

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5966328号
(P5966328)

(45) 発行日 平成28年8月10日 (2016. 8. 10)

(24) 登録日 平成28年7月15日 (2016. 7. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

G O 2 F 1/1368 (2006. 01)

G O 2 F 1/1368

G O 2 F 1/1337 (2006. 01)

G O 2 F 1/1337 5 2 5

G O 2 F 1/1333 (2006. 01)

G O 2 F 1/1333 5 0 5

請求項の数 12 (全 46 頁)

(21) 出願番号 特願2011-250548 (P2011-250548)
 (22) 出願日 平成23年11月16日 (2011. 11. 16)
 (65) 公開番号 特開2013-105136 (P2013-105136A)
 (43) 公開日 平成25年5月30日 (2013. 5. 30)
 審査請求日 平成26年7月3日 (2014. 7. 3)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100120569
 弁理士 大阿久 敦子
 (72) 発明者 濱田 謙一
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 (72) 発明者 一戸 大吾
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内

審査官 廣田 かおり

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アレイ基板、液晶表示素子およびアレイ基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

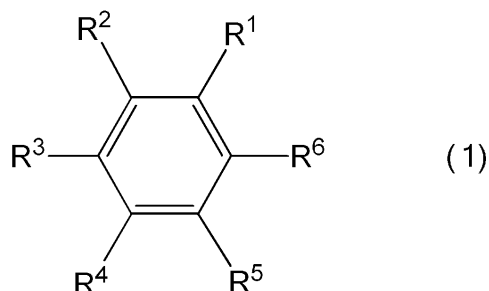
能動素子と、

前記能動素子の上に設けられた第1の絶縁膜と、

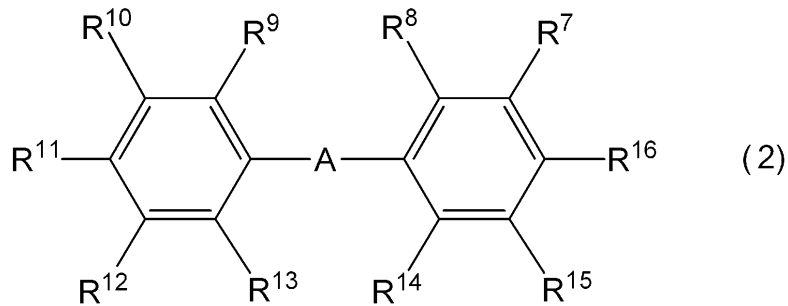
前記第1の絶縁膜の上に設けられた共通電極および画素電極を有するアレイ基板であって、

前記第1の絶縁膜は、カルボキシシル基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位とを含む重合体と、下記式(1)で表される化合物および下記式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有する感放射線性樹脂組成物から形成されることを特徴とするアレイ基板。

【化 1】



【化 2】



10

(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基であり、かつ上記電子吸引性基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルホニル基、アルキルオキシスルフォニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基またはスルホニル基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは上記電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1～6のアルキル基で置換されているともよい。

式(2)中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数2～6のアルキル基で置換されているともよい。Aは、単結合、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数2～6のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されているともよい。)

20

【請求項 2】

前記共通電極と前記画素電極は、前記第1の絶縁膜の上にこの順に設けられており、前記共通電極と前記画素電極の間には第2の絶縁膜が設けられていて、前記画素電極は、櫛歯形状を有し、前記第1の絶縁膜に形成されたコンタクトホールを介して前記能動素子と電気的に接続することを特徴とする請求項1に記載のアレイ基板。

【請求項 3】

30

前記第2の絶縁膜は無機絶縁膜であることを特徴とする請求項2に記載のアレイ基板。

【請求項 4】

前記感放射線性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のアレイ基板。

【請求項 5】

前記画素電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤およびポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれか一方を用いて得られた配向膜を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のアレイ基板。

【請求項 6】

前記配向膜は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて得られた配向膜であることを特徴とする請求項5に記載のアレイ基板。

40

【請求項 7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のアレイ基板を有することを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 8】

能動素子と、
前記能動素子の上に設けられた第1の絶縁膜と、
前記第1の絶縁膜の上に設けられた共通電極および画素電極を有するアレイ基板の製造方法であって、

前記第1の絶縁膜を形成する工程は、少なくとも以下の工程を有することを特徴とする

50

アレイ基板の製造方法。

〔１〕カルボキシ基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位とを含む重合体と、

下記式（１）で表される化合物および下記式（２）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物と

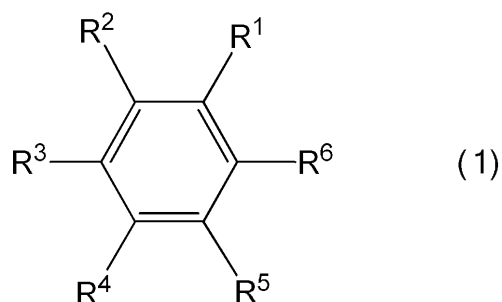
を含有する感放射線性樹脂組成物を用い、前記能動素子の形成された基板上に該感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する工程、

〔２〕前記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、

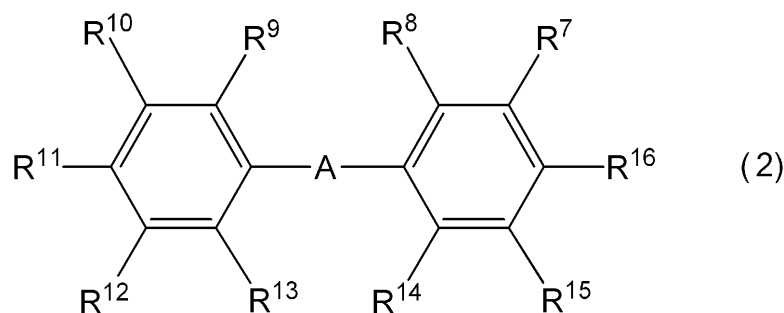
〔３〕〔２〕工程で放射線が照射された前記塗膜を現像してコンタクトホールを形成する工程、および

〔４〕〔３〕工程で得られた塗膜を熱硬化する工程。

【化３】



【化４】



（式（１）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基であり、かつ上記電子吸引性基は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アルキルスルホニル基、アルキルオキシスルフォニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基またはスルホニル基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも１つは上記電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも１つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 １ ～ ６ のアルキル基で置換されていてもよい。

式（２）中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも１つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 ２ ～ ６ のアルキル基で置換されていてもよい。A は、単結合、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数 ２ ～ ６ のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。）

【請求項 ９】

前記感放射線性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 ８ に記載のアレイ基板の製造方法。

【請求項 １０】

〔４〕工程における前記塗膜の硬化温度が２００以下であることを特徴とする請求項８または９に記載のアレイ基板の製造方法。

【請求項１１】

前記共通電極または前記画素電極の上に液晶配向剤の塗膜を形成し、前記塗膜を２００以下で加熱して配向膜を形成する工程を有することを特徴とする請求項８～１０のいずれか１項に記載のアレイ基板の製造方法。

【請求項１２】

前記液晶配向剤は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤およびポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれか一方であることを特徴とする請求項１１に記載のアレイ基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、アレイ基板、液晶表示素子およびアレイ基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

液晶表示素子は、一対の基板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が設けられる。基板間に電界を印加すると、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している。かかる液晶表示素子には、従来のＣＲＴ方式の表示装置に比較して、薄型化や軽量化が図れるといった利点がある。

【０００３】

開発当初の液晶表示素子は、キャラクタ表示等を中心とする電卓や時計の表示素子として利用された。その後、単純マトリクス方式の開発によって、ドットマトリクス表示が容易となったことにより、ノートパソコンの表示素子等へと用途を拡大した。次いで、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り、さらに、高精細化、カラー化および視野角拡大等の課題も克服したことによって、デスクトップコンピュータのモニター用等にも用いられるようになった。最近では、より広い視野角、液晶の高速応答化および表示品位の向上等が実現され、大型で薄型のテレビ用表示素子として利用されるに至っている。

【０００４】

液晶表示素子では、液晶の初期配向状態や配向変化動作の異なる多様な液晶モードが知られている。例えば、ＴＮ（Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）、ＳＴＮ（Ｓｕｐｅｒ Ｔｗｉｓｔｅｄ Ｎｅｍａｔｉｃ）、ＩＰＳ（Ｉｎ－Ｐｌａｎｅｓ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ）、ＶＡ（Ｖｅｒｔｉｃａｌ Ａｌｉｇｎｍｅｎｔ）（ＦＦＳ（Ｆｒｉｎｇｅ Ｆｉｅｌｄ Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ））またはＯＣＢ（Ｏｐｔｉｃａｌｌｙ Ｃｏｍｐｅｎｓａｔｅｄ Ｂｉｒｅｆｒｉｎｇｅｎｃｅ）等の液晶モードがある。

【０００５】

上記液晶モードのうちで、ＩＰＳモードは、広い視野角、速い応答速度および高いコントラスト比を有することから、近年特に注目されているモードの１つである。尚、本明細書で言うところのＩＰＳモードとは、後述するように、液晶がそれを挟持する基板の面内でスイッチング動作する液晶モードを示しており、所謂横電界方式の他、斜め電界を用いて液晶の面内スイッチングを実現するＦＦＳモードも含む概念である。

【０００６】

ＦＦＳモードを含むＩＰＳモード（以下、単にＩＰＳモードと言う。）の液晶表示素子では、一対の基板間に挟持された液晶が基板に対してほぼ平行となるように、液晶の初期配向状態が制御される。これらの基板のうちの一方に配置された画素電極と共通電極の間に電圧を印加することによって、基板平面に平行な成分を主とする電界（所謂、横電界や斜め電界）が形成され、液晶の配向状態が変化する。それ故、ＩＰＳモードでは、電界印加による液晶の配向変化は、その名称の通り、基板平面と平行な面内における液晶分子の

10

20

30

40

50

回転が主となる。

【0007】

こうしたことから、IPSモードは、平行配向する液晶が電界の印加によって立ち上がり動作をするTNモード等と異なり、液晶を挟持する基板に対する液晶のチルト角の変化が小さい。このため、IPSモード液晶表示素子では、電圧印加に伴うリタデーションの実効値の変化が小さくなり、視野角が広くて高画質の画像表示が可能となる。

【0008】

上記のようなIPSモード液晶表示素子では、透明なベタ状の電極上に無機材料からなる無機絶縁膜を積層し、その上に櫛歯状の電極を重畳させる電極構造の開発が進められている（例えば、特許文献1または特許文献2参照。）。この構造によれば、画素の開口率が向上し、高輝度での画像表示が実現される。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2011-48394号公報

【特許文献2】特開2011-59314号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

IPSモード液晶表示素子については、近年、動画を表示するテレビや、高密度表示が必要とされるスマートフォン等の携帯電子機器のディスプレイに対応するべく、さらなる高画質化、特に高精細化が求められている。

20

【0011】

IPSモード液晶表示素子では、液晶を挟持する一対の基板のうちの一方の基板上に薄膜トランジスタ（TFT：Thin Film Transistor）等のスイッチング能動素子が配置される。そして、画素電極と、共通電極と、それらに接続する配線等が配置されて、アレイ基板が構成される。このため、IPSモード液晶表示では、アレイ基板上に配置される構成部材が多くなり、アレイ基板上での電極構造や配線の配置構造は、TNモード等の他の液晶モードに比べて複雑なものとなる。こうしたことから、さらなる高精細化を進めようとする、画素内での画素電極の面積が減少し、画素の開口率が低下して表示の輝度の低下させる懸念があった。

30

【0012】

特許文献2には、無機材料からなる絶縁膜（以下、無機絶縁膜とも言う。）を介して、ベタ状の共通電極の上に櫛歯状に形成された部分を有する画素電極（以下、櫛歯状の画素電極とも言う。）を配置するアレイ基板において、共通電極と配線との間に、有機材料からなる絶縁膜（以下、有機絶縁膜とも言う。）を設ける技術が開示されている。これによれば、画素電極と配線との間のカップリング容量の増大を抑制しつつ、開口率を向上できるとされる。

【0013】

しかしながら、特許文献2の構造の場合、アレイ基板上に積層する各膜間での剥離が問題となる。具体的には、アレイ基板上に有機絶縁膜を形成し、さらにその上に共通電極と無機絶縁膜と画素電極とを順次積層して形成しようとする、画素電極形成の際の加熱工程で、無機絶縁膜と共通電極との間に剥離が発生する。

40

【0014】

こうしたアレイ基板上での膜の剥離は、それを用いたIPSモード液晶表示素子の信頼性を低下させ、ひいては液晶表示素子の画質を低下させるため、アレイ基板や、これを用いたIPS液晶表示モード液晶表示素子においては、剥離を生じ難い絶縁膜の開発が求められている。

【0015】

一方、省エネルギーの観点から、液晶表示素子の製造工程における加熱処理の低温化が

50

求められている。このため、アレイ基板の製造工程においても、その構成部材の硬化工程等を低温にすることが求められている。

【 0 0 1 6 】

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、画素の高開口率化に有効であって剥離を生じ難い絶縁膜を有するアレイ基板と、このアレイ基板の製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の目的は、輝度が高く、高い信頼性を備えた液晶表示素子を提供することにある。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明の目的は、絶縁膜の加熱処理工程を 2 0 0 以下とすることのできるアレイ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】

【 0 0 1 9 】

本発明の第 1 の態様は、能動素子と、
その能動素子の上に設けられた第 1 の絶縁膜と、
その第 1 の絶縁膜の上に設けられた共通電極および画素電極を有するアレイ基板であって、

第 1 の絶縁膜は、カルボキシル基を有する構成単位と、重合性基を有する構成単位とを含む重合体を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されることを特徴とするアレイ基板に関する。

【 0 0 2 0 】

本発明の第 1 の態様において、共通電極と画素電極は、第 1 の絶縁膜の上にこの順に設けられており、

共通電極と画素電極の間には第 2 の絶縁膜が設けられていて、

画素電極は、櫛歯形状を有し、第 1 の絶縁膜に形成されたコンタクトホールを介して能動素子と電氣的に接続することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の第 1 の態様において、第 2 の絶縁膜は無機絶縁膜であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の第 1 の態様において、感放射線性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有することが好ましい。

