



(43) 申请公布日 2015. 11. 25

权利要求书1页 说明书53页 附图2页

1. 一种阵列基板,其用于 FFS 模式的液晶显示元件,包括公用电极、像素电极、以及配置在所述公用电极及所述像素电极之间的层间绝缘膜,其特征在于:

所述层间绝缘膜使用如下的感放射线性树脂组合物来形成,所述感放射线性树脂组合物包括:

[X] 碱可溶性树脂,

[Y] 选自由铝、锆、钛、锌、镉、锡、锑及铋所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,以及

[V] 链转移剂。

2. 根据权利要求 1 所述的阵列基板,其特征在于:[X] 碱可溶性树脂为含有 (X1) 具有芳香环的构成单元、及 (X2) 具有 (甲基) 丙烯酰氧基的构成单元的聚合物。

3. 根据权利要求 2 所述的阵列基板,其特征在于:[X] 碱可溶性树脂中的 (X1) 具有芳香环的构成单元的含量为 [X] 聚合物整体的 20mol% ~ 90mol%。

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:[Y] 氧化物粒子为钛酸盐的粒子。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:[V] 链转移剂含有具有巯基的化合物。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:所述公用电极及像素电极中的一个具有梳齿状的形状,另一个具有整块状的形状,且所述具有梳齿状的形状的公用电极及像素电极中的一个配置在所述层间绝缘膜上。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:所述层间绝缘膜的介电常数为 4 ~ 8。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:所述层间绝缘膜的波长 633nm 的折射率为 1.55 ~ 1.85。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的阵列基板,其特征在于:所述层间绝缘膜的波长 400nm 的透光率为 85% 以上。

10. 一种液晶显示元件,其特征在于:包括根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的阵列基板。

11. 一种感放射线性树脂组合物,其特征在于:包括

[X] 碱可溶性树脂,

[Y] 选自由铝、锆、钛、锌、镉、锡、锑及铋所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,以及

[V] 链转移剂,且

用于根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的阵列基板的所述层间绝缘膜的形成。

阵列基板、液晶显示元件及感放射线性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阵列基板、液晶显示元件及感放射线性树脂组合物。

背景技术

[0002] 液晶显示元件具有在一对基板中夹持有液晶的结构。为了控制液晶的取向,可在这些基板的表面设置取向膜。另外,所述一对基板例如由一对偏向板夹持。而且,若对该基板间施加电场,则在液晶中产生取向变化,而使光部分地透过、或遮蔽光。在液晶显示元件中,利用此种特性来显示图像。与之前的阴极射线管(Cathode Ray Tube,CRT)方式的显示装置相比,该液晶显示元件具有可谋求薄型化或轻量化等优点。

[0003] 最初开发的液晶显示元件用作以字母显示等为中心的计算器或时钟的显示元件。之后,因简单矩阵方式的开发,点矩阵显示变得容易,由此将用途扩大至笔记本电脑的显示元件等。继而,因针对每个像素配置有用于切换的能动元件的有源矩阵方式的开发,而可实现对比度比或响应性能优异的良好画质。进而,液晶显示元件也克服了高精细化、彩色化及视角扩大等课题,也开始用于台式电脑的监视器用等。最近,已实现更宽广的视角、液晶的高速响应化及显示品质的提升等,并用作大型且薄型的电视机用显示元件。

[0004] 在液晶显示元件中,已知有液晶的初期取向状态或取向变化动作不同的多种液晶模式。例如有:扭转向列(Twisted Nematic, TN)、超扭转向列(Super Twisted Nematic, STN)、共面切换(In-Planes Switching, IPS)(边缘电场切换(Fringe Field Switching, FFS))、垂直取向(Vertical Alignment, VA)或光学补偿双折射(Optically Compensated Birefringence, OCB)等液晶模式。

[0005] 所述液晶模式之中,IPS模式具有宽广的视角、快速的响应速度及高对比度比,因此是近年来特别受到瞩目的模式。再者,本说明书中所述的IPS模式如后述那样,表示液晶在夹持其的基板的面内进行切换(取向变化)动作的液晶模式,其概念除所谓横向电场方式以外,也包含使用倾斜电场(边缘电场(Fringe Field))来实现液晶的共面切换的FFS(Fringe Field Switching(边缘电场切换))模式。

[0006] 在包含FFS模式的IPS模式(以下,有时简称为“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大致平行的方式,控制液晶的初期取向状态。通过对配置在所述基板中的一个中的像素电极与公用电极之间施加电压,而形成以与基板平面平行的成分为主的电场(所谓的横向电场或倾斜电场(边缘电场)),且液晶的取向状态变化。因此,在IPS模式中,由电场施加所引起的液晶的取向变化如其名称那样,主要是与基板平面平行的面内的液晶分子的旋转动作。

[0007] 因此,包含FFS模式的IPS模式与进行平行取向的液晶因电场的施加而进行上升动作的TN模式等不同,相对于夹持液晶的基板的液晶的倾斜角的变化小。因此,在IPS模式的液晶显示元件中,伴随电压施加的延迟的实效值的变化变小,视角宽广且可进行高画质的图像显示。

[0008] 在如上所述的IPS模式的液晶显示元件中,正进行在透明的整块状的电极(例如,

公用电极)上积层包含无机材料的无机绝缘膜,并使梳齿状的电极(例如,像素电极)重叠在其上的电极结构的开发(例如,参照专利文献1或专利文献2)。根据该结构,像素的开口率提升,并实现高亮度下的图像显示。

[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

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 关于IPS模式的液晶显示元件,近年来,为了应对显示动画的电视机、或需要高密度显示的智能手机等便携式电子机器的显示器,而要求进一步的高画质化,特别是高精细化。

[0015] 在包含FFS模式的IPS模式的液晶显示元件中,在夹持液晶的一对基板中的一个基板上配置薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)等用于切换的能动元件。而且,也配置有像素电极、公用电极、及与两者连接的配线等,而构成阵列基板。因此,在IPS模式的液晶显示元件中,配置在阵列基板上的构成构件变多,阵列基板上的电极结构或配线的配置结构与TN模式等其他液晶模式相比变得复杂。因此,若欲进一步促进高精细化,则存在像素内的像素电极的面积减少、像素的开口率下降且使显示的亮度下降的担忧。

[0016] 在专利文献2中揭示有一种阵列基板,其经由包含无机材料的层间绝缘膜(以下,也称为“无机层间绝缘膜”),在整块状的公用电极上配置具有形成梳齿状的部分的像素电极(以下,也称为“梳齿状的像素电极”)。而且,在专利文献2中揭示有一种在整块状的公用电极与其下层的配线之间设置包含有机材料的绝缘膜(以下,也称为“有机绝缘膜”)的技术。根据该技术,可期待抑制像素电极与配线之间的耦合电容的增大,并提升开口率。

[0017] 此时,在专利文献2中所记载的之前的IPS模式的液晶显示元件中,在整块状的公用电极与梳齿状的像素电极之间,设置有用以确保两者之间的绝缘性的细密的包含SiN(氮化硅)的无机层间绝缘膜。该包含SiN(氮化硅)的无机层间绝缘膜通常通过化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)来形成。

[0018] 因此,在之前的IPS模式的液晶显示元件中,当在公用电极与梳齿状的像素电极之间形成无机层间绝缘膜时,必须设置CVD工艺,制造装置变成大规模的装置。而且,若欲为了提升生产性,而使用大型的基板,则制造装置的规模必须越来越大。因此,在之前的IPS模式的液晶显示元件中,无机层间绝缘膜的形成变成谋求生产性的提升方面的1个制约,另外,变成高成本化的因素。

[0019] 因此,在IPS模式的液晶显示元件中,需要一种简便地形成配置在公用电极与梳齿状的像素电极之间的层间绝缘膜的技术。即,需要一种无需用于CVD等的大规模的制造装置,而可简便地形成于大型基板上的绝缘膜。而且,该绝缘膜优选图案化性、透光特性及绝缘性优异,另外,优选介电特性及折射率特性与之前的层间绝缘膜相同。尤其,为了与之前的TFT进行组合,并容易代替包含SiN的无机层间绝缘膜,优选具备相同的介电特性。

[0020] 本发明是鉴于如以上那样的课题而成的。即,本发明的目的在于提供一种阵列基

板,其可简便地形成并具备可控制介电特性的绝缘膜。尤其,本发明的目的在于提供一种阵列基板,其可简便地形成并具备可控制介电特性的层间绝缘膜、且适合于提供 FFS 模式的液晶显示元件。

[0021] 另外,本发明的目的在于提供一种液晶显示元件,其使用可简便地形成并具备可控制介电特性的绝缘膜的阵列基板。尤其,本发明的目的在于提供一种 FFS 模式的液晶显示元件,其使用可简便地形成并具备可控制介电特性的绝缘膜的阵列基板。

[0022] 进而,本发明的目的在于提供一种感放射线性树脂组合物,其用于阵列基板的绝缘膜的形成。尤其,本发明的目的在于提供一种感放射线性树脂组合物,其用于配置在阵列基板的像素电极与公用电极之间的层间绝缘膜的形成。

[0023] 解决问题的技术手段

[0024] 本发明的第 1 形态涉及一种阵列基板,其用于 FFS 模式的液晶显示元件,包括公用电极、像素电极、以及配置在所述公用电极及所述像素电极之间的层间绝缘膜,其特征在于:

[0025] 层间绝缘膜使用如下的感放射线性树脂组合物来形成,所述感放射线性树脂组合物包括:

[0026] [X] 碱可溶性树脂,

[0027] [Y] 选自由铝、锆、钛、锌、镧、锡、锑及铋所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,以及

[0028] [V] 链转移剂。

[0029] 在本发明的第 1 形态中,优选 [X] 碱可溶性树脂为含有 (X1) 具有芳香环的构成单元、及 (X2) 具有 (甲基) 丙烯酰氧基的构成单元的聚合体。

[0030] 在本发明的第 1 形态中,优选 [X] 碱可溶性树脂中的 (X1) 具有芳香环的构成单元的含量为 [X] 聚合体整体的 20mol% ~ 90mol%。

[0031] 在本发明的第 1 形态中,优选 [Y] 氧化物粒子为钛酸盐的粒子。

[0032] 在本发明的第 1 形态中,优选 [V] 链转移剂含有具有巯基的化合物。

[0033] 在本发明的第 1 形态中,优选公用电极及像素电极中的一个具有梳齿状的形状,另一个具有整块状的形状,且所述具有梳齿状的形状的公用电极及像素电极中的一个配置在层间绝缘膜上。

[0034] 在本发明的第 1 形态中,优选层间绝缘膜的介电常数为 4 ~ 8。

[0035] 在本发明的第 1 形态中,优选层间绝缘膜的波长 633nm 的折射率为 1.55 ~ 1.85。

[0036] 在本发明的第 1 形态中,优选层间绝缘膜的波长 400nm 的透光率为 85% 以上。

[0037] 本发明的第 2 形态涉及一种液晶显示元件,其特征在于:包括本发明的第 1 形态的阵列基板。

[0038] 本发明的第 3 形态涉及一种感放射线性树脂组合物,其特征在于:包括

[0039] [X] 碱可溶性树脂,

[0040] [Y] 选自由铝、锆、钛、锌、镧、锡、锑及铋所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,以及

[0041] [V] 链转移剂,且

[0042] 用于本发明的第 1 形态的阵列基板的层间绝缘膜的形成。

[0043] 发明的效果

[0044] 根据本发明的第 1 形态,可获得一种阵列基板,其可简便地形成并具备可控制介电特性的绝缘膜。尤其,根据本发明的第 1 形态,可获得一种阵列基板,其可简便地形成并具备可控制介电特性的层间绝缘膜、且适合于提供 FFS 模式的液晶显示元件。

[0045] 根据本发明的第 2 形态,可获得一种液晶显示元件,其使用可简便地形成并具备可控制介电特性的绝缘膜的阵列基板。尤其,根据本发明的第 2 形态,可获得一种 FFS 模式的液晶显示元件,其使用可简便地形成并具备可控制介电特性的层间绝缘膜的阵列基板。

[0046] 根据本发明的第 3 形态,可获得一种感放射线性树脂组合物,其可简便地形成并可控制介电特性、且适合于阵列基板的绝缘膜的形成。尤其,根据本发明的第 3 形态,可获得一种感放射线性树脂组合物,其可简便地形成并可控制介电特性、且适合于 FFS 模式的液晶显示元件的阵列基板的层间绝缘膜的形成。

附图说明

[0047] 图 1 是示意性地表示本发明的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。

[0048] 图 2 是示意性地表示沿着图 1 的 A-A' 线的剖面结构的图。

[0049] 图 3 是本发明的实施形态的液晶显示元件的示意性的剖面图。

具体实施方式

[0050] 如上所述,专利文献 2 等中所记载的之前的 IPS 模式的液晶显示元件在整块状的公用电极与梳齿状的像素电极之间设置有包含 SiN 的无机层间绝缘膜。该包含 SiN 的无机层间绝缘膜因利用 CVD 等成膜方法,故需要大规模的制造装置。为了设置可简便地形成的层间绝缘膜来代替该包含 SiN 的无机层间绝缘膜,优选应用涂布型的有机绝缘膜。只要可使用涂布型的有机绝缘膜来代替之前的无机层间绝缘膜,则在包含 FFS 模式的 IPS 模式的液晶显示元件中,可简便地形成层间绝缘膜。进而,大型基板的应用变得容易,可提升阵列基板及液晶显示元件的生产性。

[0051] 因此,要求利用涂布型的有机绝缘膜来代替无机层间绝缘膜。而且,为了实现该目标,对于有机绝缘膜要求图案化性、透光特性及绝缘性优异。因此,有机绝缘膜优选使用可进行图案化的液状的树脂组合物来形成。

[0052] 另外,可代替无机层间绝缘膜的有机绝缘膜优选介电特性及折射率特性与之前的层间绝缘膜相同。尤其,有机绝缘膜优选与之前所使用的用于切换的能动元件即 TFT 进行组合,可与包含 SiN 的无机层间绝缘膜同样地使用。因此,有机绝缘膜优选能够以变成与包含 SiN 的无机层间绝缘膜相同的方式控制静电电容 C。

[0053] 此时,与 TFT 进行组合后所考虑的层间绝缘膜等的构件的静电电容 C 可由 $C = \epsilon \times (S/d)$ 来表示。此处, ϵ 为构成层间绝缘膜等的构件的介电常数。S 为构件的面积,在层间绝缘膜的情况下为电极面积。d 为构件的厚度,在层间绝缘膜的情况下为膜厚。而且, ϵ 由 $\epsilon = \epsilon_0 \times k$ 来表示。此时, ϵ_0 为真空中的介电常数,且为定数。k 为构件的相对介电常数,且为构件所固有的值。

[0054] SiN 的相对介电常数 k 为 7.5,与乙烯树脂或丙烯酸树脂等树脂的相对介电常数

为 2 ~ 4 相比而具有大的值。因此,当使用树脂组合物来形成有机绝缘膜时,需要以静电电容变成与包含 SiN 的无机层间绝缘膜相同的方式,进行提高构成成分的相对介电常数的控制。另外,有时需要进行一面维持绝缘性,一面使膜厚变薄的控制。

[0055] 因此,本发明人开发出一种有机绝缘膜,其应用提高构成成分的相对介电常数的技术,可将介电常数控制成所期望的值,例如能够以变成与包含 SiN 的层间绝缘膜相同的方式进行控制。

[0056] 另外,所述本发明的有机绝缘膜可具有比之前的使用有机材料的有机膜高的折射率,且可具有与之前的包含 SiN 的无机层间绝缘膜相同的折射率。用于本发明的阵列基板的形成的层间绝缘膜因具有此种折射率特性,故在使用其的本发明的液晶显示元件中,可减少在画面上可明显看到电极的所谓“透视”的问题。

[0057] 而且,所述本发明的有机绝缘膜即便是例如 1 μ m 以下的薄膜,也可以充分地硬化而显示出绝缘性。进而,该有机绝缘膜可使用感放射线性的树脂组合物并通过涂布来简便地形成,且可进行所期望的图案化。

[0058] 其结果,本发明的有机绝缘膜可代替之前的包含 SiN 的无机层间绝缘膜,而可提供具有能动元件、公用电极、像素电极、及配置在所述公用电极及像素电极之间的本发明的有机绝缘膜的阵列基板。而且,可提供使用该阵列基板的本发明的液晶显示元件。

[0059] 以下,对应用所述有机绝缘膜的本发明的阵列基板及液晶显示元件、用于所述有机绝缘膜的形成的本发明的感放射线性树脂组合物、以及使用该感放射线性树脂组合物的阵列基板的制造方法等进行说明。

[0060] 首先,对本发明的实施形态的阵列基板及使用其所构成的液晶显示元件进行说明。

[0061] 再者,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。

[0062] < 液晶显示元件 >

[0063] 本实施形态的液晶显示元件为使用本实施形态的阵列基板所构成的 IPS 模式的彩色液晶显示元件。更详细而言,本实施形态的液晶显示元件为使用本实施形态的阵列基板所构成的 FFS 模式的彩色液晶显示元件。

[0064] 该液晶显示元件可作为有源矩阵型的 IPS 模式的彩色液晶显示元件,尤其可作为有源矩阵型的 FFS 模式的彩色液晶显示元件。

[0065] 在本发明中,作为具有能动元件、相互成对的公用电极及像素电极、以及配置在该能动元件与该公用电极及该像素电极之间的层间绝缘膜的阵列基板,优选设为适合于 FFS 模式的液晶显示元件的制造的阵列基板。

[0066] 另外,液晶显示元件可设为形成有用于切换的能动元件、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,具有将多个像素配置成点矩阵状的显示区域。

[0067] 图 1 是针对本发明的实施形态的阵列基板,示意性地表示像素部分的主要部分结构的平面图。

[0068] 图 2 是示意性地表示沿着图 1 的 A-A' 线的剖面结构的图。

[0069] 再者,图 1 中省略了后述的平面状的公用电极 14 或栅极绝缘膜 31 等。

[0070] 图1及图2中,阵列基板1具有在透明的基板4的一个面上配置有能动元件8的结构。能动元件8具有构成配置在基板4上的扫描信号线7的一部分的栅电极7a、经由栅极绝缘膜31而配置在栅电极7a上的半导体层8a、连接在半导体层8a上的第1源-漏电极6、以及构成视频信号线5的一部分并连接在半导体层8a上的第2源-漏电极5a,作为整体而构成薄膜晶体管(TFT:Thin Film Transistor)。

[0071] 半导体层8a例如可通过使用非晶质状态的a-Si(非晶硅),或利用准分子激光或固相沉积等对a-Si进行结晶化所获得的p-Si(多晶硅)等硅(Si)材料来形成。

[0072] 当将a-Si用于半导体层8a时,半导体层8a的厚度优选设为30nm~500nm。另外,在半导体层8a与第1源-漏电极6或第2源-漏电极5a之间,优选以10nm~150nm的厚度形成用于取得欧姆接触的未图示的n⁺Si层。

[0073] 另外,半导体层8a可使用氧化物来形成。作为可应用于该半导体层8a的氧化物,可列举:单晶氧化物、多晶氧化物及非晶氧化物、以及这些的混合物。作为多晶氧化物,例如可列举氧化锌(ZnO)等。

[0074] 作为可应用于半导体层8a的非晶氧化物,可列举包含铟(In)、锌(Zn)及锡(Sn)的至少一种元素而构成的非晶氧化物。

[0075] 作为可应用于半导体层8a的非晶氧化物的具体例,可列举:Sn-In-Zn氧化物、In-Ga-Zn氧化物(IGZO:氧化铟镓锌)、In-Zn-Ga-Mg氧化物、Zn-Sn氧化物(ZTO:氧化锌锡)、In氧化物、Ga氧化物、In-Sn氧化物、In-Ga氧化物、In-Zn氧化物(IZO:氧化铟锌)、Zn-Ga氧化物、Sn-In-Zn氧化物等。再者,在以上的情况下,构成材料的组成比未必需要1:1,可选择实现所期望的特性的组成比。

[0076] 使用非晶氧化物的半导体层8a例如在使用IGZO或ZTO来形成其的情况下,使用IGZO靶材或ZTO靶材并通过溅镀法或蒸镀法来进行层形成,然后利用光刻法等,通过抗蚀剂工艺与蚀刻工艺来进行图案化而形成。使用非晶氧化物的半导体层8a的厚度优选设为1nm~1000nm。

[0077] 通过使用以上所例示的氧化物,可在低温下形成迁移率高的半导体层8a,而可提供性能优异的能动元件8。

[0078] 而且,作为形成能动元件8的半导体层8a时特优选的氧化物,可列举:氧化锌(ZnO)、氧化铟镓锌(IGZO)、氧化锌锡(ZTO)及氧化铟锌(ZIO)。

[0079] 通过使用这些氧化物,能动元件8可在更低的温度下形成而具有迁移率优异的半导体层8a,并显示出高开/关(ON/OFF)比。

[0080] 以覆盖栅电极7a的方式配置的栅极绝缘膜31例如可由SiO₂(二氧化硅)等金属氧化物、或SiN(氮化硅)等金属氮化物形成。

[0081] 以包覆能动元件8的方式,在能动元件8上设置与后述的第1绝缘膜及第2绝缘膜不同的作为第3绝缘膜的无机绝缘膜32。无机绝缘膜32例如可由SiO₂等金属氧化物或SiN等金属氮化物形成。无机绝缘膜32是为了防止半导体层8a受到湿度影响而设置。再者,在本实施形态的阵列基板1中,也可以设为如下的结构:不设置该作为第3绝缘膜的无机绝缘膜32,而在能动元件8上配置后述的作为第1绝缘膜的绝缘膜12。

