



(21)申請案號：112140906

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : *C08L33/10 (2006.01)* *C08L63/02 (2006.01)*
 C08L79/08 (2006.01) *C08K5/13 (2006.01)*
 B05D1/02 (2006.01) *C09D11/30 (2014.01)*
 H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2022/11/24 日本 2022-187282

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

(72)發明人：五十嵐広龍 IKARASHI, HIROTATSU (JP) ; 佐藤敏行 SATO, TOSHIYUKI (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：15 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

絕緣性樹脂組成物、其硬化物及電子零件

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種適合於氣溶膠噴射印刷技術之絕緣性樹脂組成物。

本發明係提供一種絕緣性樹脂組成物，係含有：(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μ m 之無機粒子、(B)多官能熱硬化性化合物、及(C)硬化劑，其中，使用 E 型黏度計並於 25 $^{\circ}$ C、50rpm 的條件所測得之黏度為 400mPa \cdot s 以下。

An objective of this invention is to provide an insulating resin composition suitable for aerosol jet printing composition.

This invention provides an insulating resin composition containing (A) an inorganic particle with an average particle size (D50) of 0.02 to 0.5 μ m, (B) a multi-functional thermosetting compound, and (C) a curing agent, wherein, the viscosity measured by E-type viscosimeter under the condition of 25 $^{\circ}$ C, 50rpm is 400mPa \cdot s or less.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 絕緣性樹脂組成物、其硬化物及電子零件

【英文發明名稱】 INSULATING RESIN COMPOSITION, CURED
ARTICLE THEREOF AND ELECTRIC
COMPONENT

【中文】

本發明之課題在於提供一種適合於氣溶膠噴射印刷技術之絕緣性樹脂組成物。

本發明係提供一種絕緣性樹脂組成物，係含有：(A)平均粒徑(D50)為0.02至0.5 μm 之無機粒子、(B)多官能熱硬化性化合物、及(C)硬化劑，其中，使用E型黏度計並於25°C、50rpm的條件所測得之黏度為400mPa·s以下。

【英文】

An objective of this invention is to provide an insulating resin composition suitable for aerosol jet printing composition.

This invention provides an insulating resin composition containing (A) an inorganic particle with an average particle size (D50) of 0.02 to 0.5 μm , (B) a multi-functional thermosetting compound, and (C) a curing agent, wherein, the viscosity measured by E-type viscosimeter under the condition of 25°C, 50rpm is 400mPa·s or less.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

本案無圖式。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 絕緣性樹脂組成物、其硬化物及電子零件

【英文發明名稱】 INSULATING RESIN COMPOSITION, CURED
ARTICLE THEREOF AND ELECTRIC
COMPONENT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於絕緣性樹脂組成物、其硬化物及含有該硬化物之電子零件。

【先前技術】

【0002】 根據數據資料將導電性樹脂組成物或絕緣性樹脂組成物直接印刷於對象物以形成電路、電池、各種感測器或絕緣圖案之印刷電子學 (printed electronics)，為近年來受到矚目的領域之一。噴墨印刷技術為長期以來作為以印刷電子學為代表之印刷技術所使用的印刷技術之一。壓電方式噴墨印刷技術為從直徑約 20 至 50 μm 的微小噴嘴中，對噴嘴內的印墨施加壓力以吐出液滴之技術。

【0003】 因為從噴墨頭所吐出之液滴的大小為直徑 10 至 100 μm 的液滴，所以可實現的最小線寬為 30 μm 以上，線寬仍有其侷限。此外，由於噴嘴面與印刷對象物之印刷間隙窄，雖適合於對於 2 維平面之印刷，惟於使用在對於 3 維曲面之印刷時仍存在有課題。

【0004】近年來，氣溶膠噴射印刷技術係作為克服噴墨印刷技術所抱持之課題的技術而受到矚目。所謂的氣溶膠噴射印刷技術，為從細微噴嘴中以氣體將所生成之氣溶膠進行噴霧之技術(例如參照專利文獻 1)。於氣溶膠噴射印刷技術中，係製作直徑 $10\mu\text{m}$ 以下的微小液滴並藉由氣體移送至噴霧部(噴嘴)，然後數位地控制從噴嘴朝向基板之噴射的導通/關斷，而能夠形成細微的，例如最小線寬為 $10\mu\text{m}$ 的圖案。此外，於此氣溶膠噴射印刷技術中，印刷時之基板-噴嘴間距離較寬，即使是約 5mm 的印刷間隙亦可進行印刷，所以可對具有約數 mm 的凹凸之基板或是 3 維曲面進行印刷。

【0005】於專利文獻 2 中，係揭示一種噴墨用樹脂組成物，係含有於室溫下的黏度未達 $3\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之單丙烯酸酯以及最大粒徑未達 $3\mu\text{m}$ 之填充材，來作為能夠以噴墨方式來塗佈並維持塗佈後的形狀，並且可減少硬化後的空隙產生。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1] 日本特表 2011-502741 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2018-117002 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】於氣溶膠噴射印刷技術中，必須將所吐出之物質進行氣溶膠化，因而要求可形成直徑 $10\mu\text{m}$ 以下的微小液滴。然而，例如在欲將如專

利文獻 2 所述之噴墨用絕緣性樹脂組成物般之以往的硬化性樹脂組成物適用在氣溶膠噴射印刷技術之情形時，已發現到有無法形成微小液滴，或是吐出性差而不適合於氣溶膠噴射印刷技術之情事。

【0008】本發明之課題在於提供一種適合於氣溶膠噴射印刷技術之絕緣性樹脂組成物。

【0009】用以解決前述課題之具體的手段係如下列所說明。

本發明的第一實施型態為下列絕緣性樹脂組成物。

(1) 一種絕緣性樹脂組成物，係含有：(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子、

(B)多官能熱硬化性化合物、及

(C)硬化劑，

其中，使用 E 型黏度計並於 25°C、50rpm 的條件所測得之黏度為 400mPa·s 以下。

(2) 如上述(1)所述之絕緣性樹脂組成物，其中前述無機粒子(A)係經(甲基)丙烯酸系表面處理劑進行表面處理。

(3) 如上述(1)或(2)所述之絕緣性樹脂組成物，其中(B)多官能熱硬化性化合物含有 2 官能熱硬化性化合物。

(4) 如上述(1)至(3)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，更含有(D)單官能反應性稀釋劑。

(5) 如上述(4)所述之絕緣性樹脂組成物，其中相對於(B)多官能熱硬化性化合物與(C)硬化劑與(D)單官能反應性稀釋劑之合計量 100 質量份，(D)單官能反應性稀釋劑的含量為 40 至 80 質量份。

(6) 如上述(1)至(5)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其中相對於樹脂組成物 100 質量份，前述(A)無機粒子的含量為 15 至 50 質量份。

