

(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
2011 年 5 月 26 日(26.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/062053 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/032 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/069461
- (22) 国際出願日: 2010 年 11 月 2 日(02.11.2010)
- (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 2009-261554 2009 年 11 月 17 日(17.11.2009) JP
特願 2010-137617 2010 年 6 月 16 日(16.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社タムラ製作所(Tamura Corporation) [JP/JP]; 〒1788511 東京都練馬区東大泉一丁目 1 9 番 4 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 裕亮 (TANIGUCHI Hiroaki) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 斉藤 隆英 (SAITO Takahide) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 柿内 直也 (KAKIUCHI Naoya) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP). 片桐 茂哲 (KATAGIRI Shigeki) [JP/JP]; 〒3580032 埼玉県入

間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 株式会社タムラ製作所入間事業所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 江村 美彦, 外(EMURA Yoshihiko et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 丁目 6 番 2 号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ & アインゼル法律特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLAME-RETARDANT SOLDER RESIST COMPOSITION AND FLEXIBLE WIRING BOARD WHICH IS OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 難燃性ソルダーレジスト組成物及びそれを用いて得られるフレキシブル配線板

(57) Abstract: Disclosed is a solder resist composition which is capable of forming a solder resist that has excellent flame retardancy, low elasticity, high elongation and folding resistance in addition to adhesion to a substrate, low warping properties and solder heat resistance. Specifically disclosed is a flame-retardant solder resist composition which is characterized by containing (A) a carboxyl group-containing photosensitive resin, (B) an acrylated urethane resin, (C) a photopolymerization initiator, (D) a diluent, (E) an epoxy compound and (F) a phosphorus-containing organic filler.

(57) 要約: 基板との密着性、低反り性、はんだ耐熱性に加えて、難燃性、低弾性、高伸び性及び耐折性に優れたソルダーレジストを形成できるソルダーレジスト組成物を提供する。(A) カルボキシル基含有感光性樹脂、(B) アクリル化ウレタン樹脂、(C) 光重合開始剤、(D) 希釈剤、(E) エポキシ化合物及び(F) リン元素含有有機フィラーを含むことを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物である。

WO 2011/062053 A1

明 細 書

発明の名称：

難燃性ソルダーレジスト組成物及びそれを用いて得られるフレキシブル配線板

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性ソルダーレジスト組成物、及び難燃性ソルダーレジスト組成物を光硬化して得られた皮膜を有するフレキシブル配線板に関する。

背景技術

[0002] フレキシブル配線板の製造に用いられるソルダーレジストとしては、１）カバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィルムをパターンに合わせた金型で打ち抜いた後、接着剤を用いて貼り付けるタイプ、２）可撓性を有する被膜を形成する紫外線硬化型のソルダーレジスト組成物をスクリーン印刷により塗布するタイプ、３）可撓性を有する被膜を形成する液状フォトソルダーレジスト組成物のタイプが用いられている。

[0003] しかしながら、カバーレイフィルムでは、回路部である銅箔との追随性に問題があるため、高精度・高密度なパターンを形成することができない。一方、紫外線硬化型・熱硬化型ソルダーレジスト組成物及び液状フォトソルダーレジスト組成物では、基材のポリイミドとの密着性が悪く、また十分な可撓性が得られない。さらに、前記ソルダーレジスト組成物は、熱硬化による収縮及び硬化後の冷却収縮が大きいために反りが生じてしまい、また十分なはんだ耐熱性が得られないという問題もある。

[0004] そこで、特許文献１では、可撓性に優れる硬化塗膜を提供するために、（Ａ）１分子中に２個以上の不飽和二重結合と１個以上のカルボキシル基を有する感光性プレポリマー、（Ｂ）光重合開始剤、（Ｃ）希釈剤、（Ｄ）エポキシ化合物、（Ｅ）１分子中に１個以上の内部エポキシド基を有するポリブタジエン、及び（Ｆ）ポリウレタン微粒子を含有する組成物が提案されている。

- [0005] さらに、可撓性だけではなく、基材との密着性、耐折性、低反り性、はんだ耐熱性にも優れた被膜形成に適した組成物として、特許文献2では、(A) 芳香環に直結していないイソシアネート基を有する化合物を用いて得られたカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、(B) 熱硬化性化合物と、を含有する熱硬化性樹脂組成物が開示されている。
- [0006] また、部品実装工程における加熱による反りの発生を抑制でき、基材に対する密着性、はんだ耐熱性に優れた組成物として、特許文献3では、(A) カルボキシル基含有樹脂、(B) 所定の基を有するオキシムエステル系光重合開始剤、(C) 分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有する希アルカリ水溶液により現像可能な組成物であって、上記カルボキシル基含有樹脂(A) 100質量部に対して上記オキシムエステル系光重合開始剤(B) が0.1～1.5質量部含有されている感光性樹脂組成物が開示されている。
- [0007] 一方で、フレキシブル配線板は電子機器に搭載されるために難燃性が要求され、また近年、電子機器の小型化、内部構造の複雑化等が進んだことから、やわらかい構造を得るためにさらなる耐折性が求められているが、上記樹脂組成物では、上記特性においてさらに改良するべき必要があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2002-293882
特許文献2：特開2009-79179
特許文献3：特開2009-86414

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上記事情に鑑み、本発明の目的は、基板との密着性、低反り性、はんだ耐熱性に加えて、難燃性、低弾性、高伸び性及び耐折性に優れたソルダーレジストを形成できるソルダーレジスト組成物を提供することにある。さらに、