[0082] 以覆盖无机绝缘膜32的方式,在能动元件8上配置作为第1绝缘膜的绝缘膜12。绝缘膜12为使用之后将说明的第1感放射线性树脂组合物所形成的绝缘膜,且为使用有机

材料所形成的有机绝缘膜。绝缘膜 12 优选具备作为平坦化膜的功能,就该观点而言形成得厚。例如,在一般的结构的能动元件 8 的情况下,绝缘膜 12 能够以 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 的膜厚来形成。

[0083] 作为本实施形态的阵列基板 1 的第 1 绝缘膜的绝缘膜 12 是在形成有视频信号线 5 等与能动元件 8 的基板 4 上,涂布本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物,进行接触孔 17 的形成等必要的图案化后,进行加热硬化来形成。

[0084] 用于绝缘膜 12 的形成的第 1 感放射线性树脂组合物可设为正型或负型的任一种。例如,使用正型的第 1 感放射线性树脂组合物而所得的绝缘膜 12 若感应放射线,则对于显影液的溶解性增大且感应部分被去除。因此,当使用正型的第 1 感放射线性树脂组合物时,通过对绝缘膜 12 的接触孔 17 的形成部分照射感放射线,可比较容易地形成所期望的接触孔 17。

[0085] 使用负型的第 1 感放射线性树脂组合物而所得的绝缘膜 12 若感应放射线,则对于显影液的溶解性下降,因此非感应部分被去除。因此,当使用负型的第 1 感放射线性树脂组合物时,通过对绝缘膜 12 的接触孔 17 的形成部分以外照射感放射线,可形成所期望的接触孔 17。与正型相比,具有难以控制接触孔 17 的形状的缺点,但就所获得的绝缘膜 12 的透明性或耐热性等的观点而言具有优点。

[0086] 不论是正型、负型,第 1 感放射线性树脂组合物均含有例如作为包含具有羧基的构成单元与具有聚合性基的构成单元的聚合体等的碱可溶性树脂。在此情况下,对由第 1 感放射线性树脂组合物所形成的涂膜照射放射线而形成图案后,进而通过加热来进行硬化,由此具有聚合性基的树脂彼此通过利用加热使聚合性基进行反应而交联,可形成高度地形成有交联网络的硬化膜。此种硬化膜即便之后进一步受到加热,膜的伸缩也小,因此可使对形成于其上的膜所施加的应力变成最小限度。因此,形成绝缘膜 12 后,在设置于其上的其他膜的硬化步骤中,绝缘膜 12 即便进一步受到加热处理,也可以将由此所引起的绝缘膜 12 的尺寸的变动抑制成最小限度。由此,可减小对绝缘膜 12 上的公用电极 14 或层间绝缘膜 33 所施加的应力。

[0087] 而且,因绝缘膜 12 的由加热所引起的膜的伸缩小,故即便存在后述的包含氧化铟锡 (Indium Tin Oxide, ITO) 等的公用电极 14 与配置在其上的层间绝缘膜 33 之间的粘接力弱的情况,也可以防止在公用电极 14 与层间绝缘膜 33 之间产生剥离。

[0088] 第 1 感放射线性树脂组合物使其组成最佳化,可通过 200°C 以下的低温的加热来进行硬化。即,可进行阵列基板 1 的制造步骤中的低温热处理,就节能的观点而言也成为适宜的绝缘膜 12。

[0089] 为了将后述的像素电极 9 与第 1 源 - 漏电极 6 加以连接,在绝缘膜 12 中形成有贯穿绝缘膜 12 的接触孔 17。接触孔 17 是以也贯穿位于绝缘膜 12 的下层的无机绝缘膜 32 的方式形成。绝缘膜 12 是使用作为感放射线性的树脂组合物的第 1 感放射线性树脂组合物来形成。因此,例如在对绝缘膜 12 照射放射线而形成贯穿孔后,将该绝缘膜 12 作为掩模对无机绝缘膜 32 进行干式蚀刻,由此可形成接触孔 17。再者,当阵列基板 1 为不具有无机绝缘膜 32 的结构时,对绝缘膜 12 照射放射线而所形成的贯穿孔变成接触孔 17。

[0090] 绝缘膜 12 的上表面平坦,在绝缘膜 12 上设置有公用电极 14 (图 1 中未图示)。公用电极 14 形成为平面状,其避开接触孔 17 而以整块状形成于整个面上。

[0091] 公用电极 14 例如利用溅镀法等使包含 IT0 等透明导电材料的膜成膜。然后,利用光刻法等进行图案化,并以包围接触孔 17 的方式设置开口部。由此,可形成图 2 的结构的公用电极 14。

[0092] 在绝缘膜 12 与公用电极 14 上,以包覆两者的方式设置有作为涂布型的有机绝缘膜的层间绝缘膜 33 来作为第 2 绝缘膜。该层间绝缘膜 33 是所述代替之前的包含 SiN 的层间绝缘膜而设置的、成为本发明的特征的有机绝缘膜,且成为本实施形态的阵列基板 1 的主要的构成要素。

[0093] 层间绝缘膜 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 不会由层间绝缘膜 33 堵塞,而可实现后述的层间绝缘膜 33 上的像素电极 9、与连接在半导体层 8a 上的第 1 源-漏电极 6 之间的电性连接。此时,接触孔 17 只要保持上部与底部开口并贯穿绝缘膜 12 的状态即可,接触孔 17 的内壁的至少一部分可由层间绝缘膜 33 包覆。

[0094] 如上所述,作为第 2 绝缘膜的层间绝缘膜 33 是代替之前的包含 SiN 的层间绝缘膜的,且为使用有机材料所构成的涂布型的有机绝缘膜。层间绝缘膜 33 是使用本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物进行利用涂布的涂膜形成,并利用光刻法等进行规定的图案化而形成。

[0095] 再者,光刻法包括:在受到加工或处理的基板的表面涂布抗蚀剂组合物来形成抗蚀剂膜的步骤;照射光或电子束对规定的抗蚀剂图案进行曝光,由此形成抗蚀剂图案潜像的曝光步骤;视需要进行加热处理的步骤;继而,对其进行显影来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对基板进行蚀刻等加工的步骤。

[0096] 而且,为了在本实施形态的阵列基板 1 的层间绝缘膜 33 中,可实现所期望的介电常数及折射率,而对本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物的组成进行了最佳化。即,为了在层间绝缘膜 33 中,可进行提高介电常数的控制,本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物含有选自铝、锆、钛、锌、镉、锡、锑及铋所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子作为用于实现高介电常数化的成分来构成。

[0097] 另外,通过本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物含有所述金属氧化物粒子,而可实现使用其所形成的层间绝缘膜 33 的高折射率化。例如,可将层间绝缘膜 33 的折射率控制成 1.55 ~ 1.85 的范围内。

[0098] 进而,第 2 感放射线性树脂组合物的图案化性优异,同时为了可显示出高硬化性能并显示出优异的绝缘性,而含有链转移剂等,对于其他成分也进行了最佳的设计。之后对本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物进行详细说明。

[0099] 其结果,阵列基板 1 以进行层间绝缘膜 33 的介电常数等的调整,且容易代替之前的包含 SiN 的无机层间绝缘膜的方式构成。

[0100] 层间绝缘膜 33 的膜厚并无特别限定,但优选适合于确保公用电极 14 与像素电极 9 之间的绝缘性,并且实现所期望的静电电容的厚度。层间绝缘膜 33 可将其膜厚设为 1 μm 以下,优选 0.1 μm ~ 8 μm ,更优选 0.1 μm ~ 6 μm ,进而更优选 0.1 μm ~ 4 μm 。

[0101] 另外,与绝缘膜 12、公用电极 14 及像素电极 9 相同,层间绝缘膜 33 作为构成阵列基板 1 的构成要素,需要优异的可见光透过性。由本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物所形成的层间绝缘膜 33 如根据后述的实施例也明确那样,具备优异的透明性。而且,层

间绝缘膜 33 的波长 400nm 的光的透过率优选 85% 以上,更优选 90% 以上。

[0102] 以上所说明的层间绝缘膜 33 以不堵塞绝缘膜 12 的接触孔 17 的方式得到图案化,另一方面,以覆盖公用电极 14 的方式配置。

[0103] 在层间绝缘膜 33 上设置有像素电极 9。像素电极 9 为透明电极,具有形成为梳齿状的部分(以下,简称为“梳齿状”或“梳齿状的”)。梳齿状的形状(以下,有时简称为“梳齿形状”)的像素电极 9 经由接触孔 17 而与连接在半导体层 8a 上的第 1 源-漏电极 6 连接。通过设为此种结构,可提升像素的开口率,可实现提供高亮度的显示的像素结构。

[0104] 而且,本实施形态的阵列基板 1 用于本实施形态的液晶显示元件的构成,在梳齿状的像素电极 9 与所述整块状的公用电极 14 之间,形成具有与基板 4 的面平行的成分的电场,并使液晶层的液晶分子在与基板 4 的面平行的面内进行旋转动作(取向变化)。

[0105] 像素电极 9 可如以下那样形成。例如,利用溅镀法等使包含 IT0(Indium Tin Oxide:掺杂有锡的氧化铟)等透明导电材料的膜成膜。继而,利用光刻法等进行图案化,而形成梳齿形状的电极。

[0106] 在像素电极 9 上,能够以覆盖像素电极 9 的方式设置取向膜 10。取向膜 10 控制液晶层的取向。更具体而言,取向膜 10 在使用阵列基板 1 所形成的本实施形态的液晶显示元件中,控制构成液晶层的液晶分子的取向,进而控制液晶层的取向。

[0107] 如后述那样,取向膜 10 可使用(1)含有具有光取向性基的感放射线性聚合体的液晶取向剂、或(2)含有不具有光取向性基的聚酰亚胺的液晶取向剂而获得。(1)液晶取向剂为树脂组合物,且为与用于绝缘膜 12 的形成的第 1 感放射线性树脂组合物或用于层间绝缘膜 33 的形成的第 2 感放射线性树脂组合物不同的,但通过 200℃ 以下的低温热处理来硬化。另外,(2)液晶取向剂中所含有的聚酰亚胺为溶媒可溶型的聚酰亚胺,(2)液晶取向剂与(1)同样地通过 200℃ 以下的加热处理来硬化。因此,通过利用这些液晶取向剂来形成取向膜 10,可使取向膜 10 的形成步骤中的加热对绝缘膜 12 或层间绝缘膜 33 造成的影响变成最小限度。例如,可将有可能因取向膜 10 的形成步骤的加热而产生的绝缘膜 12 的伸缩抑制成最小限度。另外,因可进行 200℃ 以下的加热处理,故可提供就节能的观点而言也优选的阵列基板的制造方法。

[0108] 在具备以上的结构的阵列基板 1 中,将视频信号线 5 与扫描信号线 7 配设成矩阵状。能动元件 8 设置在视频信号线 5 与扫描信号线 7 的交叉部附近,这些构成在阵列基板 1 上得到区划的各像素。

[0109] 图 3 是使用本发明的实施形态的阵列基板的液晶显示元件的示意性的剖面图。

[0110] 如图 3 所示,液晶显示元件 41 为包含图 1 及图 2 所示的阵列基板 1、及彩色滤光片基板 22 的有源矩阵型的 IPS 模式的彩色液晶显示元件。更详细而言,液晶显示元件 41 为包含图 1 及图 2 所示的阵列基板 1、及彩色滤光片基板 22 的有源矩阵型的 FFS 模式的彩色液晶显示元件。液晶显示元件 41 具有阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 经由相对于基板 4 及基板 11 平行地取向的液晶层 23 而对向的结构。

[0111] 如图 3 所示,阵列基板 1 在透明的基板 4 的液晶层 23 一侧的面上具有用于切换的能动元件 8。如上所述,能动元件 8 具有栅电极 7a、栅极绝缘膜 31、半导体层 8a、第 1 源-漏电极 6、及第 2 源-漏电极 5a,作为整体而构成 TFT 元件。而且,在阵列基板 1 上,将连接在第 2 源-漏电极 5a 上的视频信号线 5(图 3 中未图示)、与连接在栅电极 7a 上的扫描信号

线 7 (图 3 中未图示) 配设成矩阵状。能动元件 8 设置在视频信号线 5 与扫描信号线 7 的交叉部附近,通过这些来构成在阵列基板 1 上得到区划的各像素。

[0112] 在能动元件 8 上,可设置作为第 3 绝缘膜的无机绝缘膜 32,且以覆盖无机绝缘膜 32 的方式配置作为第 1 绝缘膜的绝缘膜 12。绝缘膜 12 使用后述的第 1 感放射线性树脂组合物来形成,且以也具备作为平坦化膜的功能的方式形成得厚。

[0113] 在绝缘膜 12 上,整块状的公用电极 14 避开接触孔 17 来配置。在公用电极 14 及绝缘膜 12 上配置作为第 2 绝缘膜的层间绝缘膜 33。如上所述,层间绝缘膜 33 为代替之前的包含 SiN 的层间绝缘膜而所设置的本发明的有机绝缘膜,且成为本实施形态的液晶显示元件 41 的主要的构成要素。

[0114] 在层间绝缘膜 33 上,配置作为透明电极且具有形成梳齿状的部分的像素电极 9。另外,在绝缘膜 12 上形成有贯穿绝缘膜 12,进而也贯穿其下层的无机绝缘膜 32 的接触孔 17。像素电极 9 经由接触孔 17 而与连接在半导体层 8a 上的第 1 源-漏电极 6 连接。在像素电极 9 上设置控制液晶层 23 的取向的取向膜 10。

[0115] 彩色滤光片基板 22 设置在透明的基板 11 的液晶层 23 一侧的面上。另外,彩色滤光片基板 22 是配置有着色图案 15 与黑色矩阵 13 来构成。着色图案 15 采用格子状等规则的形状来排列红色、绿色及蓝色的各微小的图案。再者,关于着色图案 15 的颜色,并不限于所述红色、绿色及蓝色的 3 色,也可以选择其他颜色、或除 3 色外添加黄色来设为 4 色的着色图案。可将所述各色的图案排列来构成彩色滤光片基板。

[0116] 在彩色滤光片基板 22 中,在其与液晶层 23 接触的面上设置有与阵列基板 1 相同的取向膜 10。再者,在取向膜 10 与彩色滤光片基板 22 之间,为了将彩色滤光片基板 22 的表面的凹凸加以平坦化,也可以形成平坦化膜。

[0117] 如上所述,在本实施形态的液晶显示元件 41 中,在阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 的与各液晶层 23 接触的面上设置有取向膜 10。取向膜 10 视需要实施摩擦等取向处理,而实现在阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 之间所夹持的液晶层 23 的均匀的平行取向。

[0118] 经由液晶层 23 而对向的阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 之间的距离通过间隔件 (未图示) 而保持成规定的值,通常为 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。另外,阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 通过设置在两者的周边部的密封材 (未图示) 而相互固定。

[0119] 在阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 中,在与接触液晶层 23 之侧的相反侧,分别配置有偏光板 28。

[0120] 图 3 中,符号 27 是从成为液晶显示元件 41 的光源的背光源单元 (未图示) 朝液晶层 23 照射的背光源光。

[0121] 作为背光源单元,例如可使用将冷阴极荧光灯 (Cold Cathode Fluorescent Lamp, CCFL) 等荧光灯与散射板加以组合的结构。另外,也可以使用将白色发光二极管 (Light Emitting Diode, LED) 作为光源的背光源单元。作为白色 LED,例如可列举:将红色 LED、绿色 LED、及蓝色 LED 组合并通过混色而获得白色光的白色 LED,将蓝色 LED、红色 LED、及绿色荧光体组合并通过混色而获得白色光的白色 LED,将蓝色 LED、红色发光荧光体、及绿色发光荧光体组合并通过混色而获得白色光的白色 LED,通过蓝色 LED 与钇铝石榴石 (Yttrium Aluminium Garnet, YAG) 系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、及绿色发光荧光体组合并通过混色而获得白色光的白色 LED,将紫外

线 LED、红色发光荧光体、绿色发光荧光体、及蓝色发光荧光体组合并通过混色而获得白色光的白色 LED 等。

[0122] 如以上所述那样,本实施形态的液晶显示元件 41 具有通过本实施形态的阵列基板 1 与彩色滤光片基板 22 来夹持液晶层 23 的构成。在阵列基板 1 中,经由贯穿绝缘膜 12 及无机绝缘膜 32 而设置的接触孔 17,实现像素电极 9 与第 1 源-漏电极 6 的电性连接。而且,对像素电极 9 施加由视频信号线 5 所产生的信号电压,通过在与公用电极 14 之间产生的横向电场,即在像素电极 9 与公用电极 14 之间产生的电场的与基板 4、基板 11 平行的成分,使液晶层 23 的液晶分子在与基板 4、基板 11 的平面平行的面内进行旋转动作(取向变化)。利用所述方式,液晶显示元件 41 针对每个像素控制液晶层 23 的光的透过特性来形成图像。

[0123] 此处,液晶显示元件 41 是液晶层 23 的液晶分子在基板 4、基板 11 的面内进行旋转动作的 IPS 模式的元件,液晶分子的动作与之前的 TN 模式等不同。即,液晶显示元件 41 的相对于夹持液晶层的基板 4、基板 11 的液晶分子的倾斜角的变化少。因此,液晶显示元件 41 实现宽广的视角特性,并可进行高画质化的图像显示。

[0124] 另外,本实施形态的液晶显示元件 41 具有在公用电极 14 上设置层间绝缘膜 33,进而在层间绝缘膜 33 上配置梳齿形状的像素电极 9 的结构。根据该结构,像素的开口率提升,实现高亮度下的图像显示。

[0125] 而且,在液晶显示元件 41 中,层间绝缘膜 33 为使用之后将详述的本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物所形成的包含有机材料的涂布型的层间绝缘膜。即,层间绝缘膜 33 可由通过涂布法的涂膜的形成与利用光刻法的图案化来形成,可进行高处理量的成膜,且可实现高生产性。另外,液晶显示装置 41 在使用有机材料的层间绝缘膜 33 中,进行了可进行提高介电常数的控制的成分设计,即便不使用之前的包含 SiN 的无机层间绝缘膜,也可以代替其来进行与之前相同的优异的图像显示。

[0126] 进而,在液晶显示元件 41 中,绝缘膜 12 使用之后将详述的第 1 感放射线性树脂组合物来形成。因此,绝缘膜 12 具备如下的特征:即便在通过放射线照射后的加热硬化而形成后,进而受到加热,热收缩率也小,因此膜的伸缩率小。因此,在形成绝缘膜 12 后,即便存在例如用以形成其他构成构件的加热步骤,由加热所引起的绝缘膜 12 的尺寸的变动也小,因此可使对位于绝缘膜 12 上的公用电极 14 或层间绝缘膜 33 施加的应力变成最小限度,而抑制构件间的剥离等问题。

[0127] 如以上那样,本实施形态的液晶显示元件具备高生产性、优异的画质及高可靠性。而且,在此种性能的实现过程中,本实施形态的阵列基板成为重要的构成要素,尤其,作为阵列基板的第 2 绝缘膜的层间绝缘膜的特性变得重要。使用第 2 感放射线性树脂组合物而所形成的层间绝缘膜是使用有机材料来构成,能够以具有理想的介电特性的方式进行介电常数的控制,并可容易地代替之前的包含 SiN 的无机层间绝缘膜。另外,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第 1 感放射线性树脂组合物而所形成的绝缘膜。而且,该层间绝缘膜与绝缘膜十分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可靠性。

[0128] 以下,对分别用以形成层间绝缘膜及绝缘膜的第 2 感放射线性树脂组合物及第 1 感放射线性树脂组合物进行详细说明。首先,对形成作为第 1 绝缘膜的绝缘膜的本实施形

态的第1感放射线性树脂组合物进行说明,之后,对用以形成作为第2绝缘膜的层间绝缘膜的本实施形态第2感放射线性树脂组合物进行说明。

[0129] <第1感放射线性树脂组合物>

[0130] 在本实施形态的阵列基板中,用于作为其构成构件之一的绝缘膜的制造的第1感放射线性树脂组合物不论是正型、负型,均将[A]碱可溶性树脂作为必需成分,在正型感放射线性树脂组合物的情况下,更含有[B]醌二叠氮化合物作为必需成分,在负型感放射线性树脂组合物的情况下,含有[C]聚合性化合物、及[D]感放射线性聚合引发剂。

[0131] 第1感放射线性树脂组合物不论是正型及负型,均可含有[E]热酸产生剂,进而,可含有后述的[F]硬化促进剂。另外,只要无损本发明的效果,也可以含有其他任意成分。