【 0 0 2 3 】

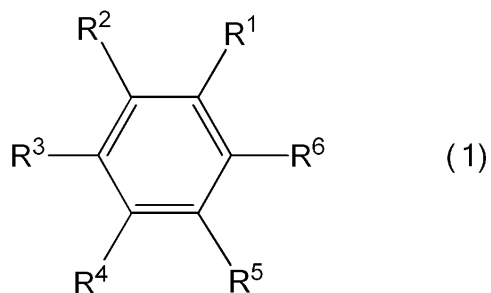
本発明の第 1 の態様において、感放射線性樹脂組成物は、硬化促進剤を含有することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明の第 1 の態様において、硬化促進剤が、下記式 (1) で表される化合物、下記式 (2) で表される化合物、3 級アミン化合物、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

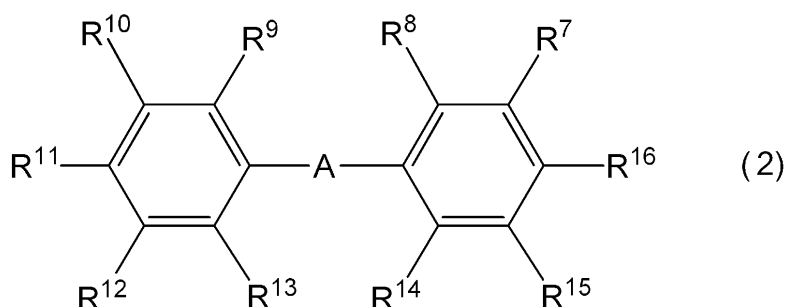
【化 1】



10

【 0 0 2 6 】

【化 2】



20

(式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数1～6のアルキル基で置換されていてもよい。

式(2)中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数2～6のアルキル基で置換されていてもよい。Aは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数2～6のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。)

30

【 0 0 2 7 】

本発明の第1の態様において、第1の絶縁膜は、200 以下の硬化温度で形成されたものであることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の第1の態様において、画素電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤およびポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれか一方を用いて得られた配向膜を有することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明の第1の態様において、配向膜は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて得られた配向膜であることが好ましい。

40

【 0 0 3 0 】

本発明の第2の態様は、本発明の第1の態様のアレイ基板を有することを特徴とする液晶表示素子に関する。

【 0 0 3 1 】

本発明の第3の態様は、能動素子と、

その能動素子の上に設けられた第1の絶縁膜と、

その第1の絶縁膜の上に設けられた共通電極および画素電極を有するアレイ基板の製造方法であって、

50

第 1 の絶縁膜を形成する工程は、少なくとも以下の工程を有することを特徴とするアレ
イ基板の製造方法に関する。

〔 1 〕カルボキシル基を有する構成単位と、重合性基を有する構成単位とを含む重合体
を含有する感放射線性樹脂組成物の塗膜を、能動素子の形成された基板上に形成する工程

、
〔 2 〕その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、
〔 3 〕〔 2 〕工程で放射線が照射された塗膜を現像してコンタクトホールを形成する工
程、および

〔 4 〕〔 3 〕工程で得られた塗膜を熱硬化する工程。

【 0 0 3 2 】

10

本発明の第 3 の態様において、感放射線性樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有することが
好ましい。

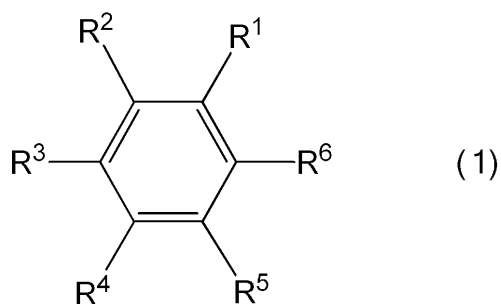
【 0 0 3 3 】

本発明の第 3 の態様において、感放射線性樹脂組成物は、下記式 (1) で表される化合
物、下記式 (2) で表される化合物、3 級アミン化合物、アミド化合物、チオール化合物
、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれ
る少なくとも 1 種の化合物を含有することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

【化 3 】

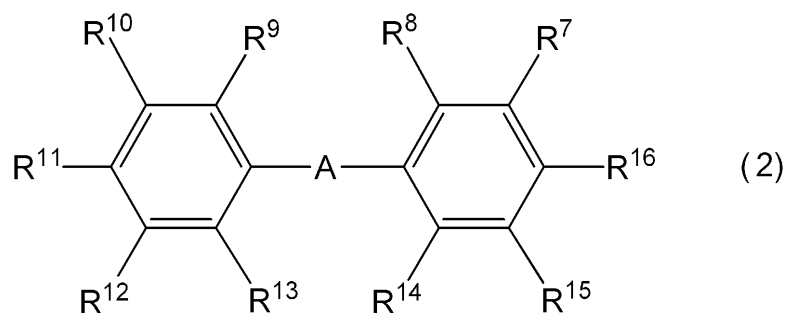
20



【 0 0 3 5 】

【化 4 】

30



40

(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基
である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$
のうち少なくとも 1 つはアミノ基である。また、上記アミノ基は、水素原子の全部または
一部が炭素数 1 ～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。

式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ
基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも 1 つはアミノ基である。また、上記アミ
ノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 2 ～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい
。A は、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィ
ニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。但し、上
記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原

50

子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。))

【 0 0 3 6 】

本発明の第 3 の態様において、[4] 工程における前記塗膜の硬化温度が 2 0 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明の第 3 の態様において、共通電極または画素電極の上に液晶配向剤の塗膜を形成し、その塗膜を 2 0 0 以下で加熱して配向膜を形成する工程を有することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明の第 3 の態様において、液晶配向剤は、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤およびポリイミドを含む液晶配向剤のうちのいずれか一方であることが好ましい。

10

【発明の効果】

【 0 0 3 9 】

本発明の第 1 の態様によれば、画素の高開口率化に有効であって剥離を生じ難い絶縁膜を有するアレイ基板が得られる。

【 0 0 4 0 】

本発明の第 2 の態様によれば、輝度が高く、高い信頼性を備えた液晶表示素子が得られる。

【 0 0 4 1 】

本発明の第 3 の態様によれば、画素の高開口率化に有効であって剥離を生じ難い絶縁膜を有するアレイ基板の製造方法が得られる。また、この一態様によれば、絶縁膜の加熱処理工程を 2 0 0 以下とすることが可能である。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】本実施の形態のアレイ基板の画素部分を模式的に示す平面図である。

【図 2】図 1 の A - A ' 線に沿う断面図である。

【図 3】本実施の形態の液晶表示素子の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 3 】

特許文献 2 に記載の有機絶縁膜は、感光性アクリル樹脂等から形成されている。また、有機絶縁膜上に配置される共通電極は I T O (I n d i u m T i n O x i d e) からなり、有機絶縁膜と画素電極の上に配置される無機絶縁膜は、窒化ケイ素 (S i N) 等からなる。この場合、有機絶縁膜と、その上に形成される無機絶縁膜等とは、熱膨張係数が異なる。このため、アレイ基板上に有機絶縁膜を形成し、さらにその上に共通電極と無機絶縁膜と画素電極とを順次積層して形成しようとする、画素電極形成の際の加熱工程で、共通電極や無機絶縁膜に大きなストレスが加わる。

30

【 0 0 4 4 】

ここで、有機絶縁膜上に配置される共通電極は、上述の通り I T O からなるので、有機絶縁膜との間の接着力が強く、それらの間で剥離は生じにくい。しかしながら、無機絶縁膜と I T O 膜との間の接着力は弱いため、上述のストレスにより、無機絶縁膜と共通電極との間で剥離が発生する。

40

【 0 0 4 5 】

そこで、本発明者は、加熱による伸縮の小さい有機絶縁膜を開発し、この有機絶縁膜上に共通電極や無機絶縁膜を形成することで、これらの膜に加わるストレスを小さくして剥離を低減できることを見出した。本実施の形態において、有機絶縁膜は、感放射線性樹脂組成物を用いて形成される。感放射線性樹脂組成物は、ポジ型、ネガ型ともカルボキシル基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位を含む重合体を有する。感放射線性樹脂組成物から形成された塗膜に放射線照射しパターン形成後、さらに加熱によって硬化することで、重合性基を有する樹脂同士が、重合性基が加熱で反応することで架橋し、高度に架橋ネットワークを形成した硬化膜を形成することができる。このような硬化膜は、その

50

後さらに加熱されることがあっても、膜の伸縮が小さいために、この上に形成される膜に与えるストレスを最小限にすることができる。

【0046】

以下では、上記有機絶縁膜を用いて形成されるアレイ基板および液晶表示素子と、上記有機絶縁膜を用いたアレイ基板の製造方法について述べる。

【0047】

まず、本発明の実施の形態のアレイ基板および液晶表示素子について説明する。

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。

【0048】

<液晶表示素子>

本実施の形態の液晶表示素子は、本実施の形態のアレイ基板を用いて構成されたIPSモードのカラー液晶表示素子である。

この液晶表示素子は、アクティブマトリクス型のIPSモードのカラー液晶表示素子とすることができる。

また、液晶表示素子は、スイッチング能動素子、電極および絶縁膜等が形成されたアレイ基板と、着色パターンを有して構成されたカラーフィルタ基板とが、液晶層を介して対向する構造とすることができる。そして、複数の画素がドットマトリクス状に配置された表示領域を有する。

【0049】

図1は、本実施の形態のアレイ基板について、画素部分の要部構造を模式的に示す平面図である。

【0050】

図2は、図1のA-A'線に沿った断面構造を模式的に示す図である。

【0051】

図1および図2において、アレイ基板1は、透明な基板4の一方の面に、スイッチング能動素子8が配置された構造を有する。スイッチング能動素子8は、基板4上に配置された走査信号線7の一部をなすゲート電極7aと、ゲート電極7aの上にゲート絶縁膜31を介して配置された半導体層8aと、半導体層8aに接続する第1のソース・ドレイン電極6と、映像信号線5の一部をなして半導体層8aに接続する第2のソース・ドレイン電極5aとを有し、全体としてTFT(Thin Film Transistor)素子を構成している。半導体層8aは、例えば、a-Si(アモルファス・シリコン)または微結晶シリコンを用いて形成することができる。ゲート電極7aを覆うように配置されたゲート絶縁膜31は、例えば、SiO₂等の金属酸化物やSiN等の金属窒化物から形成することができる。

【0052】

スイッチング能動素子8の上には、スイッチング能動素子8を被覆するように、第3の絶縁膜である無機絶縁膜32が設けられる。無機絶縁膜32は、例えば、SiO₂等の金属酸化物やSiN等の金属窒化物から形成することができる。無機絶縁膜32は、半導体層8aが湿度によって影響されるのを防ぐために設けられる。尚、本実施の形態のアレイ基板では、この第3の絶縁膜である無機絶縁膜32を設けず、スイッチング能動素子8の上に、後述する第1の絶縁膜である絶縁膜12を配置する構造とすることも可能である。

【0053】

スイッチング能動素子8の上には、無機絶縁膜32を覆うようにして、第1の絶縁膜である絶縁膜12が配置される。絶縁膜12は、後に詳述する本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成される絶縁膜であり、有機材料を用いて形成される有機絶縁膜である。絶縁膜12は、平坦化膜としての機能を備えていることが好ましく、この観点から厚く形成される。例えば、一般的な構造のスイッチング能動素子8の場合、絶縁膜12は、1μm~6μmの膜厚で形成することができる。

【0054】

後述する画素電極 9 と第 1 のソース - ドレイン電極 6 とを接続するため、絶縁膜 1 2 には、絶縁膜 1 2 を貫通するコンタクトホール 1 7 が形成されている。コンタクトホール 1 7 は、絶縁膜 1 2 の下層にある無機絶縁膜 3 2 も貫通するように形成される。絶縁膜 1 2 は、感放射線性の樹脂組成物を用いて形成される。したがって、例えば、絶縁膜 1 2 に放射線を照射して貫通孔を形成した後、この絶縁膜 1 2 をマスクとして絶縁膜 3 2 に対してドライエッチングを行うことにより、コンタクトホール 1 7 を形成することができる。尚、アレイ基板 1 が絶縁膜 3 2 を有しない構造の場合、絶縁膜 1 2 に放射線を照射して形成される貫通孔がコンタクトホール 1 7 になる。

【 0 0 5 5 】

絶縁膜 1 2 の上面は平坦であり、この上に共通電極 1 4 が設けられている。共通電極 1 4 は、コンタクトホール 1 7 を避けて配置される。

10

共通電極 1 4 は、例えば、ITO (Indium Tin Oxide : 錫をドーブした酸化インジウム) 等の透明導電材料からなる膜を、スパッタリング法等を利用して成膜する。そして、フォトリソグラフィ法等を利用してパターニングを行い、コンタクトホール 1 7 を囲むように開口部を設ける。これにより、図 2 の構造の共通電極 1 4 を形成することができる。

【 0 0 5 6 】

絶縁膜 1 2 と共通電極 1 4 の上には、これらを被覆するようにして、第 2 の絶縁膜としての無機絶縁膜 3 3 が設けられている。また、無機絶縁膜 3 3 は、絶縁膜 1 2 のコンタクトホール 1 7 と同じ位置に開口部を有している。このため、絶縁膜 1 2 のコンタクトホール 1 7 は、無機絶縁膜 3 3 によって塞がれることは無く、後述する画素電極 9 と、半導体層 8 a に接続する第 1 のソース - ドレイン電極 6 との間の電氣的な接続を可能とする。このとき、コンタクトホール 1 7 は、上部と底部が開口して絶縁膜 1 2 を貫通する状態が保持されればよく、コンタクトホール 1 7 の内壁の少なくとも一部が無機絶縁膜 3 3 によって被覆されていてもよい。

20

【 0 0 5 7 】

無機絶縁膜 3 3 は、例えば、 SiO_2 等の金属酸化物や SiN 等の金属窒化物から形成される。そして、フォトリソグラフィ法等を利用してパターニングされる。具体的には、無機絶縁膜 3 3 は、絶縁膜 1 2 のコンタクトホール 1 7 を塞ぐことがないようにパターニングされるとともに、共通電極 1 4 を覆うように配置される。

30

【 0 0 5 8 】

尚、フォトリソグラフィ法には、加工や処理を受ける基板の表面に、レジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する工程、光や電子線を照射して所定のレジストパターンを露光することによりレジストパターン潜像を形成する露光工程、必要に応じ加熱処理する工程、次いでこれを現像して所望の微細パターンを形成する現像工程、および、この微細パターンをマスクとして基板に対してエッチングなどの加工を行う工程が含まれる。

【 0 0 5 9 】

無機絶縁膜 3 3 の上には、画素電極 9 が設けられている。画素電極 9 は、透明電極であって、櫛歯状に形成された部分を有する (以下、単に「櫛歯状」または「櫛歯状の」と称する。)。櫛歯状の画素電極 9 は、コンタクトホール 1 7 を介して、半導体層 8 a に接続する第 1 のソース - ドレイン電極 6 と接続する。かかる構造とすることにより、画素の開効率を向上させることができる。