(7) 如上述(1)至(6)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係實質上不含粒徑大於 1.0 μm 之粒子。

(8) 如上述(1)至(7)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係氣溶膠噴射印刷用。

(9) 如上述(1)至(7)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係噴墨印刷用。

【0010】本發明的第二實施型態為(10)一種硬化物，係上述(1)至(9)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物經硬化而成。

本發明的第三實施型態為(11)一種電子零件，係包含上述(10)所述之硬化物。

本發明的實施型態亦包含下列樣態的印刷方法及用途。

(12) 一種氣溶膠噴射印刷方法，係包含：將上述(1)至(9)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行氣溶膠噴射印刷之工序。

(13) 一種噴墨印刷方法，係包含：將上述(1)至(9)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行噴墨印刷之工序。

(14) 一種如上述(1)至(9)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物的用途，係於氣溶膠噴射印刷中的用途。

(15) 一種如上述(1)至(9)中任一項所述之絕緣性樹脂組成物的用途，係於噴墨印刷中的用途。

[發明之效果]

【0011】根據本發明的第一實施型態，可得到適合於氣溶膠噴射印刷技術之絕緣性樹脂組成物。此第一實施型態之絕緣性樹脂組成物亦適合於噴墨印刷技術。此外，根據本發明的第二實施型態，可得到藉由氣溶膠噴射印刷或噴墨印刷所塗佈之絕緣性樹脂組成物的硬化物。再者，根據本發明的第三實施型態，可得到含有該硬化物之電子零件。

【實施方式】

【0012】於本說明書中，係依照合成樹脂領域中的慣例，對於構成硬化前的硬化性樹脂組成物之成分，即使該成分並非高分子，例如為硬化前的預聚物化合物的情況，有時亦會使用包含通常係意指高分子(尤其是合成高分子)之用語「樹脂」的名稱。

【0013】[絕緣性樹脂組成物]

本發明的第一實施型態之絕緣性樹脂組成物係含有：(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子、
(B)多官能熱硬化性化合物、及
(C)硬化劑，

其中，使用 E 型黏度計並於 25 $^{\circ}\text{C}$ 、50rpm 的條件所測得之黏度為 400mPa·s 以下。根據本實施型態，可得到適合於氣溶膠噴射印刷技術之絕緣性樹脂組成物。

【0014】(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子

本實施型態之絕緣性組成物係含有(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子(下列亦稱為「(A)無機粒子」或「成分(A)」)。成分(A)係作用

為填充材，其可使樹脂組成物硬化後之硬化物保持在適度的彈性係數，並且可降低硬化物的線性熱膨脹係數。無機粒子的例子可列舉二氧化矽、氧化鋁、氧化鎂等絕緣性無機粒子，惟並不限定於此等。於本實施型態中，無機粒子較佳為二氧化矽粒子。

【0015】於本說明書中，所謂平均粒徑(D50)，意指全部無機粒子之積算值 50%的粒子尺寸(D50)，可藉由 Microtrac 法(雷射繞射散射法)來進行粒度分布測定，並從粒度分布測定的結果中求取。

【0016】於本實施型態中，(A)無機粒子尤佳係以(甲基)丙烯酸系表面處理劑來進行表面處理。於氣溶膠噴射印刷技術中，由於是生成直徑 1 至 5 μm 的微小液滴(氣溶膠)並經由氣體運送至噴嘴之機構，所以無機粒子的粒徑係要求小於微小液滴之粒徑。然而，若縮小無機粒子的粒徑，則樹脂組成物的黏度會增大，而產生無法形成氣溶膠化或無法從噴嘴中吐出之問題。藉由含有以(甲基)丙烯酸系表面處理劑來進行表面處理之無機粒子，即使無機粒子的粒徑小，亦可將樹脂組成物之使用 E 型黏度計並於 25 $^{\circ}\text{C}$ 、50rpm 的條件所測得之黏度降低為 400mPa \cdot s 以下。

【0017】表面處理劑係於分子中具有 2 個以上之不同的官能基，其中一個為與無機質材料進行化學鍵結之官能基，另一個為與有機質材料進行化學鍵結之官能基。作為表面處理劑的例子，因應於與無機質材料進行化學鍵結之官能基的種類，可列舉：矽烷系表面處理劑、鋁系表面處理劑、鈦系表面處理劑等，惟並不限定於此等。於無機粒子為二氧化矽之情形時，較佳係使用矽烷系表面處理劑。

【0018】(甲基)丙烯酸系表面處理劑係具有丙烯醯基或甲基丙烯醯基作為與有機質材料進行化學鍵結之官能基。

甲基丙烯酸-矽烷系表面處理劑的具體例可列舉：3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷(例如市售品有信越化學股份有限公司製 KBM503)、3-甲基丙烯氧基丙基甲基二甲氧矽烷(例如市售品有信越化學股份有限公司製 KBM502)、3-甲基丙烯氧基丙基甲基二乙氧矽烷(例如市售品有信越化學股份有限公司製 KBE502)、3-甲基丙烯氧基丙基三乙氧矽烷(例如市售品有信越化學股份有限公司製 KBE503)等，惟並不限定於此等。

丙烯酸-矽烷系表面處理劑的具體例可列舉 3-丙烯氧基丙基三甲氧矽烷(例如市售品有信越化學股份有限公司製 KBM-5103)等，惟並不限定於此等。

【0019】(甲基)丙烯酸系表面處理劑可使用任 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0020】從對樹脂之塗佈性及分散性之觀點來看，(A)無機粒子的平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm ，較佳為 0.03 至 0.4 μm ，尤佳為 0.04 至 0.3 μm 。

【0021】於本實施型態中，從樹脂組成物的黏度調整及抑制硬化物的硬化收縮之觀點來看，相對於樹脂組成物 100 質量份，(A)無機粒子的含量較佳為 10 至 60 質量份，尤佳為 15 至 50 質量份。

【0022】本實施型態之絕緣性樹脂組成物較佳係實質上不含粒徑大於 1.0 μm 之粒子。另外，所謂粒徑大於 1.0 μm 之粒子，意指例如為二氧化矽般之無機粒子，或是例如由氟樹脂或丙烯酸樹脂等樹脂所構成之有機粒子，

