

(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
2018年12月20日(20.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/230144 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/14 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/015821

(22) 国際出願日: 2018年4月17日(17.04.2018)

(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 2017-116762 2017年6月14日(14.06.2017) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 駿介 (YAMADA Shunsuke);
〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番

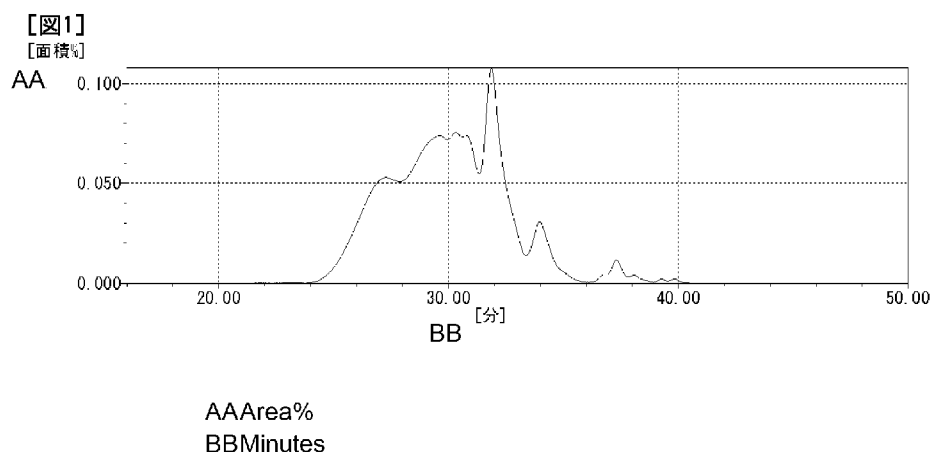
地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
中村 裕美子(NAKAMURA Yumiko); 〒2908585
千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C
株式会社 千葉工場内 Chiba (JP). 亀山 裕
史(KAMEYAMA Hirofumi); 〒2908585 千葉県
市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式
会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** ACID GROUP-CONTAINING (METH)ACRYLATE RESIN AND RESIN MATERIAL FOR SOLDER RESIST

(54) 発明の名称: 酸基含有(メタ)アクリレート樹脂及びソルダーレジスト用樹脂材料



(57) **Abstract:** The present invention provides: an acid group-containing (meth)acrylate resin characterized by having as essential reaction raw materials (A) an amide-imide resin having an acid group or an acid anhydride group, (B) a hydroxy(meth)acrylate compound, (C) an (meth)acryloyl group-containing epoxy compound, and (D) a polycarboxylic anhydride; a curable resin composition containing the same; an insulating material comprising the curable resin composition; a resin material for a solder resist; and a resist member. The acid group-containing (meth)acrylate resin can form a cured product having excellent heat resistance and elongation.

[続葉有]



WO 2018/230144 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, 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,
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, 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, 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)）

(57) 要約：本発明は、酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）、（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）及びポリカルボン酸無水物（D）を必須の反応原料とすることを特徴とする酸基含有（メタ）アクリレート樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料、ソルダーレジスト用樹脂材料及びレジスト部材を提供する。この酸基含有（メタ）アクリレート樹脂は、耐熱性及び伸度に優れた硬化物を形成することができる。

明 細 書

発明の名称：

酸基含有（メタ）アクリレート樹脂及びソルダーレジスト用樹脂材料

技術分野

[0001] 本発明は、硬化物における耐熱性及び伸度の高い酸基含有（メタ）アクリレート樹脂、これを含む硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料、ソルダーレジスト用樹脂材料及びレジスト部材に関する。

背景技術

[0002] プリント配線基板用のソルダーレジスト用樹脂材料には、エポキシ樹脂をアクリル酸でアクリレート化した後、酸無水物を反応させて得られる酸基含有エポキシアクリレート樹脂が広く用いられている。ソルダーレジスト用樹脂材料に対する要求性能は、少ない露光量で硬化すること、アルカリ現像性に優れること、硬化物における耐熱性や強度、柔軟性、伸び、誘電特性、基材密着性等に優れることなど様々なものが挙げられる。

[0003] 従来知られているソルダーレジスト用樹脂材料として、ノボラック型エポキシ樹脂とアクリル酸、無水テトラヒドロフタル酸を反応させて得られる酸基含有エポキシアクリレート樹脂が知られている（下記特許文献1参照）。特許文献1記載の酸基含有エポキシアクリレート樹脂は反応原料であるノボラック型エポキシ樹脂に起因して硬化物における耐熱性が高い等の特徴を有するものの、昨今の市場要求に対し十分なものではなかった。また、硬化物における伸度が非常に低いため硬化物に割れが生じ易く信頼性に劣る課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭61-243869号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] したがって、本発明が解決しようとする課題は、硬化物における耐熱性及び伸度の高い酸基含有（メタ）アクリレート樹脂、これを含有する硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料、ソルダーレジスト用樹脂材料及びレジスト部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、アミドイミド樹脂をヒドロキシ（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物と反応させて（メタ）アクリロイル基を導入し、更にポリカルボン酸無水物を反応させて得られる酸基含有（メタ）アクリレート樹脂は、硬化物における耐熱性や伸度が非常に高いことを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明は、酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）、（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）及びポリカルボン酸無水物（D）を必須の反応原料とする酸基含有（メタ）アクリレート樹脂に関する。

