

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/120492 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/10 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
C08F 2/44 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046739
- (22) 国際出願日: 2022年12月19日(19.12.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-208452 2021年12月22日(22.12.2021) JP
- (71) 出願人: 太陽インキ製造株式会社(TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 白川 賢一 (SHIRAKAWA, Kenichi); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 吉田 正人(YOSHIDA, Masato); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 伊藤 秀之(ITO, Hideyuki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人一色国際特許事務所(ISSHIKI PATENT & TRADEMARK FIRM); 〒1080073 東京都港区三田三丁目11番36号三田日東ダイビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、および、プリント配線板

(57) Abstract: [Problem] To provide a curable composition with good discharge performance, crack resistance after being cured, solder heat resistance, and tensile resistance. [Solution] This curable composition is characterized by comprising three or more compounds having an isocyanurate skeleton.

(57) 要約: 【課題】吐出性が良好であって、かつ、硬化させた場合のクラック耐性、はんだ耐熱性および引張耐性が良好である、硬化性組成物を提供すること。【解決手段】イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物を含むことを特徴とする、硬化性組成物。



WO 2023/120492 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、硬化物、および、プリント配線板
技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物、および、プリント配線板に関する。

背景技術

[0002] ソルダレジストは、プリント配線板や半導体パッケージ用基板の表層部分に使用され、基板上に形成された回路パターンを、熱、湿気等の外部からの衝撃やストレスから保護する役割を果たしている。

[0003] 基板をソルダレジストで被膜する方法としては、スクリーン印刷法等が従来から知られている。スクリーン印刷法による被膜形成方法では、現像等、処理工程が多く、作業も煩雑であることから、近年ではインクジェット法により必要な箇所に硬化性樹脂組成物を直接塗布する方法も採用されるようになってきた。インクジェット法では、スクリーンメッシュやフォトマスク等を作製する必要がなく、スクリーン印刷法等に比べて工程数も削減できるため、コスト削減およびタクトタイムの削減という観点から大きなメリットがある。

[0004] 他方で、インクジェット法では、インクジェットヘッドからインクを安定して吐出するために、インク粘度がある程度低いこと等が要求される。インクジェットヘッドを加熱して印刷することが可能なインクジェット装置も開発されているが、加熱によるノズル近傍でのインクの乾燥によってノズル詰まり等の印刷トラブルが発生しやすくなることがある。またインクジェット用硬化性樹脂組成物を高沸点溶媒で希釈することで、ノズルサイズの小さいインクジェットヘッドでの吐出性を多少改善することができるものの、溶媒の比率が増加すると乾燥、硬化後の膜厚が薄くなる等の問題が生じる。

[0005] とりわけ、インクジェット法においてピエゾ方式を採用した場合、ノズルに接続する微小な圧力室の壁を圧電（ピエゾ）素子で変形させることで圧力室容積を変化させ、圧力室を満たすインクを加圧してノズルからインク液滴

を噴射することになる。このため、ピエゾヘッドでは硬化性樹脂組成物の粘度が数十 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが要求される。これに加えて、実用的には、硬化性樹脂組成物がヘッド内で固化しないこと、析出物を生じないこと、微細なノズルで乾燥による目詰まりを起こさないこと等、吐出性に関して種々の要求項目を満たす必要がある。

- [0006] 特許文献1では、インクジェットプリンターへの適用に相応な粘度を有し、プリント配線板用の基板上に直接パターンを描画することができるとともに、比較的低温で硬化し、さらに硬化後には優れた密着性、耐薬品性、耐熱性、および、絶縁性を有する光硬化性熱硬化性樹脂組成物として、(メタ)アクリロイル基含有モノマーと、ブロックイソシアネートと、光重合開始剤と、を含む光硬化性熱硬化性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開第2013/146706号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記事情に鑑み、本発明は、吐出性が良好であって、かつ、硬化させた場合のクラック耐性、はんだ耐熱性および引張耐性が良好である、硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、イソシアヌレート骨格を有する3種の化合物を含有させることで、硬化性組成物の相溶性が改善され、良好な吐出性を与えることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] すなわち、本発明による硬化性組成物は、イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物を含有することを特徴とする。本発明の態様による硬化性組成物は、相溶性が良好である。そして相溶性が良好な硬化性組成物は、イ

ンクヘッド内で固化しにくく、また析出物も生じにくくなるため、ノズルでの目詰まりを起こしにくくなる。このため、本発明の態様による硬化性組成物は吐出性が良好であり、インクジェット印刷に使用する硬化性組成物としても好適である。

- [0011] また本発明の態様においては、イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも3種のイソシアヌレート骨格を有する化合物は、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、および、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。
- [0012] また本発明の態様においては、イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも2種が、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物であることが好ましい。
- [0013] 本発明の態様による硬化性組成物は、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物と、を含むことが好ましい。
- [0014] また本発明の態様においては、(A) 成分と、(B) 成分との配合比率が5～15：10～20であることが好ましい。
- [0015] さらに本発明の態様による硬化性組成物は、イソシアヌレート骨格を有する4種以上の化合物を含むことが好ましい。
- [0016] また本発明の態様においては、(A) 成分が、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物であることが好ましい。
- [0017] また本発明の態様においては、硬化性組成物が、さらに光重合開始剤、着色剤、または、熱硬化性触媒を含んでいることが好ましい。
- [0018] また本発明の態様においては、硬化性組成物の粘度が25℃で1～150 mPa・sであることが好ましい。
- [0019] 本発明の態様による硬化性組成物は、インクジェット印刷に使用することができる。
- [0020] 本発明の別の態様による硬化物は、上述の硬化性組成物を硬化させて得ら

れることを特徴とする。

[0021] 本発明の別の態様によるプリント配線板は、上述の硬化物を備えることを特徴とする。

[0022] すなわち、本発明は、以下の各態様に関する。

[1] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物を含むことを特徴とする、硬化性組成物。

[2] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも3種の化合物が、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、および、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、[1]に記載の硬化性組成物。

[3] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも2種の化合物が、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物である、[1]に記載の硬化性組成物。

[4] (A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物と、を含むことを特徴とする、[1]に記載の硬化性組成物。

[5] 前記(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、前記(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物との配合比率が5～15：10～20である、[4]に記載の硬化性組成物。

[6] 前記(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物が、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物である、[2]～[5]のいずれか一つに記載の硬化性組成物。

