊二乙基丙烯酸酯及/或二氫環戊二乙基甲基丙烯酸酯、以及聚酯丙烯酸酯及/或聚酯甲基丙烯酸酯、二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)的聚(甲基)丙烯酸酯、一分子中

具有兩個以上之(甲基)丙烯醯基的聚胺基甲酸酯、一分子中具有兩個以上之(甲基)丙烯醯基的聚酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸異苄酯、苯氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸 4-第三丁基環己酯、環氧樹脂半丙烯酸酯等，但不限定於此等。

(甲基)丙烯酸酯化合物可使用上述(甲基)丙烯酸酯化合物中的任一種，亦可併用兩種以上。

(甲基)丙烯酸酯化合物的市售產品可列舉例如：Daicel-Allnex 股份有限公司製之聚酯丙烯酸酯(產品名稱：EBECRYL810)、Daicel-Allnex 股份有限公司製之二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯(產品名稱：EBECRYL140)、東亞合成股份有限公司製之聚酯丙烯酸酯(產品名稱：M7100)、共榮社化學股份有限公司製之二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯(產品名稱：LightacrylateDCP-A)、日本化藥公司製之經新戊二醇改質之三羥甲基丙烷二丙烯酸酯(產品名稱：KAYARADR-604)等，但不限定於此等。

【0014】 (甲基)丙烯醯胺化合物係具有至少一個丙烯醯胺基($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}-$)或甲基丙烯醯胺基($(\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-)$)的化合物。(甲基)丙烯醯胺化合物的例子可列舉 $\text{N,N}'$ -亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、 $\text{N,N}'$ -伸乙基雙(甲基)丙烯醯胺、1,2-二(甲基)丙烯醯胺乙二醇等，但不限定於此等。

【0015】 氰基丙烯酸酯化合物可使用 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})-\text{COOR}$ 所示之公知者。式中，R 為烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、芳基等酯殘基。又，酯殘基的碳數並無特別限定，通常可使用具有 1 至 8 個碳者。又，亦可使用由烷氧基烷基或三烷基矽基烷基等經取代之烴基所構成的酯殘基。

氰基丙烯酸酯化合物的例子可列舉：氰基丙烯酸甲酯、氰基丙烯酸乙酯、氰基丙烯酸丙酯、氰基丙烯酸丁酯、氰基丙烯酸環己酯等氰基丙烯酸烷基及環烷基酯、氰基丙烯酸烯丙酯、氰基丙烯酸甲基烯丙酯、氰基丙烯酸環己烯酯等氰基丙烯酸烯基及環烯基酯、氰基丙烯酸炔丙酯等氰基丙烯酸炔基酯、氰基丙烯酸苯酯、氰基丙烯酸甲苯甲醯酯等氰基丙烯酸芳基酯、含有雜原子的氰基丙烯酸甲氧基乙酯、氰基丙烯酸乙氧基乙酯、氰基丙烯酸糠酯、含有矽的氰基丙烯酸三甲基矽基甲酯、氰基丙烯酸三甲基矽基乙酯、氰基丙烯酸三甲基矽基丙酯、氰基丙烯酸二甲基乙基矽基甲酯等，但不限定於此等。

此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0016】本說明書中，馬來醯亞胺化合物係具有至少一個馬來醯亞胺基的化合物。馬來醯亞胺化合物中包含具有一個馬來醯亞胺基的單官能馬來醯亞胺化合物以及具有兩個以上之馬來醯亞胺基的多官能馬來醯亞胺化合物，有時會特別將具有兩個馬來醯亞胺基的馬來醯亞胺化合物稱為雙馬來醯亞胺化合物。雙馬來醯亞胺化合物的例子可列舉：N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)雙馬來醯亞胺、雙酚A二苯醚雙馬來醯亞胺、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、4-甲基-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺、1,6'-雙馬來醯亞胺-(2,2,4-三甲基)己烷、雙-(3-乙基-5-甲基-4-馬來醯亞胺苯基)甲烷、間伸苯基雙馬來醯亞胺(N,N'-1,3-伸苯基雙馬來醯亞胺)、1,6-雙馬來醯亞胺己烷、1,2-雙馬來醯亞胺乙烷(N,N'-伸乙基二馬來醯亞胺)、N,N'-(1,2-伸苯基)雙馬來醯亞胺、N,N'-1,3-伸苯基二馬來醯亞胺、N,N'-1,4-伸苯基二馬來醯亞胺、N,N'-(磺醯基二對伸苯基)二馬來醯亞胺、N,N'-[3,3'-(1,3-伸苯基二氧基)二苯基]雙馬來醯亞胺、N,N'-[4,4'-(1,3-伸苯基二氧基)二

苯基]雙馬來醯亞胺、4,4'-二馬來醯亞胺苯醚，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0017】在對於樹脂組成物的硬化物要求低之常溫彈性係數的情況下，雙馬來醯亞胺化合物可使用具有源自二聚物酸之羥基的雙馬來醯亞胺化合物。這樣的雙馬來醯亞胺化合物例如記載於日本特開 2015-193725 號公報。具有源自二聚物酸之羥基的雙馬來醯亞胺化合物的市售產品可列舉例如：在 25°C 為液態的產品名稱「BMI-689」、產品名稱「BMI-1500」、產品名稱「BMI-1700」，或是在 25°C 為固態的產品名稱「BMI-3000」(皆為 Designer Molecules Inc.公司製)，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0018】單官能馬來醯亞胺化合物的例子可列舉：N-正丁基馬來醯亞胺、N-己基馬來醯亞胺、2-馬來醯亞胺乙基-碳酸乙酯、2-馬來醯亞胺乙基-碳酸丙酯、N-乙基-(2-馬來醯亞胺乙基)胺基甲酸酯等單官能脂肪族馬來醯亞胺化合物；N-環己基馬來醯亞胺等脂環式單官能馬來醯亞胺化合物、N-苯基馬來醯亞胺等 N-芳基馬來醯亞胺；N-苄基馬來醯亞胺等 N-芳烷基馬來醯亞胺，但不限定於此等。前述脂肪族馬來醯亞胺及脂環式馬來醯亞胺亦可具有取代基，該取代基可列舉例如苯基、苄基、羥基等。前述 N-芳基馬來醯亞胺及 N-芳烷基馬來醯亞胺亦可具有取代基，該取代基可列舉例如烷基、硝基、羥基、烷氧基、羧基、鹵素基等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。單官能馬來醯亞胺的市售產品可列舉例如：Imilex^(R)-C、Imilex^(R)-P(皆為日本觸媒股份有限公司製)、O-CPMI(大和化成工業股份有限公司製)，但不限定於此等。

【0019】乙烯醚化合物係具有至少一個乙烯醚基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-$)的化合物。乙烯醚化合物的例子可列舉：乙基乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三

乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、十二基乙烯醚、環己基乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、壬二醇二乙烯醚、環己烷二醇二乙烯醚、環己烷二甲醇二乙烯醚等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0020】 苯乙烯化合物係具有至少一個苯乙烯基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ -)的化合物。苯乙烯化合物的例子可列舉：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0021】 所謂的丙二酸亞甲酯類，係分子內具有至少一個亞甲基的丙二酸酯類，可列舉具有一個亞甲基的單官能丙二酸亞甲酯類及具有兩個以上之亞甲基的多官能丙二酸亞甲酯類。丙二酸亞甲酯類之分子量較佳為 220 以上。可使用之丙二酸亞甲酯類的種類並無特別限制，除了可使用 WO2018/212330A1 等記載的化合物以外，亦可使用已揭示的各種丙二酸亞甲酯類。丙二酸亞甲酯類可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0022】 具有不飽和雙鍵的化合物與硫醇化合物的混合物中的硫醇化合物係含有至少一個硫醇基的化合物，該硫醇基可與具有不飽和雙鍵的化合物的不飽和雙鍵進行自由基加成反應(烯-硫醇反應)。就硫醇化合物而言，大致上可分為分子中具有酯鍵等水解性部分結構(亦即水解性)的硫醇化合物、與不具有這種部分結構(亦即非水解性)的硫醇化合物。

水解性的硫醇化合物的例子可列舉：三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：TMMP)、參-[(3-巰基丙酰氧基)-乙基]-三聚異氰酸酯(SC

有機化學股份有限公司製：TEMPIC)、新戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：PEMP)、四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：EGMP-4)、二新戊四醇陸(3-巰基丙酸酯)(SC 有機化學股份有限公司製：DPMP)、新戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(RESONAC 股份有限公司製：KARENZ MT(註冊商標)PE1)、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吡-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(RESONAC 股份有限公司製：KARENZ MT(註冊商標)NR1)等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

非水解性的多官能硫醇化合物的例子可列舉：1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)甘脲(四國化成工業股份有限公司製：TS-G)、(1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)甘脲(四國化成工業股份有限公司製：C3 TS-G)、1,3,4,6-肆(巰基甲基)甘脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a-甲基甘脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二甲基甘脲、1,3,4,6-肆(巰基甲基)-3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-肆(2-巰基乙基)-3a,6a-二苯基甘脲、1,3,4,6-肆(3-巰基丙基)-3a,6a-二苯基甘脲、參(3-巰基丙基)三聚異氰酸酯、1,3,5-參[3-(2-巰基乙基氫硫基)丙基]三聚異氰酸酯、1,3,5-參[2-(3-巰基丙氧基)乙基]三聚異氰酸酯、新戊四醇三丙烷硫醇(SC 有機化學股份有限公司製：PEPT)、3-[2,3-雙(3-氫硫基丙氧基)丙氧基]丙烷-1-硫醇、1,2,3-參(3-巰基丙氧基)丙烷、3-[2,2-雙[(3-巰基丙氧基)甲基]丁氧基]-1-丙烷硫醇、新戊四醇四丙烷硫醇、1,2,3-參(巰基甲基硫基)丙烷、1,2,3-參(2-巰基乙基硫基)丙烷、1,2,3-參(3-巰基丙基硫基)丙烷、4-巰基甲基-1,8-二巰基-3,6-二硫雜辛烷、5,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,7-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十一烷、4,8-二巰基甲基-1,11-二巰基-3,6,9-三硫雜十