[0008] 本発明はさらに、前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂と、光重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物に関する。

[0009] 本発明はさらに、前記硬化性樹脂組成物の硬化物に関する。

[0010] 本発明はさらに、前記硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料に関する。

[0011] 本発明はさらに、前記硬化性樹脂組成物からなるソルダーレジスト用樹脂材料に関する。

[0012] 本発明はさらに、前記ソルダーレジスト用樹脂材料からなるレジスト部材に関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、硬化物における耐熱性及び伸度の高い酸基含有（メタ）アクリレート樹脂、これを含有する硬化性樹脂組成物、前記硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料、ソルダーレジスト用樹脂材料及びレジスト部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、実施例1で得られた酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1）のGPCチャート図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂は、酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）、（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）及びポリカルボン酸無水物（D）を必須の反応原料とする。

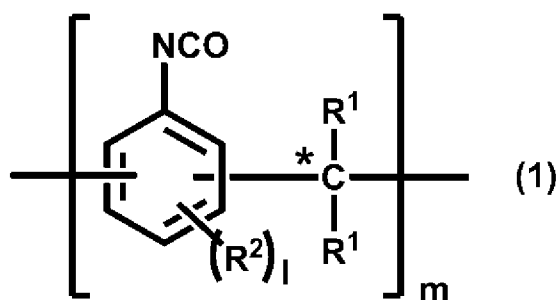
[0016] 本発明において（メタ）アクリレート樹脂とは、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基、或いはその両方を有する樹脂のことをいう。また、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基、メタクリロイル基の一方或いは両方のことをいい、（メタ）アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

[0017] 前記酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）は、酸基又は酸無水物基のどちらか一方のみを有するものであってもよいし、両方を有するものであってもよい。中でも、前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）や前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）との反応性や反応制御の観点から、酸無水物基を有していることが好ましく、酸基と酸無水物基との両方を有することが好ましい。前記アミドイミド樹脂（A）の酸価は、中性条件下、即ち、酸無水物基を開環させない条件での測定値が60～350mg KOH/gの範囲であることが好ましい。他方、水の存在下等、酸無水物基を開環させた条件での測定値が61～360mg KOH/gの範囲であることが好ましい。

[0018] 前記アミドイミド樹脂（A）の具体構造や製法は特に限定されず、一般的なアミドイミド樹脂等を広く用いることができる。具体的には、ポリイソシアネート化合物（a1）とポリカルボン酸又はその酸無水物（a2）とを反応原料とするものが挙げられる。

[0019] 前記ポリイソシアネート化合物（a1）は、例えば、ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、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；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレ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、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアナト-3, 3'-ジメチルビフェニル、o-トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；下記構造式（1）で表される繰り返し構造を有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0020] [化1]



[式中、R¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6の炭化水素基の何れかである。R²はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基、又は構造式（1）で表される構造部位と*印が付されたメチレン基を介して連結する結合点の何れかである。lは0又は1～3の整数であり、mは1以上の整数である。]

[0021] これらの中でも、高い溶剤溶解性を有する酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となる点では前記脂環式ジイソシアネート化合物又はその変性体が好ましく、脂環式ジイソシアネート又はそのイソシアヌレート変性体が好ましい

。また、硬化物における伸度が非常に高い酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となる点では前記脂肪族ジイソシアネート化合物又はその変性体が好ましく、脂肪族ジイソシアネート又はそのイソシアヌレート変性体が好ましい。更に、前記ポリイソシアネート化合物（a 1）の総質量に対する前記脂環式ジイソシアネート化合物又はその変性体と前記脂肪族ジイソシアネート化合物又はその変性体との合計質量の割合が70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましい。また、前記脂環式ジイソシアネート化合物又はその変性体と前記脂肪族ジイソシアネート化合物又はその変性体とを併用する場合には、両者の質量比が30/70～70/30の範囲であることが好ましい。

[0022] 前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）は、分子構造中に複数のカルボキシ基を有する化合物又はその酸無水物であれば具体構造は特に問われず、多種多様な化合物を用いることができる。また、ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。なお、アミドイミド樹脂（A）がアミド基とイミド基の両方を有するためには、系中にカルボキシ基及び酸無水物基の両方が存在している必要があるが、本発明においては、分子中にカルボキシ基と酸無水物基との両方を有する化合物を用いてもよいし、カルボキシ基を有する化合物と酸無水物基を有する化合物とを併用してもよい。

[0023] 前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）の一例としては、例えば、脂肪族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物、脂環式ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物、芳香族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物等が挙げられる。前記脂肪族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物について、脂肪族炭化水素基は直鎖型及び分岐型のいずれでもよく、構造中に不飽和結合を有していてもよい。前記脂肪族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物の一例としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 3, 4-