[0132] 以下,对本实施形态的第1感放射线性树脂组合物中所含有的各成分进行说明。

[0133] <[A]碱可溶性树脂>

[0134] [A]碱可溶性树脂只要是具有碱显影性的树脂,则并无限定。而且,[A]碱可溶性树脂优选含有具有羧基的构成单元与具有聚合性基的构成单元的树脂、或者通过对聚酰胺酸进行脱水闭环来加以酰亚胺化所获得的聚酰亚胺树脂。

[0135] 以下,首先对作为[A]碱可溶性树脂的例子的含有具有羧基的构成单元与具有聚合性基的构成单元的丙烯酸系树脂进行说明。

[0136] 关于含有具有羧基的构成单元与具有聚合性基的构成单元的丙烯酸系树脂,所谓具有聚合性基的构成单元,优选选自具有环氧基的构成单元及具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元所组成的群组中的至少一种构成单元。通过[A]碱可溶性树脂含有所述特定构成单元,可形成具有优异的表面硬化性及深部硬化性的硬化膜,即本实施形态的绝缘膜。

[0137] 所述具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元例如可通过如下方法来形成:使共聚物中的环氧基与(甲基)丙烯酸进行反应的方法,使共聚物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯进行反应的方法,使共聚物中的羟基与具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯进行反应的方法,使共聚物中的酸酐部位与(甲基)丙烯酸进行反应的方法。这些方法之中,特优选使共聚物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯进行反应的方法。

[0138] 含有具有羧基的构成单元、及具有环氧基作为聚合性基的构成单元的[A]碱可溶性树脂可使(A1)选自自由不饱和羧酸及不饱和羧酸酐所组成的群组中的至少一种(以下,也称为“(A1)化合物”)、与(A2)含有环氧基的不饱和化合物(以下,也称为“(A2)化合物”)进行共聚来合成。在此情况下,[A]碱可溶性树脂变成包含由选自自由不饱和羧酸及不饱和羧酸酐所组成的群组中的至少一种所形成的构成单元、以及由含有环氧基的不饱和化合物所形成的构成单元的共聚物。

[0139] [A]碱可溶性树脂例如可通过在聚合引发剂的存在下,使供给含有羧基的构成单元的(A1)化合物与供给含有环氧基的构成单元的(A2)化合物在溶媒中进行共聚来制造。另外,在设为正型的情况下,也可以进一步添加(A3)供给含有羟基的构成单元的含有羟基的不饱和化合物(以下,也称为“(A3)化合物”)来制成共聚物。进而,在[A]碱可溶性树脂的制造过程中,也可以与所述(A1)化合物、(A2)化合物及(A3)化合物一同进一步添加(A4)化合物(供给源自所述(A1)化合物、(A2)化合物及(A3)化合物的构成单元以外的构成单元的不饱和化合物)来制成共聚物。以下,对各化合物进行详述。

[0140] [(A1)化合物]

[0141] 作为(A1)化合物,可列举:不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸的酐、多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯等。

[0142] 作为不饱和单羧酸,例如可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。

[0143] 作为不饱和二羧酸,例如可列举:顺丁烯二酸、反丁烯二酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等。

[0144] 作为不饱和二羧酸的酐,例如可列举:作为所述二羧酸所例示的化合物的酐等。

[0145] 作为多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯,例如可列举:丁二酸单[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。

[0146] 这些(A1)化合物之中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸酐,就共聚反应性、对于碱性水溶液的溶解性及获得的容易性而言,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸酐。

[0147] 这些(A1)化合物可单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0148] 基于(A1)化合物及(A2)化合物(视需要任意的(A3)化合物及(A4)化合物)的合计,(A1)化合物的使用比例优选5质量%~30质量%,更优选10质量%~25质量%。通过将(A1)化合物的使用比例设为5质量%~30质量%,而使[A]碱可溶性树脂对于碱性水溶液的溶解性最佳化,并且可获得放射线性感度优异的绝缘膜。

[0149] [(A2)化合物]

[0150] (A2)化合物为具有自由基聚合性的含有环氧基的不饱和化合物。作为环氧基,可列举:氧杂环丙基(1,2-环氧基结构)或氧杂环丁基(1,3-环氧基结构)等。

[0151] 作为具有氧杂环丙基的不饱和化合物,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-环氧基丁酯、甲基丙烯酸3,4-环氧基丁酯、丙烯酸6,7-环氧基庚酯、甲基丙烯酸6,7-环氧基庚酯、 α -乙基丙烯酸-6,7-环氧基庚酯、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-环氧环己基甲酯等。这些之中,就提升共聚反应性及绝缘膜等的耐溶媒性等的观点而言,优选为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-环氧基庚酯、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-环氧环己酯、丙烯酸3,4-环氧环己酯等。

[0152] 作为具有氧杂环丁基的不饱和化合物,例如可列举:

[0153] 3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-乙基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-苯基氧杂环丁烷等丙烯酸酯;

[0154] 3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-乙基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-二氟氧杂环丁烷等甲基丙烯酸酯等。

[0155] 这些 (A2) 化合物之中, 优选甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸 3,4- 环氧环己酯、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3- 乙基氧杂环丁烷。这些 (A2) 化合物可单独使用, 也可以将两种以上混合使用。

[0156] 基于 (A1) 化合物以及 (A2) 化合物 (视需要任意的 (A3) 化合物及 (A4) 化合物) 的合计, (A2) 化合物的使用比例优选 5 质量%~60 质量%, 更优选 10 质量%~50 质量%。通过将 (A2) 化合物的使用比例设为 5 质量%~60 质量%, 可形成具有优异的硬化性等的硬化膜, 即本实施形态的绝缘膜。

[0157] [(A3) 化合物]

[0158] 作为 (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。

[0159] 作为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。

[0160] 作为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。

[0161] 作为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。作为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。

[0162] 作为羟基苯乙烯, 优选邻羟基苯乙烯、对羟基苯乙烯、 α - 甲基 - 对羟基苯乙烯。

[0163] 这些 (A3) 化合物可单独使用, 也可以将两种以上混合使用。

[0164] 基于 (A1) 化合物、(A2) 化合物以及 (A3) 化合物 (视需要任意的 (A4) 化合物) 的合计, (A3) 化合物的使用比例优选 1 质量%~30 质量%, 更优选 5 质量%~25 质量%。

[0165] [(A4) 化合物]

[0166] (A4) 化合物只要是所述 (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。作为 (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、顺丁烯二酰亚胺化合物、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。

[0167] 作为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、甲基丙烯酸正月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸正硬脂基酯等。

[0168] 作为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。

[0169] 作为丙烯酸链状烷基酯, 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、丙烯酸正月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸正硬脂基酯等。

[0170] 作为丙烯酸环状烷基酯, 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。

[0171] 作为甲基丙烯酸芳基酯,例如可列举:甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯等。

[0172] 作为丙烯酸芳基酯,例如可列举:丙烯酸苯酯、丙烯酸苄酯等。

[0173] 作为不饱和二羧酸二酯,例如可列举:顺丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、衣康酸二乙酯等。

[0174] 作为顺丁烯二酰亚胺化合物,例如可列举:N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-环己基顺丁烯二酰亚胺、N-苄基顺丁烯二酰亚胺、N-(4-羟基苯基)顺丁烯二酰亚胺、N-(4-羟基苄基)顺丁烯二酰亚胺、N-琥珀酰亚胺基-3-顺丁烯二酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚胺基-4-顺丁烯二酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚胺基-6-顺丁烯二酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚胺基-3-顺丁烯二酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)顺丁烯二酰亚胺等。

[0175] 作为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。

[0176] 作为共轭二烯,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。

[0177] 作为含有四氢呋喃骨架的不饱和化合物,例如可列举:甲基丙烯酸四氢糠酯、2-甲基丙烯酰氧基-丙酸四氢糠酯、3-(甲基)丙烯酰氧基四氢呋喃-2-酮等。

[0178] 作为其他不饱和化合物,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。

[0179] 这些(A4)化合物之中,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、顺丁烯二酰亚胺化合物、四氢呋喃骨架、不饱和芳香族化合物、丙烯酸环状烷基酯。这些之中,就共聚反应性及对于碱性水溶液的溶解性的观点而言,特优选苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正月桂酯、甲基丙烯酸苄酯、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-甲基环己酯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-环己基顺丁烯二酰亚胺、甲基丙烯酸四氢糠酯。

[0180] 这些(A4)化合物可单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0181] 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,优选10质量%~80质量%。

[0182] <含有具有羧基的构成单元与具有环氧基作为聚合性基的构成单元的[A]碱可溶性树脂的合成方法1>

[0183] [A]碱可溶性树脂例如可通过在聚合引发剂的存在下,使所述(A1)化合物及(A2)化合物(任意的(A3)化合物及(A4)化合物)在溶媒中进行共聚来制造。根据该合成方法,可合成至少含有具有环氧基的构成单元的共聚物。

[0184] 作为用以制造[A]碱可溶性树脂的聚合反应中所使用的溶媒,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。

[0185] 作为用以制造[A]碱可溶性树脂的聚合反应中所使用的聚合引发剂,可使用通常作为自由基聚合引发剂而为人所知的。作为自由基聚合引发剂,例如可列举:2,2'-偶氮双异丁腈(Azobisisobutyronitrile, 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。

[0186] 在用以制造[A]碱可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。

[0187] 作为分子量调整剂,例如可列举:氯仿、四溴化碳等卤化烃类;正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、硫代乙醇酸等硫醇类;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;蒽品油烯、 α -甲基苯乙烯二聚体等。

[0188] [A] 碱可溶性树脂的重量平均分子量 (M_w) 优选 1000 ~ 30000,更优选 5000 ~ 20000。通过将 [A] 碱可溶性树脂的 M_w 设为所述范围,可提高第 1 感放射线性树脂组合物对于放射线的感度及显影性。再者,本说明书中的聚合体的 M_w 及数量平均分子量 (M_n) 可通过利用下述的条件的凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 来测定。

[0189] 装置:GPC-101(昭和电工制造)

[0190] 管柱:将 GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803 及 GPC-KF-804 结合

[0191] 流动相:四氢呋喃

[0192] 管柱温度:40℃

[0193] 流速:1.0mL/min

[0194] 试样浓度:1.0 质量%

[0195] 试样注入量:100 μ L

[0196] 检测器:示差折射计

[0197] 标准物质:单分散聚苯乙烯

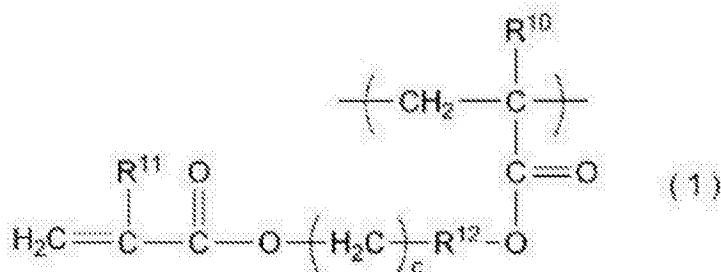
[0198] <含有具有羧基的构成单元与具有(甲基)丙烯酸基作为聚合性基的构成单元的 [A] 碱可溶性树脂的合成方法 2>

[0199] [A] 碱可溶性树脂例如可使可利用一种以上的所述 (A1) 化合物来合成的共聚物(以下,也称为“特定共聚物”)、与所述 (A2) 化合物进行反应来合成。根据该合成方法,可合成至少含有具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元的共聚物。

[0200] [A] 碱可溶性树脂所含有的具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元可使共聚物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯进行反应而获得,反应后的具有(甲基)丙烯酸基的构成单元由下述式 (1) 表示。该构成单元可使源自 (A1) 化合物的特定共聚物中的羧基与 (A2) 化合物的环氧基进行反应,并形成酯键而获得。

[0201] [化 1]

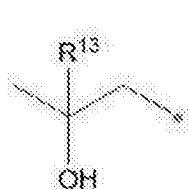
[0202]



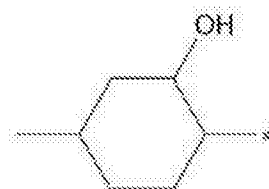
[0203] 所述式 (1) 中, R^{10} 及 R^{11} 分别独立地为氢原子或甲基。 c 为 1 ~ 6 的整数。 R^{12} 为由下述式 (2-1) 或下述式 (2-2) 所表示的二价的基。

[0204] [化 2]

[0205]



(2-1)



(2-2)

[0206] 所述式 (2-1) 中, R^{13} 为氢原子或甲基。所述式 (2-1) 及所述式 (2-2) 中, * 表示与氧原子进行键结的部位。

[0207] 关于由所述式 (1) 所表示的构成单元,例如当使具有羧基的共聚物与作为 (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进行反应时,所述式 (1) 中的 R^{12} 变成所述式 (2-1)。另一方面,当使具有羧基的共聚物与作为 (A2) 化合物的甲基丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯等化合物进行反应时,所述式 (1) 中的 R^{12} 变成所述式 (2-2)。

[0208] 当合成特定共聚物时,可将 (A1) 化合物以外的化合物,例如所述 (A3) 化合物、(A4) 化合物等用作共聚成分。作为这些化合物,就共聚反应性的观点而言,优选甲基丙烯酸甲酯、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

[0209] 四氢呋喃 -2- 基酯、1,3- 丁二烯。

[0210] 作为特定共聚物的共聚的方法,例如可列举:使用自由基聚合引发剂,使 (A1) 化合物、及视需要的 (A3) 化合物等在溶媒中进行聚合的方法。

[0211] 作为自由基聚合引发剂,可列举与所述 [A] 碱可溶性树脂一项中所例示的自由基聚合引发剂相同的。相对于聚合性不饱和化合物 100 质量%,自由基聚合引发剂的使用量为 0.1 质量%~50 质量%,优选 0.1 质量%~20 质量%。

[0212] 特定共聚物可在聚合反应溶液的状态下供于 [A] 碱可溶性树脂的制造,也可以将共聚物暂时从溶液中分离后供于 [A] 碱可溶性树脂的制造。

[0213] 另外,特定共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 优选 5.0 以下,更优选 3.0 以下。

[0214] 通过将分子量分布 (M_w/M_n) 设为 5.0 以下,可良好地保持所获得的图案的形状。另外,含有具有所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。即,在显影步骤中,可不产生显影残留,而容易地形成规定图案。

[0215] 源自特定共聚物的 (A1) 化合物的构成单元的含有率优选 5 质量%~60 质量%,更优选 7 质量%~50 质量%,特优选 8 质量%~40 质量%。

[0216] 源自特定共聚物的 (A1) 化合物以外的 (A3) 化合物、(A4) 化合物等化合物的构成单元的含有率为 10 质量%~90 质量%、20 质量%~80 质量%。

[0217] 在特定共聚物与 (A2) 化合物的反应中,视需要在适当的催化剂的存在下,优选向含有聚合抑制剂的共聚物的溶液中投入具有环氧基的不饱和化合物,并在升温下搅拌规定时间。作为所述催化剂,例如可列举溴化四丁基铵等。作为所述聚合抑制剂,例如可列举对甲氧基苯酚等。反应温度优选 70℃~100℃。反应时间优选 8 小时~12 小时。

[0218] 相对于源自共聚物中的 (A1) 化合物的羧基, (A2) 化合物的使用比例优选 5 质量%~99 质量%,更优选 10 质量%~97 质量%。通过将 (A2) 化合物的使用比例设为所述范围,与共聚物的反应性、绝缘膜的硬化性等进一步提升。(A2) 化合物可单独使用、或将两种以上混合使用。

[0219] 其次,对作为 [A] 碱可溶性树脂的聚酰亚胺树脂(以下,也简称为“聚酰亚胺”)进行说明。

[0220] 聚酰亚胺可通过对聚酰胺酸进行脱水闭环来加以酰亚胺化而获得。此种聚酰胺酸例如可通过使四羧酸二酐与二胺进行反应而获得,具体而言,可根据日本专利特开 2010-97188 号公报中所记载的方法而获得。

[0221] 作为 [A] 碱可溶性树脂的聚酰亚胺可以是对作为其前驱物的聚酰胺酸所具有的所有酰胺酸结构进行脱水闭环而成的完全酰亚胺化物,也可以是仅对酰胺酸结构的一部分进行脱水闭环,而并存有酰胺酸结构与酰亚胺环结构的部分酰亚胺化物。

[0222] 作为 [A] 碱可溶性树脂的聚酰亚胺的酰亚胺化率优选 30% 以上,更优选 50%~99%,进而更优选 65%~99%。其中,该情况下的酰亚胺化率是以百分率表示酰亚胺环结构的数量相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构的数量与酰亚胺环结构的数量的合计所占的比例的。此处,酰亚胺环的一部分可为异酰亚胺环,其例如能够以日本专利特开 2010-97188 号公报中所记载的方式来获得。

[0223] <[B] 醌二叠氮化合物>

[0224] 本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物可含有 [A] 碱可溶性树脂作为必需成分,并且含有 [B] 醌二叠氮化合物。由此,可用作正型的第 1 感放射线性树脂组合物。

[0225] [B] 醌二叠氮化合物是通过放射线的照射而产生羧酸的醌二叠氮化合物。作为 [B] 醌二叠氮化合物,可使用酚性化合物或醇性化合物(以下,称为“母核”)与 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤的缩合物。

[0226] 作为所述母核,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、(聚羟基苯基)烷烃、其他母核等。

[0227] 作为三羟基二苯甲酮,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。

[0228] 作为四羟基二苯甲酮,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。

[0229] 作为五羟基二苯甲酮,例如可列举:2,3,4,2',6'-五羟基二苯甲酮等。

[0230] 作为六羟基二苯甲酮,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。

[0231] 作为(聚羟基苯基)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'-螺双茚-5,6,7,5',6',7'-己醇、2,2,4-三甲基-7,2',4'-三羟基黄烷等。

[0232] 作为其他母核,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。

[0233] 这些母核之中,可优选使用 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。

[0234] 作为 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤,优选 1,2-萘醌二叠氮磺酰氯。作为 1,2-萘醌二叠氮磺酰氯,例如可列举:1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯等。这些之中,更优选 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯。

[0235] 在酚性化合物或醇性化合物(母核)与 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤的缩合反应中,可使用相对于酚性化合物或醇性化合物中的 OH 基数,优选相当于 30mol%~85mol%,更优选相当于 50mol%~70mol% 的 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤。缩合反应可通过公知的方法来实现。

[0236] 另外,作为 [B] 醌二叠氮化合物,也可以适宜地使用将以上所例示的母核的酯键变更成酰胺键的 1,2-萘醌二叠氮磺酰胺类,例如 2,3,4-三氨基二苯甲酮-1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰胺等。

[0237] 这些 [B] 醌二叠氮化合物可单独使用、或将两种以上组合使用。相对于 [A] 碱可溶性树脂 100 质量份,本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物中的醌二叠氮化合物的使用比例优选 5 质量份~100 质量份,更优选 10 质量份~50 质量份。通过将醌二叠氮化合物的使用比例设为所述范围,可增大放射线的照射部分与未照射部分对于成为显影液的碱性水溶液的溶解度的差,而提升图案化性能。另外,也可以使利用该感放射线性树脂组合物所获得的绝缘膜的耐溶媒性变得良好。

[0238] <[C] 聚合性化合物>

[0239] 本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物可含有 [A] 碱可溶性树脂作为必需成分,并且含有 [C] 聚合性化合物与后述的 [D] 感放射线性聚合引发剂来代替所述 [B] 醌二叠氮化合物。由此,可用作负型的第 1 感放射线性树脂组合物。

[0240] 作为本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物中所含有的 [C] 聚合性化合物,例如除 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、双苯氧基乙醇茛二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-羟基-3-(甲基)丙烯酰氧基丙酯、(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、三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、环氧乙烷改性二季戊四醇六丙烯酸酯、丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯等以外,可列举使具有直链亚烷基及脂环式结构、且具有两个以上的异氰酸酯基的化合物与分子内具有一个以上的羟基、且具有 3 个~5 个(甲基)丙烯酰氧基的化合物进行反应而获得的(甲基)丙烯酸聚氨酯化合物等。

[0241] [C] 聚合性化合物可单独使用、或将两种以上混合使用。

[0242] 相对于 [A] 碱可溶性树脂 100 质量份,第 1 感放射线性树脂组合物中的 [C] 聚合性化合物的含有比例优选 20 质量份~200 质量份,更优选 40 质量份~160 质量份。通过将 [C] 聚合性化合物的使用比例设为所述范围,可制成密接性优异,即便在低曝光量下,也具有充分的硬度的硬化膜,即绝缘膜。

[0243] <[D] 感放射线性聚合引发剂>

[0244] 与 [C] 聚合性化合物一同包含于本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物中的 [D] 感放射线性聚合引发剂是感应放射线, 并产生可使 [C] 聚合性化合物的聚合开始的活性种的成分。作为此种 [D] 感放射线性聚合引发剂, 可列举: 0- 酰基脲化合物、苯乙酮化合物、联咪唑化合物等。这些化合物可单独使用, 也可以将两种以上混合使用。