本発明の目的は、このようなソルダーレジスト組成物を用いることにより得られる難燃性や耐折性に優れたフレキシブル配線板を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の第1の態様は、(A)カルボキシル基含有感光性樹脂、(B)アクリル化ウレタン樹脂、(C)光重合開始剤、(D)希釈剤、(E)エポキシ化合物及び(F)リン元素含有有機フィラーを含むことを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物である。
- [0011] 本発明の第2の態様は、前記(B)アクリル化ウレタン樹脂が、1分子中に2～4のアクリロイル基を有することを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物であり、本発明の第3の態様は、前記(B)アクリル化ウレタン樹脂の重量平均分子量が、1500～3000であることを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物である。
- [0012] 本発明の第4の態様は、前記(F)リン元素含有有機フィラーが、ホスフィン酸の金属塩であることを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物である。
- [0013] 本発明の第5の態様は、さらに(G)粉末ウレタン樹脂が含有されていることを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物であり、本発明の第6の態様は、前記(A)カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、前記(G)粉末ウレタン樹脂が10～30質量部の割合で含有されていることを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物である。
- [0014] 本発明の第7の態様は、前記難燃性ソルダーレジスト組成物を光硬化して得られた皮膜を有するフレキシブル配線板である。本発明の第8の態様は、上記難燃性ソルダーレジスト組成物に、さらに、酸化チタンが含有されている白色の難燃性樹脂組成物を塗布して得られた皮膜を有する反射シートである。

発明の効果

- [0015] 本発明の第1の態様によれば、難燃剤としてリン元素含有有機フィラーを含有することにより、少量でソルダーレジスト膜の難燃性を向上させること

ができる。また、アクリル化ウレタン樹脂を含有することにより、反りの発生を抑えることができる。さらに、アクリル化ウレタン樹脂を含有することで、低弾性化による可撓性が向上し、また伸び性及び耐折性に優れたやわらかいソルダーレジスト膜を形成できる。

[0016] 本発明の第2の態様によれば、アクリル化ウレタン樹脂が1分子中に2～4のアクリロイル基を有することにより、反りの発生と弾性をより抑えることができる。本発明の第3の態様によれば、アクリル化ウレタン樹脂の重量平均分子量が1500～3000であることにより、伸び性がより向上してやわらかいソルダーレジスト膜を形成できる。また、アクリル化ウレタン樹脂が1分子中に2～4のアクリロイル基を有し、かつ重量平均分子量が1500～3000であることにより、反りの発生をさらに抑え、伸び性と耐折性もさらに向上する。

[0017] 本発明の第4の態様によれば、リン元素含有有機フィラーが、ホスフィン酸の金属塩なので、はんだ耐熱性、金属付き耐熱性に優れ、難燃性をさらに向上させることができる。

[0018] 本発明の第5の態様によれば、さらに粉末ウレタン樹脂が含有されているので、弾性をさらに抑えることができる。また本発明の第6の態様によれば、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して粉末ウレタン樹脂が10～30質量部含有されていることにより、低弾性化に加えて反りの発生をさらに抑えつつ、伸び性と耐折性がさらに向上し、よりやわらかいソルダーレジスト膜を形成できる。

[0019] 本発明の第7の態様によれば、フレキシブル配線板に上記難燃性ソルダーレジスト組成物の皮膜を被覆するので、フレキシブル配線板を耐折性に優れたやわらかい構造とすることができる。本発明の第8の態様によれば、ベースフィルム表面に、上記難燃性ソルダーレジスト組成物にさらに酸化チタンを配合した白色の難燃性ソルダーレジスト組成物の皮膜を被覆するので、低反り性と耐折性に優れたやわらかい反射シートを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 次に、本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物について説明する。本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物は、（A）カルボキシル基含有感光性樹脂、（B）アクリル化ウレタン樹脂、（C）光重合開始剤、（D）希釈剤、（E）エポキシ化合物及び（F）リン元素含有有機フィラーを含むものであって、上記各成分は以下の通りである。

[0021] （A）カルボキシル基含有感光性樹脂は、特に限定されず、感光性の不飽和二重結合を1個以上有する感光性のカルボキシル基含有樹脂、感光性の不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能である。（A）成分の例として、分子中にエポキシ基を2個以上有する多官能エポキシ樹脂のエポキシ基の少なくとも一部にアクリル酸又はメタクリル酸等のラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させてエポキシ（メタ）アクリレートを得て、生成した水酸基に多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性エポキシ（メタ）アクリレートを挙げることができる。

[0022] 前記多官能性エポキシ樹脂は、2官能以上のエポキシ樹脂であればいずれでも使用可能であり、エポキシ当量の制限は特にないが、通常1000以下、好ましくは100～500のものをを用いる。多官能性エポキシ樹脂には、例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂等のゴム変性エポキシ樹脂、 ϵ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル型多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂、複素環式多官能エポキシ樹脂、ビスフェノール変性ノボラック型エポキシ樹脂、多官能変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物型エポキシ樹脂等を挙げることができる。また、これらの樹脂にBr、Cl等のハロゲン原子を導入したものも使用可能である。これらのうちでも塗膜のフレ

キシブル性の点から、シリコーン変性エポキシ樹脂等のゴム変性エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

[0023] 使用するラジカル重合性不飽和モノカルボン酸は、特に限定されず、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などを挙げることができ、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方（以下、（メタ）アクリル酸ということがある。）が好ましく、特にアクリル酸が好ましい。（メタ）アクリル酸を反応させたものがエポキシ（メタ）アクリレートである。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応方法に特に制限は無く、例えばエポキシ樹脂とアクリル酸を適当な希釈剤中で加熱することにより反応できる。

[0024] 多塩基酸又は多塩基酸無水物は、前記エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応で生成した水酸基に反応し、樹脂に遊離のカルボキシル基を持たせるものである。使用する多塩基酸又はその無水物としては、特に限定されず、飽和、不飽和のいずれも使用可能である。多塩基酸には、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、クエン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びジグリコール酸等が挙げられ、多塩基酸無水物としてはこれらの無水物が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