[7] イソシアヌレート骨格を有する4種以上の化合物を含むことを特徴とする、硬化性組成物。

[8] さらに光重合開始剤を含む、[1]～[7]のいずれか一つに記載の硬化性組成物。

[9] さらに着色剤を含む、[1]～[8]のいずれか一つに記載の硬化性

組成物。

[10] さらに熱硬化性触媒を含む、[1]～[9]のいずれか一つに記載の硬化性組成物。

[11] 25℃における粘度が150 mPa・s以下である、[1]～[10]のいずれか一つに記載の硬化性組成物。

[12] インクジェット印刷に使用される、[1]～[11]のいずれか一つに記載の硬化性組成物。

[13] [1]～[12]のいずれか一つに記載の硬化性組成物から得られることを特徴とする、硬化物。

[14] [13]に記載の硬化物を備えることを特徴とする、プリント配線板。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、新たな硬化性組成物、硬化物、および、プリント配線板の提供が可能となる。具体的には、本発明の硬化性組成物は、相溶性が良好であり、このため吐出性の優れた硬化性組成物を与える。また、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、クラック耐性、はんだ耐熱性、引張耐性が良好であり、プリント配線板のソルダーレジスト組成物として好適である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施態様に限定されるものではない。

[0025] [1. 硬化性組成物]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物を含有する。イソシアヌレート骨格を有する化合物は、硬化性組成物の相溶性を改善し、吐出性を良好にする。

[0026] [1-1. イソシアヌレート骨格を有する化合物（必須成分）]

イソシアヌレート骨格を有する化合物としては、例えば、イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、イソシアヌレート骨格を有するプロ

ックイソシアネート化合物、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物、イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物、イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤等が挙げられる。

[0027] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物の配合量としては、硬化性組成物の相溶性を改善するという観点から、硬化性組成物中において固形分換算で、1～99質量%であることが好ましく、20～50質量%とすることがより好ましい。

[0028] 本実施形態に係る硬化性組成物において、イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも3種のイソシアヌレート骨格を有する化合物が、（A）イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、および、（B）イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。

[0029] 以下では、本実施形態に係る硬化性組成物に用いることができるイソシアヌレート骨格を有する化合物として、（A）イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、（B）イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物、（C）イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤について例示するが、これらに限定されない。

[0030] [1-1-1. （A）イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いるイソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物としては、特に限定されず、公知慣用のものを用いればよく、例えば、イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物等が挙げられるが、中でもイソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネートとイソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物が好ましく、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネートがより好ましい。なお、（A）イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物において、後記する（B）イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレートは除くものとする。

イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物を配合する場合、その配合量は、硬化性組成物中において固形分換算で、1～20質量%であることが好ましく、2～16質量%であることがより好ましい。

[0031] [1-1-1-1. イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、および、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いるイソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物としては、硬化性組成物の相溶性を向上させるという観点から、イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、または、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物が好ましい。

イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、または、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、イソシアネート化合物またはブロックイソシアネート化合物中のイソシアヌレート骨格の有無は、ジ-n-ブチルアミン溶液を用いたイソシアネート滴定、ガスクロマトグラフィー、屈折率、粘度、赤外分光測定等により確認することができる。

[0032] イソシアネート化合物は、1分子内に1以上のイソシアネート基を有する化合物である。

ブロックイソシアネート化合物は、ブロック剤によりブロックされたイソシアネート基（ブロック化イソシアネート基）を有する化合物である。ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物の一部または全部のイソシアネート基をブロック剤と反応させたもので、加熱することにより保護基（ブロック剤の残基）が解離してイソシアネート基を生成する。

[0033] イソシアネート基をブロック（保護）するために使用されるブロック剤としては、イソシアネート基と反応してイソシアネート基を保護し、加熱時に解離してイソシアネート基を生成するものであればよく、その種類は特に限

定されない。

[0034] イソシアネート基のブロック剤としては、例えば、ラクタム系ブロック剤（ ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等）、活性メチレン系ブロック剤（マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等）、オキシムブロック剤（ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノンオキシム等）、ピラゾール系ブロック剤（ジメチルピラゾール等）等が挙げられる。

イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物中のイソシアネート基のブロック剤としては、オキシム系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、ラクタム系ブロック剤、及び、ピラゾール系ブロック剤が好ましく、オキシム系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、及び、ピラゾール系ブロック剤であることがより好ましい。

1つのブロック剤によってイソシアネート基を保護してもよく、2種以上のブロック剤を組み合わせて用いてもよい。

[0035] イソシアヌレート骨格は、各種芳香族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物、脂環式イソシアネート化合物等のイソシアネート基同士を環化三量化して得ることができる。イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、または、イソシアヌレート骨格有するブロックイソシアネート化合物としては、各種ジイソシアネート化合物またはトリイソシアネート化合物のイソシアネート基同士を環化三量化させたものが好ましい。

[0036] ジイソシアネート化合物としては、例えば、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、エチル(2,6-ジイソシアネート)ヘキサノエート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-または2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；1,3-または1,4-ビス(イソシアネートメチルシクロヘキサン)、1,3-または1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-メチル-3,5,5

ートリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 5-または2, 6-ジイソシアネートメチルノルボルナン等の脂肪族ジイソシアネート化合物；m-またはp-フェレンジイソシアネート、トリレン-2, 4-または2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス(2-イソシアネート-2-プロピル)ベンゼン、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-3, 3'-ジメチルジフェニル、3-メチル-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、などが挙げられる。

また、トリイソシアネート化合物としては、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2-イソシアネートエチル(2, 6-ジイソシアネート)ヘキサノエート等の脂肪族トリイソシアネート化合物；2, 5-または2, 6-ジイソシアネートメチル-2-イソシアネートプロピルノルボルナン等の脂環族トリイソシアネート化合物；トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等の芳香族トリイソシアネート化合物、などが挙げられる。

[0037] イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート化合物、または、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物の市販品としては、例えば、デュラネートTPA-100、TKA-100、MFA-75B、MHG-80B、TUL-100、TLA-100、TSA-100、TSS-100、TSE-100(旭化成株式会社製)、BI-7951、BI-7982、BI-7992、DP9C/437(株式会社GS|クレオス製)等が挙げられる。

[0038] [1-1-1-2. イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いるイソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物としては、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物を好

適に用いることができる。またイソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物としては、1つのイソシアヌレート骨格に対して、2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。

イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物としては、例えば、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート、トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(α -メチルグリシジル)イソシアヌレート、トリス(1-メチル-2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(3, 4-エポキシブチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、1, 3, 5-トリス(5, 6-エポキシブチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、トリス{2, 2-ビス[(オキシラン-2-イルメトキシ)メチル]ブチル}-3, 3', 3''-[1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン-1, 3, 5-トリイル]トリプロパノエート等が挙げられる。

[0040] イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物の市販品としては、TEPIC-G、TEPIC-S、TEPIC-SP、TEPIC-HP、TEPIC-L、TEPIC-PAS、TEPIC-VL、TEPIC-FL、TEPIC-UC(日産化学工業株式会社製)等が挙げられる。

[0041] [1-1-2. (B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物]

本明細書において、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」または「メタクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル基」とは、「アクリロイル基」または「メタクリロイル基」を意味する。