且粒徑大於 1.0 μm 者。藉此，在以氣溶膠噴射印刷方式來塗佈樹脂組成物之情形時，可防止噴嘴的阻塞。

【0023】 (B)多官能熱硬化性化合物

本實施型態之絕緣性樹脂組成物係含有(B)多官能熱硬化性化合物(下列亦稱為「成分(B)」)。(B)多官能熱硬化性化合物含有熱及光硬化性的化合物。(B)多官能熱硬化性化合物藉由具有 2 個以上的官能基，於熱處理中使成分(B)與後述(C)硬化劑交聯網絡化，或是藉由熱處理及/或 UV 處理使成分(B)進行自由基聚合反應，以使樹脂組成物硬化而能夠賦予接著強度。多官能熱硬化性化合物的例子可列舉：具有 2 個以上的(甲基)丙烯酸酯基之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、具有 2 個以上的環氧基之多官能環氧化合物、具有 2 個以上的順丁烯二醯亞胺基之多官能順丁烯二醯亞胺化合物，具有 2 個以上的烯丙酯基之多官能烯丙酯化合物等，惟並不限定於此等。於某樣態中，(B)多官能熱硬化性化合物較佳為多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、多官能環氧化合物或此等之組合。

【0024】 多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可藉由熱處理及/或 UV 處理而硬化。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物的例子可列舉：三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、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、四亞甲二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸

酯、新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等，惟並不限定於此等。

【0025】多官能環氧化合物可藉由熱處理而硬化。多官能環氧化合物的例子可列舉：雙酚 A 型環氧化合物、雙酚 F 型環氧化合物、酚-酚醛型環氧化合物、脂環式環氧化合物、具有多數個苯環之多官能型的肆(羥基苯基)乙烷型或參(羥基苯基)甲烷型環氧化合物、聯苯型環氧化合物、三酚甲烷型環氧化合物、聚丁二烯型環氧化合物(環氧化聚丁二烯)、萘型環氧化合物、二環戊二烯型環氧化合物、胺酚型環氧化合物、聚矽氧環氧化合物等，惟並不限定於此等。雙酚 A 環氧乙烷加成物的二縮水甘油醚、雙酚 A 環氧丙烷加成物的二縮水甘油醚等聚縮水甘油酯、對二甲苯二醇與 1-氯-2,3-環氧丙烷的反應生成物等，亦可使用作為多官能環氧化合物。

【0026】多官能順丁烯二醯亞胺化合物可藉由熱處理及/或 UV 處理而硬化。多官能順丁烯二醯亞胺化合物的例子可列舉：N,N'-(4,4'-二苯基甲烷)雙順丁烯二醯亞胺、雙(3-乙基-5-甲基-4-順丁烯二醯亞胺苯基)甲烷、2,2-雙[4-(4-順丁烯二醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷等雙順丁烯二醯亞胺化合物，惟並不限定於此等。多官能順丁烯二醯亞胺化合物的其他例子可列舉：藉由二聚物酸二胺與順丁烯二酸酐之反應所得到的化合物；藉由順丁烯二醯亞胺乙酸、順丁烯二醯亞胺己酸之順丁烯二醯亞胺化胺基酸與多元醇之反應所得到的化合物。順丁烯二醯亞胺化胺基酸係將順丁烯二酸酐與胺基乙酸或胺基己酸進行反應而得到，多元醇較佳為聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚(甲基)丙烯酸酯多元醇，特佳為不含芳香族環者。由於順丁烯二醯亞胺基可與烯丙基進行反應，故與多官能烯丙酯化合物之併用

亦佳。多官能烯丙酯化合物較佳為脂肪族者，當中尤佳為藉由環己烷二烯丙酯與脂肪族多元醇之酯交換所得到的化合物。

【0027】於本實施型態中，從樹脂組成物的黏度之觀點來看，(B)多官能熱硬化性化合物較佳係含有 2 官能熱硬化性化合物。於某樣態中，從提高硬化物的彈性係數之觀點來看，(B)多官能熱硬化性化合物較佳係含有 3 官能以上的熱硬化性化合物。於某樣態中，(B)多官能熱硬化性化合物較佳係組合含有 2 官能熱硬化性化合物與 3 官能以上的熱硬化性化合物。

【0028】(B)多官能熱硬化性化合物較佳係於 25°C 時為液狀。

【0029】於本實施型態中，從適度地提高硬化物的彈性係數之觀點來看，(B)多官能熱硬化性化合物的含量相對於樹脂組成物 100 質量份，較佳為 20 至 80 質量份，尤佳為 20 至 75 質量份，更佳為 30 至 70 質量份。

【0030】(C)硬化劑

本實施型態之絕緣性樹脂組成物係含有(C)硬化劑(以下亦稱為「成分(C)」)。藉此，於熱處理中將成分(B)與成分(C)進行交聯網絡化，或是藉由熱處理及/或 UV 處理將由成分(C)所起始之成分(B)的自由基聚合反應，而能夠使樹脂組成物硬化。於本實施型態中，(C)硬化劑係含有(C1)交聯反應用的硬化劑及(C2)自由基聚合反應用的硬化劑。(C1)交聯反應用的硬化劑可使用：酚系硬化劑、酸酐系硬化劑、胺系硬化劑、變性咪唑系硬化劑、醯肼(Hydrazide)化合物、二氰二醯胺、硫醇系硬化劑等，惟並不限定於此等。從樹脂組成物的接著性之觀點來看，尤佳為酚系硬化劑。另外，於本實施型態中，(C1)交聯反應用的硬化劑亦含有發揮觸媒的作用以促進交聯般之稱為所謂硬化促進劑者。(C2)自由基聚合反應用的硬化劑可列舉光自

由基聚合起始劑及熱自由基聚合起始劑。(C)硬化劑可因應成分(B)的種類來適當地選擇。

【0031】 (C1)交聯反應用的硬化劑

於成分(B)含有多官能環氧化合物等多官能熱硬化性化合物之情形時，本實施型態之樹脂組成物較佳係含有(C1)交聯反應用的硬化劑。

【0032】 酚系硬化劑可使用一般所知的酚樹脂作為環氧樹脂的硬化劑。酚系硬化劑的具體例可列舉：可溶酚醛型或酚醛型酚樹脂、烷基可溶酚醛型酚樹脂、烷基酚醛型酚樹脂、芳烷基酚醛型酚樹脂、二甲苯樹脂、烯丙基酚樹脂等，惟並不限定於此等。酚系硬化劑的OH基當量較佳為80至250g/eq，尤佳為80至200g/eq。於烷基可溶酚醛型或烷基酚醛型酚樹脂之情形時，烷基可使用碳數1至18者，較佳為乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、癸基般之碳數2至10者。酚系硬化劑的市售品可列舉明和化成股份有限公司製的酚樹脂系硬化劑(品名：MEH8005)等，惟並不限定於此。

【0033】 酸酐系硬化劑可使用一般所知的酸酐作為環氧樹脂的硬化劑。酸酐系硬化劑的具體例可列舉：鄰苯二甲酸酐、順丁烯二酸酐、十二烯基琥珀酸酐、偏苯三酸酐、二苯基酮四羧酸二酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐等，惟並不限定於此等。酸酐系硬化劑的市售品可列舉Mitsubishi Chemical股份有限公司製的酸酐系硬化劑(品名：YH307)等，惟並不限定於此。

