

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/163115

発行日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(43) 国際公開日 平成26年10月9日(2014.10.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02F 1/1333 (2006.01)	G02F 1/1333 505	2H190
G02F 1/1368 (2006.01)	G02F 1/1368	2H192
C08F 2/48 (2006.01)	C08F 2/48	4J011

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 70 頁)

出願番号	特願2015-510117 (P2015-510117)	(71) 出願人	000004178
(21) 国際出願番号	PCT/JP2014/059758		J S R株式会社
(22) 国際出願日	平成26年4月2日(2014.4.2)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(31) 優先権主張番号	特願2013-79537 (P2013-79537)	(74) 代理人	100166338
(32) 優先日	平成25年4月5日(2013.4.5)		弁理士 関口 正夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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	牧内 直征
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内

最終頁に続く

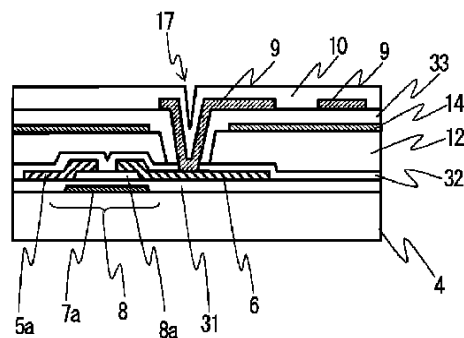
(54) 【発明の名称】 アレイ基板、液晶表示素子および感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板と、そのアレイ基板を備えた液晶表示素子およびその絶縁膜を形成する感放射線性樹脂組成物を提供する。

能動素子 8 の形成された基板 4 上に絶縁膜 1 2 を形成し、絶縁膜 1 2 の上に共通電極 1 4 と層間絶縁膜 3 3 と櫛歯形状の画素電極 9 とを配置して、アレイ基板 1 を製造する。層間絶縁膜 3 3 の形成には、[X] アルカリ可溶性樹脂、[Y] アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、[Z] 多官能アクリレート、[V] 連鎖移動剤、[W] 感放射線性重合開始剤を含有する感放射線性樹脂組成物を使用する。アレイ基板 1 を用いて液晶表示素子を構成する。

1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

共通電極と、画素電極と、該共通電極および該画素電極の間に配置された層間絶縁膜とを有し、F F S モードの液晶表示素子に用いられるアレイ基板であって、

前記層間絶縁膜は、

[X] アルカリ可溶性樹脂、

[Y] アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、並びに

[V] 連鎖移動剤、

を含有する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アレイ基板。

10

【請求項 2】

[X] アルカリ可溶性樹脂が、(X 1) 芳香環を有する構成単位および(X 2) (メタ) アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む重合体であ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】

[X] アルカリ可溶性樹脂中の(X 1) 芳香環を有する構成単位の含有量は、[X] 重合体全体の 2 0 m o l % ~ 9 0 m o l % 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】

[Y] 酸化物粒子は、チタン酸塩の粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

20

【請求項 5】

[V] 連鎖移動剤は、メルカプト基を有する化合物を含む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】

前記共通電極および画素電極のうち一方が櫛歯状の形状を有し、他方がベタ状の形状を有して、該櫛歯状の形状を有する共通電極および画素電極のうち一方が前記層間絶縁膜の上に配置されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

【請求項 7】

前記層間絶縁膜は、誘電率が 4 ~ 8 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

30

【請求項 8】

前記層間絶縁膜は、波長 6 3 3 n m の屈折率が 1 . 5 5 ~ 1 . 8 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

【請求項 9】

前記層間絶縁膜は、波長 4 0 0 n m の光透過率が 8 5 % 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアレイ基板。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 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。

40

【請求項 1 1】

[X] アルカリ可溶性樹脂、

[Y] アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、並びに

[V] 連鎖移動剤を含有してなり、

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のアレイ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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

50

本発明は、アレイ基板、液晶表示素子および感放射線性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、一对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、一对の偏向板により挟持される。そして、この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、画素毎にスイッチングのための能動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、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) (FFS (Fringe Field Switching))、VA (Vertical Alignment) 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（配向変化）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（フリンジ電界（Fringe Field））を用いて液晶の面内スイッチングを実現するFFS (Fringe Field Switching (フリンジ・フィールド・スイッチング)) 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」と言うことがある。）の液晶表示素子では、一对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（フリンジ電界））が形成され、液晶の配向状態が変化する。そのため、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回転動作が主となる。

【0007】

こうしたことから、FFSモードを含む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モードの液晶表示素子では、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モードの液晶表示素子では、透明なベタ状の電極（例えば、共通電

10

20

30

40

50

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(例えば、画素電極)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。

【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】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

