



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103116232 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201210396772. 2

G03F 7/004 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 18

(30) 优先权数据

2011-250548 2011. 11. 16 JP

(71) 申请人 JSR 株式会社

地址 日本东京港区东新桥一丁目 9 番 2 号

(72) 发明人 滨田谦一 一户大吾

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

G02F 1/1343 (2006. 01)

G02F 1/1337 (2006. 01)

G02F 1/1333 (2006. 01)

权利要求书3页 说明书35页 附图2页

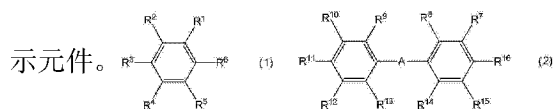
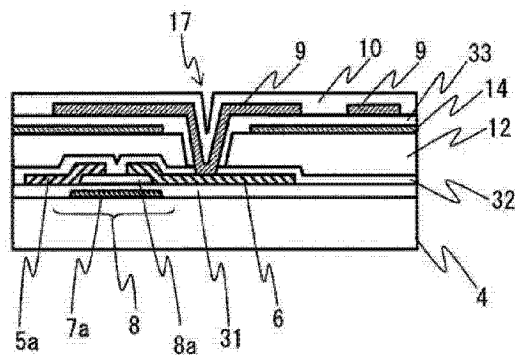
(54) 发明名称

阵列基板、液晶显示元件及阵列基板的制造方法

(57) 摘要

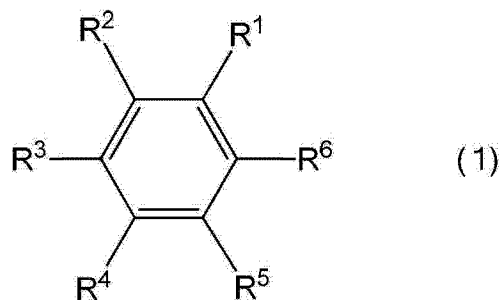
本发明提供一种阵列基板和该阵列基板的制造方法,所述阵列基板包含可有效地实现像素的高数值孔径化且难以产生剥离的绝缘膜。而且,提供一种亮度高、且具有高的可靠性的液晶显示元件。使用感放射线性树脂组成物在形成有开关有源元件 8 的基板 4 上形成绝缘膜 12 而制造阵列基板 1,所述感放射线性树脂组成物含有:包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元的聚合物、二叠氮醌化合物或聚合性化合物及聚合引发剂,热产酸剂,以及作为硬化促进剂的式 (1) 或式 (2) 的化合物。使用阵列基板 1 而构成液晶显

1

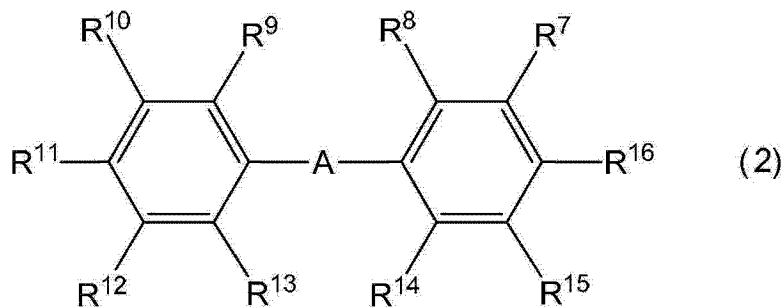


1. 一种阵列基板,其包含:
有源元件、
在所述有源元件上所设的第 1 绝缘膜、
在所述第 1 绝缘膜上所设的公共电极及像素电极,
其特征在于:所述第 1 绝缘膜由含有聚合物的感放射线性树脂组成物而形成,所述聚合物包含具有羧基的结构单元、以及具有聚合性基的结构单元。
2. 根据权利要求 1 所述的阵列基板,其特征在于:
在所述第 1 绝缘膜上顺次设有所述公共电极与所述像素电极,
在所述公共电极与所述像素电极之间设有第 2 绝缘膜,
所述像素电极具有梳齿形状,经由所述第 1 绝缘膜上所形成的接触孔而与所述有源元件电性连接。
3. 根据权利要求 2 所述的阵列基板,其特征在于:
所述第 2 绝缘膜是无机绝缘膜。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:
所述感放射线性树脂组成物含有热产酸剂。
5. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:
所述感放射线性树脂组成物含有硬化促进剂。
6. 根据权利要求 5 所述的阵列基板,其特征在于:
所述硬化促进剂是选自由下述式 (1) 所表示的化合物、下述式 (2) 所表示的化合物、叔胺化合物、酰胺化合物、硫醇化合物、嵌段异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物;

[化 1]



[化 2]



式 (1) 中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基;其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是吸电子基,且 $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是氨基;而且,所述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 1 ~ 6 的烷基取代;

式 (2) 中, $R^7 \sim R^{16}$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基; 其中, $R^7 \sim R^{16}$ 中的至少 1 个是氨基; 而且, 所述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 2 ~ 6 的烷基取代; A 为单键、羰基、羧基、羰基亚甲基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基或碳数为 2 ~ 6 的烷撑; 其中, 所述亚甲基及所述烷撑的氢原子的全部或一部分也可以被氰基、卤素原子或氟烷基取代。

7. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的阵列基板, 其特征在于:

所述第 1 绝缘膜是在 200°C 以下的硬化温度下形成的。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的阵列基板, 其特征在于:

在所述像素电极上具有配向膜, 所述配向膜是使用包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂、及包含聚酰亚胺的液晶配向剂中的任意一方而所得的配向膜。

9. 根据权利要求 8 所述的阵列基板, 其特征在于:

所述配向膜是使用所述包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂而所得的配向膜。

10. 一种液晶显示元件, 其特征在于:

包含根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的阵列基板。

11. 一种阵列基板的制造方法, 所述阵列基板包含:

有源元件、

在所述有源元件上所设的第 1 绝缘膜、

在所述第 1 绝缘膜上所设的公共电极及像素电极,

其特征在于: 形成所述第 1 绝缘膜的步骤至少包含以下步骤:

[1] 在形成有所述有源元件的基板上形成含有聚合物的感放射线性树脂组成物的涂膜的步骤, 所述聚合物包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元;

[2] 对所述感放射线性树脂组成物的涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;

[3] 对在步骤 [2] 中照射了放射线的所述涂膜进行显影而形成接触孔的步骤; 以及

[4] 对在步骤 [3] 中所得的涂膜进行热硬化的步骤。

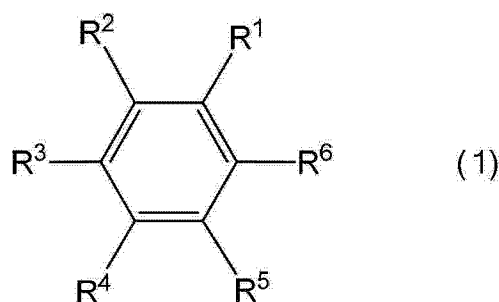
12. 根据权利要求 11 所述的阵列基板的制造方法, 其特征在于:

所述感放射线性树脂组成物含有热产酸剂。

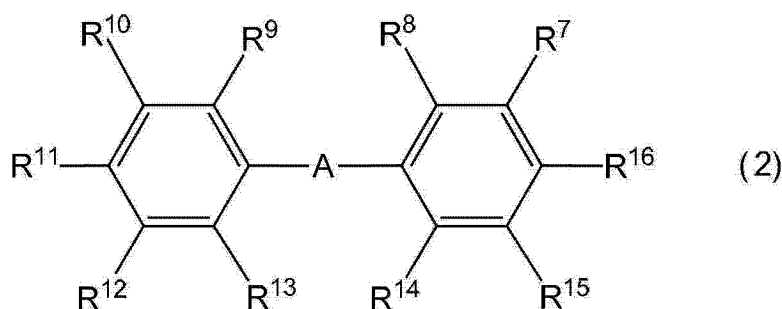
13. 根据权利要求 11 或 12 所述的阵列基板的制造方法, 其特征在于:

所述感放射线性树脂组成物含有选自由下述式 (1) 所表示的化合物、下述式 (2) 所表示的化合物、叔胺化合物、酰胺化合物、硫醇化合物、嵌段异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物;

[化 3]



[化 4]



式 (1) 中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基; 其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是吸电子基, 且 $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是氨基; 而且, 所述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 1 ~ 6 的烷基取代;

式 (2) 中, $R^7 \sim R^{16}$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基; 其中, $R^7 \sim R^{16}$ 中的至少 1 个是氨基; 而且, 所述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 2 ~ 6 的烷基取代; A 为单键、羰基、羧基、羧基亚甲基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基或碳数为 2 ~ 6 的烷撑; 其中, 所述亚甲基及所述烷撑的氢原子的全部或一部分也可以被氰基、卤素原子或氟烷基取代。

14. 根据权利要求 11 或 12 所述的阵列基板的制造方法, 其特征在于:

步骤 [4] 中的所述涂膜的硬化温度为 200°C 以下。

15. 根据权利要求 11 或 12 所述的阵列基板的制造方法, 其特征在于包含:

在所述公共电极或所述像素电极上形成液晶配向剂的涂膜, 在 200°C 以下对所述涂膜进行加热而形成配向膜的步骤。

16. 根据权利要求 15 所述的阵列基板的制造方法, 其特征在于:

所述液晶配向剂是包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂、及包含聚酰亚胺的液晶配向剂中的任意一方。

阵列基板、液晶显示元件及阵列基板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阵列基板、液晶显示元件及阵列基板的制造方法。

背景技术

[0002] 液晶显示元件具有在一对基板间夹持有液晶的结构。在这些基板的表面以控制液晶的配向为目的而设有配向膜。若在基板间施加电场,则在液晶中产生配向变化,变得使光部分性透过或者将其遮蔽。在液晶显示元件中,利用此种特性而显示图像。该液晶显示元件具有如下优点:与之前的阴极射线管(Cathode Ray Tube, CRT)方式的显示装置相比而言,实现薄型化或轻量化等。

[0003] 开发当初的液晶显示元件是用作以字符(character)显示等为中心的计算器或钟表的显示元件。其后,由于单纯矩阵方式的开发,点阵(dot matrix)显示变得容易,而使用途扩大至笔记本电脑的显示元件等中。其次,由于主动矩阵方式的开发,变得可实现对比率或响应性能优异的良好画质,另外亦克服了高精细化、彩色化及视角扩大等课题,从而亦变为用于台式电脑的显示器用途等中。在最近则实现了更广的视角、液晶的高速响应化及显示品质的提高等,从而用作大型的薄型电视用显示元件。

[0004] 在液晶显示元件中,已知有液晶的初始配向状态或配向变化动作不同的多种多样的液晶模式。例如存在有扭转向列(Twisted Nematic, TN)、超扭转向列(Super Twisted Nematic, STN)、共面转换(In-Planes Switching, IPS)、垂直配向(Vertical Alignment, VA)、边缘场转换(Fringe Field Switching, FFS)或光学补偿双折射(Optically Compensated Birefringence, OCB)等液晶模式。

[0005] 在上述液晶模式中,IPS模式具有广的视角、迅速的响应速度及高的对比率,因此是近年来特别受关注的模式之一。另外,在本说明书中所提及的IPS模式是如后所述那样,液晶在夹持其的基板的面内表现出进行开关动作的液晶模式,除了所谓横向电场方式以外,亦包含使用斜向电场而实现液晶的面内开关的FFS模式的概念。

[0006] 在包含FFS模式的IPS模式(以下简称为IPS模式)的液晶显示元件中,以夹持在一对基板间的液晶相对于基板而言大致变平行的方式控制液晶的初始配向状态。藉由对该些基板中的其中一个上所配置的像素电极与公共电极之间施加电压,形成以平行于基板平面的成分为主的电场(所谓横向电场或斜向电场),液晶的配向状态产生变化。因此,在IPS模式中,电场施加所造成的液晶的配向变化为如其名称所示那样,与基板平面平行的面内的液晶分子的旋转变得主要。

[0007] 由以上可知,IPS模式与平行配向的液晶由于电场的施加而进行上升动作的TN模式等不同,液晶相对于夹持液晶的基板的倾斜角的变化小。因此,在IPS模式液晶显示元件中,伴随着电压施加的延迟的有效值的变化变小,视角变广而变得可进行高画质的图像显示。

[0008] 进行了如下的电极结构的开发:在如上所述的IPS模式液晶显示元件中,在透明的固体状电极上积层包含无机材料的无机绝缘膜,在其上重叠梳齿状电极(例如参照专利

文献 1 或专利文献 2)。利用该结构,可提高像素的数值孔径 (aperture ratio),实现高亮度的图像显示。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1 日本专利特开 2011-48394 号公报

[0012] 专利文献 2 日本专利特开 2011-59314 号公报

[0013] 关于 IPS 模式液晶显示元件,近年来为了与显示动态图像的电视或必须高密度显示的智能手机等便携电子设备的显示器对应,要求更进一步的高画质化、特别是高精细化。

[0014] 在 IPS 模式液晶显示元件中,在夹持液晶的一对基板中的其中一个基板上配置薄膜晶体管 (Thin Film Transistor, TFT) 等开关有源元件。而且,配置像素电极、公共电极、与这些连接的配线等而构成阵列基板。因此,在 IPS 模式液晶显示中,在阵列基板上所配置的构成构件变多,阵列基板上的电极结构或配线的配置结构变为与 TN 模式等其他液晶模式相比而言更复杂的结构。因此而存在如下的担忧:若欲进行更进一步的高精细化,则像素内的像素电极的面积减少,像素的数值孔径降低而造成显示的亮度降低。

[0015] 在专利文献 2 中揭示了如下的技术:在经由包含无机材料的绝缘膜(以下亦称为无机绝缘膜),在固体状的公共电极上配置具有形成为梳齿状的部分的像素电极(以下亦称为梳齿状的像素电极)的阵列基板中,在公共电极与配线之间设置包含有机材料的绝缘膜(以下亦称为有机绝缘膜)。由此可抑制像素电极与配线之间的耦合电容的增大,使数值孔径提高。

[0016] 然而,在专利文献 2 的结构的情况下,在阵列基板上所积层的各膜间的剥离成为问题。具体而言,若欲在阵列基板上形成有机绝缘膜,进一步在其上顺次积层形成公共电极、无机绝缘膜与像素电极,则在形成像素电极时的加热步骤中,在无机绝缘膜与公共电极之间产生剥离。

[0017] 此种阵列基板上的膜的剥离使得使用其的 IPS 模式液晶显示元件的可靠性降低,甚至使液晶显示元件的画质降低,因此要求开发出在阵列基板或使用该阵列基板的 IPS 液晶显示模式液晶显示元件中,难以产生剥离的绝缘膜。

[0018] 另一方面,自节能的观点考虑,要求液晶显示元件的制造步骤中的加热处理的低温化。因此,在阵列基板的制造步骤中亦要求使其构成构件的硬化步骤等为低温。

发明内容

[0019] 本发明是鉴于以上所示的课题而成的。亦即,本发明的目的在于提供一种阵列基板和该阵列基板的制造方法,所述阵列基板包含可有效地实现像素的高数值孔径化且难以产生剥离的绝缘膜。

[0020] 而且,本发明的目的在于提供一种亮度高、且具有高的可靠性的液晶显示元件。

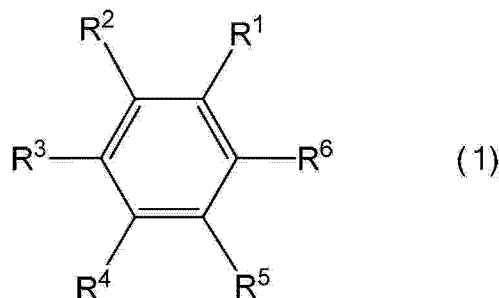
[0021] 另外,本发明的目的在于提供一种可使绝缘膜的加热处理步骤为 200℃ 以下的阵列基板的制造方法。

[0022] 本发明的第 1 态样涉及一种阵列基板,其包含如下元件:

