

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-9673

(P2017-9673A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.

G02F 1/1368 (2006.01)

F1

G02F 1/1368

テーマコード(参考)

2H192

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2015-122385 (P2015-122385)
 (22) 出願日 平成27年6月17日 (2015.6.17)

(71) 出願人 000004178
 JSR株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100166338
 弁理士 関口 正夫
 (74) 代理人 100152054
 弁理士 仲野 孝雅
 (74) 代理人 100150898
 弁理士 祐成 篤哉
 (74) 代理人 100120569
 弁理士 大阿久 敦子
 (72) 発明者 田中 圭
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
 株式会社内

最終頁に続く

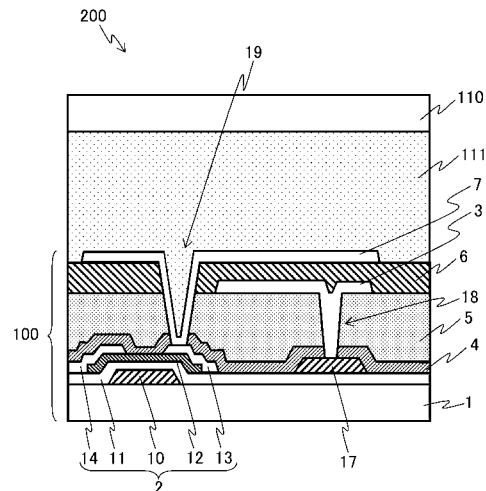
(54) 【発明の名称】 薄膜トランジスタ基板、液晶表示素子、感放射線性樹脂組成物および薄膜トランジスタ基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】画素の開口率と電荷保持能の向上が容易で製造の容易な薄膜トランジスタ基板および液晶表示素子を提供し、感放射線性樹脂組成物および薄膜トランジスタ基板の製造方法を提供する。

【解決手段】薄膜トランジスタ基板100は、基板1と、TFT2と、平坦化膜5と、平坦化膜5を覆う層間絶縁膜6と、層間絶縁膜6上の画素電極7と、層間絶縁膜6および平坦化膜5の間に配置されて画素電極7に対向する補助容量電極3とを有する。層間絶縁膜6は、[A]重合体、[B]感光剤並びに[C]チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物を含む感放射線性樹脂組成物から形成される。薄膜トランジスタ基板100と対向基板110により液晶層111を挟持して液晶表示素子200を提供する。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と
前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、
前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、
前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、
前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、
前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と

を有する薄膜トランジスタ基板であって、

前記層間絶縁膜が、

[A] 重合体、

[B] 感光剤、並びに

[C] チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物

を含む感放射線性樹脂組成物を用いて形成されることを特徴とする薄膜トランジスタ基板。

10

【請求項 2】

前記 [C] 化合物が、チタン酸化物と、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素とを含む化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の薄膜トランジスタ基板。

20

【請求項 3】

前記 [B] 感光剤が、光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤および光塩基発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の薄膜トランジスタ基板。

【請求項 4】

前記 [C] 化合物がチタン酸バリウムまたは酸化ジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

【請求項 5】

前記薄膜トランジスタは、酸化物半導体を用いて形成された半導体層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

30

【請求項 6】

前記半導体層は、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛で形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の薄膜トランジスタ基板。

【請求項 7】

前記薄膜トランジスタは、アモルファスシリコンおよび結晶性シリコンのいずれかを用いて形成された半導体層を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

【請求項 8】

前記平坦化膜は、有機膜であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の薄膜トランジスタ基板と、該薄膜トランジスタ基板に対向する対向電極を有する対向基板と、該薄膜トランジスタ基板および該対向基板の間に配置された液晶層とを有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 10】

[A] 重合体、

[B] 感光剤、並びに

[C] チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物

50

を含む感放射線性樹脂組成物であって、

基板と

前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、

前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、

前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、

前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、

前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と

を有する薄膜トランジスタ基板の前記層間絶縁膜の形成に用いられることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

10

【請求項 1 1】

前記 [C] 化合物がチタン酸バリウムまたは酸化ジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 0 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 1 2】

基板と

前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、

前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、

前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、

前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、

前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と

20

を有する薄膜トランジスタ基板の製造方法であって、

[1] 請求項 1 1 または 1 2 に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を、前記薄膜トランジスタ、前記平坦化膜および前記補助容量電極の形成された前記基板上に形成する工程、

[2] 工程 [1] で形成した前記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

[3] 工程 [2] で放射線を照射された前記塗膜を現像する工程、および

[4] 工程 [3] で現像された前記塗膜を加熱して前記層間絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする薄膜トランジスタ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、薄膜トランジスタ基板、液晶表示素子、感放射線性樹脂組成物および薄膜トランジスタ基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、従来の CRT 方式の表示装置と比較して、薄型化や軽量化が図れるといった利点等から、液晶を用いた表示素子、すなわち、液晶表示素子の開発が盛んに進められている。

【0003】

液晶表示素子は、例えば、透明なガラス基板等の一对の基板間に液晶が挟持された構造を有する。これらの基板の表面には、液晶の配向を制御する目的で配向膜を設けることができる。また、これら一对の基板は、例えば、一对の偏光板により挟持される。そして、その基板間に電界を印加することにより液晶に配向変化が起こり、光を部分的に透過したり、遮蔽したりするようになる。液晶表示素子では、こうした特性を利用して画像を表示することができる。

40

【0004】

液晶表示素子は、画素毎にスイッチング素子を配置したアクティブマトリクス方式の開発によって、コントラスト比や応答性能の優れた良好な画質を実現できるようになった。さらに、液晶表示素子は、高精細化、カラー化および視野角拡大等の課題も克服し、最近では、スマートフォン等の携帯電子機器の表示素子や、大型で薄型のテレビ用表示素子と

50

して利用されるに至っている。

【0005】

アクティブマトリクス型の液晶表示素子では、液晶を挟持する一对の基板のうち的一方の上にゲート配線と信号配線とが格子状に配設され、それらの交差部に上述のスイッチング素子として、例えば、薄膜トランジスタ(TFT:Thin Film Transistor)が設けられている。すなわち、アクティブマトリクス型の液晶表示素子は、液晶を挟持する一对の基板のうち的一方が、TFT等の配置された薄膜トランジスタ基板を構成している。そして、薄膜トランジスタ基板上の、ゲート配線と信号配線とに囲まれた領域には画素電極が配置され、この画素電極により表示単位である画素が形成されている。

10

【0006】

このような液晶表示素子では、画素への印加電圧がオフされた電圧非印加時においても電荷を保持して液晶の駆動を維持できるように、薄膜トランジスタ基板上の、画素電極と対向する位置に、絶縁膜を介して補助容量電極が配置されている(例えば、特許文献1および特許文献2を参照のこと。)。すなわち、液晶表示素子の薄膜トランジスタ基板は、TFTとともに画素電極および補助容量電極等が形成されている。

【0007】

図3は、従来 of 液晶表示素子の薄膜トランジスタ基板の一例を模式的に示す断面図である。

【0008】

図3に示すように、薄膜トランジスタ基板1000は、絶縁性の基板1001と、その上に配置されたTFT1002とを有する。TFT1002は上述したようにスイッチング素子であって、基板1001上に形成されたゲート電極1010と、ゲート電極1010を覆うゲート絶縁膜1011と、ゲート絶縁膜1011上に配置された半導体層1012と、ソース・ドレイン電極1013とを有して構成される。

20

【0009】

また、図3に示した薄膜トランジスタ基板1000では、TFT1002を覆って保護する無機絶縁膜1004と、TFT1002および無機絶縁膜1004を覆ってTFT1002の配置された基板面を平坦化する平坦化膜1005と、平坦化膜1005上に配置されてコンタクトホール1006を介してTFT1002のソース・ドレイン電極1013に電氣的に接続された画素電極1007とを有する。

30

【0010】

すなわち、薄膜トランジスタ基板1000においては、図3に示すように、画素電極1007の下層側で、基板1001上にゲート絶縁膜1011、無機絶縁膜1004および平坦化膜1005がこの順で配置されている。そして、基板1001上の、画素電極1007と対向する位置には、補助容量電極1015が配置されている。

【0011】

したがって、薄膜トランジスタ基板1000では、基板1001上の画素電極1007と対向する位置に、ゲート絶縁膜1011、無機絶縁膜1004および平坦化膜1005を介して、補助容量電極1015が配置される。その結果、薄膜トランジスタ基板1000は、補助容量電極1015を用い、平面視で、画素電極1007と補助容量電極1015とが重なる重なり部分に補助容量を生成する。

40

【0012】

この補助容量の生成された薄膜トランジスタ基板1000は、上述したように、液晶表示素子の構成に用いられる。そして、その液晶表示素子は、補助容量電極1015上の補助容量を利用し、画素への印加電圧がオフされた電圧非印加時においても電荷を保持することができる。その結果、薄膜トランジスタ基板1000を有する液晶表示素子は、補助容量の作用によって電圧非印加時においても液晶の駆動を維持して画像の表示を行うことができる。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2010-002769号公報

【特許文献2】特開2014-228565号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

近年、液晶表示素子に対しては、さらなる表示の高精細化や表示品位の向上が求められ、加えて、製造プロセスの簡略化等が求められている。その結果、図3に示したような従来の薄膜トランジスタ基板1000を有する液晶表示素子に対しても、そのような要求に対応することが求められている。

10

【0015】

例えば、図3に示したような従来の薄膜トランジスタ基板1000では、補助容量電極1015の形成を、ゲート電極1010と同様の金属材料を用いて行うのが通常である。そのため、従来の薄膜トランジスタ基板1000においては、補助容量電極1015が遮光性を示す。したがって、薄膜トランジスタ基板1000を有する液晶表示素子は、画素電極1007と補助容量電極1015とが重なる、補助容量の生成領域を画像表示に使用することができない。すなわち、補助容量の生成領域は、薄膜トランジスタ基板1000を用いて構成された液晶表示素子の画素の開口率を低下させることになる。

【0016】

20

したがって、画素の開口率の低下を抑制するという観点からは、補助容量電極1015をできるだけ細く小さく形成することが求められる。しかし、その場合には、補助容量電極1105を用いた補助容量による電荷保持能を低下させるという問題が生じてしまう。

【0017】

そこで、薄膜トランジスタ基板1000およびそれを含む液晶表示素子に対しては、画素の開口率の向上と電荷保持能の向上が両立して求められている。

【0018】

画素の開口率の向上については、例えば、特許文献2に記載されるように、薄膜トランジスタ基板1000において、補助容量電極1015をITO等の光透過性の導電材料を用いて構成し、透明電極にすることが有効と考えられる。このような技術により、画素の開口率の低下を抑制しながら、画素内に補助容量電極を配置することができる。

30

【0019】

さらに、補助容量電極1015の面積を大きくして画素電極1007との重なり部分をより大面積化することも可能と考えられ、その結果、電荷保持能を向上できるものと考えられる。

【0020】

しかしながら、例えば、薄膜トランジスタ基板1000では、図3に示すように、基板1001上の補助容量電極1015と画素電極1007との間に、平坦化膜1005が、ゲート絶縁膜1011や無機絶縁膜1004とともに配置されている。すなわち、平坦化膜1005の配置により、基板1001上の補助容量電極1015と画素電極1007とは離間して大きな距離が設けられている。

40

【0021】

また、平坦化膜1005は、上述のように、TFT1002の配置された基板表面を平坦化するように設けられたものであるが、そのような機能とともに、画素電極1007と他の配線や電極との間のカップリング容量を低減するという機能も備えている。薄膜トランジスタ基板1000は、平坦化膜1005を有することにより、画素内で画素電極1007の面積を増大することができ、画素の開口率を向上させることができる。

【0022】

したがって、カップリング容量の低減と画素の開口率の向上という観点からは、平坦化膜1005は、低い誘電率特性を有する膜、例えば、樹脂膜等の低誘電率の有機膜を用い

50

て構成することが好ましい。その場合は、平坦化膜 1005 を、例えば、塗布型感光性の有機膜を用いて構成することも可能である。そうすることにより、製造プロセスの簡略化等の液晶表示素子の製造の簡便化にも有効となると考えられる。

【0023】

しかしながら、平坦化膜 1005 に低誘電率の有機膜を用いた場合、補助容量電極 1005 を光透過性の透明電極にして可能な限り大面積化しても、平坦化膜 1005 が介在することで、補助容量の増大効果を十分に実現することはできない。すなわち、従来の薄膜トランジスタ基板 1000 を有する液晶表示素子では、十分な補助容量の増大効果を得ることができず、上述したような近年の要求に応えることは難しい。

【0024】

そこで、例えば、平坦化膜 1005 を、無機絶縁膜 1004 と同様の無機膜や高誘電率の樹脂材料からなる有機膜を用いて形成し、高誘電率特性の膜とすることも考えられる。しかし、平坦化膜 1005 を高誘電率化すると、上述したように、画素電極 1007 と他の配線等との間のカップリング容量の増大を招いてしまう。

【0025】

したがって、上述のように、薄膜トランジスタ基板およびそれを用いた液晶表示素子においては、画素の開口率と電荷保持能を両立して向上する技術が求められている。そして、そのような技術は、液晶表示素子の製造プロセスを煩雑なものにしないことが好ましい。

【0026】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易で製造の容易な薄膜トランジスタ基板を提供することにある。

【0027】

本発明の目的は、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易で製造の容易な液晶表示素子を提供することにある。

【0028】

本発明の目的は、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易な薄膜トランジスタ基板の製造に用いられる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0029】

本発明の目的は、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易な薄膜トランジスタ基板を容易に製造する薄膜トランジスタ基板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0030】