【0034】胺系硬化劑除了脂肪族胺、芳香族胺之外，亦包括咪唑(Imidazole)類。此等當中，咪唑類亦使用作為促進環氧化合物與硬化劑之反應的硬化促進劑。

脂肪族胺的例子可列舉：二乙三胺、三乙四胺、四乙五胺、三甲基六亞甲二胺、間二甲苯二胺、2-甲基五亞甲二胺等脂肪族多胺；異佛爾酮二胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、雙(4-胺基環己基)甲烷、降莖烯二胺、1,2-二胺基環己烷等脂環式多胺；N-胺基乙基哌啶、1,4-雙(2-胺基-2-甲基丙基)哌啶等哌啶(Piperazine)型的多胺，惟並不限定於此等。

芳香族胺的例子可列舉：二胺基二苯基甲烷、間苯二胺、二胺基二苯基砜、二乙基甲苯二胺、三亞甲雙(4-胺基苄酸酯)、聚氧化四亞甲二對胺基苄酸酯、三(二甲基胺基甲基)酚、苄基二甲胺、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一烯-7 等芳香族多胺等，惟並不限定於此等。

【0035】咪唑類的例子可列舉：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-2-十一基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥基甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑等咪唑化合物，惟並不限定於此等。

【0036】變性咪唑系硬化劑的例子可列舉環氧-咪唑加成物系化合物或丙烯酸酯-咪唑加成物系化合物。環氧-咪唑加成物系化合物的市售品可列舉：Ajinomoto Fine-Techno 股份有限公司製的硬化劑(品名：Ajicure)PN-23、Ajicure PN-40)、Asahi Kasei E-Materials 股份有限公司製的硬化劑(品名：NovacureHX-3721)、T&K TOKA 股份有限公司製的硬化劑(品名：Fujicure FX-1000)等，惟並不限定於此等。丙烯酸酯-咪唑加

成物系化合物的市售品可列舉例如 ADEKA 股份有限公司製的硬化劑(品名：EH2021)等，惟並不限定於此。

【0037】 硫醇系硬化劑的例子可列舉：3-巰基丙酸-2-乙基己酯、3-巰基丙酸正辛酯、四乙二醇雙(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、三-[(3-巰基丙醯氧基)-乙基]-異三聚氰酸酯、多硫化物聚合物、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三吡-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羥甲基丙烷三(3-巰基丁酸酯)、三羥甲基乙烷三(3-巰基丁酸酯)等，惟並不限定於此等。硫醇系硬化劑亦可與多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官能順丁烯二醯亞胺化合物進行反應。

【0038】 (C1)硬化劑可使用任 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0039】 從保存穩定性、硬化性之觀點來看，相對於樹脂組成物(排除溶劑)100 質量份，(C1)硬化劑較佳為 0.1 至 10 質量份。

【0040】 (C2)自由基聚合反應用的硬化劑

於成分(B)含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官能順丁烯二醯亞胺化合物等多官能熱硬化性化合物之情形時，本實施型態之樹脂組成物較佳係含有(C2)自由基聚合反應用的硬化劑。

【0041】 於成分(B)含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官能順丁烯二醯亞胺化合物之情形時，本實施型態之樹脂組成物亦可含有光自由基聚合起始劑。藉由含有光自由基聚合起始劑，會促進 UV 硬化。藉此，例如亦可藉由 UV 硬化將樹脂組成物進行暫固定。光自由基聚合起始劑可列舉例如烷基苯酮(Alkylphenone)系化合物、醯基磷氧化物系化合物等。

【0042】 烷基苯酮系化合物的例子可列舉：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 651)等苄基二甲基縮酮；2-甲基-2-嗎啉基(4-硫甲基苯基)丙烷-1-酮(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 907)等 α -胺基烷基苯酮；1-羥基-環己基-苯基-酮(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 184)等 α -羥基烷基苯酮；2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 379EG)、2-苄基-2-(二甲基胺基)-4'-嗎啉基丁醯苯(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 369)等，惟並不限定於此等。

【0043】 醯基磷氧化物系化合物的例子可列舉：2,4,6-三甲基苄醯基-二苯基-磷氧化物(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad TPO H)、雙(2,4,6-三甲基苄醯基)-苯基磷氧化物(例如市售品有 IGM Resins B.V.公司製的 Omnirad 819)等，惟並不限定於此等。

【0044】 光自由基聚合起始劑可使用任 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0045】 於樹脂組成物含有光自由基聚合起始劑之情形時，從樹脂組成物的硬化速度及適用期(pot life)之觀點來看，相對於樹脂組成物的總質量，光自由基聚合起始劑的含量較佳為 0.01 至 5 質量%，尤佳為 0.1 至 3 質量%。

【0046】 於成分(B)含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官能順丁烯二醯亞胺化合物之情形時，本實施型態之樹脂組成物亦可含有熱自由基聚合起始劑。藉由在樹脂組成物中含有熱自由基聚合起始劑，可藉由短時間的加熱使樹脂組成物硬化。可使用之熱自由基聚合起始劑並無特別限定，

可使用一般所知的材料。熱自由基聚合起始劑的具體例可列舉：過氧化二異丙苯、過氧化第三丁基異丙苯、1,3-雙(2-第三丁基過氧基異丙基)苯或2,5-二甲基-2,5-雙(第三丁基過氧基)己烷般之過氧化二烷基；1,1-雙(第三丁基過氧基)環己烷、1,1-雙(第三丁基過氧基)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-雙(第三戊基過氧基)環己烷、2,2-雙(第三丁基過氧基)丁烷、4,4-雙(第三丁基過氧基)戊酸正丁酯或3,3-(第三丁基過氧基)丁酸乙酯般之過氧基縮酮；以及2-乙基己酸第三丁基過氧酯、2-乙基己酸1,1,3,3-四甲基丁基過氧酯、異丁酸第三丁基過氧酯、順丁烯二酸第三丁基過氧酯、或苜酸第三丁基過氧酯般之烷基過氧酯，惟並不限定於此等。熱自由基聚合起始劑可使用任1種，亦可併用2種以上。

【0047】於樹脂組成物含有熱自由基聚合起始劑之情形時，相對於樹脂組成物的總質量，熱自由基聚合起始劑的含量較佳為0.01至5質量%，尤佳為0.1至3質量%。

【0048】(C)硬化劑可使用任1種，亦可併用2種以上。

【0049】(D)單官能反應性稀釋劑

本實施型態之樹脂組成物較佳係含有(D)單官能反應性稀釋劑(下列亦稱為「成分(D)」)。藉由含有(D)單官能反應性稀釋劑，可降低樹脂組成物的黏度。此外，由於是單官能，所以未形成交聯，可抑制因交聯密度變得過高所導致之硬化物的內部應力上升，抑制硬化物的硬化收縮並賦予柔軟性。(D)單官能反應性稀釋劑的例子可列舉：單官能(甲基)丙烯酸酯化合物、單官能順丁烯二醯亞胺化合物、單官能環氧化合物等。於本實施型態中，(D)單官能反應性稀釋劑較佳為單官能(甲基)丙烯酸酯化合物。於某樣態