[0245] 作为 0- 酰基脲化合物, 例如可列举: 1,2- 辛二酮 1-[4-(苯硫基)-2-(0- 苯甲酰基脲)]、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、1-[9- 乙基-6- 苯甲酰基-9. H.- 咪唑-3- 基]-辛烷-1- 酮脲-0- 乙酸酯、1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-乙烷-1- 酮脲-0- 苯甲酸酯、1-[9- 正丁基-6-(2- 乙基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-乙烷-1- 酮脲-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)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢吡喃基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-5- 四氢呋喃基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4-(2,2- 二甲基-1,3- 二氧杂环戊基) 甲氧基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲) 等。

[0246] 这些之中, 优选 1,2- 辛二酮 1-[4-(苯硫基)-2-(0- 苯甲酰基脲)]、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基苯甲酰基)-9H- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4- 四氢呋喃基甲氧基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)、或乙酮-1-[9- 乙基-6-(2- 甲基-4-(2,2- 二甲基-1,3- 二氧杂环戊基) 甲氧基苯甲酰基)-9. H.- 咪唑-3- 基]-1-(0- 乙酰基脲)。

[0247] 作为苯乙酮化合物, 例如可列举: α - 氨基酮化合物、 α - 羟基酮化合物。

[0248] 作为 α - 氨基酮化合物, 例如可列举: 2- 苄基-2- 二甲基氨基-1-(4- 吗啉基苯基)-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- 甲硫基苯基)-2- 吗啉基丙烷-1- 酮等。

[0249] 作为 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。

[0250] 作为苯乙酮化合物, 优选 α - 氨基酮化合物, 特优选 2- 苄基-2- 二甲基氨基-1-(4- 吗啉基苯基)-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- 甲硫基苯基)-2- 吗啉基丙烷-1- 酮。

[0251] 作为联咪唑化合物, 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。

[0252] [D] 感放射线性聚合引发剂可单独使用、或将两种以上混合使用。相对于 [A] 碱可溶性树脂 100 质量份, [D] 感放射线性聚合引发剂的含有比例优选 1 质量份~ 40 质量份, 更优选 5 质量份~ 30 质量份。通过将 [D] 感放射线性聚合引发剂的使用比例设为 1 质量份~ 40 质量份, 即便是低曝光量, 第 1 感放射线性树脂组合物也可以形成具有高耐溶媒性、高硬度及高密接性的绝缘膜。

[0253] <[E] 热酸产生剂>

[0254] 本实施形态的第1感放射线性树脂组合物可含有[E]热酸产生剂。此处,将热酸产生剂定义为如下的化合物,该化合物可释放出作为通过加热来使[A]碱可溶性树脂硬化时的催化剂发挥作用的酸性活性物质。使用此种[E]热酸产生剂尤其就可实现200℃以下的低温的硬化温度的观点而言适宜。即,通过使用[E]热酸产生剂,可进一步促进第1感放射线性树脂组合物的显影后的加热步骤中的[A]碱可溶性树脂的硬化反应,并形成表面硬度及耐热性优异的硬化膜,即本实施形态的绝缘膜。因此,即便在之后的步骤中受到热历程,也可以减小膜的伸缩率。该效果通过与后述的[F]硬化促进剂的组合而容易显现。

[0255] [E]热酸产生剂包含离子性化合物及非离子性化合物。

[0256] 作为离子性化合物,优选不含重金属或卤素离子的。

[0257] 作为离子性的热酸产生剂,例如可列举:三苯基铈、1-二甲硫基萘、1-二甲硫基-4-羟基萘、1-二甲硫基-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、这些的甲磺酸盐、三氟甲磺酸盐、樟脑磺酸盐、对甲苯磺酸盐、六氟磺酸盐等。

[0258] 作为非离子性的[E]热酸产生剂,例如可列举:含有卤素的化合物、重氮甲烷化合物、砷化合物、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、砷苯并三唑化合物等。这些之中,特优选磺酰亚胺化合物。

[0259] 作为磺酰亚胺化合物,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(Midori Kagaku)公司)、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺(商品名“SI-106”,绿化学公司)、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)琥珀酰亚胺(商品名“SI-101”,绿化学公司)、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)二苯基顺丁烯二酰亚胺(商品名“PI-105”,绿化学公司)、N-(樟脑磺酰氧基)二苯基顺丁烯二酰亚胺、4-甲基苯基磺酰氧基)二苯基顺丁烯二酰亚胺、N-(2-三氟甲基苯基磺酰氧基)二苯基顺丁烯二酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)二苯基顺丁烯二酰亚胺、N-(4-氟苯基磺酰氧基)二苯基顺丁烯二酰亚胺、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”,绿化学公司)、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”,绿化学公司)、N-(三氟甲烷磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-105”,绿化学公司)、N-(九氟丁烷磺酰氧基)双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧基酰亚胺(商品名“NDI-109”,绿化学公司)、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”,绿化学公司)、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”,绿化学公司)、N-(樟脑磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-106”,绿化学公司)、N-(4-甲基苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-101”,绿化学公司)、N-(苯基磺酰氧基)萘基二羧基酰亚胺(商品名“NAI-100”,绿化学公司)、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”,绿化学公司)、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”,绿化学公司)、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。

[0260] 作为其他[E]热酸产生剂,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。

[0261] 这些[E]热酸产生剂之中,就[A]碱可溶性树脂的硬化反应的催化剂作用的观点而言,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。

[0262] 相对于[A]碱可溶性树脂100质量份,[E]热酸产生剂的使用量优选0.1质量份~10质量份,更优选1质量份~5质量份。通过将[E]热酸产生剂的使用量设为所述范围,可使第1感放射线性树脂组合物的感度最佳化,可维持透明性并形成表面硬度高的硬化膜即绝缘膜。

[0263] <[F]硬化促进剂>

[0264] 本实施形态的第1感放射线性树脂组合物可含有[F]硬化促进剂。[F]硬化促进剂为发挥促进硬化的功能的化合物,就实现200℃以下的低温硬化的观点而言适宜。

[0265] [F]硬化促进剂为选自4,4'-二氨基二苯基砒、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-硝基苯胺等在分子中具有吸电子基与氨基的化合物,三级胺化合物,酰胺化合物,硫醇化合物,封闭异氰酸酯化合物及含有咪唑环的化合物所组成的群组中的至少一种化合物。

[0266] 通过第1感放射线性树脂组合物含有选自所述特定的化合物群组中的[F]硬化促进剂,可促进第1感放射线性树脂组合物的硬化,并实现绝缘膜的低温硬化,具体而言,实现200℃以下的硬化。由此,即便在之后的步骤中受到热历程,也可以减小膜的伸缩率。该效果通过与[E]热酸产生剂的组合而容易显现。进而,通过使用[F]硬化促进剂,也可以提升第1感放射线性树脂组合物的保存稳定性。

[0267] <其他任意成分>

[0268] 除 [A] 碱可溶性树脂与 [B] 醌二叠氮化合物、或者 [A] 碱可溶性树脂与 [C] 聚合性化合物及 [D] 感放射线性聚合引发剂以外，且除 [E] 热酸产生剂或 [F] 硬化促进剂以外，本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物在无损本发明的效果的范围内，视需要可含有界面活性剂、保存稳定剂、粘接助剂、耐热性提升剂等其他任意成分。所述各任意成分可单独使用，也可以将两种以上混合使用。以下，记载各成分。

[0269] [界面活性剂]

[0270] 界面活性剂能够以进一步提升第 1 感放射线性树脂组合物的涂膜形成性为目的来使用。作为界面活性剂，例如可列举可用于后述的第 2 感放射线性树脂组合物的氟系界面活性剂、硅酮系界面活性剂及其他界面活性剂。

[0271] [保存稳定剂]

[0272] 作为保存稳定剂，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- 苯基羟基胺铝等。

[0273] [粘接助剂]

[0274] 粘接助剂能够以进一步提升由第 1 感放射线性树脂组合物所获得的绝缘膜与位于其下方的层或基板等的粘接性为目的来使用。作为粘接助剂，可优选使用具有羧基、甲基丙烯酰基、乙烯基、异氰酸酯基、氧杂环丙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、乙烯基三甲氧基硅烷、 γ - 异氰酸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。

[0275] < 第 1 感放射线性树脂组合物的制备方法 >

[0276] 本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物通过将除 [A] 碱可溶性树脂与 [B] 醌二叠氮化合物或 [C] 聚合性化合物及 [D] 感放射线性聚合引发剂以外，[E] 热酸产生剂、[F] 硬化促进剂、或视需要而添加的其他任意成分均匀地混合来制备。该第 1 感放射线性树脂组合物优选溶解在适当的溶媒中而以溶液状来使用。溶媒可单独使用、或将两种以上混合使用。

[0277] 作为本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物的制备中所使用的溶媒，可使用使必需成分及任意成分均匀地溶解、且不与各成分进行反应的。作为此种溶媒，可列举与作为可用于制造所述 [A] 碱可溶性树脂的溶媒所例示的溶媒相同的。

[0278] 溶媒的含量并无特别限定，但就所获得的第 1 感放射线性树脂组合物的涂布性、稳定性等的观点而言，优选第 1 感放射线性树脂组合物的除溶媒以外的各成分的合计浓度变成 5 质量% ~ 50 质量% 的量，更优选所述合计浓度变成 10 质量% ~ 40 质量% 的量。当制备第 1 感放射线性树脂组合物的溶液时，实际上在所述浓度范围内，设定对应于使用目的或所期望的膜厚的值等的固体成分浓度（组合物溶液中所占的溶媒以外的成分）。更优选对应于朝基板上的涂膜的形成方法来设定，但之后对其进行叙述。

[0279] 以所述方式制备的溶液状的组合物优选在使用孔径为 0.5 μm 左右的微孔过滤器等进行过滤后用于绝缘膜的形成。

[0280] 根据通过所述成分与调整方法所获得的第 1 感放射线性树脂组合物，可形成热历程后的伸缩率小的绝缘膜。另外，该第 1 感放射线性树脂组合物可低温效果，具体而言，在 200℃ 以下的硬化温度下形成该绝缘膜。进而，有时即便是更适合在树脂基板上形成绝缘膜

的 180℃ 以下的硬化温度,也可以形成绝缘膜。

[0281] 其次,对本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物进行详细说明,所述本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物用以形成代替之前的包含 SiN 的层间绝缘膜、且作为本实施形态的阵列基板及液晶显示元件的主要构成要素的层间绝缘膜。

[0282] <第 2 感放射线性树脂组合物>

[0283] 如上所述,本发明的实施形态的阵列基板的层间绝缘膜为包含有机材料的涂布型的层间绝缘膜,且配置在公用电极与像素电极之间。本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物是适合于该层间绝缘膜的形成的感放射线性的树脂组合物。

[0284] 本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物含有 [X] 碱可溶性树脂, [Y] 选自由铝、锆、钛、锌、镉、锡、锑及铈所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,以及 [V] 链转移剂来构成。第 2 感放射线性树脂组合物可更含有 [Z] 多官能丙烯酸酯及 [W] 感放射线性聚合引发剂。

[0285] [X] 碱可溶性树脂只要是具有碱显影性的树脂,则并无限定。在第 2 感放射线性树脂组合物的情况下,关于 [X] 碱可溶性树脂,以下也简称为 [X] 聚合体。

[0286] 作为 [X] 聚合体,可使用所述第 1 感放射线性树脂组合物中所记载的丙烯酸系树脂或聚酰亚胺。而且,这些之中, [X] 聚合体尤其可设为含有 (X1) 具有芳香环的构成单元及 (X2) 具有 (甲基) 丙烯酰氧基的构成单元的聚合体。

[0287] 另外,只要无损本发明的效果,则本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物可含有其他任意成分。

[0288] 以下,对本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物中所含有的各成分进行说明。

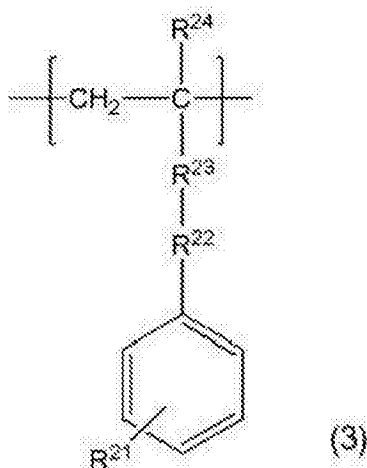
[0289] <[X] 聚合体>

[0290] 如上所述, [X] 聚合体可设为含有 (X1) 具有芳香环的构成单元、(X2) 具有 (甲基) 丙烯酰氧基的构成单元的聚合体。 [X] 聚合体为可溶于碱的碱可溶性树脂。此处,尤其对作为含有 (X1) 具有芳香环的构成单元、及 (X2) 具有 (甲基) 丙烯酰氧基的构成单元的聚合体的 [X] 聚合体进行说明。

[0291] (X1) 具有芳香环的构成单元为由下述式 (3) 所表示的构成单元。通过含有 (X1) 具有芳香环的构成单元,可提升所获得的硬化膜的介电特性,另外,可提升硬化膜的折射率特性,进而也可以提升硬化膜的耐热性。

[0292] [化 3]

[0293]



[0294] 所述式(3)中, R^{21} 表示碳数1~12的烷基、羟基、碳数1~12的烷氧基、卤素。 R^{22} 表示单键、亚甲基、碳数2~6的亚烷基。 R^{23} 表示单键、酯键。 R^{24} 表示氢原子、甲基。

[0295] 作为用以形成(X1)具有芳香环的构成单元的具体的聚合性化合物,可列举以下的。

[0296] 可列举:苯乙烯、对羟基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对氯苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对(叔丁氧基)苯乙烯;

[0297] 丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸4-羟基苯酯、甲基丙烯酸4-羟基苯酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯乙酯、甲基丙烯酸苯乙酯等。

[0298] 这些之中,尤其就聚合性的观点而言,理想的是苯乙烯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯。

[0299] [X] 聚合物中的(X1)具有芳香环的构成单元的含量优选[X] 聚合物所有成分中的20mol%~90mol%,更优选50mol%~80mol%。

[0300] 在含量少于20mol%的情况下,难以充分地提升所获得的硬化膜的介电特性或折射率特性,耐热性也不充分。另外,在含量超过90mol%的情况下,成为显影时的显影不良的原因,且容易产生显影残渣。

[0301] (X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元可使聚合物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯进行反应而获得。反应后的具有(甲基)丙烯酸基的构成单元理想的是与包含于本实施形态的第1感放射线性树脂组合物中的[A]碱可溶性树脂所可含有的由所述式(1)表示、且具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元相同的构成单元。

[0302] 在所述聚合物中的羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯等不饱和化合物的反应中,视需要在适当的催化剂的存在下,向优选含有聚合抑制剂的聚合体的溶液中投入具有环氧基的不饱和化合物,并在升温下搅拌规定时间。作为所述催化剂,例如可列举溴化四丁基铵等。作为所述聚合抑制剂,例如可列举对甲氧基苯酚等。反应温度优选70℃~100℃。反应时间优选8小时~12小时。

[0303] [X] 聚合物中的(X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元的含量优选[X] 聚合物所有成分中的10mol%~70mol%,更优选20mol%~50mol%。

[0304] 当(X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元的含量少于10mol%时,存在第2感放射线性树脂组合物对于放射线的感度下降的倾向,所获得的硬化膜的耐热性也不充分。另外,当含有多于70mol%的(X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元时,成为显影时的显

影不良的原因,且容易产生显影残渣。

[0305] 聚合物中的羧基可通过使以下所示的具有羧基的不饱和单量体进行聚合来导入。

[0306] 作为此种不饱和单量体,可列举:不饱和单羧酸、不饱和二羧酸、不饱和二羧酸的酐、多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯等。

[0307] 作为不饱和单羧酸,例如可列举:丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为不饱和二羧酸,例如可列举:顺丁烯二酸、反丁烯二酸、柠康酸、中康酸、衣康酸等。作为不饱和二羧酸的酐,例如可列举:作为所述二羧酸所例示的化合物的酐等。

[0308] 作为多元羧酸的单[(甲基)丙烯酰氧基烷基]酯,例如可列举:丁二酸单[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。

[0309] 这些之中,优选丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸酐,就共聚反应性、对于碱性水溶液的溶解性及获得的容易性而言,更优选丙烯酸、甲基丙烯酸、顺丁烯二酸酐。这些化合物可单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0310] 使用比例理想的是比(X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元的使用比例多5mol%~20mol%。其原因在于:若使所有羧基与具有环氧基的(甲基)丙烯酸酯进行反应,则对于碱性显影液的显影性受损。因此,优选5mol%~90mol%的范围,更优选15mol%~70mol%的范围。

[0311] 除(X1)具有芳香环的构成单元(以下,也简称为“(X1)构成单元”)、(X2)具有(甲基)丙烯酰氧基的构成单元(以下,也简称为“(X2)构成单元”)、及所述具有羧基的构成单元(以下,称为“(X3)构成单元”)以外,[X]聚合物可含有源自以下的饱和单量体的构成单元(以下,称为“(X4)构成单元”)。

[0312] 作为(X4)构成单元,可列举以下的具有氧杂环丁基的构成单元等。

[0313] 作为形成具有氧杂环丁基的构成单元的不饱和单量体,例如可列举:

[0314] 3-(丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-乙基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(2-丙烯酰氧基乙基)-2-苯基氧杂环丁烷等丙烯酸酯;

[0315] 3-(甲基丙烯酰氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-甲基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(甲基丙烯酰氧基甲基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-乙基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-3-乙基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2-苯基氧杂环丁烷、3-(2-甲基丙烯酰氧基乙基)-2,2-二氟氧杂环丁烷等甲基丙烯酸酯等。

[0316] 作为形成作为(X4)构成单元的具有烷基的构成单元的不饱和单量体,例如,

[0317] 在为甲基丙烯酸链状烷基酯时,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,甲基丙烯酸正月桂酯,甲基丙烯酸十三烷基酯,甲基丙烯酸正硬脂基酯等。

[0318] 另外,在为甲基丙烯酸环状烷基酯时,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、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、丙烯酸正月桂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸正硬脂基酯、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。

[0319] 作为形成作为(X4)构成单元的具有顺丁烯二酰亚胺骨架的构成单元的不饱和单量体,

[0320] 在为顺丁烯二酰亚胺化合物时,例如可列举:N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-环己基顺丁烯二酰亚胺、N-苄基顺丁烯二酰亚胺、N-(4-羟基苯基)顺丁烯二酰亚胺、N-(4-羟基苄基)顺丁烯二酰亚胺、N-琥珀酰亚胺基-3-顺丁烯二酰亚胺苯甲酸酯、N-琥珀酰亚胺基-4-顺丁烯二酰亚胺丁酸酯、N-琥珀酰亚胺基-6-顺丁烯二酰亚胺己酸酯、N-琥珀酰亚胺基-3-顺丁烯二酰亚胺丙酸酯、N-(9-吡啶基)顺丁烯二酰亚胺等。

[0321] 作为形成含有四氢呋喃骨架的构成单元的不饱和单量体,例如可列举:甲基丙烯酸四氢糠酯、2-甲基丙烯酰氧基-丙酸四氢糠酯、3-(甲基)丙烯酰氧基四氢呋喃-2-酮等。

[0322] 构成(X4)构成单元的不饱和单量体之中,就共聚反应性及对于碱性水溶液的溶解性的观点而言,优选甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正月桂酯、甲基丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷-8-基酯、丙烯酸-2-甲基环己酯、N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-环己基顺丁烯二酰亚胺、甲基丙烯酸四氢糠酯。

[0323] 这些化合物可单独使用,也可以将两种以上混合使用。

[0324] 作为使用比例,基于(X1)构成单元、(X2)构成单元、具有羧基的构成单元((X3)构成单元)、(X4)构成单元的合计,优选10质量%~80质量%。

[0325] [X]聚合体例如可通过在聚合引发剂的存在下,将用以形成所述(X1)构成单元的化合物(以下,也称为“(X1)化合物”)、及用以形成(X2)构成单元的化合物(以下,也称为“(X2)化合物”)(任意的用以形成(X3)构成单元的化合物(以下,也称为“(X3)化合物”)化合物及用以形成(X4)构成单元的不饱和单量体(以下,也称为“(X4)化合物”))在溶媒中进行共聚来制造。

[0326] 作为用以制造[X]聚合体的聚合反应中所使用的溶媒,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、甲基-3-甲氧基丙酸酯、酮、酯等。

[0327] 作为用以制造[X]聚合体的聚合反应中所使用的聚合引发剂,可使用通常作为自由基聚合引发剂而为人所知的。作为自由基聚合引发剂,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。

[0328] 在用以制造[X]聚合体的聚合反应中,为了调整分子量,可使用分子量调整剂。

[0329] 作为分子量调整剂,例如可列举:氯仿、四溴化碳等卤化烃类;正己基硫醇、正辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、硫代乙醇酸等硫醇类;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;蒎品油烯、 α -甲基苯乙烯二聚体等。

[0330] [X]聚合体的重量平均分子量(Mw)优选1000~30000,更优选5000~20000。通

过将 [X] 聚合体的 Mw 设为所述范围,可提高第 2 感放射线性树脂组合物对于放射线的感度及显影性。再者,聚合物 [X] 的 Mw 及数量平均分子量 (Mn) 可通过利用所述条件的凝胶渗透色谱法 (GPC) 来测定。

[0331] <[Y] 金属氧化物粒子>

[0332] [Y] 金属的氧化物粒子(以下,也简称为“金属氧化物粒子”)包含于本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物中,可进行提升所获得的层间绝缘膜的介电常数及折射率的控制。