40

【 0 0 6 0 】

画素電極 9 は、次のようにして形成され得る。例えば、ITO (Indium Tin Oxide : 錫をドーブした酸化インジウム) 等の透明導電材料からなる膜を、スパッタリング法等を利用して成膜する。次いで、フォトリソグラフィ法等を利用してパターニングを行い、櫛歯状の電極を形成する。

画素電極 9 の上には、画素電極 9 を覆うように、配向膜 1 0 を設けることが可能である。配向膜 1 0 は、液晶の配向を制御する。

【 0 0 6 1 】

50

アレイ基板 1 では、映像信号線 5 と走査信号線 7 とがマトリクス状に配設される。スイッチング能動素子 8 は、映像信号線 5 と走査信号線 7 の交差部近傍に設けられており、それらは、アレイ基板 1 上で区画された各画素を構成する。

【 0 0 6 2 】

本実施の形態のアレイ基板 1 の絶縁膜 1 2 は、映像信号線 5 等とスイッチング能動素子 8 とが形成された基板 4 上に、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を塗布し、コンタクトホール 1 7 の形成等の必要なパターンニングをした後、加熱硬化して形成される。

【 0 0 6 3 】

絶縁膜 1 2 の形成に用いられる本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、ポジ型またはネガ型のいずれとすることもできる。例えば、ポジ型の感放射線性樹脂組成物を用いた絶縁膜では、放射線に感応すると現像液への溶解性が増大して感応部分が除去される。したがって、ポジ型の感放射線性樹脂組成物を使用する場合、絶縁膜のコンタクトホールの形成部分に感放射線を照射することにより、比較的容易に所望とするコンタクトホールを形成することができる。

【 0 0 6 4 】

ネガ型の感放射線性樹脂組成物を用いた絶縁膜では、放射線に感応すると現像液への溶解性が低下するため、非感応部分が除去される。したがって、ネガ型の感放射線性樹脂組成物を使用する場合、絶縁膜のコンタクトホールの形成部分以外に感放射線を照射することにより、所望とするコンタクトホールを形成することができる。ポジ型に比較して、コンタクトホールの形状制御が難しくなる短所があるが、得られる絶縁膜の透明性や耐熱性などの点で、長所がある。

【 0 0 6 5 】

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、ポジ型、ネガ型ともカルボキシル基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位を含む重合体であるところのアルカリ可溶性樹脂を有する。感放射線性樹脂組成物から形成された塗膜に放射線照射しパターン形成後、さらに加熱によって硬化することで、重合性基を有する樹脂同士が、重合性基が加熱で反応することで架橋し、高度に架橋ネットワークを形成した硬化膜を形成することができる。このような硬化膜は、その後さらに加熱されることがあっても、膜の伸縮が小さいために、この上に形成される膜に与えるストレスを最小限にすることができる。したがって、絶縁膜 1 2 を形成した後、この上に設けられる他の膜の硬化工程で、絶縁膜 1 2 がさらに加熱処理を受けても、それによる絶縁膜 1 2 のサイズの変動は最小限に抑えられる。これにより、絶縁膜 1 2 上の共通電極 1 4 や無機絶縁膜 3 3 に加わるストレスを小さくすることができる。

【 0 0 6 6 】

絶縁膜 1 2 の加熱による膜の伸縮が小さいことによって、ITO 等からなる共通電極 1 4 とその上に配置される無機絶縁膜 3 3 との間の接着力が弱い場合でも、共通電極 1 4 と無機絶縁膜 3 3 との間で剥離が発生するのを防止することができる。

【 0 0 6 7 】

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、その組成を最適化することで、200 以下の低温の加熱により硬化させることができる。したがって、アレイ基板の製造工程における低温熱処理を可能とし、省エネルギーの観点からも好適な絶縁膜となる。

【 0 0 6 8 】

また、本実施の形態のアレイ基板 1 では、画素電極 9 を形成した後、液晶配向用の配向膜 1 0 を設けることが可能である。配向膜 1 0 は、後述するように、(1) 光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤、または、(2) 光配向性基を有さないポリイミドを含む液晶配向剤を用いて得ることができる。(1) の感放射線性樹脂組成物は、絶縁膜 1 2 の形成に用いられる感放射線性樹脂組成物とは異なるものであるが、200 以下の低温熱処理で硬化する。また、(2) は、溶媒可溶型のポリイミドであり、(1) と同様に、200 以下の加熱処理で硬化する。したがって、これらの材料によって配向膜 1 0 を形成することにより、配向膜 1 0 の形成工程における加熱によって引き起こされる

絶縁膜 12 の伸縮を最小限にすることができる。また、200 以下での加熱処理が可能となることで、省エネルギーの観点からも好ましいアレイ基板の製造方法を提供することができる。

【0069】

図3は、本実施の形態のアレイ基板を用いた液晶表示素子の模式的な断面図である。

【0070】

図3に示すように、液晶表示素子41は、図1および図2に示したアレイ基板1と、カラーフィルタ基板22とからなる、アクティブマトリクス型のIPSモードのカラー液晶表示素子である。液晶表示素子41は、基板4および基板11に対して平行に配向する液晶層23を介して、アレイ基板1とカラーフィルタ基板22とが対向する構造を有する。

10

【0071】

アレイ基板1は、図3に示すように、透明な基板4の液晶層23の側の面に、スイッチング能動素子8を有する。スイッチング能動素子8は、上述したように、ゲート電極7aと、ゲート絶縁膜31と、半導体層8aと、第1のソース・ドレイン電極6と、第2のソース・ドレイン電極5aとを有し、全体としてTFT素子を構成している。そして、アレイ基板1上では、第2のソース・ドレイン電極5aに接続する映像信号線5（図3では図示されない。）と、ゲート電極7aに接続する走査信号線7（図3では図示されない。）とがマトリクス状に配設される。スイッチング能動素子8は、映像信号線5と走査信号線7の交差部近傍に設けられており、それらによって、アレイ基板1上で区画された各画素を構成している。

20

【0072】

スイッチング能動素子8の上には、第3の絶縁膜である無機絶縁膜32を設けることができ、無機絶縁膜32を覆うようにして第1の絶縁膜である絶縁膜12が配置される。絶縁膜12は、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成され、平坦化膜としての機能も備えるように厚く形成されている。

絶縁膜12の上には、共通電極14が、コンタクトホール17を避けて配置される。共通電極14および絶縁膜12の上には、第2の絶縁膜である無機絶縁膜33が配置される。

【0073】

無機絶縁膜33の上には、透明電極であって、櫛歯状に形成された部分を有する画素電極9が配置される。また、絶縁膜12には、絶縁膜12を貫通し、さらにその下層の無機絶縁膜32も貫通するコンタクトホール17が形成されている。画素電極9は、コンタクトホール17を介して、半導体層8aに接続する第1のソース・ドレイン電極6と接続する。画素電極9の上には、液晶層23の配向を制御する配向膜10が設けられる。

30

【0074】

カラーフィルタ基板22は、透明な基板11の液晶層23の側の面に設けられる。また、カラーフィルタ基板22は、着色パターン15と、ブラックマトリクス13とが配置されて構成される。着色パターン15は、赤色、緑色および青色の各微小なパターンが、格子状等の規則的な形状をとって配列される。尚、着色パターン15の色については、上記の赤色、緑色および青色の3色に限られるわけではなく、他の色を選択することや、他に黄色を加えて4色の着色パターンとすることも可能である。これら各色のパターンを配列して、カラーフィルタ基板を構成することができる。

40

【0075】

カラーフィルタ基板22において、その液晶層23と接する面には、アレイ基板1と同様の配向膜10が設けられている。尚、配向膜10とカラーフィルタ基板22との間に、カラーフィルタ基板22の表面の凹凸を平坦化する目的で、平坦化膜を形成することも可能である。

【0076】

上記の通り、本実施の形態においては、アレイ基板1とカラーフィルタ基板22の各液晶層23と接する面に配向膜10が設けられる。配向膜10は、必要な場合にラビング等

50

の処理が施され、アレイ基板 1 とカラーフィルタ基板 2 2 との間に挟持された液晶層 2 3 の均一な平行配向を実現する。

【0077】

液晶層 2 3 を介して対向する、アレイ基板 1 とカラーフィルタ基板 2 2 との間の距離は、スペーサ（図示されない）によって所定の値に保持されており、通常、 $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ である。また、アレイ基板 1 とカラーフィルタ基板 2 2 は、これらの周辺部に設けられたシール材（図示されない）によって互いに固定されている。

【0078】

アレイ基板 1 とカラーフィルタ基板 2 2 において、液晶層 2 3 に接する側と反対の側には、それぞれ偏光板 2 8 が配置されている。

10

【0079】

図 3 において、符号 2 7 は、液晶表示素子 4 1 の光源となるバックライトユニット（図示されない）から液晶層 2 3 に向けて照射されたバックライト光である。

【0080】

バックライトユニットとしては、例えば、冷陰極蛍光管（CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp）等の蛍光管と、散乱板とが組み合わされた構造のものを用いることができる。また、白色 LED を光源とするバックライトユニットを用いることもできる。白色 LED としては、例えば、赤色 LED と、緑色 LED と、青色 LED とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色 LED、青色 LED と、赤色 LED と、緑色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色 LED、青色 LED と、赤色蛍光体と、緑色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色 LED、青色 LED と、YAG 系蛍光体との混色により白色光を得る白色 LED、青色 LED と、橙色蛍光体と、緑色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色 LED、紫外線 LED と、赤色蛍光体と、緑色蛍光体と、青色蛍光体とを組み合わせることで混色により白色光を得る白色 LED 等を挙げることができる。

20

【0081】

以上述べたように、本実施の形態の液晶表示素子 4 1 は、本実施の形態のアレイ基板 1 と、カラーフィルタ基板 2 2 とによって、液晶層 2 3 を挟持した構成を有する。アレイ基板 1 では、絶縁膜 1 2 および第 2 の絶縁膜 3 2 を貫通して設けられたコンタクトホール 1 7 を介して、画素電極 9 と第 1 のソース・ドレイン電極 6 との電気的接続が実現される。そして、画素電極 9 に対して映像信号線 5 による信号電圧が印加され、共通電極 1 4 との間に発生する横電界によって、液晶層 2 3 の液晶分子を基板 4、1 1 の平面と平行な面内において回転動作させる。これを利用して、液晶表示素子 4 1 は、画素毎に液晶層 2 3 の光の透過特性を制御して画像を形成する。ここで、液晶表示素子 4 1 は IPS モードの素子であり、液晶分子の動作が従来の TN モード等と異なっている。このため、液晶表示素子 4 1 は、液晶層を挟持する基板 4、1 1 に対する液晶分子のチルト角の変化が少ない。したがって、広い視角特性を実現して、高画質化の画像表示が可能となる。

30

【0082】

また、本実施の形態の液晶表示素子 4 1 では、共通電極 1 4 の上に無機絶縁膜 3 3 が設けられ、さらに無機絶縁膜 3 3 の上に櫛歯状の画素電極 9 が配置される。この構造によれば、画素の開口率が向上し、高輝度での画像表示が実現される。

40

【0083】

さらに、液晶表示素子 4 1 では、絶縁膜 1 2 が、後述する本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されている。このため、絶縁膜 1 2 は、放射線照射後の加熱硬化による形成の後、さらに加熱されることがあっても、熱収縮率が小さいために膜の伸縮率が小さいという特徴を備える。したがって、絶縁膜 1 2 の形成の後に、例えば、その他の構成部材を形成するための加熱工程があっても、加熱による絶縁膜 1 2 のサイズの変動は小さいため、絶縁膜 1 2 上にある共通電極 1 4 や無機絶縁膜 3 3 に加わるストレスを最小限にすることができる。

【0084】

50

上記のことから、本実施の形態の液晶表示素子 4 1 では、ITO 等からなる共通電極 1 4 とその上に配置される無機絶縁膜 3 3 との間の接着力が弱い場合でも、共通電極 1 4 と無機絶縁膜 3 3 との間に剥離が発生するのを防止することができる。これにより、輝度が高く、高い信頼性を有する液晶表示素子 4 1 とすることができる。

【0085】

以上のように、本実施の形態の液晶表示素子は、優れた画質と高い信頼性を備えるが、こうした性能の実現において、本実施の形態のアレイ基板の主要な構成要素となる絶縁膜の特性が重要となる。すなわち、本実施の形態のアレイ基板において、電極と配線との間には、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成された絶縁膜が配置されるが、この絶縁膜が、本実施の形態の液晶表示素子の優れた画質と高い信頼性の実現に大きく寄与している。上記の感放射線性樹脂組成物を用いて形成された絶縁膜は、有機材料を用いて構成されるが、膜となった後に熱履歴を受けても、膜の伸縮率が小さいという特徴を備える。

10

【0086】

次に、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物について詳しく説明する。

【0087】

< 感放射線性樹脂組成物 >

本実施形態のアレイ基板において、その構成部材の 1 つである絶縁膜の製造に用いられる感放射線性樹脂組成物は、ポジ型、ネガ型とも、カルボキシ基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位を含むアルカリ可溶性樹脂を必須成分とし、ポジ型感放射線性樹脂組成物の場合、[B] キノンジアジド化合物をさらに必須成分として含有し、ネガ型感放射線性樹脂組成物の場合は、[C] 重合性化合物、および [D] 感放射線性重合開始剤を含有する。

20

【0088】

感放射線性樹脂組成物は、ポジ型およびネガ型とも、[E] 熱酸発生剤を含有することができ、さらに、後述する [F] 硬化促進剤を含有することができる。また、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。

以下、本実施の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説明する。

【0089】

< [A] アルカリ可溶性樹脂 >

30

[A] アルカリ可溶性樹脂は、カルボキシ基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位とを含む樹脂で、アルカリ現像性を有する樹脂であれば、特に限定されない。

重合性基を有する構成単位とは、エポキシ基を有する構成単位および(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構成単位であることが好ましい。[A] アルカリ可溶性樹脂が、上記特定構成単位を含むことで、優れた表面硬化性および深部硬化性を有する硬化膜、すなわち、本実施の形態の絶縁膜を形成することができる。

【0090】

(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位は、例えば、共重合体中のエポキシ基に(メタ)アクリル酸を反応させる方法、共重合体中のカルボキシ基にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させる方法、共重合体中の水酸基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、共重合体中の酸無水物部位に(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。これらのうち特に、共重合体中のカルボキシ基にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させる方法が好ましい。