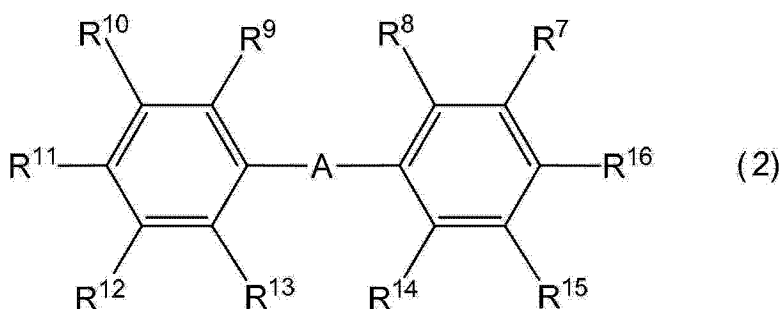
[0023] 有源元件、

[0024] 在该有源元件上所设的第 1 绝缘膜、

- [0025] 在该第 1 绝缘膜上所设的公共电极及像素电极，
- [0026] 其特征在于：第 1 绝缘膜由含有如下聚合物的感放射线性树脂组成物而形成，所述聚合物包含具有羧基的结构单元、以及具有聚合性基的结构单元。
- [0027] 在本发明的第 1 态样中，优选在第 1 绝缘膜上顺次设有公共电极与像素电极，
- [0028] 在公共电极与像素电极之间设有第 2 绝缘膜，
- [0029] 像素电极具有梳齿形状，经由第 1 绝缘膜上所形成的接触孔而与有源元件电性连接。
- [0030] 在本发明的第 1 态样中，优选第 2 绝缘膜是无机绝缘膜。
- [0031] 在本发明的第 1 态样中，优选感放射线性树脂组成物含有热产酸剂。
- [0032] 在本发明的第 1 态样中，优选感放射线性树脂组成物含有硬化促进剂。
- [0033] 在本发明的第 1 态样中，优选硬化促进剂是选自由下述式 (1) 所表示的化合物、下述式 (2) 所表示的化合物、叔胺化合物、酰胺化合物、硫醇化合物、嵌段异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物；
- [0034] [化 1]
- [0035]



- [0036] [化 2]
- [0037]



- [0038] 式 (1) 中， $R^1 \sim R^6$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基 (amino group)；其中， $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是吸电子基，且 $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是氨基；而且，上述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 1 ~ 6 的烷基取代；
- [0039] 式 (2) 中， $R^7 \sim R^{16}$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基；其中， $R^7 \sim R^{16}$ 中的至少 1 个是氨基；而且，上述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 2 ~ 6 的烷基取代；A 为单键、羰基、羧基、羰基亚甲基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基或碳数为 2 ~ 6 的烷撑；其中，上述亚甲基及烷撑的氢原子的全部或一部分也可以被氰基、卤素原子或氟烷基取代。
- [0040] 在本发明的第 1 态样中，优选第 1 绝缘膜是在 200℃ 以下的硬化温度下形成的。
- [0041] 在本发明的第 1 态样中，优选在像素电极上具有配向膜，所述配向膜是使用包含

具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂、及包含聚酰亚胺的液晶配向剂中的任意一方而所得的配向膜。

[0042] 在本发明的第 1 态样中,优选配向膜是使用包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂而所得的配向膜。

[0043] 本发明的第 2 态样涉及一种液晶显示元件,其特征在于:包含本发明的第 1 态样的阵列基板。

[0044] 本发明的第 3 态样涉及一种阵列基板的制造方法,其是包含如下元件的阵列基板的制造方法:

[0045] 有源元件、

[0046] 在该有源元件上所设的第 1 绝缘膜、

[0047] 在该第 1 绝缘膜上所设的公共电极及像素电极,

[0048] 其特征在于:形成所述第 1 绝缘膜的步骤至少包含以下步骤:

[0049] [1] 在形成有所述有源元件的基板上形成含有如下聚合物的感放射线性树脂组成物的涂膜的步骤,所述聚合物包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元;

[0050] [2] 对所述感放射线性树脂组成物的涂膜的至少一部分照射放射线的步骤;

[0051] [3] 对在步骤 [2] 中照射了放射线的所述涂膜进行显影而形成接触孔的步骤;以及

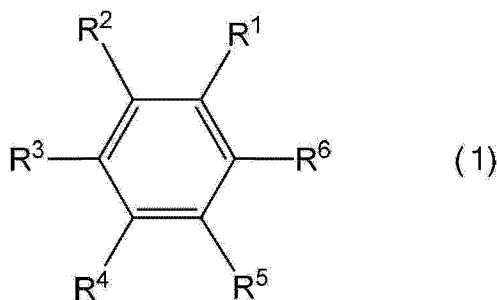
[0052] [4] 对在步骤 [3] 中所得的涂膜进行热硬化的步骤。

[0053] 在本发明的第 3 态样中,优选感放射线性树脂组成物含有热产酸剂。

[0054] 在本发明的第 3 态样中,优选感放射线性树脂组成物含有选自下述式 (1) 所表示的化合物、下述式 (2) 所表示的化合物、叔胺化合物、酰胺化合物、硫醇化合物、嵌段异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物;

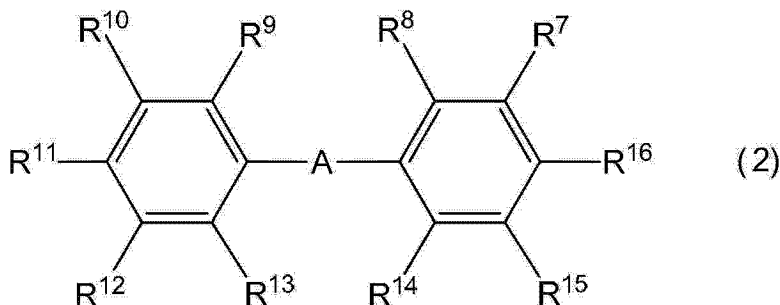
[0055] [化 3]

[0056]



[0057] [化 4]

[0058]



[0059] 式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基;其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少1个是吸电子基,且 $R^1 \sim R^6$ 中的至少1个是氨基;而且,上述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为1~6的烷基取代;

[0060] 式(2)中, $R^7 \sim R^{16}$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基;其中, $R^7 \sim R^{16}$ 中的至少1个是氨基;而且,上述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为2~6的烷基取代;A为单键、羰基、羧基、羧基亚甲基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基或碳数为2~6的烷撑;其中,上述亚甲基及烷撑的氢原子的全部或一部分也可以被氰基、卤素原子或氟烷基取代。

[0061] 在本发明的第3态样中,优选步骤[4]中的所述涂膜的硬化温度为200℃以下。

[0062] 在本发明的第3态样中,优选包含如下步骤:在公共电极或像素电极上形成液晶配向剂的涂膜,在200℃以下对该涂膜进行加热而形成配向膜的步骤。

[0063] 在本发明的第3态样中,优选液晶配向剂是包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂、及包含聚酰亚胺的液晶配向剂中的任意一方。

[0064] 发明的效果

[0065] 通过本发明的第1态样,获得包含可有效地实现像素的高数值孔径化且难以产生剥离的绝缘膜的阵列基板。

[0066] 通过本发明的第2态样,获得亮度高、且具有高的可靠性的液晶显示元件。

[0067] 通过本发明的第3态样,获得包含可有效地实现像素的高数值孔径化且难以产生剥离的绝缘膜的阵列基板的制造方法。而且,通过其的一个态样,可使绝缘膜的加热处理步骤为200℃以下。

附图说明

[0068] 图1是模式性表示本实施形态的阵列基板的像素部分的平面图。

[0069] 图2是沿图1的A-A'线的剖面图。

[0070] 图3是本实施形态的液晶显示元件的模式剖面图。

[0071] 符号的说明

[0072] 1:阵列基板

[0073] 4、11:基板

[0074] 5:视频信号线

[0075] 5a:第2源-漏极

[0076] 6:第1源-漏极

[0077] 7:扫描信号线

[0078] 7a:栅极

[0079] 8:开关有源元件

[0080] 8a:半导体层

[0081] 9:像素电极

[0082] 10:配向膜

[0083] 12:绝缘膜

[0084] 13:黑色矩阵

[0085] 14:公共电极

- [0086] 15 :着色图案
- [0087] 17 :接触孔
- [0088] 22 :彩色滤光片基板
- [0089] 23 :液晶层
- [0090] 27 :背光源光
- [0091] 28 :偏光板
- [0092] 31 :栅极绝缘膜
- [0093] 32、33 :无机绝缘膜
- [0094] 41 :液晶显示元件

具体实施方式

[0095] 专利文献 2 中所记载的有机绝缘膜由感光性丙烯酸树脂等形成。而且,有机绝缘膜上所配置的公共电极包含 IT0,有机绝缘膜与像素电极上所配置的无机绝缘膜包含氮化硅 (SiN) 等。在这种情况下,有机绝缘膜与其上所形成的无机绝缘膜等的热膨胀系数不同。因此,若欲在阵列基板上形成有机绝缘膜,进一步在其上依序积层形成公共电极、无机绝缘膜与像素电极,则在形成像素电极时的加热步骤中,对公共电极或无机绝缘膜施加大的压力。

[0096] 此处,有机绝缘膜上所配置的公共电极如上所述地包含 IT0,因此与有机绝缘膜之间的接着力强,在该些之间难以产生剥离。然而,无机绝缘膜与 IT0 膜之间的接着力弱,因此由于上述压力而在无机绝缘膜与公共电极之间产生剥离。

[0097] 因此,本发明人开发了由于加热所造成的伸缩较小的有机绝缘膜,发现通过在该有机绝缘膜上形成公共电极或无机绝缘膜,可减少该些膜上所施加的压力而减低剥离。在本实施形态中,使用感放射线性树脂组成物而形成有机绝缘膜。感放射线性树脂组成物无论是正型还是负型,均包含如下的聚合物,所述聚合物包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元。通过对由感放射线性树脂组成物所形成的涂膜照射放射线而形成图案后,进一步利用加热而进行硬化,可使具有聚合性基的树脂彼此由于加热使聚合性基反应而进行交联,从而形成高度地形成交联网络的硬化膜。此种硬化膜即使在其后进一步进行加热,膜的伸缩亦小,因此可使赋予其上所形成的膜的压力为最小限度。

[0098] 在以下中,对使用上述有机绝缘膜而形成的阵列基板及液晶显示元件与使用上述有机绝缘膜的阵列基板的制造方法加以叙述。

[0099] 首先,对本发明的实施形态的阵列基板及液晶显示元件加以说明。

[0100] 另外,在本发明中,曝光时所照射的“放射线”包含可见光线、紫外线、远紫外线、X 射线及带电粒子束等。

[0101] < 液晶显示元件 >

[0102] 本实施形态的液晶显示元件是使用本实施形态的阵列基板而构成的 IPS 模式的彩色液晶显示元件。

[0103] 该液晶显示元件可作为主动矩阵型的 IPS 模式的彩色液晶显示元件。

[0104] 而且,液晶显示元件可以是形成有开关有源元件、电极及绝缘膜等的阵列基板与具有着色图案而构成的彩色滤光片基板经由液晶层而对向的结构。而且,具有多个像素配

置为点阵状的显示区域。

[0105] 图 1 是模式性表示本实施形态的阵列基板的像素部分的主要部分结构的平面图。

[0106] 图 2 是模式性表示沿图 1 的 A-A' 线的剖面结构的图。

[0107] 在图 1 及图 2 中,阵列基板 1 具有在透明的基板 4 的其中一个面上配置有开关有源元件 8 的结构。开关有源元件 8 包含:成为配置在基板 4 上的扫描信号线 7 的一部分的栅极 7a、经由栅极绝缘膜 31 而配置于栅极 7a 上的半导体层 8a、与半导体层 8a 连接的第 1 源-漏极 6、成为视频信号线 5 的一部分而与半导体层 8a 连接的第 2 源-漏极 5a,全体构成薄膜晶体管 (Thin Film Transistor, TFT) 元件。半导体层 8a 例如可使用 a-Si (非晶硅) 或微晶硅而形成。以覆盖栅极 7a 的方式而配置的栅极绝缘膜 31 例如可由 SiO_2 等金属氧化物或 SiN 等金属氮化物而形成。

[0108] 在开关有源元件 8 上,以包覆开关有源元件 8 的方式设置作为第 3 绝缘膜的无机绝缘膜 32。无机绝缘膜 32 例如可由 SiO_2 等金属氧化物或 SiN 等金属氮化物而形成。为了防止半导体层 8a 由于湿度而受到影响而设置无机绝缘膜 32。另外,在本实施形态的阵列基板中亦可为如下的结构:并不设置该作为第 3 绝缘膜的无机绝缘膜 32,而是在开关有源元件 8 上配置后述的作为第 1 绝缘膜的绝缘膜 12。

[0109] 在开关有源元件 8 上,以覆盖无机绝缘膜 32 的方式而配置作为第 1 绝缘膜的绝缘膜 12。绝缘膜 12 是使用如后所详述的本实施形态的感放射线性树脂组成物而形成的绝缘膜,是使用有机材料而形成的有机绝缘膜。绝缘膜 12 优选具有作为平坦化膜的功能,自该观点考虑可较厚地形成绝缘膜 12。例如,在一般结构的开关有源元件 8 的情况下,可以 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 的膜厚而形成绝缘膜 12。

[0110] 为了连接后述的像素电极 9 与第 1 源-漏极 6,在绝缘膜 12 上形成有贯通绝缘膜 12 的接触孔 17。接触孔 17 亦以贯通处在绝缘膜 12 的下层的无机绝缘膜 32 的方式而形成。绝缘膜 12 为使用感放射线性的树脂组成物而形成。因此,例如可在对绝缘膜 12 照射放射线而形成贯通孔后,将该绝缘膜 12 作为掩模而对绝缘膜 32 进行干法刻蚀,由此而形成接触孔 17。另外,在阵列基板 1 并不具有绝缘膜 32 的结构的情况下,对绝缘膜 12 照射放射线而形成的贯通孔成为接触孔 17。

[0111] 绝缘膜 12 的上表面平坦,在其上设有公共电极 14。公共电极 14 为避开接触孔 17 而配置。

[0112] 公共电极 14 例如可利用溅镀法等而形成包含氧化铟锡 (Indium Tin Oxide, ITO) 等透明导电材料的膜。而且,利用光刻法等进行图案化,以包围接触孔 17 的方式设置开口部。由此可形成图 2 的结构 of 公共电极 14。

[0113] 在绝缘膜 12 与公共电极 14 上,以包覆绝缘膜 12 与公共电极 14 的方式设置作为第 2 绝缘膜的无机绝缘膜 33。而且,无机绝缘膜 33 在与绝缘膜 12 的接触孔 17 相同的位置具有开口部。因此,绝缘膜 12 的接触孔 17 可并不被无机绝缘膜 33 堵塞地对后述的像素电极 9、与连接于半导体层 8a 的第 1 源-漏极 6 之间进行电性连接。此时,接触孔 17 若保持上部与底部开口而贯通绝缘膜 12 的状态即可,接触孔 17 的内壁的至少一部分亦可被无机绝缘膜 33 包覆。

[0114] 无机绝缘膜 33 例如由 SiO_2 等金属氧化物或 SiN 等金属氮化物而形成。而且利用光刻法等而进行图案化。具体而言,无机绝缘膜 33 以并不堵塞绝缘膜 12 的接触孔 17 的方

式而进行图案化,且以覆盖公共电极 14 的方式而进行配置。

[0115] 另外,在光刻法中包含如下的步骤:在受到加工或处理的基板表面涂布抗蚀剂组成物而形成抗蚀膜的步骤;照射光或电子束而对规定的抗蚀剂图案进行曝光,由此形成抗蚀剂图案潜影的曝光步骤;视需要进行加热处理的步骤;其次对其进行显影而形成所期望的微细图案的显影步骤;以及将该微细图案作为掩模而对基板进行蚀刻等加工的步骤。

[0116] 在无机绝缘膜 33 上设有像素电极 9。像素电极 9 是透明电极,具有形成为梳齿状的部分(以下简称为“梳齿状”或“梳齿状的”)。梳齿状的像素电极 9 经由接触孔 17 而与连接于半导体层 8a 上的第 1 源-漏极 6 连接。通过设为该结构,可使像素的数值孔径提高。

[0117] 像素电极 9 可如下所述地形成。例如可利用溅镀法等而形成包含 ITO(Indium Tin Oxide;掺杂有锡的氧化铟)等透明导电材料的膜。其次,利用光刻法等进行图案化,形成梳齿状电极。

[0118] 在像素电极 9 上,可以覆盖像素电极 9 的方式而设置配向膜 10。配向膜 10 控制液晶的配向。

[0119] 在阵列基板 1 中,视频信号线 5 与扫描信号线 7 配设为矩阵状。开关有源元件 8 设于视频信号线 5 与扫描信号线 7 的交叉部附近,该些元件构成阵列基板 1 上所划分的各像素。

[0120] 本实施形态的阵列基板 1 的绝缘膜 12 是在形成有视频信号线 5 等与开关有源元件 8 的基板 4 上,涂布本实施形态的感放射线性树脂组成物而进行接触孔 17 的形成等所必需的图案化,然后进行加热硬化而形成。