一烷、肆(巰基甲基硫基甲基)甲烷、肆(2-巰基乙基硫基甲基)甲烷、肆(3-巰基丙基硫基甲基)甲烷、1,1,3,3-肆(巰基甲基硫基)丙烷、1,1,2,2-肆(巰基甲基硫基)乙烷、1,1,5,5-肆(巰基甲基硫基)-3-硫雜戊烷、1,1,6,6-肆(巰基甲基硫基)-3,4-二硫雜己烷、2,2-雙(巰基甲基硫基)乙烷硫醇、3-巰基甲基硫基-1,7-二巰基-2,6-二硫雜庚烷、3,6-雙(巰基甲基硫基)-1,9-二巰基-2,5,8-三硫雜壬烷、3-巰基甲基硫基-1,6-二巰基-2,5-二硫雜己烷、1,1,9,9-肆(巰基甲基硫基)-5-(3,3-雙(巰基甲基硫基)-1-硫雜丙基)3,7-二硫雜壬烷、參(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)甲烷、參(4,4-雙(巰基甲基硫基)-2-硫雜丁基)甲烷、肆(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)甲烷、肆(4,4-雙(巰基甲基硫基)-2-硫雜丁基)甲烷、3,5,9,11-肆(巰基甲基硫基)-1,13-二巰基-2,6,8,12-四硫雜十三烷、3,5,9,11,15,17-陸(巰基甲基硫基)-1,19-二巰基-2,6,8,12,14,18-六硫雜十九烷、9-(2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基)-3,5,13,15-肆(巰基甲基硫基)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫雜十七烷、3,4,8,9-肆(巰基甲基硫基)-1,11-二巰基-2,5,7,10-四硫雜十一烷、3,4,8,9,13,14-陸(巰基甲基硫基)-1,16-二巰基-2,5,7,10,12,15-六硫雜十六烷、8-[雙(巰基甲基硫基)甲基]-3,4,12,13-肆(巰基甲基硫基)-1,15-二巰基-2,5,7,9,11,14-六硫雜十五烷、4,6-雙[3,5-雙(巰基甲基硫基)-7-巰基-2,6-二硫雜庚基硫基]-1,3-二硫雜環己烷、4-[3,5-雙(巰基甲基硫基)-7-巰基-2,6-二硫雜庚基硫基]-6-巰基甲基硫基-1,3-二硫雜環己烷、1,1-雙[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二硫雜環己基硫基]-1,3-雙(巰基甲基硫基)丙烷、1-[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二硫雜環己基硫基]-3-[2,2-雙(巰基甲基硫基)乙基]-7,9-雙(巰基甲基硫基)-2,4,6,10-四硫雜十一烷、3-[2-(1,3-二硫雜環丁基)]甲基-7,9-雙(巰基甲基硫基)-1,11-二巰基-2,4,6,10-四硫雜十一烷、9-[2-(1,3-二硫雜環丁基)]甲基-3,5,13,15-肆(巰基甲基硫基)-1,17-二巰基-2,6,8,10,12,16-六硫雜十七烷、3-[2-(1,3-二硫雜環丁基)]甲基-7,9,13,15-肆(巰基

甲基硫基)-1,17-二巰基-2,4,6,10,12,16-六硫雜十七烷、4,6-雙[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二硫雜環己基硫基]-6-[4-(6-巰基甲基硫基)-1,3-二硫雜環己基硫基]-1,3-二硫雜環己烷、4-[3,4,8,9-肆(巰基甲基硫基)-11-巰基-2,5,7,10-四硫雜十一基]-5-巰基甲基硫基-1,3-二硫雜環戊烷、4,5-雙[3,4-雙(巰基甲基硫基)-6-巰基-2,5-二硫雜己基硫基]-1,3-二硫雜環戊烷、4-[3,4-雙(巰基甲基硫基)-6-巰基-2,5-二硫雜己基硫基]-5-巰基甲基硫基-1,3-二硫雜環戊烷、4-[3-雙(巰基甲基硫基)甲基-5,6-雙(巰基甲基硫基)-8-巰基-2,4,7-三硫雜辛基]-5-巰基甲基硫基-1,3-二硫雜環戊烷、2-{雙[3,4-雙(巰基甲基硫基)-6-巰基-2,5-二硫雜己基硫基]甲基}-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3,4-雙(巰基甲基硫基)-6-巰基-2,5-二硫雜己基硫基]巰基甲基硫基甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3,4,8,9-肆(巰基甲基硫基)-11-巰基-2,5,7,10-四硫雜十一基硫基]巰基甲基硫基甲基-1,3-二硫雜環丁烷、2-[3-雙(巰基甲基硫基)甲基-5,6-雙(巰基甲基硫基)-8-巰基-2,4,7-三硫雜辛基]巰基甲基硫基甲基-1,3-二硫雜環丁烷、4-{1-[2-(1,3-二硫雜環丁基)]-3-巰基-2-硫雜丙基硫基}-5-[1,2-雙(巰基甲基硫基)-4-巰基-3-硫雜丁基硫基]-1,3-二硫雜環戊烷、2,2'-[亞環己基雙(硫基-2,1-乙二基硫基)]雙[乙烷硫醇]、4,4'-[(1,3-伸苯基)雙(氧基)]雙[1-丁烷硫醇]等 WO2019/082962 揭示的各種二官能硫醇化合物等、以及前述硫醇化合物的二聚物、三聚物、四聚物，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0023】陽離子聚合性化合物係分子內具有一個以上之陽離子聚合性基的化合物。陽離子聚合性基可列舉環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯醚基等，但不限定於此等。陽離子聚合性化合物的例子可列舉環氧化物、氧雜環丁烷化合物、聚苯乙烯系化合物、乙烯醚化合物等，但不限定於此等。

【0024】環氧化物可列舉：具有一個環氧基的單官能環氧化物、及具有兩個以上之環氧基的多官能環氧化物。就多官能環氧化物而言，大致區分為芳香族多官能環氧化物、與不具有芳香環的多官能環氧化物。

【0025】就具有芳香環骨架的環氧樹脂而言，多官能型環氧樹脂具體上可列舉：雙酚 A 型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製的 EPICLON(註冊商標)850、850-S、EXA-850CRP、EXA-8067 等)、包含對於環氧樹脂與雙酚 A 骨架加成聚環氧烷(polyalkylene oxide)結構而成之化合物的特殊環氧樹脂(旭化成股份有限公司製的 AER9000、艾迪科(ADEKA)股份有限公司製的 EP-4000S、EP-4003S、EP-4010S)、雙酚 F 型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製的 EPICRON(註冊商標)830-S、EXA-830LVP 等)、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製的 EPICRON(註冊商標)、HP-4032D、HP-720H 等)、酚(phenol)酚醛清漆(novolac)型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製的 EPICLON(註冊商標)N-740、N-770 等)、甲酚(cresol)酚醛清漆型環氧樹脂(DIC 股份有限公司製的 EPICRON(註冊商標)、N-660、N-670、N-655-EXP-S 等)等。關於多官能型環氧樹脂所包含的多官能型環氧化物，具體上可列舉：四(氫苯基)烷的環氧丙醚、四羥基二苯甲酮的環氧丙醚、環氧化聚乙烯酚等。就單官能型環氧樹脂而言，關於單官能型環氧樹脂所包含的化合物，具體上可列舉：對第三丁基苯基環氧丙醚(艾迪科股份有限公司製的 ADEKA GLYCILOL(註冊商標)、ED-509E、ED-509S 等)。

【0026】關於具有脂環骨架的環氧樹脂，若為一分子中具有脂環骨架者即可，其包含由形成脂環結構的兩個碳原子與一個氧原子而形成環氧基之伸環烷基氧化物(cycloalkylene oxide)化合物。具有脂環骨架的環氧樹脂，亦可為包含具有脂環骨架之環氧化物者。具有脂環骨架的環氧化物可列舉：環己烷系、環己基

甲酯系、環己基甲醚系、螺系及三環癸烷系的環氧化物。就具有脂環骨架的環氧樹脂而言，具體上可列舉：3,4-環氧環己烷羧酸 3',4'-環氧環甲基酯(大賽璐股份有限公司製的 CELLOXIDE(註冊商標)2021P 等)、(3,3',4,4'-二環氧基)聯環己基(大賽璐股份有限公司製的 CELLOXIDE(註冊商標)8010 等)、1,2:8,9-二環氧基檸檬烯、1,2-環氧基-4-乙基環己烷、2,2-雙(經基甲基)-1-丁醇的 1,2-環氧基-4-(2-環氧乙烷基)環己烷加成物(大賽璐股份有限公司製的 EHPE3150 等)。

【0027】脂肪族環氧樹脂可列舉：多元醇或其環氧烷(alkylene oxide)加成物的聚環氧丙醚。關於脂肪族環氧樹脂所包含的脂肪族環氧化物，具體上可列舉：乙二醇二環氧丙醚、二乙二醇二環氧丙醚、丙二醇二環氧丙醚、1,4-丁二醇二環氧丙醚、新戊二醇二環氧丙醚、1,6-己二醇二環氧丙醚、丙三醇二環氧丙醚、三經甲基丙烷三環氧丙醚(共榮社化學股份有限公司製的 EPOLIGHT 100MF 等)及聚乙二醇二環氧丙醚。又，脂肪族的環狀環氧樹脂可列舉例如：氫化雙酚 A 二環氧丙醚(三菱化學股份有限公司製的 jER YX8000 等)。

【0028】環氧化物的環氧基當量較佳為 90g/eq 至 1000g/eq。環氧化物的環氧基當量可為 800g/eq 以下，亦可為 600g/eq 以下，亦可為 500g/eq 以下，亦可為 400g/eq 以下，亦可為 120g/eq 以上，亦可為 130g/eq 以上，亦可為 150g/eq 以上，亦可為 180g/eq 以上，亦可為 200g/eq 以上。

【0029】就氧雜環丁烷化合物而言，具體上可列舉：3-乙基-3-經基甲基氧雜環丁烷(氧雜環丁烷醇)(東亞合成股份有限公司製的 OXT-101 等)、2-乙基己基氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 OXT-212 等)、苯二甲基雙氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 OXT-121 等)、3-乙基-3-[(3-乙氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 OXT-221 等)、氧雜環丁基倍

半氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 OXT-191 等)、酚酚醛清漆氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 PHOX 等)及 3-乙基-3-苯氧基甲氧雜環丁烷(東亞合成股份有限公司製的 OXT-211 等)。氧雜環丁烷化合物的氧雜環丁烷基當量較佳為 90g/eq 至 500g/eq，亦可為 100g/eq 至 300g/eq。