40

【0091】

カルボキシ基を有する構成単位と重合性基を有する構成単位としてエポキシ基を含む [A] アルカリ可溶性樹脂は、(A1) 不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種(以下、「(A1) 化合物」とも称する。)と、(A2) エポキシ基含有不飽和化合物(以下、「(A2) 化合物」とも称する。)とを

50

共重合して合成することができる。この場合、[A] アルカリ可溶性樹脂は、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種から形成される構成単位並びにエポキシ基含有不飽和化合物から形成される構成単位を含む共重合体となる。

【 0 0 9 2 】

[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、カルボキシル基含有構成単位を与える (A 1) 化合物と、エポキシ基含有構成単位を与える (A 2) 化合物とを共重合することによって製造できる。また、ポジ型とする場合には、(A 3) 水酸基含有構成単位を与える水酸基含有不飽和化合物 (以下、「(A 3) 化合物」とも称する。) をさらに加えて、共重合体とすることもできる。さらに、[A] アルカリ可溶性樹脂の製造においては、上記 (A 1) 化合物、(A 2) 化合物および (A 3) 化合物と共に、(A 4) 化合物 (上記 (A 1)、(A 2) および (A 3) 化合物に由来する構成単位以外の構成単位を与える不飽和化合物) をさらに加えて、共重合体とすることもできる。以下、各化合物を詳述する。

10

【 0 0 9 3 】

[(A 1) 化合物]

(A 1) 化合物としては、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 〕エステル等が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

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。

20

【 0 0 9 5 】

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。

【 0 0 9 6 】

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。

【 0 0 9 7 】

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。

30

【 0 0 9 8 】

これらの (A 1) 化合物のうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性および入手の容易性からより好ましい。

これらの (A 1) 化合物は、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 0 9 9 】

(A 1) 化合物の使用割合は、(A 1) 化合物並びに (A 2) 化合物 (必要に応じて任意の (A 3) 化合物および (A 4) 化合物) の合計に基づいて、5 質量 % ~ 30 質量 % が好ましく、10 質量 % ~ 25 質量 % がより好ましい。(A 1) 化合物の使用割合を 5 質量 % ~ 30 質量 % とすることによって、[A] アルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を最適化するとともに、放射線性感度に優れる絶縁膜が得られる。

40

【 0 1 0 0 】

[(A 2) 化合物]

(A 2) 化合物は、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) またはオキセタニル基 (1 , 3 - エポキシ構造) 等が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

50

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 - エポキシヘプチル、メタクリル酸 6 , 7 - エポキシヘプチル、 α - エチルアクリル酸 - 6 , 7 - エポキシヘプチル、*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 - エポキシヘプチル、*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、アクリル酸 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル等が、共重合反応性および絶縁膜等の耐溶媒性等の向上の観点から好ましい。

10

【 0 1 0 2 】

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；

20

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 - ジフルオロオキシセタン等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

これらの (A 2) 化合物のうち、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、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 (A 2) 化合物は、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。

30

【 0 1 0 4 】

(A 2) 化合物の使用割合は、(A 1) 化合物並びに (A 2) 化合物 (必要に応じて任意の (A 3) 化合物および (A 4) 化合物) の合計に基づいて、5 質量% ~ 60 質量% が好ましく、10 質量% ~ 50 質量% がより好ましい。(A 2) 化合物の使用割合を 5 質量% ~ 60 質量% とすることによって、優れた硬化性等を有する硬化膜、すなわち、本実施の形態の絶縁膜を形成することができる。

【 0 1 0 5 】

40

〔 (A 3) 化合物 〕

(A 3) 化合物としては、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が挙げられる。

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。

【 0 1 0 6 】

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。

50

【 0 1 0 7 】

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。

【 0 1 0 8 】

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、 α - メチル - p - ヒドロキシスチレンが好ましい。これらの (A 3) 化合物は、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 0 9 】

(A 3) 化合物の使用割合は、(A 1) 化合物、(A 2) 化合物並びに (A 3) 化合物 (必要に応じて任意の (A 4) 化合物) の合計に基づいて、1 質量 % ~ 3 0 質量 % が好ましく、5 質量 % ~ 2 5 質量 % がより好ましい。

【 0 1 1 0 】

〔 (A 4) 化合物 〕

(A 4) 化合物は、上記の (A 1) 化合物、(A 2) 化合物および (A 3) 化合物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。(A 4) 化合物としては、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もつ不飽和化合物およびその他の不飽和化合物等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

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。

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 1 2 】

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。

【 0 1 1 3 】

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 1 4 】

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 1 5 】

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。

【 0 1 1 6 】

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。

10

20

30

40

50

【0117】

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 - (9 - アクリジニル) マレイミド等が挙げられる。

【0118】

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

10

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。

【0119】

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、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、2 - メタクリロイルオキシ - 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。

【0120】

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。

20

【0121】

これらの(A4)化合物のうち、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、メタクリル酸アリールエステル、マレイミド化合物、テトラヒドロフラン骨格、不飽和芳香族化合物、アクリル酸環状アルキルエステルが好ましい。これらのうち、特に、スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸t - ブチル、メタクリル酸n - ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン - 8 - イル、p - メトキシスチレン、アクリル酸2 - メチルシクロヘキシル、N - フェニルマレイミド、N - シクロヘキシルマレイミド、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルが、共重合反応性およびアルカリ水溶液に対する溶解性の点から好ましい。

30

【0122】

これらの(A4)化合物は、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。

【0123】

(A4)化合物の使用割合としては、(A1)化合物、(A2)化合物並びに(A4)化合物(および任意の(A3)化合物)の合計に基づいて、10質量% ~ 80質量%が好ましい。

【0124】

<カルボキシル基を有する構成単位と重合性基としてエポキシ基を有する構成単位とを含む[A]アルカリ可溶性樹脂の合成方法1>

40

[A]アルカリ可溶性樹脂は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、上記(A1)化合物並びに(A2)化合物(任意の(A3)化合物および(A4)化合物)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含有構成単位を含む共重合体を合成することができる。

【0125】

[A]アルカリ可溶性樹脂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、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピ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アルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ

50

アルキルエーテルプロピオネート、ケトン、エステル等が挙げられる。

【0126】

[A] アルカリ可溶性樹脂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-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物が挙げられる。

【0127】

[A] アルカリ可溶性樹脂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。

10

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；ターピノール、α-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0128】

[A] アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、1,000~30,000が好ましく、5,000~20,000がより好ましい。[A] アルカリ可溶性樹脂のMwを上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の放射線に対する感度および現像性を高めることができる。尚、本明細書における重合体のMwおよび数平均分子量(Mn)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。

20

装置：GPC-101(昭和電工製)

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

30

標準物質：単分散ポリスチレン

【0129】

<カルボキシル基を有する構成単位と重合性基として(メタ)アクリル基を有する構成単位とを含む[A] アルカリ可溶性樹脂の合成方法2>

[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、上述の(A1)化合物を1種以上使用して合成できる共重合体(以下、「特定共重合体」とも称する。)と、上記(A2)化合物とを反応させて合成できる。かかる合成方法によれば、少なくとも(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む共重合体を合成することができる。

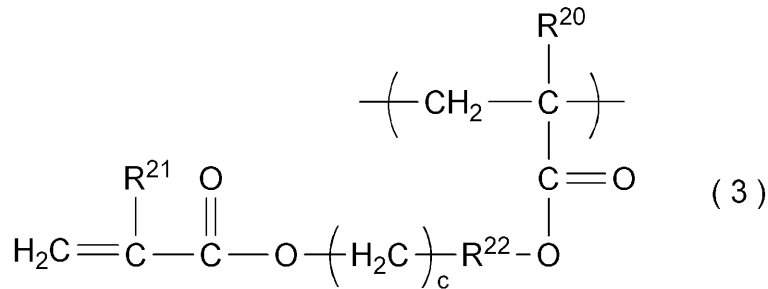
【0130】

[A] アルカリ可溶性樹脂が含む(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位は、共重合体中のカルボキシル基にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させて得られ、反応後の(メタ)アクリル基を有する構成単位は、下記式(3)で表される。この構成単位は、(A1)化合物に由来する特定共重合体中のカルボキシル基と(A2)化合物のエポキシ基とが反応し、エステル結合を形成して得られる。

40

【0131】

【化5】



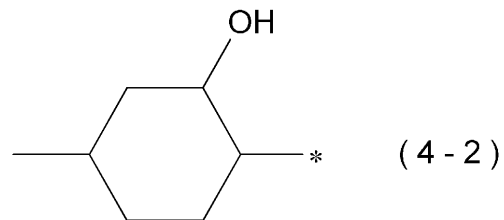
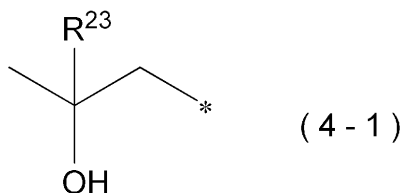
10

【0132】

上記式(3)中、 R^{20} および R^{21} 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^{22} は、下記式(4-1)または下記式(4-2)で表される2価の基である。

【0133】

【化6】



20

【0134】

上記式(4-1)中、 R^{23} は、水素原子またはメチル基である。上記式(4-1)および上記式(4-2)中、*は、酸素原子と結合する部位を示す。

【0135】

上記式(3)で表される構成単位について、例えば、カルボキシル基を有する共重合体に、(A2)化合物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、式(3)中の R^{22} は、式(4-1)となる。一方、(A2)化合物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、式(3)中の R^{22} は、式(4-2)となる。

30

【0136】

特定共重合体の合成に際しては、(A1)化合物以外の化合物、例えば、上述の(A3)化合物、(A4)化合物等を共重合成分として用いてもよい。これらの化合物としては、共重合反応性の点から、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルエステル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、スチレン、p-メトキシスチレン、メタクリル酸テトラヒドロフラン-2-イル、1,3-ブタジエンが好ましい。

40

【0137】

特定共重合体の共重合の方法としては、例えば、(A1)化合物、および必要に応じて(A3)化合物等を、溶媒中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。

ラジカル重合開始剤としては、上述の[A]アルカリ可溶性樹脂の項で例示したものと同様のものが挙げられる。ラジカル重合開始剤の使用量は、重合性不飽和化合物100質量%に対して、通常0.1質量%～50質量%、好ましくは0.1質量%～20質量%である。

特定共重合体は、重合反応溶液のまま[A]アルカリ可溶性樹脂の製造に供してもよく、共重合体を一旦溶液から分離した後に[A]アルカリ可溶性樹脂の製造に供してもよい

50

。

【0138】

また、特定共重合体の分子量分布 (M_w / M_n) は、5.0 以下が好ましく、3.0 以下がより好ましい。

分子量分布 (M_w / M_n) を 5.0 以下とすることで、得られるパターンの形状を良好に保つことができる。また、上記特定範囲の分子量分布 (M_w / M_n) を有する特定共重合体を含む絶縁膜は、高度な現像性を有する。すなわち、現像工程において、現像残りを生じることなく、容易に所定パターンを形成することができる。

【0139】

特定共重合体の (A1) 化合物に由来する構成単位の含有率は、5 質量% ~ 60 質量% が好ましく、7 質量% ~ 50 質量% がより好ましく、8 質量% ~ 40 質量% が特に好ましい。

10

【0140】

特定共重合体の (A1) 化合物以外の (A3) 化合物、(A4) 化合物等の化合物に由来する構成単位の含有率は、10 質量% ~ 90 質量%、20 質量% ~ 80 質量% である。

【0141】

特定共重合体と (A2) 化合物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共重合体の溶液に、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 ~ 100 が好ましい。反応時間は、8 時間 ~ 12 時間が好ましい。

20

【0142】

(A2) 化合物の使用割合は、共重合体中の (A1) 化合物に由来するカルボキシル基に対して、5 質量% ~ 99 質量% が好ましく、10 質量% ~ 97 質量% がより好ましい。(A2) 化合物の使用割合を上記範囲とすることで、共重合体との反応性、絶縁膜の硬化性等がより向上する。(A2) 化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【0143】

< [B] キノンジアジド化合物 >

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、[A] アルカリ可溶性樹脂を必須の成分として含有するとともに、[B] キノンジアジド化合物を含有することができる。これにより、ポジ型の感放射線性樹脂組成物として使用することが可能である。

30

【0144】

キノンジアジド化合物は、放射線の照射によってカルボン酸を発生するキノンジアジド化合物である。キノンジアジド化合物としては、フェノール性化合物またはアルコール性化合物 (以下、「母核」と称する。) と、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとの縮合物を用いることができる。

【0145】

上述の母核としては、例えば、トリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ペンタヒドロキシベンゾフェノン、ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、(ポリヒドロキシフェニル) アルカン、その他の母核等が挙げられる。

40

【0146】

トリヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0147】

テトラヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2'-テトラヒドロキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

50

【 0 1 4 8 】

ペンタヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば、2, 3, 4, 2', 6' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

ヘキサヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば、2, 4, 6, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

(ポリヒドロキシフェニル)アルカンとしては、例えば、ビス(2, 4 - ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 1 - トリス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3 - トリス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - フェニルプロパン、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、ビス(2, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタン、3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロビインデン - 5, 6, 7, 5', 6', 7' - ヘキサノール、2, 2, 4 - トリメチル - 7, 2', 4' - トリヒドロキシフラバン等が挙げられる。

【 0 1 5 1 】

その他の母核としては、例えば、2 - メチル - 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 7 - ヒドロキシクロマン、1 - [1 - (3 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 4, 6 - ジヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] - 3 - (1 - (3 - {1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 4, 6 - ジヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル)ベンゼン、4, 6 - ビス{1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル} - 1, 3 - ジヒドロキシベンゼン等が挙げられる。

【 0 1 5 2 】

これらの母核のうち、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 1, 1 - トリス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールが好ましく用いられる。

【 0 1 5 3 】

1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとしては、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドが好ましい。1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとしては、例えば、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロリド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリド等が挙げられる。これらのうち、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリドがより好ましい。

【 0 1 5 4 】

フェノール性化合物またはアルコール性化合物(母核)と、1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとの縮合反応においては、フェノール性化合物またはアルコール性化合物中のOH基数に対して、好ましくは30モル% ~ 85モル%、より好ましくは50モル% ~ 70モル%に相当する1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドを用いることができる。縮合反応は、公知の方法によって実施することができる。

【 0 1 5 5 】

また、キノンジアジド化合物としては、上記に例示した母核のエステル結合をアミド結合に変更した1, 2 - ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類、例えば、2, 3, 4 - トリアミノベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸アミド等も好適に使用される。