本発明の第 1 の態様は、基板と
前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、
前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、
前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、
前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、
前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と
を有する薄膜トランジスタ基板であって、

前記層間絶縁膜が、

[A] 重合体、

[B] 感光剤、並びに

[C] チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物
を含む感放射線性樹脂組成物を用いて形成されることを特徴とする薄膜トランジスタ基板に関する。

【0031】

10

20

30

40

50

本発明の第1の態様において、前記[C]化合物が、チタン酸化物と、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む化合物であることが好ましい。

【0032】

本発明の第1の態様において、前記[B]感光剤が、光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤および光塩基発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0033】

本発明の第1の態様において、前記[C]化合物がチタン酸バリウムまたは酸化ジルコニウムであることが好ましい。

【0034】

本発明の第1の態様において、前記薄膜トランジスタは、酸化物半導体を用いて形成された半導体層を有することが好ましい。

【0035】

本発明の第1の態様において、前記薄膜トランジスタは半導体層を有し、該半導体層は、酸化インジウム・ガリウム・亜鉛で形成されていることが好ましい。

【0036】

本発明の第1の態様において、前記薄膜トランジスタは、アモルファスシリコンおよび結晶性シリコンのいずれかを用いて形成された半導体層を有することが好ましい。

【0037】

本発明の第1の態様において、前記平坦化膜は、有機膜であることが好ましい。

【0038】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様の薄膜トランジスタ基板と、該薄膜トランジスタ基板に対向する対向電極を有する対向基板と、該薄膜トランジスタ基板および該対向基板の間に配置された液晶層とを有することを特徴とする液晶表示素子に関する。

【0039】

本発明の第3の態様は、

[A]重合体、

[B]感光剤、並びに

[C]チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物

を含む感放射線性樹脂組成物であって、

基板と

前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、

前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、

前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、

前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、

前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と

を有する薄膜トランジスタ基板の前記層間絶縁膜の形成に用いられることを特徴とする感放射線性樹脂組成物に関する。

【0040】

本発明の第3の態様において、前記[C]化合物がチタン酸バリウムまたは酸化ジルコニウムであることが好ましい。

【0041】

本発明の第4の態様は、

基板と

前記基板上に配置された薄膜トランジスタと、

前記薄膜トランジスタを覆う平坦化膜と、

前記平坦化膜を覆う層間絶縁膜と、

前記層間絶縁膜上に配置されて、前記薄膜トランジスタに接続する画素電極と、

10

20

30

40

50

前記層間絶縁膜を介して前記画素電極と対向するように、当該層間絶縁膜と前記平坦化膜との間に配置された補助容量電極と

を有する薄膜トランジスタ基板の製造方法であって、

[1] 本発明の第 3 の態様の感放射線性樹脂組成物の塗膜を、前記薄膜トランジスタ、前記平坦化膜および前記補助容量電極の形成された前記基板上に形成する工程、

[2] 工程 [1] で形成した前記塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、

[3] 工程 [2] で放射線を照射された前記塗膜を現像する工程、および

[4] 工程 [3] で現像された前記塗膜を加熱して前記層間絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする薄膜トランジスタ基板の製造方法に関する。

【発明の効果】

【 0 0 4 2 】

本発明の第 1 の態様によれば、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易で製造の容易な薄膜トランジスタ基板が提供される。

【 0 0 4 3 】

本発明の第 2 の態様によれば、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易で製造の容易な液晶表示素子が提供される。

【 0 0 4 4 】

本発明の第 3 の態様によれば、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易な薄膜トランジスタ基板の製造に用いられる感放射線性樹脂組成物が提供される。

【 0 0 4 5 】

本発明の第 4 の態様によれば、画素の開口率と電荷保持能の向上が容易な薄膜トランジスタ基板を容易に製造する薄膜トランジスタ基板の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 6 】

【図 1】本発明の第 1 実施形態である薄膜トランジスタ基板の一例における画素部分の模式的な断面図である。

【図 2】本発明の第 2 実施形態である液晶表示素子の一例における画素部分の模式的な断面図である。

【図 3】従来の液晶表示素子の薄膜トランジスタ基板の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 7 】

以下、本発明の実施形態について、適宜図面を用いて説明する。

【 0 0 4 8 】

尚、本発明において、露光に際して照射される「放射線」には、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線および荷電粒子線等が含まれる。

【 0 0 4 9 】

実施の形態 1 .

< 薄膜トランジスタ基板 >

図 1 は、本発明の第 1 実施形態である薄膜トランジスタ基板の一例における画素部分の模式的な断面図である。

【 0 0 5 0 】

図 1 に示す本発明の第 1 実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板 100 は、基板 1 と基板 1 上に配置されたスイッチング素子である TFT 2 と、TFT 2 を覆う平坦化膜 5 と、平坦化膜 5 を覆う層間絶縁膜 6 と、層間絶縁膜 6 上に配置されて、TFT 2 に接続する画素電極 7 と、層間絶縁膜 6 を介して画素電極 7 と対向するように、層間絶縁膜 6 と平坦化膜 5 との間に配置された補助容量電極 3 とを有する。そして、薄膜トランジスタ基板 100 は、図 1 に示すように、TFT 2 と平坦化膜 5 との間に、TFT 2 を覆って保護するように、無機絶縁膜 4 を設けることができる。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

40

50

基板 1 の T F T 2 の配置面には、図示されないゲート配線や信号配線等の各種の配線が形成されている。そして、ゲート配線と信号配線とが格子状に配設され、それらの交差部のそれぞれに T F T 2 が設けられている。

【 0 0 5 2 】

基板 1 としては、特に限定されないが、例えば、ガラス基板、石英基板、アクリル樹脂等からなる樹脂基板などが好適に用いられる。そして、基板 1 においては、薄膜トランジスタ基板 1 0 0 を構成するための前処理として、洗浄とプレアニールとが施されていることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

T F T 2 は、上述したように、スイッチング素子であって、基板 1 上に形成されてゲート配線の一部をなすゲート電極 1 0 と、ゲート電極 1 0 を覆うゲート絶縁膜 1 1 と、ゲート絶縁膜 1 1 上に配置された半導体層 1 2 と、信号配線の一部をなして半導体層 1 2 に接続するソース電極 1 4 と、画素電極 7 に接続するとともにもう一方で半導体層 1 2 に接続するドレイン電極 1 3 とを有して構成される。

10

【 0 0 5 4 】

T F T 2 のゲート電極 1 0 は、基板 1 上に、蒸着法やスパッタ法等により金属薄膜を形成し、エッチングプロセスを利用したパターニングを行って形成することができる。また、金属酸化物導電膜、または、有機導電膜をパターニングして用いることも可能である。

【 0 0 5 5 】

ゲート電極 1 0 を構成する金属薄膜の材料としては、例えば、アルミニウム (A l) 、銅 (C u) 、モリブデン (M o) 、クロム (C r) 、タンタル (T a) 、チタン (T i) 、金 (A u) 、タングステン (W) および銀 (A g) 等の金属、それら金属の合金、および A l - N d および A P C 合金 (銀、パラジウム、銅の合金) 等の合金を挙げることができる。そして、金属薄膜としては、A l と M o との積層膜等、異なる材料の層からなる積層膜を用いることも可能である。

20

【 0 0 5 6 】

ゲート電極 1 0 を構成する金属酸化物導電膜の材料としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、I T O (I n d i u m T i n O x i d e : インジウムドープ酸化錫) および酸化亜鉛インジウム (I Z O) 等の金属酸化物導電膜を挙げることができる。

【 0 0 5 7 】

また、ゲート電極 1 0 を構成する有機導電膜の材料としては、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびポリピロ - ル等の導電性の有機化合物、またはこれらの混合物を挙げることができる。

30

【 0 0 5 8 】

ゲート電極 1 0 の厚みは、例えば、1 0 n m ~ 1 0 0 0 n m とすることができる。

【 0 0 5 9 】

T F T 2 のゲート絶縁膜 1 1 は、例えば、S i O ₂ 等の金属酸化物や S i N 等の金属窒化物を用い、それらを単独でまたは積層して形成することができる。ゲート絶縁膜 1 1 の厚みは、例えば、1 0 0 n m ~ 1 0 0 0 n m とすることができる。

【 0 0 6 0 】

T F T 2 の半導体層 1 2 は、例えば、非晶質状態の a - S i (アモルファス - シリコン) 、または a - S i をエキシマレーザまたは固相成長等により結晶化して得られる p - S i (ポリシリコン) 等、シリコン (S i) 材料を用いることによって形成することができる。

40

【 0 0 6 1 】

半導体層 1 2 に a - S i を用いる場合、半導体層 1 2 の厚みは、3 0 n m ~ 5 0 0 n m とすることが好ましい。また、半導体層 1 2 と、ソース電極 1 4 およびドレイン電極 1 3 との間には、オーミックコンタクトを実現するための図示されない n + S i 層が 1 0 n m ~ 1 5 0 n m の厚さで形成されることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

50

また、半導体層12にp-Siを用いる場合、その半導体層12には、リン(P)またはボロン(B)等の不純物をドーピングして、チャンネル領域を挟んで、ソース領域およびドレイン領域を形成することが好ましい。また、半導体層12のチャンネル領域とソース領域およびドレイン領域との間には、LDD(Lightly Doped Drain)層を形成することが好ましい。

【0063】

また、TFT2の半導体層12は、酸化物を用いて形成することができる。その半導体層12に適用可能な酸化物としては、単結晶酸化物、多結晶酸化物、およびアモルファス酸化物、並びにこれらの混合物が挙げられる。多結晶酸化物としては、例えば、酸化亜鉛(ZnO)等を挙げることができる。

10

【0064】

半導体層12に適用可能なアモルファス酸化物としては、インジウム(In)、亜鉛(Zn)および錫(Sn)の少なくとも1種類の元素を含み構成されるアモルファス酸化物を挙げることができる。

【0065】

半導体層12に適用可能なアモルファス酸化物の具体的例としては、Sn-In-Zn酸化物、In-Ga-Zn酸化物(IGZO:酸化インジウム・ガリウム・亜鉛)、In-Zn-Ga-Mg酸化物、Zn-Sn酸化物(ZTO:酸化亜鉛錫)、In酸化物、Ga酸化物、In-Sn酸化物、In-Ga酸化物、In-Zn酸化物(IZO:酸化インジウム亜鉛)、Zn-Ga酸化物、Sn-In-Zn酸化物等を挙げることができる。尚、以上の場合、構成材料の組成比は必ずしも1:1である必要はなく、所望の特性を実現する組成比の選択が可能である。

20

【0066】

アモルファス酸化物を用いた半導体層12は、例えば、それがIGZOやZTOを用いて形成される場合、IGZOターゲットやZTOターゲットを用いてスパッタ法や蒸着法により半導体層形成し、フォトリソグラフィ法等を利用して、レジストプロセスとエッチングプロセスによるパターンニングを行って形成される。アモルファス酸化物を用いた半導体層12の厚みは、例えば、1nm~1000nmとすることが好ましい。

【0067】

TFT2の半導体層12と接続するソース電極14およびドレイン電極13は、それら電極を構成する導電膜を、印刷法やコーティング法その他、スパッタ法やCVD法、蒸着法等の方法を用いて形成した後、フォトリソグラフィ法等を利用したパターンニングを施して形成することができる。

30

【0068】

ソース電極14およびドレイン電極13の構成材料としては、例えば、Al、Cu、Mo、Cr、Ta、Ti、Au、WおよびAg等の金属、それら金属の合金、並びにAl-NdおよびAPC等の合金を挙げることができる。また、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO、酸化インジウム亜鉛(IZO)、AZO(アルミニウムドーピング酸化亜鉛)およびGZO(ガリウムドーピング酸化亜鉛)等の導電性の金属酸化物や、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびポリピロ-ル等の導電性の有機化合物を挙げることができる。そして、それら電極を構成する導電膜としては、TiとAlとの積層膜等の異なる材料の層からなる積層膜を用いることも可能である。

40

【0069】

ソース電極14およびドレイン電極13の厚みは、例えば、それぞれ10nm~1000nmとすることが好ましい。

【0070】

また、薄膜トランジスタ基板100は、TFT2上に、それを覆うように、無機絶縁膜4を設けることができる。無機絶縁膜4は、例えば、SiO₂等の金属酸化物やSiN等の金属窒化物を用い、それらを単独でまたは積層して形成することができる。無機絶縁膜4は、TFT2を覆ってそれを保護するために設けられる。より具体的には、無機絶縁膜

50

4 は、T F T 2 を覆って半導体層 1 2 を保護し、例えば、湿度によって影響されるのを防止することができる。

【0071】

尚、薄膜トランジスタ基板 100 では、無機絶縁膜 4 を設けない構造とすることも可能である。その場合、画素電極 7 と T F T 2 との間に設けられる平坦化膜 5 を T F T 2 の保護用として兼用することができる。

【0072】

薄膜トランジスタ基板 100 の平坦化膜 5 は、T F T 2 を上方から被覆するよう、無機絶縁膜 4 上に設けられる。平坦化膜 5 は、基板 1 上に形成された T F T 2 による凹凸を平坦化する機能を備える。平坦化膜 5 は、感放射線性の樹脂組成物を用いて形成された絶縁性の膜とすることができる。すなわち、平坦化膜 5 は、有機材料を用いて形成された有機膜とすることができる。例えば、平坦化膜 5 は、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリシロキサンおよびノボラック樹脂からなる膜とすることができる。