[0333] [Y] 金属氧化物粒子为选自铝、锆、钛、锌、镉、锡、锑及铈所组成的群组中的至少一种金属的氧化物粒子,其中,优选锆、钛或锌的氧化物粒子,更优选锆或钛的氧化物粒子。而且,也可以使用钛酸盐。

[0334] 这些金属氧化物粒子可单独使用一种、或将两种以上组合使用。另外,作为 [Y] 金属氧化物粒子,可为所述例示的金属的复合氧化物粒子。作为该复合氧化物粒子,例如可列举:氧化锑锡 (Antimony-Tin Oxide, AT0)、ITO、氧化镉锌 (Indium-Zinc Oxide, IZO) 等。作为这些金属氧化物粒子,可使用市售的。例如可使用 C. I. 化成 (C. I. Kasei) (股份) 的纳诺泰克 (Nanotec) (注册商标) 等。而且,也可以使用钛酸盐的粒子。

[0335] [Y] 金属氧化物粒子的形状无特别限定,可以是球状,也可以是不定形,可以是中空粒子、多孔质粒子、核·壳型粒子等。

[0336] 另外,通过动态光散射法所求出的 [Y] 金属氧化物粒子的数量平均粒径优选 5nm ~ 200nm,更优选 5nm ~ 100nm,进而更优选 10nm ~ 80nm。若 [Y] 金属氧化物粒子的数量平均粒径未满足 5nm,则存在硬化膜的硬度下降之虞,若超过 200nm,则存在硬化膜的雾度变高之虞。

[0337] 在 [Y] 金属氧化物粒子中,当使用作为更优选的金属的锆或钛的氧化物时,可实现高介电常数,且可使层间绝缘膜的介电常数的控制变得容易。另外,也可以实现层间绝缘膜中的高折射率。作为优选使用锆或钛的理由,可认为因这些金属的电负度低,故粒子内的分极高等。因此,作为 [Y] 金属氧化物粒子,优选电负度为 1.7 以下的金属的氧化物粒子,更优选电负度为 1.6 以下的金属的氧化物粒子。

[0338] 另外,当使用钛酸盐的粒子时,就可实现高介电常数化与高折射率化的观点而言,优选钛酸盐。作为此种钛酸盐,可列举:钛酸钾、钛酸钡、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铅、钛酸铝、钛酸锂等。其中,尤其就高介电常数化的观点而言,优选钛酸钡及钛酸锶。

[0339] [Y] 金属氧化物粒子理想的是与分散剂一同分散在分散媒中,作为金属氧化物粒子分散液而用于第 2 感放射线性树脂组合物中。由此,通过含有分散剂而使 [Y] 金属氧化物粒子均匀地分散,可提高涂布性,并可提高所获得的硬化膜的密接性,且可无偏颇地同样提高介电常数及折射率。

[0340] 作为分散剂,可列举非离子系分散剂、阳离子系分散剂、阴离子系分散剂等,但就提升正型的感放射线特性及图案化性的观点而言,优选非离子系分散剂。作为该非离子系分散剂,优选聚氧乙烯烷基磷酸酯、高分子量多羧酸的酰胺胺盐、乙二胺环氧丙烷 (Propylene Oxide, PO)-环氧乙烷 (Ethylene Oxide, EO) 缩合物、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯酚醚、烷基葡萄糖苷、聚氧乙烯脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯或脂肪酸烷醇酰胺。

[0341] 作为分散媒,只要可使[Y]金属氧化物粒子均匀地分散,则并无特别限定。分散媒可使分散剂有效地发挥功能,并使[Y]金属氧化物粒子均匀地分散。

[0342] 作为分散媒,可使用:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、辛醇等醇类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等酯类;乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、二乙二醇甲基乙基醚等醚类;丙二醇单甲醚乙酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯等酯类;二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烃类。其中,优选丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、异丙醇、丙二醇单甲醚,更优选甲基乙基酮、丙二醇单甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯。分散媒可使用一种,另外,也可以将两种以上混合使用。

[0343] 理想的是分散液的金属氧化物粒子优选5%~50%,更优选10%~40%。

[0344] 作为[Y]金属氧化物粒子的调配量,并无特别限定,但相对于[X]聚合体100质量份,优选0.1质量份~1500质量份,更优选1质量份~1000质量份。若[Y]金属氧化物粒子的调配量少于0.1质量份,则无法充分地获得提升所获得的硬化膜的介电常数的效果。相反地,若金属氧化物粒子的调配量超过1500质量份,则存在第2感放射线性树脂组合物的涂布性下降,另外,所获得的硬化膜的雾度变高之虞。

[0345] [Y]金属氧化物粒子的比表面积(通过使用氮的布厄特(Brunauer-Emmett-Teller,BET)比表面积测定法)优选 $10\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $100\text{m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{m}^2/\text{g}$ 。再者,当在[X]聚合体中存在氧杂环丙基等阳离子聚合性高的聚合性基时,通过将所述的用于[Y]金属氧化物粒子,有时[Y]金属氧化物粒子的表面因紫外线等放射线的照射而以光催化剂的方式发挥作用,并以催化剂的方式促进[X]聚合体的交联反应。在此情况下,通过[Y]金属氧化物粒子的比表面积为所述范围,所述光催化剂的作用有效地显现,并发挥更高的所期望的感放射线特性。

[0346] <[Z]多官能丙烯酸酯>

[0347] 本实施形态的第2感放射线性树脂组合物可含有多官能丙烯酸酯,作为多官能丙烯酸酯,可含有分子内具有多个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物。作为该聚合性化合物的功能之一,可列举:当对第2感放射线性树脂组合物照射作为放射线的光时,进行聚合而高分子量化或形成交联结构。通过含有此种聚合性化合物,可使第2感放射线性树脂组合物的涂膜整体硬化。而且,可提升光照射部分与并非光照射部分的部分的对比度,并防止显影时的剥离与抑制残渣的形成。

[0348] 再者,此处所谓“(甲基)丙烯酰基”,是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基,所谓“分子内具有多个(甲基)丙烯酰基”,是指其分子内所存在的丙烯酰基及甲基丙烯酰基的合计为2以上。在此情况下,这些基的合计数只要是2以上即可,丙烯酰基及甲基丙烯酰基的任一个可不存在。

[0349] 作为分子内具有多个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物的例子,可列举以下的。

[0350] 作为分子内具有2个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物,可列举:1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,4-二甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁基乙基丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化环己烷甲醇二(甲基)

丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、低聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、茚二(甲基)丙烯酸酯、羟基三甲基乙酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、EO 改性双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、双酚 F 聚乙氧基二(甲基)丙烯酸酯、低聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基-2-丁基-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化乙氧基化双酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、双(2-羟基乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯等。

[0351] 作为分子内具有 3 个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物,可列举:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三{(甲基)丙烯酰氧基丙基}醚、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、异三聚氰酸环氧烷改性三(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三{(甲基)丙烯酰氧基乙基}异氰脲酸酯、羟基三甲基乙醛改性二羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三丙烯酸酯等。

[0352] 作为分子内具有 4 个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物,可列举:季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、丙酸二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯等。

[0353] 作为分子内具有 5 个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物,可列举:山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。

[0354] 作为分子内具有 6 个(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物,可列举:二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、磷腈的环氧烷改性六(甲基)丙烯酸酯、己内酯改性二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

[0355] [Z] 多官能丙烯酸酯也可以是具有七个以上的(甲基)丙烯酰基的聚合性化合物。另外,所述聚合性化合物之中,[Z] 多官能丙烯酸酯也可以是具有羟基的(甲基)丙烯酸酯类、及针对这些羟基的环氧乙烷或环氧丙烷加成物的聚(甲基)丙烯酸酯类。进而,作为[Z] 多官能丙烯酸酯,只要是具有两个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物,则可使用低聚酯(甲基)丙烯酸酯类、低聚醚(甲基)丙烯酸酯类、及低聚环氧(甲基)丙烯酸酯类等。

[0356] 这些之中,作为[Z] 多官能丙烯酸酯,就聚合性优异的观点而言,更优选季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、茚二(甲基)丙烯酸酯、低聚酯(甲基)丙烯酸酯{树枝状聚合物(甲基)丙烯酸酯}。

[0357] 关于以上作为[Z] 多官能丙烯酸酯所例示的聚合性化合物的市售品,例如可列举:东亚合成股份有限公司制造的奥尼克斯(Aronix)(注册商标)M-400、M-404、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-313、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、TO-1450、TO-1382,日本化药股份有限公司制造的卡亚拉得(KAYARAD)

(注册商标)D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA,共荣社化学股份有限公司制造的莱特丙烯酸酯(Light Acrylate)PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A,大阪有机化学工业股份有限公司制造的维克特(Viscoat)#802;三季戊四醇八丙烯酸酯及三季戊四醇七丙烯酸酯的混合物等。

[0358] 相对于第2感放射线性树脂组合物整体,本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中的[Z]多官能丙烯酸酯的含量优选1质量%~20质量%。另外,当本实施形态的第2感放射线性树脂组合物含有有机溶剂时,相对于除有机溶剂以外的成分的合计,第2感放射线性树脂组合物中的[Z]多官能丙烯酸酯聚合性化合物的含量优选设为5质量%~50质量%以下的范围内,更优选10质量%~40质量%的范围内。通过在所述范围内含有[Z]多官能丙烯酸酯,可由第2感放射线性树脂组合物获得高硬度的硬化膜。

[0359] <[V]链转移剂>

[0360] 如上所述,通过使用感放射线性的树脂组合物,可形成硬化膜,而获得适合作为层间绝缘膜的涂布型的有机绝缘膜。但是,当该有机绝缘膜例如为1μm左右的薄膜,且为自由基硬化性时,硬化容易变得不充分。层间绝缘膜若硬化不充分,则存在图案化时的显影剥离,或成膜后的绝缘特性、特别是漏电流特性恶化的倾向。

[0361] 因此,本发明人进行了用以提高本实施形态的第2感放射线性树脂组合物的硬化性能的研究,并发现链转移剂对于提升硬化性有效。即,在本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中,含有[V]链转移剂作为[V]成分。链转移反应是在自由基聚合中,成长聚合物链的自由基移动至其他分子的反应,链转移剂为产生链转移反应的药剂。本实施形态的第2感放射线性树脂组合物通过含有[V]链转移剂,即便是例如1μm以下的薄膜的层间绝缘膜,也能够以足够高的硬化性来提供。

[0362] 作为本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中所含有的[V]链转移剂,只要是在自由基聚合反应中作为链转移剂发挥功能的化合物,则并无特别限定。作为在本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中优选含有的[V]链转移剂,可列举包含吡唑衍生物、烷基硫醇类等的。

[0363] 而且,作为优选的[V]链转移剂,例如可列举包含具有巯基(硫醇基)的化合物等的,作为更优选的[V]链转移剂,可列举包含1分子中具有两个以上的巯基的化合物等的。

[0364] 优选包含于[V]链转移剂中的1分子中具有两个以上的巯基的化合物只要1分子中具有两个以上的巯基,则并无特别限定。例如可列举选自以下述式(4)所表示的化合物所组成的群组中的至少一种。

[0365] [化4]

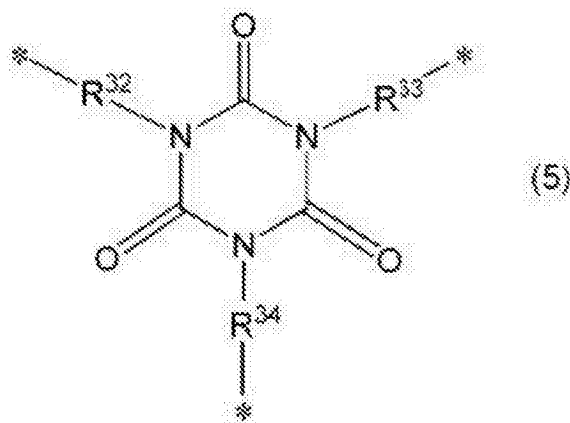
[0366]



[0367] 所述式 (4) 中, R^{31} 为亚甲基、碳数 2 ~ 10 的亚烷基。其中, 这些基的氢原子的一部分或全部可由烷基取代。 Y^1 为单键、 $-CO-$ 或 $-O-CO-*$ 。其中, 标注 * 的结合键与 R^{31} 进行键结。 n 为 2 ~ 10 的整数。 A^1 为可具有 1 个或多个醚键的碳数 2 ~ 70 的 n 价的烃基, 或者当 n 为 3 时, A^1 为由下述式 (5) 所表示的基。

[0368] [化 5]

[0369]



[0370] 所述式 (5) 中, $R^{32} \sim R^{34}$ 分别独立地为亚甲基或碳数 2 ~ 6 的亚烷基。“*” 分别表示结合键。

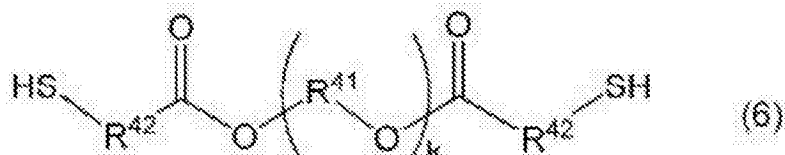
[0371] 作为由所述式 (4) 所表示的化合物, 可典型地使用巯基羧酸与多元醇的酯化物等。作为构成酯化物的巯基羧酸, 例如可列举: 硫代乙醇酸、3-巯基丙酸、3-巯基丁酸、3-巯基戊酸等。另外, 作为构成酯化物的多元醇, 例如可列举: 乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、四乙二醇、二季戊四醇、1,4-丁二醇、季戊四醇等。

[0372] 作为由所述式 (4) 所表示的化合物, 优选三羟甲基丙烷三 (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 (硫代乙醇酸酯)、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。

[0373] 作为硫醇化合物的 1 分子中具有两个以上的巯基的化合物, 也可以使用由下述式 (6) ~ 下述式 (8) 所表示的化合物。

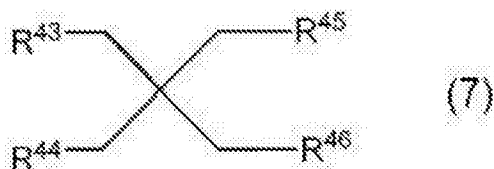
[0374] [化 6]

[0375]



[0376] [化 7]

[0377]

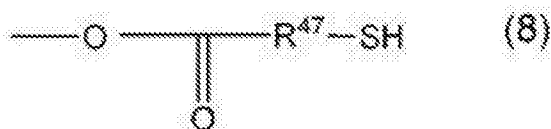


[0378] 所述式 (6) 中, R^{41} 为亚甲基或碳数 2 ~ 20 的亚烷基。 R^{42} 为亚甲基或者碳数 2 ~ 6 的直链亚烷基或分支亚烷基。 k 为 1 ~ 20 的整数。

[0379] 所述式 (7) 中, $R^{43} \sim R^{46}$ 分别独立地为氢原子、羟基或由下述式 (8) 所表示的基。其中, $R^{43} \sim R^{46}$ 的至少一个为由下述式 (8) 所表示的基。

[0380] [化 8]

[0381]



[0382] 所述式 (8) 中, R^{47} 为亚甲基或者碳数 2 ~ 6 的直链亚烷基或分支亚烷基。

[0383] 作为 [V] 链转移剂, 可将一种或两种以上的化合物混合使用。作为第 2 感放射线性树脂组合物中的 [V] 链转移剂的含有比例, 相对于 [A] 碱可溶性树脂 100 质量份, 优选 0.5 质量份 ~ 20 质量份, 更优选 1 质量份 ~ 15 质量份。若 [V] 链转移剂的使用量少于 0.5 重量份, 则无法充分地获得硬化性提升的效果, 另外, 若超过 20 重量份, 则存在感度变得过于灵敏, 因漏光中的硬化性也提高而导致图案形状受损之虞。

[0384] < [W] 感放射线性聚合引发剂 >

[0385] 本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物可一并含有 [Z] 多官能丙烯酸酯与 [W] 感放射线性聚合引发剂。[W] 感放射线性聚合引发剂是感应放射线并产生可使 [Z] 多官能丙烯酸酯的聚合开始的活性种的成分。[W] 感放射线性聚合引发剂例如为光自由基聚合引发剂。作为此种 [W] 感放射线性聚合引发剂, 可列举: α -酰基肟化合物、苯乙酮化合物、联咪唑化合物等, 且可列举与在所述第 1 感放射线性树脂组合物中与 [C] 聚合性化合物一并含有的 [D] 感放射线性聚合引发剂相同的。这些化合物可单独使用, 也可以将两种以上混合使用。

[0386] [W] 感放射线性聚合引发剂可单独使用、或将两种以上混合使用。

[0387] 相对于 [X] 聚合体 100 质量份, [W] 感放射线性聚合引发剂的含量优选 1 质量份 ~ 40 质量份, 更优选 5 质量份 ~ 30 质量份。通过将 [W] 感放射线性聚合引发剂的含量设为 1 质量份 ~ 40 质量份, 即便是低曝光量, 第 2 感放射线性树脂组合物也可以形成具有高耐溶媒性、高硬度及高密接性的层间绝缘膜。

[0388] < 任意成分 >

[0389] 除 [X] 聚合体、[Y] 金属氧化物粒子及 [V] 链转移剂以外, 本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物可含有 [Z] 多官能丙烯酸酯及 [W] 感放射线性聚合引发剂, 进而, 除与 [Y] 金属氧化物粒子一同使用的分散剂及分散媒以外, 在无损本发明的效果的范围内, 视需要可含有界面活性剂等其他任意成分。任意成分可将两种以上混合使用。以下, 记载各成分。

[0390] [界面活性剂]

[0391] 本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中所含有的界面活性剂可为了改善第2感放射线性树脂组合物的涂布性、减少涂布不均、改良放射线照射部的显影性而添加。作为优选的界面活性剂的例子,可列举:氟系界面活性剂及硅酮系界面活性剂。

[0392] 作为氟系界面活性剂,例如可列举:1,1,2,2-四氟辛基(1,1,2,2-四氟丙基)醚、1,1,2,2-四氟辛基己基醚、八乙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六乙二醇(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚、八丙二醇二(1,1,2,2-四氟丁基)醚、六丙二醇二(1,1,2,2,3,3-六氟戊基)醚等氟醚类;全氟十二烷基磺酸钠;1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-十氟十二烷、1,1,2,2,3,3-六氟癸烷等氟烷烃类;氟烷基苯磺酸钠类;氟烷氧基乙烯醚类;碘化氟烷基铵类;氟烷基聚氧乙烯醚类;全氟烷基聚氧基乙醇类;全氟烷基烷氧基化物类;氟系烷基酯类等。

[0393] 作为这些氟系界面活性剂的市售品,可列举:艾福拓(Eftop)(注册商标)EF301、303、352(新秋田化成(股份)制造),美佳法(Megafac)(注册商标)F171、172、173(迪爱生(DIC)(股份)制造),弗洛德(Fluorad)FC430、431(住友3M(股份)制造),阿萨佳(Asahi Guard)AG(注册商标)710(旭硝子(股份)制造),沙福隆(Surflon)(注册商标)S-382、SC-101、102、103、104、105、106(AGC清美化学(AGC SEIMI CHEMICAL)(股份)制造),FTX-218(尼欧斯(Neos)(股份)制造)等。

[0394] 作为硅酮系界面活性剂的例子,市售的商品名可列举:SH200-100cs、SH28PA、SH30PA、ST89PA、SH190、SH 8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(Toray Dow Corning Silicone)(股份)制造),有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(股份)制造)等。

[0395] 当使用界面活性剂作为任意成分时,相对于[X]聚合体100质量份,其含量优选0.01质量份以上、10质量份以下,更优选0.05质量份以上、5质量份以下。通过将界面活性剂的使用量设为0.01质量份以上、10质量份以下,可使第2感放射线性树脂组合物的涂布性最佳化。

[0396] <第2感放射线性树脂组合物的制备>

[0397] 本实施形态的第2感放射线性树脂组合物是将[X]聚合体、[Y]金属氧化物粒子、及[V]链转移剂混合来制备,另外,视需要将[Z]多官能丙烯酸酯及[W]感放射线性聚合引发剂混合来制备,进而视需要将界面活性剂混合来制备。此时,为了制备分散液状态的第2感放射线性树脂组合物,可使用有机溶剂。有机溶剂可单独使用、或将两种以上混合使用。

[0398] 作为有机溶剂的功能,除调节第2感放射线性树脂组合物的粘度等,而提升例如对于基板等的涂布性以外,可列举提升操作性、成形性等。作为通过含有有机溶剂等而实现的第2感放射线性树脂组合物的粘度,例如优选 $0.1\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 50000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C),更优选 $0.5\text{mPa}\cdot\text{s}\sim 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)。

[0399] 作为可用于第2感放射线性树脂组合物的有机溶剂,可列举使其他含有成分溶解或分散,并且不与其他含有成分进行反应的。

[0400] 例如可列举:甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、辛醇等醇类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、 γ -丁内酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯等酯类;聚氧乙烯月桂醚、乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、二乙二醇甲基乙基醚等醚类;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类等。