中，(D)單官能反應性稀釋劑較佳係含有具有如異苄基結構或二環戊二烯基結構般之剛性結構的單官能反應性稀釋劑。藉由含有具有剛性結構之單官能反應性稀釋劑，可使樹脂組成物達到低黏度，並且提高硬化物的玻璃轉移溫度(Tg)並降低硬化物的收縮率。

【0050】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)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(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)丙烯酸異苄酯、(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)丙烯酸四氫呋喃甲酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸丁氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基二丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基三乙二醇酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸 4-第三丁基環己酯、(甲基)丙烯酸 3-苯氧基苄酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(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 3,3,5-三甲基環己酯、環狀三羥甲基丙烷甲酯丙烯酸酯、(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、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚乙二醇酯、(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)丙烯酸異苄基環己酯、(甲基)丙烯酸(2-甲基-2-乙基-1,3-二氧五環-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸 1-金剛酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基-1-金剛酯、(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-金剛酯、(甲基)丙烯酸(金剛烷-1-基氧基)甲酯、(甲基)丙烯酸 2-異丙基-2-金剛酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-1-乙基-1-金剛基甲醇酯、(甲基)丙烯酸 1,1-二乙基-1-金剛基甲醇酯、(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)丙烯酸四氫吡喃酯、(甲基)丙烯酸四氫-2-呋喃酯、(甲基)丙烯酸 2-側氧四氫呋喃-3-酯、(甲基)丙烯酸(5-側氧四氫呋喃-2-基)甲酯、(甲基)丙烯酸(2-側氧-1,3-二氧五環-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸 1-乙氧基乙酯等，惟並不限定於此等。此等可單獨使用或組合 2 種以上而使用。此等當中，較佳為(甲基)丙烯酸異苄酯等具有異苄基結構之單官能反應性稀釋劑；(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯等具有二環戊二烯基結構之單官能反應性稀釋劑。此等可單獨使用，亦可組合 2 種以上而使用。

【0051】 單官能順丁烯二醯亞胺化合物的例子可列舉：順丁烯二醯亞胺；甲基順丁烯二醯亞胺、乙基順丁烯二醯亞胺、丙基順丁烯二醯亞胺、丁基順丁烯二醯亞胺、己基順丁烯二醯亞胺、辛基順丁烯二醯亞胺、十二基順丁烯二醯亞胺、硬脂基順丁烯二醯亞胺、環己基順丁烯二醯亞胺等含

脂肪族烴基之順丁烯二醯亞胺；苯基順丁烯二醯亞胺等含芳香環之順丁烯二醯亞胺等，惟並不限定於此等。此等可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0052】單官能環氧化化合物的例子可列舉：苯基縮水甘油醚、甲酚基縮水甘油醚、對第二丁基苯基縮水甘油醚、氧化苯乙烯、對第三丁基苯基縮水甘油醚、鄰苯基酚縮水甘油醚、對苯基酚縮水甘油醚、N-縮水甘油基鄰苯二甲醯亞胺等芳香族單官能環氧化化合物；正丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、氧化 α -蒎烯(α -pinene oxide)、烯丙基縮水甘油醚、1-乙炔基-3,4-環氧環己烷、1,2-環氧基-4-(2-甲基環氧乙烷基)-1-甲基環己烷、1,3-雙(3-環氧丙氧基丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、新癸酸縮水甘油酯等脂肪族單官能環氧化化合物，惟並不限定於此等。此等可單獨使用或組合 2 種以上而使用。

【0053】(D)單官能反應性稀釋劑可使用任 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0054】於本實施型態之樹脂組成物含有(D)單官能反應性稀釋劑之情形時，相對於(B)多官能熱硬化性化合物與(C)硬化劑與(D)單官能反應性稀釋劑之合計量 100 質量份，(D)單官能反應性稀釋劑的含量較佳為 40 至 80 質量份，尤佳為 45 至 70 質量份。藉由將(D)單官能反應性稀釋劑的比率設成為上述範圍，可降低樹脂組成物的黏度而在氣溶膠噴射方式中使塗佈性達到更良好。

【0055】(E)其他添加劑

本實施型態之樹脂組成物可因應期望，在不損及本實施型態之樹脂組成物的特性之範圍內，且可視需要含有其他添加劑，例如碳黑、鈦黑、矽

烷偶合劑、離子捕集劑、平整劑、抗氧化劑、消泡劑、黏度調整劑、難燃劑或溶劑等。各添加劑的種類、添加量係如常用方法所述者。

【0056】製造本實施型態之樹脂組成物的方法並無特別限定。樹脂組成物例如同時或是分別將成分(A)至成分(C)以及視需要之成分(D)、(E)其他添加劑等導入於適當的混合機，並且可視需要，一面藉由加熱來熔融一面進行攪拌混合以形成均一的組成物，藉此可得到本實施型態之樹脂組成物。此混合機並無特別限定，可使用具備攪拌裝置及加熱裝置之搗潰機、亨舍爾混合機(Henschel Mixer)、三輥磨機、球磨機、行星式混合機及珠磨機等。此外，亦可適當地組合此等裝置來使用。

【0057】如此得到之樹脂組成物為熱硬化性，可在例如 130 至 200°C 進行 30 至 180 分鐘的加熱處理來硬化。

【0058】此外，於成分(B)含有多官能(甲基)丙烯酸酯化合物或多官能順丁烯二醯亞胺化合物之情形時，樹脂組成物為光硬化性及熱硬化性。在此情形時，於適用樹脂組成物後可照射預定波長的光以進行暫固定，然後藉由加熱來進行主硬化而形成為硬化物。暫固定或主硬化的具體方法並無特別限定。在將樹脂組成物進行光硬化之情形時，所照射的光例如為紫外線(UV)。於某樣態中，亦可僅將樹脂組成物進行光硬化。

【0059】於本實施型態中，使用 E 型黏度計並於 25°C、50rpm 的條件所測得之樹脂組成物的黏度為 400mPa·s 以下，較佳為 350mPa·s 以下，尤佳為 300mPa·s 以下。本實施型態之樹脂組成物含有粒徑小的無機粒子且同時為低黏度，藉此係適合於氣溶膠噴射印刷。從抑制硬化收縮之觀點來看，使用 E 型黏度計並於 25°C、50rpm 的條件所測得之樹脂組成物之黏