【0030】 乙烯醚化合物的例子可列舉：乙基乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、羥基丁基乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇的乙烯醚、十二基乙烯醚、及環己基乙烯醚等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0031】 陰離子聚合性化合物的例子可列舉：前述作為陽離子聚合性化合物的例子而列示的環氧化物、或是屬於其硬化劑的硫醇系硬化劑、酚系硬化劑、酸酐系硬化劑、胺系硬化劑等。又，前述作為自由基聚合性化合物的例子而列示的丙二酸亞甲酯類，亦可列舉作為陰離子聚合性化合物。再者，前述作為自由基聚合性化合物的例子而列示的(甲基)丙烯酸酯化合物，在與硫醇化合物組合使用時，亦可列舉作為陰離子聚合性化合物。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0032】 就(A)聚合性化合物而言，可使用自由基聚合性化合物、陽離子聚合性化合物、陰離子聚合性化合物中的任一種，亦可將此等任意組合使用。

【0033】 相對於樹脂組成物的總量 100 質量份，樹脂組成物中的(A)聚合性化合物之含量可為 1 至 99 質量份。在一實施型態中，相對於樹脂組成物的總量 100 質量份，較佳為 5 至 50 質量份，更佳為 7 至 30 質量份。此實施型態的樹脂組成物，即便是填充物等遮蔽物為大量存在的情況下，亦可僅藉由光硬化來進行硬化。又，另一實施型態中，相對於樹脂組成物的總量 100 質量份，樹脂組成物

中的(A)聚合性化合物的含量較佳為 30 至 99 質量份，更佳為 50 至 99 質量份，再佳為 60 至 99 質量份。又，相對於樹脂組成物所包含的全部有機物(惟有機填充物及彈性體等賦予低應力之材料除外)的總量 100 質量份，樹脂組成物中的(A)聚合性化合物之含量較佳為 75 至 99 質量份，更佳為 80 至 99.5 質量份，再佳為 85 至 98 質量份。又，相對於成分(A)、成分(B)及成分(C)合計 100 質量份，成分(A)的量較佳為 75 至 99.9 質量份，更佳為 80 至 99.5 質量份，再佳為 85 至 99 質量份。

【0034】 (B)光聚合起始劑

本態樣的樹脂組成物包含(B)光聚合起始劑(以下亦稱為「成分(B)」)。所謂的光聚合起始劑，係指吸收光而產生自由基、陽離子、陰離子等活性物種以使聚合性化合物進行聚合的反應劑。本態樣中，(B)光聚合起始劑較佳為會藉由波長 500nm 以下之光進行活化(亦即產生活性物種)的光聚合起始劑，其係藉由使用後述(C)光子上轉換材料進行波長轉換所得之波長 500nm 以下的光而活化。(B)光聚合起始劑更佳為會藉由波長 450nm 以下的光而活化，再佳為會藉由波長 440nm 以下的光而活化，特佳為會藉由波長 430nm 以下的光而活化。藉由將光聚合起始劑的吸光特性與由光子上轉換材料所產生之光的波長互相搭配，可提升聚合反應的效率。(B)光聚合起始劑可適當地從光自由基聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑或此等任意組合中選擇。

【0035】 就光自由基聚合起始劑而言，係吸收光而產生自由基作為活性物種，以使自由基聚合性化合物進行聚合。光自由基聚合起始劑的例子可列舉：烷基苯酮系化合物、醯基磷氧化物(acylphosphine oxide)系化合物、肟酯系化合物、具有感光部位及過氧化物結構的化合物等，但不限定於此等。

【0036】 烷基苯酮系化合物的例子可列舉：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 651)等二苯乙二酮二甲基縮醛(benzil dimethylketal)；2-甲基-2-咪啉基(4-硫基甲基苯基)丙-1-酮(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 907)等 α -胺基烷基苯酮；1-羥基-環己基-苯基-酮(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 184)等 α -羥基烷基苯酮；2-二甲胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)-丁-1-酮(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲胺基)-4'-咪啉基丁醯苯(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 369)等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0037】 醯基磷氧化物系化合物的例子可列舉：2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-磷氧化物(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad TPO H)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷氧化物(市售產品為 IGM Resins B.V.公司製之 Omnirad 819)等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0038】 脞酯系化合物的例子可列舉：1,2-辛二酮,1-[4-(苯基硫基)-2-(O-苯甲醯基脞)](商品名稱：IRGACURE OXE-01，BASF 製)；乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)(商品名稱：IRGACURE OXE-02，BASF 製)；甲酮,乙酮,1-[9-乙基-6-(1,3-二氧雜環戊烷,4-(2-甲氧基苯氧基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)(商品名稱：ADEKA OPT-N-1919，艾迪科公司製)等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0039】 具有感光部位及過氧化物結構的化合物或其市售產品的例子可列舉：3,3',4,4'-肆(第三丁基過氧基羰基)二苯甲酮(BTTB)、PERDUAL TA、PERDUAL TX(皆為日油股份有限公司製)等，但不限定於此等。

【0040】就光自由基聚合起始劑而言，除了可為上述光自由基聚合起始劑以外，還可列舉例如：2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、1-(4-十二基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)-苯基(2-羥基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-咪啉基丙-1-酮、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻苯醚、二苯乙二酮二甲基縮醛、二苯甲酮(benzophenone)、苯甲醯基苯甲酸、苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯基二苯甲酮、羥基二苯甲酮、丙烯酸化二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、噻噸酮(thioxanthone)、2-氯噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、甲基苯基乙醛酸、二苯乙二酮(benzil)、樟腦醯等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0041】光自由基聚合起始劑可使用任一種，亦可併用兩種以上。

【0042】從光照射反應性的觀點來看，相對於自由基聚合性化合物合計100質量份，樹脂組成物中的光自由基聚合起始劑之含量較佳為0.1至10質量份，更佳為0.2至8質量份。

【0043】光酸產生劑係吸收光線而產生酸作為活性物種，以使陽離子聚合性化合物進行聚合。就光酸產生劑而言，可使用各種鎔鹽，其係以 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $[\text{P}(\text{R}^1)_a\text{F}_{6-a}]^-$ 、 $[\text{C}(\text{R}^1\text{SO}_2)_3]^-$ 或 $[\text{N}(\text{R}^1\text{SO}_2)_2]^-$ (式中， R^1 各自獨立地為至少一部分的氫原子被氟原子所取代的烷基， a 為0至5的整數， a 為2以上的整數時，複數個存在的 R^1 彼此可相同亦可不同)等作為相對陰離子並以銦陽離子、鋇陽離子、銨陽離子及鎘陽離子等作為陽離子部分。

【0044】 鋇陽離子可列舉例如：二苯基鋇、二對甲苯基鋇、雙(4-十二烷基)鋇、雙(4-甲氧基苯基)鋇、(4-辛氧基苯基)苯基鋇、雙(4-癸氧基)苯基鋇、4-(2-羥基十四烷氧基)苯基苯基鋇、4-異丙基苯基(對甲苯基)鋇及 4-異丁基苯基(對甲苯基)鋇等鋇離子等。

【0045】 銻離子可列舉例如：三苯基銻、三對甲苯基銻、三鄰甲苯基銻、參(4-甲氧基苯基)銻、1-萘基二苯基銻、2-萘基二苯基銻、參(4-氟苯基)銻、三-1-萘基銻、三-2-萘基銻、參(4-羥基苯基)銻、4-(苯基硫基)苯基二苯基銻、4-(對甲苯基硫基)苯基二對甲苯基銻、4-(4-甲氧基苯基硫基)苯基雙(4-甲氧基苯基)銻、4-(苯基硫基)苯基雙(4-氟苯基)銻、4-(苯基硫基)苯基雙(4-甲氧基苯基)銻、4-(苯基硫基)苯基二對甲苯基銻、[4-(4-聯苯基硫基)苯基]-4-聯苯基苯基銻、[4-(2-噁噸酮基硫基)苯基]二苯基銻、雙[4-(二苯基銻基)苯基]硫化物、雙[4-{雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]銻基(sulfonio)}苯基]硫化物、雙{4-[雙(4-氟苯基)銻基]苯基}硫化物、雙{4-[雙(4-甲基苯基)銻基]苯基}硫化物、雙{4-[雙(4-甲氧基苯基)銻基] 苯基}硫化物、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯基硫基)苯基雙(4-氟苯基)銻、4-(4-苯甲醯基-2-氯苯基硫基)苯基二苯基銻、4-(4-苯甲醯基苯基硫基)苯基雙(4-氟苯基)銻、4-(4-苯甲醯基苯基硫基)苯基二苯基銻、7-異丙基-9-側氧基-10-硫雜-9,10-二氫蔥-2-基二對甲苯基銻、7-異丙基-9-側氧基-10-硫雜-9,10-二氫蔥-2-基二苯基銻、2-[(二對甲苯基)銻基]噁噸酮、2-[(二苯基)銻基]噁噸酮、4-(9-側氧基-9H-噁噸-2-基)硫基苯基-9-側氧基-9H-噁噸-2-基苯基銻、4-[4-(4-第三丁基苯甲醯基)苯基硫基]苯基二對甲苯基銻、4-[4-(4-第三丁基苯甲醯基)苯基硫基]苯基二苯基銻、4-[4-(苯甲醯基苯基硫基)]苯基二對甲苯基銻、4-[4-(苯甲醯基苯基硫基)]苯基二苯基銻、5-(4-甲氧基苯基)噁

蔥鎧、5-苯基噻蔥鎧、5-甲苯基噻蔥鎧、5-(4-乙氧基苯基)噻蔥鎧及 5-(2,4,6-三甲苯基)噻蔥鎧等三芳基鎧等。

【0046】 銨陽離子可列舉例如：N,N-二甲基吡咯啉鎧、N-乙基-N-甲基吡咯啉鎧及 N,N-二乙基吡咯啉鎧等吡咯啉鎧(pyrrolidinium)，N,N'-二甲基咪唑啉鎧、N,N'-二乙基咪唑啉鎧、N-乙基-N'-甲基咪唑啉鎧、1,3,4-三甲基咪唑鎧及 1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎧等咪唑啉鎧(imidazolinium)，N,N'-二甲基四氫嘧啶鎧等四氫嘧啶鎧，N,N'-二甲基咪唑鎧等咪唑鎧，N,N'-二乙基哌啶鎧等哌啶鎧，N-甲基吡啶鎧、N-苄基吡啶鎧及 N-苯甲醯甲基吡啶鎧等吡啶鎧，N,N'-二甲基咪唑鎧等咪唑鎧，N-甲基喹啉鎧、N-苄基喹啉鎧及 N-苯甲醯甲基喹啉鎧等喹啉鎧，N-甲基異喹啉鎧等異喹啉鎧，苄基苯并噻唑鎧及苯甲醯甲基苯并噻唑鎧等噻唑鎧，苄基吡啶鎧及苯甲醯甲基吡啶鎧等吡啶鎧等。