ブタンテトラカルボン酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0024] 前記脂環式ポリカルボン酸化合物又はその無水物について、本発明では、カルボキシ基又は酸無水物基が脂環構造に結合しているものを脂環式ポリカルボン酸化合物又はその無水物とし、それ以外の構造部位における芳香環の有無は問わないものとする。前記脂環式ポリカルボン酸化合物又はその無水物の一例としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、シクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキサントテトラカルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、メチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、及びこれらの酸無水物等が挙げられる。

[0025] 前記芳香族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物の一例としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレントリカルボン酸、ナフタレントテトラカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等が挙げられる。

[0026] 中でも、耐熱性が特に高い酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となることから前記脂環式ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物、或いは前記芳香族ポリカルボン酸化合物又はその酸無水物が好ましい。また、前記アミドイミド樹脂（A）を効率的に製造できることから、分子構造中にカルボキシ基と酸無水物基との両方を有するトリカルボン酸無水物を用いることが好ましく、シクロヘキサントリカルボン酸無水物又はトリメリット酸無水物を用いることが特に好ましい。更に、前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）の総質量に対する脂環式トリカルボン酸無水物と芳香族トリカルボン酸無水物との合計量の割合が70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましい。

[0027] 前記アミドイミド樹脂（A）が前記ポリイソシアネート化合物（a 1）と

前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）とを反応原料とするものである場合、所望の樹脂性能等に応じてこれら以外の反応原料を併用してもよい。この場合、本発明が奏する効果が十分に発揮されることから、アミドイミド樹脂（A）の反応原料総質量に対する前記ポリイソシアネート化合物（a 1）と前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）との合計質量の割合が90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが好ましい。

[0028] 前記アミドイミド樹脂（A）がポリイソシアネート化合物（a 1）とポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）とを反応原料とするものである場合、その製造方法は特に限定されず、どのような方法で製造してもよい。例えば、一般的なアミドイミド樹脂と同様の方法にて製造することができる。具体的には、前記ポリイソシアネート化合物（a 1）が有するイソシアネート基1モルに対し、0.8～1.2モルの前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）を用い、120～180℃程度の温度条件下で攪拌混合して反応させる方法が挙げられる。

[0029] 反応は必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。用いる有機溶媒の選択は、反応原料及び生成物である酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の溶解性や反応温度条件等により適宜選択されるが、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジアルキレングリコールアセテート等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒としても良い。有機溶剤の使用量は、反応効率が良好となることから、反応原料の合計質量に対し0.1～5倍量程度の範囲で用いることが好ましい。

[0030] 前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）は、分子構造中に水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物であれば他の具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。また、前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）はそれぞれ単独で用いても良いし、2

種類以上を併用しても良い。中でも、反応の制御が容易となることからモノヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物が好ましい。その一例としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性体；前記各種のヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性体等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、硬化物における耐熱性と伸度とのバランスに優れる酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となることから、分子量が1,000以下のものが好ましい。また、前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）が前記オキシアルキレン変性体やラクトン変性体である場合には、重量平均分子量（Mw）が1,000以下であることが好ましい。

[0031] 前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）は、分子構造中に（メタ）アクリロイル基とエポキシ基とを有するものであれば他の具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。また、前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、反応の制御が容易となることからモノエポキシ化合物が好ましい。その一例としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジリエーテル、エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有（メタ）アクリレートモノマー；ジヒドロキシベンゼンジグリシジリエーテル、ジヒドロキシナフタレンジグリシジリエーテル、ビ

フェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物のモノ（メタ）アクリレート化物等が挙げられる。中でも、硬化物における耐熱性と伸度とのバランスに優れる酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となることから、前記グリシジル基含有（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。また、その分子量は500以下であることが好ましい。更に、前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）の総質量に対する前記グリシジル基含有（メタ）アクリレートモノマーの割合が70質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましい。

[0032] 前記ポリカルボン酸無水物（D）は、例えば、前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a2）として例示した各化合物のうちの酸無水物等が挙げられる。また、前記ポリカルボン酸無水物（D）はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、硬化物における耐熱性や伸度の他、現像性にも優れる酸基含有（メタ）アクリレート化合物となることから、前記脂肪族ポリカルボン酸無水物又は前記脂環式ポリカルボン酸無水物が好ましく、脂肪族ジカルボン酸無水物又は脂環式ジカルボン酸無水物がより好ましい。

[0033] 本発明の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂は、所望の樹脂性能等に応じて、前記酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）、（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）及びポリカルボン酸無水物（D）の他、他の反応原料を併用してもよい。この場合、本発明が奏する効果が十分に発揮されることから、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の反応原料総質量に対する前記（A）～（D）成分の合計質量の割合が80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることが好ましい。