度的下限例如為 $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，較佳為 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上，尤佳為 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。於某樣態中，使用 E 型黏度計並於 25°C 、 50rpm 的條件所測得之樹脂組成物的黏度較佳為 50 至 $400\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，尤佳為 100 至 $350\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 200 至 $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

【0060】 本實施型態之樹脂組成物的適用方法並無特別限定，例如可藉由一般所知的印刷方法、點膠方法或塗佈方法來供給至基材等期望的部分。印刷或點膠方法可列舉：氣溶膠噴射印刷、噴墨印刷(噴射點膠印刷)、網版印刷、平版印刷、紙箱印刷、金屬印刷、膠版印刷、凹版印刷、快乾印刷、噴氣點膠等，惟並不限定於此等。塗佈方法可列舉：浸漬塗佈、噴霧塗佈、棒塗佈機塗佈、凹版塗佈、反轉凹版塗佈、旋轉塗佈機塗佈等，惟並不限定於此等。

本實施型態之樹脂組成物的適用方法較佳為氣溶膠噴射印刷或噴墨印刷，尤佳為氣溶膠噴射印刷。本實施型態之絕緣性樹脂組成物於氣溶膠噴射印刷或噴墨印刷中的用途亦為本發明的一實施型態。

【0061】 [樹脂組成物的硬化物]

本發明的第二實施型態之硬化物為上述第一實施型態之絕緣性樹脂組成物經硬化後的硬化物。

【0062】 從接著性之觀點來看，本實施型態之硬化物的彈性係數較佳為 1.0 至 9.0GPa ，尤佳為 3.5 至 8.0GPa ，更佳為 4.0 至 7.0GPa 。硬化物的彈性係數可藉由調整樹脂組成物之成分的種類或量來調整。例如於各成分中含有聯苯、萘、二環戊二烯、甲酚-酚醛、異茨基、二環戊二烯基等剛

性結構之情形時，彈性係數有增大之傾向。此外，例如含有 3 官能以上的多官能熱硬化性化合物以增加交聯密度，藉此，彈性係數有增大之傾向。

【0063】從焊料回焊性之觀點來看，本實施型態之硬化物較佳係具有 60°C 以上，尤佳為 70°C 以上，更佳為 80°C 以上的玻璃轉移溫度(Tg)。硬化物的 Tg 可藉由調整樹脂組成物之成分的種類或量來調整。例如於各成分中含有聯苯、萘、二環戊二烯、甲酚-酚醛、異苄基、二環戊二烯基等剛性結構之情形時，Tg 有增大之傾向。此外，例如含有 3 官能以上的多官能熱硬化性化合物以增加交聯密度，藉此，Tg 有增大之傾向。硬化物之 Tg 的上限並無特別限定，較佳為 260°C 以下。

【0064】[電子零件]

本發明的第三實施型態之電子零件係包含上述第二實施型態之硬化物。電子零件例如為：將 IC、LSI 等半導體晶片(晶粒)與基板等支撐構件進行接著，並在將晶粒對支撐構件進行黏合後，藉由模封劑來進行密封而製造之半導體封裝等。此半導體封裝可裝載於印刷電路基板或主機板。

【0065】[印刷方法、硬化物的製造方法]

本發明的其他實施型態為一種氣溶膠噴射印刷方法，係包含：將上述第一實施型態之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行氣溶膠噴射印刷之工序。

於氣溶膠噴射印刷技術中，係製作直徑 10 μ m 以下的微小液滴並藉由氣體移送至噴霧部(噴嘴)，然後數位地控制從噴嘴朝向基板之噴射的導通/關斷，而能夠形成細微的，例如最小線寬為 10 μ m 的圖案。此外，於此氣溶膠噴射印刷技術中，印刷時之基板-噴嘴間距離較寬，即使是約 5mm 的

印刷間隙亦可進行印刷，所以可對具有約數 mm 的凹凸之基板或是 3 維曲面進行印刷。

被印刷物例如為構成電子零件之零件，例如為半導體元件、基材等，惟並不限定於此等。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)、陶瓷及金屬(例如銅、鎳等)等中任一種。

本發明之另外的實施型態為一種硬化物的製造方法，係包含：相對於被印刷物，將上述第一實施型態之絕緣性樹脂組成物進行氣溶膠噴射印刷之工序，以及

將經氣溶膠噴射印刷後的絕緣性樹脂組成物進行硬化之工序。

【0066】 本發明的其他實施型態為一種噴墨印刷方法，係包含：將上述第一實施型態之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行噴墨印刷之工序。

被印刷物例如為構成電子零件之零件，例如為半導體元件、基材等，惟並不限定於此等。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)、陶瓷及金屬(例如銅、鎳等)等中任一種。

本發明之另外的實施型態為一種硬化物的製造方法，係包含：將上述第一實施型態之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行噴墨印刷之工序，以及將經噴墨印刷後的絕緣性樹脂組成物進行硬化之工序。

[實施例]

【0067】 下列係藉由實施例及比較例來更詳細地說明本發明，惟本發明並不限定於此等實施例。另外，於下列實施例中，份、%在未特別言明時，係表示質量份、質量%。

【0068】 [實施例 1 至 12、比較例 1 至 4]

[樹脂組成物的調製]

依循表 1 所示之調配量，使用三輥磨機來混合規定量的各成分而藉此調製樹脂組成物。於表 1 中，各成分的量係以質量份(單位：g)來表示。於實施例及比較例中所使用之成分係如下列所說明。

【0069】 · (A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子

(A-1):(甲基)丙烯酸系表面處理二氧化矽填充材 1(品名:YC100-SM1、Admatechs 股份有限公司製、平均粒徑(D50)：0.1 μm 、表面處理劑：3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷)

(A-2):(甲基)丙烯酸系表面處理二氧化矽填充材 2(品名：YA050C-SM1、Admatechs 股份有限公司製、平均粒徑(D50)：0.05 μm 、表面處理劑：3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷)

· (A')成分(A)以外的無機粒子

(A'-1):(甲基)丙烯酸系表面處理二氧化矽填充材 3(品名：SE2200-SME、Admatechs 股份有限公司製、平均粒徑(D50)：超過 1 μm 、表面處理劑：3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷)

(A'-2):(甲基)丙烯酸系表面處理二氧化矽填充材 4(品名：YA010C-SM1、Admatechs 股份有限公司製、平均粒徑(D50)：0.01 μm 、表面處理劑：3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧矽烷)

(A'-3)：無表面處理二氧化矽填充材(品名：Seahostar KE-S30HG、日本觸媒股份有限公司製、平均粒徑(D50)：0.3 μm)

(A'-4)：三甲基表面處理二氧化矽填充材(AEROSIL(註冊商標)RX50、Nippon Aerosil 股份有限公司製、平均粒徑(D50)：0.02 至 0.10 μm)