[0121] 绝缘膜 12 的形成中所使用的本实施形态的感放射线性树脂组成物可为正型或负型的任意种。例如在使用正型感放射线性树脂组成物的绝缘膜中,若感应放射线则在显影液中的溶解性增大,从而除去感应部分。因此,在使用正型感放射线性树脂组成物的情况下,可通过对绝缘膜的接触孔的形成部分照射放射线,而比较容易地形成所期望的接触孔。

[0122] 在使用负型感放射线性树脂组成物的绝缘膜中,若感应放射线则在显影液中的溶解性降低,因此除去非感应部分。因此,在使用负型感放射线性树脂组成物的情况下,可通过对绝缘膜的接触孔的形成部分以外照射放射线,从而形成所期望的接触孔。与正型相比而言,具有变得难以控制接触孔形状的缺点,但在所得的绝缘膜的透明性或耐热性等方面而言存在优点。

[0123] 本实施形态的感放射线性树脂组成物无论是正型还是负型均包含碱溶性树脂,所述碱溶性树脂是包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元的聚合物。对由感放射线性树脂组成物而形成的涂膜照射放射线而形成图案后,进一步利用加热进行硬化,由此可使具有聚合性基的树脂彼此由于加热使聚合性基反应而进行交联,从而形成高度地形成交联网络的硬化膜。此种硬化膜即使在其后进一步进行加热,膜的伸缩亦小,因此可使赋予其上所形成的膜的压力为最小限度。因此,在形成绝缘膜 12 后,在其上所设的其他膜的硬化步骤中,即使绝缘膜 12 进一步受到加热处理,亦可将由此而造成的绝缘膜 12 的尺寸变动抑制为最小限度。由此可使对绝缘膜 12 上的公共电极 14 或无机绝缘膜 33 所施加的压力变小。

[0124] 由于绝缘膜 12 因加热所产生的膜的伸缩小,因此即使在包含 ITO 等的公共电极 14 与其上所配置的无机绝缘膜 33 之间的接着力弱的情况下,亦可防止在公共电极 14 与无机

绝缘膜 33 之间产生剥离。

[0125] 本实施形态的感放射线性树脂组成物通过使其组成最佳化,而可利用 200℃ 以下的低温加热而使其硬化。因此,使阵列基板的制造步骤中的低温热处理成为可能,自节能的观点考虑亦成为适宜的绝缘膜。

[0126] 而且,在本实施形态的阵列基板 1 中,在形成像素电极 9 后,可设置液晶配向用配向膜 10。配向膜 10 如后述那样,可使用如下的液晶配向剂而获得:(1) 包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂、或(2) 包含不具光配向性基的聚酰亚胺的液晶配向剂。(1) 的感放射线性树脂组成物是与绝缘膜 12 的形成中所使用的感放射线性树脂组成物不同的树脂组成物,通过 200℃ 以下的低温热处理而硬化。而且,(2) 是溶剂可溶型聚酰亚胺,与(1) 同样地通过 200℃ 以下的加热处理而硬化。因此,通过利用该些材料而形成配向膜 1,可使配向膜 10 的形成步骤中的由于加热而引起的绝缘膜 12 的伸缩成为最小限度。而且,由于变得可进行 200℃ 以下的加热处理,因此自节能的观点考虑亦可提供优选的阵列基板的制造方法。

[0127] 图 3 是使用本实施形态的阵列基板的液晶显示元件的模式剖面图。

[0128] 如图 3 所示,液晶显示元件 41 是包含图 1 及图 2 所示的阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 的主动矩阵型的 IPS 模式彩色液晶显示元件。液晶显示元件 41 具有如下的结构:经由相对于基板 4 及基板 11 平行地配向的液晶层 23,阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 对向。

[0129] 阵列基板 1 如图 3 所示那样在透明基板 4 的液晶层 23 侧的面上包含开关有源元件 8。开关有源元件 8 如上所述那样包含栅极 7a、栅极绝缘膜 31、半导体层 8a、第 1 源 - 漏极 6、第 2 源 - 漏极 5a,全体构成 TFT 元件。而且,在阵列基板 1 上,与第 2 源 - 漏极 5a 连接的视频信号线 5(在图 3 中并未图示)、与栅极 7a 连接的扫描信号线 7(在图 3 中并未图示)配设为矩阵状。开关有源元件 8 设于视频信号线 5 与扫描信号线 7 的交叉部附近,由该些元件构成阵列基板 1 上所划分的各像素。

[0130] 在开关有源元件 8 上可设置作为第 3 绝缘膜的无机绝缘膜 32,以覆盖无机绝缘膜 32 的方式配置作为第 1 绝缘膜的绝缘膜 12。绝缘膜 12 是使用本实施形态的感放射线性树脂组成物而形成的,亦可较厚地形成以使其具有作为平坦化膜的功能。

[0131] 在绝缘膜 12 上,避开接触孔 17 而配置公共电极 14。在公共电极 14 及绝缘膜 12 上配置作为第 2 绝缘膜的无机绝缘膜 33。

[0132] 在无机绝缘膜 33 上配置像素电极 9,所述像素电极 9 为透明电极,且具有形成为梳齿状的部分。而且,在绝缘膜 12 上形成有接触孔 17,所述接触孔 17 贯通绝缘膜 12,进一步亦贯通其下层的无机绝缘膜 32。像素电极 9 经由接触孔 17 而与连接于半导体层 8a 上的第 1 源 - 漏极 6 连接。在像素电极 9 上设置控制液晶层 23 配向的配向膜 10。

[0133] 彩色滤光片基板 22 设于透明的基板 11 的液晶层 23 之侧的面上。而且,彩色滤光片基板 22 是配置着色图案 15 与黑色矩阵 13 而构成。着色图案 15 是红色、绿色及蓝色各微小的图案排列为格子状等规则的形状。另外,关于着色图案 15 的颜色,并不限于上述红色、绿色及蓝色这 3 色,亦可选择其他颜色或者除此以外加上黄色而成为 4 色的着色图案。可将该些各色图案排列而构成彩色滤光片基板。

[0134] 在彩色滤光片基板 22 中,在与该液晶层 23 相接的面上设有与阵列基板 1 同样的

配向膜 10。另外,在配向膜 10 与彩色滤光片基板 22 之间,亦可以使彩色滤光片基板 22 的表面的凹凸平坦化为目的而形成平坦化膜。

[0135] 如上所述,在本实施形态中,在阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 的各液晶层 23 相接的面设有配向膜 10。配向膜 10 可在必要的情况下实施摩擦等处理,从而实现阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 之间所夹持的液晶层 23 的均一平行配向。

[0136] 经由液晶层 23 而对向的阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 之间的距离可利用间隔件(未图示)而保持为规定值,通常为 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。而且,阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 可由该些元件的周边部所设的密封材料(未图示)而相互固定。

[0137] 在阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 中,在与液晶层 23 相接之侧的相反侧分别配置有偏光板 28。

[0138] 在图 3 中,符号 27 是自成为液晶显示元件 41 的光源的背光单元(未图示)向液晶层 23 照射的背光源光。

[0139] 背光单元例如可使用组合有冷阴极荧光灯(CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp)等荧光灯与散射板而成的结构的背光单元。而且,还可以使用以白色 LED 为光源的背光单元。白色 LED 例如可列举:将红色 LED、绿色 LED、蓝色 LED 加以组合而通过混色获得白色光的白色 LED,将蓝色 LED、红色 LED、绿色荧光体加以组合而通过混色获得白色光的白色 LED,将蓝色 LED、红色发光荧光体、绿色发光荧光体加以组合而通过混色获得白色光的白色 LED,通过蓝色 LED 与 YAG 类荧光体的混色而获得白色光的白色 LED,将蓝色 LED、橙色发光荧光体、绿色发光荧光体加以组合而通过混色获得白色光的白色 LED,将紫外线 LED、红色发光荧光体、绿色发光荧光体、蓝色发光荧光体加以组合而通过混色获得白色光的白色 LED 等。

[0140] 如上所述,本实施形态的液晶显示元件 41 具有如下的构成:由本实施形态的阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 而夹持有液晶层 23。在阵列基板 1 中,经由贯通绝缘膜 12 及第 2 绝缘膜 32 而设置的接触孔 17,实现像素电极 9 与第 1 源-漏极 6 的电性连接。而且,由于对像素电极 9 施加视频信号线 5 的信号电压,而与公共电极 14 之间所产生的横向电场,在平行于基板 4、基板 11 的平面的面内使液晶层 23 的液晶分子旋转动作。利用该现象,液晶显示元件 41 在每个像素中控制液晶层 23 的光的透过特性而形成图像。此处,液晶显示元件 41 是 IPS 模式的元件,液晶分子的动作不同于之前的 TN 模式等。因此,液晶显示元件 41 对于夹持液晶层的基板 4、基板 11 的液晶分子的倾斜角变化少。因此,实现广的视角特性,变得可进行高画质化的图像显示。

[0141] 而且,在本实施形态的液晶显示元件 41 中,在公共电极 14 上设置无机绝缘膜 33,进一步在无机绝缘膜 33 上设置梳齿状的像素电极 9。通过该结构而提高像素的数值孔径,实现高亮度的图像显示。

[0142] 另外,在液晶显示元件 41 中,使用后述的本实施形态的感放射线性树脂组成物而形成绝缘膜 12。因此,绝缘膜 12 具有如下的特征:在放射线照射后的加热硬化的形成后,即使进一步进行加热,亦由于热收缩率小而造成膜的伸缩率小。因此,在绝缘膜 12 的形成后,即使存在例如用以形成其他构成构件的加热步骤,由于加热所造成的绝缘膜 12 的尺寸变动亦小,因此可使对绝缘膜 12 上所存在的公共电极 14 或无机绝缘膜 33 施加的压力为最小限度。

[0143] 由于上述现象,在本实施形态的液晶显示元件 41 中,即使在包含 ITO 等的公共电极 14 与其上所配置的无机绝缘膜 33 之间的接着力弱的情况下,亦可防止在公共电极 14 与无机绝缘膜 33 之间产生剥离。由此可制成亮度高、且具有高的可靠性的液晶显示元件 41。

[0144] 如上所述,本实施形态的液晶显示元件具有优异的画质与高的可靠性,但在此种性能的实现中,成为本实施形态的阵列基板的主要构成元件的绝缘膜的特性变得重要。亦即,在本实施形态的阵列基板中,在电极与配线之间配置有使用本实施形态的感放射线性树脂组成物而形成的绝缘膜,该绝缘膜较大程度地有助于实现本实施形态的液晶显示元件的优异的画质与高的可靠性。使用上述感放射线性树脂组成物而形成的绝缘膜可使用有机材料而构成,但具有如下的特征:即使在成为膜后受到热历史(thermal history),膜的伸缩率亦小。

[0145] 其次,对本实施形态的感放射线性树脂组成物加以详细说明。

[0146] <感放射线性树脂组成物>

[0147] 在本实施形态的阵列基板中,作为其构成构件之一的绝缘膜的制造中所使用的感放射线性树脂组成物无论是正型还是负型,均以包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元的碱溶性树脂为必需成分,在正型感放射线性树脂组成物的情况下,进一步含有[B]二叠氮醌化合物作为必需成分,在负型感放射线性树脂组成物的情况下,含有[C]聚合性化合物及[D]感放射线性聚合引发剂。

[0148] 感放射线性树脂组成物无论是正型及负型均可含有[E]热产酸剂,且可进一步含有后述的[F]硬化促进剂。而且,只要不损及本发明的效果,亦可含有其他任意成分。

[0149] 以下,对本实施形态的感放射线性树脂组成物中所含有的各成分加以说明。

[0150] <[A]碱溶性树脂>

[0151] [A]碱溶性树脂若为包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元、且具有碱显影性的树脂,则并无特别限定。

[0152] 所谓具有聚合性基的结构单元,优选为选自具有环氧基的结构单元及具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元所构成的群组的至少 1 种结构单元。通过使[A]碱溶性树脂包含上述特定结构单元,可形成具有优异的表面硬化性及深部硬化性的硬化膜、亦即本实施形态的绝缘膜。

[0153] 具有(甲基)丙烯酰氧基的结构单元例如可通过如下的方法而形成:使(甲基)丙烯酸与共聚物中的环氧基反应的方法、使具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯与共聚物中的羧基反应的方法、使具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯与共聚物中的羟基反应的方法、使(甲基)丙烯酸与共聚物中的酸酐部位反应的方法等。该些方法中特别优选使具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯与共聚物中的羧基反应的方法。

[0154] 包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的作为结构单元的环氧基的[A]碱溶性树脂可使(A1)选自自由不饱和羧酸及不饱和羧酸酐所构成的群组的至少 1 种(以下亦称为“(A1)化合物”)与(A2)含有环氧基的不饱和化合物(以下亦称为“(A2)化合物”)共聚而合成。在这种情况下,[A]碱溶性树脂成为包含如下结构单元的共聚物:由选自自由不饱和羧酸及不饱和羧酸酐所构成的群组的至少 1 种所形成的结构单元以及由含有环氧基的不饱和化合物所形成的结构单元。

[0155] [A]碱溶性树脂例如可通过在溶剂中、聚合引发剂的存在下使赋予含有羧基的结

构单元的 (A1) 化合物与赋予含有环氧基的结构单元的 (A2) 化合物共聚而制造。而且,在设为正型的情况下,亦可进一步加入 (A3) 赋予含有羟基的结构单元的含有羟基的不饱和化合物 (以下亦称为“(A3) 化合物”) 而制成共聚物。另外,在 [A] 碱性树脂的制造中,还可以与上述 (A1) 化合物、(A2) 化合物及 (A3) 化合物一同进一步添加 (A4) 化合物 (赋予源自上述 (A1) 化合物、(A2) 化合物及 (A3) 化合物的结构单元以外的结构单元的不饱和化合物) 而制成共聚物。以下,对各化合物加以详述。

[0156] [(A1) 化合物]

[0157] (A1) 化合物可列举不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸的酸酐、多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯等。

[0158] 不饱和单羧酸例如可列举丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等。

[0159] 不饱和二羧酸例如可列举马来酸、富马酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等。

[0160] 不饱和二羧酸的酸酐例如可列举作为上述二羧酸而例示的化合物的酸酐等。

[0161] 多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯例如可列举琥珀酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯、邻苯二甲酸单[2-(甲基)丙烯酰氧基乙基]酯等。

[0162] 在有些 (A1) 化合物中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐,自共聚反应性、对于碱性水溶液的溶解性及获得容易性考虑,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸酐。

[0163] 有些 (A1) 化合物可单独使用亦可将 2 种以上混合使用。

[0164] 作为 (A1) 化合物的使用比例,基于 (A1) 化合物以及 (A2) 化合物 (视需要为任意的 (A3) 化合物及 (A4) 化合物) 的合计而言,优选为 5 质量%~30 质量%,更优选为 10 质量%~25 质量%。通过使 (A1) 化合物的使用比例为 5 质量%~30 质量%,可使 [A] 碱性树脂的对于碱性水溶液的溶解性最佳化,从而获得放射线性感光度优异的绝缘膜。

[0165] [(A2) 化合物]

[0166] (A2) 化合物是具有自由基聚合性的含有环氧基的不饱和化合物。环氧基可列举环氧乙烷基 (1,2-环氧结构) 或环氧丙烷基 (1,3-环氧结构) 等。

[0167] 具有环氧乙烷基的不饱和化合物例如可列举丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-甲基缩水甘油酯、丙烯酸-3,4-环氧丁基酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧丁基酯、丙烯酸-6,7-环氧庚基酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚基酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧庚基酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲基酯等。自使共聚反应性及绝缘膜等的耐溶剂性等提高的观点考虑,这些化合物中优选甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-甲基缩水甘油酯、甲基丙烯酸-6,7-环氧庚基酯、邻乙烯基苄基缩水甘油醚、间乙烯基苄基缩水甘油醚、对乙烯基苄基缩水甘油醚、甲基丙烯酸-3,4-环氧基环己基酯、丙烯酸-3,4-环氧基环己基酯等。

[0168] 具有环氧丙烷基的不饱和化合物例如可列举:

[0169] 3-(丙烯酰氧基甲基)环氧丙烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-甲基环氧丙烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基环氧丙烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基环氧丙烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)环氧丙烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-乙基环氧丙烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-3-乙基环氧丙烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-苯基环氧丙烷等丙烯酸酯;

[0170] 3-(甲基丙烯酰氧基甲基)环氧丙烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-甲基环氧丙

烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基环氧丙烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基环氧丙烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)环氧丙烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-乙基环氧丙烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-3-乙基环氧丙烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-苯基环氧丙烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-二氟环氧丙烷等甲基丙烯酸酯等。

[0171] 这些 (A2) 化合物中优选甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-3,4-环氧基环己基酯、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基环氧丙烷。这些 (A2) 化合物可单独使用亦可将 2 种以上混合使用。

[0172] 作为 (A2) 化合物的使用比例,基于 (A1) 化合物以及 (A2) 化合物(视需要为任意的 (A3) 化合物及 (A4) 化合物) 的合计,优选为 5 质量%~60 质量%,更优选为 10 质量%~50 质量%。通过使 (A2) 化合物的使用比例为 5 质量%~60 质量%,可形成具有优异的硬化性等的硬化膜、亦即本实施形态的绝缘膜。

[0173] [(A3) 化合物]

[0174] (A3) 化合物可列举具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、具有酚性羟基的(甲基)丙烯酸酯、羟基苯乙烯。

[0175] 具有羟基的丙烯酸酯可列举:丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-3-羟基丙酯、丙烯酸-4-羟基丁酯、丙烯酸-5-羟基戊酯、丙烯酸-6-羟基己酯等。

[0176] 具有羟基的甲基丙烯酸酯可列举:甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-3-羟基丙酯、甲基丙烯酸-4-羟基丁酯、甲基丙烯酸-5-羟基戊酯、甲基丙烯酸-6-羟基己酯等。

[0177] 具有酚性羟基的丙烯酸酯可列举:丙烯酸-2-羟基苯酯、丙烯酸-4-羟基苯酯等。具有酚性羟基的甲基丙烯酸酯可列举甲基丙烯酸-2-羟基苯酯、甲基丙烯酸-4-羟基苯酯等。

[0178] 羟基苯乙烯优选为邻羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯、 α -甲基-对羟基苯乙烯。这些 (A3) 化合物可单独使用亦可将 2 种以上混合使用。

[0179] 作为 (A3) 化合物的使用比例,基于 (A1) 化合物、(A2) 化合物以及 (A3) 化合物(视需要为任意的 (A4) 化合物) 的合计而言,优选为 1 质量%~30 质量%,更优选为 5 质量%~25 质量%。

[0180] [(A4) 化合物]

[0181] (A4) 化合物如果是上述 (A1) 化合物、(A2) 化合物及 (A3) 化合物以外的不饱和化合物,则并无特别限制。(A4) 化合物例如可列举甲基丙烯酸链状烷基酯、甲基丙烯酸环状烷基酯、丙烯酸链状烷基酯、丙烯酸环状烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、丙烯酸芳基酯、不饱和二羧酸二酯、马来酰亚胺化合物、不饱和芳香族化合物、共轭二烯、具有四氢呋喃骨架等的不饱和化合物及其他不饱和化合物等。

[0182] 甲基丙烯酸链状烷基酯例如可列举甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正月桂基酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正硬脂基酯等。

[0183] 甲基丙烯酸环状烷基酯例如可列举甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸-2-甲基环己酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧基乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯等。

[0184] 丙烯酸链状烷基酯例如可列举丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸仲

丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸正月桂基酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸正硬脂基酯等。

[0185] 丙烯酸环状烷基酯例如可列举丙烯酸环己酯、丙烯酸-2-甲基环己酯、丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基氧基乙酯、丙烯酸异冰片酯等。

[0186] 甲基丙烯酸芳基酯例如可列举甲基丙烯酸苯基酯、甲基丙烯酸苄基酯等。

[0187] 丙烯酸芳基酯例如可列举丙烯酸苯基酯、丙烯酸苄基酯等。

[0188] 饱和和二羧酸二酯例如可列举马来酸二乙酯、富马酸二乙酯、衣康酸二乙酯等。

[0189] 马来酰亚胺化合物例如可列举N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、N-苄基马来酰亚胺、N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺、N-(4-羟基苄基)马来酰亚胺、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚胺基-4-马来酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚胺基-6-马来酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚胺基-3-马来酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)马来酰亚胺等。

[0190] 不饱和芳香族化合物例如可列举苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对甲氧基苯乙烯等。

[0191] 共轭二烯例如可列举1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯等。

[0192] 含有四氢呋喃骨架的不饱和化合物例如可列举甲基丙烯酸四氢呋喃甲基酯、2-甲基丙烯酰氧基-丙酸四氢呋喃甲基酯、3-(甲基)丙烯酰氧基四氢呋喃-2-酮等。

[0193] 其他不饱和化合物例如可列举丙烯腈、甲基丙烯腈、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯等。

[0194] 该些(A4)化合物中优选甲基丙烯酸链状烷基酯、甲基丙烯酸环状烷基酯、甲基丙烯酸芳基酯、马来酰亚胺化合物、包含四氢呋喃骨架的化合物、不饱和芳香族化合物、丙烯酸环状烷基酯。自共聚反应性及对碱性水溶液的溶解性的方面考虑,该些化合物中特别优选苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正月桂基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、对甲氧基苯乙烯、丙烯酸-2-甲基环己基酯、N-苯基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、甲基丙烯酸四氢呋喃甲基酯。

[0195] 该些(A4)化合物可单独使用亦可将2种以上混合使用。

[0196] 作为(A4)化合物的使用比例,基于(A1)化合物、(A2)化合物以及(A4)化合物(及任意的(A3)化合物)的合计而言,优选为10质量%~80质量%。

[0197] <包含具有羧基的结构单元与具有环氧基作为聚合性基的结构单元的[A]碱溶性树脂的合成方法1>

[0198] [A]碱溶性树脂例如可通过在溶剂中,聚合引发剂的存在下,使上述(A1)化合物以及(A2)化合物(任意的(A3)化合物及(A4)化合物)共聚而制造。通过该合成方法,可合成至少包含含有环氧基的结构单元的共聚物。

[0199] 用以制造[A]碱溶性树脂的聚合反应中所使用的溶剂例如可列举醇、二醇醚、乙二醇烷基醚乙酸酯、二乙二醇单烷基醚、二乙二醇二烷基醚、二丙二醇二烷基醚、丙二醇单烷基醚、丙二醇烷基醚乙酸酯、丙二醇单烷基醚丙酸酯、酮、酯等。

[0200] 用以制造[A]碱溶性树脂的聚合反应中所使用的聚合引发剂通常可使用已知为自由基聚合引发剂的化合物。自由基聚合引发剂例如可列举2,2'-偶氮双异丁腈(AIBN)、

2,2' - 偶氮双-(2,4- 二甲基戊腈)、2,2' - 偶氮双-(4- 甲氧基-2,4- 二甲基戊腈) 等偶氮化合物。

[0201] 在用以制造 [A] 碱溶性树脂的聚合反应中,为了调整分子量,可使用分子量调整剂。

[0202] 分子量调整剂例如可列举氯仿、四溴化碳等卤代烃类;正己硫醇、正辛硫醇、正十二烷硫醇、叔十二烷硫醇、巯基乙酸等硫醇类;硫化二甲基黄原酸酯、二硫化二异丙基黄原酸酯等黄原酸酯类;异松油烯、 α - 甲基苯乙烯二聚物等。

[0203] [A] 碱溶性树脂的重量平均分子量 (M_w) 优选为 1,000 ~ 30,000, 更优选为 5,000 ~ 20,000。通过使 [A] 碱溶性树脂的 M_w 为上述范围,可使感放射线性树脂组成物对放射线的感光度及显影性提高。另外,本说明书中的聚合物的 M_w 及数量平均分子量 (M_n) 可通过利用下述条件的凝胶渗透色谱法 (GPC) 而测定。

[0204] 装置:GPC-101 (昭和电工制造)

[0205] 管柱:将 GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803 及 GPC-KF-804 加以结合

[0206] 流动相:四氢呋喃

[0207] 管柱温度:40℃

[0208] 流速:1.0mL/min

[0209] 试样浓度:1.0 质量%

[0210] 试样注入量:100 μ L

[0211] 检测器:示差折射仪

[0212] 标准物质:单分散聚苯乙烯

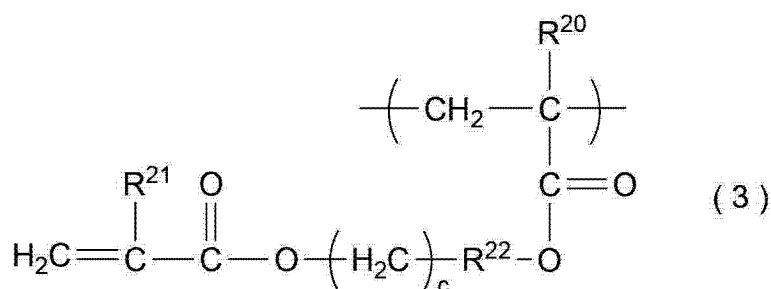
[0213] < 包含具有羧基的结构单元与具有 (甲基) 丙烯酰基作为聚合性基的结构单元的 [A] 碱溶性树脂的合成方法 2>

[0214] [A] 碱溶性树脂例如可通过使得可使用 1 种以上的上述 (A1) 化合物而合成的共聚物 (以下亦称为“特定共聚物”) 与上述 (A2) 化合物反应而合成。通过该合成方法可合成至少包含具有 (甲基) 丙烯酰氧基的结构单元的共聚物。

[0215] [A] 碱溶性树脂所含的具有 (甲基) 丙烯酰氧基的结构单元是使具有环氧基的 (甲基) 丙烯酸酯与共聚物中的羧基反应而获得,反应后的具有 (甲基) 丙烯酰基的结构单元以下述式 (3) 而表示。该结构单元是源自 (A1) 化合物的特定共聚物中的羧基与 (A2) 化合物的环氧基反应,形成酯键而获得。

[0216] [化 5]

[0217]



[0218] 在上述式 (3) 中, R^{20} 及 R^{21} 分别独立为氢原子或甲基。c 为 1 ~ 6 的整数。 R^{22} 是下述式 (4-1) 或下述式 (4-2) 所表示的 2 价基。

[0219] [化 6]

[0220]



[0221] 在上述式 (4-1) 中, R^{23} 是氢原子或甲基。在上述式 (4-1) 及上述式 (4-2) 中, * 表示与氧原子键结的部位。

[0222] 关于上述式 (3) 所表示的结构单元,例如在使作为 (A2) 化合物的甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸-2-甲基缩水甘油酯等化合物与具有羧基的共聚物反应的情况时,式 (3) 中的 R^{22} 成为式 (4-1)。另一方面,在使作为 (A2) 化合物的甲基丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯等化合物与具有羧基的共聚物反应的情况时,式 (3) 中的 R^{22} 成为式 (4-2)。

[0223] 在合成特定共聚物时,亦可使用 (A1) 化合物以外的化合物,例如上述 (A3) 化合物、(A4) 化合物等作为共聚成分。自共聚反应性的方面考虑,该些化合物优选为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、甲基丙烯酸四氢呋喃-2-基酯、1,3-丁二烯。

[0224] 特定共聚物的共聚方法例如可列举在溶剂中使用自由基聚合引发剂,使 (A1) 化合物及视需要的 (A3) 化合物等进行聚合的方法。

[0225] 自由基聚合引发剂可列举与上述 [A] 碱性树脂的项目中所例示的自由基聚合引发剂相同的自由基聚合引发剂。作为自由基聚合引发剂的使用量,相对于聚合性不饱和化合物 100 质量%而言,通常为 0.1 质量%~50 质量%,优选为 0.1 质量%~20 质量%。

[0226] 特定共聚物可在聚合反应溶液中直接供至 [A] 碱性树脂的制造中,也可以在将共聚物暂时自溶液中分离后,供至 [A] 碱性树脂的制造中。

[0227] 而且,特定共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 优选为 5.0 以下,更优选为 3.0 以下。

[0228] 通过使分子量分布 (M_w/M_n) 为 5.0 以下,可良好地保持所得的图案的形状。而且,包含具有上述特定范围的分子量分布 (M_w/M_n) 的特定共聚物的绝缘膜具有高度的显影性。亦即,在显影步骤中,可不产生显影残留地且容易地形成规定图案。

[0229] 特定共聚物的源自 (A1) 化合物的结构单元的含有率优选为 5 质量%~60 质量%,更优选为 7 质量%~50 质量%,特别优选为 8 质量%~40 质量%。

[0230] 特定共聚物的源自 (A1) 化合物以外的 (A3) 化合物、(A4) 化合物等化合物的结构单元的含有率优选为 10 质量%~90 质量%、更优选为 20 质量%~80 质量%。

[0231] 在特定共聚物与 (A2) 化合物的反应中,视需要在适当催化剂的存在下,优选在包含聚合抑制剂的共聚物溶液中,投入具有环氧基的不饱和化合物,在加温下进行规定时间的搅拌。上述催化剂例如可列举四丁基溴化铵等。上述聚合抑制剂例如可列举对甲氧基苯酚等。反应温度优选为 70℃~100℃。反应时间优选为 8 小时~12 小时。

[0232] 作为 (A2) 化合物的使用比例,相对于共聚物中的源自 (A1) 化合物的羧基而言,优选为 5 质量%~99 质量%,更优选为 10 质量%~97 质量%。通过使 (A2) 化合物的使用比例为上述范围,可使与共聚物的反应性、绝缘膜的硬化性等进一步提高。(A2) 化合物可单

独使用或者将 2 种以上混合使用。

[0233] <[B] 二叠氮醌化合物>

[0234] 本实施形态的感放射线性树脂组成物含有 [A] 碱溶性树脂作为必需成分,且含有 [B] 二叠氮醌化合物。由此可作为正型感放射线性树脂组成物而使用。

[0235] 二叠氮醌化合物是通过照射放射线而产生羧酸的二叠氮醌化合物。二叠氮醌化合物可使用酚性化合物或醇性化合物(以下称为“母核”)与 1,2-二叠氮萘醌磺酰卤(1,2-naphthoquinone diazide sulfonic acid halide)的缩合物。

[0236] 上述母核例如可列举三羟基二苯甲酮、四羟基二苯甲酮、五羟基二苯甲酮、六羟基二苯甲酮、(多羟基苯基)烷烃、其他母核等。

[0237] 三羟基二苯甲酮例如可列举 2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,4,6-三羟基二苯甲酮等。

[0238] 四羟基二苯甲酮例如可列举 2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,3,4,3'-四羟基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,3,4,2'-四羟基-4'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基-3'-甲氧基二苯甲酮等。

[0239] 五羟基二苯甲酮例如可列举 2,3,4,2',6'-五羟基二苯甲酮等。

[0240] 六羟基二苯甲酮例如可列举 2,4,6,3',4',5'-六羟基二苯甲酮、3,4,5,3',4',5'-六羟基二苯甲酮等。

[0241] (多羟基苯基)烷烃例如可列举双(2,4-二羟基苯基)甲烷、双(对羟基苯基)甲烷、三(对羟基苯基)甲烷、1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷、双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷、2,2-双(2,3,4-三羟基苯基)丙烷、1,1,3-三(2,5-二甲基-4-羟基苯基)-3-苯基丙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚、双(2,5-二甲基-4-羟基苯基)-2-羟基苯基甲烷、3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茚-5,6,7,5',6',7'-六醇、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羟基黄酮等。

[0242] 其他母核例如可列举 2-甲基-2-(2,4-二羟基苯基)-4-(4-羟基苯基)-7-羟基色满、1-[1-(3-{1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基}-4,6-二羟基苯基)-1-甲基乙基]-3-(1-(3-{1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基}-4,6-二羟基苯基)-1-甲基乙基)苯、4,6-双{1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基}-1,3-二羟基苯等。

[0243] 该些母核中,优选使用 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、1,1,1-三(对羟基苯基)乙烷、4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚。

[0244] 1,2-二叠氮萘醌磺酰卤优选为 1,2-二叠氮萘醌磺酰氯。1,2-二叠氮萘醌磺酰氯例如可列举 1,2-二叠氮萘醌-4-磺酰氯、1,2-二叠氮萘醌-5-磺酰氯等。该些中更优选 1,2-二叠氮萘醌-5-磺酰氯。

[0245] 在酚性化合物或醇性化合物(母核)与 1,2-二叠氮萘醌磺酰卤的缩合反应中,使用相对于酚性化合物或醇性化合物中的 OH 基数而言,相当于优选为 30mol%~85mol%、更优选为 50mol%~70mol% 的 1,2-二叠氮萘醌磺酰卤。可利用公知的方法而实施缩合反应。