[0042] 本実施形態に係る硬化性組成物において、相溶性を向上させるという観点から、イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を好適に用いることができる。イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物は、その単位構造中にイソシアヌレート骨格および（メタ）アクリロイル基を有する。

イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物を配合する場合、その配合量としては、硬化性樹脂組成物の相溶性を改善するという観点から、硬化性組成物中において固形分換算で、2～40質量%であることが好ましく、3～30質量%であることがより好ましい。

[0044] イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、トリス（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ε-カプロラクトン変性トリス-（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

上記イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物の中でも、貯蔵安定性が優れるという観点から、トリス（2-アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ビス（2-アクリロイルオキシエチル）-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートが好ましい。

[0045] イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物の市販品としては、例えば、アロニックスM-215、M-313、M-315（東亜合成株式会社製）、FA-731A（昭和電工マテリアルズ株式会社製）、A-9300、A-9200YN、A-9300-1CL、A-9300-3CL（新中村化学工業株式会社製）、Photomer4356（IGM Resins社製）、TEICA（GX-8430）（第一工業製薬株式会社製）等が挙げられる。

[0046] [1-1-3. (C) イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いる酸化防止剤としては、硬化性組成物を硬化して得られる硬化物のクラック耐性を改善するという観点から、イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤であることが好ましく、イソシアヌレート骨格を有するヒンダードフェノール系酸化防止剤であることがより好ましい。

なお、3種以上のイソシアヌレート骨格を有する化合物の中にイソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤を含むと、相溶性を維持しつつリフロー工程後の長期信頼性（クラック耐性A）が格段に向上するため、より好ましい。

イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0047] イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤を配合する場合、その配合量としては、硬化性組成物の相溶性を改善するという観点から、硬化性組成物中において固形分換算で、0.1～10質量%であることが好ましく、0.3～6質量%であることが好ましい。

[0048] イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤としては、例えば、1,3,5-トリリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）イソシアヌレート、1,3,5-トリリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、1,3,5-トリリス〔3（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、1,3,5-トリリス（4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル）イソシアヌル酸等が挙げられる。

[0049] イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤の市販品としては、例えば、Irganox 3114（BASFジャパン株式会社製）、サイアノックスCY-1790、CY-2777（サンケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0050] [1-1-4. 配合比率]

硬化性組成物中に（A）イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、（B）イソシアヌレート骨格を有する（メタ）アクリレート化合物とを含

む場合、その配合比率としては、硬化性組成物の相溶性を改善し、硬化物のクラック耐性、はんだ耐熱性、および、引張耐性を良好なものにするという観点から、固形分換算で質量基準にて、(A)成分：(B)成分＝5～15：10～20であることが好ましく、8～12：12～18であることがより好ましい。

[0051] 硬化性組成物中に (A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物と、(C) イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤とを含む場合、その配合比率としては、硬化性組成物の相溶性を改善し、硬化物のクラック耐性、はんだ耐熱性、および、引張耐性を良好なものにするという観点から、固形分換算で質量基準にて、前記(A)イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物：前記(B)イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物：前記(C)イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤＝5～15：10～20：1～5であることが好ましく、8～12：12～18：1～3であることがより好ましい。

[0052] [1-2. 硬化性組成物の任意成分]

本実施形態に係る硬化性組成物は、イソシアヌレート骨格を有する化合物以外の熱硬化性化合物、(メタ)アクリレート化合物、酸化防止剤、光重合開始剤、着色剤、熱硬化触媒、有機溶剤、その他の添加成分等を含んでもよい。

[0053] 以下では、熱硬化性化合物、(メタ)アクリレート化合物、酸化防止剤、光重合開始剤、着色剤、熱硬化触媒、有機溶剤、および、その他の添加成分について説明する。

[0054] [1-2-1. 熱硬化性化合物]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いる熱硬化性化合物としては、特に限定されず、公知慣用のものを用いればよく、例えば、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、メラミン化合物、フェノール化合物等が挙げられる。

熱硬化性化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

熱硬化性化合物の配合量は、硬化性組成物中において固形分換算で、1～20質量%であることが好ましく、2～16質量%であることが好ましい。

[0055] [1-2-1-1. イソシアネート化合物およびブロックイソシアネート化合物]

イソシアネート化合物は、1分子内に1以上のイソシアネート基を有する化合物である。

ブロックイソシアネート化合物は、ブロック剤によりブロックされたイソシアネート基（ブロック化イソシアネート基）を有する化合物である。ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物の一部または全部のイソシアネート基をブロック剤と反応させたもので、加熱することにより保護基（ブロック剤の残基）が解離してイソシアネート基を生成する。

本実施形態の硬化性組成物にイソシアネート化合物またはブロックイソシアネート化合物を配合することにより、硬化性や硬化物の強靱性を向上させることができる。

イソシアネート化合物、または、ブロックイソシアネート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] イソシアネート化合物としては、芳香族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物、または、脂環式イソシアネート化合物を用いてもよい。

芳香族イソシアネート化合物としては、例えば、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-トリフェニルメタントリイソシ

アネート等が挙げられる。

脂肪族イソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、等が挙げられる。

脂環式イソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

[0057] さらにイソシアネート化合物として、上述のイソシアネート化合物のアダクト体、ビュレット体、イソシアヌレート体等が挙げられる。

[0058] イソシアネート基をブロック（保護）するために使用されるブロック剤としては、イソシアネート基と反応してイソシアネート基を保護し、加熱時に解離してイソシアネート基を生成するものであればよく、その種類は特に限定されない。

[0059] イソシアネート基のブロック剤としては、例えば、フェノール系ブロック剤（フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール、エチルフェノール等）、ラクタム系ブロック剤（ ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等）、活性メチレン系ブロック剤（例えば、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等）、アルコール系ブロック剤（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル等）、オキシム系ブロック剤（ホルムアルドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトンオキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノンオキシム等）、ピラゾール系ブロック剤（3,

5-ジメチルピラゾール等)、メルカプタン系ブロック剤(ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等)、酸アミド系ブロック剤(アセトアニリド、酢酸アミド、ベンズアミド等)、イミダゾール系ブロック剤(イミダゾール、2-エチルイミダゾール等)、アミン系ブロック剤(ジフェニルアミン、アニリン等)、イミン系ブロック剤(エチレンイミン等)、尿素系ブロック剤(尿素、チオ尿素等)等が挙げられる。

これらの中でも、オキシム系ブロック剤、活性メチレン系ブロック剤、アルコール系ブロック剤およびピラゾール系ブロック剤が好ましく、オキシムブロック剤およびピラゾール系ブロック剤がより好ましい。1つのブロック剤によってイソシアネート基を保護してもよく、2種以上のブロック剤を組み合わせて用いてもよい。

[0060] [1-2-1-2. エポキシ化合物]

エポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物を本実施形態の硬化性組成物に配合することで、硬化性組成物の硬化物の架橋密度を上げることができる。

エポキシ化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0061] エポキシ化合物としては、1個以上のエポキシ基を有する公知慣用の化合物を使用することができ、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を使用することが好ましい。

エポキシ化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のモノエポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、フェニル-1,3-ジグリシジルエーテル、ピフェニル-4,4'-ジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサン

ジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリグリシジルトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の１分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

これらの中でも、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物がより好ましい。

[0062] エポキシ化合物の市販品としては、例えば、jER 828、806、807、YX8000、YX8034、834（三菱ケミカル株式会社製）、YD-128、YDF-170、ZX-1059、ST-3000（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製）、EPICLON 830、835、840、850、N-730A、N-695（DIC株式会社製）、RE-306（日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

[0063] [1-2-2. (メタ)アクリレート化合物]

本実施形態の硬化性組成物において、硬化性を向上させるという観点から、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物、多官能(メタ)アクリレート化合物等を好適に用いることができる。多官能であることで、架橋密度の高い硬化物を形成することができ、その結果、密着性等に優れた硬化物を得ることができる。

上記の(メタ)アクリレート化合物は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

(メタ)アクリレート化合物の配合量としては、硬化性組成物の初期硬化速度、初期密着性およびその後の密着性のバランスにより優れたものとする観点から、硬化性組成物中において固形分換算で、50～90質量%であることが好ましく、60～90質量%であることがより好ましい。

[0064] [1-2-2-1. 水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物]

水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、単官能であっても、多官能であってもよく、例えば、２－ヒドロキシ－３－アクリロイルオキ

シプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0065] 水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物の市販品としては、例えば、アロニックスM-5700（東亜合成株式会社製）、4-HBA（株式会社新菱製）CHDMMA（三菱ケミカル株式会社製）、BHEA、HPA、HEMA、HPMA（株式会社日本触媒製）、ライトエステルHO、ライトエステルHOP、ライトエステルHOA（共栄社化学株式会社製）等が挙げられる。

[0066] [1-2-2-2. 多官能（メタ）アクリレート化合物]

多官能（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート等のジオールのジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレング

リコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールにエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの少なくとも何れか1種を付加して得たジオールのジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート等のグリコールのジアクリレート、ビスフェノールA EO（エチレンオキサイド）付加物ジアクリレート、ビスフェノールA PO（プロピレンオキサイド）付加物ジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエニルジアクリレート、シクロヘキシルジアクリレート等の環状構造を有するジアクリレート化合物等の、水酸基を有しない多官能アクリレートおよび水酸基を有しない多官能メタクリレート等が挙げられる。

多官能（メタ）アクリレート化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 多官能（メタ）アクリレート化合物の市販品としては、例えば、ライトアクリレート1, 6HX-A、1, 9ND-A、3EG-A、4EG-A、（共栄社化学株式会社製）、HDDA、DPGDA、TPGDA（ダイセル・オルネクス株式会社製）、ビスコート#195、#230、#230D、#260、#310HP、#335HP、#700HV、（大阪有機化学工業株式会社製）、アロニックスM-208、M-211B、M-220、M-225、M-240、M-270（東亜合成株式会社製）、Laromer LR8863、PO33F（BASFジャパン株式会社製）等が挙げられる。

[0068] [1-2-3. 酸化防止剤]

本実施形態に係る硬化性組成物は、必要に応じて酸化防止剤を配合してもよい。

本実施形態に係る硬化性組成物に用いる酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、チオエーテル酸化防止剤、ビタミン系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤

、アミン系酸化防止剤等が挙げられる。

これらの酸化防止剤の中でも、耐熱性および耐黄変性の観点から、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることが好ましい。

酸化防止剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

酸化防止剤の配合量としては、硬化性組成物中において固形分換算で、0.1～10質量%であることが好ましく、0.3～6質量%であることが好ましい。

[0069] [1-2-3-1. ヒンダードフェノール系酸化防止剤]

ヒンダードフェノール系酸化防止剤とは、フェノールの少なくとも一方、好ましくは両方のオルト位が嵩高い置換基で置換された構造（ヒンダードフェノール構造）を含む化合物をいう。嵩高い置換基としては、例えば分岐状または環状アルキル基が挙げられ、*t*-ブチル基が好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート、1, 1, 3-トリ（4-ヒドロキシ-2-メチル-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン、1, 1-ビス（3-*t*-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタン、3, 5-ビス（1, 1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシ-ベンゼンプロパノイック酸、ペンタエリトリチルテトラキス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3-（1, 1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシ-5-メチル-ベンゼンプロパノイック酸、3, 9-ビス〔1, 1-ジメチル-2-〔（3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）プロピオニロキシ〕エチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル）ベンゼン等が挙げられる。

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は1種を単独で用いてもよく、2種以

上を組み合わせてもよい。

[0070] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、Irganox 1010、1076、1330（BASFジャパン株式会社製）、アデカスタブAO-20、AO-50、AO-60、AO-30、AO-330（株式会社ADEKA製）、等が挙げられる。

[0071] [1-2-4. 光重合開始剤]

本実施形態に係る硬化性組成物に用いる光重合開始剤としては、特に限定されず、公知慣用のものを用いることができる。

光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

[0072] 光重合開始剤としては、具体的には例えば、ビスー（2，6-ジクロロベンゾイル）フェニルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジクロロベンゾイル）-2，5-ジメチルフェニルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジクロロベンゾイル）-4-プロピルフェニルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジクロロベンゾイル）-1-ナフチルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジメトキシベンゾイル）フェニルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビスー（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，5-ジメチルフェニルフォスフィンオキシド、ビスー（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド等のビスアシルフォスフィンオキシド類；2，6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2，6-ジクロロベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、2，4，6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2-メチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ピバロイルフェニルフォスフィン酸イソプロピルエステル、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド等のモノアシルフォスフィンオキシド類；フェニル（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フォスフィン酸エチル、1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニ

ルケトン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のヒドロキシアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインn-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾインアルキルエーテル類；ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1,2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アントラキノン、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、p-ジメチル安息香酸エチルエステル等の安息香酸エ

ステル類；1，2-オクタジオン，1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-，2-(0-ベンゾイルオキシム)、エタノン，1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(0-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；ビス(η⁵-2，4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2，6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2，6-ジフルオロ-3-(2-(1-ピル-1-イル)エチル)フェニル]チタニウム等のチタノセン類；フェニルジスルフィド2-ニトロフルオレン、ブチロイン、アニソインエチルエーテル、アゾビスイソブチロニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィド等を挙げることができる。