[0401] 本实施形态的第2感放射线性树脂组合物中所使用的有机溶剂的含量可考虑粘

度等而适宜决定。

[0402] 作为制备分散液状态的第 2 感放射线性树脂组合物时的分散方法,优选通过如下的方法来进行:使用涂料摇动器、SC 磨机、环型磨机、针型磨机等,通常以圆周速度 5m/s ~ 15m/s,持续至观察不到粒径的下降为止。作为该持续时间,通常为几小时。另外,在该分散时,优选使用玻璃珠、氧化锆珠等分散珠。其珠径并无特别限定,但优选 0.05mm ~ 0.5mm,更优选 0.08mm ~ 0.5mm,进而更优选 0.08mm ~ 0.2mm。

[0403] 其次,对可应用于本实施形态的阵列基板的取向膜进行叙述。本实施形态的取向膜是使用本实施形态的液晶取向剂而形成。因此,以下对本实施形态的液晶取向剂,特别是其主要成分进行说明。

[0404] <液晶取向剂>

[0405] 本实施形态的液晶取向剂含有具有光取向性基的 [L] 感放射线性聚合体、或不具有光取向性基的 [M] 聚酰亚胺作为主要成分。这些成分均可通过例如 200℃ 以下等的低温加热来硬化。尤其,含有具有光取向性基的 [L] 感放射线性聚合体的液晶取向剂可实现更低的温度下的取向膜的形成。

[0406] 如此,本实施形态的液晶取向剂可通过低温加热来形成取向膜,因此可不对下层的绝缘膜或层间绝缘膜施加高温下的热历程。

[0407] 只要无损本发明的效果,则本实施形态的液晶取向剂可含有 [N] 其他成分。以下,对这些成分进行说明。

[0408] [[L] 感放射线性聚合体]

[0409] [L] 感放射线性聚合体为具有光取向性基的聚合体,可包含于本实施形态的液晶取向剂中。[L] 感放射线性聚合体的光取向性基为通过光照射而对膜赋予各向异性的官能基,在本实施形态中,尤其为通过产生光异构化反应及光二聚化反应的至少任一个而对膜赋予各向异性的基。

[0410] 具体而言,[L] 感放射线性聚合体的光取向性基为具有源自选自由偶氮苯、二苯乙烯、 α -亚氨基- β -酮酯、螺吡喃、螺噁嗪、桂皮酸、查耳酮、苯乙烯基吡啶、亚苄基苯并吡咯酮 (benzylidene phthalimidine)、香豆素、二苯基乙炔及蒽所组成的群组中的至少一种化合物的结构的基。这些之中,作为光取向性基,特优选具有源自桂皮酸的结构基。

[0411] [L] 感放射线性聚合体优选所述光取向性基直接或经由连结基而键结的聚合体。作为此种聚合体,例如可列举:所述光取向性基键结在聚酰胺酸及聚酰亚胺的至少任一种聚合体上而成的、所述光取向性基键结在与聚酰胺酸及聚酰亚胺不同的聚合体上而成的。在后者的情况下,作为具有光取向性基的聚合体的基本骨架,例如可列举:聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基醚、聚烯烃、聚有机硅氧烷等。

[0412] 另外,[L] 感放射线性聚合体优选将聚酰胺酸、聚酰亚胺或聚有机硅氧烷作为基本骨架的。这些之中,特优选聚有机硅氧烷,其可通过例如国际公开(WO)第 2009/025386 号手册中所记载的方法而获得。

[0413] [[M] 聚酰亚胺]

[0414] [M] 聚酰亚胺为不具有光取向性基的聚酰亚胺。本实施形态的液晶取向剂可含有 [M] 聚酰亚胺。

[0415] [M] 聚酰亚胺可通过对不具有光取向性基的聚酰胺酸进行脱水闭环来加以酰亚胺

化而获得。此种聚酰胺酸例如可通过使四羧酸二酐与二胺进行反应而获得,具体而言,可根据日本专利特开 2010-97188 号公报中所记载的方法而获得。

[0416] [M] 聚酰亚胺可以是对作为其前驱物的聚酰胺酸所具有的所有酰胺酸结构进行脱水闭环而成的完全酰亚胺化物,也可以是仅对酰胺酸结构的一部分进行脱水闭环,而并存有酰胺酸结构与酰亚胺环结构的部分酰亚胺化物。

[0417] [M] 聚酰亚胺的酰亚胺化率优选 30% 以上,更优选 50% ~ 99%,进而更优选 65% ~ 99%。其中,该情况下的酰亚胺化率是以百分率表示酰亚胺环结构的数量相对于聚酰亚胺的酰胺酸结构的数量与酰亚胺环结构的数量的合计所占的比例的。此处,酰亚胺环的一部分可为异酰亚胺环,其例如能够以日本专利特开 2010-97188 号公报中所记载的方式来获得。

[0418] [[N] 其他成分]

[0419] 本实施形态的液晶取向剂可含有具有光取向性基的 [L] 感放射线性聚合体及不具有光取向性基的 [M] 聚酰亚胺以外的 [N] 其他成分。作为 [N] 其他成分,例如可列举:具有光取向性基的 [L] 感放射线性聚合体及不具有光取向性基的 [M] 聚酰亚胺以外的聚合体、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、界面活性剂、光增感剂等。

[0420] 其次,对本实施形态的绝缘膜、取向膜及阵列基板的制造方法进行说明。

[0421] < 层间绝缘膜、绝缘膜、取向膜及阵列基板的制造方法 >

[0422] 在本实施形态的阵列基板的制造步骤中,包含使用所述本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物来形成作为第 2 绝缘膜的层间绝缘膜的步骤作为主要的步骤。而且,可包含使用本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物来形成作为第 1 绝缘膜的绝缘膜的步骤。

[0423] 进而,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取向膜,可包含由所述本实施形态的液晶取向剂形成取向膜的步骤。

[0424] 在本实施形态的阵列基板的制造方法中,分别依次形成绝缘膜、层间绝缘膜及取向膜,首先在基板上形成绝缘膜。因此,本实施形态的阵列基板的制造方法优选依次包含下述的步骤 [1] ~ 步骤 [4]。继而,为了在形成有绝缘膜的基板上,形成配置在公用电极与像素电极之间的层间绝缘膜,优选依次包含下述的步骤 [5] ~ 步骤 [7]。进而,为了在形成有绝缘膜及层间绝缘膜等的阵列基板上形成取向膜,优选包含步骤 [8]。

[0425] 本实施形态的阵列基板的制造方法中所含有的步骤 [1] ~ 步骤 [8] 如下所述。

[0426] [1] 在形成有用于切换的能动元件的基板上,形成含有聚合体的第 1 感放射线性树脂组合物的涂膜的步骤(以下,有时称为“步骤 [1]”),所述聚合体包含具有羧基的构成单元、及具有聚合性基的构成单元。再者,也可以在基板上形成电极等。以下,有时将能动元件及电极等,即已说明的半导体层、栅电极、栅极绝缘膜、源 - 漏电极、视频信号线、及扫描信号线等一并总称为“能动元件等”。

[0427] [2] 对步骤 [1] 中所形成的第 1 感放射线性树脂组合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]”)。

[0428] [3] 对在步骤 [2] 中照射有放射线的涂膜进行显影的步骤(以下,有时称为“步骤 [3]”)。

[0429] [4] 使在步骤 [3] 中经显影的涂膜硬化而形成绝缘膜的步骤(以下,有时称为“步

骤 [4]”)。

[0430] [5] 在具有经过步骤 [1] ~ 步骤 [4] 所形成的绝缘膜的基板上形成本发明的实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物的涂膜的步骤 (以下,有时称为“步骤 [5]”)。

[0431] [6] 对步骤 [5] 中所形成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 [6]”)。

[0432] [7] 对在步骤 [6] 中照射有放射线的涂膜进行显影的步骤 (以下,有时称为“步骤 [7]”)。

[0433] [8] 在具有经过步骤 [1] ~ 步骤 [4] 所形成的绝缘膜、及经过步骤 [5] ~ 步骤 [7] 所形成的绝缘膜的基板上形成液晶取向剂的涂膜,并在 200℃ 以下对该涂膜进行加热而形成取向膜的步骤 (以下,有时称为“步骤 [8]”)。

[0434] 在所述步骤 [4] 与步骤 [5] 之间,优选具有在步骤 [4] 中所形成的绝缘膜上设置公用电极的步骤。而且,在所述步骤 [7] 与步骤 [8] 之间,优选具有在步骤 [7] 中所形成的层间绝缘膜上设置梳齿形状的像素电极的步骤。在这些所述步骤 [4] 与步骤 [5] 之间、及所述步骤 [7] 与步骤 [8] 之间的各步骤中,利用公知的技术形成公用电极及像素电极。

[0435] 根据步骤 [1] ~ 步骤 [4],可使用图案化性优异的本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物,在形成有能动元件等的基板上形成绝缘膜。形成在基板上的绝缘膜具有接触孔。另外,该绝缘膜为由之后的加热处理所引起的膜的伸缩率降低的。

[0436] 而且,根据步骤 [5] ~ 步骤 [7],可使用本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物,在形成有能动元件等、绝缘膜、公用电极等的基板上形成层间绝缘膜。而且,如上所述,通过在层间绝缘膜上设置梳齿形状的像素电极,可获得配置在公用电极与像素电极之间的层间绝缘膜。

[0437] 所形成的层间绝缘膜为可进行利用涂布法等简便的成膜与图案化的涂布型的层间绝缘膜,使用有机材料来构成,且在与包含 IT0 等的公用电极之间显示出优异的粘接力。另外,层间绝缘膜即便是薄膜,硬化性也优异,其结果,显示出优异的绝缘性。进而,介电常数被控制成所期望的值且静电电容得到控制,可适宜地代替作为现有技术的包含 SiN 的层间绝缘膜来使用。

[0438] 另外,根据步骤 [8],可使用本实施形态的液晶取向剂,通过低温硬化而在基板上形成取向膜。

[0439] 因此,根据步骤 [1] ~ 步骤 [8],而制造具有在规定的位置上设置有接触孔的高可靠性的绝缘膜、及具备所期望的介电常数与优异的绝缘性的涂布型的层间绝缘膜的本实施形态的阵列基板。

[0440] 另外,本实施形态的阵列基板的制造方法可使用本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物及第 2 感放射线性树脂组合物等,通过与之前相比温度比较低的加热来形成绝缘膜及层间绝缘膜。另外,取向膜也可以通过与之前相比温度比较低的加热来形成。因此,就节能的观点而言,适合于期望液晶显示元件等的制造步骤中的加热步骤的低温化的情况。

[0441] 以下,对所述步骤 [1] ~ 步骤 [4]、步骤 [5] ~ 步骤 [7] 及步骤 [8] 进行更详细的说明。

[0442] [步骤 [1]]

[0443] 在本步骤中,在基板上形成本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物的涂膜。在

该基板上形成有用于切换的能动元件及电极等。这些能动元件等是重复通常的半导体膜成膜及公知的绝缘层形成等、与利用光刻法的蚀刻等,并根据公知的方法而形成在基板上的。再者,作为基板,也可以使用在切换能动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。

[0444] 在所述基板中,将第 1 感放射线性树脂组合物涂布在形成有能动元件等的面上后,进行预烘烤来使溶媒蒸发,而形成涂膜。

[0445] 作为基板材料,例如可列举:钠钙玻璃及无碱玻璃等玻璃基板,硅基板,或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的树脂基板等。另外,视需要,也可以先对这些基板实施利用硅烷偶联剂等的化学品处理、等离子处理、离子镀、溅镀、气相反应法、真空蒸镀等前处理。

[0446] 作为第 1 感放射线性树脂组合物的涂布方法,例如可采用:喷雾法、辊涂法、旋转涂布法(有时也称为旋涂法或旋转器法)、狭缝涂布法(狭缝模涂布法)、棒涂法、喷墨涂布法等适宜的方法。这些之中,就可形成厚度均匀的膜的观点而言,优选旋涂法或狭缝涂布法。

[0447] 所述预烘烤的条件根据构成第 1 感放射线性树脂组合物的各成分的种类、调配比例等而不同,但优选在 $70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度下进行,时间根据加热板或烘箱等加热装置而不同,但大概为 1 分钟 $\sim$ 15 分钟左右。涂膜的预烘烤后的膜厚优选 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$,更优选 $1.0 \mu\text{m} \sim 7.0 \mu\text{m}$ 左右。

[0448] [步骤 [2]]

[0449] 继而,对步骤 [1] 中所形成的涂膜的至少一部分照射放射线。此时,为了仅对涂膜的一部分进行照射,例如隔着对应于所期望的接触孔的形成的图案的光掩模来进行。

[0450] 作为用于照射的放射线,可列举:可见光线、紫外线、远紫外线等。其中,优选波长处于 $200\text{nm} \sim 550\text{nm}$ 的范围内的放射线,更优选包含 365nm 的紫外线的放射线。

[0451] 放射线照射量(也称为曝光量)作为利用照度计(OAI 型号为 356,光学联营公司(Optical Associates Inc.)制造)测定所照射的放射线的波长 365nm 中的强度而所得的值,可设为 $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 10000\text{J}/\text{m}^2$,优选 $100\text{J}/\text{m}^2 \sim 5000\text{J}/\text{m}^2$,更优选 $200\text{J}/\text{m}^2 \sim 3000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0452] 与之前已知的用于绝缘膜形成的组合物相比,本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物的放射线感度高。例如,即便所述放射线照射量为 $700\text{J}/\text{m}^2$ 以下,进而为 $600\text{J}/\text{m}^2$ 以下,也可以获得所期望的膜厚、良好的形状、优异的密接性及高硬度的绝缘膜。

[0453] [步骤 [3]]

[0454] 继而,对步骤 [2] 的放射线照射后的涂膜进行显影来将不需要的部分去除,获得形成有规定的形状的接触孔的涂膜。

[0455] 作为用于显影的显影液,例如可使用:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等无机碱,或氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵等四级铵盐,或胆碱、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮杂双环-[4.3.0]-5-壬烯等碱性化合物的水溶液。也可以向所述碱性化合物的水溶液中添加适量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶媒来使用。进而,可仅添加适量的界面活性剂来使用,或者也可以添加所述水溶性有机溶媒,并且添加适量的界面活性剂来使用。

[0456] 显影方法可为覆液法、浸渍法、喷淋法、喷雾法等任一种,显影时间在常温下可设为 5 秒 $\sim$ 300 秒,优选在常温下为 10 秒 $\sim$ 180 秒左右。紧接着显影处理,例如进行 30 秒 $\sim$

90 秒的流水清洗后,利用压缩空气或压缩氮气进行风干,由此获得所期望的图案。

[0457] [步骤 [4]]

[0458] 继而,利用加热板、烘箱等适当的加热装置使步骤 [3] 中所获得的涂膜硬化(也称为后烘烤)。由此,可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 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。在绝缘膜中,通过 [3] 步骤而形成有配置在所期望的位置上的接触孔。

[0459] 根据本实施形态的第 1 感放射线性树脂组合物,可将硬化温度设为 200°C 以下。进而,即便是更适合形成在树脂基板上的 180°C 以下,也可以获得特性充分的绝缘膜。具体而言,优选将硬化温度设为 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,当欲使低温硬化与耐热性以高水平并存时,更优选设为 $150^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。硬化时间例如在加热板上优选设为 5 分钟 $\sim$ 30 分钟,在烘箱中优选设为 30 分钟 $\sim$ 180 分钟。

[0460] 第 1 感放射线性树脂组合物通过含有所述 [E] 热酸产生剂与 [F] 硬化促进剂,而可促进所述低温硬化。另外,其对于在对硬化后的膜进行加热处理的情况下所产生的膜伸缩的减少也有效。进而,通过含有这些化合物,保存稳定性提升,并且可获得充分的放射线感度及分辨率。

[0461] 在步骤 [4] 中形成绝缘膜后,优选具有在绝缘膜上设置作为透明电极的公用电极来作为第 1 电极的步骤。例如,可利用溅镀法等,在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。继而,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中形成作为透明电极的整块状的公用电极。

[0462] [步骤 [5]]

[0463] 在本步骤中,使用步骤 [4] 中所获得的带有绝缘膜的基板,在该基板上涂布本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物。继而,优选对涂布面进行加热(预烘烤),当在涂膜中含有溶剂时将该溶剂去除,而形成涂膜。

[0464] 作为第 2 感放射线性树脂组合物的涂布方法,并无特别限定。例如可采用:喷雾法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、狭缝模涂布法、棒涂法、喷墨涂布法等适宜的方法。这些涂布方法之中,特优选旋涂法或狭缝模涂布法。预烘烤的条件也根据各成分的种类、调配比例等而不同,但优选可设为 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、1 分钟 $\sim$ 10 分钟左右。

[0465] [步骤 [6]]

[0466] 继而,在本步骤中,对步骤 [5] 中所形成的基板上的涂膜的至少一部分照射放射线。在此情况下,当对涂膜的一部分照射放射线时,优选隔着具有规定的图案的光掩模来进行。作为用于放射线的照射的放射线,例如可使用:可见光线、紫外线、远紫外线、电子束、X 射线等。这些放射线之中,优选波长处于 $190\text{nm}\sim 450\text{nm}$ 的范围内的放射线,特优选包含 365nm 的紫外线的放射线。

[0467] 步骤 [6] 中的放射线的照射量作为利用照度计(OAI 型号为 356,光学联营公司制造)测定放射线的波长 365nm 中的强度而所得的值,优选 $100\text{J}/\text{m}^2\sim 10000\text{J}/\text{m}^2$,更优选 $500\text{J}/\text{m}^2\sim 6000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0468] [步骤 [7]]

[0469] 继而,在本步骤中,对步骤 [6] 中所获得的放射线照射后的涂膜进行显影,由此将不需要的部分(第 2 感放射线性树脂组合物的涂膜为负型的情况下为放射线的非照射部分)去除,而形成规定的图案。

[0470] 作为步骤 [7] 的显影步骤中所使用的显影液,优选使用包含碱(碱性化合物)的水溶液的碱性显影液。作为碱的例子,可列举:氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨等无机碱;氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵等四级铵盐等。

[0471] 另外,也可以向此种碱性显影液中添加适量的甲醇、乙醇等水溶性有机溶媒或界面活性剂来使用。就获得适当的显影性的观点而言,碱性显影液中的碱的浓度优选可设为 0.1 质量%~5 质量%。作为显影方法,例如可利用:覆液法、浸渍法、摇动浸渍法、喷淋法等适宜的方法。显影时间根据第 2 感放射线性树脂组合物的组成而不同,但优选 10 秒~180 秒左右。紧接着此种显影处理,例如进行 30 秒~90 秒的流水清洗后,例如利用压缩空气或压缩氮气进行风干,由此可形成所期望的图案。

[0472] 如以上那样,通过步骤 [5]~步骤 [7] 所形成的基板上的层间绝缘膜的透明性高,另外,可显示出变成 5~200 左右的高介电常数。另外,因具备优异的硬化性,故也可以进行薄膜化。因此,可一并进行薄膜化等膜厚的调整,能够以具有与使用之前的包含 SiN 的层间绝缘膜的情况相同的静电电容特性的方式进行该控制。

[0473] 进而,与通常的有机膜相比,层间绝缘膜具有高折射率。由本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物形成的层间绝缘膜根据各成分的调配比等不同,但具有 1.50 以上,进而 1.55 以上的高的值的折射率。因此,可减小与构成后述的像素电极等的 IT0 等之间的折射率差,并可抑制由该折射率差所引起的显示品质的下降。

[0474] 作为层间绝缘膜的膜厚,优选 $0.1\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$,更优选 $0.1\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$,进而更优选 $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ 。而且,本实施形态的层间绝缘膜是使用本实施形态的第 2 感放射线性树脂组合物来形成,即便是例如 $1\mu\text{m}$ 以下的膜厚,也可以显示出优异的硬化性。因此,作为特优选的层间绝缘膜的膜厚,可列举 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 。

[0475] 如上所述,在形成层间绝缘膜后,优选具有在该层间绝缘膜上设置梳齿形状的像素电极来作为第 2 电极的步骤。例如,可利用溅镀法等,在层间绝缘膜上形成包含 IT0 的透明导电层。继而,可利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,在所述层间绝缘膜上形成作为透明电极的梳齿形状的像素电极。像素电极可通过经由绝缘膜的接触孔,而与基板上的切换能动元件电性连接。

[0476] 再者,公用电极及像素电极可使用除 IT0 以外,具有对于可见光的高透过率与导电性的透明的材料来构成。例如可使用 IZO(Indium Zinc Oxide)、或 ZnO(氧化锌)、或氧化锡等来构成。

[0477] [步骤 [8]]

[0478] 使用步骤 [7] 中所获得的带有绝缘膜及层间绝缘膜的基板,如所述那样在公用电极上的层间绝缘膜上形成像素电极后,将本实施形态的液晶取向剂涂布在像素电极上。作为涂布方法,例如可列举:辊涂机法、旋转器法、印刷法、喷墨法等。