[0246] 而且,二叠氮醌化合物亦可使用将上述所例示的母核的酯键变更为酰胺键的 1,2-二叠氮萘醌磺酰胺类,例如 2,3,4-三氨基二苯甲酮-1,2-二叠氮萘醌-4-磺酰胺等。

[0247] 该些二叠氮醌化合物可单独使用或者将 2 种以上组合使用。本实施形态的感放射线性树脂组成物中的二叠氮醌化合物的使用比例相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言,优选为 5 质量份~100 质量份,更优选为 10 质量份~50 质量份。若二叠氮醌化合物的使

用比例为上述范围,则放射线的照射部分与未照射部分相对于成为显影液的碱性水溶液的溶解度差变大,可使图案化性能提高。而且,亦可使得使用该感放射性树脂组成物而所得的绝缘膜的耐溶剂性变良好。

[0248] <[C] 聚合性化合物>

[0249] 本实施形态的感放射线性树脂组成物含有[A] 碱溶性树脂作为必需成分,且可含有[C] 聚合性化合物与后述的[D] 感放射线性聚合引发剂代替上述[B] 二叠氮醌化合物。由此可作为负型感放射线性树脂组成物而使用。

[0250] 本实施形态的感放射线性树脂组成物中所含有的[C] 聚合性化合物例如可列举 ω -羧基聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯、乙二醇(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双苯氧基乙醇茆二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、2-羟基-3(甲基)丙烯酰氧基丙基甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-(2'-乙烯氧基乙氧基)乙酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六丙烯酸酯、琥珀酸改性季戊四醇三丙烯酸酯等,除此以外还可以列举具有直链烷撑及脂环族结构且具有2个以上异氰酸酯基的化合物与在分子内具有1个以上羟基且具有3个~5个(甲基)丙烯酰氧基的化合物反应而所得的聚氨酯(urethane methacrylate)化合物等。

[0251] [C] 聚合性化合物可单独使用或者将2种以上混合使用。

[0252] 作为感放射线性树脂组成物中的[C] 聚合性化合物的含有比例,相对于[A] 碱溶性树脂100质量份而言优选为20质量份~200质量份,更优选为40质量份~160质量份。通过使[C] 聚合性化合物的使用比例为上述范围,可制成密接性优异、即使在低曝光量下亦具有充分的硬度的硬化膜、亦即绝缘膜。

[0253] <[D] 感放射线性聚合引发剂>

[0254] 本实施形态的感放射线性树脂组成物中与[C] 聚合性化合物一同含有的[D] 感放射线性聚合引发剂是感应放射线而生成可引发[C] 聚合性化合物的聚合的活性种的成分。此种[D] 感放射线性聚合引发剂可列举0-酰基脒化合物、苯乙酮化合物、联咪唑化合物等。该些化合物可单独使用亦可将2种以上混合使用。

[0255] 0-酰基脒化合物例如可列举1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰脒)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脒)、1-[9-乙基-6-苯甲酰基-9H-吡唑-3-基]-辛烷-1-酮脒-0-乙酸酯、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-乙烷-1-酮脒-0-苯甲酸酯、1-[9-正丁基-6-(2-乙基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-乙烷-1-酮脒-0-苯甲酸酯、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脒)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢吡喃基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脒)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-5-四氢呋喃基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脒)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷基)甲氧基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰脒)等。

[0256] 该些化合物中优选为 1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(0-苯甲酰肼)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰肼)、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-四氢呋喃基甲氧基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰肼)或乙酮-1-[9-乙基-6-{2-甲基-4-(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷基)甲氧基苯甲酰基}-9H-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰肼)。

[0257] 苯乙酮化合物例如可列举 α -氨基酮化合物、 α -羟基酮化合物。

[0258] α -氨基酮化合物例如可列举 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-吗啉代丙烷-1-酮等。

[0259] α -羟基酮化合物例如可列举 1-苯基-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮等。

[0260] 苯乙酮化合物优选 α -氨基酮化合物,特别优选 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-吗啉代丙烷-1-酮。

[0261] 联咪唑化合物例如优选 2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑或 2,2'-双(2,4,6-三氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑,其中更优选 2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑。

[0262] [D] 感放射线性聚合引发剂可单独使用或者将 2 种以上混合使用。作为 [D] 感放射线性聚合引发剂的含有比例,相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言,优选为 1 质量份~40 质量份,更优选为 5 质量份~30 质量份。通过使 [D] 感放射线性聚合引发剂的使用比例为 1 质量份~40 质量份,感放射线性树脂组成物即使在低曝光量的情况下亦可形成具有高的耐溶剂性、高的硬度及高的密接性的绝缘膜。

[0263] <[E] 热产酸剂>

[0264] 本实施形态的感放射线性树脂组成物可含有 [E] 热产酸剂。此处,热产酸剂被定义为可通过施加热而放出起到作为使 [A] 碱溶性树脂硬化时的催化剂的作用的酸性活性物质的化合物。特别是自可进行 200℃ 以下的硬化温度的方面而言,适宜的是使用此种 [E] 热产酸剂。亦即,通过使用 [E] 热产酸剂,可进一步促进感放射线性树脂组成物在显影后的加热步骤中的 [A] 碱溶性树脂的硬化反应,从而形成表面硬度及耐热性优异的硬化膜、亦即本实施形态的绝缘膜。因此,即使在随后的步骤中受到热历史,亦可使膜的伸缩率变小。可通过与后述的 [F] 硬化促进剂的组合而变得容易表现出该效果。

[0265] [E] 热产酸剂包含离子性化合物及非离子性化合物。

[0266] 离子性化合物优选不含重金属或卤离子的离子性化合物。

[0267] 离子性热产酸剂例如可列举三苯基铈、1-二甲基硫基萘、1-二甲基硫基-4-羟基萘、1-二甲基硫基-4,7-二羟基萘、4-羟基苯基二甲基铈、苄基-4-羟基苯基甲基铈、2-甲基苄基-4-羟基苯基甲基铈、2-甲基苄基-4-乙酰基苯基甲基铈、2-甲基苄基-4-苯甲酰氧基苯基甲基铈、该些的甲磺酸盐、三氟甲磺酸盐、樟脑磺酸盐、对甲苯磺酸盐、六氟磷酸盐等。

[0268] 非离子性的 [E] 热产酸剂例如可列举含卤素化合物、重氮甲烷化合物、磺化合物、磺酸酯化合物、羧酸酯化合物、磷酸酯化合物、磺酰亚胺化合物、磺苯并三唑化合物等。该些中特别优选磺酰亚胺化合物。

[0269] 磺酰亚胺化合物例如可列举 N-(三氟甲基磺酰氧基)琥珀酰亚胺(商品名“SI-105”、绿化学株式会社(Midori Kagaku Co., Ltd.))、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺(商品名“SI-106”、绿化学株式会社)、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺(商品名“SI-101”、绿化学株式会社)、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(2-氟苯基磺酰氧基)邻苯二甲酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺(商品名“PI-105”、绿化学株式会社)、N-(樟脑磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)二苯基马来酰亚胺、N-(苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-100”、绿化学株式会社)、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-101”、绿化学株式会社)、N-(三氟甲基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-105”、绿化学株式会社)、N-(九氟丁基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-109”、绿化学株式会社)、N-(樟脑磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-106”、绿化学株式会社)、N-(樟脑磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)双环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)双环[2.2.1]庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基酰亚胺、N-(三氟甲基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-105”、绿化学株式会社)、N-(樟脑磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-106”、绿化学株式会社)、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-101”、绿化学株式会社)、N-(苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-100”、绿化学株式会社)、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(五氟乙基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(七氟丙基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(九氟丁基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-109”、绿化学株式会社)、N-(乙基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(丙基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(丁基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-1004”、绿化学株式会社)、N-(戊基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(己基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、

N-(庚基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(辛基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺、N-(壬基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺等。

[0270] 其他 [E] 热产酸剂例如可列举 1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐、1-(4,7-二丁氧基-1-萘基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐等四氢噻吩鎓盐。

[0271] 自 [A] 碱溶性树脂的硬化反应的催化剂作用的方面而言, 该些 [E] 热产酸剂中更优选苄基-4-羟基苯基甲基铈六氟磷酸盐、1-(4,7-二丁氧基-1-萘基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸盐、N-(三氟甲基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺。

[0272] 作为 [E] 热产酸剂的使用量, 相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言, 优选为 0.1 质量份~10 质量份, 更优选为 1 质量份~5 质量份。通过使 [E] 热产酸剂的使用量为上述范围, 可使感放射线性树脂组成物的感光度最佳化, 可形成维持透明性且表面硬度高的硬化膜、亦即绝缘膜。

[0273] <[F] 硬化促进剂>

[0274] 本实施形态的感放射线性树脂组成物可含有 [F] 硬化促进剂。[F] 硬化促进剂是起到促进硬化功能的化合物, 自实现 200℃ 以下的低温硬化的方面而言适宜。

[0275] [F] 硬化促进剂是选自由下述式 (1) 所表示的化合物、下述式 (2) 所表示的化合物、叔胺化合物、酰胺化合物、硫醇化合物、嵌段异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物。

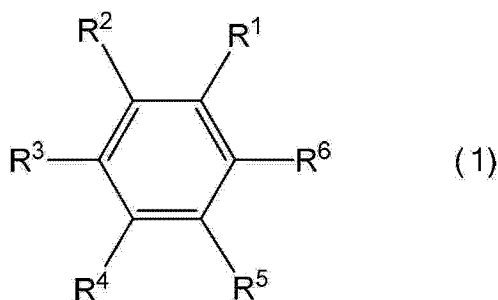
[0276] 感放射线性树脂组成物含有选自该特定化合物群组的 [F] 硬化促进剂, 因此可促进感放射线性树脂组成物的硬化, 实现绝缘膜的低温硬化、具体而言为 200℃ 以下的硬化。由此, 即使在随后的步骤中受到热历史, 亦可减小膜的伸缩率。通过与 [E] 热产酸剂的组合而变得容易表现出该效果。另外, 亦可通过使用 [F] 硬化促进剂而提高感放射线性树脂组成物的保存稳定性。以下, 对 [F] 硬化促进剂所可含有的各化合物加以详述。

[0277] [式 (1) 及式 (2) 所表示的化合物]

[0278] [F] 硬化促进剂可列举选自由下述式 (1) 及下述式 (2) 所表示的化合物所构成的群组的至少 1 种化合物作为适宜的化合物。该些化合物具有氨基与缺电子基, 通过使用此种化合物可实现绝缘膜的低温硬化。因此, 即使在随后的步骤中受到热历史, 亦可使膜的伸缩率变小。而且, 亦可使感放射线性树脂组成物的保存稳定性提高。另外, 通过将使用该 [F] 硬化促进剂而所得的绝缘膜适用于阵列基板中, 可使液晶显示元件的电压保持率进一步提高。

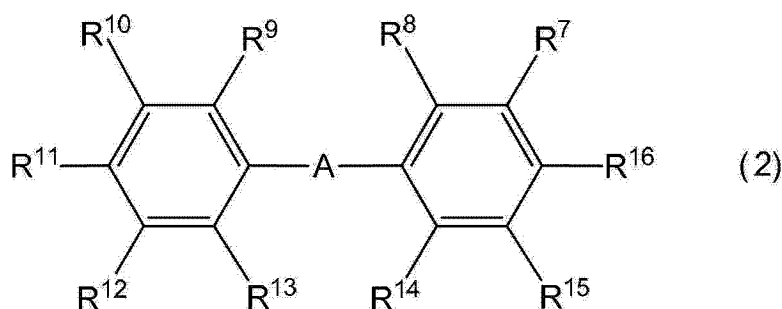
[0279] [化 7]

[0280]



[0281] [化 8]

[0282]



[0283] 上述式 (1) 中, $R^1 \sim R^6$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基。其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是吸电子基, 且 $R^1 \sim R^6$ 中的至少 1 个是氨基, 上述氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 1 ~ 6 的烷基取代。

[0284] 上述式 (2) 中, $R^7 \sim R^{16}$ 分别独立为氢原子、吸电子基或氨基。其中, $R^7 \sim R^{16}$ 中的至少 1 个是氨基。而且, 该氨基的氢原子的全部或一部分也可以被碳数为 2 ~ 6 的烷基取代。A 为单键、羰基、羧基、羧基亚甲基、亚磺酰基、磺酰基、亚甲基或碳数为 2 ~ 6 的烷撑。其中, 上述亚甲基及烷撑的氢原子的全部或一部分也可以被氰基、卤素原子或氟烷基取代。

[0285] 上述式 (1) 及上述式 (2) 的 $R^1 \sim R^{16}$ 所表示的吸电子基例如可列举卤素原子、氰基、硝基、三氟甲基、羧基、酰基、烷基磺酰基、烷氧基磺酰基、二氰基乙烯基、三氰基乙烯基、磺酰基等。该些基中优选为硝基、烷氧基磺酰基、三氟甲基。而且, A 所表示的基可列举亦可被磺酰基、氟烷基取代的亚甲基。

[0286] 上述式 (1) 及式 (2) 所表示的化合物优选 2,2- 双 (4- 氨基苯基) 六氟丙烷、2,3- 双 (4- 氨基苯基) 丁二腈、4,4' - 二氨基二苯甲酮、4,4' - 二氨基苯甲酸苯酯、4,4' - 二氨基二苯基砜、1,4- 二氨基 -2- 氯苯、1,4- 二氨基 -2- 溴苯、1,4- 二氨基 -2- 碘苯、1,4- 二氨基 -2- 硝基苯、1,4- 二氨基 -2- 三氟甲基苯、2,5- 二氨基苄腈、2,5- 二氨基苯乙酮、2,5- 二氨基苯甲酸、2,2' - 二氯联苯胺、2,2' - 二溴联苯胺、2,2' - 二碘联苯胺、2,2' - 二硝基联苯胺、2,2' - 双 (三氟甲基) 联苯胺、3- 氨基苯磺酸乙酯、3,5- 双三氟甲基 -1,2- 二氨基苯、4- 氨基硝基苯、N,N- 二甲基 -4- 硝基苯胺, 更优选为 4,4' - 二氨基二苯基砜、2,2- 双 (4- 氨基苯基) 六氟丙烷、2,2' - 双 (三氟甲基) 联苯胺、3- 氨基苯磺酸乙酯、3,5- 双三氟甲基 -1,2- 二氨基苯、4- 氨基硝基苯、N,N- 二甲基 -4- 硝基苯胺。

[0287] 上述式 (1) 及上述式 (2) 所表示的化合物可单独使用或将 2 种以上混合使用。作为上述式 (1) 及上述式 (2) 所表示的化合物的含有比例, 相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言优选为 0.1 质量份 ~ 20 质量份, 更优选为 0.2 质量份 ~ 10 质量份。通过使上述式 (1) 及上述式 (2) 所表示的化合物的含有比例为上述范围, 可实现由感放射线性树脂组成物而形成的绝缘膜的硬化促进。而且, 使感放射线性树脂组成物的保存稳定性提高, 另外能够以高的水准而保持包含阵列基板 (所述阵列基板具有所得的绝缘膜) 的液晶显示元件的电压保持率。

[0288] [叔胺化合物]

[0289] 如果使反应性高的一般的伯胺化合物或仲胺化合物与环氧化合物共存, 则在组成物溶液的保存中, 由于胺的对环氧基的亲核进攻而进行硬化反应, 从而存在有损作为制品的品质的可能。然而, 在使用叔胺的情况下, 即使与环氧化合物共存, 保存稳定性亦变良好。认为其原因在于叔胺的反应性比较低。

[0290] 叔胺化合物例如可列举 N,N- 二甲基苄基胺、三苯基胺、三丁基胺、三辛基胺、三

(十二烷基)胺、二丁基苄基胺、三苯基胺、N-乙基-N-甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺、N-苯基-N-甲基苯胺、N,N-二甲基-对甲苯胺、N,N-二甲基-4-溴苯胺、N,N-二甲基-4-甲氧基苯胺、N-苯基哌啶、N-(4-甲氧基苯基)哌啶、N-苯基-1,2,3,4-四氢异喹啉、6-苄基氧基-N-苯基-7-甲氧基-1,2,3,4-四氢异喹啉、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基环己基胺、2-二甲基氨基甲基苯酚、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚等。

[0291] 该些叔胺化合物中,优选三辛基胺、2-二甲基氨基甲基苯酚、N,N-二乙基苯胺等。叔胺化合物可单独使用或将2种以上混合使用。作为感放射线性树脂组成物中的叔胺化合物的含有比例,相对于[A]碱溶性树脂100质量份而言优选为0.1质量份~10质量份,更优选为0.5质量份~5质量份。通过使叔胺化合物的含有比例为上述特定范围,能够以更高的水准而同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0292] [酰胺化合物]