【 0 1 5 6 】

これらのキノンジアジド化合物は、単独でまたは2種類以上を組み合わせることで用いること

10

20

30

40

50

ができる。本実施形態の感放射線性樹脂組成物におけるキノンジアジド化合物の使用割合は、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、5 質量部～100 質量部が好ましく、10 質量部～50 質量部がより好ましい。キノンジアジド化合物の使用割合を上述の範囲とすることで、現像液となるアルカリ水溶液に対する放射線の照射部分と未照射部分との溶解度の差を大きくして、パターンニング性能を向上させることができる。また、この感放射線性樹脂組成物を用いて得られる絶縁膜の耐溶媒性を良好なものとすることもできる。

【0157】

< [C] 重合性化合物 >

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、[A] アルカリ可溶性樹脂を必須の成分として含有するとともに、上述した [B] キノンジアジド化合物に代えて、[C] 重合性化合物と後述する [D] 感放射線性重合開始剤を含有することができる。これにより、ネガ型の感放射線性樹脂組成物として使用することが可能である。

【0158】

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物に含有される [C] 重合性化合物としては、例えば、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、エチレングリコール(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイロキシプロピルメタクリレート、2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)フォスフェート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート等の他、直鎖アルキレン基および脂環式構造を有しかつ2個以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に1個以上の水酸基を有しかつ3個～5個の(メタ)アクリロイロキシ基を有する化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

【0159】

[C] 重合性化合物は、単独または2種以上を混合して使用できる。

【0160】

感放射線性樹脂組成物における [C] 重合性化合物の含有割合は、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して 20 質量部～200 質量部が好ましく、40 質量部～160 質量部がより好ましい。[C] 重合性化合物の使用割合を上記範囲とすることで、密着性に優れ、低露光量においても十分な硬度を有する硬化膜、すなわち、絶縁膜とすることができる。

【0161】

< [D] 感放射線性重合開始剤 >

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物に、[C] 重合性化合物とともに含有される [D] 感放射線性重合開始剤は、放射線に感応して [C] 重合性化合物の重合を開始し得る活性種を生じる成分である。このような [D] 感放射線性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等が挙げられる。これらの化合物は、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。

【0162】

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-9-H-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)-9-H-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)-9-H-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、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-ジオキサニル)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。

10

【0163】

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-ジオキサニル)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。

20

【0164】

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

【0165】

α -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。

30

【0166】

α -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。

【0167】

アセトフェノン化合物としては、 α -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。

40

【0168】

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

50

ゾールがより好ましい。

【 0 1 6 9 】

[D] 感放射線性重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。[D] 感放射線性重合開始剤の含有割合は、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、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。[D] 感放射線性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絶縁膜を形成できる。

【 0 1 7 0 】

< [E] 熱酸発生剤 >

10

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、[E] 熱酸発生剤を含有することができる。ここで、熱酸発生剤は、熱をかけることによって[A] アルカリ可溶性樹脂を硬化させる際の触媒として作用する酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。このような[E] 熱酸発生剤を用いることは、特に200 以下の硬化温度を可能とする点から好適である。すなわち、[E] 熱酸発生剤の使用により、感放射線性樹脂組成物の現像後の加熱工程における[A] アルカリ可溶性樹脂の硬化反応をより促進し、表面硬度および耐熱性に優れた硬化膜、すなわち、本実施の形態の絶縁膜を形成することができる。したがって、後の工程で熱履歴を受けても、膜の伸縮率を小さくすることが可能となる。かかる効果は、後述する[F] 硬化促進剤との組み合わせによって発現しやすくなる。

【 0 1 7 1 】

20

[E] 熱酸発生剤には、イオン性化合物および非イオン性化合物が含まれる。

イオン性化合物としては、重金属やハロゲンイオンを含まないものが好ましい。

イオン性の熱酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウム、1 - ジメチルチオナフタレン、1 - ジメチルチオ - 4 - ヒドロキシナフタレン、1 - ジメチルチオ - 4 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム、ベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、2 - メチルベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム、2 - メチルベンジル - 4 - アセチルフェニルメチルスルホニウム、2 - メチルベンジル - 4 - ベンゾイルオキシフェニルメチルスルホニウム、これらのメタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩、p - トルエンスルホン酸塩、ヘキサフルオロホスホン酸塩等が挙げられる。

30

【 0 1 7 2 】

非イオン性の[E] 熱酸発生剤としては、例えば、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、リン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、スルホンベンゾトリアゾール化合物等が挙げられる。これらのうち、特にスルホンイミド化合物が好ましい。

【 0 1 7 3 】

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) スクシンイミド (商品名「S I - 105」、みどり化学社)、N - (カンファスルホニルオキシ) スクシンイミド (商品名「S I - 106」、みどり化学社)、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド (商品名「S I - 101」、みどり化学社)、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 (商品名「P I - 105」、みどり化学社)、N - (カンファスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、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 - (2 - トリフルオロ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 - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (フェニル

40

50

スルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド(商品名「NDI-100」、みどり化学社)、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド(商品名「NDI-101」、みどり化学社)、N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド(商品名「NDI-105」、みどり化学社)、N-(ノナフルオロブタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド(商品名「NDI-109」、みどり化学社)、N-(カンファスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド(商品名「NDI-106」、みどり化学社)、N-(カンファスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-105」、みどり化学社)、N-(カンファスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-106」、みどり化学社)、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-101」、みどり化学社)、N-(フェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-100」、みどり化学社)、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ペンタフルオロエチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ヘプタフルオロピルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ノナフルオロブチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-109」、みどり化学社)、N-(エチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(プロピルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ブチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド(商品名「NAI-1004」、みどり化学社)、N-(ペンチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ヘキシルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ヘプチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(オクチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド、N-(ノニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシルイミド等が挙げられる。

【0174】

その他の[E]熱酸発生剤としては、例えば、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4,7-

10

20

30

40

50

ジブトキシ - 1 - ナフタレニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート等のテトラヒドロチオフェニウム塩が挙げられる。

【 0 1 7 5 】

これらの【 E 】熱酸発生剤のうち、【 A 】アルカリ可溶性樹脂の硬化反応の触媒作用の点から、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、1 - (4 , 7 - ジブトキシ - 1 - ナフタレニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ナフチルジカルボキシルイミドがより好ましい。

【 0 1 7 6 】

【 E 】熱酸発生剤の使用量は、【 A 】アルカリ可溶性樹脂 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 質量部 ~ 1 0 質量部が好ましく、1 質量部 ~ 5 質量部がより好ましい。【 E 】熱酸発生剤の使用量を上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の感度を最適化し、透明性を維持しつつ表面硬度が高い硬化膜すなわち、絶縁膜を形成することができる。

【 0 1 7 7 】

< 【 F 】硬化促進剤 >

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、【 F 】硬化促進剤を含有することができる。【 F 】硬化促進剤は、硬化を促進する機能を果たす化合物であり、2 0 0 以下の低温硬化を実現する点から好適である。

【 0 1 7 8 】

【 F 】硬化促進剤は、下記式 (1) で表される化合物、下記式 (2) で表される化合物、3 級アミン化合物、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの化合物である。

【 0 1 7 9 】

感放射線性樹脂組成物が、その特定の化合物群から選択される【 F 】硬化促進剤を含有することで、感放射線性樹脂組成物の硬化が促進され、絶縁膜の低温硬化、具体的には 2 0 0 以下の低温硬化を実現することができる。これにより、後の工程で熱履歴を受けても、膜の伸縮率を小さくすることが可能となる。かかる効果は、【 E 】熱酸発生剤との組み合わせで発現しやすくなる。さらに、【 F 】硬化促進剤を用いることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を向上させることもできる。以下、【 F 】硬化促進剤に含有され得る各化合物について詳述する。

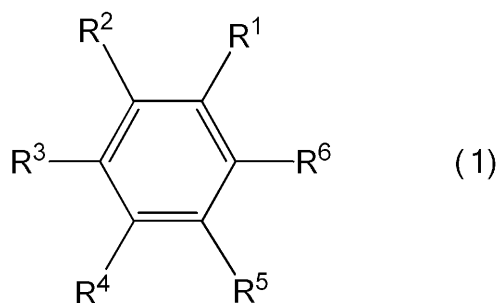
【 0 1 8 0 】

【 式 (1) および式 (2) で表される化合物 】

【 F 】硬化促進剤としては、下記式 (1) および下記式 (2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物が好適な化合物として挙げられる。これらの化合物は、アミノ基と電子欠乏基とを有し、こうした化合物を用いることで、絶縁膜の低温硬化を実現することができる。したがって、後の工程で熱履歴を受けても、膜の伸縮率を小さくすることが可能となる。また、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を向上させることもできる。さらに、かかる【 F 】硬化促進剤を用いて得られた絶縁膜をアレイ基板に適用することで、液晶表示素子の電圧保持率をより向上できる。

【 0 1 8 1 】

【 化 7 】



10

20

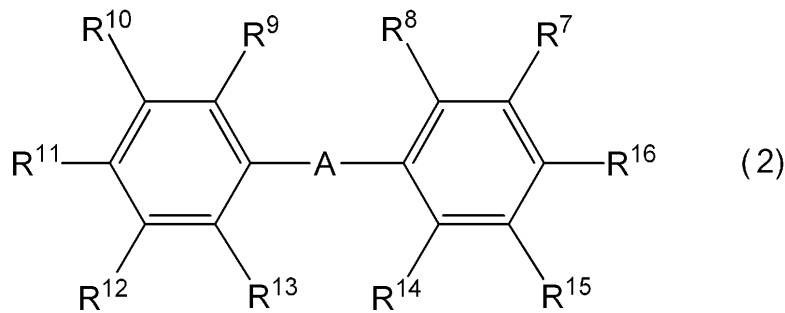
30

40

50

【 0 1 8 2 】

【 化 8 】



10

【 0 1 8 3 】

上記式 (1) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つは電子吸引性基であり、かつ $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも 1 つはアミノ基であり、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 1 ～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。

【 0 1 8 4 】

上記式 (2) 中、 $R^7 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^7 \sim R^{16}$ のうち少なくとも 1 つはアミノ基である。また、そのアミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数 2 ～ 6 のアルキル基で置換されていてもよい。A は、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数 2 ～ 6 のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

20

【 0 1 8 5 】

上記式 (1) および上記式 (2) の $R^1 \sim R^{16}$ で示される電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルボキシ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アルキルオキシスルフォニル基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基、スルホニル基等が挙げられる。これらのうち、ニトロ基、アルキルオキシスルフォニル基、トリフルオロメチル基が好ましい。また、A で示される基としては、スルホニル基、フルオロアルキル基で置換されていてもよいメチレン基が挙げられる。

30

【 0 1 8 6 】

上記式 (1) および上記式 (2) で表される化合物としては、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 3 - ビス (4 - アミノフェニル) スクシノニトリル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノフェニルベンゾエート、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、1, 4 - ジアミノ - 2 - クロロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ブロモベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ヨードベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ニトロベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - トリフルオロメチルベンゼン、2, 5 - ジアミノベンゾニトリル、2, 5 - ジアミノアセトフェノン、2, 5 - ジアミノ安息香酸、2, 2' - ジクロロベンジジン、2, 2' - ジブロモベンジジン、2, 2' - ジヨードベンジジン、2, 2' - ジニトロベンジジン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンが好ましく、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3 - アミノベンゼンスルホン酸エチル、3, 5 - ビストリフルオロメチル - 1, 2 - ジアミノベンゼン、4 - アミノニトロベンゼン、N, N - ジメチル - 4 - ニトロアニリンがより好ましい。

40

【 0 1 8 7 】

50

上記式(1)および上記式(2)で表される化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。上記式(1)および上記式(2)で表される化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部~20質量部が好ましく、0.2質量部~10質量部がより好ましい。上記式(1)および上記式(2)で表される化合物の含有割合を上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物から形成される絶縁膜の硬化促進を実現することができる。併せて、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を向上し、さらに、得られた絶縁膜を有するアレイ基板を備えた液晶表示素子の電圧保持率を高いレベルで保持できる。

【0188】

[3級アミン化合物]

反応性の高い一般的な1級アミン化合物や2級アミン化合物をエポキシ化合物と共存させると、組成物溶液の保存中にアミンのエポキシ基への求核攻撃により硬化反応が進行し、製品としての品質を損なうおそれがある。しかし、3級アミンを使用した場合は、エポキシ化合物と共存させても保存安定性は良好となる。これは、3級アミンの反応性が比較的低いためと考えられる。

【0189】

3級アミン化合物としては、例えば、N,N-ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、トリドデシルアミン、ジブチルベンジルアミン、トリナフチルアミン、N-エチル-N-メチルアニリン、N,N-ジエチルアニリン、N-フェニル-N-メチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチル-4-ブモアニリン、N,N-ジメチル-4-メトキシアニリン、N-フェニルピペリジン、N-(4-メトキシフェニル)ピペリジン、N-フェニル-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、6-ベンジルオキシ-N-フェニル-7-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、N,N'-ジメチルピペラジン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、2-ジメチルアミノメチルフェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等が挙げられる。

【0190】

これらの3級アミン化合物のうち、トリオクチルアミン、2-ジメチルアミノメチルフェノール、N,N-ジエチルアニリン等が好ましい。3級アミン化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。感放射線性樹脂組成物における3級アミン化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部~10質量部が好ましく、0.5質量部~5質量部がより好ましい。3級アミン化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0191】

[アミド化合物]

アミド化合物としては、分子内に1つのアミド結合を有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、例えば、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、フタルアミド酸、アクリルアミド、ベンズアミド、ナフトアミド、ニコチンアミド、イソニコチンアミド等が挙げられる。

これらのうち、室温での保存安定性、得られる絶縁膜の耐熱性、電圧保持率等を向上できる観点から、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、フタルアミド酸が好ましい。

【0192】

さらに、アミド化合物としては、分子内に2つのアミド結合を有する化合物を挙げることができる。その具体例としては、例えば、フタルアミド、イソフタルアミド、テレフタルアミド、マロンアミド、スクシンアミド、アジピンアミド、N,N'-ジアセチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジアセチル-ヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジアセチル-ドデシルメチレンジアミン等が挙げられる。

これらのうち、保存安定性と低温硬化とを高いレベルで両立できるという観点から、イソフタルアミド、アジピンアミド、N,N'-ジアセチル-p-フェニレンジアミン、N

10

20

30

40

50

、N'-ジアセチル-ヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0193】

アミド化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。感放射線性樹脂組成物におけるアミド化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.5質量部～5質量部がより好ましい。アミド化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0194】