【0047】 鎧陽離子可列舉例如：四苯基鎧、四對甲苯基鎧、肆(2-甲氧基苯基)鎧、肆(3-甲氧基苯基)鎧及肆(4-甲氧基苯基)鎧等四芳基鎧，三苯基苄基鎧、三苯基苯甲醯甲基鎧、三苯基甲基鎧及三苯基丁基鎧等三芳基鎧，三乙基苄基鎧、三丁基苄基鎧、四乙基鎧、四丁基鎧、四己基鎧、三乙基苯甲醯甲基鎧及三丁基苯甲醯甲基鎧等四烷基鎧等。

【0048】 鎧鹽系光酸產生劑的具體例可列舉：

二苯基鎧六氟砷酸鹽、二(4-氯苯基)鎧六氟砷酸鹽、二(4-溴苯基)鎧六氟砷酸鹽、苯基(4-甲氧基苯基)鎧六氟砷酸鹽等屬於砷酸鹽系鎧鹽的光酸產生劑；

4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎧六氟磷酸鹽、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎧三(五氟乙基)三氟磷酸鹽(例如 San-Apro 股份有限公司製的 IK-1)、4-甲基苯基-4-(2-甲基丙基)苯基鎧六氟磷酸鹽(例如 BASF 公司製的 IRGACURE(註冊商

標)250)、雙(C_{10~14}-烷基苯基)鎢六氟磷酸鹽(例如 FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製的 WPI-113)等屬於磷酸鹽系鎢鹽的光酸產生劑；

4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢六氟銻酸鹽(例如 FUJIFILM Wako Pure Chemical 股份有限公司製的 WPI-116 等)等屬於銻酸鹽系鎢鹽的光酸產生劑；

IK-1FG(San-Apro 股份有限公司製)等鎢鹽系光酸產生劑；

4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基鎢肆(五氟苯基)硼酸鹽、4-異丙基-4'-甲基二苯基鎢肆(五氟苯基)硼酸鹽(例如 ELKEM SILICONES 公司製的 BLUESIL(註冊商標)PI 2074 等)等屬於硼酸鹽系鎢鹽的光酸產生劑等；但不限定於此等。

【0049】 銻鹽系光酸產生劑的具體例可列舉：屬於硼酸鹽系銻鹽的光酸產生劑(例如 San-Apro 股份有限公司製的產品名稱：CPI-110B、CPI-310B、CPI-410B 等、以及 IGM Resins B.V.公司製 Omnirad 290 等)、屬於磷酸鹽系銻鹽的光酸產生劑(San-Apro 股份有限公司製的產品名稱：CPI-210S、VC-1S、CPI-410S 等)、其他銻鹽系光酸產生劑(San-Apro 股份有限公司製的產品名稱：CPI-310FG、VC-1FG 等)等，但不限定於此等。

【0050】 光酸產生劑可使用任一種，亦可併用兩種以上。

【0051】 相對於陽離子聚合性化合物合計 100 質量份，樹脂組成物中的光酸產生劑之含量較佳為 0.5 至 15 質量份，更佳為 1 至 10 質量份。

【0052】 光鹼產生劑係吸收光線而產生鹼作為活性物種，以使陰離子聚合性化合物進行聚合。光鹼產生劑的例子可列舉：產生胺(amine)、脒(amidine)、胍(guanidine)、磷氮烯(phosphazene)、碳烯(carbene)等以作為鹼的各種化合物，但不限定於此等。光鹼產生劑的具體例可列舉例如：2-苄基-2-(二甲胺基)-1-[4-(咪啉基)苯基]-1-丁酮、2-(二甲胺基)-2-(4-甲基苄基)-1-(4-咪啉基苯基)丁-1-酮、2-硝基

苄基 4-羥基哌啶-1-羧酸酯、4,5-二甲氧基-2-硝基苄基 2,6-二甲基哌啶-1-羧酸酯、1-(9,10-二側氧基-9,10-二氫蒽-2-基)乙基環己胺甲酸酯、1-(9,10-二側氧基-9,10-二氫蒽-2-基)乙基 1H-咪唑-1-羧酸酯、3,4,6,7,8,9-六氫-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶-1-鎘 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽、二胺基甲烷亞銨 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽、(Z)-N-(((雙(二甲胺基)亞甲基)胺基)(異丙胺基)亞甲基)丙烷-2-銨 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽、1,2-二環己基-4,4,5,5-四甲基雙胍鎘正丁基三苯基硼酸鹽、(Z)-{[雙(二甲胺基)亞甲基]胺基}-N-環己基(環己胺基) 甲銨肆(3-氟苯基)硼酸鹽、1,2-二異丙基-3-[雙(二甲胺基)亞甲基]胍鎘 2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸鹽、9-蒽基甲基 N,N-二乙胺甲酸酯、(E)-1-哌啶基-3-(2-羥基苯基)-2-丙-1-酮、2-硝基苯基甲基 4-甲基丙烯醯氧基哌啶-1-羧酸酯、四甲基胍鎘肆(3-氟苯基)硼酸鹽、四甲基胍鎘肆(4-氟苯基)硼酸鹽、包含經質子化的 DBU 及肆(3-氟苯基)硼酸根陰離子的鹽、包含經苄基化的 DBU 及肆(3-氟苯基)硼酸根陰離子的鹽等，但不限定於此等。此等可單獨使用，亦可將兩種以上組合使用。

【0053】 光鹼產生劑可使用任一種，亦可併用兩種以上。

【0054】 相對於陰離子聚合性化合物合計 100 質量份，樹脂組成物中的光鹼產生劑的含量較佳為 0.5 至 15 質量份，更佳為 1 至 10 質量份。

【0055】 就光聚合起始劑而言，可使用光自由基聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑中的任一種，亦可將此等任意組合使用。

【0056】 (C)光子上轉換材料

本態樣的樹脂組成物包含(C)光子上轉換材料(以下亦稱為「成分(C)」)。就光子上轉換材料而言，係藉由照射特定的光線並經由多光子激發、三重態-三重態湮滅過程等而生成高能量狀態，在此等進行緩和的過程中，發出波長比入射光

更短的光。使樹脂組成物中含有該光子上轉換材料，並對於樹脂組成物照射長波長的光，藉此而使光子上轉換材料在樹脂組成物的內部進行波長轉換。藉此，光子上轉換材料發出波長 500nm 以下的光，使光聚合起始劑活化，而可使樹脂組成物硬化。本態樣中，(C)光子上轉換材料的發光波長較佳為包含 500nm 以下的波長，更佳為包含 450nm 以下的波長，再佳為包含 430nm 以下的波長，特佳為包含 400nm 以下的波長。在一實施型態中，成分(C)的發光波長包含紫外光的波長(200nm 至 380nm)。

【0057】所謂的光子上轉換(UC)，係將低能量(長波長)的光轉換成高能量(短波長)的光的技術。就光子上轉換的機制而言，則有三重態-三重態湮滅(triplet-triplet annihilation；TTA)、包含稀土元素之物質的多光子激發、以及二光子吸收等。本態樣中，可使用根據任一種光子上轉換之機制的光子上轉換材料，(C)光子上轉換材料較佳為(C1)三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料、(C2)多光子激發型光子上轉換材料、或是此等的組合。

【0058】(C1)三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料

一實施型態中，光子上轉換材料為三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料(以下亦稱為「成分(C1)」)。在三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料中，係使用施體(donor)與受體(acceptor)的組合。關於三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料，例如可使用日本特開 2021-080335 號公報、日本特開 2020-056030 號公報所記載者。

【0059】<受體>

就受體(受體化合物)而言，若為在接收來自施體的三重態能量移動之後成為激發一重態狀態而可產生光子上轉換發光的化合物(發光體)即可，並無特別限

制。受體的例子可列舉：包含蔡結構、蔥結構、稠四苯結構、芘結構、芘結構、聯苯結構、聯三苯結構、芘二醯亞胺結構、蔡二醯亞胺結構、BODIPY(硼二吡咯甲川(boron dipyrromethene)；4,4-二氟-4-硼雜-3a,4a-二氮雜-s-二環戊二烯并苯(indacene))結構的化合物，但不限定於此等。受體的具體例可列舉：9,10-二苯基蔥(DPA)、四-第三丁基芘、蔥(An)、2,5-二苯基喹啉(PPO)、紅螢烯(Rubrene)、2-氯-雙-苯基乙炔基蔥(2CBPEA)、9,10-雙(苯基乙炔基)蔥(BPEA)、9,10-雙(苯基乙炔基)稠四苯(BPEN)、芘、香豆素 343(C343)、9,10-二甲基蔥(DMA)、芘、第三丁基芘、及具有碘苯基的硼二吡咯甲川(BODIPY)衍生物 BD-1 及 BD-2，以及此等化合物的鹵化衍生物，但不限定於此等。受體的其他具體例可列舉例如：日本特開 2021-080335 號公報、日本特開 2020-056030 號公報所記載的受體。

【0060】 <施體>

就施體(施體化合物)而言，若為吸收入射光並藉由來自激發一重態狀態的系間交叉而成為激發三重態狀態並且使受體產生三重態-三重態能量移動者即可，並無特別限制。施體的例子可列舉：Pt、Pd、Zn、Ru、Re、Ir、Os、Cu、Ni、Co、Cd、Au、Ag、Sn、Sb、Pb、P、As 等金屬原子以及包含卟啉(porphyrin)結構、酞菁結構、富勒烯結構、2-苯基吡啶結構等有機部分的化合物，但不限定於此等。施體的具體例可列舉：八丁氧基酞菁鈹(PdOBuPc)、四苯基四蔡并卟啉鉑(PtTPTNP)、內消旋(meso)-四苯基-四苯并卟啉鈹(II)(PdTPTBP)、 $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (dmb 為 4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶)、四蔥卟啉鈹(II)(PdTAP)、四苯基四苯并卟啉鉑(II)(PtTPBP)、內消旋-四苯基四苯并卟啉鈹(PdPh4TBP)、八乙基卟啉鈹(PdOEP)、11,15,18,22,25 八丁氧基酞菁(PdPc(OBu)₈)、八乙基卟啉(OEP)、八乙基卟啉鉑(PtOEP)、八乙基卟啉鋅(II)(ZnOEP)、內消旋-四苯基卟啉鋅