[0293] 酰胺化合物可列举在分子内具有1个酰胺键的化合物。其具体例例如可列举乙酰胺、N-甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、邻羧基苯甲酰胺(phthalamidic acid)、丙烯酰胺、苯甲酰胺、萘甲酰胺、烟酰胺、异烟酰胺等。

[0294] 自可使在室温下的保存稳定性、所得的绝缘膜的耐热性、电压保持率等提高的观点考虑,该些化合物中优选乙酰胺、N-甲基乙酰胺、邻羧基苯甲酰胺。

[0295] 另外,酰胺化合物可列举在分子内具有2个酰胺键的化合物。其具体例例如可列举邻苯二甲酰胺、间苯二甲酰胺、对苯二甲酰胺、丙二酰胺、琥珀酰胺、己二酰胺、N,N'-二乙酰基-对苯二胺、N,N'-二乙酰基-己二胺、N,N'-二乙酰基-十二烷基亚甲基二胺等。

[0296] 自能够以高的水准同时实现保存稳定性与低温硬化的观点考虑,该些化合物中优选间苯二甲酰胺、己二酰胺、N,N'-二乙酰基-对苯二胺、N,N'-二乙酰基-己二胺。

[0297] 酰胺化合物可单独使用或者将2种以上混合使用。作为感放射线性树脂组成物中的酰胺化合物的含有比例,相对于[A]碱溶性树脂100质量份而言优选为0.1质量份~10质量份,更优选为0.5质量份~5质量份。通过使酰胺化合物的含有比例为上述特定范围,能够以更高的水准同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0298] [硫醇化合物]

[0299] 硫醇化合物若为在1分子中具有2个以上巯基的化合物即可,若如此则并无特别限定。例如可列举巯基乙酸等。

[0300] 另外,硫醇化合物可列举三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯、四乙二醇双(3-巯基丙酸)酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸)酯、季戊四醇四(巯基乙酸)酯、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、季戊四醇四(3-巯基丁酸)酯、季戊四醇四(3-巯基戊酸)酯、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等。

[0301] 硫醇化合物可单独使用或者将2种以上混合使用。作为感放射线性树脂组成物中的硫醇化合物的含有比例,相对于[A]碱溶性树脂100质量份而言优选为1质量份~20质量份,更优选为5质量份~15质量份。通过使硫醇化合物的含有比例为上述特定范围,能够以更高的水准而同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0302] [嵌段异氰酸酯化合物]

[0303] 嵌段聚异氰酸酯化合物是使异氰酸酯基与含有活性氢基的化合物（阻断剂）反应而在常温成为惰性的化合物，具有如下的性质：若对其进行加热，则阻断剂解离而再生出异氰酸酯基。感放射线性树脂组成物含有嵌段聚异氰酸酯，因此其成为有效的交联剂而进行异氰酸酯-羟基交联反应，从而能够以高的水准而同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0304] 嵌段聚异氰酸酯化合物可通过由脂肪族或脂环族二异氰酸酯而衍生的聚异氰酸酯与具有活性氢的化合物（阻断剂）的公知的反应而获得。

[0305] 例如，用丁酮的肟对异氰酸酯基进行嵌段而成的嵌段聚异氰酸酯化合物可列举 Duranate（注册商标）TPA-B80E、Duranate TPA-B80X、Duranate E402-B80T、Duranate MF-B60XN、Duranate MF-B60X、Duranate MF-B80M（以上由旭化成工业公司制造）；

[0306] 用活性亚甲基对异氰酸酯基进行嵌段而成的嵌段聚异氰酸酯化合物可列举 Duranate（注册商标）MF-K60X（旭化成工业公司）；

[0307] 具有（甲基）丙烯酰基的异氰酸酯化合物的嵌段体可列举 Karenz（注册商标）MOI-BP、Karenz MOI-BM（以上由昭和电工公司制造）。

[0308] 该些市售品中，在使用 Duranate（注册商标）E402-B80T、Duranate MF-K60X 的情况下表现出高的柔韧性，通过制成与其他化合物的混合系而使用，可自由地控制其硬度。

[0309] 嵌段聚异氰酸酯化合物可单独使用或者将 2 种以上混合使用。作为感放射线性树脂组成物中的嵌段聚异氰酸酯化合物的含有比例，相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言优选为 0.1 质量份～10 质量份，更优选为 0.5 质量份～5 质量份。通过使嵌段聚异氰酸酯化合物的含有比例为上述范围，能够以更高的水准而同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0310] [含有咪唑环的化合物]

[0311] 含有咪唑环的化合物优选为 2-苯基苯并咪唑、2-甲基咪唑、2-甲基苯并咪唑。含有咪唑环的化合物可单独使用或者将 2 种以上混合使用。作为含有咪唑环的化合物的含有比例，相对于 [A] 碱溶性树脂 100 质量份而言优选为 0.1 质量份～10 质量份，更优选为 0.5 质量份～5 质量份。通过使含有咪唑环的化合物的含有比例为上述特定范围，能够以更高的水准同时实现感放射线性树脂组成物的保存稳定性与低温硬化。

[0312] <其他任意成分>

[0313] 本实施形态的感放射线性树脂组成物除了 [A] 碱溶性树脂与 [B] 二叠氮醌化合物、或 [A] 碱溶性树脂与 [C] 聚合性化合物及 [D] 感放射线性聚合引发剂、以及 [E] 热产酸剂或 [F] 硬化促进剂以外，可在不损及本发明的效果的范围内视需要而含有表面活性剂、保存稳定剂、接着助剂、耐热性促进剂等其他任意成分。该些各任意成分可单独使用亦可将 2 种以上混合使用。以下，对各成分进行记载。

[0314] [表面活性剂]

[0315] 表面活性剂可以使感放射线性树脂组成物的涂膜形成性进一步提高为目的而使用。表面活性剂例如可列举氟类表面活性剂、硅酮类表面活性剂及其他表面活性剂。

[0316] [保存稳定剂]

[0317] 保存稳定剂例如可列举硫、醌类、对苯二酚类、聚氧化合物、胺、硝基亚硝基化合物等，更具体而言可列举 4-甲氧基苯酚、N-亚硝基-N-苯基羟胺铝等。

[0318] [接着助剂]

[0319] 接着助剂可以使由本实施形态的感放射线性树脂组成物所得的绝缘膜与位于其下的层或基板等的接着性进一步提高为目的而使用。接着助剂优选使用具有羧基、甲基丙烯酸酯基、乙烯基、异氰酸酯基、环氧乙烷基等反应性官能基的官能性硅烷偶联剂,例如可列举三甲氧基硅烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等。

[0320] <感放射线性树脂组成物的调制方法>

[0321] 本实施形态的感放射线性树脂组成物可通过将[A]碱溶性树脂、与[B]二叠氮脲化合物或[C]聚合性化合物、及[D]感放射线性聚合引发剂,以及[E]热产酸剂、[F]硬化促进剂、或视需要而添加的其他任意成分加以均一混合而调制。该感放射线性树脂组成物优选溶解于适当的溶剂中而以溶液状使用。溶剂可单独使用或者将2种以上混合使用。

[0322] 作为本实施形态的感放射线性树脂组成物的调制中所使用的溶剂,使用可均一地溶解必需成分及任意成分且不与各成分反应的溶剂。此种溶剂可列举与上述的作为可用于制造[A]碱溶性树脂的溶剂而例示的溶剂相同的溶剂。

[0323] 溶剂的含量并无特别限定,自所得的感放射线性树脂组成物的涂布性、稳定性等观点考虑,除去感放射线性树脂组成物的溶剂的各成分的合计浓度优选成为5质量%~50质量%的量,更优选成为10质量%~40质量%的量。在调制感放射线性树脂组成物溶液的情况下,实际上在上述浓度范围内,设定与使用目的或所期望的膜厚的值等对应的固形物浓度(组成物溶液中所占的溶剂以外的成分)。更优选根据在基板上形成涂膜的形成方法而设定,在后文对其进行叙述。

[0324] 如上所述而调制的溶液状的组成物优选在使用孔径为 $0.5\mu\text{m}$ 左右的微孔过滤器等而进行过滤后,在绝缘膜的形成中使用。

[0325] 通过利用上述成分与调制方法而所得的感放射线性树脂组成物,可形成热历史后的伸缩率小的绝缘膜。而且,该感放射线性树脂组成物可在低温效果、具体而言在 200°C 以下的硬化温度下形成该绝缘膜。另外,即使是比在树脂基板上的形成更适宜的 180°C 以下的硬化温度,亦可视情况形成绝缘膜。

[0326] 其次,对可在本实施形态的阵列基板中应用的配向膜加以叙述。该配向膜可使用本实施形态的液晶配向剂而形成。因此,关于其配向处理剂,在以下对其特别主要的成分加以说明。

[0327] <液晶配向剂>

[0328] 本实施形态的液晶配向剂含有如下化合物作为主要成分:

[0329] 具有光配向性基的[L]感放射线性聚合物、或

[0330] 不具光配向性基的[M]聚酰亚胺。

[0331] 该些化合物均可通过例如 200°C 以下等的低温加热而硬化。特别是含有具有光配向性基的[L]感放射线性聚合物的液晶配向剂可在更低温下形成配向膜。

[0332] 如上所述,本实施形态的液晶配向剂可利用低温加热而形成配向膜,因此对于下层的绝缘膜并不需要给予高温下的热历史。

[0333] 本实施形态的液晶配向剂只要不损及本发明的效果,则可含有[N]其他成分。以

下,对该些成分加以说明。

[0334] [[L] 感放射线性聚合物]

[0335] [L] 感放射线性聚合物是具有光配向性基的聚合物,可在本实施形态的液晶配向剂中含有。[L] 感放射线性聚合物的光配向性基是通过光照射而赋予膜各向异性的官能基,在本实施形态中,特别是通过产生光异构化反应及光二聚反应的至少任意一个而赋予膜各向异性的基。

[0336] 作为光配向性基,具体而言为具有源自选自由偶氮苯、芪(stilbene)、 α -亚氨基- β -酮酯、螺吡喃、螺噁嗪、肉桂酸、查耳酮、芪唑、苯亚甲基邻苯二甲酰亚胺、香豆素、二苯基乙炔及蒽所构成的群组的至少1种化合物的结构的基。该些基中,特别优选具有源自肉桂酸的结构作为光配向性基。

[0337] [L] 感放射线性聚合物优选为直接或者经由连结基而键结有上述光配向性基的聚合物。此种聚合物例如可列举:在聚酰胺酸及聚酰亚胺的至少任意聚合物上键结有上述光配向性基而成的化合物;在与聚酰胺酸及聚酰亚胺不同的聚合物上键结有上述光配向性基而成的化合物。在后者的情况时,具有光配向性基的聚合物的基本骨架例如可列举聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯醚、聚烯烃、聚有机硅氧烷等。

[0338] 而且,感放射线性聚合物优选以聚酰胺酸、聚酰亚胺或聚有机硅氧烷为基本骨架的感放射线性聚合物。该些化合物中特别优选聚有机硅氧烷,其例如可通过国际公开(WO)第2009/025386号说明书中所记载的方法而获得。

[0339] [[M] 聚酰亚胺]

[0340] [M] 聚酰亚胺为不具光配向性基的聚酰亚胺,可在本实施形态的液晶配向剂中含有。

[0341] [M] 聚酰亚胺可通过使不具光配向性基的聚酰胺酸脱水闭环而进行酰亚胺化而获得。此种聚酰胺酸例如可通过使四羧酸二酐与二胺反应而获得,具体而言可依照日本专利特开2010-97188号公报中所记载的方法而获得。

[0342] [M] 聚酰亚胺可以是作为其先驱体的聚酰胺酸所具有的酰胺酸结构全部脱水闭环而成的完全酰亚胺化物,亦可为酰胺酸结构的仅仅一部分脱水闭环、酰胺酸结构与酰亚胺环结构并存的部分酰亚胺化物。

[0343] [M] 聚酰亚胺优选其酰亚胺化率为30%以上,更优选为50%~99%,进一步更优选为65%~99%。其中,此种情况下的酰亚胺化率是以百分率表示相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构数与酰亚胺环结构数的合计,酰亚胺环结构数所占的比例。此处,酰亚胺环的一部分亦可为异酰亚胺环,其例如可如日本专利特开2010-97188号公报中所记载那样而获得。

[0344] [[N] 其他成分]

[0345] 本实施形态的液晶配向剂可含有具有光配向性基的感放射线性聚合物及不具光配向性基的聚酰亚胺以外的[N]其他成分。[N]其他成分例如可列举具有光配向性基的[L]感放射线性聚合物、及不具光配向性基的[M]聚酰亚胺以外的聚合物、硬化剂、硬化催化剂、硬化促进剂、环氧化合物、官能性硅烷化合物、表面活性剂、光敏剂等。

[0346] 其次,对本实施形态的绝缘膜、配向膜及阵列基板的制造方法加以说明。

[0347] <绝缘膜、配向膜及阵列基板的制造方法>

[0348] 在本实施形态的阵列基板的制造步骤中,包含使用上述本实施形态的感放射线性

树脂组成物而形成绝缘膜的步骤作为主要步骤。在该绝缘膜的形成步骤中,在绝缘膜上形成接触孔。

[0349] 而且,在本实施形态的阵列基板的制造步骤中,为了在阵列基板上形成配向膜,包含由上述本实施形态的液晶配向剂而形成配向膜的步骤。以下,对包含绝缘膜与配向膜的本实施形态的阵列基板的制造方法加以说明。

[0350] 在本实施形态的阵列基板的制造方法中,为了在基板上形成绝缘膜,优选以下述顺序而至少包含下述步骤 [1] ~ 步骤 [4]。而且,为了在阵列基板上形成配向膜,优选在步骤 [4] 后亦包含步骤 [5]。

[0351] [1] 在形成有开关有源元件的基板上形成感放射线性树脂组成物的涂膜的步骤(以下有时称为“步骤 [1]”),所述感放射线性树脂组成物含有包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元的聚合物。另外,在基板上亦可形成电极等。在以下,有时将开关有源元件与电极等(表示已进行了说明的半导体层、栅极、栅极绝缘膜、源-漏极、视频信号线、及扫描信号线等)一并总称为“开关有源元件等”。

[0352] [2] 对在步骤 [1] 中所形成的感放射线性树脂组成物的涂膜的至少一部分照射放射线的步骤(以下有时称为“步骤 [2]”)。

[0353] [3] 对在步骤 [2] 中照射了放射线的涂膜进行显影的步骤(以下有时称为“步骤 [3]”)。

[0354] [4] 对在步骤 [3] 中进行了显影的涂膜进行硬化而形成绝缘膜的步骤(以下有时称为“步骤 [4]”)。

[0355] [5] 在经过步骤 [1] ~ 步骤 [4] 而形成的具有绝缘膜的基板上形成液晶配向剂的涂膜,在 200℃ 以下对该涂膜进行加热而形成配向膜的步骤(以下有时称为“步骤 [5]”)。

[0356] 优选在上述步骤 [4] 与步骤 [5] 之间包含如下步骤:在步骤 [4] 中所形成的绝缘膜上设置公共电极的步骤;在该公共电极上设置无机绝缘膜的步骤;及在该无机绝缘膜上设置梳齿状像素电极的步骤。在那些上述步骤 [4] 与步骤 [5] 之间的各步骤中,可利用公知的技术而形成公共电极、无机绝缘膜及像素电极。

[0357] 可根据步骤 [1] ~ 步骤 [4],使用本实施形态的感放射线性树脂组成物而在形成有开关有源元件等的基板上形成绝缘膜。在基板上所形成的绝缘膜具有接触孔。而且,该绝缘膜是其后的加热处理所造成的膜的伸缩率减低的绝缘膜。

[0358] 而且,根据步骤 [5],可使用本实施形态的液晶配向剂而在基板上形成配向膜。

[0359] 因此,根据步骤 [1] ~ 步骤 [5] 而制造具有如下绝缘膜的本实施形态的阵列基板,所述绝缘膜在规定位置设有接触孔、由于加热所造成的膜的伸缩率减低。该阵列基板的制造方法可利用低温的加热而形成绝缘膜与配向膜,因此自节能的观点考虑,适于期望加热步骤的低温化的情况。

[0360] 以下,对上述的步骤 [1] ~ 步骤 [4] 及步骤 [5] 加以说明。

[0361] [步骤 [1]]