[0034] 前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の製造方法は特に限定されず、どのような方法にて製造してもよい。例えば、反応原料の全てを一括で反応させる方法で製造してもよいし、反応原料を順次反応させる方法で製造しても

よい。中でも、反応の制御が容易であることから、前記アミドイミド樹脂（A）と前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）を反応させ（工程1）、工程1の生成物と前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）とを反応させ（工程2）、工程2の生成物と前記ポリカルボン酸無水物（D）とを反応させる方法で製造することが好ましい。

[0035] 前記工程1について、前記アミドイミド樹脂（A）と前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）との反応では、主に、前記アミドイミド樹脂（A）中の酸基又は酸無水物基とヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）中のヒドロキシ基とを反応させる。前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）は特に酸無水物基との反応性に優れることから、前述の通り、前記アミドイミド樹脂（A）は酸無水物基を有していることが好ましい。前記アミドイミド樹脂（A）と前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）との反応割合は、前記アミドイミド樹脂（A）中の酸基及び酸無水物基の合計に対し、前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）を0.9～1.1モルの範囲で用いることが好ましい。特に、前記アミドイミド樹脂（A）中の酸無水物基の合計に対し、前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）を0.9～1.1モルの範囲で用いることが好ましい。前記アミドイミド樹脂（A）中の酸無水物基の含有量は、前述した2通りの酸価の測定値の差分、即ち、酸無水物基を開環させた条件での酸価と、酸無水物基を開環させない条件での酸価との差分から算出することができる。

[0036] 前記アミドイミド樹脂（A）と前記ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）との反応は、例えば、適当なエステル化触媒の存在下、90～140℃程度の温度条件下で加熱攪拌して行うことができる。前記エステル化触媒は、例えば、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール等

のイミダゾール化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。触媒の添加量は、反応原料の合計質量に対し0.001～5質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0037] 反応は必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。用いる有機溶媒の選択は、反応原料及び生成物である酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の溶解性や反応温度条件等により適宜選択されるが、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジアルキレングリコールアセテート等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上の混合溶媒としても良い。前記アミドイミド樹脂（A）の製造と工程1とを連続して行う場合には、前記アミドイミド樹脂（A）の製造で用いた有機溶媒中でそのまま反応を続けてもよい。

[0038] 前記工程2について、前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）は、主に、前記工程1の生成物中のカルボキシ基と反応する。その反応割合は、工程1の生成物中のカルボキシ基に対し、前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）を0.5～1.2モルの範囲で用いることが好ましく、0.9～1.1モルの範囲で用いることがより好ましい。工程2の反応は、例えば、適当なエステル化触媒の存在下、90～140℃程度の温度条件下で加熱攪拌して行うことができる。工程1と工程2とを連続して行う場合、エステル化触媒は追加しなくてもよいし、適宜追加してもよい。また、反応は必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。

[0039] 前記工程3について、前記ポリカルボン酸無水物（D）は、主に、前記工程2の生成物中の水酸基と反応する。前記工程2の生成物中には、例えば、前記（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）中のエポキシ基の開環により生じた水酸基等が存在する。前記ポリカルボン酸無水物（D）の反応割合は、最終生成物である酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の酸価が50～100mg KOH/g程度になるよう調整されることが好ましい。工程3

の反応は、例えば、適当なエステル化触媒の存在下、90～140℃程度の温度条件下で加熱攪拌して行うことができる。工程2と工程3とを連続して行う場合、エステル化触媒は追加しなくてもよいし、適宜追加してもよい。また、反応は必要に応じて有機溶媒中で行ってもよい。

[0040] このようにして得られる酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の酸価は、硬化物における耐熱性や伸度の他、現像性等にも優れる酸基含有（メタ）アクリレート樹脂となることから、50～100mg KOH/gの範囲であることが好ましく、60～90mg KOH/gの範囲であることがより好ましい。なお、本願発明において酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の酸価はJIS K 0070（1992）の中和滴定法にて測定される値である。また、前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の（メタ）アクリロイル基当量は250～750g/当量の範囲であることが好ましく、300～700g/当量の範囲がより好ましい。前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の質量平均分子量（Mw）は1,000～10,000の範囲であることが好ましい。

[0041] 前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の分子量は、下記条件で測定されるGPCにて測定される値である。

[0042] 測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件： カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準 : 前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)

[0043] 本発明の酸基含有(メタ)アクリレート樹脂は、分子構造中に重合性の(メタ)アクリロイル基を有することから、例えば、光重合開始剤を添加することにより硬化性樹脂組成物として利用することができる。

[0044] 前記光重合開始剤は、照射する活性エネルギー線の種類等により適切なものを選択して用いればよい。また、アミン化合物、尿素化合物、含硫黄化合物、含磷化合物、含塩素化合物、ニトリル化合物等の光増感剤と併用してもよい。光重合開始剤の具体例としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]