【0070】 · (B)多官能熱硬化性化合物

(B-1)：3 官能(甲基)丙烯酸酯化合物(化學名稱：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、品名：Light Acrylate TMP-A、共榮社化學股份有限公司製、黏度：80 至 120mPa · s、Cas. No：15625-89-5)

(B-2)：2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物 1(化學名稱：3-甲基-1, 5 戊二醇二丙烯酸酯、品名：Light Acrylate MPD-A、共榮社化學股份有限公司製、黏度：8mPa · s、Cas. No：64194-22-5)

(B-3)：2 官能(甲基)丙烯酸酯化合物 2(化學名稱：1, 9-壬二醇二丙烯酸酯、品名：Light Acrylate 1.9ND-A、共榮社化學股份有限公司製、黏度：10mPa · s、Cas. No：107481-28-7)

(B-4)：3 官能環氧化合物(化學名稱：N,N-二縮水甘油基-4-(縮水甘油氧基)苯胺、品名：jER-630、Mitsubishi Chemical 股份有限公司製、黏度：5000 至 10000mPa · s、Cas. No：5026-74-4)

(B-5)：2 官能環氧化合物 1(聚氧化烯雙酚 A 二縮水甘油醚、品名：EP4000S、ADEKA 股份有限公司製、黏度：1800mPa · s、Cas. No：36484-54-5)

(B-6)：2 官能環氧化合物 2(四甲基聯苯基環氧化合物、品名：YX4000H、Mitsubishi Chemical 股份有限公司製、固形(常溫)、Cas. No：85954-11-6)

(B-7)：2 官能環氧化合物 3(聚丙二醇型環氧化合物、品名：PG207GS、Nippon Steel Chemical & Material 股份有限公司製、黏度：20 至 70mPa · s、Cas. No：9072-62-2)

【0071】 · (C)硬化劑

(C-1)：酚系硬化劑(品名：MEH8005、明和化成股份有限公司製、黏度：4500 至 7500mPa · s、Cas. No：27924-97-6 或 9003-35-4)

(C-2)：咪唑系硬化劑(化學名稱：4-甲基-2-苯基咪唑、品名：2P 4MZ、四國化成工業股份有限公司製、Cas. No：827-43-0)

(C-3)：1-羥基-環己基-苯基酮(光自由基聚合起始劑、品名：Omnirad 184、IGM Resins B. V.公司製、固形(常溫)、Cas. No：947-19-3)

(C-4)：2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷氧化物(光自由基聚合起始劑、品名：Omnirad TPOH、IGM Resins B. V.公司製、固形(常溫)、Cas. No：75980-60-8)

(C-5)：2-乙基己酸 1,1,3,3-四甲基丁基過氧酯(熱自由基聚合起始劑、品名：Perocta O、日油股份有限公司製、液體(常溫)、Cas. No：22288-43-3)

【0072】 · (D)單官能反應性稀釋劑

(D-1)：丙烯酸異茨酯(品名：IBXA、共榮社化學股份有限公司製、黏度：5 至 10mPa · s、Cas. No：5888-33-5)

(D-2)：丙烯酸二環戊酯(品名：FA513AS、Showa Denko Materials 股份有限公司製、黏度：7 至 17mPa · s、Cas. No：79637-74-4)

【0073】 於實施例及比較例中，係以下列方式來測定樹脂組成物以及使樹脂組成物硬化所得到之硬化物的特性。

【0074】 [黏度測定]

使用東機產業股份有限公司製的錐板型黏度計 TV-22(錐板：1°34'×R24)，並於 25°C、轉數 5rpm 及 50rpm 測定各樹脂組成物的黏度。將轉數 50rpm 時的黏度以「黏度」記載於表 1。表中記載為「N.A」者，係位於黏度的量測範圍外而無法進行量測。將結果表示於表 1。

【0075】 [氣溶膠噴射印刷評估試驗]

使用氣溶膠噴射點膠機(OPTOMECH 公司製：Aerosol Jet：AJHD2)來評估各樹脂組成物。評估條件係如下列所說明。噴嘴 300(μm)、鞘流氣體(Sheath Gas)80sccm、霧化氣體(Atomization Gas)900sccm、噴嘴與基板之距離 5mm、印刷速度 10mm/sec。將各樹脂組成物噴射於玻璃基板上。以噴嘴無阻塞而能夠吐出者為「○」，以無法吐出者為「×」。將結果表示於表 1。

【0076】 [噴墨印刷評估試驗]

使用噴射點膠機(Musashi Engineering 股份有限公司製的 AeroJet：MJET-A-2)來評估各樹脂組成物。評估條件係如下列所說明。薄片：W 型式、導桿：M Lot、噴嘴：26G、行程：100(μm)、壓力：125(MPa)、工作時間：3.5(msec)、停機時間：5(msec)。將各樹脂組成物噴射於玻璃基板上。以噴嘴無阻塞而能夠吐出者為「○」，以無法吐出者為「×」。將結果表示於表 1。

【0077】 [硬化物的彈性係數及玻璃轉移溫度(Tg)測定]

準備 2 片塗佈脫模劑並使之乾燥後之玻璃板。於 1 片上塗佈樹脂組成物並以膜厚成為約 100μm 之方式設置間隙後，以另 1 片玻璃板予以夾隔。藉由 LED 型 UV 照射裝置(Excelitas 公司製、Omniscure：AC475)，以

500mJ/cm²的 UV 光(波長 365nm)照射單面。接著翻面並以 500mJ/cm²的 UV 光(波長 365nm)照射另一面。然後以加熱條件 175°C、60 分鐘硬化為片狀。將此加工為 40mm×5mm 的大小以使用作為動態黏彈性測定(DMA: Dynamic Mechanical Analysis)用的試驗片。使用黏彈性測定裝置(Seiko Instruments 股份有限公司製 DMS6100)，在測定模式：拉伸、升溫速度：3°C/分、測定頻率：10Hz 的條件進行 DMA 測定，而求取在室溫下的彈性係數及 T_g。表中記載為「N.A」者，係位於量測範圍外而無法進行量測。將結果表示於表 1。從接著性之觀點來看，硬化物之彈性係數的範圍較佳為 1.0 至 9.0GPa，尤佳為 3.5 至 8.0GPa，更佳為 4.0 至 7.0GPa。從焊料回焊性之觀點來看，硬化物之 T_g 的範圍較佳為 60°C 以上，尤佳為 70°C 以上，更佳為 80°C 以上。上限並無特別限定，較佳為 260°C 以下。

【0078】 [硬化物的收縮率測定]