【0073】

そして、平坦化膜 5 を有機膜とした場合、上述したように、画素電極 7 と、ゲート配線や信号配線等の他の配線や電極との間のカップリング容量を低減することができる。薄膜トランジスタ基板 100 は、平坦化膜 5 を有することにより、画素内で画素電極 7 の面積を増大することができ、画素の開口率を向上させることができる。

【0074】

平坦化膜 5 は、平坦化用の膜として優れた機能を有することが好ましく、この観点から膜厚の設定がなされることが好ましい。例えば、平坦化膜 5 は、0.5 μm ~ 6 μm の膜厚で形成することができる。また、後述する層間絶縁膜 6 と併せて優れた平坦化能を示すことができるように、層間絶縁膜 6 と併せた膜厚が 1 μm ~ 6 μm となるように、それぞれの膜厚を設定することも可能である。

【0075】

平坦化膜 5 は、上述したように、例えば、感放射線性の樹脂組成物を用いて形成される場合、公知の方法に従い、塗布の後、露光と現像によるパターンニングを行い、硬化を行って、容易に形成することができる。

【0076】

また、薄膜トランジスタ基板 100 においては、ゲート絶縁膜 11 の上に、コモン電圧が印加されるコモン配線 17 が配置されている。

【0077】

したがって、薄膜トランジスタ基板 100 においては、コモン配線 17 の配置領域で、上述した無機絶縁膜 4 がコモン配線 17 を覆い、さらに上述した平坦化膜 5 が、コモン配線 17 および無機絶縁膜 4 を覆うように構成されている。

【0078】

そして、平坦化膜 5 の上には、平坦化膜 5 および無機絶縁膜 4 を貫通するコンタクトホール 18 を介して、コモン配線 17 に電氣的に接続される補助容量電極 3 が配置される。

【0079】

補助容量電極 3 は、光透過性の導電材料を用いて構成され、例えば、ITO (Indium Tin Oxide) や IZO (Indium Zinc Oxide)、酸化スズ等からなる透明電極である。補助容量電極 3 の厚さは、光透過性と導電特性とを両立させるのに有効な 100 nm ~ 500 nm とすることが好ましい。

【0080】

薄膜トランジスタ基板 100 の層間絶縁膜 6 は、平坦化膜 5 を覆うように平坦化膜 5 上に配置される。そして、上述の補助容量電極 3 の配置領域においては、平坦化膜 5 上の補助容量電極 3 を覆うように形成され、平坦化膜 5 と補助容量電極 3 の表面全体を覆うように配置される。

【0081】

層間絶縁膜 6 は、後述する本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成

10

20

30

40

50

された有機膜である。層間絶縁膜 6 は、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗布の後、露光と現像によるパターンングを行い、硬化を行って、容易に形成することができる。そして、層間絶縁膜 6 は、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成することにより、誘電特性である誘電率が所望の値に制御されている。例えば、通常の有機膜に比べて高い誘電率を有するように構成されている。

【0082】

層間絶縁膜 6 の膜厚としては、例えば、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ が好ましい。また、上述したように、平坦化膜 5 と併せた膜厚が $1\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ となるように、それぞれの膜厚を設定することも可能である。

【0083】

尚、層間絶縁膜 6 については、ゲート絶縁膜 11 や無機絶縁膜 4 と同様に、SiN 膜等の無機膜とすることも可能と考えられる。しかし、そのような無機膜からなる層間絶縁膜の形成には、真空設備を用いた真空成膜や、ドライエッチングが必要であり、有機膜である層間絶縁膜 6 のように、容易に形成することはできない。したがって、層間絶縁膜 6 は、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成された有機膜とすることが好ましい。そして、層間絶縁膜 6 は、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、従来の層間絶縁膜を構成する通常の有機膜に比べて高い誘電率、例えば、SiN 膜等の無機膜と同様の誘電率を有することができる。

【0084】

薄膜トランジスタ基板 100 の画素電極 7 は、層間絶縁膜 6 の上に配置され、層間絶縁膜 6、平坦化膜 5 および無機絶縁膜 4 を貫通するコンタクトホール 19 を介してドレイン電極 13 に電氣的に接続される。そして、薄膜トランジスタ基板 100 では、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが層間絶縁膜 6 を介して対向するように構成されている。

【0085】

画素電極 7 は、光透過性の導電材料を用いて構成され、例えば、ITO や IZO、酸化スズ等からなる透明電極である。画素電極 7 の厚さは、光透過性と導電特性とを両立させるのに有効な $100\ \text{nm} \sim 500\ \text{nm}$ とすることが好ましい。

【0086】

以上の構成を有する本発明の第 1 実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板 100 は、層間絶縁膜 6 の一方の面側に設けられ、TFT 2 のドレイン電極 13 に電氣的に接続された画素電極 7 と、層間絶縁膜 6 の他方の面側に設けられ、コモン配線 17 に電氣的に接続された補助容量電極 3 とを含む。

【0087】

その結果、薄膜トランジスタ基板 100 においては、補助容量電極 3 により、平面視で、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが重なる重なり部分に補助容量を生成することができる。そして、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが挟持する層間絶縁膜 6 は、上述したように、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、誘電率が所望の値に制御されている。層間絶縁膜 6 は、例えば、通常の有機膜に比べて高い誘電率を有するように構成されている。したがって、平面視で、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが重なる重なり部分に生成される補助容量は、高い電荷保持能を有することができる。

【0088】

その一方で、薄膜トランジスタ基板 100 は、上述したように、画素電極 7 と TFT 2 との間に平坦化膜 5 を有することによって、画素電極 7 と他の配線や電極との間のカップリング容量を低減することができる。

【0089】

この補助容量の生成された薄膜トランジスタ基板 100 は、その基板表面に液晶の配向を制御する目的で配向膜を設けることができ、後述する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子の構成することができる。そして、本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子は、補助容量電極 3 と層間絶縁膜 6 と画素電極 7 とにより生成された補助容量を利用し、画素への印加電圧がオフされた電圧非印加時においても電荷を高効率に保持することができる。その

10

20

30

40

50

結果、薄膜トランジスタ基板 100 を有する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子は、補助容量の作用によって電圧非印加時においても液晶の駆動を維持することができる。

【0090】

このとき、補助容量電極 3 は、光透過性の導電材料からなる透明電極であり、後述する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子において、画素の開口率の低下は抑えられている。したがって、薄膜トランジスタ基板 100 を有する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子は、優れた表示品位の画像を表示することができる。

【0091】

実施の形態 2 .

< 液晶表示素子 >

図 2 は、本発明の第 2 実施形態である液晶表示素子の一例における画素部分の模式的な断面図である。

【0092】

図 2 に示す本発明の第 2 実施形態の一例である液晶表示素子 200 は、上述した本発明の第 1 実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板 100 と、対向基板 110 と、薄膜トランジスタ基板 100 および対向基板 110 の間に配置された液晶層 111 とを有する。

【0093】

液晶表示素子 200 は、上述した本発明の第 1 実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板 100 を用い、薄膜トランジスタ基板 100 と対向基板 110 とを、図示されないシール材を用いて貼り合わせて、その 2 枚の基板間に液晶を封入し、液晶層 111 を形成することにより構成される。したがって、液晶表示素子 200 において、薄膜トランジスタ基板 100 は上述した本発明の第 1 実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板 100 と共通しており、その構成要素については上述したものと同一の符号を付し、重複する説明は省略するようにする。

【0094】

液晶表示素子 200 において、薄膜トランジスタ基板 100 は、補助容量電極 3 によって、平面視で、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが重なる重なり部分に補助容量を生成することができる。そして、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが挟持する層間絶縁膜 6 は、後述する本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、誘電率が所望の値に制御されている。層間絶縁膜 6 は、例えば、通常の有機膜に比べて高い誘電率を有するように構成されている。したがって、平面視で、画素電極 7 と補助容量電極 3 とが重なる重なり部分に生成される補助容量は、高い電荷保持能を有することができる。

【0095】

その一方で、薄膜トランジスタ基板 100 は、上述したように、画素電極 7 と TFT 2 との間に平坦化膜 5 を有することによって、画素電極 7 と他の配線や電極との間のカップリング容量を低減することができる。

【0096】

液晶表示素子 200 において、対向基板 110 には、対向電極やカラーフィルタ（いずれも図示されない）等が設けられる。

【0097】

そして、薄膜トランジスタ基板 100 および対向基板 110 のそれぞれの対向する表面には、液晶の配向を制御する目的で配向膜を設けることができる。

【0098】

また、液晶層 111 は、例えば、垂直配向型の液晶からなり、薄膜トランジスタ基板 100 の TFT 2 と、対向基板 110 の対向電極との間で電圧印加のオン・オフにより、液晶の配向制御が行われる。

【0099】

本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子 200 は、薄膜トランジスタ基板 100 の補助容量電極 3 と層間絶縁膜 6 と画素電極 7 とにより生成された補助容量を利用し、画素への印加電圧がオフされた電圧非印加時においても電荷を高効率に保持することができる。その

10

20

30

40

50

結果、薄膜トランジスタ基板 100 を有する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子 200 は、電圧非印加時においても液晶の駆動を維持することができる。

【0100】

このとき、薄膜トランジスタ基板 100 の補助容量電極 3 は、光透過性の導電材料からなる透明電極であり、液晶表示素子 200 において、画素の開口率の低下は抑えられている。したがって、薄膜トランジスタ基板 100 を有する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子 200 は、優れた表示品位の画像を表示することができる。

【0101】

実施の形態 3 .

< 感放射線性樹脂組成物 >

本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物は、その感放射線性を利用して、パターンニングされた硬化膜を形成することができる。そして、上述した本発明の第 1 実施形態の薄膜トランジスタ基板および本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子の主要な構成要素である層間絶縁膜の製造に用いられる。

【0102】

本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体（以下、単に、[A] 成分ともいう。）、[B] 感光剤（以下、単に、[B] 成分ともいう。）並びに [C] チタン、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物（以下、単に [C] 成分または [C] 化合物ともいう。）を必須成分として含有する。また、[A] 成分、[B] 成分および [C] 成分に加え、本発明の効果を損なわない限りその他の任意成分を含有してもよい。例えば、硬化促進剤として機能する後述の [D] 化合物（以下、単に、[D] 成分ともいう。）を含有することができる。

【0103】

以下、本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される各成分について詳しく説明する。

【0104】

< [A] 重合体 >

[A] 重合体は、得られる硬化膜の基材となる成分である。[A] 重合体としては、通常、硬化膜形成用の感放射線性樹脂組成物に含有される公知の重合体を 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。[A] 重合体は、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂であることで、アルカリ現像液を用いたパターンニングが可能となる。[A] 重合体としては、[A 1] 重合性基を有する重合体、[A 2] ポリシロキサン、その他ポリイミドまたはポリイミド前駆体、芳香族ポリエーテル、重合性基を有さないアルカリ可溶性樹脂等を挙げることができる。[A] 重合体としては、硬化性を有する樹脂が好ましく、[A 1] 重合性基を有する重合体、および [A 2] ポリシロキサンの好ましい。

【0105】

< [A 1] 重合性基を有する重合体 >

[A] 重合体として、[A 1] 重合性基を有する重合体（以下、[A 1] 重合体ともいう。）を用いることで、感放射線性樹脂組成物の硬化性を高めることなどができる。[A 1] 重合体が有する重合性基としては、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基またはこれらの組み合わせを挙げることができる。[A] 重合体としては、重合性基を有する構造単位を含む重合体を挙げることができる。[A] 重合体は、重合性基を有する構造単位以外の構造単位を含むことができる。[A] 重合体は、重合性基を有する構造単位以外の構造単位として、カルボキシ基を有する構造単位を含むことが好ましい。カルボキシ基を有する構造単位を含むことによりアルカリ可溶性を良好に発現することができる。

【0106】

[[A 1 - 1] エポキシ基を有する重合体]

重合性基としてエポキシ基を有する [A 1] 重合体、すなわち、[A 1 - 1] エポキシ

10

20

30

40

50

基を有する重合体は、通常、エポキシ基を有する構造単位を含む。このような [A 1 - 1] 重合体は、エポキシ基を有する構造単位を与える化合物 (a 1) を単独で重合させる、あるいは他の構造単位を与える化合物と共重合させることにより得ることができる。他の構造単位を与える化合物としては、カルボキシ基を有する構造単位を与える化合物 (a 2)、水酸基を有する構造単位を与える化合物 (a 3)、並びに化合物 (a 1)、化合物 (a 2) および化合物 (a 3) に由来する構造単位以外の構造単位を与える化合物 (a 4) を挙げることができる。化合物 (a 2)、化合物 (a 3) および化合物 (a 4) は、それぞれ用いないことがよい場合もある。以下、各化合物を詳述する。

【 0 1 0 7 】

[化合物 (a 1)]

化合物 (a 1) は、ラジカル重合性を有するエポキシ基含有不飽和化合物である。エポキシ基としては、オキシラニル基 (1 , 2 - エポキシ構造)、オキセタニル基 (1 , 3 - エポキシ構造) 等が挙げられる。

10

【 0 1 0 8 】

オキシラニル基を有する不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2 - メチルグリシジル、アクリル酸 3 , 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシブチル、アクリル酸 6 , 7 - エポキシヘブチル、メタクリル酸 6 , 7 - エポキシヘブチル、 α - エチルアクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘブチル、*o* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、*m* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、*p* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2 - メチルグリシジル、メタクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘブチル、*o* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、*m* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、*p* - ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルおよびアクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルが、共重合反応性および硬化膜の耐溶媒性等の向上の観点から好ましい。