[0025] 上記したカルボキシル基含有感光性樹脂を含有するソルダーレジスト組成物は、優れた可撓性を有するソルダーレジスト膜を形成できるので、プリント配線版、特にフレキシブル配線板への適用に有利である。

[0026] (B) アクリル化ウレタン樹脂は、ウレタン樹脂にラジカル重合性不飽和モノカルボン酸であるアクリル酸を反応させて得られるウレタンアクリレートであればよく、特定の化合物に限定されない。ウレタン樹脂は、1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物と1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応させて得られるものである。

[0027] 1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物には、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、メチレンジイソシアネート (MDI)、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、トリメチルヘキサメチルジイソシアネート、ヘキサンジイソシアネート、ヘキサメチルアミンジイソシアネート、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート、トルエンジイソシアネート、1, 2-ジフェニルエタンジイソシアネート、1, 3-ジフェニルプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネートなどのジイソシアネートが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。

[0028] 1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物には、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジメチロールヘプタン、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオールなどの C_2-C_{22} アルカンジオールや、2-ブテン-1, 4-ジオール、2, 6-ジメチル-1-オクテン-3, 8-ジオールなどのアルケンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール；グリセリン、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジヒドロキ

シー３－ヒドロキシメチルペンタン、１，２，６－ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、２－メチルー２－ヒドロキシメチルー１，３－プロパンジオール、２，４－ジヒドロキシ－３－（ヒドロキシメチル）ペンタン、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－３－ブタノール等の脂肪族トリオール；テトラメチロールメタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、キシリトール等の水酸基を４つ以上有するポリオールなどが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよく、２種以上混合して使用してもよい。

[0029] アクリル化ウレタン樹脂として市販されているものには、例えば、日本合成化学（株）製の「紫光UV－１４００Ｂ」、「紫光UV－１７００Ｂ」、「紫光UV－６３００Ｂ」、「紫光UV－７５１０Ｂ」、「紫光UV－７６００Ｂ」、「紫光UV－７６０５Ｂ」、「紫光UV－７６１０Ｂ」、「紫光UV－７６２０ＥＡ」、「紫光UV－７６３０Ｂ」及び「紫光UV－７６４０Ｂ」、根上工業（株）製の「アートレジンUN－９０００Ｈ」、「アートレジンUN－３３２０HA」、「アートレジンUN－３３２０HC」、「アートレジンUN－３３２０HS」及び「アートレジンUN－９０１Ｔ」、新中村化学工業（株）製の「NKオリゴU－４HA」、「NKオリゴU－６HA」、「NKオリゴU－６LPA」、「NKオリゴU－１５HA」、「NKオリゴUA－３２P」、「NKオリゴU－３２４A」及び「NKオリゴU－６H」、ダイセル・サイテック（株）製の「EBECRYL 1204」、「EBECRYL 1205」、「EBECRYL 215」、「EBECRYL 230」、「EBECRYL 244」、「EBECRYL 245」、「EBECRYL 264」、「EBECRYL 265」、「EBECRYL 1280」、「EBECRYL 285」、「EBECRYL 8200」、「EBECRYL 8405」、「EBECRYL 8411」、「EBECRYL 8804」、「EBECRYL 9270」、「KRM7735」、「KRM8296」、「EBECRYL 1290」、「EBECRYL 1290K」、「EBECRYL 5129」、「EBECRYL 210」、「EBECRYL

220」、「EBECRYL 284」、「EBECRYL 8210」、「EBECRYL 8402」及び「EBECRYL 9260」、日本化薬（株）製の「UX-2201」、「UX-2301」、「UX-3204」、「UX-3301」、「UX-4101」、「UX-0937」、「UX-5000」、「UX-5001」、「UX-5002」、荒川化学工業（株）製の「ビームセット575」、東亜合成（株）製の「M-313」及び「M-315」などが挙げられる。アクリル化ウレタン樹脂の骨格は特に限定されないが、アクリル官能基数が多いものは硬化収縮が著しく、弾性率及び反り性が劣るので、1分子中のアクリル官能基数は2～4が好ましい。また重量平均分子量は、その値が小さいと、露光の際にアートワークフィルムの基板への付着が生じ易く、目的とする硬化塗膜が得られ難くなるので、その下限値は1500が好ましく、重量平均分子量が大きいと耐折性が悪い傾向にあるので、その上限値は3000が好ましい。したがって、例えば、4官能で重量平均分子量2700であるダイセル・サイテック（株）製の「EBECRYL 8405」、2官能で重量平均分子量1500であるダイセル・サイテック（株）製の「EBECRYL 215」が好ましい。

[0030] 上記したアクリル化ウレタン樹脂がソルダーレジスト組成物に含まれると、弾性率と反りの発生を抑えつつ、伸び性と耐折性に優れたソルダーレジスト膜を形成できるので、プリント配線版、特にフレキシブル配線板への適用に有利である。アクリル化ウレタン樹脂の使用量は、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して20～40質量部であり、低弾性、高伸び性、低反り性及び耐折性のバランスに優れる点から25～35質量部が好ましい。

[0031] (C) 光重合開始剤は、一般的に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、オキシム系開始剤、ベンゾイン、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン等がある。光重合開始剤の使用量は、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、5～20質量部

であり、8～15質量部が好ましい。

[0032] (D) 希釈剤は、例えば、光重合性モノマーであり、カルボキシル基含有感光性樹脂の光硬化を十分に、耐酸性、耐熱性、耐アルカリ性などを有するソルダーレジスト膜を得るために使用する。光重合性モノマーとしては、例えば、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。希釈剤の添加量は、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、2.0～40質量部であり、10～25質量部が好ましい。