(II)(ZnTPP)、四苯基四苯并卟啉鈮(II)(PdTPBP)、內消旋-四苯基-八甲氧基四苯并卟啉鈮(II)(PdPh₄OMe₈TNP)、2-甲氧基噻吩酮(2MeOTX)及 Ir(ppy)₃(ppy=2-苯基吡啶),但不限定於此等。施體的其他具體例可列舉例如:日本特開 2021-080335 號公報、日本特開 2020-056030 號公報所記載的施體。

【0061】藉由適當選擇施體與受體的組合,可控制入射光及發光的波長。施體與受體的組合可為一組,亦可為兩組以上。例如,在一實施型態中,藉由選擇施體與受體的多種組合,而可在樹脂組成物中使能量從某一光子上轉換材料轉移至另一光子上轉換材料。藉由這種階段性的能量轉移,可從所期望的入射光調整成使光子上轉換材料的發光波長最終包含 500nm 以下之波長,藉此而可使用所期望的入射光來使樹脂組成物進行光硬化。施體與受體的莫耳比例,例如可為施體:受體=1:1 至 1:100,000。藉由適當選擇施體與受體的組合以及莫耳比例,而可調整成使因照射波長超過 500nm 的光線而發光的(C1)三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料的發光波長包含 500nm 以下之波長。

【0062】關於使這種(C1)三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料進行上轉換發光的激發光之波長範圍,較佳為超過 500nm 的波長,例如超過 500nm 且在 2000nm 以下之範圍內的波長。成分(C1)的上轉換發光的波長較佳為包含 500nm 以下之波長,更佳為包含 450nm 以下之波長,再佳為包含 430nm 以下的波長,特佳為包含 400nm 以下的波長。在一實施型態中,成分(C1)的發光波長包含紫外光的波長(200nm 至 380nm)。

【0063】施體可使用任一種,亦可併用兩種以上。受體可使用任一種,亦可併用兩種以上。

【0064】本態樣中，從樹脂組成物的硬化性的觀點來看，相對於樹脂組成物的總量 100 質量份，樹脂組成物中的成分(C1)的含量較佳為 0.001 至 10 質量份，更佳為 0.005 至 10 質量份，再佳為 0.01 至 10 質量份。又，相對於成分(A)、成分(B)及成分(C)合計 100 質量份，成分(C1)的量較佳為 0.001 至 20 質量份，更佳為 0.005 至 15 質量份，再佳為 0.01 至 10 質量份。在一實施型態中，就成分(C1)的量而言，相對於成分(A)、成分(B)及成分(C)合計 100 質量份，(C1)為 0.001 至 1 質量份。在一實施型態中，成分(C1)的量較佳為 1mmol/L 至 6mol/L，更佳為 2mmol/L 至 5mol/L，再佳為 6mmol/L 至 4mol/L，特佳為 10mmol/L 至 3mol/L，最佳為 50mmol/L 至 2mol/L。

【0065】(C2)多光子激發型光子上轉換材料

在一實施型態中，光子上轉換材料為多光子激發型光子上轉換材料(以下亦稱為「成分(C2)」)。多光子激發型光子上轉換材料係藉由多光子激發而進行上轉換發光的材料。前述成分(C2)的上轉換發光的波長較佳為包含 500nm 以下的波長，更佳為包含 450nm 以下的波長，再佳為包含 430nm 以下的波長，特佳為包含 400nm 以下的波長。在一實施型態中，成分(C2)的發光波長包含紫外光的波長(200nm 至 380nm)。成分(C2)中，除了 UV-A 或紫色或藍色的區域以外，亦可在紅色區域、綠色區域中具有發光峰值。本說明書中，紅色區域係指 600 至 800nm、綠色區域係指 500 至 600nm、藍色區域係指 400 至 500nm 之光的波長區域。在本實施型態中，成分(C2)較佳係在波長 500nm 以下的區域具有發光強度。

【0066】成分(C2)中，係對於在光學上為非活性的母體材料摻雜稀土元素，藉此而顯示上轉換發光特性。成分(C2)中，藉由適當選擇所含有的稀土元素種類及導入量(摻雜量)，而可得到任意波長的上轉換發光。

【0067】就稀土元素而言，若為可進行上轉換發光的稀土元素則無特別限定，一般可列舉如成為 3 價離子的稀土元素。其中，較佳係將選自由鉺(Er)、欽(Ho)、鐠(Pr)、銩(Tm)、釹(Nd)、釷(Gd)、鎔(Eu)、鐿(Yb)、釷(Sm)及鈾(Ce)所構成之群組中的至少兩個以上之稀土元素予以組合使用。

又，前述稀土元素的組合可列舉例如：鐿(Yb)、鉺(Er)及銩(Tm)的組合，鐠(Pr)、鉺(Er)及銩(Tm)的組合，鉺(Er)及銩(Tm)的組合等，其中較佳為鐿(Yb)、鉺(Er)及銩(Tm)的組合、以及鐿(Yb)及銩(Tm)。

尤其關於具有藍色光波長之強力之上轉換釋放的稀土元素的組合，可列舉例如： $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ 。

【0068】關於使這種成分(C2)進行上轉換發光的激發光之波長範圍，較佳為超過 500nm 的波長，例如超過 500nm 且在 2000nm 以下的範圍內的波長。

【0069】就母體材料(母材)而言，若為載持稀土元素並在可進行上轉換發光的狀態下載持前述稀土元素者則無特別限定，可為與稀土元素反應而形成錯合物、樹枝狀聚合物(dendrimer)等的有機物，亦可為無機物。從容易在可發光的狀態下含有前述稀土元素的觀點來看，較佳為無機物。

【0070】就這種無機物的母材而言，從發光效率的觀點來看，較佳為對於激發光具有透明性的材料，具體上宜使用氟化物、氯化物等鹵化物、氧化物、硫化物、氧硫化物等。這種鹵化物的例子可列舉：氯化鋇(BaCl_2)、氯化鉛(PbCl_2)、氟化鉛(PbF_2)、氟化鎘(CdF_2)、氟化鐳(LaF_3)、氟化釷(YF_3)等，但不限定於此等。

氧化物的例子可列舉：氧化釔(Y_2O_3)、氧化鈰(CeO_2)、氧化鋁(Al_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、氧化鉭(Ta_2O_5)等，但不限定於此等。另外，亦可在以鹵化物作為母材之成分(C2)的周圍形成被覆材。此被覆材可使用上述列舉的氧化物。

【0071】 又，亦可使用由核(NaYREF_4)/殼(NaYF_4)(RE=稀土元素)所構成的核殼型上轉換材料。

【0072】 成分(C2)可藉由公知的方法製造，例如包含高頻電漿法的氣體中蒸發法、濺鍍法、玻璃結晶化法、化學析出法、逆微胞法、溶膠-凝膠法及與其類似的方法、包含水熱合成法及共沉澱法的沉澱法或噴霧法等。成分(C2)的製造方法係例如可參照日本特開 2006-117864 號公報所記載的方法。

【0073】 成分(C2)亦可使用市售產品。已有市售例如在由 Hefei Fluonano Biotech 公司所販售的產品編號 201-30-365 中之激發光 975nm、發光 365nm 的核殼型上轉換螢光體奈米粒子。

【0074】 成分(C2)可單獨使用任一種，亦可併用兩種以上。例如，在一實施型態中，藉由併用兩種以上的成分(C2)，而可在樹脂組成物中使能量從某一光子上轉換材料轉移至另一光子上轉換材料。藉由這種階段性能量轉移，而可從所期望的入射光調整成使光子上轉換材料的發光波長最終包含 500nm 以下之波長，藉此而可使用所期望的入射光來使樹脂組成物進行光硬化。

【0075】 從光轉換效率及光硬化程度的觀點來看，相對於樹脂組成物的總量 100 質量份，樹脂組成物中的成分(C2)的含量例如為 0.1 至 60 質量份，較佳為 0.1 至 50 質量份，又較佳為 0.1 至 40 質量份，更佳為 1 至 30 質量份。

【0076】 本態樣中，可將(C1)三重態-三重態湮滅型光子上轉換材料或(C2)多光子激發型上轉換材料中的任一種予以單獨使用，亦可將此等任意組合使用。

例如，在一實施型態中，藉由將成分(C1)與成分(C2)組合使用，而可在樹脂組成物中使能量從成分(C1)轉移至成分(C2)或者使能量從成分(C2)轉移至成分(C1)。藉由這種階段性能量轉移，而可從所期望的入射光調整成使光子上轉換材料的發光波長最終包含 500nm 以下之波長，藉此而可使用所期望的入射光來使樹脂組成物進行光硬化。

【0077】 在本態樣的樹脂組成物中，若有期望，則可因應需求而含有前述成分(A)至(C)以外的任意成分，例如下述成分。

【0078】 填充物

本態樣的樹脂組成物中，在無損本態樣之目的之範圍內，亦可含有填充物。藉由使樹脂組成物含有填充物，可降低使樹脂組成物硬化而成之硬化物的線膨脹係數，並提升耐熱循環性。又，若為低彈性係數的填充物，則可緩和在硬化物中產生的應力，並使長期可靠度提升。就填充物而言，大致上分為無機填充物及有機填充物。

【0079】 無機填充物係以由無機材料形成的粒狀體所構成，若為具有因添加而降低線膨脹係數之效果者則無特別限定。就無機材料而言，可使用二氧化矽、滑石、氧化鋁、氮化鋁、碳酸鈣、矽酸鋁、矽酸鎂、碳酸鎂、硫酸鋇、碳酸鋇、硫酸石灰、氫氧化鋁、矽酸鈣、鈦酸鉀、氧化鈦、氧化鋅、碳化矽、氮化矽、氮化硼等。無機填充物可使用任一種，亦可併用兩種以上。就無機填充物而言，從可提高填充量來看，較佳係使用二氧化矽填充物。二氧化矽較佳為非晶質二氧化矽。

【0080】就無機填充物而言，亦可使用其表面經矽烷偶合劑等偶合劑進行表面處理者。藉此，可使樹脂組成物的觸變指數(TI：Thixotropic Index)成為適當範圍。