[0479] 继而,对涂布有液晶取向剂的基板进行预烘烤,之后进行后烘烤,由此形成涂膜。

[0480] 预烘烤条件例如为 $40^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、0.1 分钟~5 分钟。后烘烤条件的温度优选 $120^{\circ}\text{C}\sim 230^{\circ}\text{C}$,更优选 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$,进而更优选 $150^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。另外,后烘烤的时间根据加热板或烘箱等加热装置而不同,但通常优选 5 分钟~200 分钟,更优选 10 分钟~100 分钟。后烘烤后的涂膜的膜厚优选 $0.001\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$,更优选 $0.005\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

[0481] 涂布液晶取向剂时所使用的液晶取向剂的固体成分浓度(液晶取向剂的溶媒以

外的成分的合计重量在液晶取向剂的总重量中所占的比例)是考虑粘性、挥发性等而适宜选择,但优选 1wt% (重量百分比) ~ 10wt%。

[0482] 当使用含有具有光取向性基的 [L] 感放射线性聚合体的液晶取向剂作为液晶取向剂时,通过照射经直线偏光或部分偏光的放射线、或者非偏光的放射线,而对所述涂膜赋予液晶取向性能。此种偏光放射线的照射对应于取向膜的取向处理。

[0483] 此处,作为放射线,例如可使用包含 150nm ~ 800nm 的波长的光的紫外线及可见光线。尤其,作为放射线,优选使用包含 300nm ~ 400nm 的波长的光的紫外线。当所使用的放射线进行直线偏光或部分偏光时,照射可从与基板面垂直的方向进行,为了赋予预倾角,也可以从倾斜方向进行,另外,也可以将这些组合来进行。当照射非偏光的放射线时,照射的方向必须为倾斜方向。

[0484] 作为放射线的照射量,优选 $1\text{J}/\text{m}^2$ 以上、未满足 $10000\text{J}/\text{m}^2$,更优选 $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 3000\text{J}/\text{m}^2$ 。

[0485] 当使用含有不具有光取向性基的 [M] 聚酰亚胺的液晶取向剂作为液晶取向剂时,也可以将后烘烤后的涂膜用作取向膜。而且,视需要可对后烘烤后的涂膜实施如下的处理来赋予液晶取向性能:利用卷绕有例如包含尼龙、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)。

[0486] 当如以上那样在阵列基板上形成取向膜时,可使用所述液晶取向剂,在 200°C 以下的加热温度,视情况在更适合在树脂基板上形成取向膜的 180°C 以下的加热温度下形成取向膜。通过将取向膜形成步骤中的硬化温度设为该低温,可避免所述步骤 [1] ~ 步骤 [4] 中所形成的绝缘膜、及步骤 [5] ~ 步骤 [7] 中所形成的层间绝缘膜在取向膜的形成步骤中暴露于高温的状态下。

[0487] 实施例

[0488] 以下,根据实施例对本发明的实施形态进行详述,但并不通过该实施例来限定性地解释本发明。

[0489] < 第 1 感放射线性树脂组合物的制备 >

[0490] 合成例 1

[0491] [[A] 碱可溶性树脂 (A-I) 的合成]

[0492] 向具备冷却管及搅拌机的烧瓶中加入 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)8 质量份及二乙二醇甲基乙基醚 220 质量份。继而,加入甲基丙烯酸 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、甲基丙烯酸四氢糠酯 12 质量份、N-环己基顺丁烯二酰亚胺 15 质量份及甲基丙烯酸正月桂酯 10 质量份,进行氮气置换后,缓慢地进行搅拌,并使溶液的温度上升至 70°C ,将该温度保持 5 小时并进行聚合,由此获得含有共聚物 (A-I) 的溶液。所获得的聚合物溶液的固体成分浓度为 31.9 质量%,共聚物 (A-I) 的 M_w 为 8000,分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.3。再者,所谓固体成分浓度,是指共聚物质量在聚合物溶液的总质量中所占的比例。

[0493] 合成例 2

[0494] [[A] 碱可溶性树脂 (A-II) 的合成]

[0495] 向具备冷却管及搅拌机的烧瓶中加入 2,2'-偶氮双异丁腈 4 质量份及二乙二醇甲基乙基醚 300 质量份,继而加入甲基丙烯酸 23 质量份、苯乙烯 10 质量份、甲基丙烯酸苄

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 -甲基苯乙烯二聚体 2.7 质量份,缓慢地进行搅拌,并使溶液的温度上升至 80℃,将该温度保持 4 小时后,上升至 100℃,将该温度保持 1 小时并进行聚合,由此获得含有共聚物的溶液(固体成分浓度 = 24.9%)。所获得的共聚物的 Mw 为 12500。继而,向包含该共聚物的溶液中添加溴化四丁基铵 1.1 质量份、作为聚合抑制剂的 4-甲氧基苯酚 0.05 质量份,在空气环境下以 90℃ 搅拌 30 分钟后,添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 16 质量份并维持 90℃ 来进行 10 小时反应,由此获得共聚物 (A-II) (固体成分浓度 = 29.0%)。共聚物 (A-II) 的 Mw 为 14200。

[0496] 第 1 感放射线性树脂组合物的制备

[0497] [正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备]

[0498] 将含有作为 [A] 成分(碱可溶性树脂)的合成例 1 的共聚物 (A-I) 而所得的溶液的相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量、及作为 [B] 成分(酞二叠氮化合物)的 4,4'-[1-[4-{1-(4-羟基苯基)-1-甲基乙基}苯基]亚乙基]双酚 (1.0mol) 30 质量份、以及作为 [E] 成分(热酸产生剂)的苄基-4-羟基苯基甲基硫六氟磷酸盐 2 质量份混合,以固体成分浓度变成 30 质量%的方式溶解在二乙二醇乙基甲基醚中后,利用口径为 0.2 μm 的薄膜过滤器进行过滤,而制备第 1 感放射线性树脂组合物。

[0499] [负型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备]

[0500] 将含有作为 [A] 成分的合成例 1 的共聚物 (A-I) 而所得的溶液的相当于共聚物 10 质量份(固体成分)的量、含有合成例 2 的共聚物 (A-II) 而所得的溶液的相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量、及作为 [C] 成分(聚合性化合物)的季戊四醇五丙烯酸酯与季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(卡亚拉得 (KAYARAD) (注册商标) DPHA (以上,日本化药公司)) 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-吡唑-3-基]-1-(0-乙酰基芴)(艳佳固 (Irgacure) (注册商标) OXE02,巴斯夫公司) 5 质量份、以及作为 [F] 硬化促进剂的 4,4'-二氨基二苯基砷混合,以固体成分浓度变成 30 质量%的方式分别添加丙二醇单甲醚乙酸酯后,利用孔径为 0.5 μm 的微孔过滤器进行过滤,由此制备第 1 感放射线性树脂组合物。

[0501] <第 2 感放射线性树脂组合物的制备>

[0502] 合成例 3

[0503] [共聚物 (α) 的合成]

[0504] 根据以下方式进行作为 [X] 聚合体的共聚物 (α) 的合成,所述 [X] 聚合体成为第 2 感放射线性树脂组合物的成分。

[0505] 向具备冷却管及搅拌机的烧瓶中加入 2,2'-偶氮双异丁腈 4 质量份及丙二醇单甲醚乙酸酯 190 质量份,继而加入甲基丙烯酸 55 质量份、甲基丙烯酸苄酯 45 质量份、以及作为分子量调节剂的 α -甲基苯乙烯二聚体 2 质量份,缓慢地进行搅拌,并使溶液的温度上升至 80℃,将该温度保持 4 小时后,上升至 100℃,将该温度保持 1 小时并进行聚合,由此获得含有共聚物的溶液。继而,向包含该共聚物的溶液中添加溴化四丁基铵 1.1 质量份、作为聚合抑制剂的 4-甲氧基苯酚 0.05 质量份,在空气环境下以 90℃ 搅拌 30 分钟后,添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 74 质量份并维持 90℃ 来进行 10 小时反应,由此获得共聚物 (α) (固体成分浓度 = 35.0%)。共聚物 (α) 的 Mw 为 9000。

[0506] 此时,根据 ^1H -核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、傅里叶变换红外光

谱学 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) 所求出的共聚物 (α) 中的所述 (X1) 结构单元的含有率为 37.5mol%。

[0507] 合成例 4

[0508] [共聚物 (β) 的合成]

[0509] 根据以下方式进行作为 [X] 聚合体的共聚物 (β) 的合成。

[0510] 向具备冷却管及搅拌机的烧瓶中加入 2,2'-偶氮双异丁腈 4 质量份及丙二醇单甲醚乙酸酯 190 质量份,继而加入甲基丙烯酸 85 质量份、甲基丙烯酸苄酯 15 质量份、以及作为分子量调节剂的 α -甲基苯乙烯二聚体 2 质量份,缓慢地进行搅拌,并使溶液的温度上升至 80℃,将该温度保持 4 小时后,上升至 100℃,将该温度保持 1 小时并进行聚合,由此获得含有共聚物的溶液。继而,向包含该共聚物的溶液中添加溴化四丁基铵 1.1 质量份、作为聚合抑制剂的 4-甲氧基苯酚 0.05 质量份,在空气环境下以 90℃搅拌 30 分钟后,添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 74 质量份并维持 90℃来进行 10 小时反应,由此获得共聚物 (β) (固体成分浓度 = 35.5%)。共聚物 (β) 的 M_w 为 10000。

[0511] 此时,根据 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IR 所求出的共聚物 (β) 中的 (X1) 结构单元的含有率为 8.5mol%。

[0512] 合成例 5

[0513] [具有环氧基的树脂 (γ) 的合成]

[0514] 为了构成比较例,根据以下方式进行作为具有环氧基的树脂的共聚物 (γ) 的合成。

[0515] 向具备冷却管及搅拌机的烧瓶中加入 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)8 质量份及二乙二醇甲基乙基醚 220 质量份。继而,加入甲基丙烯酸 10 质量份、甲基丙烯酸缩水甘油酯 40 质量份、甲基丙烯酸甲酯 50 质量份,进行氮气置换后,缓慢地进行搅拌,并使溶液的温度上升至 70℃,将该温度保持 5 小时并进行聚合,由此获得含有共聚物 (γ) 的溶液。所获得的聚合体溶液的固体成分浓度为 31.9 质量%,共聚物 (γ) 的 M_w 为 9000,分子量分布 (M_w/M_n) 为 2.3。

[0516] 实施例 1

[0517] [第 2 感放射线性树脂组合物的制备 1]

[0518] 将作为分散剂的聚氧乙烯烷基磷酸酯 3 质量份、作为分散媒的甲基乙基酮 90 质量份混合,一面利用均化器进行搅拌,一面历时约 10 分钟缓慢地添加作为 [Y] 成分 (金属氧化物粒子) 的锆氧化物粒子 (ZrO_2 粒子) 7 质量份。添加锆氧化物粒子后,搅拌约 15 分钟。使用 SC 磨机对所获得的浆料进行分散,而获得 ZrO_2 粒子分散液。

[0519] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 3 中所合成的共聚物 (α) 的溶液 (相当于共聚物 100 质量份 (固体成分) 的量) 中添加所述 ZrO_2 粒子分散液 415 质量份、作为 [Z] 成分 (多官能丙烯酸酯) 即多官能丙烯酸酯 1 的丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯 (东亚合成 (股份) 制造的“奥尼克斯 (Aronix) (注册商标) TO-756”) 100 质量份、作为 [V] 成分 (链转移剂) 的具有巯基的化合物即季戊四醇四 (3-巯基丙酸酯) (堺化学工业 (股份) 制造商品名:PEMPII-20P) (以下,称为 PEMP) 10 质量份、作为 [W] 成分 (感放射线性聚合引发剂) 的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮 (汽巴精化 (Ciba Specialty Chemicals) 公司制造,艳佳固 (Irgacure) (注册商标) 907) 3 质量份、作为硅系的界面活性

剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备第 2 感放射线性树脂组合物。

[0520] 实施例 2

[0521] [第 2 感放射线性树脂组合物的制备 2]

[0522] 在本实施例 2 中,作为 [Y] 成分(金属氧化物粒子),使用钛氧化物粒子的 TiO_2 粒子来代替锆氧化物粒子(ZrO_2 粒子),除此以外,以与实施例 1 相同的方式调整 TiO_2 粒子分散液。继而,使用该 TiO_2 粒子分散液,并将作为多官能丙烯酸酯 2 的麦克斯(MAX)-3510(日本化药(股份)制造)用作 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯),除此以外,以与实施例 1 相同的方式制备第 2 感放射线性树脂组合物。

[0523] 实施例 3

[0524] [第 2 感放射线性树脂组合物的制备 3]

[0525] 在本实施例 3 中,作为 [Y] 成分(金属氧化物粒子),使用作为钛酸盐的钛酸钡粒子来代替锆氧化物粒子(ZrO_2 粒子),除此以外,以与实施例 1 相同的方式调整钛酸钡粒子分散液。继而,使用该钛酸钡粒子分散液,并将作为多官能丙烯酸酯 2 的麦克斯(MAX)-3510(日本化药(股份)制造)用作 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯),除此以外,以与实施例 1 相同的方法制备第 2 感放射线性树脂组合物。

[0526] 实施例 4

[0527] [第 2 感放射线性树脂组合物的制备 4]

[0528] 在本实施例 4 中,使用以与实施例 1 相同的方法获得的 ZrO_2 粒子分散液。

[0529] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 4 中所合成的共聚物(β)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量)中添加所述 ZrO_2 粒子分散液 415 质量份、作为 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯)即多官能丙烯酸酯 2 的麦克斯(MAX)-3510(日本化药(股份)制造)100 质量份、作为 [V] 成分(链转移剂)的具有巯基的化合物即二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)(SC 有机化学(股份)制造)(以下,称为 DPMP)30 质量份、作为 [W] 成分(感放射线性聚合引发剂)的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司制造,艳佳固(Irgacure)(注册商标)907)3 质量份、作为硅系的界面活性剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备第 2 感放射线性树脂组合物。

[0530] 实施例 5

[0531] [第 2 感放射线性树脂组合物的制备 5]

[0532] 在本实施例 5 中,对于含有作为 [X] 聚合体的合成例 3 中所合成的共聚物(α)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量),添加所述 ZrO_2 粒子分散液 700 质量份,除此以外,以与实施例 1 相同的方法制备第 2 感放射线性树脂组合物。

[0533] 比较例 1

[0534] [感放射线性树脂组合物的制备 1]

[0535] 在本比较例 1 中,使用以与实施例 1 相同的方法获得的 ZrO_2 粒子分散液。

[0536] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 5 中所合成的共聚物(γ)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量)中添加所述 ZrO_2 粒子分散液 415 质量份、作为 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯)即多官能丙烯酸酯 1 的丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯(东亚合成(股份)制造的“奥尼克斯(Aronix)(注册商标)T0-756”)100 质量份、作为 [W] 成分(感放射线性

聚合引发剂)的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司制造, 艳佳固(Irgacure)(注册商标)907)3 质量份、作为硅系的界面活性剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备作为第 1 比较例的感放射线性树脂组合物。

[0537] 比较例 2

[0538] [感放射线性树脂组合物的制备 2]

[0539] 在本比较例 2 中,不含 [Y] 成分(金属氧化物粒子)而制备感放射线性树脂组合物。

[0540] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 3 中所合成的共聚物(α)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量)中添加作为 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯)的多官能丙烯酸酯 2 即麦克斯(MAX)-3510(日本化药(股份)制造)100 质量份、作为 [W] 成分(感放射线性聚合引发剂)的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司制造, 艳佳固(Irgacure)(注册商标)907)3 质量份、作为硅系的界面活性剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备作为第 2 比较例的感放射线性树脂组合物。

[0541] 比较例 3

[0542] [感放射线性树脂组合物的制备 3]

[0543] 在本比较例 3 中,使用以与实施例 1 相同的方法获得的 ZrO_2 粒子分散液。

[0544] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 5 中所合成的共聚物(γ)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量)中添加所述 ZrO_2 粒子分散液 140 质量份、作为 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯)即多官能丙烯酸酯 1 的丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯(东亚合成(股份)制造的“奥尼克斯(Aronix)(注册商标)T0-756”)100 质量份、作为 [V] 成分(链转移剂)的具有巯基的化合物即 PEMP10 质量份、作为 [W] 成分(感放射线性聚合引发剂)的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司制造, 艳佳固(Irgacure)(注册商标)907)3 质量份、作为硅系的界面活性剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备作为第 3 比较例的感放射线性树脂组合物。

[0545] 比较例 4

[0546] [感放射线性树脂组合物的制备 4]

[0547] 在本比较例 4 中,使用以与实施例 1 相同的方法获得的 ZrO_2 粒子分散液。

[0548] 向含有作为 [X] 聚合体的合成例 5 中所合成的共聚物(γ)的溶液(相当于共聚物 100 质量份(固体成分)的量)中添加所述 ZrO_2 粒子分散液 1300 质量份、作为 [Z] 成分(多官能丙烯酸酯)即多官能丙烯酸酯 1 的丁二酸改性季戊四醇三丙烯酸酯(东亚合成(股份)制造的“奥尼克斯(Aronix)(注册商标)T0-756”)100 质量份、作为 [V] 成分(链转移剂)的具有巯基的化合物即 PEMP10 质量份、作为 [W] 成分(感放射线性聚合引发剂)的 2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉基丙烷-1-酮(汽巴精化公司制造, 艳佳固(Irgacure)(注册商标)907)3 质量份、作为硅系的界面活性剂的 SH8400FLUID(东丽·道康宁·硅酮(股份)制造)0.3 质量份,而制备作为第 4 比较例的感放射线性树脂组合物。

[0549] 实施例 6

[0550] [硬化膜的评价]

[0551] 使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物,以如下方式形成硬化膜,并进行特性的评价。

[0552] (膜厚的评价)

[0553] 为了进行特性的评价,关于使用实施例 1～实施例 4 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物而所形成的各硬化膜的膜厚,将 $0.3\ \mu\text{m}$ 设为目标值。关于使用实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物而所形成的各硬化膜的膜厚,将 $0.5\ \mu\text{m}$ 设为目标值。关于使用比较例 1～比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所形成的各硬化膜的膜厚,将 $0.3\ \mu\text{m}$ 设为目标值。关于使用比较例 3 中所制备的感放射线性树脂组合物而所形成的硬化膜的膜厚,将 $0.1\ \mu\text{m}$ 设为目标值。关于使用比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物而所形成的硬化膜的膜厚,将 $0.9\ \mu\text{m}$ 设为目标值。将成为各硬化膜的目标值的膜厚 (μm) 汇总并示于之后所示的表 1 中。

[0554] 而且,如后述那样,除使用比较例 3～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物的情况以外,当使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物及比较例 1～比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物时,可形成评价用的硬化膜。在此情况下,使用触针式膜厚测定器 (α step),测定所形成的各硬化膜的膜厚,并确认作为目标值所示的膜厚在实际的硬化膜中实现。可知硬化膜的理想的膜厚为 $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ 。

[0555] (图案化性的评价)

[0556] 使用旋转器,将实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物涂布在玻璃基板 (“康宁 (注册商标) 7059” (康宁 (Corning) 公司制造)) 上后,在加热板上以 90°C 进行 2 分钟预烘烤而形成涂膜。

[0557] 继而,使用佳能 (股份) 制造的普拉 (PLA) (注册商标)-501F 曝光机 (超高压水银灯),隔着具有 $5\text{cm} \times 8\text{cm}$ 的图案的掩模对所获得的玻璃基板上的涂膜进行曝光。之后,利用 2.38 质量%的氢氧化四甲基铵水溶液,在 25°C 下进行 60 秒显影。继而,利用超纯水进行 1 分钟流水清洗,而形成经图案化的硬化膜。

[0558] 利用光学显微镜观察经图案化的各硬化膜的端部分,将无显影残渣、且图案形成成为直线状的情况判断为图案化性良好。

[0559] 另一方面,当在图案的端部分存在显影残渣时,判断为图案化性不良。将评价结果作为“图案化性”汇总并示于之后所示的表 1 中。再者,在表 1 中,当判断为图案化性良好时标注○符号,当判断为不良时标注×符号。

[0560] 再者,当如比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物那样,在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜时,评价为“无法成膜”。

[0561] (透过率的评价)

[0562] 使用旋转器,将实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物涂布在玻璃基板 (“康宁 (注册商标) 7059” (康宁公司制造)) 上后,在加热板上以 90°C 进行 2 分钟预烘烤而形成涂膜。继而,使用佳能 (股份) 制造的普拉 (PLA) (注册商标)-501F 曝光机 (超高压水银灯) 进行放射线的照射 (以下,也称为“曝光”),然后利用 2.38 质量%的氢氧化四甲基铵水溶液进行显影。干燥后,针对形成有该硬化膜的玻璃基板,使用分光光度计 “150-20 型双光束” (日

立制作所（股份）制造）测定波长 400nm～800nm 的范围的透光率，并针对各玻璃基板，评价波长 400nm～800nm 的范围的透光率的最低值（以下，也称为“最低透光率”）。而且，将波长 400nm 中的透光率作为评价的基准，当波长 400nm 的透光率为 85% 以上时，判断为透光率特性特别良好。将评价结果作为“硬化膜的透过率（%）”汇总并示于后述的表 1 中。

[0563] 使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1～比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所获得的硬化膜的波长 400nm 中的透光率均为 90% 以上，透光率特性特别良好。但是，当使用比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物时，在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜，且无法进行透过率的评价。在表 1 中，表示为“无法评价”。