20

【 0 1 0 9 】

オキセタニル基を有する不飽和化合物としては、例えば、3 - (アクリロイルオキシメチル) オキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) オキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - エチルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキセタン等のアクリル酸エステル；3 - (メタクリロイルオキシメチル) オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) オキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - エチルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキセタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 , 2 - ジフルオロオキセタン等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

30

40

【 0 1 1 0 】

これらの化合物 (a 1) のうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシルおよび 3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタンが好ましい。これらの化合物 (a 1) は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 1 1 1 】

化合物 (a 1) の使用割合の下限としては、使用する全モノマーの合計に対して、5 質量 % が好ましく、10 質量 % がより好ましく、25 質量 % がさらに好ましい。一方、この上限としては、70 質量 % が好ましく、55 質量 % がより好ましい。化合物 (a 1) の使

50

用割合を上記範囲とすることにより、良好な硬化性を発揮することができる。

【0112】

[化合物(a2)]

化合物(a2)としては、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物を挙げる
ことができ、より具体的には、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカル
ボン酸の無水物、多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕エステ
ル等を挙げるができる。

【0113】

不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が
挙げられる。

【0114】

不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコ
ン酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0115】

不飽和ジカルボン酸の無水物としては、例えば、上記ジカルボン酸として例示した化合
物の無水物等が挙げられる。

【0116】

多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕エステルとしては、例
えばコハク酸モノ〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メ
タ)アクリロイルオキシエチル〕等が挙げられる。

【0117】

これらの化合物(a2)のうち、共重合反応性等の点から、アクリル酸、メタクリル酸
および無水マレイン酸が好ましい。これらの化合物(a2)は、1種単独で使用してもよ
いし、2種以上を混合して使用してもよい。

【0118】

化合物(a2)の使用割合の下限としては、使用する全モノマーの合計に対して、5質
量%が好ましく、10質量%がより好ましい。一方、この上限としては、30質量%が好
ましく、25質量%がより好ましい。化合物(a2)の使用割合を上記範囲とすること
により、アルカリ水溶液に対する溶解性や、放射線感度を良好にすることができる。

【0119】

[化合物(a3)]

化合物(a3)としては、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、フェノール性
水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0120】

水酸基を有するアクリル酸エステルとしては、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アク
リル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸5-ヒド
ロキシペンチル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等が挙げられる。

【0121】

水酸基を有するメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、
メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル
酸5-ヒドロキシペンチル、メタクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等が挙げられる。

【0122】

フェノール性水酸基を有するアクリル酸エステルとしては、アクリル酸2-ヒドロキシ
フェニル、アクリル酸4-ヒドロキシフェニル等が挙げられる。フェノール性水酸基を有
するメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸2-ヒドロキシフェニル、メタクリル
酸4-ヒドロキシフェニル等が挙げられる。

【0123】

ヒドロキシスチレンとしては、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、
-メチル-p-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。

【0124】

10

20

30

40

50

これらの化合物 (a 3) は、1 種単独で使用してもよいし 2 種以上を混合して使用してもよい。

【 0 1 2 5 】

化合物 (a 3) の使用割合の下限としては、使用する全モノマーの合計に対して、1 質量 % が好ましく、5 質量 % がより好ましい。一方、この上限としては、3 0 質量 % が好ましく、2 5 質量 % がより好ましい。

【 0 1 2 6 】

[化合物 (a 4)]

化合物 (a 4) は、上記の化合物 (a 1)、化合物 (a 2) および化合物 (a 3) 以外の不飽和化合物であれば、特に制限されるものではない。化合物 (a 4) としては、例えばメタクリル酸鎖状アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、アクリル酸鎖状アルキルエステル、アクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、マレイミド化合物、不飽和芳香族化合物、共役ジエン、テトラヒドロフラン骨格等を持つ不飽和化合物、およびその他の不飽和化合物が挙げられる。

10

【 0 1 2 7 】

メタクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 s e c - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸 n - ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸 n - ステアリル等が挙げられる。

20

【 0 1 2 8 】

メタクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2 - メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルオキシエチル、メタクリル酸イソボロニル等が挙げられる。

【 0 1 2 9 】

アクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 s e c - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸 n - ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸 n - ステアリル等が挙げられる。

30

【 0 1 3 0 】

アクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 - 2 - メチルシクロヘキシル、アクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イル、アクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² . 6] デカン - 8 - イルオキシエチル、アクリル酸イソボロニル等が挙げられる。

【 0 1 3 1 】

メタクリル酸アリールエステルとしては、例えば、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【 0 1 3 2 】

アクリル酸アリールエステルとしては、例えば、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

40

【 0 1 3 3 】

不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、例えば、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等が挙げられる。

【 0 1 3 4 】

マレイミド化合物としては、例えば、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) マレイミド、N - (4 - ヒドロキシベンジル) マレイミド、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドベンゾエート、N - スクシンイミジル - 4 - マレイミドブチレート、N - スクシンイミジル - 6 - マレイミドカプロエート、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドプロピオネート、N

50

- (9 - アクリジニル) マレイミド等が挙げられる。

【0135】

不飽和芳香族化合物としては、例えば、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン等が挙げられる。

【0136】

共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

【0137】

テトラヒドロフラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、2-(メタ)アクリロイルオキシ-プロピオン酸テトラヒドロフルフリルエステル、3-(メタ)アクリロイルオキシテトラヒドロフラン-2-オン等が挙げられる。

10

【0138】

その他の不飽和化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0139】

これらの化合物(a4)のうち、共重合反応性等の点から、不飽和芳香族化合物が好ましく、スチレンがより好ましい。これらの化合物(a4)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

20

【0140】

化合物(a4)の使用割合の下限としては、使用する全モノマーの合計に対して、10質量%が好ましく、25質量%がより好ましい。一方、この上限としては、80質量%が好ましく、75質量%がより好ましい。

【0141】

[[A1-1] エポキシ基を有する重合体の合成方法]

[A1-1] 重合体は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、上記化合物(a1)並びに必要に応じて化合物(a2)、化合物(a3)および化合物(a4)を共重合することによって製造できる。かかる合成方法によれば、少なくともエポキシ基を有する構造単位を含む重合体を合成することができる。

30

【0142】

[A1-1] 重合体を製造するための重合反応に用いられる溶媒としては、例えば、アルコール、エーテル、ケトン、エステル等が挙げられる。エステルとしては、3-メトキシプロピオン酸メチル等のアルコキシアルキルカルボン酸アルキルエステル等を挙げることができる。

【0143】

[A1-1] 重合体を製造するための重合反応に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用できる。ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。

40

【0144】

[A1-1] 重合体を製造するための重合反応においては、分子量の調整を目的として、分子量調整剤を使用することができる。分子量調整剤としては、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、*p*-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

50

【0145】

[[A1-2] (メタ)アクリロイル基またはビニル基を有する重合体]

重合性基として(メタ)アクリロイル基またはビニル基を有する[A1]重合体、すなわち、[A1-2] (メタ)アクリロイル基またはビニル基を有する重合体は、通常、(メタ)アクリロイル基を有する構造単位、およびビニル基を有する構造単位の少なくとも一方を含む。このような[A1-2]重合体は、(1)カルボキシ基を有する重合体に上記化合物(a1) (エポキシ基含有不飽和化合物)を反応させる方法、(2)エポキシ基を有する重合体に(メタ)アクリル酸を反応させる方法、(3)水酸基を有する重合体にイソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させる方法、(4)酸無水物部位を有する重合体に(メタ)アクリル酸を反応させる方法等により形成することができる。これらの中でも、(1)カルボキシ基を有する重合体に上記化合物(a1)を反応させる方法が好ましい。この方法により、(メタ)アクリロイル基またはビニル基を有する重合体を効率的に得ることができる。以下、カルボキシ基を有する重合体に上記化合物(a1)を反応させる方法による[A1-2]重合体の合成方法について説明する。

10

【0146】

[[A1-2] (メタ)アクリロイル基またはビニル基を有する重合体の合成方法]

[A1-2]重合体は、カルボキシ基を有する重合体(以下、「重合体()」ともいう。)に上記化合物(a1) (エポキシ基含有不飽和化合物)を反応させることにより効果的に得ることができる。

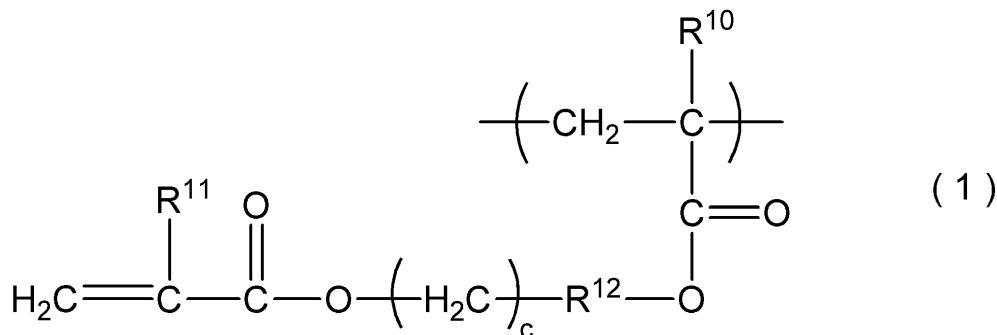
【0147】

重合体()がカルボキシ基を有する構造単位を含み、化合物(a1)が(メタ)アクリル酸エステルである場合、この反応により得られる(メタ)アクリロイル基を有する構造単位は、下記式(1)で表される。この構造単位は、重合体()中のカルボキシ基と化合物(a1)のエポキシ基とが反応し、結合して得られる。

20

【0148】

【化1】



30

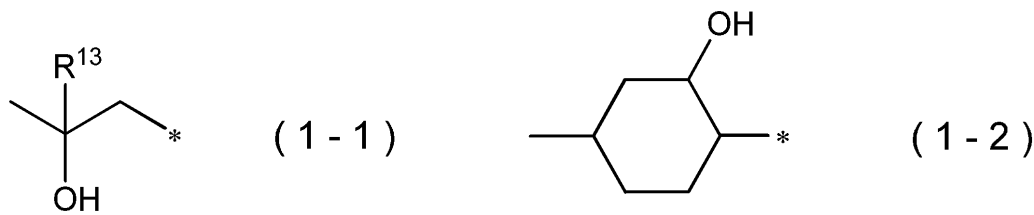
【0149】

上記式(1)中、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基である。 c は、1~6の整数である。 R^{12} は、下記式(1-1)または下記式(1-2)で表される2価の基である。

40

【0150】

【化 2】



【0151】

10

上記式(1-1)中、 R^{13} は、水素原子またはメチル基である。上記式(1-1)および上記式(1-2)中、*は、酸素原子と結合する部位を示す。

【0152】

上記式(1)で表される構造単位について、例えば、化合物(a1)としてメタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-メチルグリシジル等の化合物を反応させた場合、上記式(1)中の R^{12} は、上記式(1-1)で表される基となる。一方、化合物(a1)としてメタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル等の化合物を反応させた場合、上記式(1)中の R^{12} は、上記式(1-2)で表される基となる。

【0153】

重合体()は、上記化合物(a2)を重合させることにより得ることができる。重合体()の合成に際しては、化合物(a2)以外の他の化合物、例えば、上記化合物(a3)、化合物(a4)等を共重合成分として用いてもよい。これらの他の化合物としては、共重合反応性の点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、(メタ)アクリル酸メチルがより好ましい。

20

【0154】

重合体()の重合の方法としては、化合物(a2)、および必要に応じて他のモノマー(化合物(a3)および化合物(a4)等)を、溶媒中でラジカル重合開始剤を使用して重合する方法が挙げられる。

【0155】

上述のラジカル重合開始剤としては、上述の「[A1-1]エポキシ基を有する重合体の合成方法」で例示したものと同様のものが挙げられる。重合体()は、重合反応溶液のまま[A1-2]重合体の製造に供してもよく、重合体()を一旦溶液から分離した後[A1-2]重合体の製造に供してもよい。

30

【0156】

重合体()における化合物(a2)に由来する構造単位の含有率の下限としては、5質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、20質量%がさらに好ましく、30質量%が特に好ましい。一方、この上限としては、60質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、45質量%がさらに好ましい。重合体()の化合物(a2)以外の化合物(化合物(a3)、化合物(a4)等)に由来する構造単位の含有率の下限は、例えば、10質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、50質量%がさらに好ましい。一方、この上限は、例えば、90質量%が好ましく、70質量%がより好ましい。

40

【0157】

重合体()と化合物(a1)との反応においては、必要に応じて適当な触媒の存在下において、好ましくは重合禁止剤を含む重合体()の溶液に、化合物(a1)(エポキシ基を有する不飽和化合物)を投入し、加温下で所定時間攪拌する。上記触媒としては、例えば、テトラブチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。上記重合禁止剤としては、例えばp-メトキシフェノール等が挙げられる。反応温度は、70以上100以下が好ましい。反応時間は、8時間以上12時間以下が好ましい。

【0158】

化合物(a1)の使用割合の下限としては、重合体()中の化合物(a2)に由来す

50

るカルボキシル基に対して、5モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましく、50モル%が特に好ましい。一方、この上限としては、99モル%が好ましく、95モル%がより好ましく、90モル%がさらに好ましい。化合物(a1)の使用割合を上記範囲とすることで、重合体()との反応性や硬化性等がより向上する。化合物(a1)は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【0159】

[A1] 重合体の分子量]

[A1] 重合体の重量平均分子量(Mw)の下限としては、1000が好ましく、5000がより好ましい。一方、この上限としては、30000が好ましく、20000がより好ましい。[A1] 重合体のMwを上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の硬化性等をより良好なものとするができる。尚、本明細書における重合体のMwは、下記の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した値とする。