[0033] (E) エポキシ化合物は、硬化塗膜の架橋密度を上げて十分な硬化塗膜を得るためのものであり、例えば、エポキシ樹脂を添加する。エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂(フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型など)、ビスフェノールFやビスフェノールSにエピクロルヒドリンを反応させて得られたビスフェノールF型やビスフェノールS型エポキシ樹脂、さらにシクロヘキセンオキシド基、トリシクロデカンオキシド基、シクロペンテンオキシド基などを有する脂環式エポキシ樹脂、トリス(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トリアジン環を有するトリグリシジルイソシアヌレート、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アダマンタン型エポキシ樹脂を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。エポキシ化合物の使用量は、硬化後に十分な塗膜を得る点から、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、10～50質量部であり、20～30質量部が好ましい。

[0034] (F) リン元素含有有機フィラーは、ソルダーレジスト組成物に難燃性を付与するためのものであり、例えば、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(2-クロロ

プロピル)ホスフェート、トリス(2, 3-ブロモプロピル)ホスフェート、トリス(ブロモクロロプロピル)ホスフェート、2, 3-ジブロモプロピル-2, 3-クロロプロピルホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモネオペンチル)ホスフェートなどの含ハロゲン系リン酸エステル; トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェートなどのノンハロゲン系脂肪族リン酸エステル; トリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、ジクレジルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ジイソプロピルフェニルフェニルホスフェート、トリス(トリメチルフェニル)ホスフェート、トリス(t-ブチルフェニル)ホスフェート、ヒドロキシフェニルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェートなどのノンハロゲン系芳香族リン酸エステル; トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスジエチルホスフィン酸チタン、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、テトラキスメチルエチルホスフィン酸チタン、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、テトラキスジフェニルホスフィン酸チタンなどのホスフィン酸の金属塩等が挙げられる。

[0035] これらのうち、ダイオキシンの発生を防止して環境負荷を抑える点から、ノンハロゲン系のリン酸エステルやホスフィン酸の金属塩が好ましく、少量にて、難燃性だけではなく、はんだ耐熱性、金属付き耐熱性も効果的に奏する点からホスフィン酸の金属塩が特に好ましい。さらにホスフィン酸の金属塩のなかでも、特に、優れた難燃性を発揮する点からトリスジエチルホスフ

イン酸アルミニウムが好ましい。トリスジエチルホスフィン酸アルミニウムは、例えばクラリアントジャパン（株）製「エクソリットOP-935」および同社製「エクソリットOP-930」として市販されている。

[0036] リン元素含有有機フィラーの使用量は、リン酸エステルの場合、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、下限値は5質量部、上限値は50質量部であり、十分な難燃性を確保する点から下限値は10質量部が好ましく、ソルダーレジスト膜の機械的強度の低下を確実に抑える点から上限値は40質量部が好ましい。一方、リン元素含有有機フィラーとしてホスフィン酸の金属塩を用いる場合、その使用量は、（A）カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、下限値は3質量部、上限値は20質量部であり、十分な難燃性を確保する点から下限値は4質量部が好ましく、ソルダーレジスト膜の機械的強度の低下を確実に抑える点から上限値は15質量部が好ましい。

[0037] 本発明の実施形態例では、弾性と反りの発生をさらに抑えつつ、伸び性と耐折性をより向上させるために、必要に応じて、さらに（G）粉末ウレタン樹脂を含有させてもよい。粉末ウレタン樹脂は、特定の化合物に限定されないが、例えば、上記（B）アクリル化ウレタン樹脂にて列挙した1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物と1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応させて得られるものを挙げることができる。粉末ウレタン樹脂の粒径の下限値は、弾性率を抑えて十分な可撓性を得る点から0.1 μm であり、インク化する際の混練の困難性を回避し、さらにチクソ性が上昇してレオロジーコントロールが難しくなるのを防止する点から1.0 μm が好ましい。一方、粉末ウレタン樹脂の粒径の上限値は、微細な画像形成を得る点から30 μm であり、微細パターン形成の容易化の点から10 μm が好ましい。粒子の形状は特に限定されず、球状でも、不定形状でもよい。粉末ウレタン樹脂の使用量は、弾性に加えて反りの発生をさらに抑えつつ、伸び性と耐折性をさらに向上させる点から、カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して10～30質量部であり、前記各

特性のバランスに優れる点から、好ましくは12～18質量部である。粉末ウレタン樹脂として市販されているものには、例えば、大日精化（株）製「RHC-730」、根上工業（株）製「アートパールC-300」、「同C-400」、「同C-800」、「同P-800T」、「同U-600T」、「同CF-600T」、「同JB-400T」、「同JB-800T」、「同CE-400T」、「同CE-800T」、「同MM-120TW」、「同C-400R」等が挙げられる。

[0038] 本発明の実施形態例に係る難燃性溶剤レジストには、上記成分の他に、必要に応じて、種々の添加成分、例えば、着色剤、消泡剤、各種添加剤、溶剤、体質顔料などを含有させることができる。

[0039] 着色剤には、公知の着色顔料を使用でき、例えば、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、アントラキノン系、アゾ系等の有機顔料や酸化チタン、カーボンブラック等の無機顔料を挙げることができる。また、消泡剤には、公知のものを使用でき、例えば、シリコーン系、炭化水素系、アクリル系等を挙げることができる。

[0040] 添加剤には、例えば、シラン系、チタネート系、アルミナ系等のカップリング剤といった分散剤、三フッ化ホウ素-アミンコンプレックス、ジシアンジアミド（DICY）及びその誘導体、有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル（DAMN）及びその誘導体、メラミン及びその誘導体、グアニミン及びその誘導体、アミンイミド（AI）並びにポリアミン等の潜在性硬化剤、アセチルアセナートZn及びアセチルアセナートCr等のアセチルアセトンの金属塩、エナミン、オクチル酸錫、第4級スルホニウム塩、トリフェニルホスフィン、イミダゾール、イミダゾリウム塩並びにトリエタノールアミンボレート等の熱硬化促進剤を挙げることができる。