[0073] 光重合開始剤の配合量は、本実施形態に係る硬化性組成物においては、オキシムエステル系光重合開始剤を除き、硬化性組成物100質量部に対して、1～10質量部であることが好ましい。1質量部以上の場合、硬化性組成物の光硬化性が良好となり、被膜が剥離しにくく、耐薬品性等の被膜特性も良好となる。一方、10質量部以下の場合、アウトガスの低減効果が得られ、さらにソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が良好となり、深部硬化性が低下しにくい。より好ましくは5～10質量部である。またオキシムエステル系光重合開始剤の配合量は、硬化性組成物100質量部に対して、0.1～5質量部とすることが好ましい。0.1質量部以上の場合、硬化性組成物の光硬化性が良好となり、耐熱性、耐薬品性等の被膜特性も良好となる。一方、5質量部以下の場合、ソルダーレジスト被膜の光吸収が良好となり、深部硬化性が低下しにくい。より好ましくは、0.5～3質量部である。

[0074] [1-2-5. 着色剤]

本実施形態に係る硬化性組成物は、着色剤を含有していてもよい。着色剤としては、硬化性組成物中に分散可能なものであれば、特に制限されず、赤、青、緑、黄、白、黒等の公知慣用の着色剤を使用することができ、顔料、染料、色素のいずれでもよい。

[0075] 具体的には、下記のようなカラーインデックス(C. I. ; ザ ソサイエ

ティ オブ ダイヤーズ アンド カラリスト (The Society of Dyers and Colourists) 発行) 番号が付されているものを挙げるができる。

[0076] 赤色着色剤としては、モノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、ベンズイミダゾロン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系、縮合アゾ系、アントラキノン系、キナクリドン系などがある。青色着色剤としては、フタロシアニン系、アントラキノン系などがあり、顔料系はピグメント (Pigment) に分類されている化合物を使用することができる。これら以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。緑色着色剤としては、同様にフタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系がある。これら以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。黄色着色剤としてはモノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アントラキノン系等がある。白色着色剤としては、ルチル型またはアナターゼ型酸化チタンなどが挙げられる。黒色着色剤としては、カーボンブラック系、黒鉛系、酸化鉄系、チタンブラック、アンスラキノン系、酸化コバルト系、酸化銅系、マンガン系、酸化アンチモン系、酸化ニッケル系、ペリレン系、アニリン系、硫化モリブデン、硫化ビスマスなどがある。その他、色調を調整する目的で紫、オレンジ、茶色などの着色剤を加えてもよい。

[0077] [1-2-6. 熱硬化触媒]

本実施形態に係る硬化性組成物には、熱硬化触媒を配合することができる。熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメ

チルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルフォスフィン等のリン化合物等が挙げられる。また、市販されているものとしては、例えば2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（四国化成工業株式会社製、U-CAT 3513N、DBU、DBN、U-CAT SA 102（サンアプロ株式会社製）などが挙げられる。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基およびオキセタン基の少なくともいずれか1種とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独でまたは2種以上を混合して使用してもかまわない。また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を熱硬化触媒と併用する。

[0078] [1-2-7. 有機溶剤]

本実施形態に係る硬化性組成物には、硬化性組成物の調製や、基板やフィルムに塗布する際の粘度調整等の目的で、特性を損なわない範囲で有機溶剤を配合してもよい。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビ

トールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤など、公知慣用の有機溶剤が使用できる。これらの有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0079] 有機溶剤の揮発乾燥は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオープン等（蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用い乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法およびノズルより支持体に吹き付ける方式）を用いて行うことができる。

[0080] 硬化性組成物における有機溶剤の配合量は、硬化性組成物を構成する材料に応じ適宜変更することが好ましいが、例えば、硬化性組成物100質量部に対して、0～30質量部とすることができる。

[0081] [1-2-8. その他の添加成分]

本実施形態に係る硬化性組成物には、必要に応じてさらに、光開始助剤、エラストマー、メルカプト化合物、硬化触媒、チキソ化剤、密着促進剤、ブロック共重合体、連鎖移動剤、重合禁止剤、銅害防止剤、酸化防止剤、防錆剤、有機ベントナイト、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤およびレベリング剤の少なくともいずれか1種、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤、フォスフィン酸塩、燐酸エステル誘導体、フォスファゼン化合物等のリン化合物等の難燃剤などの成分を配合することができる。これらは、電子材料の分野において公知の物を使用することができる。

[0082] 本実施形態に係る硬化性組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記各成分を所定の割合で配合後、室温にて、三本ロール、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の混練手段、または、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の攪拌手段により混練または混合して製造することができる。また、前記混練または混合の前に、必要に応じて、予備混練または予備混合

してもよい。

[0083] 本実施形態に係る硬化性組成物の常温（25℃）における粘度は150 mPa・s以下であることが好ましい。硬化性組成物の粘度が、常温において上記範囲であることにより、インクジェット法により良好な吐出性で基板上に硬化性組成物を塗布することができる。硬化性組成物の常温における粘度の上限値は、特に限定されないが、100 mPa・s以下であることが好ましく、50 mPa・s以下であることがより好ましい。

また硬化性組成物の常温における粘度の下限值は、特に限定されないが、塗膜の形状維持、および、塗膜の厚みを制御するという観点から、例えば、1 mPa・s以上であることが好ましく、5 mPa・s以上であることがより好ましい。

なお、本明細書において「粘度」とは、JIS Z8803：2011の10円すいー平板形回転粘度計による粘度測定方法に準じ、25℃、100 rpm、30秒値とし、コーン・ロータとして1°34'×R24を用いたコーンプレート型粘度計（東機産業株式会社製、TVE-33H）を用いて測定した粘度をいう。

[0084] また本実施形態に係る硬化性組成物は保存安定性に優れていることが好ましい。より具体的には、50℃、遮光環境下で5週間保管した場合であっても、硬化性組成物の増粘率（＝（（保管後の硬化性組成物の粘度－硬化性組成物の初期粘度）／硬化性組成物の初期粘度）×100）が、50%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

[0085] 本実施形態に係る硬化性組成物は、硬化被膜、特に永久被膜の形成等に使われ、絶縁材料として好適に使用される。絶縁材料としては、ソルダーレジスト、層間絶縁材、カバーレイ、ソルダーダム形成用が挙げられ、中でもソルダーレジストに好適に用いることができる。その他、本実施形態に係る硬化性組成物は、半導体ウエハの保護膜を形成するために使用してもよい。

[0086] [2. 硬化物]

本実施形態に係る硬化性組成物は、上記した硬化性組成物を塗布して、塗

膜を硬化させたものであり、以下の手順で作製される。

本実施形態に係る硬化性組成物を塗布する方法としては、例えば、有機溶剤を用いて塗布方法に適した粘度に調整して、基材上に、インクジェット法、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法等の方法があり、特に制限されるものではないが、高精細なパターンングと塗膜の物性の観点からは、インクジェットプリンターのノズルから硬化性組成物を吐出して、基板上の所望の位置に付着させるインクジェット法が好ましい。したがって、本実施形態に係る硬化性組成物はインクジェット印刷に使用されることが好ましい。