装置：昭和電工社の「GPC-101」

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803およびGPC-KF-804を結合

移動相：テトラヒドロフラン

カラム温度：40

流速：1.0 mL / 分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【0160】

< [A2] ポリシロキサン >

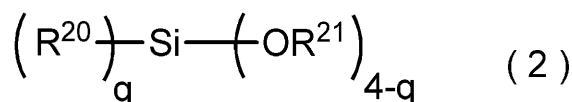
[A2] ポリシロキサンは、シロキサン結合を有する化合物のポリマーである限りは特に限定されるものではない。この[A2] ポリシロキサンは、通常、例えば、後述する[B] 感光剤である[B-2] 光酸発生剤から発生した酸や、[B-3] 光塩基発生剤から発生した塩基を触媒として硬化する。

【0161】

[A2] ポリシロキサンとしては、下記式(2)で示される加水分解性シラン化合物の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0162】

【化3】



【0163】

式(2)中、R²⁰は、炭素数1~20の非加水分解性の有機基である。R²¹は、炭素数1~4のアルキル基である。qは、0~3の整数である。R²⁰またはR²¹が複数の場合、これらは同一でも異なってもよい。

【0164】

上記R²⁰で表される炭素数1~20の非加水分解性の有機基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~12のアラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、または環状であってよい。また、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基が有する水素原子の一部または全部は、ビニル基、(メタ)アクリロイル基またはエポキシ基で置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

【0165】

上記 R^{2 1} で表される炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、i - プロピル基、ブチル基等が挙げられる。q は 0 ~ 3 の整数であるが、好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 および 1 であり、さらに好ましくは 1 である。q が、上記数値である場合、加水分解・縮合反応の進行がより容易となり、その結果、硬化反応の速度が大きくなり、得られる硬化膜の強度や密着性を向上させることができる。

【0166】

このような上記式 (2) で表される加水分解性シラン化合物の具体例としては、

4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン等；

1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - i - プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - i - プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ - n - プロポキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等；

2 個の非加水分解性基と 2 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等；

3 個の非加水分解性基と 1 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物として、トリブチルメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等をそれぞれ挙げるができる。

【0167】

これらの上記式 (2) で表される加水分解性シラン化合物のうち、4 個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、および 1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物が好ましく、1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とで置換されたシラン化合物がより好ましい。好ましい加水分解性シラン化合物の具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - i - プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび 3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。このような加水分解性シラン化合物は、1 種単独で使用しても、または 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0168】

上記式 (2) で表される加水分解性シラン化合物を加水分解縮合させる条件は、上記式 (2) で表される加水分解性シラン化合物の少なくとも一部を加水分解して、加水分解性基をシラノール基に変換し、縮合反応を起こさせるものである限り、特に限定されるものではないが、一例として以下のように実施することができる。

【0169】

上記式 (2) で表される加水分解性シラン化合物の加水分解縮合に用いられる水は、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。このような精製水を用いることによって、副反応を抑制し、加水分解の反応性を向上させることができる。

【0170】

10

20

30

40

50

上記式(2)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解縮合に使用することができる溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピオン酸エステル類等が挙げられる。これらの中でも、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及び3-メトキシプロピオン酸メチルが好ましい。

【0171】

上記式(2)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解・縮合反応は、好ましくは酸触媒(例えば塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸等)、塩基触媒(例えばアンモニア、1級アミン類、2級アミン類、3級アミン類、ピリジン等の含窒素化合物;塩基性イオン交換樹脂;水酸化ナトリウムなどの水酸化物;炭酸カリウムなどの炭酸塩;酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩;各種ルイス塩基等)またはアルコキシド(例えば、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等)等の触媒の存在下で行われる。

10

【0172】

上記式(2)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解縮合における反応温度及び反応時間は、適宜に設定される。反応温度は、好ましくは40以上200以下である。反応時間は、好ましくは30分以上24時間以下である。

20

【0173】

上記式(2)で表される加水分解性シラン化合物の加水分解縮合物の重量平均分子量の下限としては、通常500が好ましく、1000がより好ましい。一方、この上限としては、20000が好ましく、10000がより好ましい。

【0174】

< [A] 重合体の含有量 >

感放射線性樹脂組成物における[A]重合体の含有量の下限としては特に限定されないが、固形分換算で例えば50質量%であり、60質量%が好ましい。一方、この上限としては、99質量%が好ましく、95質量%がより好ましい。

30

【0175】

< [B] 感光剤 >

本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有される[B]感光剤としては、放射線に感応してラジカルを発生し重合を開始できる化合物(すなわち、[B-1]光ラジカル重合開始剤)、放射線に感応して酸を発生する化合物(すなわち、[B-2]光酸発生剤)、または、放射線に感応して塩基を発生する化合物(すなわち、[B-3]光塩基発生剤)を挙げることができる。

【0176】

このような[B-1]光ラジカル重合開始剤としては、O-アシルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物、ホスフィンオキサイド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

40

【0177】

O-アシルオキシム化合物としては、例えば、1,2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、1-(9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル)-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等が好ましい。

50

ール - 3 - イル} - エタン - 1 - オンオキシム - O - ベンゾエート、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロピラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 5 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル } - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) 等が挙げられる。

【 0 1 7 8 】

これらのうち、1, 2 - オクタンジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル) - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) またはエタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキソラニル) メトキシベンゾイル } - 9 . H . - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム) が好ましい。

【 0 1 7 9 】

アセトフェノン化合物としては、例えば、 - アミノケトン化合物、 - ヒドロキシケトン化合物が挙げられる。

【 0 1 8 0 】

- アミノケトン化合物としては、例えば、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン等が挙げられる。

【 0 1 8 1 】

- ヒドロキシケトン化合物としては、例えば、1 - フェニル - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - (4 - i - プロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル) ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が挙げられる。

【 0 1 8 2 】

アセトフェノン化合物としては、 - アミノケトン化合物が好ましく、特に、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンが好ましい。

【 0 1 8 3 】

ビイミダゾール化合物としては、例えば、2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールまたは2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールが好ましく、そのうち、2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールがより好ましい。

【 0 1 8 4 】

[B - 1] 光ラジカル重合開始剤は、上述したように、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。[B - 1] 光ラジカル重合開始剤の含有割合は、[A] 重合体 100 質量

10

20

30

40

50

部に対して、1質量部～40質量部が好ましく、5質量部～30質量部がより好ましい。

[B-1]光ラジカル重合開始剤の使用割合を1質量部～40質量部とすることで、感放射線性樹脂組成物は、低露光量であっても、高い耐溶媒性、高い硬度および高い密着性を有する硬化膜を形成することができる。

【0185】

次に、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の[B]感光剤である[B-2]光酸発生剤としては、例えば、オキシムスルホネート化合物、オニウム塩、スルホンイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物等が挙げられる。尚、これらの[B-2]光酸発生剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

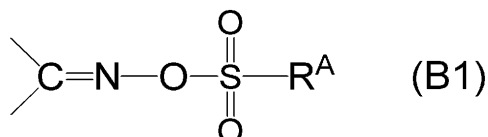
10

【0186】

オキシムスルホネート化合物としては、下記式(B1)で表されるオキシムスルホネート基を含む化合物が好ましい。

【0187】

【化4】



20

【0188】

上記式(B1)中、R^Aは、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のフルオロアルキル基、炭素数4～12の脂環式炭化水素基、炭素数6～20のアリール基、あるいはこれらのアルキル基、脂環式炭化水素基およびアリール基が有する水素原子の一部または全部が置換基で置換された基である。

【0189】

上記式(B1)中のR^Aで表されるアルキル基としては、炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。この炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基は置換基により置換されていてもよく、上記置換基としては、例えば、炭素数1～10のアルコキシ基、7,7-ジメチル-2-オキソノルボルニル基等の有橋式脂環基を含む脂環式基等が挙げられる。炭素数1～12のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプチルフルオロプロピル基等が挙げられる。

30

【0190】

上記R^Aで表される脂環式炭化水素基としては、炭素数4～12の脂環式炭化水素基が好ましい。この炭素数4～12の脂環式炭化水素基は置換基により置換されていてもよく、上記置換基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0191】

上記R^Aで表されるアリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基がより好ましい。上記アリール基は置換基により置換されていてもよく、上記置換基としては、例えば、炭素数1～5のアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

40

【0192】

オニウム塩としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、スルホニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩、テトラヒドロチオフエニウム塩等が挙げられる。

【0193】

スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ

50

）スクシンイミド、N - （カンファスルホニルオキシ）スクシンイミド、N - （4 - メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N - （2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N - （4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N - （トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N - （カンファスルホニルオキシ）フタルイミド、N - （2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N - （2 - フルオロフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N - （トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N - （カンファスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N - （4 - メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N - （トリフルオロメチルスルホニルオキシ） - 1 , 8 - ナフタルイミド等が挙げられる。

10

【0194】

[B - 2] 光酸発生剤としては、オキシムスルホネート化合物、オニウム塩、スルホンイミド化合物が好ましく、オキシムスルホネート化合物がより好ましい。

【0195】

また、上記オニウム塩としては、テトラヒドロチオフフェニウム塩、ベンジルスルホニウム塩が好ましく、4 , 7 - ジ - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートがより好ましく、4 , 7 - ジ - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフフェニウムトリフルオロメタンスルホネートがさらに好ましい。上記スルホン酸エステル化合物としては、ハロアルキルスルホン酸エステルが好ましく、N - ヒドロキシナフタルイミド - トリフルオロメタンスルホン酸エステルがより好ましい。[B - 2] 光酸発生剤を上記化合物とすることで、得られる本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、感度および溶解性を向上させることができる。

20

【0196】

[B - 2] 光酸発生剤の含有量としては、[A] 重合体成分100質量部に対して、0 . 1 質量部 ~ 10 質量部が好ましく、1 質量部 ~ 5 質量部がより好ましい。[B - 2] 光酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の感度を最適化し、表面硬度が高い硬化膜を形成できる。

【0197】

次に、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の[B] 感光剤である[B - 3] 光塩基発生剤としては、放射線の照射により塩基（アミン等）を発生する化合物である限り、特に限定されない。[B - 3] 光塩基発生剤の例としては、コバルト等遷移金属錯体、オルトニトロベンジルカルバメート類、 - ジメチル - 3 , 5 - ジメトキシベンジルカルバメート類、アシルオキシイミノ類等を挙げることができる。

30

【0198】

上述の遷移金属錯体としては、例えば、プロモペンタアンモニアコバルト過塩素酸塩、プロモペンタメチルアミンコバルト過塩素酸塩、プロモペンタプロピルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサアンモニアコバルト過塩素酸塩、ヘキサメチルアミンコバルト過塩素酸塩、ヘキサプロピルアミンコバルト過塩素酸塩等が挙げられる。

【0199】

オルトニトロベンジルカルバメート類としては、例えば、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] メチルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] プロピルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキシルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] アニリン、[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペリジン、ビス[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサメチレンジアミン、ビス[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] フェレンジアミン、ビス[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] トルエンジアミン、ビス[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ジアミノジフェニルメタン、ビス[[(2 - ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ピペラジン、[[(2 , 6 - ジニトロベンジル

40

50

）オキシ】カルボニル】メチルアミン、【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】プロピルアミン、【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】ヘキシルアミン、【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】シクロヘキシルアミン、【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】アニリン、【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】ピペリジン、ビス【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】ヘキサメチレンジアミン、ビス【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】フェニレンジアミン、ビス【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】トルエンジアミン、ビス【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】ジアミノジフェニルメタン、ビス【【（２，６-ジニトロベンジル）オキシ】カルボニル】ピペラジン等が挙げられる。

10

【０２００】

、-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジルカルバメート類としては、例えば、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】メチルアミン、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】プロピルアミン、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】ヘキシルアミン、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】シクロヘキシルアミン、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】アニリン、【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】ピペリジン、ビス【【（，-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】ヘキサメチレンジアミン、ビス【【（，-ジメチル-３，５-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】フェニレンジアミン、ビス【【（，-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】トルエンジアミン、ビス【【（，-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】ジアミノジフェニルメタン、ビス【【（，-ジメトキシベンジル）オキシ】カルボニル】ピペラジン等が挙げられる。

20

【０２０１】

アシルオキシイミノ類としては、例えば、プロピオニルアセトフェノンオキシム、プロピオニルベンゾフェノンオキシム、プロピオニルアセトンオキシム、ブチリルアセトフェノンオキシム、ブチリルベンゾフェノンオキシム、ブチリルアセトンオキシム、アジポイルアセトフェノンオキシム、アジポイルベンゾフェノンオキシム、アジポイルアセトンオキシム、アクロイルアセトフェノンオキシム、アクロイルベンゾフェノンオキシム、アクロイルアセトンオキシム等が挙げられる。

30

【０２０２】

【Ｂ-３】光塩基発生剤のその他の例としては、２-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、０-カルバモイルヒドロキシアミドおよび０-カルバモイルヒドロキシアミドが特に好ましい。

【０２０３】

【Ｂ-３】光塩基発生剤は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。また、本発明の効果を損なわない限り、【Ｂ-３】光塩基発生剤と【Ｂ-２】光酸発生剤とを併用してもよい。