[0041] 溶剤は、難燃性溶剤レジスト組成物の粘度や乾燥性を調節するためのものであり、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘ

キサン等の脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、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等の酢酸エステル類等を挙げることができる。体質顔料は、塗工したソルダーレジスト膜の物理的強度を上げるためのものであり、例えば、シリカ、硫酸バリウム、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ等を挙げることができる。

[0042] 上記した本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物の製造方法は、特定の方法に限定されないが、例えば、上記各成分を所定割合で配合後、室温にて三本ロールにより混合分散させて製造することができる。

[0043] 次に、上記した本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物の塗工方法について説明する。上記のようにして得られた本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物を、例えば銅箔をエッチングして形成した回路パターンを有するフレキシブル配線板上に、スクリーン印刷法等を用いて所望の厚さに塗布し、難燃性ソルダーレジスト組成物中の溶剤を揮散させるために60～80℃程度の温度で15～60分間程度加熱する予備乾燥を行う。その後、塗布した難燃性ソルダーレジスト組成物上に、前記回路パターンのランド以外を透光性にしたパターンを有するネガフィルムを密着させ、その上から紫外線を照射させる。そして、前記ランドに対応する非露光領域を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。現像方法には、スプレー法、シャワー法等が用いられ、使用される希アルカリ水溶液としては0.5～5%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的であるが、他のアルカリも使用可能である。次いで、130～170℃の熱風循環式の乾燥機等で20～80分間ポストキュアを行うことにより、フレキシブル配線板上に目的とするソルダーレジスト膜を形成させることができる。

[0044] このようにして得られたソルダーレジスト膜にて被覆されたフレキシブル配線板に、噴流はんだ付け方法、リフローはんだ付け方法等により電子部品

がはんだ付けされることで、電子回路ユニットが形成される。

[0045] また、上記した本発明の実施形態例に係る難燃性ソルダーレジスト組成物に、着色剤として白色顔料（例えば、ルチル型酸化チタン等の酸化チタン）をカルボキシル基含有感光性樹脂 100 質量部に対して 20～200 質量部配合することで、難燃性を有する白色の硬化性樹脂組成物とし、この白色の硬化性樹脂組成物をシート状のベースフィルム上に塗布して反射シートを得ることができる。例えば、上記反射シートを、太陽電池モジュールの裏面側、すなわち日射を受ける表面とは反対側の表面上にバックシートとして配置する。すると、太陽電池モジュールの発電素子に受光されずに太陽電池モジュール内を透過した太陽光が、上記反射シートにより反射されて太陽電池モジュールの裏面側から再度太陽電池モジュール内部に戻されるので、太陽電池モジュールの発電効率が向上する。なお、太陽電池モジュール裏面への反射シートの設置方法には、例えば、接着剤や接着用テープを用いて太陽電池モジュール裏面に直接貼り合わせる方法が挙げられる。

[0046] 白色の硬化性樹脂組成物が塗工されるベースフィルムの材料は、特に限定されないが、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルフロライド（PVF）、フッ化エチレン・プロピレンコポリマー（FEP）、ポリテトラフロロエチレン（PTFE）、アラミド、ポリアミド・イミド、エポキシ、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリマー（LCP）等を挙げることができる。

[0047] 白色の硬化性樹脂組成物を、シート状のベースフィルム上に塗工する方法は特に限定されず、上記と同様の塗工方法に加えて、以下の塗工方法がある。具体的には、厚さ 40 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面を 3% 硫酸で処理して表面を洗浄後、洗浄した表面に、スクリーン印刷等公知の印刷方法を用いて白色の難燃性ソルダーレジスト組成物を所定の厚さ、例えば、硬化後の膜厚が 20～23 μm となるように塗工する。白色の硬化性樹脂組成物の塗工部位は、太陽電池モジュール裏面に対向したベースフィルム表面の全面または略全面について行なう。塗工後、60～80℃程度の

温度で 15～60 分間程度加熱する予備乾燥を行う。次いで、130～170℃程度の温度で 10～80 分間ポストキュアを行うことにより、シート状のベースフィルム上に目的とする白色の膜を形成させることができる。

実施例

[0048] 次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。

[0049] 実施例 1～8、比較例 1～3

下記表 1 に示す各成分を下記表 1 に示す配合割合にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールを用いて室温にて混合分散させて、実施例 1～8、比較例 1～3 にて使用する solder レジスト組成物を調製した。そして、調製した solder レジスト組成物を以下のように塗工して試験片を作成した。下記表 1 中の数字は質量部を示す。

[0050]

[表1]

[illegible]