[0362] 在本步骤中,在基板上形成本实施形态的感放射线性树脂组成物的涂膜。在该基板上形成有开关有源元件及电极等。这些开关有源元件等是在基板上反复进行通常的半导体膜成膜及公知的绝缘层形成等、利用光刻法的蚀刻等而依照公知的方法所形成的元件。另外,基板亦可使用在开关有源元件等上形成有例如包含 SiO_2 等金属氧化物或 SiN 等金属

氮化物的无机绝缘膜的基板。

[0363] 在上述基板中,在形成有开关有源元件等的面涂布感放射线性树脂组成物后,进行预烘而使溶剂蒸发而形成涂膜。

[0364] 基板的材料例如可列举钠钙玻璃及无碱玻璃等玻璃基板,或硅、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚醚砜、聚碳酸酯、芳香族聚酰胺、聚酰胺酰亚胺及聚酰亚胺等树脂基板等。而且,亦可视需要对该些基板预先实施利用硅烷偶联剂等的药剂处理、等离子体处理、离子镀、溅射、气相反应法、真空蒸镀等的预处理。

[0365] 感放射线性树脂组成物的涂布方法例如可采用喷雾法、辊涂法、旋转涂布法(有时亦称为旋涂法或旋转器法)、狭缝涂布法(狭缝口模涂布法)、棒式涂布法、喷墨涂布法等适宜的方法。该方法中,自可形成均一厚度的膜的方面考虑,优选旋涂法或狭缝涂布法。

[0366] 上述预烘的条件因构成感放射线性树脂组成物的各成分的种类、调配比例等而异,优选在 $70^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行;时间因热板或烘箱等加热装置而异,大约为 1 分钟 $\sim$ 15 分钟左右。涂膜的预烘后的膜厚优选为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$,更优选为 $1.0\mu\text{m} \sim 7.0\mu\text{m}$ 左右。

[0367] [步骤 [2]]

[0368] 其次,对在 [1] 步骤中所形成的涂膜的至少一部分照射放射线。此时,例如可经由与所期望的接触孔的形成对应的图案的光掩模,而仅仅对涂膜的一部分进行照射。

[0369] 照射中所使用的放射线可列举可见光线、紫外线、远紫外线等。其中优选波长处于 $200\text{nm} \sim 550\text{nm}$ 的范围的放射线,更优选包含 365nm 的紫外线的放射线。

[0370] 放射线照射量(曝光量)是利用照度计(OAI model 356、Optical Associates Inc. 制造)而测定所照射的放射线的波长 365nm 下的强度的值,可以是 $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 10,000\text{J}/\text{m}^2$,优选 $100\text{J}/\text{m}^2 \sim 5,000\text{J}/\text{m}^2$,更优选 $200\text{J}/\text{m}^2 \sim 3,000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0371] 本实施形态的感放射线性树脂组成物与之前已知的用以形成绝缘膜的组成物相比而言,放射线感光度低。例如,即使上述放射线照射量为 $700\text{J}/\text{m}^2$ 以下、进一步而言为 $600\text{J}/\text{m}^2$ 以下,亦可获得具有所期望的膜厚、良好的形状、优异的密接性及高的硬度的绝缘膜。

[0372] [步骤 [3]]

[0373] 其次,对放射线照射后的涂膜进行显影而除去不需要的部分,获得形成有规定形状的接触孔的涂膜。

[0374] 显影中所使用的显影液例如可使用氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等无机碱,四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等季铵盐,或胆碱、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一碳烯、1,5-二氮杂双环-[4.3.0]-5-壬烯等碱性化合物的水溶液。上述碱性化合物的水溶液中亦可添加适当量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂而使用。另外,亦可仅仅添加适当量的表面活性剂而使用,或者将适当量的表面活性剂与上述水溶性有机溶剂一同添加而使用。

[0375] 显影方法可为液池法、浸渍法、喷淋法、喷雾法等中的任意种,显影时间在常温下可为 5 秒 $\sim$ 300 秒,优选在常温下为 10 秒 $\sim$ 180 秒左右。继显影处理之后,例如进行 30 秒 $\sim$ 90 秒的流水清洗,然后用压缩空气或压缩氮气进行风干,由此而获得所期望的图案。

[0376] [步骤 [4]]

[0377] 其次,利用热板、烘箱等适当的加热装置而对步骤 [3] 中所得的涂膜进行硬化(亦

称为后烘)。由此获得作为硬化膜的本实施形态的绝缘膜。硬化后的绝缘膜的膜厚优选为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 。通过步骤 [3], 在绝缘膜上形成配置于所期望的位置的接触孔。

[0378] 利用本实施形态的感放射线性树脂组成物, 可使硬化温度为 200°C 以下。另外, 即使是比在树脂基板上的形成更适宜的 180°C 以下亦可获得充分的特性的绝缘膜。具体而言, 优选将硬化温度设为 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$, 在欲以高的水准而同时实现低温硬化与耐热性的情况下, 更优选设为 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。作为硬化时间, 例如在热板上优选设为 5 分钟 $\sim$ 30 分钟, 在烘箱中优选设为 30 分钟 $\sim$ 180 分钟。

[0379] 感放射线性树脂组成物由于含有上述 [E] 热产酸剂与 [F] 硬化促进剂, 因此可促进上述的低温硬化。而且, 其亦可有效地减低对硬化后的膜进行加热处理时所产生的膜伸缩。另外, 由于含有该些化合物, 因此保存稳定性提高, 且获得充分的放射线感光度及分辨率。

[0380] 在步骤 [4] 中形成绝缘膜后, 优选包含在绝缘膜上设置作为透明电极的公共电极的步骤。例如可利用溅镀法等而在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次, 可利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻, 在绝缘膜上的未配置接触孔的区域形成固体状的公共电极作为透明电极。

[0381] 在绝缘膜上形成公共电极后, 优选包含在公共电极上设置无机绝缘膜的步骤。例如可通过化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 而成膜后, 进行利用光刻法等所期望的图案化, 从而形成无机绝缘膜。

[0382] 在形成无机绝缘膜后, 优选包含在无机绝缘膜上设置梳齿状像素电极的步骤。例如, 可利用溅镀法等而在无机绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次, 利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻, 在上述无机绝缘膜上形成梳齿状像素电极作为透明电极。像素电极可借由通过绝缘膜的接触孔而与基板上的开关有源元件电性连接。

[0383] 另外, 公共电极及像素电极除了 ITO 以外, 可使用具有对于可见光而言高的透射率与导电性的透明材料而构成。例如可使用氧化铟锌 (Indium Zinc Oxide, IZO) 或氧化锌 (ZnO) 或氧化锡等而构成。

[0384] [步骤 [5]]

[0385] 使用 [4] 步骤中所得的附有绝缘膜的基板, 如上所述地在绝缘膜上夹着无机绝缘膜而形成公共电极与像素电极, 然后在像素电极上涂布本实施形态的液晶配向剂。涂布方法例如可列举辊涂法、旋转器法、印刷法、喷墨法等。

[0386] 其次, 对涂布有液晶配向剂的基板进行预烘, 其后进行后烘, 由此而形成涂膜。

[0387] 预烘条件例如是在 $40^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行 0.1 分钟 $\sim$ 5 分钟。后烘条件的温度优选为 $120^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$, 更优选为 $150^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$, 进一步更优选为 $150^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。而且, 后烘的时间因热板或烘箱等加热装置而异, 通常优选为 5 分钟 $\sim$ 200 分钟, 更优选为 10 分钟 $\sim$ 100 分钟。后烘后的涂膜的膜厚优选为 $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$, 更优选为 $0.005\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0388] 在涂布液晶配向剂时所使用的液晶配向剂的固形物浓度 (液晶配向剂的溶剂以外的成分的合计重量在液晶配向剂的总重量中所占的比例) 可考虑粘性、挥发性等而适宜选择, 优选为 1 重量% $\sim$ 10 重量%。

[0389] 在液晶配向剂使用包含具有光配向性基的 [L] 感放射线性聚合物的液晶配向剂的情况时, 通过在上述涂膜照射直线偏光或部分偏光的放射线、或非偏光的放射线而赋予

液晶配向能力。如此的偏光放射线照射与配向膜的配向处理对应。

[0390] 此处,放射线例如可使用包含 150nm ~ 800nm 的波长光的紫外线及可见光线。特别优选使用包含 300nm ~ 400nm 的波长光的紫外线作为放射线。当所使用的放射线为直线偏光或部分偏光的情况时,照射可自垂直于基板面的方向进行,也可以自斜方向进行以赋予预倾角,而且亦可将该些方法组合而进行。在照射非偏光的放射线的情况时,照射方向必须是斜方向。

[0391] 放射线的照射量优选为 $1\text{J}/\text{m}^2$ 以上且不足 $10,000\text{J}/\text{m}^2$,更优选为 $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 3,000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0392] 在液晶配向剂使用包含不具光配向性基的 [M] 聚酰亚胺的液晶配向剂的情况时,亦可将后烘后的涂膜用作配向膜。而且,亦可视需要对后烘后的涂膜实施例如用卷绕有包含尼龙、人造丝、棉等纤维的布的辊在固定方向上进行摩擦的处理(摩擦处理),从而赋予液晶配向能力。

[0393] 如上所述在阵列基板上形成配向膜的情况下,可使用上述液晶配向剂而在 200°C 以下的加热温度下,视情况为比在树脂基板上的形成更适宜的 180°C 以下的加热温度下形成配向膜。通过使配向膜形成步骤中的硬化温度为该低温,可使上述步骤 [1] ~ 步骤 [4] 中所形成的绝缘膜在配向膜的形成步骤中避免暴露于高温状态下。

[0394] [实例]

[0395] 以下,基于实例对本发明的实施形态加以详述,但并不以该实例而对本发明进行限定性解释。

[0396] <感放射线性树脂组成物的调制>

[0397] 合成例 1

[0398] [[A] 碱溶性树脂 (A-I) 的合成]

[0399] 在具有冷凝管及搅拌机的烧瓶中装入 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)8 质量份及二乙二醇甲乙醚 220 质量份。其次,装入甲基丙烯酸 13 质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯 40 质量份、 α -甲基-对羟基苯乙烯 10 质量份、苯乙烯 10 质量份、甲基丙烯酸四氢呋喃甲基酯 12 质量份、N-环己基马来酰亚胺 15 质量份及甲基丙烯酸正月桂基酯 10 质量份,进行氮气置换后,一面缓缓进行搅拌,一面使溶液的温度上升至 70°C ,将该温度保持 5 小时而进行聚合,由此获得含有共聚物 (A-I) 的溶液。所得的聚合物溶液的固形物浓度为 31.9 质量%,共聚物 (A-I) 的 M_w 为 8,000,分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.3。另外,所谓固形物浓度是在聚合物溶液的总质量中共聚物质量所占的比例。

[0400] 合成例 2

[0401] [[A] 碱溶性树脂 (A-II) 的合成]

[0402] 在具有冷凝管及搅拌机的烧瓶中装入 2,2'-偶氮双异丁腈 4 质量份及二乙二醇甲乙醚 300 质量份,其次装入甲基丙烯酸 23 质量份、苯乙烯 10 质量份、甲基丙烯酸苄基酯 32 质量份及甲基丙烯酸甲酯 35 质量份、以及作为分子量调节剂的 α -甲基苯乙烯二聚物 2.7 质量份,一面缓缓进行搅拌一面使溶液的温度上升至 80°C ,将该温度保持 4 小时后,使其上升至 100°C ,将该温度保持 1 小时而进行聚合,由此获得含有共聚物的溶液(固形物浓度 = 24.9%)。所得的共聚物的 M_w 为 12,500。其次,在包含该共聚物的溶液中加入四丁基溴化铵 1.1 质量份、作为聚合抑制剂的 4-甲氧基苯酚 0.05 质量份,在空气环境下、 90°C 下

进行 30 分钟的搅拌,然后加入甲基丙烯酸缩水甘油酯 16 质量份而保持 90℃反应 10 小时,由此获得共聚物 (A-II) (固形物浓度 = 29.0%)。共聚物 (A-II) 的 Mw 为 14,200。

[0403] 合成例 3

[0404] [不具聚合性基的碱溶性树脂 (a-I) 的合成]

[0405] 为了用于后述的比较例中,以如下方式合成不具聚合性基的碱溶性树脂 (a-I)。

[0406] 在包含冷凝管及搅拌机的烧瓶中,装入 2,2'-偶氮双异丁腈 4 质量份及二乙二醇甲乙醚 220 质量份。其次,装入甲基丙烯酸 20 质量份、甲基丙烯酸苄基酯 50 质量份、甲基丙烯酸甲酯 20 质量份、苯乙烯 10 质量份,进行氮气置换后,一面缓缓进行搅拌,一面使溶液的温度上升至 80℃,将该温度保持 5 小时而进行聚合,由此获得含有共聚物 (a-I) 的溶液。所得的聚合物溶液的固形物浓度为 31.0 质量%,共聚物 (a-I) 的 Mw 为 10,000,分子量分布 (Mw/Mn) 为 2.2。

[0407] 实例 1

[0408] [正型感放射线性树脂组成物的调制 (1)]

[0409] 将作为 [A] 成分的相当于共聚物 100 质量份 (固形物) 的量的合成例 1 的含有共聚物 (A-I) 的溶液、及作为 [B] 成分的 4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基苯基]-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]双酚 (1.0 莫耳) 30 质量份、及作为 [E] 成分的苄基-4-羟基苯基甲基铈六氟磷酸盐 2 质量份加以混合,以固形物浓度成为 30 质量%的方式溶解于二乙二醇甲乙醚中后,使用孔径为 0.2 μm 的薄膜过滤器进行过滤,调制感放射线性树脂组成物。

[0410] 实例 2

[0411] [负型感放射线性树脂组成物的调制 (2)]

[0412] 将作为 [A] 成分的相当于共聚物 10 质量份 (固形物) 的量的合成例 1 的含有共聚物 (A-I) 的溶液、相当于共聚物 100 质量份 (固形物) 的量的合成例 2 的含有共聚物 (A-II) 的溶液、及作为 [C] 成分的二季戊四醇五丙烯酸酯与第二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 (KAYARAD(注册商标)DPHA(以上由日本化药公司制造)) 100 质量份、及作为 [D] 成分的乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰肟) (Irgacure OXE02(商品名)、巴斯夫 (BASF) 公司) 5 质量份、及作为 [F] 硬化促进剂的 4,4'-二氨基二苯基砒加以混合,以固形物浓度成为 30 质量%的方式分别加入丙二醇单甲醚乙酸酯后,使用孔径为 0.5 μm 的微孔过滤器进行过滤,由此而调制感放射线性树脂组成物。

[0413] 比较例 1

[0414] [负型感放射线性树脂组成物的调制 (3)]

[0415] 将作为 [A] 成分的相当于共聚物 100 质量份 (固形物) 的量的合成例 3 的含有共聚物 (a-I) 的溶液及作为 [C] 成分的二季戊四醇五丙烯酸酯与第二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物 (KAYARAD(注册商标)DPHA(以上由日本化药公司制造)) 100 质量份、及作为 [D] 成分的乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰肟) (Irgacure OXE02(商品名)、巴斯夫公司) 5 质量份加以混合,以固形物浓度成为 30 质量%的方式分别加入丙二醇单甲醚乙酸酯后,使用孔径为 0.5 μm 的微孔过滤器进行过滤,由此而调制感放射线性树脂组成物。

[0416] <绝缘膜的形成与评价>

[0417] 实例 3

[0418] [由正型感放射线性树脂组成物所形成的绝缘膜]

[0419] 利用旋转器将实例 1 中所调制的感放射线性树脂组成物涂布于无碱玻璃基板上之后,在 100℃的热板上进行 2 分钟的预烘而形成膜厚为 4.0 μm 的涂膜。其次,使用高压水银灯将曝光量设为 1000J/m² 而对所得的涂膜进行放射线照射,在 0.4 质量%的四甲基氢氧化铵水溶液中进行 25℃、80 秒的显影。其次,在烘箱中,在 230℃的硬化温度及 30 分钟的硬化时间下进行后烘而形成绝缘膜。

[0420] 实例 4

[0421] [由负型感放射线性树脂组成物所形成的绝缘膜]

[0422] 利用旋转器将实例 2 中所调制的感放射线性树脂组成物溶液涂布于无碱玻璃基板上之后,在 90℃的热板上进行 2 分钟的预烘而形成膜厚为 4.0 μm 的涂膜。其次,使用高压水银灯将曝光量设为 700J/m² 而对所得的涂膜进行放射线照射,将 23℃的 0.40 质量%的氢氧化钾水溶液作为显影液而进行显影。其次,在烘箱中,在 180℃的硬化温度及 30 分钟的硬化时间下进行后烘而形成绝缘膜。