40

【０２０４】

【Ｂ-３】光塩基発生剤を使用する場合の含有量としては、【Ａ】重合体１００質量部に対して、０．１質量部～２０質量部が好ましく、１質量部～１０質量部がより好ましい。【Ｂ-３】光塩基発生剤の含有量を０．１質量部～２０質量部とすることによって、耐メルトフロー性、および形成される硬化膜の耐熱性がバランス良く優れた感放射線性組成物を得ることができ、また、塗膜の形成工程において析出物の発生を防止し、塗膜形成を容易にすることが可能となる。

【０２０５】

<【Ｃ】化合物>

本発明の第３実施形態の感放射線性樹脂組成物の【Ｃ】成分は、チタン、バリウム、ス

50

トロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物であり、[C]化合物ともいう。

【0206】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の[C]成分は、その感放射線性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜において誘電率を向上させる制御を可能とする成分となる。すなわち、[C]成分は、本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成される薄膜トランジスタ基板や液晶表示素子の層間絶縁膜において、誘電率を向上させる制御を可能とする成分となる。

【0207】

[C]成分としては、チタン酸化物と、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウムおよび鉛からなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素とを含む化合物が好ましい。

10

【0208】

その場合、チタン酸化物と上記金属元素とを含む化合物としては、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ジルコニウムおよびチタン酸鉛等が挙げられる。

【0209】

これらの[C]化合物は、1種単独で使用してもよいし、または2種以上を組み合わせることもできる。

【0210】

[C]化合物の形状は、特に限定されず、球状でも不定形のものでもよく、中空粒子、多孔質粒子、コア・シェル型粒子等であっても構わない。

20

【0211】

また、[C]化合物の粒子径は、動的光散乱法で求めることができ、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。[C]化合物の粒子径が上述の範囲にあると、本実施形態の感放射線性樹脂組成物において、所望とするパターンニング性能を実現することができる。また、[C]化合物の粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると粒子が凝集しやすくなり保存安定性が低下するおそれがあり、 $0.1\mu\text{m}$ を超えると硬化膜である層間絶縁膜のヘイズが高くなるおそれがある。

【0212】

そして、[C]化合物が上述したようにチタン酸化物と上記金属元素とを含む化合物である場合、その結晶格子のc軸長とa軸長の比であるc/a軸比が $1.0025 \sim 1.010$ であることが好ましい。c/a軸比が $1.0025 \sim 1.010$ の範囲であることにより、上記の範囲の粒子径と優れた誘電率特性(高い比誘電率)の両立を実現することができる。

30

【0213】

そして、本発明の実施形態の感放射線性樹脂組成物のより好ましい[C]化合物としては、高誘電率化の観点から、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよび酸化ジルコニウムを挙げることができる。そして、さらに好ましい[C]化合物としては、チタン酸バリウムまたは酸化ジルコニウムを挙げることができ、特に好ましい[C]化合物としては、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を挙げることができる。

40

【0214】

本発明の実施形態の感放射線性樹脂組成物の[C]化合物として、特に好ましいチタン酸バリウムを選択した場合、上述したように、その形状は、特に限定されず、球状でも不定形のものでもよく、中空粒子、多孔質粒子、コア・シェル型粒子等であっても構わない。

【0215】

また、[C]化合物として特に好ましいチタン酸バリウムの粒子径は、上記と同様に、動的光散乱法で求めることができ、 $0.01\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲であることが望ましい。[C]化合物の粒子径が上述の範囲にあると、本実施形態の感放射線性樹脂組成物に

50

において、所望とするパターンニング性能を実現することができる。また、[C]化合物であるチタン酸バリウムの粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ 未満であると粒子が凝集しやすくなり保存安定性が低下するおそれがあり、 $0.1\ \mu\text{m}$ を超えると硬化膜である層間絶縁膜のヘイズが高くなるおそれがある。

【0216】

そして、[C]化合物として特に好ましいチタン酸バリウムにおいては、 c/a 軸比が $1.0025 \sim 1.010$ であることが望ましい。 c/a 軸比が $1.0025 \sim 1.010$ の範囲であることにより、上記の範囲の粒子径と優れた誘電率特性(高い比誘電率)の両立を実現することができる。

【0217】

[C]化合物は、分散剤とともに分散媒に分散させ、粒子分散液として本実施形態の感放射線性樹脂組成物に用いられることが望ましい。このように分散剤を含有することにより、本実施形態の感放射線性樹脂組成物では、均一に[C]化合物を分散させ、塗布性を高めることができ、得られる絶縁膜の密着性を高め、誘電率および屈折率を偏りなく一様に高めることができる。

【0218】

分散剤としては、ノニオン系分散剤、カチオン系分散剤、アニオン系分散剤等を挙げることができるが、ポジ型の感放射線特性およびパターンニング性の向上の観点からは、ノニオン系分散剤が好ましい。このようなノニオン系分散剤としては、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、エチレンジアミンP
O-EO縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、アルキルグルコシド、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルカノールアミドを挙げることができる。

【0219】

分散媒としては、[C]化合物を均一に分散可能であれば、特に限定されない。分散媒は、分散剤を効果的に機能させ、[C]化合物を均一に分散させることができる。

【0220】

分散媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート等のエステル類；ジメチルフォルムアミド、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類を用いることができる。中でも、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましく、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネートがより好ましい。分散媒は1種また2種以上を混合して用いることができる。

【0221】

上述した分散液中の[C]化合物の含有量は、好ましくは5質量%~50質量%、より好ましくは10質量%~40質量%である。

【0222】

本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物において、[C]化合物の配合量としては、特に限定されないが、[A]成分100質量部に対して、0.1質量部~1500質

10

20

30

40

50

量部が好ましく、1質量部～1000質量部がより好ましい。[C]化合物の配合量が0.1質量部より少ないと、得られる硬化膜の誘電率を向上させる効果が十分に得られない。すなわち、層間絶縁膜の誘電率を向上させる効果が十分に得られない。逆に、[C]化合物の配合量が1500質量部を超えると、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗布性が低下し、また、所望とするパターンニング性能が得られなくなるおそれがある。さらに、得られる硬化膜のヘイズが高くなるおそれがあり、層間絶縁膜のヘイズが高くなるおそれがある。

【0223】

<その他の任意成分>

本発明の実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上述した[A]重合体、[B]感光剤および[C]化合物に加え、硬化促進剤としての作用を有する[D]化合物を含有することができる。さらに、本発明の実施形態の感放射線性樹脂組成物は、[C]化合物とともに使用される分散剤および分散媒の他、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、界面活性剤、保存安定剤、接着助剤、耐熱性向上剤等のその他の任意成分を含有できる。その他の任意成分は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。以下、各成分について説明する。

10

【0224】

[界面活性剤]

本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有可能な界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性の改善、塗布ムラの低減、放射線照射部の現像性を改良するために添加することができる。好ましい界面活性剤の例としては、フッ素系界面活性剤およびシリコン系界面活性剤が挙げられる。

20

【0225】

フッ素系界面活性剤としては、例えば1,1,2,2-テトラフルオロオクチル(1,1,2,2-テトラフルオロプロピル)エーテル、1,1,2,2-テトラフルオロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフルオロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロペンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1,1,2,2-テトラフルオロブチル)エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロペンチル)エーテル等のフルオロエーテル類；パーフルオロドデシルスルホン酸ナトリウム；1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-デカフルオロドデカン、1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロデカン等のフルオロアルカン類；フルオロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム類；フルオロアルキルオキシエチレンエーテル類；フルオロアルキルアンモニウムヨージド類；フルオロアルキルポリオキシエチレンエーテル類；パーフルオロアルキルポリオキシエタノール類；パーフルオロアルキルアルコキシレート類；フッ素系アルキルエステル類等を挙げることができる。

30

【0226】

これらのフッ素系界面活性剤の市販品としては、エフトップ(登録商標)EF301、303、352(新秋田化成(株)製)、メガファック(登録商標)F171、172、173(DIC(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG(登録商標)710(旭硝子(株)製)、サーフロン(登録商標)S-382、SC-101、102、103、104、105、106(AGCセイミケミカル(株)製)、FTX-218((株)ネオス製)等を挙げることができる。

40

【0227】

シリコン系界面活性剤の例としては、市販されている商品名で、SH200-100cs、SH28PA、SH30PA、ST89PA、SH190、SH8400FLUID(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)、オルガノシロキサンポリマーK-P341(信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0228】

その他任意成分として界面活性剤を使用する場合、その含有量は、[A]重合体100

50

質量部に対して、好ましくは0.01質量部～10質量部、より好ましくは0.05質量部～5質量部である。界面活性剤の使用量を0.01質量部～10質量部とすることによって、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗布性を最適化することができる。

【0229】

[保存安定剤]

保存安定剤としては、例えば、硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化合物、アミン、ニトロニトロソ化合物等が挙げられ、より具体的には、4-メトキシフェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム等が挙げられる。

【0230】

[接着助剤]

接着助剤は、本実施形態の感放射線性樹脂組成物から得られる層間絶縁膜と、その下層に配置される、例えば、ITOからなる第1検知電極や基板等との接着性をさらに向上させる目的で使用することができる。接着助剤としては、カルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、オキシラニル基等の反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ましく用いられ、例えば、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

10

【0231】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

本発明の実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上述した[A]重合体、[B]感光剤、および[C]化合物の他、必要に応じて、[D]化合物や、その多任意成分である界面活性剤等を混合して調製される。このとき、分散液状態の感放射線性樹脂組成物を調製するため、有機溶剤を用いることができる。有機溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

20

【0232】

有機溶剤の機能としては、感放射線性樹脂組成物の粘度等を調節して、例えば、基板等への塗布性を向上させることその他、操作性等を向上させること等が挙げられる。有機溶剤等の含有によって実現される感放射線性樹脂組成物の粘度としては、例えば、0.1 mPa·s～50000 mPa·s (25℃) が好ましく、より好ましくは、0.5 mPa·s～10000 mPa·s (25℃) である。

30

【0233】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物に使用可能な有機溶剤としては、他の含有成分を溶解または分散させるとともに、他の含有成分と反応しないものを挙げるすることができる。

【0234】

例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチル-3-メトキシプロピオネート等のエステル類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類等が挙げられる。

40

【0235】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物において用いられる有機溶剤の含有量は、粘度等を考慮して適宜決めることができる。

【0236】

50

分散液状態の感放射線性樹脂組成物を調製する際の分散方法としては、ペイントシェーカ、SCミル、アニュラー型ミル、ピン型ミル等を用いて通常周速5 m/s ~ 15 m/sで、粒径の低下が観察されなくなるまで継続する方法によって行われるとよい。この継続時間としては、通常数時間である。また、この分散の際に、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ等の分散ビーズを用いることが好ましい。このビーズ径は特に限定されないが、好ましくは0.05 mm ~ 0.5 mm、より好ましくは0.08 mm ~ 0.5 mm、さらに好ましくは0.08 mm ~ 0.2 mmである。

【0237】

実施の形態4 .

< 薄膜トランジスタ基板の製造方法 >

本発明の第4実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板の製造方法は、上述した本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて基板上に硬化膜を形成し、層間絶縁膜として構成する工程が主要な工程として含まれる。そして、本実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法では、例えば、図1に示した本発明の第1実施形態の薄膜トランジスタ基板100を容易に製造することができる。

【0238】

以下、図1に示した本発明の第1実施形態の薄膜トランジスタ基板100を製造する方法を例として、本発明の第4実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板の製造方法を説明する。

【0239】

本実施形態の薄膜トランジスタ基板100の製造方法においては、図1に示すように、TF T 2、平坦化膜5および補助容量電極3の設けられた基板1上に層間絶縁膜6が形成される。そして、その基板1上のTF T 2と平坦化膜5との間には、TF T 2を覆って保護するように、無機絶縁膜4を設けることができる。この無機絶縁膜4は、基板1上で、TF T 2とともに補助容量電極3が電氣的に接続するコモン配線17も覆っている。

【0240】

本実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法は、上述の基板1上に層間絶縁膜6を形成するために、下記の工程[1] ~ 工程[4]をこの順で含むことが好ましい。その後、層間絶縁膜6の形成された基板1上で、層間絶縁膜6の上に、公知の方法にしたがって画素電極7を形成することができ、薄膜トランジスタ基板100を製造することができる。

【0241】

本実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法に含まれる工程[1] ~ 工程[4]は、以下に示すとおりである。

【0242】

[1] 本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板1上に形成する工程（以下、「工程[1]」と称することがある。）

[2] 工程[1]で形成した感放射線性樹脂組成物の塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程（以下、「工程[2]」と称することがある。）

[3] 工程[2]で放射線を照射された塗膜を現像する工程（以下、「工程[3]」と称することがある。）

[4] 工程[3]で現像された塗膜を加熱する工程（以下、「工程[4]」と称することがある。）

【0243】

以下、工程[1] ~ 工程[4]について説明する。

【0244】

[工程[1]]

本工程では、本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板1上に形成する。この基板1には、スイッチング素子であるTF T 2のほか、コモン配線17や図示されないゲート配線や信号配線等の各種の配線が設けられている。そして、TF T 2の上には、それを保護する無機絶縁膜4が設けられて、無機絶縁膜4はコモン配線17も覆って

10

20

30

40

50

いる。また、無機絶縁膜 4 の上には、公知の方法にしたがってパターニングされてコンタクトホール 18 の一部をなす貫通孔が形成された平坦化膜 5 が配置される。平坦化膜 5 は、公知の方法にしたがい、感放射線性の樹脂組成物を用いてパターニングを行って形成された絶縁性の有機膜である。平坦化膜 5 は、上述したように、例えば、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリシロキサンおよびノボラック樹脂からなる膜とすることができる。