- [0087] 基材としては、あらかじめ銅等により回路形成されたプリント配線板やフレキシブルプリント配線板の他、紙フェノール、紙エポキシ、ガラス布エポキシ、ガラスポリイミド、ガラス布／不織布エポキシ、ガラス布／紙エポキシ、合成繊維エポキシ、フッ素樹脂・ポリエチレン・ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド・シアネート等を用いた高周波回路用銅張積層板等の材質を用いたもので、全てのグレード（FR-4等）の銅張積層板、その他、金属基板、ポリイミドフィルム、PETフィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板等を挙げることができる。
- [0088] 上記塗膜に、例えば、活性エネルギー線照射するか、または、100℃～250℃の温度に加熱することにより、硬化物を得ることができる。
- [0089] インクジェットプリンターにおける活性エネルギー線照射は、例えばプリントヘッドの側面に高圧水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線LEDなどの光源を取り付け、プリントヘッドもしくは基材を動かすことによる走査を行うことにより行うことができる。この場合は、印刷と、活性エネルギー線照射とをほぼ同時に行える。
- [0090] 活性エネルギー線照射の光源としては、LED、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。その他、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、中性子線なども

利用可能である。なお、照射光源は1つまたは2つ以上で、2つ以上の場合には異なる波長の光源を組み合わせ使用することも可能である。

[0091] 活性エネルギー線照射の照射量は、塗膜の膜厚によっても異なるが、一般には10～10000 mJ/cm²、好ましくは20～2000 mJ/cm²、より好ましくは100～2000 mJ/cm²の範囲内とすることができる。

[0092] 加熱は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオーブンなど、蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用いて乾燥機内の熱風を向流接触させる方法、および、ノズルより支持体に吹き付ける方法を用いて行うことができる。

[0093] [3. プリント配線板]

本実施形態に係るプリント配線板は、上記した硬化性組成物から得られる硬化物を備えるものである。

[0094] 本実施形態に係る硬化性組成物をプリント配線板の基板等に印刷し硬化することで、クラック耐性、はんだ耐熱性、引張耐性等の諸特性に優れた硬化物を備えるプリント配線板を製造することができる。

実施例

[0095] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0096] [1. 硬化性組成物の調製]

熱硬化性化合物と、エポキシ化合物と、(メタ)アクリレート化合物と、酸化防止剤と、光重合開始剤とを、各成分の含有量が表1および2に示す量(単位:質量部)になるように配合し、アルゴンガスで満たした容器内において、ビーズミルで混合混練させた後、混合物を孔径1 μmのガラスフィルターでろ過することにより実施例1～11および比較例1～4の硬化性組成物を得た。

なお、表1および2中の配合量の値は、特に断りがない限り、質量部を示す。

[0097] 表1および2記載の各化合物の詳細は以下のとおりである。

<熱硬化性化合物>

- ・デュラネートTUL-100（旭化成株式会社製）：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（低粘度型）
- ・BI-7982（株式会社GSクレオス製）：3, 5-ジメチルピラゾールでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体
- ・デュラネートTPA-100（旭化成株式会社製）：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体
- ・デュラネートTLA-100（旭化成株式会社製）：ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（低粘度型）
- ・TEPIC-SP（日産化学工業株式会社製）：1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート

<(メタ)アクリレート化合物>

- ・Laromer LR8863（BASFジャパン株式会社製）：EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート
- ・NKエステル A-9300（新中村化学工業株式会社製）：トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート
- ・DPGDA（ダイセル・オルネクス株式会社製）：ジプロピレングリコールジアクリレート
- ・4-HBA（三菱ケミカル株式会社）：4-ヒドロキシブチルアクリレート

<酸化防止剤>

- ・Irganox 3114（BASFジャパン株式会社製）：1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）イソシアヌレート
- ・Irganox 1330（BASFジャパン株式会社製）：1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキ

シベンジル) ベンゼン

<光重合開始剤>

・Omni rad 379 (IGM Resins社製) : ベンジル-2-ジ
メチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン

・OXE-02 (BASFジャパン株式会社製) : エタノン, 1-[9-エ
チル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-
, 1-(0-アセチルオキシム)

・DETX (日本化薬株式会社製) : 2, 4-ジメチルチオキサントン

[0098]

[表1]

成分名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
熱硬化性化合物	*TUL-100	10				2.5	5	5	2.5	4	4
	*BI-7982	10	10	10		5	5	5	2.5	4	4
	*TPA-100					2.5			2.5		
	*TLA-100								2.5	2	2
					5						
(メタ) アクリレート化合物	Laromer_LR863										
	*NKエステル A-9300	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	DP6DA	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	4-HBA	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化防止剤	*Irganox3114	2	2	1	4	2					
	Irganox1330										
	Omnirad379	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	OXE-02	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
光重合開始剤	DET-X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Σ	113	113	112	115	108	111	113	111	111	113
評価											
相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
長期信頼性 (クラック耐性A)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
50°C保存安定性	○	○	○	○	△	◎	◎	○	◎	◎	◎
高温時の信頼性 (クラック耐性B)	○	○	○	○	○	◎	○	○	◎	◎	◎

* : イソシアヌレート骨格を有する化合物

[0099]

[表2]

成分名		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
熱硬化性化合物	*TUL-100				
	*BI-7982	10	10	10	5
	*TPA-100				
	*TLA-100				
	*TEPIC-SP				5
(メタ) アクリレート化合物	Laromer LR8863	15	15		15
	*NKエステル A-9300			15	
	DPGDA	70	70	70	70
	4-HBA	5	5	5	5
酸化防止剤	*Irganox3114		2		
	Irganox1330			2	
光重合開始剤	Omnirad379	8	8	8	8
	OXE-02	2	2	2	2
	DETX	1	1	1	1
Σ		111	113	113	111
評価					
相溶性		○	×	○	×
吐出性		○	×	○	×
長期信頼性 (クラック耐性A)		×	△	×	×
はんだ耐熱性		○	△	△	△
引張耐性		×	×	△	×
50°C保存安定性		△	△	△	×
高温時の信頼性 (クラック耐性B)		×	×	×	×

*: イソシアヌレート骨格を有する化合物

[0100] [2. 硬化性組成物の相溶性の評価]

表1および2記載の実施例1~11および比較例1~4の各成分を配合し、それぞれ温度50度以下になるように温度調整しながらディゾルバーで攪拌(回転数500rpm、攪拌時間1時間)した。攪拌後30分以内に各成分が分離せずに混ざり合ったか目視により確認し、下記基準に従って相溶性を評価した。

○: 各成分が分離せずに混ざり合った

×: 各成分が分離せずに混ざり合わなかった

[0101] [3. 硬化性組成物の吐出性の評価]