I P Sモードの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。

【0011】

F F Sモードを含むI P Sモードの液晶表示素子では、液晶を挟持する一对の基板のうちの一方の基板上に、薄膜トランジスタ(T F T : T h i n F i l m T r a n s i s t e r)等のスイッチングのための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も配置されて、アレイ基板が構成される。このため、I P Sモードの液晶表示素子では、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、T N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を低下させる懸念があった。

20

【0012】

特許文献2には、無機材料からなる層間絶縁膜(以下、「無機層間絶縁膜」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が開示されている。そして、特許文献2には、ベタ状の共通電極とその下層の配線との間に、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、開口率を向上することが期待できる。

30

【0013】

このとき、特許文献2に記載の従来のI P Sモードの液晶表示素子においては、ベタ状の共通電極と櫛歯状の画素電極との間に、それらの間の絶縁性を確保するための、緻密なS i N(窒化珪素)からなる無機層間絶縁膜が設けられている。このS i N(窒化珪素)からなる無機層間絶縁膜は、C V D(C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n : 化学気相成長)により形成されるのが通常である。

【0014】

したがって、従来のI P Sモードの液晶表示素子においては、共通電極と櫛歯状の画素電極との間に無機層間絶縁膜を形成するに際し、C V Dプロセスを設ける必要があり、製造装置が大規模なものになっていた。そして、生産性を向上するため、大型の基板を用いようとするれば、製造装置はますます大規模なものが必要になる。そのため、従来のI P Sモードの液晶表示素子においては、無機層間絶縁膜の形成が、生産性の向上を図る上での1つの制約となり、また、高コスト化の要因となっていた。

40

【0015】

したがって、I P Sモードの液晶表示素子においては、共通電極と櫛歯状の画素電極との間に配置される層間絶縁膜を簡便に形成する技術が求められている。すなわち、C V D等のための大規模な製造装置を必要とせず、大型基板上に簡便に形成できる絶縁膜が求められている。そして、その絶縁膜は、パターンニング性、光透過特性および絶縁性に優れる

50

ことが好ましく、また、誘電特性および屈折率特性が従来の層間絶縁膜と同様であることが好ましい。特に、従来のTFTと組み合わせられて、SiNからなる無機層間絶縁膜との代替が容易となるように、同様の誘電特性を備えることが好ましい。

【0016】

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、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板を提供することにある。特に、本発明の目的は、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な層間絶縁膜を備え、FFSモードの液晶表示素子の提供に好適なアレイ基板を提供することにある。

【0017】

また、本発明の目的は、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板を用いた液晶表示素子を提供することにある。特に、本発明の目的は、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板を用いたFFSモードの液晶表示素子を提供することにある。

10

【0018】

さらに、本発明の目的は、アレイ基板の絶縁膜の形成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。特に、本発明の目的は、アレイ基板の画素電極と共通電極との間に配置される層間絶縁膜の形成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。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の第1の態様は、共通電極と、画素電極と、その共通電極およびその画素電極の間に配置された層間絶縁膜とを有し、FFSモードの液晶表示素子に用いられるアレイ基板であって、

20

層間絶縁膜は、

[X] アルカリ可溶性樹脂、

[Y] アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、並びに

[V] 連鎖移動剤、

を含有する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アレイ基板に関する。

30

【0020】

本発明の第1の態様において、[X] アルカリ可溶性樹脂が、(X1) 芳香環を有する構成単位および(X2) (メタ) アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む重合体であることが好ましい。

【0021】

本発明の第1の態様において、[X] アルカリ可溶性樹脂中の(X1) 芳香環を有する構成単位の含有量は、[X] 重合体全体の20mol% ~ 90mol%であることが好ましい。

【0022】

本発明の第1の態様において、[Y] 酸化物粒子は、チタン酸塩の粒子であることが好ましい。

40

【0023】

本発明の第1の態様において、[V] 連鎖移動剤は、メルカプト基を有する化合物を含むことが好ましい。

【0024】

本発明の第1の態様において、共通電極および画素電極のうち一方が櫛歯状の形状を有し、他方がベタ状の形状を有して、その櫛歯状の形状を有する共通電極および画素電極のうち一方が層間絶縁膜の上に配置されることが好ましい。

【0025】

本発明の第1の態様において、層間絶縁膜は、誘電率が4 ~ 8であることが好ましい。

50

【 0 0 2 6 】

本発明の第 1 の態様において、層間絶縁膜は、波長 6 3 3 n m の屈折率が 1 . 5 5 ~ 1 . 8 5 であることが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の第 1 の態様において、層間絶縁膜は、波長 4 0 0 n m の光透過率が 8 5 % 以上であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

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 2 9 】

本発明の第 3 の態様は、

[X] アルカリ可溶性樹脂、

[Y] アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、並びに

[V] 連鎖移動剤を含有してなり、

本発明の第 1 の態様のアレイ基板の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。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 0 】

本発明の第 1 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板が得られる。特に、本発明の第 1 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な層間絶縁膜を備え、 F F S モードの液晶表示素子の提供に好適なアレイ基板が得られる。