[チオール化合物]

チオール化合物は、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物であればよく、これである限り特に限定されるものではない。例えば、チオグリコール酸等が挙げられる。

10

【0195】

さらに、チオール化合物としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトペンチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等を挙げることができる。

20

【0196】

チオール化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。感放射線性樹脂組成物におけるチオール化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、1質量部～20質量部が好ましく、5質量部～15質量部がより好ましい。チオール化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0197】

[ブロックイソシアネート化合物]

ブロックポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を活性水素基含有化合物(ブロック剤)と反応させて常温で不活性としたものであり、これを加熱するとブロック剤が解離してイソシアネート基が再生されるという性質を有する。感放射線性樹脂組成物がブロックポリイソシアネートを含有することで、これが効果的な架橋剤となってイソシアネート-水酸基架橋反応が進行し、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とを高いレベルで両立できる。

30

【0198】

ブロックポリイソシアネート化合物は、脂肪族または脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートと、活性水素を有する化合物(ブロック剤)との公知の反応によって得られる。

40

【0199】

例えば、イソシアネート基をメチルエチルケトンのオキシムでブロックしたものとして、デュラネート(登録商標)TPA-B80E、同TPA-B80X、同E402-B80T、同MF-B60XN、同MF-B60X、同MF-B80M(以上、旭化成工業社)；

イソシアネート基を活性メチレンでブロックしたものとして、デュラネート(登録商標)MF-K60X(旭化成工業社)；

(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート化合物のブロック体として、カレンズ(登録商標)MOI-BP、同MOI-BM(以上、昭和電工社)が挙げられる。

これらのうち、デュラネート(登録商標)E402-B80T、同MF-K60Xを用

50

いた場合には高いフレキシブル性が発現し、他の化合物との混合系にして使用することで、自在にその硬さを制御することができる。

【0200】

ブロックポリイソシアネート化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。感放射線性樹脂組成物におけるブロックポリイソシアネート化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.5質量部～5質量部がより好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物の含有割合を上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0201】

[イミダゾール環含有化合物]

イミダゾール環含有化合物としては、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾールが好ましい。イミダゾール環含有化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。イミダゾール環含有化合物の含有割合は、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、0.5質量部～5質量部がより好ましい。イミダゾール環含有化合物の含有割合を上記特定範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物の保存安定性と低温硬化とをより高いレベルで両立できる。

【0202】

<その他の任意成分>

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、[A]アルカリ可溶性樹脂と[B]キノンジアジド化合物、あるいは[A]アルカリ可溶性樹脂と[C]重合性化合物および[D]感放射線性重合開始剤に加え、[E]熱酸発生剤または[F]硬化促進剤の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、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。これらの各任意成分は、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、各成分について記載する。

【0203】

[界面活性剤]

界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗膜形成性をより向上させる目的で使用することができる。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤およびその他の界面活性剤が挙げられる。

【0204】

[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。

【0205】

[接着助剤]

接着助剤は、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物から得られる絶縁膜と、その下にある層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 -イソシアナ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、 β -(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。

【0206】

<感放射線性樹脂組成物の調製方法>

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、[A]アルカリ可溶性樹脂と、[B]キノンジアジド化合物あるいは[C]重合性化合物および[D]感放射線性重合開始剤との他に

10

20

30

40

50

、〔E〕熱酸発生剤、〔F〕硬化促進剤、または必要に応じて添加されるその他の任意成分を均一に混合することによって調製される。この感放射線性樹脂組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状で用いられる。溶媒は、単独でまたは２種以上を混合して使用できる。

【0207】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、必須成分および任意成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。このような溶媒としては、上述した〔A〕アルカリ可溶性樹脂を製造するために使用可能な溶媒として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0208】

溶媒の含有量は特に限定されないが、得られる感放射線性樹脂組成物の塗布性、安定性等の観点から、感放射線性樹脂組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、５質量％～５０質量％となる量が好ましく、１０質量％～４０質量％となる量がより好ましい。感放射線性樹脂組成物の溶液を調製する場合、実際には、上記濃度範囲において、使用目的や所望の膜厚の値等に応じた固形分濃度（組成物溶液中に占める溶媒以外の成分）が設定される。さらに好ましくは、基板上への塗膜の形成方法に応じて設定されるが、これについては後述する。

【0209】

このようにして調製された溶液状の組成物は、孔径０．５μm程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後に絶縁膜の形成に使用することが好ましい。

【0210】

上記の成分と調整方法によって得られる感放射線性樹脂組成物によれば、熱履歴後の伸縮率が小さい絶縁膜を形成することができる。また、この感放射線性樹脂組成物は、低温効果、具体的には、２００以下の硬化温度でかかる絶縁膜を形成することが可能である。さらに、場合により、樹脂基板上での形成により好適な１８０以下の硬化温度であっても絶縁膜を形成することが可能である。

【0211】

次に、本実施の形態のアレイ基板に適用可能な配向膜について述べる。かかる配向膜は、本実施の形態の液晶配向剤を用いて形成される。そこで、この配向処理剤について、特にその主要な成分を以下で説明する。

【0212】

<液晶配向剤>

本実施の形態の液晶配向剤は、光配向性基を有する〔L〕感放射線性重合体、または、光配向性基を有さない〔M〕ポリイミドを主要な成分として含有する。これらはいずれも、例えば、２００以下等の低温加熱で硬化させることが可能である。特に、光配向性基を有する〔L〕感放射線性重合体を含有する液晶配向剤は、より低温での配向膜形成が可能である。

【0213】

このように、本実施の形態の液晶配向剤は、低温加熱による配向膜形成が可能であるので、下層の絶縁膜に対して、高温での熱履歴を与えずに済む。

【0214】

本実施の形態の液晶配向剤は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、〔N〕その他の成分を含有することができる。以下、それらの成分について説明する。

【0215】

〔〔L〕感放射線性重合体〕

〔L〕感放射線性重合体は、光配向性基を有する重合体であって、本実施の形態の液晶配向剤に含有することができる。〔L〕感放射線性重合体の光配向性基は、光照射により膜に異方性を付与する官能基であり、本実施の形態では、特に、光異性化反応および光二量化反応の少なくともいずれかを生じることにより膜に異方性を与える基である。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 6 】

光配向性基は、具体的には、アゾベンゼン、スチルベン、 α -イミノ- β -ケトエステル、スピロピラン、スピロオキサジン、桂皮酸、カルコン、スチルバゾール、ベンジリデンフタルイミジン、クマリン、ジフェニルアセリレンおよびアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物由来の構造を有する基である。これらの中でも、桂皮酸由来の構造を有する基が光配向性基として特に好ましい。

【 0 2 1 7 】

〔 L 〕感放射線性重合体は、上述の光配向性基が直接または連結基を介して結合された重合体であることが好ましい。そのような重合体としては、例えば、ポリアミック酸およびポリイミドの少なくともいずれかの重合体に上述の光配向性基が結合したものの、ポリアミック酸およびポリイミドとは別の重合体に上述の光配向性基が結合したものが挙げられる。後者の場合、光配向性基を有する重合体の基本骨格としては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルエーテル、ポリオレフィン、ポリオルガノシロキサン等を挙げることができる。

10

【 0 2 1 8 】

また、感放射線性重合体は、ポリアミック酸、ポリイミドまたはポリオルガノシロキサンを基本骨格とするものが好ましい。これらの中でも、ポリオルガノシロキサンが特に好ましく、これは、例えば、国際公開(WO)第2009/025386号パンフレットに記載された方法により得ることができる。

20

【 0 2 1 9 】

〔 M 〕ポリイミド〕

〔 M 〕ポリイミドは、光配向性基を有さないポリイミドであって、本実施の形態の液晶配向剤に含有することができる。

〔 M 〕ポリイミドは、光配向性基を有さないポリアミック酸を脱水閉環してイミド化することにより得られる。このようなポリアミック酸は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができ、具体的には、特開2010-97188号公報に記載される方法にしたがって得ることができる。

【 0 2 2 0 】

〔 M 〕ポリイミドは、その前駆体であるポリアミック酸が有していたアミック酸構造のすべてを脱水閉環した完全イミド化物であってもよく、アミック酸構造の一部のみを脱水閉環し、アミック酸構造とイミド環構造が併存する部分イミド化物であってもよい。

30

〔 M 〕ポリイミドは、そのイミド化率が30%以上であることが好ましく、50%~99%であることがより好ましく、65%~99%であることがさらに好ましい。但し、この場合のイミド化率は、ポリイミドのアミック酸構造の数とイミド環構造の数との合計に対するイミド環構造の数の占める割合を百分率で表したものである。ここで、イミド環の一部はイソイミド環であってもよく、これは、例えば、特開2010-97188号公報に記載されるようにして得ることができる。

【 0 2 2 1 】

〔 N 〕その他の成分〕

本実施の形態の液晶配向剤は、光配向性基を有する感放射線性重合体および光配向性基を有さないポリイミド以外の〔 N 〕その他の成分を含有することができる。〔 N 〕その他の成分としては、例えば、光配向性基を有する〔 L 〕感放射線性重合体および光配向性基を有さない〔 M 〕ポリイミド以外の重合体、硬化剤、硬化触媒、硬化促進剤、エポキシ化合物、官能性シラン化合物、界面活性剤、光増感剤等を挙げることができる。

40

【 0 2 2 2 】

次に、本実施の形態の絶縁膜、配向膜およびアレイ基板の製造方法について説明する。

【 0 2 2 3 】

< 絶縁膜、配向膜およびアレイ基板の製造方法 >

本実施の形態のアレイ基板の製造工程においては、上述した本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて絶縁膜を形成する工程が主要な工程として含まれる。この絶縁膜の形

50

成工程では、絶縁膜にコンタクトホールが形成される。

また、本実施の形態のアレイ基板の製造工程においては、アレイ基板上に配向膜を形成するために、上述した本実施の形態の液晶配向剤から配向膜を形成する工程が含まれる。以下、絶縁膜と配向膜を有する本実施の形態のアレイ基板の製造方法について説明する。

【0224】

本実施の形態のアレイ基板の製造方法では、基板上に絶縁膜が形成されるように、少なくとも下記の工程〔1〕～工程〔4〕を下記の順で含むことが好ましい。そして、アレイ基板上に配向膜を形成するため、工程〔4〕の後に、工程〔5〕を含むことが好ましい。

【0225】

〔1〕カルボキシル基を有する構成単位と、重合性基を有する構成単位とを含む重合体を含む感放射線性樹脂組成物の塗膜を、スイッチング能動素子の形成された基板上に形成する工程（以下、「〔1〕工程」と称することがある。）。尚、基板上には、電極等が形成されていてもよい。以下では、スイッチング能動素子と電極等（既に説明した半導体層、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極、映像信号線、および走査信号線等を意味する。）を併せて「スイッチング能動素子等」と総称することがある。

10

〔2〕〔1〕工程で形成され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、「〔2〕工程」と称することがある。）。

〔3〕〔2〕工程で放射線が照射された塗膜を現像する工程（以下、「〔3〕工程」と称することがある。）。

〔4〕〔3〕工程で現像された塗膜を硬化して絶縁膜を形成する工程（以下、「〔4〕工程」と称することがある。）。

20

〔5〕液晶配向剤の塗膜を、〔1〕工程～〔4〕工程を経て形成された絶縁膜を有する基板に形成し、その塗膜を200℃以下で加熱して配向膜を形成する工程（以下、「〔5〕工程」と称することがある。）。

【0226】

上記〔4〕工程と〔5〕工程の間には、〔4〕工程で形成された絶縁膜の上に共通電極を設ける工程、その共通電極の上に無機絶縁膜を設ける工程、および、その無機絶縁膜の上に櫛歯状の画素電極を設ける工程を有することが好ましい。これら上記〔4〕工程と〔5〕工程の間の各工程では、公知の技術を利用して、共通電極、無機絶縁膜および画素電極を形成することができる。

30

【0227】

〔1〕工程～〔4〕工程によれば、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物を用いて、スイッチング能動素子等の形成された基板上に絶縁膜を形成することができる。基板上に形成される絶縁膜は、コンタクトホールを有する。また、この絶縁膜は、その後の加熱処理による膜の伸縮率が低減されたものである。

【0228】

また、〔5〕工程によれば、本実施の形態の液晶配向剤を用いて基板上に配向膜を形成することができる。

【0229】

したがって、〔1〕工程～〔5〕工程によれば、所定の位置にコンタクトホールが設けられ、加熱による膜の伸縮率が低減された絶縁膜を有する本実施の形態のアレイ基板が製造される。このアレイ基板の製造方法は、絶縁膜と配向膜を低温の加熱により形成できることから、省エネルギーの観点から加熱工程の低温化が望まれる場合に好適である。

40

【0230】

以下、上述の〔1〕～〔4〕工程および〔5〕工程について説明する。

【0231】

〔〔1〕工程〕

本工程では、本実施の形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する。この基板には、スイッチング能動素子および電極等が形成されている。これらスイッチング能動素子等は、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

50

フィ法によるエッチングを繰り返すなどして公知の方法にしたがって形成されたものである。尚、基板として、スイッチング能動素子等の上に、例えば、 SiO_2 等の金属酸化物や SiN 等の金属窒化物からなる無機絶縁膜が形成されたものを用いることも可能である。

【0232】

上記基板において、スイッチング能動素子等が形成された面に、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。

【0233】

基板の材料としては、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、または、シリコン、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、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、真空蒸着等の前処理を施しておくこともできる。

【0234】

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（スピコート法またはスピ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）、パー塗布法、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、スピコート法またはスリット塗布法が好ましい。

【0235】

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、 $70 \sim 120$ の温度で行うのが好ましく、時間は、ホットプレートやオーブンなど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。塗膜のプレベーク後の膜厚は、 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0 \mu\text{m} \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0236】

[[2]工程]

次いで、[[1]工程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形成に対応するパターンのフォトリソマスクを介して行う。

【0237】

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 $200 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ の範囲にある放射線が好ましく、 365 nm の紫外線を含む放射線がより好ましい。

【0238】

放射線照射量（露光量）は、照射される放射線の波長 365 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、 $10 \text{ J/m}^2 \sim 10,000 \text{ J/m}^2$ とすることができ、 $100 \text{ J/m}^2 \sim 5,000 \text{ J/m}^2$ が好ましく、 $200 \text{ J/m}^2 \sim 3,000 \text{ J/m}^2$ がより好ましい。