ル]ー1ーブタノン等のアルキルフェノン系光重合開始剤；2，4，6ートリメチルベンゾイルージフェニルーホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤；ベンゾフェノン化合物等の分子内水素引き抜き型光重合開始剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0045] 前記光重合開始剤の市販品は、例えば、BASF社製「IRGACURE 127」、「IRGACURE 184」、「IRGACURE 250」、「IRGACURE 270」、「IRGACURE 290」、「IRGACURE 369E」、「IRGACURE 379EG」、「IRGACURE 500」、「IRGACURE 651」、「IRGACURE 754」、「IRGACURE 819」、「IRGACURE 907」、「IRGACURE 1173」、「IRGACURE 2959」、「IRGACURE MBF」、「IRGACURE TPO」、「IRGACURE OXE 01」、「IRGACURE OXE 02」、IGM RESINS社製「OMNIRAD 184」、「OMNIRAD 250」、「OMNIRAD 369」、「OMNIRAD 369E」、「OMNIRAD 651」、「OMNIRAD 907FF」、「OMNIRAD 1173」等が挙げられる。

[0046] 前記光重合開始剤の添加量は、例えば、硬化性樹脂組成物の溶剤以外の成分の合計に対し0.05～15質量%の範囲であることが好ましく、0.1～10質量%の範囲であることがより好ましい。

[0047] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記本発明の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂以外の樹脂成分を含有しても良い。該樹脂成分は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸、ジカルボン酸無水物、必要に応じて不飽和モノカルボン酸無水物等を反応させて得られるような、樹脂中にカルボキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有する樹脂や、各種の（メタ）アクリレートモノマー等が挙げられる。

[0048] 前記（メタ）アクリレートモノマーは、例えば、メチル（メタ）アクリレー

ト、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の脂肪族モノ（メタ）アクリレート化合物；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチルモノ（メタ）アクリレート等の脂環型モノ（メタ）アクリレート化合物；グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の複素環型モノ（メタ）アクリレート化合物；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシベンジル（メタ）アクリレート、ベンジルベンジル（メタ）アクリレート、フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族モノ（メタ）アクリレート化合物等のモノ（メタ）アクリレート化合物：前記各種のモノ（メタ）アクリレートモノマーの分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等のポリオキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のモノ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性モノ（メタ）アクリレート化合物；

[0049] エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、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）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート化合物；1,4-シクロヘキサジメタノールジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジ（メタ）アクリレート、ノルボルナンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環型ジ（メタ）アクリレート化合物；ビフェノールジ（メタ）

）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート等の芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入したポリオキシアルキレン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；前記各種のジ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性ジ（メタ）アクリレート化合物；

[0050] トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等の脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した（ポリ）オキシアルキレン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族トリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入したラクトン変性トリ（メタ）アクリレート化合物；

[0051] ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の4官能以上の脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）オキシエチレン鎖、（ポリ）オキシプロピレン鎖、（ポリ）オキシテトラメチレン鎖等の（ポリ）オキシアルキレン鎖を導入した4官能以上の（ポリ）オキシアルキレン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物；前記脂肪族ポリ（メタ）アクリレート化合物の分子構造中に（ポリ）ラクトン構造を導入した4官能以上のラクトン変性ポリ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0052] 本発明の硬化性樹脂組成物は、塗工粘度調節等の目的で有機溶剤を含有してもよい。その種類や添加量は、所望の性能に応じて適宜調整される。一般には、硬化性樹脂組成物の合計に対し10～90質量%の範囲で用いられる。前記溶剤の具体例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、

メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族溶剤；カルビトール、セロソルブ、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール溶剤；アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶剤が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物は、この他、無機微粒子やポリマー微粒子、顔料、消泡剤、粘度調整剤、レベリング剤、難燃剤、保存安定化剤等の各種添加剤を含有しても良い。

[0054] 本発明の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂は、硬化物における耐熱性や伸度が高い特徴を有する。更に、この他、光感度や乾燥管理幅等で評価される現像性や、硬化物における基材密着性、仮乾燥後の非粘着性等にも優れる特徴を有する。本発明の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の各種性能に優れる特徴が生かされる用途として、例えば、半導体デバイス関係の用途としては、ソルダーレジスト、層間絶縁材料、パッケージ材、アンダーフィル材、回路素子等のパッケージ接着層や集積回路素子と回路基板の接着層として用いることができる。また、LCD、OLEDに代表される薄型ディスプレイ関係の用途としては、薄膜トランジスタ保護膜、液晶カラーフィルタ保護膜、カラーフィルタ用顔料レジスト、ブラックマトリックス用レジスト、スペーサーなどに好適に用いることができる。これらの中でも、特にソルダーレジスト用途に好適に用いることができる。本発明のソルダーレジスト用樹脂材料は、例えば、前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂、光重合開始剤及び各種の添加剤に加え、硬化剤、硬化促進剤、有機溶媒等の各成分を含んでなる。