【0245】

この平坦化膜 5 の上には、平坦化膜 5 および無機絶縁膜 4 を貫通するコンタクトホール 18 を介して、コモン配線 17 に電氣的に接続する補助容量電極 3 が配置される。コンタクトホール 18 は、平坦化膜 5 のパターニングによって形成された貫通孔を利用して設けられる。すなわち、コンタクトホール 18 は、パターニングによって貫通孔が形成された平坦化膜 5 をマスクとし、エッチングによって、平坦化膜 5 の貫通孔と連続する貫通孔を無機絶縁膜 4 に形成することによって、平坦化膜 5 および無機絶縁膜 4 を貫通する貫通孔として設けられる。そして、補助容量電極 3 は、例えば、ITO 等の光透過性の導電材料からなる膜を、スパッタリング法等を利用して平坦化膜 5 上に成膜し、フォトリソグラフィ法等を利用してパターニングして形成される。

10

【0246】

尚、平坦化膜 5 においては、コンタクトホール 18 の一部をなす貫通孔を形成するパターニング時に、併せて、コンタクトホール 19 の一部をなす貫通孔も形成することが好ましい。この貫通孔は、後述するように、層間絶縁膜 6 に形成される貫通孔と互いに連続するように形成されて、それぞれコンタクトホール 19 の一部をなすことができる。

20

【0247】

以上で説明した、基板 1 上に設けられた TFT 2、コモン配線 17 等、無機絶縁膜 4、平坦化膜 5 および補助容量電極 3 は、上述のように、公知の薄膜トランジスタ基板の製造方法を利用して形成されたものである。例えば、TFT 2 は、基板 1 上で、通常の半導体膜成膜および公知の絶縁層形成等と、フォトリソグラフィ法によるエッチングを繰り返す等して、公知の方法にしたがって形成されたものである。コモン配線 17 等、無機絶縁膜 4、平坦化膜 5 および補助容量電極 3 等についても、それぞれ公知の方法にしたがって形成されたものである。よって、それらの形成についてのより詳細な説明は省略する。

【0248】

本工程では、上述の基板 1 を用い、TFT 2 や補助容量電極 3 等が形成された面に、本発明の第 3 実施形態の感放射線性樹脂組成物を塗布した後、プレベークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。

30

【0249】

上述の基板 1 において、その構成材料としては、例えば、ソーダライムガラスおよび無アルカリガラス等のガラス基板、石英基板、シリコン基板、あるいは、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミドおよびポリイミド等の樹脂基板等が挙げられる。また、これらの基板には、所望により、洗浄やプレアニール等の前処理を施しておくことが好ましい。基板の前処理としては、例えば、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等を挙げることができる。

40

【0250】

感放射線性樹脂組成物の塗布方法としては、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンコート法またはスピンナ法と称されることもある。）、スリット塗布法（スリットダイ塗布法）、バー塗布法、インクジェット塗布法等の適宜の方法が採用できる。これらのうち、均一な厚みの膜を形成できる点から、スピンコート法またはスリット塗布法が好ましい。

【0251】

上述のプレベークの条件は、感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の種類、配合割合等によって異なるが、70 ~ 120 の温度で行うのが好ましく、時間は、ホットプレ

50

ートやオープン等の加熱装置によって異なるが、おおよそ1分間～15分間程度である。塗膜のプレバーク後の膜厚は、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ ～ $7.0\ \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0252】

[工程[2]]

次いで、工程[1]で形成された塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する。このとき、塗膜の一部にのみ照射するには、例えば、所望のコンタクトホール19の形成に対応するパターンのフォトマスクを介して行う。

【0253】

照射に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線等が挙げられる。このうち波長が $200\ \text{nm}$ ～ $550\ \text{nm}$ の範囲にある放射線が好ましく、 $365\ \text{nm}$ の紫外線を含む放射線がより好ましい。

10

【0254】

放射線照射量(露光量とも言う。)は、照射される放射線の波長 $365\ \text{nm}$ における強度を照度計(OAI model 356、Optical Associates Inc.製)により測定した値として、 $10\ \text{J}/\text{m}^2$ ～ $10000\ \text{J}/\text{m}^2$ とすることができ、 $100\ \text{J}/\text{m}^2$ ～ $5000\ \text{J}/\text{m}^2$ が好ましく、 $200\ \text{J}/\text{m}^2$ ～ $3000\ \text{J}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0255】

[工程[3]]

次に、工程[2]の放射線照射後の塗膜を現像して不要な部分を除去し、コンタクトホール19の一部をなす所定の形状の貫通孔が形成されたパターニング後の塗膜を得る。尚、本工程において形成される塗膜の貫通孔は、上述した平坦化膜5に形成されているコンタクトホール19の一部をなす貫通孔と連続するように形成される。

20

【0256】

現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム等の無機アルカリや、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩や、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の水溶液が使用できる。上述のアルカリ性化合物の水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒を適量添加して使用することもできる。さらに、界面活性剤をそのみで、または、上述の水溶性有機溶媒の添加とともに、適量添加して使用することもできる。

30

【0257】

現像方法は、液盛り法、ディッピング法、シャワー法、スプレー法等のいずれでもよく、現像時間は、常温で5秒間～300秒間とすることができ、好ましくは常温で10秒間～180秒間程度である。現像処理に続いて、例えば、流水洗浄を30秒間～90秒間行った後、圧縮空気や圧縮窒素で風乾することによって、所望のパターンを有する塗膜が得られる。

【0258】

[工程[4]]

次いで、工程[3]で得られた塗膜を、ホットプレート、オープン等の適当な加熱装置を用いた加熱により硬化(ポストバークともいう。)する。これにより、硬化膜として、基板1上に層間絶縁膜6が形成される。

40

【0259】

層間絶縁膜6は、上述したように、本発明の第3実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、誘電率が所望の値に制御されている。層間絶縁膜6は、例えば、通常の有機膜に比べて高い誘電率を有するように構成することができる。

層間絶縁膜6の膜厚は、 $0.3\ \mu\text{m}$ ～ $6\ \mu\text{m}$ が好ましい。

【0260】

50

本実施形態の薄膜トランジスタ基板の製造方法においては、工程〔４〕の後に、基板１上に形成された層間絶縁膜６の上に、画素電極７が形成される。画素電極７は、層間絶縁膜６、平坦化膜５および無機絶縁膜４を貫通するコンタクトホール１９を介して、ＴＦＴ２のドレイン電極１３に電氣的に接続することによってＴＦＴ２に接続する。

【０２６１】

このとき、コンタクトホール１９は、例えば、工程〔４〕の後に、平坦化膜５のパターニングによって形成された貫通孔と、層間絶縁膜６のパターニングによって形成された貫通孔とを利用して形成される。すなわち、コンタクトホール１９の形成には、平坦化膜５と層間絶縁膜６とを連続して貫通するように形成された貫通孔が利用される。

【０２６２】

そして、コンタクトホール１９は、連続して貫通する貫通孔が形成された平坦化膜５および層間絶縁膜６をマスクとし、エッチングによって、平坦化膜５および層間絶縁膜の貫通孔と連続するように、無機絶縁膜４に貫通孔を形成することによって形成される。すなわち、コンタクトホール１９は、層間絶縁膜６、平坦化膜５および無機絶縁膜４をこの順で連続して貫通する貫通孔として形成される。

【０２６３】

その後、画素電極７の形成は、例えば、ITO等の光透過性の導電材料からなる膜を、スパッタリング法等を利用して層間絶縁膜６上に成膜し、フォトリソグラフィ法等を利用したパターニングをすることにより行われる。形成された画素電極７は、上述したように、コンタクトホール１９を介して、ＴＦＴ２に接続する。

【０２６４】

そして、画素電極７と補助容量電極３とは、基板１上で、層間絶縁膜６を介して対向するように配置されている。

【０２６５】

以上のようにして、本発明の第４実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板の製造方法は、基板１と、基板１上に配置されたＴＦＴ２と、ＴＦＴ２を覆う平坦化膜５と、平坦化膜５を覆う層間絶縁膜６と、層間絶縁膜６上に配置されてＴＦＴ２に接続する画素電極７と、層間絶縁膜６を介して画素電極７と対向するように、層間絶縁膜６と平坦化膜５との間に配置された補助容量電極３とを有する薄膜トランジスタ基板１００を製造することができる。

【０２６６】

製造された薄膜トランジスタ基板１００は、ＴＦＴ２等の配置された側の表面に、液晶の配向を制御する目的で配向膜を設けることができる。

そして、薄膜トランジスタ基板１００は、上述した本発明の第２実施形態の液晶表示素子を構成することができる。

【０２６７】

薄膜トランジスタ基板１００においては、補助容量電極３により、平面視で、画素電極７と補助容量電極３とが重なる重なり部分に補助容量が生成されている。そして、画素電極７と補助容量電極３とが挟持する層間絶縁膜６は、上述したように、本発明の第３実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、誘電率が所望の値に制御されている。層間絶縁膜６は、例えば、通常の有機膜に比べて高い誘電率を有するように構成することが可能で、平面視で、画素電極７と補助容量電極３とが重なる重なり部分に生成される補助容量は、高い電荷保持能を有することができる。

【０２６８】

その一方で、薄膜トランジスタ基板１００は、上述したように、画素電極７とＴＦＴ２との間に平坦化膜５を有することによって、画素電極７と他の配線や電極との間のカップリング容量を低減することができる。

【０２６９】

したがって、本発明の第２実施形態の液晶表示素子は、補助容量電極３と層間絶縁膜６と画素電極７とにより生成された補助容量を利用し、画素への印加電圧がオフされた電圧

10

20

30

40

50

非印加時においても電荷を高効率に保持することができる。その結果、薄膜トランジスタ基板 100 を有する本発明の第 2 実施形態の液晶表示素子は、補助容量の作用によって電圧非印加時においても液晶の駆動を維持することができる。

【実施例】

【0270】

以下、実施例に基づき本発明の実施形態をより詳しく説明するが、この実施例によって本発明が限定的に解釈されるものではない。

【0271】

< [A] 重合体の合成 >

[合成例 1]

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 5 質量部と溶剤として (G-1) 3-メトキシプロピオン酸メチル 200 質量部とを仕込んだ。引き続き、(a-1)メタクリル酸 20.0 質量部、(a-2)メタクリル酸グリシジル 10 質量部、(a-3)スチレン 40.0 質量部、(a-4)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イルメタクリラート 30 質量部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持することによって、共重合体である重合体 (A-1) を含む重合体溶液を得た (固形分濃度 = 33.8 質量%、Mw = 8500、Mw/Mn = 1.9)。

10

【0272】

< [C] 化合物分散液の調製 >

ポリビンまたはガラス瓶に、[C] 化合物としての (C-1) (BaTiO₃ (粉体)) を 30 質量部、[I] 分散剤としての (I-1) を 10 重量部、溶剤としての (G-2) (1-メトキシ-2-プロパノール) を 60 質量部添加し、0.1 μm のジルコニアビーズを 300 質量部添加して密封し、軽く攪拌して溶剤と粒子成分と有機成分とをなじませた。これをペイントシェーカーにセットし、2 時間分散処理し、メッシュフィルタでジルコニアビーズを除去して [C] 化合物分散液 (C-1) を得た。

20

【0273】

< 感放射線性樹脂組成物の調製 >

[実施例 1]

[A] 重合体としての (A-1) を含有する溶液に、[A] 重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量に対して、[B] 感光剤としての感放射線性重合開始剤 (B-1) (エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)) 10 質量部、[C] 化合物分散液 (C-1) 300 質量部 (固形分) を混合し、[D] 化合物として (D-1) ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート混合物を 50 質量部、その他の任意成分として [E] 密着助剤としての (E-1) (-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) 5 質量部、および、[F] 界面活性剤としての (F-1) (シリコン系界面活性剤) 0.10 質量部を混合し、固形分濃度が 30 質量%となるように [G] 有機溶媒としての (G-1) (3-メトキシプロピオン酸メチル) を添加して溶解および分散をさせた後、孔径 0.2 μm の PTFE 製メンブランフィルタで濾過して、感放射線性樹脂組成物 (S-1) を調製した。

30

40

【0274】

以下に実施例および比較例で用いた各成分の詳細を示す。

< [B] 感放射線性重合開始剤 >

B-1: エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム) (BASF 社、イルガキュア (登録商標) OXE02)

【0275】

< [C] 化合物 >

C-1: BaTiO₃ (粉体) (戸田工業社、T-BTO-020)

50

< [D] 化合物 >

D - 1 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート / ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート混合物

【 0 2 7 6 】

< [E] 密着助剤 >

E - 1 : - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (チッソ社、 S - 5 1 0)

< [F] 界面活性剤 >

F - 1 : シリコン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニング・シリコン社、 S H 2 8 P A)

【 0 2 7 7 】

< [G] 有機溶媒 >

G - 1 : 3 - メトキシプロピオン酸メチル

G - 2 : 1 - メトキシ - 2 - プロパノール

< [I] 分散剤 >

I - 1 : リン酸エステル塩 (ビッグケミー・ジャパン社、 B Y K - 1 0 2)

【 0 2 7 8 】

< 感放射線性樹脂組成物および層間絶縁膜の物性評価 >

上記のように調製した感放射線性樹脂組成物 (S - 1) から以下のように層間絶縁膜を形成し、物性を評価した。

【 0 2 7 9 】

[実施例 2 : パターニング性評価基板の作製]