【0239】

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物は、従来知られている絶縁膜形成のための組成物と比較して、放射線感度が高い。例えば、上記放射線照射量が 700 J/m^2 以下、さらには 600 J/m^2 以下であっても、所望の膜厚、良好な形状、優れた密着性および高い硬度の絶縁膜を得ることができる。

【0240】

[[3]工程]

次に、放射線照射後の塗膜を現像して不要な部分を除去し、所定の形状のコンタクトホールが形成された塗膜を得る。

【 0 2 4 1 】

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 - ジアザビスクロ - [5 . 4 . 0] - 7 - ウンデセン、1, 5 - ジアザビスクロ - [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当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、適当量添加して使用することもできる。

【 0 2 4 2 】

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秒間行なった後、圧縮空気や圧縮窒素で風乾することによって、所望のパターンが得られる。

【 0 2 4 3 】

[[4] 工程]

次いで、[3] 工程で得られた塗膜を、ホットプレート、オープン等の適当な加熱装置により硬化（ポストバークとも言う。）する。これにより、硬化膜としての本実施の形態の絶縁膜が得られる。硬化後の絶縁膜の膜厚は、1 μm ～ 5 μm が好ましい。絶縁膜には、[3] 工程により、所望の位置に配置されたコンタクトホールが形成されている。

【 0 2 4 4 】

本実施の形態の感放射線性樹脂組成物によれば、硬化温度を200 以下とすることが可能である。さらに、樹脂基板上での形成により好適な180 以下であっても十分な特性の絶縁膜が得られる。具体的には、硬化温度を100 ～ 200 とすることが好ましく、低温硬化と耐熱性を高いレベルで両立させようとする場合、150 ～ 180 とすることがより好ましい。硬化時間は、例えば、ホットプレート上では5分間～30分間とすることが好ましく、オープン中では30分間～180分間とすることが好ましい。

【 0 2 4 5 】

感放射線性樹脂組成物は、上述の[E] 熱酸発生剤と[F] 硬化促進剤を含有することで、上記の低温硬化を進めることができる。これはまた、硬化後の膜に対して加熱処理を行った場合に生じる膜伸縮の低減にも有効である。さらに、これらの化合物を含有することで、保存安定性が向上するとともに、十分な放射線感度および解像度が得られる。

【 0 2 4 6 】

[4] 工程で絶縁膜を形成した後は、絶縁膜の上に、透明電極である共通電極を設ける工程を有することが好ましい。例えば、スパッタリング法等を利用して、絶縁膜の上に、ITOからなる透明導電層を形成することができる。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングし、絶縁膜上のコンタクトホールが配置されない領域に、透明電極としてベタ状の共通電極を形成することができる。

【 0 2 4 7 】

絶縁膜上に共通電極を形成した後は、共通電極上に無機絶縁膜を設ける工程を有することが好ましい。例えば、CVD (Chemical Vapor Deposition) により成膜した後、フォトリソグラフィ法等を利用した所望のパターニングを行って、無機絶縁膜を形成することができる。

【 0 2 4 8 】

無機絶縁膜を形成した後は無機絶縁膜の上に櫛歯状の画素電極を設ける工程を有することが好ましい。例えば、スパッタリング法等を利用して、無機絶縁膜の上に、ITOからなる透明導電層を形成することができる。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングし、上述した無機絶縁膜上に透明電極として櫛歯状の画素電極を形成することができる。画素電極は、絶縁膜のコンタクトホールを介することによって、基板上のスイッチング能動素子との電氣的接続を可能にする。

【0249】

尚、共通電極および画素電極は、ITOの他、可視光に対する高い透過率と導電性を有する透明な材料を用いて構成することができる。例えば、IZO (Indium Zinc Oxide) や、ZnO (酸化亜鉛) や、酸化スズ等を用いて構成することができる。

【0250】

[[5] 工程]

[4] 工程で得られた絶縁膜付きの基板を用い、上述のように絶縁膜上に、無機絶縁膜を挟んで共通電極と画素電極とを形成した後、画素電極上に、本実施の形態の液晶配向剤を塗布する。塗布方法としては、例えば、ロールコーター法、スピナ法、印刷法、インクジェット法等を挙げることができる。

10

【0251】

次いで、液晶配向剤の塗布された基板をプレバークし、その後、ポストバークすることにより塗膜を形成する。

【0252】

プレバーク条件は、例えば、40 ~ 120 で0.1分間~5分間である。ポストバーク条件の温度は、好ましくは120 ~ 230 であり、より好ましくは150 ~ 200 であり、さらに好ましくは150 ~ 180 である。また、ポストバークの時間は、ホットプレートやオープンなどの加熱装置によって異なるが、通常は、好ましくは5分間~200分間であり、より好ましくは10分間~100分間である。ポストバーク後の塗膜の膜厚は、好ましくは0.001 μm ~ 1 μm であり、より好ましくは0.005 μm ~ 0.5 μm である。

20

【0253】

液晶配向剤を塗布する際に使用される液晶配向剤の固形分濃度 (液晶配向剤の溶媒以外の成分の合計重量が液晶配向剤の全重量に占める割合) は、粘性、揮発性等を考慮して適宜に選択されるが、好ましくは、1重量% ~ 10重量% である。

【0254】

液晶配向剤として、光配向性基を有する[L] 感光放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いる場合は、上述の塗膜に、直線偏光もしくは部分偏光された放射線、または、非偏光の放射線を照射することにより、液晶配向能を付与する。こうした偏光放射線の照射は、配向膜の配向処理に対応する。

30

【0255】

ここで、放射線としては、例えば、150 nm ~ 800 nmの波長の光を含む紫外線および可視光線を用いることができる。特に、放射線として、300 nm ~ 400 nmの波長の光を含む紫外線を用いることが好ましい。使用する放射線が直線偏光または部分偏光している場合には、照射は基板面に垂直の方向から行っても、プレチルト角を付与するために斜め方向から行ってもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。非偏光の放射線を照射する場合には、照射の方向は斜め方向である必要がある。

【0256】

放射線の照射量としては、好ましくは1 J / m^2 以上10,000 J / m^2 未満であり、より好ましくは10 J / m^2 ~ 3,000 J / m^2 である。

40

【0257】

液晶配向剤として、光配向性基を有さない[M] ポリイミドを含む液晶配向剤を用いる場合は、ポストバーク後の塗膜を配向膜として使用することも可能である。そして、必要に応じて、ポストバーク後の塗膜に対し、例えば、ナイロン、レーヨン、コットン等の繊維からなる布を巻き付けたロールで一定方向に擦る処理 (ラビング処理) を施して、液晶配向能を付与することが可能である。

【0258】

以上のように、アレイ基板上に配向膜を形成する場合、上述の液晶配向剤を使用し、200 以下の加熱温度、場合に応じて、樹脂基板上での形成により好適な180 以下の

50

加熱温度で配向膜を形成することが可能である。配向膜形成工程での硬化温度をかかると低温とすることにより、上述した〔１〕工程～〔４〕工程で形成された絶縁膜が、配向膜の形成工程で高温の状態に晒されるのを避けることができる。

【実施例】

【０２５９】

以下、実施例に基づき本発明の実施形態を詳述するが、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。

【０２６０】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

合成例 1

〔〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂（Ａ－Ｉ）の合成〕

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）８質量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル２２０質量部を仕込んだ。引き続き、メタクリル酸１３質量部、メタクリル酸グリシジル４０質量部、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン１０質量部、スチレン１０質量部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート１２質量部、N-シクロヘキシルマレイミド１５質量部およびn-ラウリルメタクリレート１０質量部を仕込み、窒素置換した後、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を７０℃に上昇させ、この温度を５時間保持して重合することにより、共重合体（Ａ－Ｉ）を含有する溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は３１．９質量％であり、共重合体（Ａ－Ｉ）の M_w は、８，０００、分子量分布（ M_w/M_n ）は２．３であった。尚、固形分濃度とは重合体溶液の全質量に占める共重合体質量の割合を意味する。

【０２６１】

合成例 2

〔〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂（Ａ－ＩＩ）の合成〕

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、２，２'-アゾビスイソブチロニトリル４質量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル３００質量部を仕込み、引き続きメタクリル酸２３質量部、スチレン１０質量部、メタクリル酸ベンジル３２質量部およびメタクリル酸メチル３５質量部、並びに分子量調節剤としての α -メチルスチレンダイマー２．７質量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を８０℃に上昇し、この温度を４時間保持した後、１００℃に上昇させ、この温度を１時間保持して重合することにより共重合体を含有する溶液を得た（固形分濃度＝２４．９％）。得られた共重合体の M_w は、１２，５００であった。次いで、この共重合体を含む溶液に、テトラブチルアンモニウムブロミド１．１質量部、重合禁止剤としての４-メトキシフェノール０．０５質量部を加え、空気雰囲気下９０℃で３０分間攪拌後、メタクリル酸グリシジル１６質量部を入れて９０℃のまま１０時間反応させることにより、共重合体（Ａ－ＩＩ）を得た（固形分濃度＝２９．０％）。共重合体（Ａ－ＩＩ）の M_w は、１４，２００であった。

【０２６２】

合成例 3

〔重合性基を有しないアルカリ可溶性樹脂（a－Ｉ）の合成〕

後述する比較例に用いるように、重合性基を有しないアルカリ可溶性樹脂（a－Ｉ）を以下のようにして合成した。

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、２，２'-アゾビスイソブチロニトリル４質量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル２２０質量部を仕込んだ。引き続き、メタクリル酸２０質量部、メタクリル酸ベンジル５０質量部、メタクリル酸メチル２０質量部、スチレン１０質量部を仕込み、窒素置換した後、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を８０℃に上昇させ、この温度を５時間保持して重合することにより、共重合体（a－Ｉ）を含有する溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は３１．０質量％であり、共重合体（a－Ｉ）の M_w は、１０，０００、分子量分布（ M_w/M_n ）は２．２であった。

【0263】

実施例 1

[ポジ型感放射線性樹脂組成物の調製 (1)]

[A] 成分として、合成例 1 の共重合体 (A - I) を含有する溶液を、共重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量、および [B] 成分として 4 , 4 ' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール (1 . 0 モル) 30 質量部、および [E] 成分としてベンジル - 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 2 質量部を混合し、固形分濃度が 30 質量%となるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、口径 0 . 2 μm のメンブランフィルタで濾過して、感放射線性樹脂組成物を調製した。

10

【0264】

実施例 2

[ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製 (2)]

[A] 成分として、合成例 1 の共重合体 (A - I) を含有する溶液を、共重合体 10 質量部 (固形分) に相当する量、合成例 2 の共重合体 (A - I I) を含有する溶液を、共重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量、および [C] 成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (K A Y A R A D (登録商標)) D P H A (以上、日本化薬社) 100 質量部、および [D] 成分としてエタノン - 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) (イルガキュア O X E 0 2 、 B A S F 社) を 5 質量部、および [F] 硬化促進剤として 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルホンを混合し、固形分濃度が 30 質量%となるように、それぞれプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えた後、孔径 0 . 5 μm のミリポアフィルタで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物を調製した。

20

【0265】

比較例 1

[ネガ型感放射線性樹脂組成物の調製 (3)]

[A] 成分として、合成例 3 の共重合体 (a - I) を含有する溶液を、共重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量および [C] 成分としてジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (K A Y A R A D (登録商標)) D P H A (以上、日本化薬社) 100 質量部、および [D] 成分としてエタノン - 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) (イルガキュア O X E 0 2 、 B A S F 社) 5 質量部を混合し、固形分濃度が 30 質量%となるように、それぞれプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えた後、孔径 0 . 5 μm のミリポアフィルタで濾過することにより、感放射線性樹脂組成物を調製した。

30

【0266】

< 絶縁膜の形成と評価 >

実施例 3

[ポジ型感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜]

40

無アルカリガラス基板上に、実施例 1 で調製した感放射線性樹脂組成物をスピナにより塗布した後、100 のホットプレート上で 2 分間プレベークすることにより膜厚 4 . 0 μm の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜に高圧水銀ランプを用いて露光量 1000 J/m^2 として放射線照射を行い、0 . 4 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 25 、 80 秒間現像を行った。次いで、オープン中で 230 の硬化温度および 30 分間の硬化時間でポストベークすることにより絶縁膜を形成した。

【0267】

実施例 4

[ネガ型感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜]

無アルカリガラス基板上に、実施例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物の溶液をスピ

50

ナにより塗布した後、90 のホットプレート上で2分間プレバークすることにより膜厚 $4.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜に高圧水銀ランプを用いて露光量 700 J/m^2 として放射線照射を行い、23 の0.40質量%水酸化カリウム水溶液を現像液で現像を行った。次いで、オープン中で180 の硬化温度および30分間の硬化時間でポストバークすることにより絶縁膜を形成した。

【0268】

比較例2

〔ネガ型感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜〕

無アルカリガラス基板上に、比較例1で調製した感放射線性樹脂組成物の溶液をスピナにより塗布した後、90 のホットプレート上で2分間プレバークすることにより膜厚 $4.0 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜に高圧水銀ランプを用いて露光量 1200 J/m^2 として放射線照射を行い、23 の0.40質量%水酸化カリウム水溶液を現像液として現像を行った。次いで、オープン中で230 の硬化温度および60分間の硬化時間でポストバークすることにより絶縁膜を形成した。

【0269】

〔耐熱性の評価〕

実施例3の形成方法による絶縁膜について、さらにオープン中、230 で20分加熱し、この加熱前後での膜厚を触針式膜厚測定機（アルファステップIQ、KLAテンコール社）で測定した。そして、残膜率（処理後膜厚/処理前膜厚 $\times 100$ ）を算出し、この残膜率を耐熱性とした。残膜率は99%であり、耐熱性は良好と判断した。

【0270】

同様に実施例4の形成方法による絶縁膜について、さらにオープン中、230 で20分加熱し、この加熱前後での膜厚を触針式膜厚測定機（アルファステップIQ、KLAテンコール社）で測定した。そして、残膜率（処理後膜厚/処理前膜厚 $\times 100$ ）を算出し、この残膜率を耐熱性とした。残膜率は99%であり、耐熱性は良好と判断した。

【0271】

同様に比較例2の形成方法による絶縁膜について、さらにオープン中、230 で20分加熱し、この加熱前後での膜厚を触針式膜厚測定機（アルファステップIQ、KLAテンコール社）で測定した。そして、残膜率（処理後膜厚/処理前膜厚 $\times 100$ ）を算出し、この残膜率を耐熱性とした。残膜率は80%であり、耐熱性は不良と判断した。