[0051] なお、表 1 中の各成分についての詳細は以下の通りである。

(A) カルボキシル基含有感光性樹脂

・ Z F R - 1 1 2 4 : 日本化薬 (株) 製、ビスフェノール F 構造の多官能性エポキシ樹脂を使用したカルボキシル基含有感光性樹脂。

・ F L X - 2 0 8 9 : 日本化薬 (株) 製、ウレタン変性エポキシ構造の樹脂を使用した感光性カルボキシル基含有樹脂。

・ サイクロマー P (A C A) Z - 2 5 0 : ダイセル化学工業 (株) 製、アクリル共重合構造の樹脂を使用した感光性カルボキシル基含有樹脂。

(B) アクリル化ウレタン樹脂

・ E B E C R Y L 8 4 0 5 : ダイセル・サイテック (株) 製、4 官能、重量平均分子量 2 7 0 0 のアクリル化ウレタン樹脂。

・ E B E C R Y L 2 1 5 : ダイセル・サイテック (株) 製、2 官能、重量平均分子量 2 7 0 0 のアクリル化ウレタン樹脂。

・ U X - 5 0 0 2 : 日本化薬 (株) 製、5 官能、重量平均分子量 2 9 0 0 のアクリル化ウレタン樹脂。

・ U X - 0 9 3 7 : 日本化薬 (株) 製、2 官能、重量平均分子量 4 0 0 0 のアクリル化ウレタン樹脂。

・ E B E C R Y L 8 8 0 4 : ダイセル・サイテック (株) 製、2 官能、重量平均分子量 1 3 0 0 のアクリル化ウレタン樹脂。

(C) 光重合開始剤

・ イルガキュア 9 0 7 : チバ スペシャルティケミカルズ社製。

(E) エポキシ化合物

・ E P I C R O N 8 6 0 : 大日本インキ化学工業 (株) 製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂。

(G) 粉末ウレタン樹脂

・ R H C - 7 3 0 : 大日精化 (株) 製、粒径 5 ~ 7 μ m。

[0052] その他、K S - 6 6 は信越化学工業 (株) 製シリコーン系消泡剤であり、添加剤である R - 9 7 4 は日本アエロジル (株) 製チクソ性付与剤、D I C

Ｙ－７はジャパンエポキシレジン（株）製硬化促進剤である。また着色剤は、フレキシブル基板の基材であるポリイミドと近似した色調として、C.I.Pigment Blue 15 : 3（東洋インキ製造社製リオールブルーFG-7351）及びC.I.Pigment Orange71（チバ スペシャルティ ケミカルズ社製のクロモフタルOPPオレンジTR）を使用した。

[0053] 試験片作成工程 1

弾性率、伸び率を評価するための試験片作成工程であり、ソルダーレジスト組成物をPETフィルムに厚さ $50\mu\text{m} \pm 10\mu\text{m}$ になるようにバーコーターを用いて均一に塗布した後、BOX炉内にて、 70°C 、20分の予備乾燥を行った。予備乾燥後、塗布したソルダーレジスト組成物上に、露光装置（オーク社製、「HMW-680GW」）にて $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。照射後、 30°C の1質量%炭酸ナトリウム水溶液によりスプレー圧 0.1MPa で60秒間現像を行なってパターンを描いた。現像後、BOX炉内にて、 150°C 、60分のポストキュアを行って熱硬化させることにより硬化塗膜を得、弾性率、伸び率を評価するための試験片を作成した。

[0054] （１）弾性率（GPa）

試験片作成工程1にて作成した試験片について、硬化塗膜をPETフィルムから剥がし所定の大きさに切断したものについて、オートグラフ（SHIMAZU社製）を使用し、引っ張り速度 $5\text{mm}/\text{min}$ の条件で弾性率を測定した。測定結果については、 3.0GPa 未満の弾性率は「◎」、 $3.0 \sim 5.0\text{GPa}$ の弾性率は「○」、 5.0GPa 超の弾性率は「×」と評価した。

（２）伸び率（％）

上記した弾性率測定の際に作成した試料と同一の試料を、オートグラフ（SHIMAZU社製）を使用し、引っ張り速度 $5\text{mm}/\text{min}$ の条件で伸び率を測定した。測定結果については、 8.0% 超の伸び率を「◎」、 $1.0 \sim 8.0\%$ の伸び率を「○」、 1.0% 未満の伸び率を「×」と評価した。

[0055] 試験片作成工程 2

反り量、燃焼性、耐折性、はんだ耐熱性を評価するための試験片作成工程

であり、厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製、「カプトン100H」）に回路パターンを設けたフレキシブル配線板について、3%硫酸水溶液で表面処理後、DRY膜厚が $20\sim 23\mu\text{m}$ となるようスクリーン印刷法にて溶剤レジスト組成物を塗布し、BOX炉内にて、 70°C 、20分の予備乾燥を行った。予備乾燥後、塗布した溶剤レジスト組成物上に、露光装置（オーク社製、「HMW-680GW」）にて $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。照射後、 30°C の1質量%炭酸ナトリウム水溶液によりスプレー圧 0.1MPa で60秒間現像を行なってパターンを描いた。現像後、BOX炉内にて、 150°C 、60分のポストキュアを行って熱硬化させることにより硬化塗膜を得、反り量、燃焼性、耐折性、はんだ耐熱性を評価するための試験片を作成した。

[0056] (3) 反り性

試験片作成工程2にて作成した試験片を $3\text{cm}\times 3\text{cm}$ に切り出した後、水平な台上に上が凹になるように静かに試験片を置き、特に外力を加えないようにして、4か所の角と台との間の垂直な隔たりを直尺で 1mm の単位まで測定し、その最大値を反り量とした。測定結果については、 5mm 未満の反り量を「◎」、 $5\sim 8\text{mm}$ の反り量を「○」、 8mm 超の反り量を「×」と評価した。

(4) 燃焼性

試験片作成工程2にて作成した試験片について、UL94規格に準拠した垂直燃焼試験を行った。評価はUL94規格に基づいて、VTM-0～燃焼で表した。

(5) 耐折性

試験片作成工程2にて作成した試験片について、ハゼ折りにより 180° 折り曲げを数回繰り返して行い、その際のカバーレイにおけるクラック発生状況を目視及び $\times 200$ の光学顕微鏡で観察し、クラックが発生し無かった回数を測定した。測定結果については、4回以上を「◎」、 $2\sim 3$ 回を「○」、 $0\sim 1$ 回を「×」と評価した。