[0564] （折射率的评价）

[0565] 利用阿贝折射计，对使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物，并通过所述（透过率的评价）方法而所获得的硬化膜的 25℃、633nm 的光线中的折射率进行测定。将评价结果作为“硬化膜的折射率（633nm）”汇总并示于之后所示的表 1 中。

[0566] 再者，当使用比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物时，在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜，且无法进行折射率的评价。在表 1 中，表示为“无法评价”。

[0567] （介电常数的评价）

[0568] 使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 3～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物，并通过所述（透过率的评价）方法在 SUS 基板上制作硬化膜，进而通过铝蒸镀而在其上制作电极。使用该带有电极的基板，利用电感电容电阻测定计（LCR meter）测定介电常数。将评价结果作为“硬化膜的介电常数（1kHz）”汇总并示于之后所示的表 1 中。

[0569] 再者，当使用比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物时，在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜，且无法进行折射率的评价。在表 1 中，表示为“无法评价”。

[0570] （漏电流的评价）

[0571] 为了评价使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 3～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物而所形成的硬化膜的绝缘性，而进行漏电流的测定。

[0572] 与所述（介电常数的评价）相同地，使用实施例 1～实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 3～比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物，并通过所述（透过率的评价）方法在 SUS 基板上制作硬化膜，进而通过铝蒸镀而在其上制作电极。使用该带有电极的基板，利用静电计 6517A（吉时利仪器（Keithley Instruments）股份有限公司制造），测定施加 100V 的电压时的电流值作为漏电流。将评价结果作为“漏电流（A/m）”汇总并示于之后所示的表 1 中。

[0573] 再者，当使用比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物时，在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜，且无法进行漏电流的测定。在表 1 中，表示为“无法评价”。

[0574] [表 1]

[0575]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
组成/	[X]	共聚物 α	100	100	100	-	100	-	100	-	-

[0576]

重量份	聚合体	共聚物 β	-	-	-	100	-	-	-	-	-
		共聚物 γ	-	-	-	-	-	100	-	100	100
	[Y] 金属氧化 化物粒 子	ZrO ₂ 分散 液	415	-	-	415	700	415	-	140	1300
		TiO ₂ 分散 液	-	415	-	-	-	-	-	-	-
		钛酸钡分 散液	-	-	415	-	-	-	-	-	-
	[Z] 多官能 丙烯酸 酯	多官能丙 烯酸酯 1	100	-	-	-	100	100	-	100	100
		多官能丙 烯酸酯 2	-	100	100	100	-	-	100	-	-
	[V] 链转移 剂	PEMP	10	10	10	-	10	-	-	10	10
		DPMP	-	-	-	30	-	-	-	-	-
	[W] 感放射线性聚合引 发剂		3	3	3	3	3	3	3	3	3
	界面活性剂		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
评价	膜厚 (μm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.1	0.9
	图案化性		○	○	○	○	○	×	○	无法成 膜	无法成 膜
	硬化膜的透过率 (%)		99	99	98	99	97	98	99	无法评 价	无法评 价
	硬化膜的折射率 (633 nm)		1.65	1.73	1.69	1.64	1.74	1.61	1.53	无法评 价	无法评 价
	硬化膜的介电常数 (1 kHz)		5.9	15.2	160	5.9	11.4	6.1	3.7	无法评 价	无法评 价
	漏电流 (A/m)		1×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	7×10^{-10}	8×10^{-10}	6×10^{-3}	3×10^{-4}	无法评 价	无法评 价

[0577] 在所述表 1 中,表示实施例 1~实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1~比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物的组成,并且汇总表示使用这些感放射线性树脂组合物所制造的硬化膜的评价结果。再者,表 1 的组成栏中的“-”表示未

使用符合的成分。

[0578] 如表 1 所示,使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜分别具有优异的图案化性。另一方面,使用比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜的图案化性不良。另外,比较例 3 及比较例 4 中所制备的感放射线性树脂组合物在显影阶段涂膜剥离而无法形成硬化膜。

[0579] 另外,使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜均显示出高透过率。

[0580] 另外,使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜均显示出 5 以上的高介电常数。使用比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜未获得超过 5 的介电常数。

[0581] 另外,使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物、及比较例 1 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜均显示出 1.6 以上的高折射率。使用比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜未获得超过 1.55 的折射率。

[0582] 另外,与使用比较例 1 及比较例 2 中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜相比,使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物中所制备的感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜的漏电流值均低,且显示出高绝缘性。

[0583] 根据以上所述,可知使用实施例 1 ~ 实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物而所制造的硬化膜可适宜地用作液晶显示元件的阵列基板的层间绝缘膜。

[0584] < 阵列基板的制造 >

[0585] 实施例 7

[0586] 使用通过所述“正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并利用狭缝模涂布机涂布在形成有能动元件或电极等的基板上。

[0587] 在该基板上形成有能动元件等(半导体层、栅电极、栅极绝缘膜、源-漏电极、视频信号线、及扫描信号线等)。这些能动元件等是重复通常的半导体膜成膜及公知的绝缘层形成等、与利用光刻法的蚀刻等,并根据公知的方法而形成在基板上的。

[0588] 继而,在 100℃ 的加热板上对该基板进行加热,并进行 2 分钟预烘烤,由此形成膜厚为 4.0 μm 的涂膜。继而,使用高压水银灯,隔着具有规定的图案的光掩模,以 1000J/m² 的曝光量对所获得的涂膜进行放射线照射,然后利用 2.38 质量% 的氢氧化四甲基铵水溶液在 25℃ 下进行 80 秒显影。继而,在烘箱中以 230℃ 的硬化温度及 30 分钟的硬化时间进行后烘烤,由此形成绝缘膜,该绝缘膜形成有所期望的接触孔。

[0589] 继而,针对形成有绝缘膜的基板,使用溅镀法,在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。继而,利用光刻法对透明导电层进行蚀刻,而在绝缘膜上形成整块状的公用电极。

[0590] 之后,使用实施例 1 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,根据与所述实施例 6 的硬化膜的(透过率的评价)相同的方法,在将整块状的公用电极形成于绝缘膜上而所得的基板的表面形成涂膜。继而,使用佳能(股份)制造的普拉(PLA)(注册商标)-501F 曝光机(超高压水银灯),隔着具有规定的图案的掩模对所获得的基板上的涂膜进行曝光。之

后,利用 2.38 质量%的氢氧化四甲基铵水溶液,在 25℃下进行 60 秒显影。继而,利用超纯水进行 1 分钟流水清洗,而在形成有公用电极的基板的表面形成经图案化的层间绝缘膜。

[0591] 继而,使用溅镀法,在层间绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。继而,利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,而在无机绝缘膜上形成梳齿形状的像素电极。

[0592] 以所述方式制造本实施例的阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0593] 实施例 8

[0594] 使用通过所述“负型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并利用狭缝模涂布机涂布在与实施例 7 相同的形成有能动元件或电极等的基板上。

[0595] 继而,在 90℃的加热板上对该基板进行加热,并进行 2 分钟预烘烤,由此形成膜厚为 4.0 μm 的涂膜。继而,使用高压水银灯,隔着具有规定的图案的光掩模,以 700J/m²的曝光量对所获得的涂膜进行放射线照射,然后将 23℃的 0.40 质量%氢氧化钾水溶液作为显影液进行显影。继而,在烘箱中以 180℃的硬化温度及 30 分钟的硬化时间进行后烘烤,由此形成绝缘膜,该绝缘膜形成有所期望的接触孔。

[0596] 继而,针对形成有绝缘膜的基板,使用溅镀法,在绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。继而,利用光刻法对透明导电层进行蚀刻,而在绝缘膜上形成整块状的公用电极。

[0597] 之后,使用实施例 1 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,根据与所述实施例 6 的硬化膜的(透过率的评价)相同的方法,在将整块状的公用电极形成于绝缘膜上而所得的基板的表面形成涂膜。继而,使用佳能(股份)制造的普拉(PLA)(注册商标)-501F 曝光机(超高压水银灯),隔着具有规定的图案的掩模对所获得的基板上的涂膜进行曝光。之后,利用 0.05 质量%的氢氧化钾水溶液,在 25℃下进行 60 秒显影。继而,利用超纯水进行 1 分钟流水清洗,而在形成有公用电极的基板的表面形成经图案化的层间绝缘膜。

[0598] 继而,使用溅镀法,在层间绝缘膜上形成包含 ITO 的透明导电层。继而,利用光刻法对该透明导电层进行蚀刻,而在无机绝缘膜上形成梳齿形状的像素电极。

[0599] 以所述方式制造本实施例的阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0600] 实施例 9

[0601] 使用与实施例 7 相同的形成有能动元件或电极等的基板。而且,使用通过所述“正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并使用实施例 2 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,以与实施例 7 相同的方式制造本实施例的阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0602] 实施例 10

[0603] 使用与实施例 7 相同的形成有能动元件或电极等的基板。而且,使用通过所述“正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并使用实施例 3 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,以与实施例 7 相同的方式制造本实施例的

阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0604] 实施例 11

[0605] 使用与实施例 7 相同的形成有能动元件或电极等的基板。而且,使用通过所述“正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并使用实施例 4 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,以与实施例 7 相同的方式制造本实施例的阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0606] 实施例 12

[0607] 使用与实施例 7 相同的形成有能动元件或电极等的基板。而且,使用通过所述“正型的第 1 感放射线性树脂组合物的制备”而所获得的第 1 感放射线性树脂组合物,并使用实施例 5 中所制备的第 2 感放射线性树脂组合物,以与实施例 7 相同的方式制造本实施例的阵列基板。在所获得的本实施例的阵列基板中,在绝缘膜的所期望的位置上形成有所期望的尺寸的接触孔,而实现像素电极与能动元件的源-漏电极的电性连接。

[0608] 实施例 13

[0609] [具有光取向膜的阵列基板的制造 (1)]

[0610] 使用实施例 7 中所获得的阵列基板,并使用含有具有光取向性基的感放射线性聚合体的液晶取向剂来形成光取向膜。

[0611] 首先,利用旋转器,将国际公开 (WO) 2009/025386 号手册的实施例 6 中所记载的液晶取向剂 A-1 作为含有具有光取向性基的感放射线性聚合体的液晶取向剂,涂布在实施例 7 的阵列基板的透明电极上。继而,在 80℃ 的加热板上进行 1 分钟预烘烤后,在对内部进行了氮气置换的烘箱中,以 180℃ 进行 1 小时加热而形成膜厚为 80nm 的涂膜。继而,使用 Hg-Xe 灯及格兰-泰勒棱镜 (Glan-Taylor prism),从相对于与基板表面垂直的方向而倾斜 40° 的方向,对该涂膜表面照射包含 313nm 的明线的偏光紫外线 200J/m²,而制造具有光取向膜的阵列基板。

[0612] 实施例 14

[0613] [具有光取向膜的阵列基板的制造 (2)]

[0614] 使用实施例 10 中所获得的阵列基板。而且,使用与实施例 13 相同的含有具有光取向性基的感放射线性聚合体的液晶取向剂,以与实施例 13 相同的方式形成光取向膜,而制造具有光取向膜的阵列基板。

[0615] <液晶显示元件的制造>

[0616] 实施例 15

[0617] 使用通过公知的方法所制造的彩色滤光片基板、及层间绝缘膜的介电常数为 6 左右的实施例 13 的带有光取向膜的阵列基板 (实施例 7) 来制造液晶显示元件。

[0618] 首先,准备通过公知的方法所制造的彩色滤光片基板。该彩色滤光片基板将红色、绿色及蓝色的 3 色的微小的着色图案与黑色矩阵呈格子状地配置在透明基板上。

[0619] 继而,在彩色滤光片基板的着色图案与黑色矩阵上,形成与实施例 13 中形成在阵列基板上的光取向膜相同的光取向膜。通过所获得的带有光取向膜的彩色滤光片基板与实施例 13 中所获得的阵列基板 (实施例 7) 夹持液晶层来制造彩色液晶显示元件。作为液晶

层,使用包含向列液晶、且与基板面平行地取向的。该液晶显示元件具有与所述图 3 所示的液晶显示元件 41 相同的结构。而且,所制造的液晶显示元件显示出优异的动作特性与显示特性及可靠性。

[0620] 实施例 16

[0621] 使用通过公知的方法所制造的彩色滤光片基板、及层间绝缘膜的介电常数为 6 左右的实施例 14 的带有光取向膜的阵列基板(实施例 10)来制造液晶显示元件。

[0622] 首先,准备与实施例 15 相同的彩色滤光片基板。继而,在该彩色滤光片基板的着色图案与黑色矩阵上,形成与实施例 15 中形成在阵列基板上的光取向膜相同的光取向膜。与实施例 15 同样地,通过所获得的带有光取向膜的彩色滤光片基板与实施例 14 中所获得的阵列基板夹持液晶层来制造彩色液晶显示元件。与实施例 15 同样地,该液晶显示元件具有与所述图 3 所示的液晶显示元件 41 相同的结构。而且,所制造的液晶显示元件显示出优异的动作特性与显示特性及可靠性。

[0623] 再者,本发明并不限于所述各实施形态,在不脱离本发明的主旨的范围内,可进行各种变形来实施。

[0624] 例如,本实施形态的阵列基板使用底栅极型的 TFT 作为能动元件,但并不限于底栅极型,也可以应用顶栅极型(正交错(positive stagger)结构)的 TFT 来使用。

[0625] 在此情况下,本实施形态的阵列基板的能动元件是在基板上设置半导体层、与分别连接在该半导体层上的一对第 1 源-漏电极及第 2 源-漏电极后,经由栅极绝缘膜使栅电极在半导体层上重叠来构成。此时,作为顶栅极型的 TFT 的半导体层,可适宜地应用使用 p-Si 的。而且,优选向使用 p-Si 的半导体层中掺杂磷(P)或硼(B)等杂质,并隔着半导体层的通道区域形成源极区域及漏极区域。另外,优选在半导体层的通道区域与源极区域及漏极区域之间,形成轻掺杂漏极(Lightly Doped Drain, LDD)层。

[0626] 工业上的可利用性

[0627] 本发明的阵列基板可通过低温加热处理来制造,另外,使用该阵列基板所制造的液晶显示元件具有高可靠性。因此,本发明的阵列基板与液晶显示元件适合于要求优异的画质与可靠性的大型液晶电视机等用途。

[0628] 符号的说明

[0629] 1:阵列基板

[0630] 4、11:基板

[0631] 5:视频信号线

[0632] 5a:第 2 源-漏电极

[0633] 6:第 1 源-漏电极

[0634] 7:扫描信号线

[0635] 7a:栅电极

[0636] 8:能动元件

[0637] 8a:半导体层

[0638] 9:像素电极

[0639] 10:取向膜

[0640] 12:绝缘膜

- [0641] 13 :黑色矩阵
- [0642] 14 :公用电极
- [0643] 15 :着色图案
- [0644] 17 :接触孔
- [0645] 22 :彩色滤光片基板
- [0646] 23 :液晶层
- [0647] 27 :背光源光
- [0648] 28 :偏光板
- [0649] 31 :栅极绝缘膜
- [0650] 32 :无机绝缘膜
- [0651] 33 :层间绝缘膜
- [0652] 41 :液晶显示元件

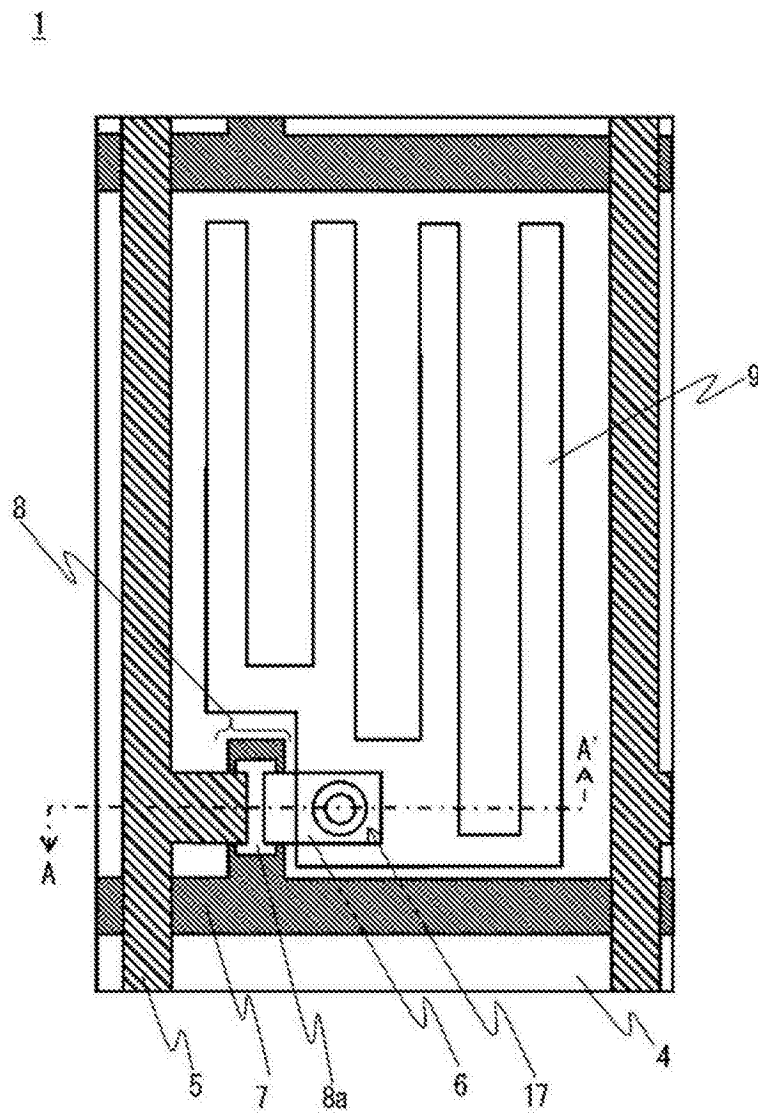


图 1

1

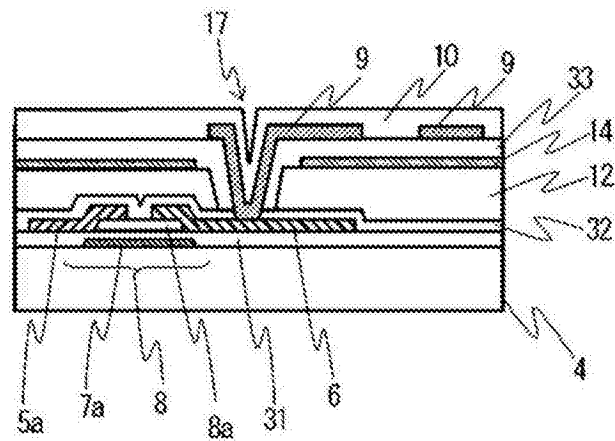


图 2

41

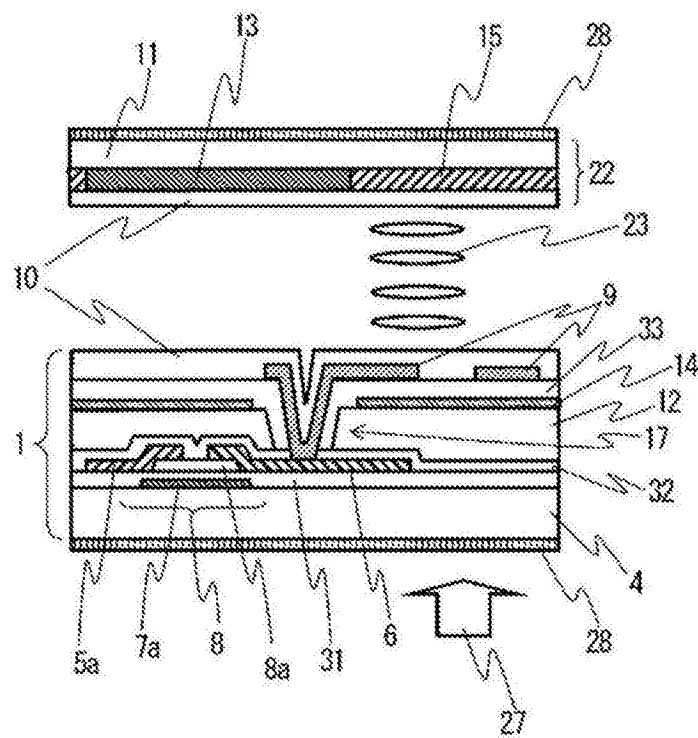


图 3

1

This cross-sectional view shows a semiconductor device with a substrate 4. A trench 17 is formed in the substrate. The trench is filled with a material 9. A layer 10 is deposited on the top surface of the trench. A layer 33 is deposited on the top surface of the trench. A layer 14 is deposited on the top surface of the trench. A layer 12 is deposited on the top surface of the trench. A layer 32 is deposited on the top surface of the trench. A layer 6 is deposited on the top surface of the trench. A layer 31 is deposited on the top surface of the trench. A layer 8 is deposited on the top surface of the trench. A layer 7a is deposited on the top surface of the trench. A layer 5a is deposited on the top surface of the trench. A layer 8a is deposited on the top surface of the trench.