【0272】

実施例5

〔耐光性の評価〕

実施例3の形成方法による絶縁膜について、さらに、UV照射装置（UVX-02516S1JS01、ウシオ社）を用いて、130mWの照度で800,000 J/m^2 の紫外光を照射して、照射後の膜減り量を調べた。膜減り量は2%以下であり、耐光性は良好と判断した。

【0273】

同様に、実施例4の形成方法による絶縁膜について、さらに、UV照射装置（UVX-02516S1JS01、ウシオ社）を用いて、130mWの照度で800,000 J/m^2 の紫外光を照射して、照射後の膜減り量を調べた。膜減り量は2%以下であり、耐光性は良好と判断した。

【0274】

同様に、比較例2の形成方法による絶縁膜について、さらに、UV照射装置（UVX-02516S1JS01、ウシオ社）を用いて、130mWの照度で800,000 J/m^2 の紫外光を照射して、照射後の膜減り量を調べた。膜減り量は5%以上であり、耐光性は不良と判断した。

【0275】

<アレイ基板の製造>

実施例6

10

20

30

40

50

実施例 1 により得られた感放射線性樹脂組成物の溶液を使用し、スイッチング能動素子や電極等の形成された基板上にスリットダイコーターで塗布した。

この基板には、スイッチング能動素子等（半導体層、ゲート電極、ゲート絶縁膜、ソース・ドレイン電極、映像信号線、および走査信号線等）が形成されている。これらスイッチング能動素子等は、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などして公知の方法に従って形成されたものである。

【0276】

次に、実施例 3 の形成方法により、コンタクトホール形成された絶縁膜を形成した。

【0277】

次いで、絶縁膜が形成された基板に対し、スパッタリング法を用いて、絶縁膜の上にITOからなる透明導電層を形成した。次に、フォトリソグラフィ法を利用して透明導電層をエッチングして、絶縁膜上にベタ状の共通電極を形成した。

その後、共通電極の上に、CVDによりSiN膜を成膜した後、フォトリソグラフィ法等を利用した所望のパターニングを行って無機絶縁膜を形成した。

次に、スパッタリング法を用いて、無機絶縁膜の上に、ITOからなる透明導電層を形成した。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングし、無機絶縁膜の上に櫛歯状の画素電極を形成した。

【0278】

以上のようにして、本実施例のアレイ基板を製造した。得られた本実施例のアレイ基板では、絶縁膜の所望の位置に所望のサイズのコンタクトホールが形成されており、画素電極とスイッチング能動素子のソース・ドレイン電極との電気的な接続が実現されていた。

【0279】

実施例 7

実施例 2 により得られた感放射線性樹脂組成物の溶液を使用し、実施例 6 と同様のスイッチング能動素子や電極等の形成された基板上にスリットダイコーターで塗布した。

【0280】

次に、実施例 4 の形成方法により、コンタクトホール形成された絶縁膜を形成した。

【0281】

次いで、絶縁膜が形成された基板に対し、スパッタリング法を用いて、絶縁膜の上にITOからなる透明導電層を形成した。次に、フォトリソグラフィ法を利用して透明導電層をエッチングして、絶縁膜上にベタ状の共通電極を形成した。

その後、共通電極の上に、CVDによりSiN膜を成膜した後、フォトリソグラフィ法等を利用した所望のパターニングを行って無機絶縁膜を形成した。

次に、スパッタリング法を用いて、無機絶縁膜の上に、ITOからなる透明導電層を形成した。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングし、無機絶縁膜の上に櫛歯状の画素電極を形成した。

【0282】

比較例 3

比較例 1 により得られた感放射線性樹脂組成物の溶液を使用し、実施例 6 と同様のスイッチング能動素子や電極等の形成された基板上にスリットダイコーターで塗布した。

【0283】

次に、比較例 2 の形成方法により、コンタクトホール形成された絶縁膜を形成した。

【0284】

次いで、絶縁膜が形成された基板に対し、スパッタリング法を用いて、絶縁膜の上にITOからなる透明導電層を形成した。次に、フォトリソグラフィ法を利用して透明導電層をエッチングして、絶縁膜上にベタ状の共通電極を形成した。

その後、共通電極の上に、CVDによりSiN膜を成膜した後、フォトリソグラフィ法等を利用した所望のパターニングを行って無機絶縁膜を形成した。

次に、スパッタリング法を用いて、無機絶縁膜の上に、ITOからなる透明導電層を形

10

20

30

40

50

成した。次いで、フォトリソグラフィ法を利用してこの透明導電層をエッチングし、無機絶縁膜の上に櫛歯状の画素電極を形成した。

【0285】

以上のように、実施例6、実施例8および比較例3のようにしてアレイ基板を製造した。得られた本実施例のアレイ基板ではいずれも、絶縁膜の所望の位置に所望のサイズのコンタクトホールが形成されており、画素電極とスイッチング能動素子のソース・ドレイン電極との電氣的な接続が実現されていた。

【0286】

実施例8

<アレイ基板における共通電極と無機絶縁膜間の剥がれの評価>

10

実施例6、実施例7、および比較例3により製造されたアレイ基板について、プレッシャークッカー試験（120℃、湿度100%、4時間）を行った後、アレイ基板の断面構造のSEM（走査電子顕微鏡）で観察した。これらのアレイ基板は、図2で示した構造を有しており、図2で示した共通電極（14）と無機絶縁膜（33）の間の剥がれの有無をSEMで観察した。

SEM観察の結果、実施例6および実施例7のアレイ基板では、剥がれが確認できなかったが、比較例3のアレイ基板では剥がれが確認された。

【0287】

実施例9

[光配向膜を有するアレイ基板の製造（1）]

20

実施例6で得られたアレイ基板を用い、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用いて光配向膜を形成した。

まず、実施例6アレイ基板の透明電極の上に、光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤として、国際公開（WO）2009/025386号パンフレットの実施例6に記載の液晶配向剤A-1をスピナにより塗布する。次いで、80℃のホットプレートで1分間ブレベークを行った後、内部を窒素置換したオープン中、180℃で1時間加熱して膜厚80nmの塗膜を形成した。次いで、この塗膜表面に、Hg-Xeランプおよびグラントーラープリズムを用いて313nmの輝線を含む偏光紫外線200J/m²を、基板表面に垂直な方向に対して40°傾いた方向から照射し、光配向膜を有するアレイ基板を製造した。

30

【0288】

実施例10

[光配向膜を有するアレイ基板の製造（2）]

実施例7で得られたアレイ基板を用い、実施例9と同様の光配向性基を有する感放射線性重合体を含む液晶配向剤を用い、実施例9と同様にして光配向膜を形成し、光配向膜を有するアレイ基板を製造した。

【0289】

<液晶表示素子の製造>

実施例11

まず、公知の方法により製造されたカラーフィルタ基板を準備した。このカラーフィルタ基板は、透明基板上に、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いる。

40

【0290】

次に、カラーフィルタ基板の着色パターンとブラックマトリクスの上に、実施例9でアレイ基板上に形成したのと同様の光配向膜を形成した。得られた光配向膜付きカラーフィルタ基板と、実施例9で得られたアレイ基板とによって、液晶層を挟持してカラー液晶表示素子を製造した。液晶層としては、ネマチック液晶からなり、基板面に平行に配向するものを用いた。この液晶表示素子は、上述した図3に示す液晶表示素子と同様の構造を有し、優れた動作特性と表示特性と信頼性を示した。

【0291】

50

実施例 1 2

実施例 1 1 と同様のカラーフィルタ基板を準備した。次に、このカラーフィルタ基板の着色パターンとブラックマトリクスの上に、実施例 1 0 でアレイ基板上に形成したのと同様の光配向膜を形成した。得られた光配向膜付きカラーフィルタ基板と、実施例 1 0 で得られたアレイ基板とによって、実施例 1 1 と同様に、液晶層を挟持してカラー液晶表示素子を製造した。この液晶表示素子は、実施例 1 1 と同様に、上述した図 3 に示す液晶表示素子と同様の構造を有し、優れた動作特性と表示特性と信頼性を示した。

【 0 2 9 2 】

尚、本発明は上記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。

10

例えば、本実施の形態のアレイ基板は、スイッチング能動素子としてボトムゲートタイプの T F T 素子を使用するが、ボトムゲートタイプに限られるわけではなく、トップゲートタイプの T F T 素子を適用して使用することも可能である。

【産業上の利用可能性】

【 0 2 9 3 】

本発明のアレイ基板は、低温加熱処理により製造でき、また、このアレイ基板を用いて製造された液晶表示素子は高い信頼性を有する。したがって、本発明のアレイ基板と液晶表示素子は、優れた画質と信頼性が求められる大型液晶テレビなどの用途に好適である。

【符号の説明】

【 0 2 9 4 】

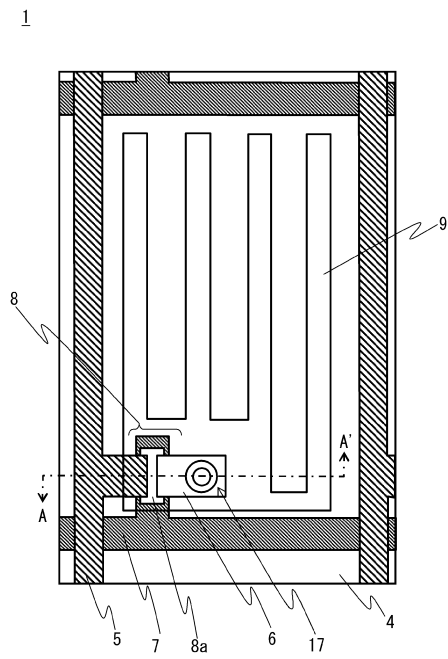
20

- 1 アレイ基板
- 4、1 1 基板
- 5 映像信号線
- 5 a 第 2 のソース - ドレイン電極
- 6 第 1 のソース - ドレイン電極
- 7 走査信号線
- 7 a ゲート電極
- 8 スwitching 能動素子
- 8 a 半導体層
- 9 画素電極
- 1 0 配向膜
- 1 2 絶縁膜
- 1 3 ブラックマトリクス
- 1 5 着色パターン
- 1 4 共通電極
- 1 7 コンタクトホール
- 2 2 カラーフィルタ基板
- 2 3 液晶層
- 2 7 バックライト光
- 2 8 偏光板
- 3 1 ゲート絶縁膜
- 3 2、3 3 無機絶縁膜
- 4 1 液晶表示素子

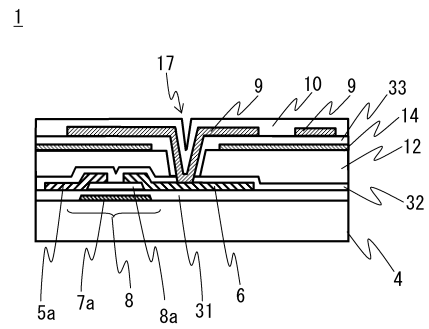
30

40

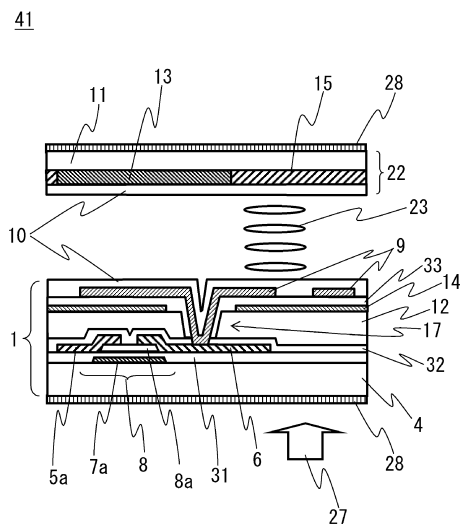
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2007-279728 (JP, A)
特開 2011-059314 (JP, A)
特開 2011-191344 (JP, A)
特開 2011-138116 (JP, A)
特開 2001-022065 (JP, A)
特開 2011-215580 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1/1368
G02F 1/1333
G02F 1/1337
G03F 7/004
G03F 7/033
CAplus / REGISTRY (STN)

专利名称(译)	阵列基板，液晶显示元件和阵列基板的制造方法		
公开(公告)号	JP5966328B2	公开(公告)日	2016-08-10
申请号	JP2011250548	申请日	2011-11-16
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	濱田謙一 一戸大吾		
发明人	濱田 謙一 一戸 大吾		
IPC分类号	G02F1/1368 G02F1/1337 G02F1/1333		
CPC分类号	C08G73/10 C08L79/08 C09K19/542 G02F1/133711		
FI分类号	G02F1/1368 G02F1/1337.525 G02F1/1333.505		
F-TERM分类号	2H090/HA03 2H090/HA04 2H090/HB08Y 2H090/HB13X 2H090/HB13Y 2H090/HC05 2H090/HC06 2H090/HC12 2H090/HC13 2H090/HC15 2H090/HD03 2H090/HD08 2H090/MB02 2H090/MB12 2H090/MB13 2H092/GA14 2H092/GA17 2H092/GA29 2H092/JA25 2H092/JA26 2H092/JA46 2H092/JB57 2H092/JB58 2H092/KA05 2H092/KA12 2H092/KB22 2H092/KB24 2H092/MA05 2H092/MA07 2H092/MA13 2H092/NA07 2H092/NA18 2H092/PA02 2H190/HA03 2H190/HA04 2H190/HB13 2H190/HC05 2H190/HC06 2H190/HC12 2H190/HC13 2H190/HC15 2H190/HD03 2H190/HD08 2H192/AA24 2H192/BB13 2H192/BC31 2H192/CB05 2H192/EA22 2H192/EA43 2H192/EA64 2H192/EA74 2H192/GD12 2H192/HA22 2H192/HA32 2H192/HA90 2H192/JA32 2H290/AA73 2H290/BB45 2H290/BE03 2H290/BF24 2H290/BF25 2H290/CA33 2H290/CA46 2H290/DA03		
其他公开文献	JP2013105136A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种阵列基板，其具有绝缘膜，该绝缘膜对于增加像素的开口率是有效的并且不太可能被剥离，以及制造阵列基板的方法。此外，本发明提供一种具有高亮度和高可靠性的液晶显示元件。种类代码：A1
一种聚合物，包括具有羧基的结构单元和具有可聚合基团的结构单元，
酞叠氮化合物或可聚合化合物和聚合引发剂，热酸产生剂和作为固化促进剂的配方1) 使用含有式(2)或(2)化合物的辐射敏感树脂组合物，
在其上形成有开关有源元件8的基板4上形成绝缘膜12，并制造阵列基板1。使用阵列基板1配置液晶显示元件。The