[0423] 比较例 2

[0424] [由负型感放射线性树脂组成物所形成的绝缘膜]

[0425] 利用旋转器将比较例 1 中所调制的感放射线性树脂组成物溶液涂布于无碱玻璃基板上之后,在 90℃的热板上进行 2 分钟的预烘而形成膜厚为 4.0 μm 的涂膜。其次,使用高压水银灯将曝光量设为 1200J/m² 而对所得的涂膜进行放射线照射,将 23℃的 0.40 质量%的氢氧化钾水溶液作为显影液而进行显影。其次,在烘箱中,在 230℃的硬化温度及 60 分钟的硬化时间下进行后烘而形成绝缘膜。

[0426] [耐热性的评价]

[0427] 关于利用实例 3 的形成方法所得的绝缘膜,进一步在烘箱中、230℃下加热 20 分钟,用触针式膜厚测定机 (Alpha Step IQ(商品名)、美商科磊 (KLA-TENCOR) 公司) 测定其加热前后的膜厚。而且算出残膜率 (处理后的膜厚 / 处理前的膜厚 × 100), 将该残膜率作为耐热性。残膜率为 99%, 从而判断耐热性良好。

[0428] 关于利用实例 4 的形成方法所得的绝缘膜,同样地进一步在烘箱中、230℃下加热 20 分钟,用触针式膜厚测定机 (Alpha Step IQ(商品名)、美商科磊 (KLA-TENCOR) 公司) 测定其加热前后的膜厚。而且算出残膜率 (处理后的膜厚 / 处理前的膜厚 × 100), 将该残膜率作为耐热性。残膜率为 99%, 从而判断耐热性良好。

[0429] 关于利用比较例 2 的形成方法所得的绝缘膜,同样地进一步在烘箱中、230℃下加热 20 分钟,用触针式膜厚测定机 (Alpha Step IQ(商品名)、美商科磊 (KLA-TENCOR) 公司) 测定其加热前后的膜厚。而且算出残膜率 (处理后的膜厚 / 处理前的膜厚 × 100), 将该残膜率作为耐热性。残膜率为 80%, 从而判断耐热性不良。

[0430] 实例 5

[0431] [耐光性的评价]

[0432] 关于利用实例 3 的形成方法所得的绝缘膜,进一步使用 UV 照射装置 (UVX-02516S1JS01、优志旺公司 (Ushio Inc.)) 而以 130mW 的照度照射 800,000J/m² 的紫外光,调查照射后的膜减少量。膜减少量为 2% 以下,判断耐光性良好。

[0433] 关于利用实例 4 的形成方法所得的绝缘膜,同样地进一步使用 UV 照射装置

(UVX-02516S1JS01、优志旺公司)而以 130mW 的照度照射 $800,000\text{J}/\text{m}^2$ 的紫外光,调查照射后的膜减少量。膜减少量为 2% 以下,判断耐光性良好。

[0434] 关于利用比较例 2 的形成方法所得的绝缘膜,同样地进一步使用 UV 照射装置(UVX-02516S1JS01、优志旺公司)而以 130mW 的照度照射 $800,000\text{J}/\text{m}^2$ 的紫外光,调查照射后的膜减少量。膜减少量为 5% 以上,判断耐光性不良。

[0435] < 阵列基板的制造 >

[0436] 实例 6

[0437] 使用由实例 1 而所得的感放射线性树脂组成物的溶液,利用狭缝口模涂布机(slit die coater)而涂布于形成有开关有源元件或电极等的基板上。

[0438] 在该基板上形成有开关有源元件等(半导体层、栅极、栅极绝缘膜、源-漏极、视频信号线、及扫描信号线等)。该些开关有源元件等是在基板上反复进行通常的半导体膜成膜及公知的绝缘层形成等、光刻法的蚀刻等而依照公知的方法所形成的元件。

[0439] 其次,利用实例 3 的形成方法而形成绝缘膜,所述绝缘膜上形成有接触孔。

[0440] 其次,对于形成有绝缘膜的基板,使用溅镀法而在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法而对透明导电层进行蚀刻,在绝缘膜上形成固体状的公共电极。

[0441] 其后,利用 CVD 在公共电极上形成 SiN 膜后,进行利用光刻法等所期望的图案化而形成无机绝缘膜。

[0442] 其次,使用溅镀法在无机绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,在无机绝缘膜上形成梳齿状的像素电极。

[0443] 如上所述地进行而制造本实例的阵列基板。在所得的本实例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置形成所期望的尺寸的接触孔,实现像素电极与开关有源元件的源-漏极的电性连接。

[0444] 实例 7

[0445] 使用由实例 2 而所得的感放射线性树脂组成物的溶液,利用狭缝口模涂布机而涂布于与实例 6 同样的形成有开关有源元件或电极等的基板上。

[0446] 其次,利用实例 4 的形成方法而形成绝缘膜,所述绝缘膜形成有接触孔。

[0447] 其次,对于形成有绝缘膜的基板,使用溅镀法而在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法对透明导电层进行蚀刻,在绝缘膜上形成固体状的公共电极。

[0448] 其后,通过 CVD 在公共电极上形成 SiN 膜后,进行利用光刻法等所期望的图案化而形成无机绝缘膜。

[0449] 其次,使用溅镀法在无机绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,在无机绝缘膜上形成梳齿状的像素电极。

[0450] 比较例 3

[0451] 使用由比较例 1 而所得的感放射线性树脂组成物的溶液,用狭缝口模涂布机涂布在与实例 6 同样的形成有开关有源元件或电极等的基板上。

[0452] 其次,利用比较例 2 的形成方法形成绝缘膜,所述绝缘膜形成有接触孔。

[0453] 其次,对于形成有绝缘膜的基板,使用溅镀法而在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法对透明导电层进行蚀刻,在绝缘膜上形成固体状的公共电极。

[0454] 其后,通过 CVD 而在公共电极上形成 SiN 膜,然后进行利用光刻法等所期望的图

案化而形成无机绝缘膜。

[0455] 其次,使用溅镀法而在无机绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。其次,利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,在无机绝缘膜上形成梳齿状的像素电极。

[0456] 如上所述,以实例 6、实例 8 及比较例 3 的方式进行而制造阵列基板。在所得的本实例的阵列基板中,均在绝缘膜的所期望的位置形成所期望尺寸的接触孔,实现像素电极与开关有源元件的源-漏极的电性连接。

[0457] 实例 8

[0458] <阵列基板中的公共电极与无机绝缘膜间的剥落的评价>

[0459] 对于实例 6、实例 7、及比较例 3 所制造的阵列基板,进行压力锅试验(120℃、湿度 100%、4 小时)后,用扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察阵列基板的剖面结构。该些阵列基板具有图 2 所示的结构,用 SEM 观察图 2 中所示的公共电极(14)与无机绝缘膜(33)之间的剥落的有无。

[0460] SEM 观察的结果是在实例 6 及实例 7 的阵列基板中无法确认剥落,但在比较例 3 的阵列基板中确认剥落。

[0461] 实例 9

[0462] [具有光配向膜的阵列基板的制造(1)]

[0463] 使用实例 6 中所得的阵列基板,使用包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂而形成光配向膜。

[0464] 首先,在实例 6 的阵列基板的透明电极上,利用旋转器而涂布作为包含具有光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂的国际公开(WO)2009/025386 号说明书的实例 6 中所记载的液晶配向剂 A-1。其次,在 80℃的热板上进行 1 分钟的预烘后,在对内部进行了氮气置换的烘箱中、180℃下进行 1 小时的加热而形成膜厚为 80nm 的涂膜。其次,使用 Hg-Xe 灯及格兰-泰勒棱镜,自相对于垂直于基板表面的方向而言倾斜 40° 的方向,对该涂膜表面照射 200J/m² 的包含 313nm 的明线的偏光紫外线,制造具有光配向膜的阵列基板。

[0465] 实例 10

[0466] [具有光配向膜的阵列基板的制造(2)]

[0467] 使用实例 7 中所得的阵列基板,使用包含具有与实例 9 同样的光配向性基的感放射线性聚合物的液晶配向剂,与实例 9 同样地形成光配向膜,制造具有光配向膜的阵列基板。

[0468] <液晶显示元件的制造>

[0469] 实例 11

[0470] 首先,准备利用公知的方法而制造的彩色滤光片基板。该彩色滤光片基板在透明基板上将红色、绿色及蓝色这 3 色的微小的着色图案、黑色矩阵配置为格子状。

[0471] 其次,在彩色滤光片基板的着色图案与黑色矩阵上形成与实例 9 中形成在阵列基板上同样的光配向膜。利用所得的附有光配向膜的彩色滤光片基板、实例 9 中所得的阵列基板,夹持液晶层而制造彩色液晶显示元件。液晶层使用包含向列型液晶,与基板面平行地配向的液晶层。该液晶显示元件具有与上述图 3 所示的液晶显示元件同样的结构,显示出优异的动作特性与显示特性与可靠性。

[0472] 实例 12

[0473] 准备与实例 11 同样的彩色滤光片基板。其次,在该彩色滤光片基板的着色图案与黑色矩阵上,形成与实例 10 中形成在阵列基板上同样的光配向膜。利用所得的附有光配向膜的彩色滤光片基板、实例 10 中所得的阵列基板,与实例 11 同样地夹持液晶层而制造彩色液晶显示元件。该液晶显示元件与实例 11 同样地具有上述图 3 所示的液晶显示元件同样的结构,显示出优异的动作特性与显示特性与可靠性。

[0474] 另外,本发明并不限于上述各实施形态,可以在不偏离本发明的主旨的范围内进行各种变形而实施。

[0475] 例如,本实施形态的阵列基板使用底栅型 TFT 元件作为开关有源元件,但并不仅限于底栅型,亦可应用顶栅型 TFT 元件而使用。

[0476] 产业上的可利用性

[0477] 本发明的阵列基板可通过低温加热处理而制造,而且使用该阵列基板而制造的液晶显示元件具有高的可靠性。因此,本发明的阵列基板与液晶显示元件适于要求优异的画质与可靠性的大型液晶电视等用途。

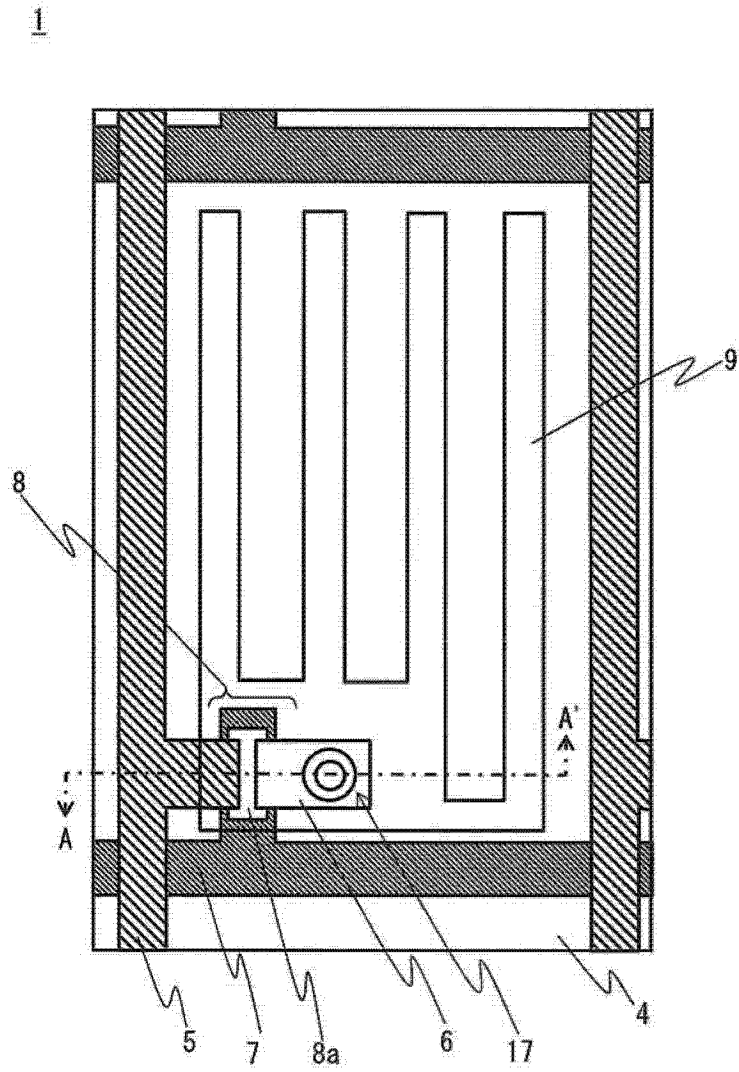


图 1

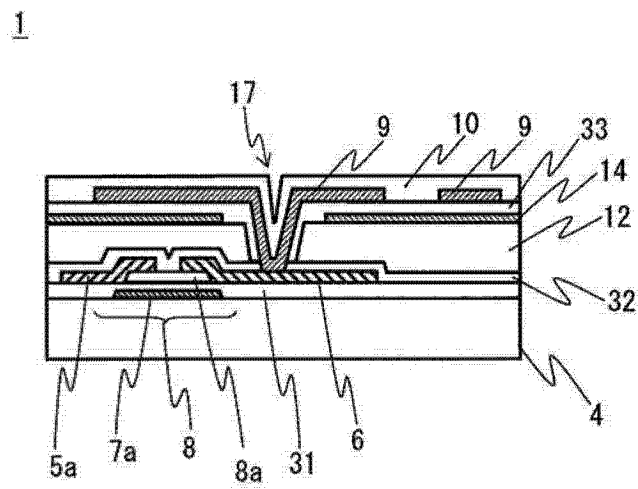


图 2

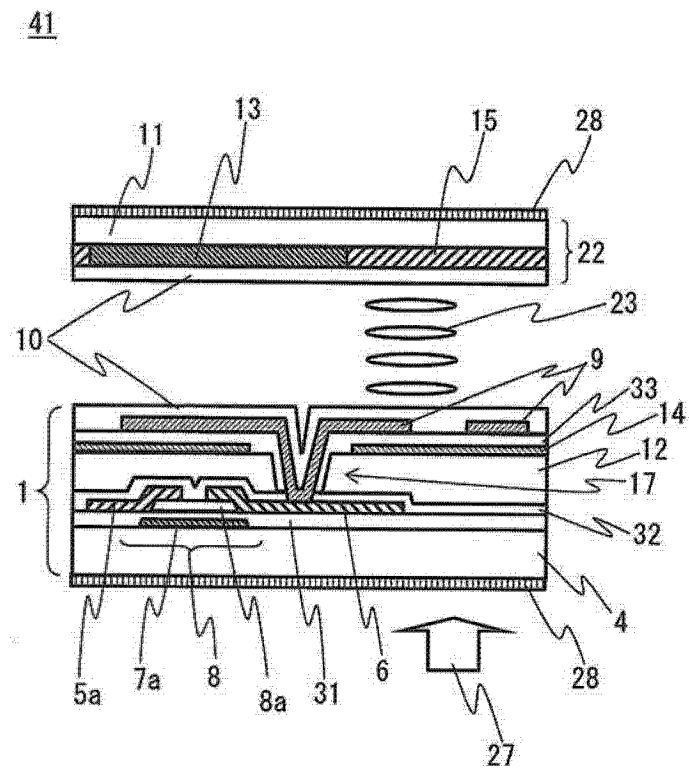


图 3

专利名称(译)	阵列基板、液晶显示元件及阵列基板的制造方法		
公开(公告)号	CN103116232A	公开(公告)日	2013-05-22
申请号	CN201210396772.2	申请日	2012-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	滨田谦一 一户大吾		
发明人	滨田谦一 一户大吾		
IPC分类号	G02F1/1343 G02F1/1337 G02F1/1333 G03F7/004		
CPC分类号	C08G73/10 C08L79/08 C09K19/542 G02F1/133711		
优先权	2011250548 2011-11-16 JP		
其他公开文献	CN103116232B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种阵列基板和该阵列基板的制造方法，所述阵列基板包含可有效地实现像素的高数值孔径化且难以产生剥离的绝缘膜。而且，提供一种亮度高、且具有高的可靠性的液晶显示元件。使用感放射线性树脂组成物在形成有开关有源元件8的基板4上形成绝缘膜12而制造阵列基板1，所述感放射线性树脂组成物含有：包含具有羧基的结构单元与具有聚合性基的结构单元的聚合物、二叠氮脲化合物或聚合性化合物及聚合引发剂，热产酸剂，以及作为硬化促进剂的式(1)或式(2)的化合物。使用阵列基板1而构成液晶显示元件。

1