(6) はんだ耐熱性

試験片作成工程 2 にて作成した試験片の硬化塗膜を、J I S C-6481 の試験方法に従って、260℃のはんだ槽に30秒間浸せき後、セロハンテープによるピーリング試験を1サイクルとし、これを1～3回繰り返した後の塗膜状態を目視により観察した。観察結果については、3サイクル繰り返し後も塗膜に変化が認められないものを「◎」、3サイクル繰り返し後の塗膜にほんの僅か変化が認められるものを「○」、2サイクル繰り返し後の塗膜に変化が認められるものを「△」、1サイクル繰り返し後の塗膜に剥離が認められるものを「×」と評価した。

[0057] 弾性率、伸び率、反り性、耐折性の測定結果を表2に、弾性率、伸び率、反り性、燃焼性、耐折性、はんだ耐熱性の評価結果、観察結果を表3に示す。

[0058]

[表2]

	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	比較例1	比較例2	比較例3
弾性率 (GPa)	2.5	1.1	3.2	1.5	1.1	2.0	4.1	0.7	12	2.6	12
伸び率 (%)	10.0%	11.0%	5.0%	4.0%	8.0%	10.0%	3.0%	40.0%	0.1%	10.0%	0.1%
反り性	3mm	3mm	6mm	5mm	5mm	3mm	5mm	1mm	10mm	3mm	10mm
耐折性	4回	4回	3回	3回	4回	5回	2回	6回	0回	4回	0回

[0059]

[表3]

	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	比較例1	比較例2	比較例3
弾性率 (GPa)	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	×	◎	×
伸び率 (%)	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	×	◎	×
反り性	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	×	◎	×
燃焼性	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	燃焼	燃焼
耐折性	◎	◎	○	○	◎	◎	○	◎	×	◎	×
はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0060] 上記表2、表3に示すように、リン原子を含有する有機フィラーを配合した実施例1～8は、燃焼せず難燃性が認められた。これに対し、リン原子を含有する有機フィラーを配合しなかった比較例2、3は燃焼した。また、ア

クリル化ウレタン樹脂を配合した実施例 1～8 は、反り性が抑えられ、低弾性、優れた伸び性と耐折性が認められたが、これに対し、アクリル化ウレタン樹脂を配合しなかった比較例 1、3 は、反りの発生が抑えられず、また弾性が高くなり、伸び性と耐折性も著しく劣っていた。さらに、粉末ウレタン樹脂を配合した実施例 8 は、粉末ウレタン樹脂を配合しなかった他の実施例と比較して、特に反り性が抑えられ、より優れた伸び性と耐折性が認められた。

[0061] カルボキシル基含有感光性樹脂について、ビスフェノール F 構造の多官能性エポキシ樹脂使用の ZFR-1124 を配合した実施例 1 は、アクリル共重合構造の樹脂使用のサイクロマー P (ACA) Z-250 を配合した実施例 7 と比較して、反りの発生がより抑えられ、低弾性、伸び性、耐折性についてもより優れていた。

[0062] 実施例 9～16、比較例 4～6

下記表 4 に示す各成分を下記表 4 に示す配合割合にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールを用いて室温にて混合分散させて、実施例 9～16、比較例 4～6 にて使用する白色の硬化性樹脂組成物を調製した。そして、調製した白色の硬化性樹脂組成物を以下のように塗工して試験片を作成した。下記表 4 中の数字は質量部を示す。

[0063]

[表4]

[illegible]

[0064] なお、表 4 中の各成分についての詳細は以下の通りである。

・ CR-80 : 石原産業 (株) 製、ルチル型酸化チタン。

その他の成分の詳細については、上記した表 1 の各成分の説明と同様である。

[0065] 試験片作成工程 3

酸化チタンを配合した白色の硬化性樹脂組成物の反り性、耐折性、燃焼性、鉛筆硬度を評価するための試験片作成工程であり、厚さ $40\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ (株) 製、「ルミラー」) の表面を 3 % 硫酸水溶液で処理して表面を洗浄後、DRY 膜厚が $20\sim 23\mu\text{m}$ となるように白色の硬化性樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルムの一方の表面全体にスクリーン印刷法にて塗布し、BOX 炉内にて、 70°C 、20 分の予備乾燥を行った。予備乾燥後、 150°C 、60 分のポストキュアを行って熱硬化させることにより硬化塗膜を得、試験片を作成した。なお、反射率は、環境放置試験に伴うポリエチレンテレフタレートフィルム自体の劣化の影響を除くために、ガラス板上に上記と同様の工程にて硬化塗膜を得、試験片を作成した。

[0066] (7) 反射率

分光光度計 U-3410 ((株) 日立製作所製 : $\phi 60\text{mm}$ 積分球) を用いて、硬化塗膜を被覆した試験片の 450nm における反射率を測定した。また、「初期」とはポストキュア後、「照射後」とは UV を $50\text{J}/\text{cm}^2$ にて 2 分間照射後、「加熱後」とは 170°C で 100 時間加熱処理後、「加温加湿後」とは 85°C 、85 % RH にて、1000 時間放置後を意味する。

(8) 鉛筆硬度

硬化塗膜に、芯の先が平らになるように研がれた B から 9 H の鉛筆を約 45° の角度で押しつけて、塗膜の剥がれが生じない鉛筆の硬さを記録した。

なお、反り性、燃焼性、耐折性の評価方法は、上記試験片作成工程 2 と同様である。

[0067] 反り性、耐折性、反射率、鉛筆硬度の測定結果を表 5 に、反り性、燃焼性

、耐折性の評価結果を表6に示す。

[0068] [表5]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	比較例5	比較例6
反り性	3mm 3回	3mm 3回	5mm 3回	5mm 2回	5mm 3回	3mm 4回	5mm 2回	1mm 5回	10mm 0回	3mm 2回	10mm 0回
耐折性	初期	87	87	87	86	85	90	87	84	87	84
	照射後	85	84	85	85	83	88	85	82	85	82
	加熱後	72	72	71	72	70	80	72	70	72	70
	加温加湿後	83	83	83	83	83	88	80	81	83	81
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4H	4H	4H	5H	4H	4H	4H	4H