実施例1~11および比較例1~4の硬化性組成物をそれぞれインクジェットプリンター(リコー製、MH2420)のカートリッジに入れ、インクジェットプリンターのノズルから硬化性組成物を吐出させてテストパターンを連続して印刷し、下記基準に従って吐出性を評価した。

○: 硬化性組成物を1時間安定して吐出できた

×: 吐出開始から1時間経過前にノズルが詰まり硬化性組成物を吐出でき

なくなった

[0102] [4. 長期信頼性（クラック耐性A）、はんだ耐熱性、および、引張耐性の評価]

<試験基板の作製>

以下の作製条件に従って各試験基板を作製した。なお、下記評価は簡易に行うため、アプリケーションによる塗布を行った。

基材：FR-4銅張積層板（150mm×95mm×厚さ1.6mm）

研磨：バフ研磨（Scotch brite SF（#600相当）とUEF（#1000相当）の2連）

塗布：アプリケーション（ERICHSEN社製）、塗布時の膜厚30μm

UV bump：300mJ/cm²、高圧水銀灯（ORC社製HMW-713）を光源として使用

熱硬化条件：150℃、60分、加熱装置はDF610（ヤマト科学株式会社製）を使用

後UV：1000mJ/cm²、高圧水銀灯（ORC社製HMW-713）を光源として使用

[0103] 銅張積層板をバフ研磨後、水洗し、乾燥してから、実施例1～11および比較例1～4の硬化性組成物をそれぞれアプリケーションにより基板に塗布し、高圧水銀灯（株式会社オーク製作所製、HMW-713）にて照射し、それぞれの基板において照射量を300mJ/cm²とした。照射後、150℃で60分間加熱して熱硬化した。熱硬化後、高圧水銀灯（株式会社オーク製作所製、HMW-713）にて照射し、それぞれの基板において照射量を1000mJ/cm²とした。これらを以下試験基板として用いた。

[0104] <長期信頼性（クラック耐性A）の試験および評価>

試験基板上の硬化性組成物の硬化物パターンに、日立ビアメカニクス株式会社製のCO₂レーザーを用いて80μmの開口を形成した後、デスミア処理を行った。得られたプリント配線板を、-65℃で30分間、150℃で30分間を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、デジタ

ルマイクロスコープ（キーエンス株式会社製、VHX-6000）を用いて測定倍率1000倍で観察することによってランド周りの硬化物パターンにおけるクラック発生の有無を確認し、下記式に示されるクラック発生率（％）に基づき、下記基準に従って長期信頼性（クラック耐性A）を評価した。観察した開口数は100個である。

$$\text{クラック発生率（％）} = (\text{クラックが発生した開口数} / \text{観察した開口数}) \times 100$$

◎：クラック発生率が3％以下

○：クラック発生率が3％より大きく10％以下

△：クラック発生率が10％より大きく50％以下

×：クラック発生率が50％より大きい

[0105] <はんだ耐熱性の評価>

試験基板の硬化物上にロジン系フラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬させることを3回行い、硬化塗膜の剥がれを観察し、下記基準に従ってはんだ耐熱性を評価した。

○：剥がれがなかった

△：若干剥がれがあった（剥がれない範囲が90％以上）

[0106] <引張耐性の評価>

試験基板上の硬化物を銅張積層板から剥離し、80mm×10mm×50μmの短冊状に切り出したものを試験片とした。各試験片について、引張試験機（株式会社島津製作所製、AG-X）を用いて1mm/minの速度で引張試験を行い、25℃における破断点伸び率を測定し、下記基準に従って引張耐性を評価した。

○：破断点伸び率10％以上

△：破断点伸び率5％以上10％未満

×：破断点伸び率5％未満

[0107] [5. 50℃保存安定性、および、高温時の信頼性（クラック耐性B）の評価]

<50℃保存安定性>

「1. 硬化性組成物の調製」で記載したのと同様の方法で、実施例1～11および比較例1～4の硬化性組成物を作製した。

上記硬化性組成物の25℃における粘度を、JIS Z 8803の「10円すい—平板形回転粘度計による粘度測定方法」に準じて、100rpm、30秒値とし、コーン・ロータとして1°34'×R24を用いたコーンプレート型粘度計（TVE-33H、東機産業株式会社製）にて測定し、これを初期粘度とした。上記硬化性組成物をそれぞれ50mLの遮光ボトル内に封入し、50℃の恒温槽内に5週間保管し、その後、室温に戻してから上記硬化性組成物の25℃における粘度を上記と同様の方法で測定し、初期粘度に対する増粘率を求めた。50℃保存安定性について、下記基準に従って評価した。

◎：増粘率が20%以下

○：増粘率が20%より大きく50%以下

△：増粘率が50%より大きく100%以下

×：ゲル化が発生

[0108] <高温時の信頼性（クラック耐性B）>

上記「試験基板の作製」で記載したのと同様の方法で作製された試験基板上の実施例1～11または比較例1～4の硬化性組成物の硬化物に、無電解ニッケルめっき浴および無電解金めっき浴を用いて、それぞれニッケル0.5μm、金0.03μmの条件でめっき処理を施した。次いで、リフロー処理としては、高温時の信頼性を評価するため、最高温度260℃、500秒を6サイクル行った。その後、ランド周りの硬化物パターンをデジタルマイクロスコープ（キーエンス株式会社製、VHX-6000）を用いて測定倍率1000倍で観察し、クラックの有無を調べた。高温時の信頼性（クラック耐性B）については、下記式に示されるクラック発生率（%）に基づき、下記基準に従って評価した。なお、観察したランド数は100とした。

クラック発生率（%）＝（クラックが発生したランド数／観察したランド

数) × 100

◎ : クラック発生率が1%以下

○ : クラック発生率が1%より大きく5%以下

× : クラック発生率が5%より大きい

[0109] 表1に示す結果から明らかなどおり、イソシアヌレート骨格を有する化合物を3種以上含む実施例1~8の硬化性組成物は、相溶性が良好であり優れた吐出性を示した。またイソシアヌレート骨格を有する化合物を3種以上含む実施例1~8の硬化性組成物は、硬化させた場合に、長期信頼性(クラック耐性A)、はんだ耐熱性、引張耐性のいずれにおいても良好な結果を示した。

他方で、イソシアヌレート骨格を有する化合物を1種しか含まない比較例1の硬化性組成物は、相溶性および吐出性が良好であったものの、硬化させた場合に長期信頼性(クラック耐性A)および引張耐性が悪い結果を示した。またイソシアヌレート骨格を有する化合物を2種しか含まない比較例2の硬化性組成物は、相溶性および吐出性が悪く、硬化させた場合に引張耐性が悪く、長期信頼性(クラック耐性A)およびはんだ耐熱性が実施例1~8の硬化物に比べて劣っていた。イソシアヌレート骨格を有する化合物を2種しか含まない比較例3の硬化性組成物は、相溶性および吐出性は良好であったものの、硬化させた場合に長期信頼性(クラック耐性A)が悪く、はんだ耐熱性および引張耐性が実施例1~8の硬化物に比べて劣っていた。