実施例 1 の感放射線性樹脂組成物 (S - 1) を用い、 S i (シリコン) ウェハ上に硬化後膜厚が 0 . 5 μ m となるようにスピンコートで塗布した後、ホットプレート上で、90 にて 1 0 0 秒間プレバークし、有機溶媒等を蒸発させて塗膜を形成した。次いで、UV (紫外) 露光機 (T O P C O N D e e p - U V 露光機 T M E - 4 0 0 P R J) を用い、所定のパターンが形成可能なパターンマスクを介して UV 光を 1 0 0 m J 照射した。その後、2 . 3 8 質量 % の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (現像液) を用い、液盛り法によって 2 5 、 6 0 秒間現像処理を行った。現像処理後、超純水で 1 分間、各塗膜の流水洗浄を行い、乾燥させてウェハ上にパターンを形成した後、オープンにて 2 3 0 で 3 0 分間加熱 (ポストバーク) して硬化させ、 S i ウェハ上に硬化膜を形成した。

【 0 2 8 0 】

[実施例 3 : パターニング性の評価]

上記のようにして得られた硬化膜に形成された、 S i ウェハまで貫通する 2 0 μ m \times 2 0 μ m の矩形のホールを光学顕微鏡にて観察し、ホール底部に塗膜の残渣が存在する程度を評価した。残渣が確認できない場合を A、わずかに残渣が確認できる場合を B、残渣をはっきりと確認できる場合を C、残渣が大量に確認できるか 2 0 μ m \times 2 0 μ m の矩形のホールを形成できない場合を D として、パターニング性を評価した。

その結果、実施例 1 の感放射線性樹脂組成物 (S - 1) を用いて形成された硬化膜のパターニング性の評価結果は A であった。したがって、感放射線性樹脂組成物 (S - 1) を用いて硬化膜を層間絶縁膜として使用する場合、優れたパターニング性を実現できることがわかった。

【 0 2 8 1 】

[実施例 4 : 電気特性評価基板の作製]

実施例 1 の感放射線性樹脂組成物 (S - 1) を用い、 I T O 膜付のガラス基板である I T O 基板上に膜厚 1 μ m となるようにスピンコートで塗布した後、ホットプレート上で 9 0 にて 1 0 0 秒間プレバークし、有機溶媒等を蒸発させて塗膜を形成した。次いで、電気特性測定のための電極取出し部位として、感放射線性樹脂組成物を塗布した基板の端の一部をアセトンで拭きとり下地の I T O を露出させた。次いで、UV 露光機 (T O P C O N D e e p - U V 露光機 T M E - 4 0 0 P R J) で UV 光を 1 0 0 m J 照射し、その後

10

20

30

40

50

、オープンにて230 で30分間加熱（ポストバーク）して硬化させ、ITO基板上に硬化膜を形成した。

【0282】

[実施例5：誘電率の測定]

上述した[電気特性評価基板の作製]に記載された方法で作製された電気特性評価基板の硬化膜上に、静電容量を測定するためのAl（アルミニウム）電極を、真空蒸着装置（JEOL VACUUM EVAPORATOR JEE-420）を用いて作製した。

【0283】

このAl電極の作製された基板は、ITO電極とAl電極の間に、実施例1の感放射線性樹脂組成物（S-1）を用いて形成された硬化膜が挟まれて、その硬化膜が層間絶縁膜を構成する構造を有している。この構造は、上述の図1に示した本発明の第1実施形態の一例である薄膜トランジスタ基板100における層間絶縁膜6が補助容量電極3と画素電極7との間で挟まれた構造に対応する。

10

【0284】

次いで、予め露出させておいた基板のITO部分に電極接続用のリード線をハンダ付けし、そのリード線と真空蒸着装置で作製したAl電極とをそれぞれLCRメータ（HEWLETT PACKARD 4284A PRECISION LCR METER）のプラス端子とマイナス端子に接続し、印可電圧100mV、周波数10kHzの条件で、硬化膜の静電容量Cを測定した。測定された静電容量Cの値と、Al電極の面積S（ m^2 ）と、硬化膜の膜厚d（m）を用い、 $(C \times d) / S$ を算出し、硬化膜の比誘電率の値を求めた。

20

【0285】

その結果、実施例1の感放射線性樹脂組成物（S-1）を用いて形成された硬化膜の比誘電率は5.5であった。尚、比較のため、感放射線性樹脂組成物（S-1）から[C]化合物分散液（C-1）を除いた以外は同様の組成を有する組成物を調製し、その組成物を用いて上記同様に硬化膜を作製し、硬化膜の比誘電率を測定した、その結果、得られた硬化膜の比誘電率は3.6であり、感放射線性樹脂組成物（S-1）を用いて形成された硬化膜は高い比誘電率を有することがわかった。

【0286】

[実施例6：リーク電流の測定方法]

上述した[誘電率の測定]において誘電率を測定した基板を用い、その電極（リード線とAl電極）を、エレクトロメータ（KEITHLEY 6517A ELECTROMETER / HIGH RESISTANCE METER）に接続されたリーク電流測定ボックス（KEITHLEY 8002A HIGH RESISTANCE TEST FIXTURE）の端子に接続し、50V/ μm の電界強度となるように、硬化膜を挟持する電極間に電圧を印加してリーク電流を測定した。測定開始直後はリーク電流の値がばらつくため、測定開始1分後の値をリーク電流値として評価した。

30

【0287】

その結果、実施例1の感放射線性樹脂組成物（S-1）を用いて形成された硬化膜のリーク電流値は、 7.0×10^{-9} （A）であり、絶縁性に問題無いと判定した。

40

【0288】

以上の評価結果から明らかのように、実施例1の感放射線性樹脂組成物（S-1）は[C]化合物を含み、それらを用いて形成された層間絶縁膜は高い比誘電率を示すとともに、優れたパターンニング性と絶縁性を示すことがわかった。

【0289】

<液晶表示素子の製造>

[実施例7]

始めに、液晶表示素子を構成する薄膜トランジスタ基板の製造を行った。得られる薄膜トランジスタ基板が、上述した図1の薄膜トランジスタ基板100と同様の構造を有するように、まずは、無アルカリガラスからなる絶縁性のガラス基板上に、公知の方法に従っ

50

て形成された、 $a-Si$ からなる半導体層を有する TFT、コモン配線等の配線、 SiN からなる無機絶縁膜、アクリル樹脂からなる平坦化膜、および、ITO からなる補助容量電極を配置して有する基板を準備した。したがって、TFT は、基板上で、通常の半導体膜成膜および公知の絶縁層形成等と、フォトリソグラフィ法によるエッチングを繰り返す等して、公知の方法にしたがって形成されたものである。

【0290】

次いで、実施例 1 により得られた感放射線性樹脂組成物 (S-1) を使用し、準備された基板上にスリットダイコーターで塗布した。次いで、ホットプレート上で、90 にて 100 秒間プレベークし、有機溶媒等を蒸発させて塗膜を形成した。次いで、UV (紫外) 露光機 (TOPCON Deep-UV 露光機 TME-400PRJ) を用い、所定の 10 1000 秒間パターニング可能なパターンマスクを介して UV 光を 100 mJ 照射した。その後、2.38 質量% の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (現像液) を用い、液盛り法によって 25、60 秒間現像処理を行った。現像処理後、超純水で 1 分間、各塗膜の流水洗浄を行い、乾燥させて基板上にパターンニングされた塗膜を形成した後、オープンにて 230 で 30 分間加熱 (ポストベーク) して硬化させ、基板上に 0.5 μm 厚の硬化膜を形成し、層間絶縁膜とした。基板上の層間絶縁膜は、パターンニングされてスルーホールの一部をなす貫通孔が形成されている。

【0291】

次いで、連続する貫通孔が形成された層間絶縁膜および平坦化膜をマスクとし、公知の方法にしたがって TFT 上の無機絶縁膜の一部をエッチングし、層間絶縁膜、平坦化膜および無機絶縁膜を貫通するコンタクトホールを形成した。その後、層間絶縁膜上に、ITO からなる膜を、スパッタリング法を利用して成膜し、フォトリソグラフィ法を利用したパターンニングによって画素電極を形成した。形成された画素電極は、コンタクトホールを介して、TFT に接続する。

【0292】

製造された薄膜トランジスタ基板は、上述したように、図 1 に示した薄膜トランジスタ基板 100 と同様の構造を有する。

【0293】

次いで、公知の方法により製造された対向基板を準備した。この対向基板は、透明なガラス基板上に、赤色、緑色および青色の 3 色の微小な着色パターンと、ブラックマトリクスとが格子状に配置されてカラーフィルタが形成され、そのカラーフィルタの上には、カラーフィルタ保護層およびカラーフィルタ平坦化層となる絶縁膜が形成されている。そしてさらに、絶縁膜の上には、ITO からなる透明な対向電極が形成されている。

【0294】

次に、得られた薄膜トランジスタ基板の TFT の配置面および対向基板のカラーフィルタの配置面に、それぞれ液晶配向剤 (商品名 JALS2095-S2、JSR (株) 製) を、スピナを用いて塗布し、80 で 1 分間、その後 180 で 1 時間加熱することにより、膜厚 60 nm の配向膜を形成し、配向膜付きの薄膜トランジスタ基板および配向膜付きの対向基板を製造した。

【0295】

その後、各基板の外縁部に、エポキシ樹脂系接着剤をスクリーン印刷法により塗布したのち、配向膜を形成した面同士が向かい合うように、2 枚の基板をセルギャップを保つようにして対向配置させ、外縁部同士を当接させて圧着して接着剤を硬化させた。その後、両基板の表面および外縁部の接着剤層により区画されたセルギャップ内に、ネガ型ネマティック液晶 (商品名 MLC6608、メルク社製) を注入充填したのち、注入孔をエポキシ系接着剤で封止し、さらに両基板を挟持するように偏光板を配置して、垂直配向型のカラー液晶表示素子を製造した。

【0296】

製造された液晶表示素子は、上述した図 2 に示す液晶表示素子 200 と同様の構造を有する。そして、製造された液晶表示素子は、薄膜トランジスタ基板の TFT と、対向基板

10

20

30

40

50

の対向電極との間で電圧印加のオン・オフにより、液晶の配向制御を行うことができた。また、製造された液晶表示素子は、薄膜トランジスタ基板に生成された補助容量を利用し、電圧オフ時においても電荷を高効率に保持することができた。その結果、その液晶表示素子は、電圧非印加時においても液晶の駆動を維持することができた。

【0297】

尚、本発明は上記した各実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、種々変形して実施することができる。

【産業上の利用可能性】

【0298】

本発明の液晶表示素子は、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて層間絶縁膜が形成され、高画質の表示を可能とするとともに、高い信頼性を示すことができ、また、簡便の製造することができる。したがって、本発明の液晶表示素子は、大型液晶TV等の用途の他、最近、低消費電力化および高画質化が強く求められているスマートフォン等の携帯情報機器の表示素子の用途にも好適である。

10

【符号の説明】

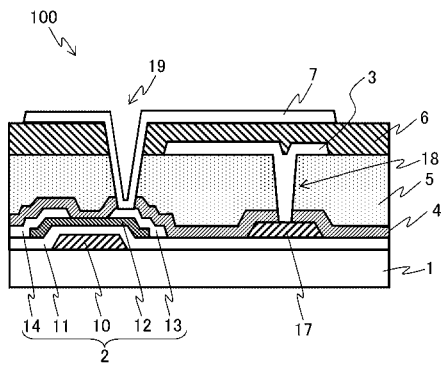
【0299】

- 1, 1001 基板
- 2, 1002 TFT
- 3, 1015 補助容量電極
- 4, 1004 無機絶縁膜
- 5, 1005 平坦化膜
- 6 層間絶縁膜
- 7, 1007 画素電極
- 10, 1010 ゲート電極
- 11, 1011 ゲート絶縁膜
- 12, 1012 半導体層
- 13 ドレイン電極
- 14 ソース電極
- 17 コモン配線
- 18, 19, 1006 コンタクトホール
- 100, 1000 薄膜トランジスタ基板
- 110 対向基板
- 111 液晶層
- 200 液晶表示素子
- 1013 ソース-ドレイン電極

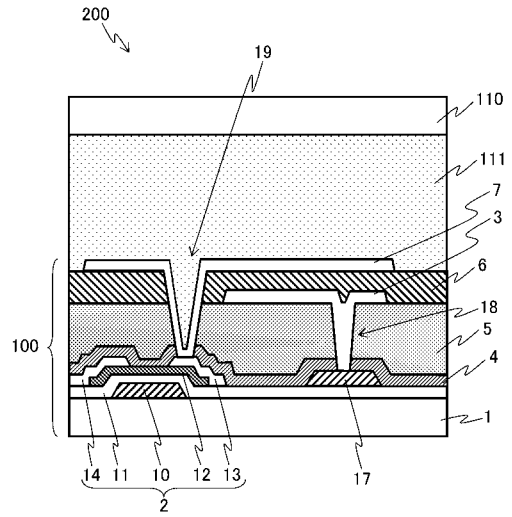
20

30

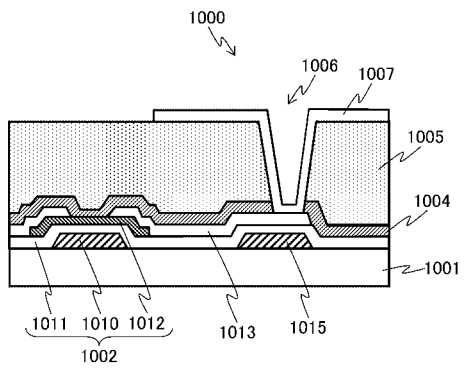
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 大佑

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 清水 政宏

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

(72)発明者 松本 貴博

東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

Fターム(参考) 2H192 AA24 BC31 CB05 CB37 DA12 DA52 DA62 EA67 EA72 EA74
HA33