[0069]

[表6]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例4	比較例5	比較例6
反り性	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	×	◎	×
燃焼性	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	VTM-0	燃焼	燃焼
耐折性	○	○	○	○	○	◎	○	◎	×	○	×

[0070] 上記表6に示すように、リン原子を含有する有機フィラーを配合した実施例9～16は、燃焼せず難燃性が認められた。これに対し、リン原子を含有する有機フィラーを配合しなかった比較例5、6は燃焼した。また、表5、表6に示すように、アクリル化ウレタン樹脂を配合した実施例9～16は、

紫外線照射後、加熱後及び加湿加温後の反射率の低下を抑制しつつ、反り性が抑えられ、優れた耐折性が認められた。また、実施例 9～16 では、鉛筆硬度が 4 H～5 H であり、塗膜硬度に優れていた。従って、実施例 9～16 の白色の硬化性樹脂組成物を塗工したシートを、例えば、太陽電池のバックシートとして使用する場合、日射、太陽熱及び経時による反射率の低下が抑えられるとともに、低反り性から太陽電池モジュールへの密着性に優れるので、苛酷な自然環境においても長期間にわたって発電効率の向上を維持できる。また、実施例 9～16 の白色の硬化性樹脂組成物は耐折性と塗膜硬度に優れるので、バックシートの加工・輸送・設置時等におけるシートからの剥離を防止できる。これに対し、アクリル化ウレタン樹脂を配合しなかった比較例 4、6 は、反りの発生が抑えられず耐折性も著しく劣っていた。さらに、粉末ウレタン樹脂を配合した実施例 16 は、粉末ウレタン樹脂を配合しなかった他の実施例と比較して、特に反り性が抑えられ、より優れた耐折性が認められた。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明は、基板との密着性、低反り性、はんだ耐熱性に加えて、難燃性、低弾性、高伸び性及び耐折性に優れた溶剤レジストを形成できる溶剤レジスト組成物を提供するので、優れた難燃性、かつやわらかい構造が要求されるフレキシブル配線板の分野や太陽電池モジュールの裏面に設ける反射シートの分野で、特に利用価値が高い。

請求の範囲

- [請求項1] (A) カルボキシル基含有感光性樹脂、(B) アクリル化ウレタン樹脂、(C) 光重合開始剤、(D) 希釈剤、(E) エポキシ化合物及び(F) リン元素含有有機フィラーを含むことを特徴とする難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項2] 前記(B) アクリル化ウレタン樹脂が、1分子中に2～4のアクロイル基を有することを特徴とする請求項1に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項3] 前記(B) アクリル化ウレタン樹脂の重量平均分子量が、1500～3000であることを特徴とする請求項1または2に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項4] 前記(F) リン元素含有有機フィラーが、ホスフィン酸の金属塩であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項5] さらに(G) 粉末ウレタン樹脂が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項6] 前記(A) カルボキシル基含有感光性樹脂100質量部に対して、前記(G) 粉末ウレタン樹脂が10～30質量部の割合で含有されていることを特徴とする請求項5に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物を光硬化して得られた皮膜を有するフレキシブル配線板。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の難燃性ソルダーレジスト組成物に、さらに、酸化チタンが含有されている白色の難燃性ソルダーレジスト組成物を塗布して得られた皮膜を有する反射シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069461

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

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)

G03F7/027, C08G59/40, G03F7/004, G03F7/032, G03F7/038, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y	WO 2008/108357 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), claims; paragraphs [0057] to [0060]; examples 1 to 6, 9 to 11 (Family: none)	1-4, 7 5, 6, 8
Y	JP 2002-296776 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; paragraphs [0023], [0041]; table 1; example 3 (Family: none)	5, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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
24 November, 2010 (24.11.10)

Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/069461

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/090867 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims; paragraphs [0201] to [0204]; tables 3 to 6; paragraphs [0215] to [0218]; tables 7 to 10; paragraph [0222] & JP 4392464 B	8
A	JP 2007-017644 A (Arisawa Mfg. Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text & US 2007/0009834 A1 & KR 10-2007-0005473 A & CN 1892427 A	1-8
A	JP 2001-166469 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 22 June 2001 (22.06.2001), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2007-249148 A (San-Ei Kagaku Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text & DE 102006043357 A & KR 10-2007-0094456 A & CN 101037529 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i,
G03F7/038(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027, C08G59/40, G03F7/004, G03F7/032, G03F7/038, H05K3/28

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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)

C. 関連すると認められる文献

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 Y	WO 2008/108357 A1 (東亜合成株式会社) 2008.09.12, 請求の範囲、[0057]-[0060]、実施例 1-6、実施例 9-11 (ファミリーなし)	1-4、7 5、6、8
Y	JP 2002-296776 A (太陽インキ製造株式会社) 2002.10.09, [特許請求の範囲]、[0023]、[0041]、[表 1]、実施例 3 (ファミリーなし)	5、6
Y	WO 2009/090867 A1 (積水化学工業株式会社) 2009.07.23,	8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
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
	請求の範囲、[0201]-[0204]、[表 3]-[表 6]、[0215]-[0218]、[表 7]-[表 10] 、 [0222] & JP 4392464 B	
A	JP 2007-017644 A (株式会社有沢製作所) 2007.01.25, 全文 & US 2007/0009834 A1 & KR 10-2007-0005473 A & CN 1892427 A	1-8
A	JP 2001-166469 A (新日鐵化学株式会社) 2001.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2007-249148 A (山栄化学株式会社) 2007.09.27, 全文 & DE 102006043357 A & KR 10-2007-0094456 A & CN 101037529 A	1-8