【0081】有機填充物的例子可列舉：聚四氟乙烯(PTFE)填充物、聚矽氧填充物、丙烯酸系填充物、苯乙烯填充物等。有機填充物亦可經表面處理。

【0082】填充物的形狀並無特別限定，可為球狀、鱗片狀、針狀、不規則形狀等任一者。

【0083】填充物的平均粒徑較佳為 0.01 至 15 μm ，更佳為 0.01 至 10 μm 。從對於樹脂組成物照射的長波長光線之穿透性的觀點來看，填充物的最大粒徑較佳為 50 μm 以下，更佳為 30 μm 以下。

【0084】本說明書中，平均粒徑係由雷射繞射/散射法所測定的以體積基準計的粒度分布中的累計值 50%的粒徑。最大粒徑係由雷射繞射/散射法所測定的以體積基準計的粒度分布中的最大粒徑。

【0085】在含有填充物的情況下，相對於樹脂組成物的合計質量，填充物的含量較佳為 0.5 至 80 質量%，更佳為 1 至 70 質量%。

【0086】搖變劑

本態樣的樹脂組成物中，在無損本態樣之效果的範圍內，亦可含有搖變劑。

搖變劑可列舉：膠質二氧化矽、疏水性二氧化矽、微細二氧化矽、奈米二氧化矽等二氧化矽，皂土、乙炔黑、科琴黑等，從塗佈後的形狀保持性的觀點來看，較佳為奈米二氧化矽。又，從防止接合時樹脂組成物的卡入、耐濕密合性的觀點來看，搖變劑較佳為平均粒徑：10 至 750nm 的奈米二氧化矽，再佳為平均粒徑：20 至 600nm 的奈米二氧化矽。市售產品可列舉：CABOT 公司製之疏水性發煙

二氧化矽(產品名稱：CAB-O-SIL(註冊商標)TS720，平均粒徑：12nm)、日本 AEROSIL 製之疏水性發煙二氧化矽(產品名稱：R805，平均粒徑：20nm)、日本觸媒製之非晶質二氧化矽(產品名稱：SEAHOSTER KE-P10，平均粒徑 100nm)等，但不限定於此等。此處，奈米二氧化矽粒子的平均粒徑係由動態光散射式 Nanotracs 粒度分析計所測定。搖變劑可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0087】 在含有搖變劑的情況下，相對於樹脂組成物合計質量，搖變劑的含量較佳為 0.01 至 30 質量%，更佳為 0.05 至 25 質量%，再佳為 0.1 至 20 質量%。

【0088】 ·遮光劑

本態樣的樹脂組成物中，在無損本態樣之效果的範圍內，亦可含有遮光劑。

因應樹脂組成物之硬化物的用途，亦有要求遮光性之情況。在此情況下，本態樣的樹脂組成物可含有遮光劑。長波長的光可穿透將紫外線遮蔽的遮光劑。本態樣的樹脂組成物，藉由照射長波長的光線，而可在不受遮光劑的影響下或是在最低限度之影響下進行硬化。遮光劑的例子可列舉碳黑、鈦黑等，但不限定於此等。又，此等遮光劑亦可用來作為將長波長的光轉換為熱的光-熱轉換材料。

【0089】 ·其他添加劑

在本態樣的樹脂組成物中，在無損本態樣之主旨的範圍內，若有期望，則可更含有其他添加劑，例如光敏劑、導電性填充物、穩定化劑、自由基聚合禁止劑、陰離子聚合抑制劑、偶合劑、離子捕捉劑、調平劑、抗氧化劑、消泡劑、黏度調整劑、阻燃劑、著色劑、塑化劑、溶劑等。各添加劑的種類、添加量係依照常法。

【0090】 本態樣之樹脂組成物的黏度較佳為 0.1 至 100Pa·s。可根據樹脂組成物的應用用途及應用處來適當地調整黏度。本態樣的樹脂組成物可優良地應

用於難以進行 UV 光照射的形狀複雜處、或是應用於狹小區域。本說明書中，就黏度而言，若未特別記載則以依照日本工業規格 JIS K6833 所測得的值來標記。具體上，可使用 E 型黏度計並以旋轉數 10rpm 進行測定而求出。所使用的設備、轉子及測定範圍並無特別限制。

【0091】就本態樣的光硬化性樹脂組成物而言，可因應其用途等，而製成以放置於單一容器之型態而構成的單液型樹脂組成物，亦可製成以分配於兩個以上之容器之型態而構成的雙液型(或多液型)樹脂組成物。就雙液型(或多液型)樹脂組成物而言，在使用時係將雙液(或多液)混合而成為使用型態的光硬化性樹脂組成物。在製成雙液型(或多液型)樹脂組成物的情況下，前述成分(A)至成分(C)及因應需求的其他任意成分可與單液型同樣地各自選擇。又，在製成雙液型(或多液型)樹脂組成物的情況下，前述成分(A)及成分(B)或成分(A)至成分(C)及因應需求的其他任意成分，係無特別限制地可依據任意的分配方法來分成雙液或多液。在依據任意的分配方法來分成雙液或多液的情況下，在各液體中可分別包含選自成分(A)至成分(C)及因應需求之其他任意成分中的一種以上，亦可在一液體中包含前述成分(A)至成分(C)及因應需求的其他任意成分，也可有僅由前述成分(A)至成分(C)及/或因應需求之其他任意成分所構成的液體。例如，在分成 A 液與 B 液的情況下，其分配方法可為 A 液：成分(A)、B 液：成分(B)及成分(C)，亦可為 A 液：成分(A)及成分(B)、B 液：成分(C)，也可為 A 液：成分(A)及成分(C)、B 液：成分(B)。在 A 液包含前述成分(A)至成分(C)的情況下，B 液可包含選自成分(A)至成分(C)中的一種以上。此外，關於成分(A)至成分(C)以外的成分，在上述組合中，可包含於 A 液及 B 液兩者或其中一者。在前述成分(A)至成分(C)包含於 A 液且其外的成分包含於 B 液的情況下，可僅將 A 液視為本實施型態的

樹脂組成物，或者可將 A 液與 B 液一併視為本實施型態的樹脂組成物。另一方面，在前述成分(A)至成分(C)分別包含於不同液體的情況下，可將各液體一併視為本實施型態的樹脂組成物。關於前述成分(A)至成分(C)分別包含於不同液體之情況的例子，可列舉例如以將前述成分(A)至成分(C)分配於 2 個以上的容器之型態而構成的樹脂組成物，具體上可列舉：由包含前述成分(A)至成分(C)中任一者的多種液體所構成的套組。

【0092】製造本態樣之樹脂組成物的方法並無特別限定。例如，可將成分(A)至成分(C)及因應需求的其他任意成分同時或各別導入至適當的混合機中，進行攪拌並混合，而成為均勻的組成物，以得到本態樣的樹脂組成物。此混合機並無特別限定，可使用具備攪拌裝置及加熱裝置的播潰機、亨舍爾混合機、三輥研磨機、球磨機、行星式混合機及珠磨機等。又，亦可將此等裝置適當地組合使用。

【0093】如此所得之樹脂組成物，可藉由照射長波長(例如超過 500nm)的光線而硬化，無需以加熱來進行正式硬化。

在以往使用的 UV 硬化性接著劑的光硬化中，一般係使用能量高的短波長的光(例如 365nm 的 UV 光)。因此，若接著劑包含填充物等，則會存在下述問題：在照射短波長光的情形下，光侵入 UV 硬化性接著劑的距離短，此外，在光線因遮蔽物等而無法到達的部分會未進行硬化。尤其是關於後者，例如，以遮蔽物作為矽基板並嘗試觀察矽基板中之照射光線之波長與光線之侵入距離的關係時，若為 380nm 以下的紫外光則侵入矽基板的距離為數奈米至數十奈米，相對於此，380 至 780nm 的可見光則為數百奈米至數微米，780nm 以上的紅外光則達到數十微米至毫米等級(例如請參照 Optical Properties of Silicon, [online], PVEducation, <[https://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-](https://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/optical-properties-334148)

of-silicon>)。雖然在對於樹脂組成物進行紫外光照射時的光侵入距離會比矽基板更深，但照射波長的長波長化作為提高樹脂組成物之硬化度的手法來說為有用。

【0094】就本態樣的樹脂組成物而言，例如可用來作為：用以將半導體裝置或電子零件或構成該等的零件彼此固定、接合或保護的接著劑、密封材或塗佈劑、或是可作為其原料使用。一實施型態中，可將本態樣的光硬化性樹脂組成物用於藉由照射波長超過 500nm 的光所進行的硬化。一實施型態中，可將本態樣的光硬化性樹脂組成物使用於半導體裝置或電子零件用的接著劑、密封材或塗佈劑。

【0095】[接著方法]

又，本發明的一態樣係藉由光硬化性樹脂組成物將至少兩個零件予以接著的方法，此接著方法包含下列步驟：

在該至少兩個零件中的至少一者上塗佈本實施型態的光硬化性樹脂組成物之步驟；及

對於前述至少兩個零件中的至少一者、前述光硬化性樹脂組成物、或此等兩者，照射波長超過 500nm 的光之步驟。

【0096】就第一步驟而言，係在至少兩個零件的至少一者上塗佈前述態樣的光硬化性樹脂組成物。

零件較佳為構成半導體裝置或電子零件的零件，例如半導體元件、基材等，但不限定於此等。零件的材料可為工程塑膠(例如 LCP(液晶聚合物)、聚醯胺、聚碳酸酯等)、陶瓷或金屬(例如銅、鎳)等任一者。

就樹脂組成物的塗佈方法而言，並無特別限定，例如可依據公知的印刷方法、分配(dispense)方法或塗佈方法，對於基材等零件的所期望的部分進行塗佈。

印刷方法可列舉：噴墨印刷、網版印刷、平版印刷、紙板印刷(carton printing)、金屬印刷、澆板印刷(offset printing)、凹版印刷、柔版印刷等，但不限定於此等。分配方法可列舉：使用噴射分配器(jet dispenser)、空氣分配器(air dispenser)等的方法，但不限定於此等。塗佈方法可列舉：浸漬式塗佈、噴霧塗佈、棒塗機塗佈、凹版塗佈、反向凹版塗佈、旋轉塗佈等，但不限定於此等。

【0097】其次，在經塗佈有光硬化性樹脂組成物的零件上隔著該光硬化性樹脂組成物而貼附另一零件，或者將經塗佈有光硬化性樹脂組成物的零件隔著該光硬化性樹脂組成物而貼附於另一零件上。貼附方法亦可為任意的公知方法。可因應需求而在貼附後一邊施加载重一邊進行壓接。