[0055] 前記硬化剤は、前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂中のカルボキシ基

と反応し得る官能基を有するものであれば特に制限されず、例えば、エポキシ樹脂が挙げられる。ここで用いるエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェニレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール付加反応型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらのエポキシ樹脂の中でも、硬化物における耐熱性に優れることから、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、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールフェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールクレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、軟化点が50～120℃の範囲であるものが特に好ましい。

[0056] 前記硬化促進剤は、前記硬化剤の硬化反応を促進するものであり、前記硬化剤としてエポキシ樹脂を用いる場合には、リン系化合物、第3級アミン、イミダゾール、有機酸金属塩、ルイス酸、アミン錯塩等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。硬化促進剤の添加量は、例えば、前記硬化剤100質量部に対し1～10質量部の範囲で用いる。

[0057] 前記有機溶媒は、前記酸基含有（メタ）アクリレート樹脂や硬化剤等の各種成分を溶解し得るものであれば特に限定されず、例えば、メチルエチルケトン、アセトン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、メトキシプロパノール、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセート等が挙げられる。

[0058] 本発明のソルダーレジスト用樹脂材料を用いてレジスト部材を得る方法は、例えば、前記ソルダーレジスト用樹脂材料を基材上に塗布し、60～100℃程度の温度範囲で有機溶剤を揮発乾燥させた後、所望のパターンが形成されたフォトリソマスクを通して紫外線や電子線等にて露光させ、アルカリ水溶液にて未露光部を現像し、更に140～180℃程度の温度範囲で加熱硬化させる方法が挙げられる。

実施例

[0059] 以下に、実施例および比較例をもって本発明をより詳しく説明する。

[0060] 本願実施例において酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の酸価はJIS K 0070（1992）の中和滴定法にて測定した。

[0061] 本願実施例において酸基含有（メタ）アクリレート樹脂の分子量は下記条件のGPCにて測定した。

[0062] 測定装置：東ソー株式会社製「HLC-8220 GPC」、
カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「HXL-L」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G2000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G3000HXL」

+東ソー株式会社製「TSK-GEL G4000HXL」

検出器：RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」

測定条件： カラム温度 40℃

展開溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準：前記「GPC-8020モデルIIバージョン4.10」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

(使用ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

東ソー株式会社製「A-2500」

東ソー株式会社製「A-5000」

東ソー株式会社製「F-1」

東ソー株式会社製「F-2」

東ソー株式会社製「F-4」

東ソー株式会社製「F-10」

東ソー株式会社製「F-20」

東ソー株式会社製「F-40」

東ソー株式会社製「F-80」

東ソー株式会社製「F-128」

試料 : 樹脂固形分換算で1.0質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの(50 μ l)

[0063] 実施例1 酸基含有(メタ)アクリレート樹脂(1)の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート449.7質量部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体(EVONIK社製「VESTANAT T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%)175.5質量部、無水トリメリット酸142.6質量部、ジブチルヒドロキシトルエン1.4質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノン0.3質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物(東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7mg KOH/g)31.1質量部およびトリフェニルフォスフィン2.8質量部を添加し、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジル

メタクリレート 116.5 質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、テトラヒドロ無水フタル酸 116.3 質量部を加えて110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1）の固形分酸価は80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は485 g/当量、重量平均分子量（Mw）は5,200であった。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1）のGPCチャート図を図1に示す。

[0064] 実施例2 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（2）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 449.9 質量部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体（EVONIK社製「VESTANAT T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%） 191.4 質量部、無水トリメリット酸 155.5 質量部、ジブチルヒドロキシルエン 1.4 質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノ 0.3 質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7 mg KOH/g） 34.0 質量部およびトリフェニルフォスフィン 2.8 質量部を添加し、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート 127.1 質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、無水コハク酸 76.6 質量部を加えて110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（2）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（2）の固形分酸価は80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は445 g/当量、重量平均分子量（Mw）は4,700であった。

[0065] 実施例3 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（3）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 350.4 質量部、イソホロンジイソシ

アネートのイソシアヌレート変性体（EVONIK社製「VESTANAT T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%）85.8質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート変性体（DIC株式会社製「バーノックDN901S」、イソシアネート基含有量23.5質量%）85.8質量部、無水トリメリット酸209.4質量部、ジブチルヒドロキシルエン1.6質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノン0.3質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7 mg KOH/g）16.9質量部およびトリフェニルフォスフィン3.3質量部を添加し、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート197.9質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、無水コハク酸90.4質量部を加えて110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（3）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（3）の固形分酸価は80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は415 g/当量、重量平均分子量（Mw）は4,980であった。

[0066] 実施例4 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（4）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート300.2質量部、ヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート変性体（DIC株式会社製「バーノックDN901S」、イソシアネート基含有量23.5質量%）197.9質量部、無水トリメリット酸219.7質量部、ジブチルヒドロキシルエン1.8質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノン0.4質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7 mg KOH/g）11.9質量部

およびトリフェニルフォスフィン 3.5 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート 221.7 質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、無水コハク酸 97.3 質量部を加えて 110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（4）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（4）の固形分酸価は 80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は 416 g/当量、重量平均分子量（Mw）は 4,350 であった。