[0110] 表1から、実施例1~5のように、イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物、及び、イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤を含む硬化性組成物、を硬化させて得られる硬化物は、長期信頼性(クラック耐性A)が良好になることが分かる。また実施例6および10のようにイソシアヌレート骨格を有する化合物を4種含む硬化性組成物や、実施例9のようにイソシアヌレート骨格を有する化合物を5種含む硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は、長期信頼性(クラック耐性A)および高温時の信頼性(クラック耐性B)のい

ずれにおいても良好な結果を与える傾向が見られた。これは、イソシアヌレート骨格を有する化合物の種類が多いことにより硬化性組成物の相溶性が良好になることに起因するものと考えられる。

[0111] また、表1および2から、実施例1の硬化性組成物は、比較例2の硬化性組成物に比べて、相溶性および吐出性が改善されていることが分かる。表1および2の実施例1および比較例2の硬化性組成物の成分を対比すると、実施例1の硬化性組成物には、イソシアヌレート骨格を有する酸化防止剤 Irganox 3114に加えて、さらに2種のイソシアヌレート骨格を有する化合物（イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物 B1-7982およびイソシアヌレート骨格を有するNKエステル A-9300）が含まれている。これに対して、比較例2の硬化性組成物は、イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物 B1-7982が含まれるにとどまる。したがって、実施例1の硬化性組成物は、3種のイソシアヌレート骨格を有する化合物を含有することにより、イソシアヌレート骨格を有する化合物を2種しか含有していない比較例2の硬化性組成物に比べて、良好な相溶性および吐出性を与えているものと考えられる。

[0112] 表1の実施例5～11における50℃保存安定性の結果から、(A)イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物として、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物を用いた方が、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物を用いた場合に比べて、50℃保存安定性が良好になることが分かる。これは、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物は、イソシアヌレート骨格を有するエポキシ化合物に比べて、50℃等の低温領域において熱による重合を制御しやすいことに起因するものと考えられる。さらに、実施例1～11における50℃保存安定性の結果から、(A)イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物の種類が多いほど50℃保存安定性が良好になることが分かる。これは(A)イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物の種類が多いことで相溶性が良好になることに起因するものと考えられる。

[0113] また、表 1 の実施例 6 および 9 ~ 1 1 の硬化性組成物には、イソシアヌレート骨格を有する 4 種以上の化合物が含まれており、相溶性、吐出性、長期信頼性（クラック耐性 A）および高温時の信頼性（クラック耐性 B）、はんだ耐熱性、引張測定での伸び、ならびに、5 0 °C 保存安定性のいずれにおいても良好な結果を与えることが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物を含むことを特徴とする、硬化性組成物。
- [請求項2] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも3種の化合物が、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物、および、(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] イソシアヌレート骨格を有する3種以上の化合物のうち少なくとも2種の化合物が、(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物が、イソシアヌレート骨格を有するブロックイソシアネート化合物である、請求項3に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] (A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、
(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物と、
、
を含むことを特徴とする、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記(A) イソシアヌレート骨格を有する熱硬化性化合物と、前記(B) イソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート化合物との配合比率が5～15：10～20である、請求項5に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] イソシアヌレート骨格を有する4種以上の化合物を含むことを特徴とする、硬化性組成物。
- [請求項8] さらに光重合開始剤を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] さらに着色剤を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

- [請求項10] さらに熱硬化性触媒を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 25℃における粘度が150 mPa・s以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項12] インクジェット印刷に使用される、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。
- [請求項13] 請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物から得られることを特徴とする、硬化物。
- [請求項14] 請求項13に記載の硬化物を備えることを特徴とする、プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/50</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/30</i> (2014.01)i; <i>H05K 1/03</i> (2006.01)i FI: C08F220/10; C08F2/44 B; C08F2/50; C09D11/30; H05K1/03 610H		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/10; C08F2/44; C08F2/50; C09D11/30; H05K1/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-138914 A (TAIYO INK MFG CO LTD) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, paragraphs [0049], [0090], examples	1, 5-14
X	JP 2021-138916 A (TAIYO INK MFG CO LTD) 16 September 2021 (2021-09-16) claims, paragraphs [0032], [0111]-[0116], examples	1, 5-14
X	JP 2006-119441 A (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO LTD) 11 May 2006 (2006-05-11) claims, paragraphs [0067], [0071], [0118], examples	1-14
X	JP 2011-218332 A (KANSAI PAINT CO LTD) 04 November 2011 (2011-11-04) claims, examples	1-3, 5, 7-8
X	JP 2017-137371 A (KANEKA CORP) 10 August 2017 (2017-08-10) claims, paragraph [0243], examples	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 February 2023		Date of mailing of the international search report 21 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/046739

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-138914	A	16 September 2021	CN	113359389	A	
				KR	10-2021-0113064	A	
JP	2021-138916	A	16 September 2021	CN	113359388	A	
				KR	10-2021-0113063	A	
JP	2006-119441	A	11 May 2006	(Family: none)			
JP	2011-218332	A	04 November 2011	US	2013/0029159	A1	
				claims, examples			
				CN	102892518	A	
JP	2017-137371	A	10 August 2017	(Family: none)			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C09D 11/30(2014.01)i; H05K 1/03(2006.01)i FI: C08F220/10; C08F2/44 B; C08F2/50; C09D11/30; H05K1/03 610H</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F220/10; C08F2/44; C08F2/50; C09D11/30; H05K1/03</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2021-138914 A (太陽インキ製造株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 特許請求の範囲、[0049]、[0090]、実施例	1,5-14								
X	JP 2021-138916 A (太陽インキ製造株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 特許請求の範囲、[0032]、[0111] - [0116]、実施例	1,5-14								
X	JP 2006-119441 A (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社) 11.05.2006 (2006-05-11) 特許請求の範囲、[0067]、[0071]、[0118]、実施例	1-14								
X	JP 2011-218332 A (関西ペイント株式会社) 04.11.2011 (2011-11-04) 特許請求の範囲、実施例	1-3,5,7-8								
X	JP 2017-137371 A (株式会社カネカ) 10.08.2017 (2017-08-10) 特許請求の範囲、[0243]、実施例	1-14								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	06.02.2023	国際調査報告の発送日								
		21.02.2023								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	谷合 正光 4J 7879									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/046739

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-138914 A	16.09.2021	CN 113359389 A KR 10-2021-0113064 A	
JP 2021-138916 A	16.09.2021	CN 113359388 A KR 10-2021-0113063 A	
JP 2006-119441 A	11.05.2006	(ファミリーなし)	
JP 2011-218332 A	04.11.2011	US 2013/0029159 A1 特許請求の範囲、実施例 CN 102892518 A	
JP 2017-137371 A	10.08.2017	(ファミリーなし)	