【0098】然後，對於前述至少兩個零件中的至少一者、前述光硬化性樹脂組成物或此等兩者，照射波長超過 500nm 的光線，例如波長超過 500nm 且在 2000nm 以下之範圍內的光。藉此，使光子上轉換材料在樹脂組成物的內部進行波長轉換，而產生波長 500nm 以下的光(較佳為波長 450nm 以下的光、更佳為波長 430nm 以下的光、特佳為波長 400nm 以下的光)，使光聚合起始劑活化，進而使聚合性化合物硬化，而可將至少兩個零件予以接著。照射光的波長可為例如 532nm、980nm、1064nm、1550nm，但不限於此等波長。光的光源可為 LED、雷射、LD 模組或其他同調(coherent)光源。照射光的累積照射量可為 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 至 $2000\text{J}/\text{cm}^2$ 。照射強度可為 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 至 $1000\text{W}/\text{cm}^2$ 。可因應所要求的硬化程度來適當調整照射光的累積照射量及照射強度。本態樣中，可進行對於局部區域照光的點照射或者對於大範圍區域照光的區域照射的任一種。本態樣中所使用的樹脂組成物即使在零件的陰影部分亦可進行硬化，因此，本態樣的接著方法中，不僅可對於樹脂組成物直接進行光照射，亦可隔著零件進行光照射。

【0099】 [密封方法]

再者，本發明的另一態樣係藉由光硬化性樹脂組成物將零件間或零件內之間隙予以密封的方法，此密封方法包含下列步驟：

將前述態樣的光硬化性樹脂組成物塗佈或注入於前述零件間或零件內之間隙之步驟；及

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光線之步驟。

關於零件及光照射，係與前述接著方法中所述者相同。

關於塗佈或注入方法，除了可列舉前述接著方法中的塗佈方法以外，亦可列舉灌注(potting)法，但不限定於此等。

本態樣中所使用的樹脂組成物可得到高的硬化深度，因此，依據本態樣的密封方法，可使紫外光難以到達的間隙的深處中存在的樹脂組成物進行硬化，而可適宜地進行密封。

【0100】 [塗佈方法]

再者，本發明的另一態樣係藉由硬化性組成物而塗佈對象物表面的方法，此方法包含下列步驟：

將前述態樣的光硬化性樹脂組成物塗佈於前述對象物之步驟；及

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光線之步驟。

對象物可為半導體裝置或電子零件、或者構成此等的零件。半導體裝置或電子零件可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組等感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，但不限定於此等。構成半導體裝置或電子零件的零件為例如半導體元件、基材等，但不限定於此等。零件的材料亦可為工程塑膠(例如 LCP(液晶聚合物)、聚醯胺、聚碳酸酯等)、陶瓷或金屬(例如銅、鎳)等的任一者。

塗佈方法係與前述接著方法中所述者相同。

光照射方法係與前述接著方法中所述者相同。

【0101】 [接著劑、密封材或塗佈劑]

本發明之另一態樣的接著劑、密封材或塗佈劑包含前述態樣的樹脂組成物。此接著劑、密封材或塗佈劑可對於工程塑膠(例如 LCP(液晶聚合物)、聚醯胺、聚碳酸酯等)、陶瓷及金屬(例如銅、鎳等)進行良好的固定、接合或保護，可用於將半導體裝置或電子零件或構成此等的零件彼此固定、接合或保護。半導體裝置或電子零件可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組等感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，但不限定於此等。

本態樣的接著劑、密封材或塗佈劑可藉由照射長波長(例如超過 500nm)的光而完成硬化，故生產性高，例如適合在製造半導體裝置或電子零件時使用。

【0102】 [樹脂組成物或接著劑、密封材或塗佈劑的硬化物]

本發明之另一態樣的硬化物，係由前述態樣的樹脂組成物或接著劑、密封材或塗佈劑硬化而成的硬化物。

【0103】 [半導體裝置、電子零件]

本發明之另一態樣的半導體裝置或電子零件包含前述態樣的硬化物，因此，該等半導體裝置或電子零件具有高的可靠度。此處，半導體裝置係指可利用半導體特性而發揮功能的所有裝置，其包含電子零件、半導體電路、組裝有此等的模組、電子設備等。半導體裝置或電子零件可列舉例如：HDD、半導體元件、影像感測器模組等感測器模組、其他半導體模組、積體電路等，但不限定於此等。

【0104】 [硬化方法、硬化物的製造方法]

本發明的另一態樣係一種硬化物的製造方法，其包含下述步驟：對於前述態樣的光硬化性樹脂組成物或者前述態樣的接著劑、密封材或塗佈劑，照射波長超過 500nm 的光。本發明的再另一態樣係一種光硬化性樹脂組成物的硬化方法，其包含下述步驟：對於前述態樣的光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光。藉由照射波長超過 500nm 的光(例如波長超過 500nm 且在 2000nm 以下之範圍內的光)，而使光子上轉換材料在樹脂組成物的內部進行波長轉換，發出波長 500nm 以下的光(較佳為波長 450nm 以下的光，更佳為波長 430nm 以下的光，特佳為波長 400nm 以下的光)，以使光聚合起始劑活化，進而可使聚合性化合物。此等方法中，關於照射波長超過 500nm 之光的詳細內容，係與前述接著方法、密封方法及塗佈方法中所述者相同。本態樣中，可進行對於局部區域照光的點照射或者對於大範圍區域照光的區域照射的任一種。

[實施例]

【0105】 以下，藉由實施例及比較例更詳細說明本發明，但本發明不限定於此等實施例。另外，以下的實施例中，關於「份」、「%」若未特別說明，則表示「質量份」、「質量%」。

【0106】 [實驗例 1]

根據表 1 所示的調配方式，將既定量的各成分混合，藉此而製備實施例 1 至 18 及比較例 1 至 6 的樹脂組成物。將三重態-三重態湮滅光子上轉換材料(C1)與聚合性化合物及光聚合起始劑混合，得到樹脂組成物。在包含多光子激發上轉換材料(C2)的情況下，則是將既定量的成分(C2)混合於前述的樹脂組成物中。表 1 中，各成分的量係以質量%表示。實施例及比較例中使用的成分如下。

【0107】 (A)聚合性化合物

(A-1)：二羥甲基-三環癸烷二丙烯酸酯(產品名稱：LightacrylateDCP-A，共榮社化學股份有限公司製)

(A-2)：雙酚 A 型·雙酚 F 型混合環氧樹脂(產品名稱：EPICLON 835LV，DIC 股份有限公司製)

(A-3)：脂環式環氧樹脂(產品名稱：CELLOXIDE2021P，大賽璐股份有限公司公司製)

(A-4)：氫化 BisA 型環氧樹脂(產品名稱：YX8000，三菱化學公司製)

·(B)光聚合起始劑

(B-1)：2-二甲胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-咪啉-4-基-苯基)-丁-1-酮(產品名稱：Omnirad 379EG，IGM Resins B.V.公司製)

(B-2)：1-羥基環己基苯基酮(產品名稱：Omnirad 184，IGM Resins B.V.公司製)

(B-3)：2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物(產品名稱：Omnirad TPO，IGM Resins B.V.公司製)

(B-4)：鎢鹽系光陽離子起始劑(產品名稱：BLUESIL(註冊商標)PI 2074，ELKEM SILICONES 公司製)

(B-5) 參[4-[(4-乙醯苯基)硫基]苯基]鎢肆 (2,3,4,5,6-五氟苯基)硼酸鹽(產品名稱：Omnirad 290，IGM Resins B.V.公司製)

·(C)光子上轉換材料

(C1)三重態-三重態湮滅光子上轉換材料

(C1-1D)：作為施體的八乙基卟啉鉑(II)(PtOEP)(Sigma-Aldrich Japan 公司製)

(C1-1A)：作為受體的二苯基蒽(DPA)(東京化成工業公司製)

另外，施體與受體的 PtOEP : DPA 的質量比設為 1 : 8(莫耳比為 1 : 17)，得到(C1-1)的光子上轉換材料。

(C2)多光子激發光子上轉換材料

(C2-1) : $\text{CeO}_2/3.0\text{Er}^{3+}$, 0.6Yb^{3+} (以下顯示合成法)

相對於 CeO_2 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，試劑特級)，以分別摻雜 3.0 莫耳%、0.6 莫耳%之 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 的方式秤量 Er_2O_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，99.0%以上)、 Yb_2O_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，98.0%以上)，以乳鉢進行粉碎混合。將此粉末在 1200°C 進行預燒製(升溫速度： $600^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，燒製時間：2 小時)，以乳鉢進行再粉碎後，於 1500°C 進行正式燒製(升溫速度： $600^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，燒製時間：4 小時)，得到 $\text{CeO}_2/3.0\text{Er}^{3+}$ 、 0.6Yb^{3+} 。藉由 XRD 確認無未反應物。

(C2-2) : $\text{Y}_2\text{O}_3/2.0\text{Er}^{3+}$ 、 2.0Yb^{3+} (以下顯示合成法)

相對於 Y_2O_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，試劑特級)，以分別摻雜 2.0 莫耳%、2.0 莫耳%之 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 的方式秤量 Er_2O_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，99.0%以上)、 Yb_2O_3 (FUJIFILM Wako Pure Chemical，98.0%以上)，以乳鉢進行粉碎混合。將此粉末在 1400°C 進行預燒製(升溫速度： $600^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，燒製時間：2 小時)，以乳鉢進行再粉碎後，於 1600°C 進行正式燒製(升溫速度： $600^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，燒製時間：4 小時)，得到 $\text{Y}_2\text{O}_3/2.0\text{Er}^{3+}$ 、 2.0Yb^{3+} 。藉由 XRD 確認無未反應物。

·(D)填充物

(D-1) : 高純度合成球狀二氧化矽(產品名稱：SE-2300，Admatechs 股份有限公司製，體積平均粒徑： $0.6\ \mu\text{m}$)

·(E)搖變劑

(E-1)：疏水性發煙二氧化矽(產品名稱：CAB-O-SIL(註冊商標)TS720，CABOT 公司製，平均粒徑：12nm)

·(F)遮光劑

(F-1)：碳黑(產品名稱：Special Black 4，Orion Engineered Carbons 股份有限公司製)