[0067] 実施例 5 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（5）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 299.8 質量部、イソホロンジイソシアネート 232.8 質量部、無水トリメリット酸 302.0 質量部、ジブチルヒドロキシトルエン 1.8 質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が 0.1 質量%以下となっていることを確認した。メトキノン 0.4 質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックス M-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約 67%、水酸基価 159.7 mg KOH/g）11.1 質量部およびトリフェニルフォスフィン 3.5 質量部を添加し、空気を吹き込みながら 110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート 149.2 質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、無水コハク酸 97.4 質量部を加えて 110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（5）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（5）の固形分酸価は 80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は 603 g/当量、重量平均分子量（Mw）は 1,780 であった。

[0068] 実施例 6 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（6）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1422.7 質量部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体（EVONIK 社製「VESTANA

T T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%)753.2質量部及びシクロヘキサン-1,3,4-トリカルボン酸-3,4-無水物644.2質量部、ジブチルヒドロキシルエン6.5質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノン1.3質量部、ペンタエリスリトールポリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7mg KOH/g)189.2質量部、トリフェニルフォスフィン12.9質量部を添加し、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させた。次いで、グリシジルメタクリレート617.1質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、テトラヒドロ無水フタル酸546質量部を加えて110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（6）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（6）の固形分酸価は80mg KOH/g、アクリロイル基当量は434g/当量、重量平均分子量（Mw）は5,600であった。

[0069] 実施例7 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（7）の製造

温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート449.7質量部、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体（EVONIK社製「VESTANAT T-1890/100」、イソシアネート基含有量17.2質量%)170.5質量部、無水トリメリット酸138.5質量部、ジブチルヒドロキシルエン1.4質量部を加えて溶解させた。窒素雰囲気下、160℃で5時間反応させ、イソシアネート基含有量が0.1質量%以下となっていることを確認した。メトキノン0.3質量部、ペンタエリスリトールトリアクリレート混合物（東亜合成株式会社製「アロニックスM-306」、ペンタエリスリトールトリアクリレート含有量約67%、水酸基価159.7mg KOH/g)30.3質量部およびトリフェニルフォスフィン2.8質量部を添加し、空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させた。次いで、3,4-エ

ポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（株式会社ダイセル製「サイクロマーM100」、エポキシ基当量207 g/当量）165質量部を添加し、120℃で10時間反応させた。更に、無水コハク酸76.7質量部を加えて110℃で5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（7）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（7）の固形分酸価は80 mg KOH/g、アクリロイル基当量は500 g/当量、重量平均分子量（Mw）は4,040であった。

[0070] 比較例1 酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1'）の製造

温度計、攪拌器、及び還流冷却器を備えたフラスコに、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート101質量部を入れ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（DIC株式会社製「EPICLON N-680」、軟化点85℃、エポキシ基当量214 g/当量）428質量部を溶解させた。更に、ジブチルヒドロキシトルエン4質量部、メトキノン0.4質量部を加えた後、アクリル酸144質量部、トリフェニルフォスフィン1.6質量部を添加し、空気を吹き込みながら120℃で10時間反応させた。ついで、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート311質量部、テトラヒドロ無水フタル酸160質量部を加え110℃で2.5時間反応させ、酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1'）を得た。酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（1'）の固形分酸価は85 mg KOH/gであった。

[0071] 実施例8～14及び比較例2

下記要領で硬化性樹脂組成物を調製し、各種評価試験を行った。結果を表1に示す。

[0072] ・硬化性樹脂組成物の調製

先得た酸基含有（メタ）アクリレート樹脂（固形分換算）100質量部、DIC株式会社製「EPICLON N-680」（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）24質量部、BASF社製「イルガキュア907」〔2-メチルー1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン〕5質量部、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート

1 3 質量部を配合して硬化性樹脂組成物を得た。

[0073] ・硬化物の作成

ガラス上に硬化性樹脂組成物を $50\ \mu\text{m}$ のアプリケーションで塗布し、 80°C で 30 分間乾燥させた。メタルハライドランプを用いて $1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、 160°C で 1 時間加熱した。ガラスから硬化物を剥離した。

[0074] ・硬化物の耐熱性の評価

硬化物から $6\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ の試験片を切り出し、粘弾性測定装置（DMA：レオメトリック社製固体粘弾性測定装置「RSA II」、引張り法：周波数 $1\ \text{Hz}$ 、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ ）を用いて、弾性率変化が最大となる（ $\tan \delta$ 変化率が最も大きい）温度をガラス転移温度（ T_g ）として評価した。

[0075] ・硬化物の伸度の評価

硬化物から $10\ \text{mm} \times 80\ \text{mm}$ の試験片を切り出し、引っ張り試験装置（島津製作所社製「機密万能試験器オートグラフ AG-1S」）を用いて下記条件で試験片の伸度を測定し、評価した。