藉由聚四氟乙烯(PTFE)製 10cc 比重瓶來測定樹脂組成物於 25°C 時的比重(液比重)。準備 2 片塗佈脫模劑並使之乾燥後之玻璃板。於 1 片上塗佈樹脂組成物並以膜厚成為約 300μm 之方式設置間隙後，以另 1 片玻璃板予以夾隔。藉由 LED 型 UV 照射裝置(Excelitas 公司製、Omniculture: AC475)，以 500mJ/cm² 的 UV 光(波長 365nm)照射單面。接著翻面並以 500mJ/cm² 的 UV 光(波長 365nm)照射另一面。然後在加熱條件 175°C、60 分鐘下進行硬化。在測定此硬化膜的重量(a、單位：g)後，將硬化膜放入於純水中並充分地進行脫泡。測定經脫泡後之硬化膜的重量(b、單位：g)，並藉由式(1)來求取比重(硬化物比重)。藉由式(3)來算出硬化物的收縮率。將結果表示於表 1。

硬化物比重(g/cm^3)=硬化膜的重量(a)/體積(cm^3) . . . (1)

體積(cm^3)=((a)-(b))/於溫度 c 時之水的密度(g/cm^3) . . . (2)

收縮率(%)={1-(液比重/硬化物比重)} \times 100 . . . (3)

從抑制剝離或龜裂之觀點來看，硬化物之收縮率的範圍較佳為 8.0%以下，尤佳為 7.0%以下，更佳為 6.0%以下，特佳為 5.0%以下。

【0079】 [表 1]

| | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 | 實施例 7 | 實施例 8 | 實施例 9 | 實施例 10 | 實施例 11 | 實施例 12 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| (A) 無機粒子 | | | | | 30 | 30 | 10 | 20 | 30 | 45 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| (A') 無機粒子 (比較例用) | 30 | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A'-1) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A'-2) | 30 | | | | | | | | | | | | | | | |
| (A'-3) | | 30 | | | | | | | | | | | | | | |
| (A'-4) | | | 30 | | | | | | | | | | | | | |
| (D)單官能反應性 稀釋劑 | 35.01 | 35.01 | 35.01 | 35.01 | | | 45.0 | 40.1 | 35.01 | 27.32 | 35.01 | | | | | |
| (D-1) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (D-2) | | | | | | | | | | | | 39 | 39 | | | 39 |
| 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 | | | 23.9 |
| (B-1) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (B-2) | | | | | 28 | 21 | | | | | | | | | | |
| (B-3) | | | | | 7 | 14 | | | | | | | | | | |
| (B-4) | 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 |
| (B-5) | 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 |
| (B-6) | 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 |
| (B-7) | 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 |
| (C) 硬化劑 | 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 |
| (C-1) 酚系 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (C-2) 咪唑系 | 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 |
| (C-3) 光聚合起始劑 | 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 |
| (C-4) 光聚合起始劑 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (C-5) 熱聚合起始劑 | 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 |
| 合計 | 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 |
| 黏度 (25°C, 50rpm) 單位: mPa · s | 60 | N.A | 495 | N.A | 90 | 96 | 79 | 100 | 133 | 316 | 111 | 163 | 165 | 300 | 70 | 127 |
| 氣溶膠噴射印刷評估 | × | × | × | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 噴墨印刷評估 | ○ | × | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 彈性係數 | 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 |
| Tg | 95 | N.A | 97 | N.A | 104 | 100 | 76 | 84 | 94 | 100 | 95 | 91.5 | 92 | 4 | 100 | 90 |
| 收縮率 | 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 |

【0080】實施例 1 至 12 之樹脂組成物於氣溶膠噴射印刷及噴墨印刷兩者中，吐出皆良好。

於使用平均粒徑(D50)大於本發明之(A)無機粒子的平均粒徑(D50)之無機粒子的比較例 1 中，雖然黏度低，但無機粒子的粒徑大，無法把樹脂組成物氣溶膠化，因而無法藉由氣溶膠噴射印刷來吐出。

於使用平均粒徑(D50)比本發明之(A)無機粒子的平均粒徑(D50)之無機粒子小的比較例 2 中，無法將無機粒子均一地分散於樹脂組成物中，且亦無法進行黏度測定。此外，於氣溶膠噴射印刷、噴墨印刷的任一方式中皆無法進行吐出。

於具有比本發明之樹脂組成物的黏度高之黏度的比較例 3 中，無法藉由氣溶膠噴射印刷來吐出。

於比較例 4 中，樹脂組成物的黏度過高，無法使用 E 型黏度計並於 25°C、50rpm 的條件進行測定。此外，於氣溶膠噴射印刷、噴墨印刷的任一方式中皆無法進行吐出。

【0081】日本國特許出願 2022-187282 號(申請日：2022 年 11 月 24 日)之揭示的整體內容係藉由參照而納入於本說明書。

本說明書中所記載之所有文獻、專利申請案及技術規格，係以與具體且個別地記載之情形時為同等程度，藉由參照而在本說明書中納入經由參照所納入之個別的文獻、專利申請案及技術規格。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種絕緣性樹脂組成物，係含有：

(A)平均粒徑(D50)為 0.02 至 0.5 μm 之無機粒子、

(B)多官能熱硬化性化合物、及

(C)硬化劑，

其中，使用 E 型黏度計並於 25°C、50rpm 的條件所測得之黏度為 400mPa·s 以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述之絕緣性樹脂組成物，其中前述無機粒子 (A)係經(甲基)丙烯酸系表面處理劑進行表面處理。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述之絕緣性樹脂組成物，其中(B)多官能熱硬化性化合物含有 2 官能熱硬化性化合物。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其更含有(D)單官能反應性稀釋劑。

【請求項5】 如請求項 4 所述之絕緣性樹脂組成物，其中相對於(B)多官能熱硬化性化合物與(C)硬化劑與(D)單官能反應性稀釋劑之合計量 100 質量份，(D)單官能反應性稀釋劑的含量為 40 至 80 質量份。

【請求項6】 如請求項 1 至 5 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其中相對於樹脂組成物 100 質量份，前述(A)無機粒子的含量為 15 至 50 質量份。

【請求項7】 如請求項 1 至 6 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係實質上不含粒徑大於 1.0 μm 之粒子。

【請求項8】如請求項 1 至 7 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係氣溶膠噴射印刷用。

【請求項9】如請求項 1 至 7 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物，其係噴墨印刷用。

【請求項10】一種硬化物，係請求項 1 至 9 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物經硬化而成。

【請求項11】一種電子零件，係包含請求項 10 所述之硬化物。

【請求項12】一種氣溶膠噴射印刷方法，係包含：將請求項 1 至 9 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行氣溶膠噴射印刷之工序。

【請求項13】一種噴墨印刷方法，係包含：將請求項 1 至 9 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物對被印刷物進行噴墨印刷之工序。

【請求項14】一種如請求項 1 至 9 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物的用途，係於氣溶膠噴射印刷中的用途。

【請求項15】一種如請求項 1 至 9 中任一項所述之絕緣性樹脂組成物的用途，係於噴墨印刷中的用途。