(F-2)：鈦黑(產品名稱：Titanium Black 13M，Mitsubishi Materials 股份有限公司製)

【0108】 實施例及比較例中，依下述方式測定樹脂組成物的特性。

【0109】 [樹脂組成物的硬化性的評價]

在溫度 $22^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 、濕度 $50\% \pm 10\%$ 的暗處，將 1 滴(0.02g 左右)光硬化性樹脂組成物滴在載玻片上，再以另一載玻片夾住而製作試片，並分別進行紫外光照射、可見光照射及紅外光照射。

紫外光照射條件係使用單波長型 UV LED 光源(OmniCure(註冊商標)AC475，Excelitas Technologies 製)，從載玻片上表面起在離光源的高度為 4cm 的位置，以波長：365nm 的紫外光，照射強度： $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 持續進行照射，直到累積光量成為 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止(以紫外線累積光量計 UIT-250、受光器 UVD-S365(USHIO 股份有限公司製)測定)。

可見光照射條件係使用半導體激發固態雷射(Class 3R Green Laser Pointer LP-GL1016BK，SANWA SUPPLY 股份有限公司製)，從載玻片上表面起在離光源的高度為 4cm 的位置，以波長：532nm 的可見光，照射強度： $1\text{mW}/\text{cm}^2$ 持續進行照射，直到累積光量成為 $720\text{mJ}/\text{cm}^2$ 為止。

紅外光照射實驗係使用紅外線半導體雷射(Lab Laser System，CiviLaser 製)，從載玻片上表面起在離光源的高度為 4cm 的位置，以波長：980nm 的紅外光、照射強度：200mW/cm²持續進行照射，直到累積光量成為 720kJ/cm² 為止。

此試驗中，將一邊的載玻片從試片剝離，根據外觀與以竹籤接觸所進行的測試，以硬化(○)、一部分未硬化(△)、未硬化(x)的三個階段來評價光硬化性。結果顯示於表 1-1、表 1-2 及表 1-3。

【0110】 [表 1-1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
(A)聚合性化合物	(A-1)	71.5	61.7	66.6	84.8	92.7	96.2	97.7	98.0	98.0	60.8
	(A-2)										
	(A-3)										
	(A-4)										
(B)光聚合起始劑	(B-1)	1.5	1.3	1.4	1.7	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	1.3
	(B-2)										
	(B-3)										
	(B-4)										
	(B-5)										
(C)上轉換材料	(C1) (C1-1D)	3.0	3.0	3.0	1.5	0.6	0.2	0.03	0.003	0.0003	0.6
	(C1) (C1-1A)	24.0	24.0	24.0	12.0	4.8	1.6	0.24	0.024	0.0024	4.8
	(C2) (C2-1)										
	(C2) (C2-2)										
(D)填充物	(D-1)		10.0								32.5
(E)搖盪劑	(E-1)			5.0							
(F)遮光劑	(F-1)										
	(F-2)										
硬化試驗結果	紫外光(365 nm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	可見光(532 nm)	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
	紅外光(980 nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0111】 [表 1-2]

		實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18
(A)聚合性化合物	(A-1)	97.7	97.7	97.7	97.6	48.2	48.2		
	(A-2)							98.7	
	(A-3)								44.9
	(A-4)								44.8
(B)光聚合起始劑	(B-1)			2.0	2.0	1.5	1.5		
	(B-2)	2.0							
	(B-3)		2.0						
	(B-4)							1.0	
	(B-5)								10.0
(C)上轉換材料	(C1)	(C1-1D)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		(C1-1A)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
	(C2)	(C2-1)				50.0			
		(C2-2)					50.0		
(D)填充物	(D-1)								
(E)搖變劑	(E-1)				0.04				
(F)遮光劑	(F-1)			0.07					
	(F-2)				0.07				
硬化試驗結果	紫外光(365 nm)		○	○	○	○	○	○	○
	可見光(532 nm)		○	○	○	○	○	○	○
	紅外光(980 nm)		—	—	—	○	○	—	—

【0112】 [表 1-3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)聚合性化合物	(A-1)	98.0	74.5	95.1	73.0		
	(A-2)					99.0	
	(A-3)						45.0
	(A-4)						45.0
(B)光聚合起始劑	(B-1)	2.0	1.5	1.9			
	(B-2)						
	(B-3)						
	(B-4)					1.0	
	(B-5)						10.0
(C)上轉換材料	(C1)	(C1-1D)		3.0	3.0		
		(C1-1A)		24.0	24.0		
	(C2)	(C2-1)					
		(C2-2)					
(D)填充物	(D-1)						
(E)搖變劑	(E-1)						
(F)遮光劑	(F-1)						
	(F-2)						
硬化試驗結果	紫外光(365 nm)		○	○	○	×	○
	可見光(532 nm)		×	×	×	×	×
	紅外光(980 nm)		—	—	—	—	—

【0113】比較例 1、5、6 係不包含上轉換材料(C1)且由聚合性化合物(A)與光聚合起始劑(B)所構成的樹脂組成物，其在可見光照射中未硬化，僅在紫外光照射中硬化。比較例 2、3 係僅包含三重態-三重態湮滅光子上轉換材料(C1)的施體或受體分子中任一者的樹脂組成物，與比較例 1 同樣地，在可見光照射中未硬化，僅在紫外光照射中硬化。比較例 4 係不包含光聚合起始劑(B)且由聚合性化合物(A)與上轉換材料(C1)所構成的樹脂組成物，其在紫外光及可見光照射中皆未硬化。另一方面，如實施例 1 所示，由聚合性化合物(A)、光聚合起始劑(B)、包含施體及受體分子兩者的上轉換材料(C1)所構成的樹脂組成物，其不僅在紫外光照射中硬化，亦在可見光照射中硬化。

如實施例 2、3、10、13、14 所示，包含填充物(D)、搖變劑(E)、遮光劑(F)或此等之組合的樹脂組成物，其亦在紫外光及可見光照射兩者中皆硬化。在變更了光聚合起始劑(B)之種類的實施例 12、13 中，其係在紫外光及可見光照射中皆硬化。在變更了光聚合起始劑(B)之種類的實施例 17、18 中，其亦在紫外光及可見光照射中皆硬化。

實施例 15、16 係包含聚合性化合物(A)、光聚合起始劑(B)、三重態-三重態湮滅光子上轉換材料(C1)與多光子激發上轉換材料(C2)的樹脂組成物，其除了藉由紫外光及可見光照射而硬化以外，亦藉由紅外光照射而硬化。

【0114】[實驗例 2]

在實施例 7 的樹脂組成物的硬化性評價中，將 2 片載玻片變更為表 2 所示的各種基板材料，並照射紫外光與可見光。結果顯示於表 2。

在使用厚度 1.0mm 的派熱克斯(pyrex)玻璃基板的情況下，在紫外光及可見光照射中，樹脂組成物皆硬化。在使用 FR4 基板的情況下，若在厚度 2.0mm 以

內之範圍則在紫外光照射中硬化，但若為其以上的厚度則未硬化。另一方面，在可見光照射中，在 FR4 的厚度為 5.0mm 以內之範圍內係完全硬化。又，在使用厚度 0.125mm 的聚醯亞胺膜的情況下，若在紫外線照射中則未硬化，若在可見光照射中則會硬化。

【0115】 [表 2]

		硬化試驗結果	
		紫外光 (365nm)	可見光 (532nm)
材質	厚度 (mm)		
派熱克斯玻璃	1.0	○	○
FR4	1.0	○	○
	2.0	○	○
	3.0	△	○
	4.0	×	○
	5.0	×	○
	6.0	×	△
	7.0	×	×
聚醯亞胺膜	0.125	×	○

【0116】 日本專利申請案 2023-119225 號(申請日：2023 年 7 月 21 日)揭示的整體內容經由參照而引用至本說明書。

本說明書記載的所有文獻、專利申請案及技術規格，與藉由參照引用而具體且個別記載各文獻、專利申請案及技術規格的情況相同程度地經由參照而引用至本說明書。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種光硬化性樹脂組成物，其包含：

(A)聚合性化合物；

(B)光聚合起始劑；及

(C)光子上轉換材料。

【請求項2】 如請求項 1 所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)光聚合起始劑為會藉由波長 500nm 以下的光而活化的光聚合起始劑。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(B)光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑、光酸產生劑、光鹼產生劑、或此等的任意組合。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(C)光子上轉換材料的發光波長包含 500nm 以下的波長。

【請求項5】 如請求項 1 至 4 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，其中，前述(A)聚合性化合物為自由基聚合性化合物、陽離子聚合性化合物、陰離子聚合性化合物、或此等的任意組合。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，係用於藉由照射波長超過 500nm 的光所進行的硬化。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，係用於半導體裝置或電子零件用的接著劑、密封材或塗佈劑。

【請求項8】 一種接著劑、密封材或塗佈劑，其包含：請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物。

【請求項9】一種硬化物，係由請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物或者請求項 8 所述之接著劑、密封材或塗佈劑硬化而成。

【請求項10】一種半導體裝置或電子零件，其包含：請求項 9 所述之硬化物。

【請求項11】一種硬化物的製造方法，其包含下述步驟：對於請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物或者請求項 8 所述之接著劑、密封材或塗佈劑，照射波長超過 500nm 的光。

【請求項12】一種光硬化性樹脂組成物的硬化方法，其包含下述步驟：對於請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物，照射波長超過 500nm 的光。

【請求項13】一種請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物之用途，係用於藉由照射波長超過 500nm 的光所進行的硬化。

【請求項14】一種接著方法，其係藉由光硬化性樹脂組成物將至少兩個零件予以接著的方法，該接著方法包含下列步驟：

將請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗佈於前述至少兩個零件中的至少一者之步驟；及

對於前述至少兩個零件中的至少一者、前述光硬化性樹脂組成物、或此等兩者，照射波長超過 500nm 的光之步驟。

【請求項15】一種密封方法，其係藉由光硬化性樹脂組成物將零件間或零件內之間隙予以密封的方法，該密封方法包含下列步驟：

將請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗佈或注入於前述零件間或零件內之間隙之步驟；及

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光之步驟。

【請求項16】 一種塗佈方法，其係藉由光硬化性樹脂組成物而塗佈對象物之表面的方法，該塗佈方法包含下列步驟：

將請求項 1 至 7 中任一項所述之光硬化性樹脂組成物塗佈於前述對象物之步驟；及

對於前述光硬化性樹脂組成物照射波長超過 500nm 的光之步驟。