温度 23°C 、湿度 50% 、標線間距離 $20\ \text{mm}$ 、支点間距離 $20\ \text{mm}$ 、引っ張り速度 $10\ \text{mm}/\text{分}$

[0076] [表1]

表1 硬化性樹脂組成物	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	比較例 2
酸基含有(メタ)アクリレート樹脂	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(1')
耐熱性(T_g) [$^\circ\text{C}$]	229	217	197	151	201	185	249	134
伸度 [%]	3.0	3.4	4.2	4.7	4.4	3.8	2.0	2.5

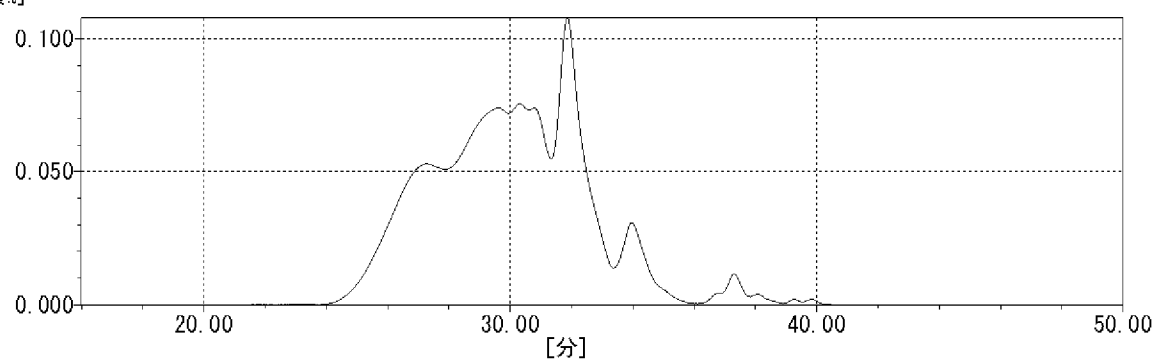
請求の範囲

- [請求項1] 酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物（B）、（メタ）アクリロイル基含有エポキシ化合物（C）及びポリカルボン酸無水物（D）を必須の反応原料とする酸基含有（メタ）アクリレート樹脂。
- [請求項2] 前記酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）がポリイソシアネート化合物（a 1）とポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）とを必須の反応原料とするものであって、前記ポリイソシアネート化合物（a 1）が脂環式ジイソシアネート化合物又はその変性体を必須の成分とし、前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）がトリカルボン酸無水物を必須の成分とするものである請求項1記載の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂。
- [請求項3] 前記酸基又は酸無水物基を有するアミドイミド樹脂（A）がポリイソシアネート化合物（a 1）とポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）とを必須の反応原料とするものであって、前記ポリイソシアネート化合物（a 1）が脂肪族ジイソシアネート化合物又はその変性体を必須の成分とし、前記ポリカルボン酸又はその酸無水物（a 2）がトリカルボン酸無水物を必須の成分とするものである請求項1記載の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂。
- [請求項4] 前記ポリカルボン酸無水物（D）が脂肪族ポリカルボン酸無水物又は脂環式ポリカルボン酸無水物である請求項1記載の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂。
- [請求項5] （メタ）アクリロイル基当量が250～750 g/当量の範囲である請求項1記載の酸基含有（メタ）アクリレート樹脂。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか一つに記載の変性（メタ）アクリレート樹脂と、光重合開始剤とを含有する硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項6記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項8] 請求項6記載の硬化性樹脂組成物からなる絶縁材料。

- [請求項9] 請求項 6 記載の硬化性樹脂組成物からなるソルダーレジスト用樹脂材料。
- [請求項10] 請求項 9 記載のソルダーレジスト用樹脂材料を用いてなるレジスト部材。

[図1]

[面積%]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/14 (2006.01) i, G03F7/038 (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)

Int.Cl. C08G59/14, G03F7/038

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-174905 A (DIC CORP.) 05 October 2015, claims, examples (Family: none)	1-10
A	JP 2015-155500 A (DIC CORP.) 27 August 2015, claims, examples (Family: none)	1-10



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

20 June 2018 (20.06.2018)

Date of mailing of the international search report

03 July 2018 (03.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/015821

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/108472 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 27 September 2007, claims, examples & US 2010/0234554 A1, claims, examples & CN 101405317 A & KR 10-2008-0095306 A & TW 200804466 A	1-10
A	JP 2005-120135 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 12 May 2005, claims, examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G59/14(2006.01)i, G03F7/038(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（IPC））

Int.Cl. C08G59/14, G03F7/038

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2015-174905 A (D I C株式会社) 2015.10.05, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2015-155500 A (D I C株式会社) 2015.08.27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

20.06.2018

国際調査報告の発送日

03.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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）

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	WO 2007/108472 A1 (日立化成工業株式会社) 2007. 09. 27, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0234554 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 101405317 A & KR 10-2008-0095306 A & TW 200804466 A	1 - 1 0
A	JP 2005-120135 A (日立化成工業株式会社) 2005. 05. 12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 1 0