【 0 0 3 1 】

本発明の第 2 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な絶縁膜を備えたアレイ基板を用いた液晶表示素子が得られる。特に、本発明の第 2 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御が可能な層間絶縁膜を備えたアレイ基板を用いた F F S モードの液晶表示素子が得られる。

【 0 0 3 2 】

本発明の第 3 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御ができ、アレイ基板の絶縁膜の形成に好適な感放射線性樹脂組成物が得られる。特に、本発明の第 3 の態様によれば、簡便に形成できて誘電特性の制御ができ、 F F S モードの液晶表示素子のアレイ基板の層間絶縁膜の形成に好適な感放射線性樹脂組成物が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 本発明の実施形態のアレイ基板の画素部分の要部構造を模式的に示す平面図である。

【 図 2 】 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。

【 図 3 】 本発明の実施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 3 4 】

上述したように、特許文献 2 等に記載される従来の I P S モードの液晶表示素子は、ベタ状の共通電極と櫛歯状の画素電極との間に、 S i N からなる無機層間絶縁膜が設けられている。この S i N からなる無機層間絶縁膜は、 C V D 等の成膜方法によるため、大掛かりな製造装置を必要とする。この S i N からなる無機層間絶縁膜を代替し、簡便な形成が可能な層間絶縁膜を設けるためには、塗布型の有機絶縁膜の適用が好ましい。塗布型の有機絶縁膜を用い、従来の無機層間絶縁膜を代替できれば、 F F S モードを含む I P S モードの液晶表示素子において、簡便な層間絶縁膜の形成が可能となる。さらに、大型基板の適用が容易となって、アレイ基板および液晶表示素子の生産性を向上させることができる。

。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

したがって、塗布型の有機絶縁膜による無機層間絶縁膜の代替が求められる。そして、それを実現するためには、有機絶縁膜には、パターンニング性、光透過特性および絶縁性に優れることが求められる。そのため、有機絶縁膜は、パターンニングの可能な液状の樹脂組成物を用いて形成されるものであることが好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、無機層間絶縁膜と代替可能な有機絶縁膜は、誘電特性および屈折率特性が従来の層間絶縁膜と同様であることが好ましい。特に、有機絶縁膜は、従来から用いられているスイッチングのための能動素子である T F T と組み合わせられて、S i N からなる無機層間絶縁膜と同様の使用が可能であることが好ましい。そのため、有機絶縁膜は、静電容量 C が、S i N からなる無機層間絶縁膜と同様となるように制御可能であることが好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

このとき、T F T と組み合わせる上で考慮される、層間絶縁膜等の部材の静電容量 C は、 $C = \epsilon \times (S / d)$ で表すことができる。ここで、 ϵ は層間絶縁膜等を構成する部材の誘電率である。S は部材の面積であり、層間絶縁膜の場合は電極面積である。d は部材の厚みであり、層間絶縁膜の場合は膜厚である。そして、 ϵ は、 $\epsilon = \epsilon_0 \times k$ で表される。この時、 ϵ_0 は真空中の誘電率であり、定数である。k は部材の比誘電率であり、部材に固有の値である。

【 0 0 3 8 】

S i N の比誘電率 k は 7 . 5 であり、エチレン樹脂やアクリル樹脂等の樹脂の比誘電率が 2 ~ 4 であるのと比べると大きな値を有する。したがって、有機絶縁膜を、樹脂組成物を用いて形成する場合、静電容量が S i N からなる無機層間絶縁膜と同等となるように、構成成分の比誘電率を高める制御が必要となる。また併せて、絶縁性を維持しながら、膜厚を薄くする制御が必要となる場合がある。

20

【 0 0 3 9 】

そこで、本発明者は、構成成分の比誘電率を高める技術が適用されて、誘電率を所望とする値に制御でき、例えば、S i N からなる層間絶縁膜と同様となるように制御可能な有機絶縁膜を開発した。

【 0 0 4 0 】

また、その本発明の有機絶縁膜は、従来の有機材料を用いた有機膜に比べて高い屈折率を有することができ、従来の S i N からなる無機層間絶縁膜と同様の屈折率を有することができる。本発明のアレイ基板の形成に用いられる層間絶縁膜が、こうした屈折率特性を有することにより、それを用いた本発明の液晶表示素子においては、画面上で電極が目立って見える、所謂「骨見え」の問題を低減することができる。

30

【 0 0 4 1 】

そして、この本発明の有機絶縁膜は、例えば、1 μ m 以下の薄膜であっても、十分に硬化されて絶縁性を示すことができる。さらに、この有機絶縁膜は、感放射線性の樹脂組成物を用いた、塗布による簡便な形成が可能であり、所望とするパターンニング可能である。

【 0 0 4 2 】

その結果、本発明の有機絶縁膜は、従来の S i N からなる無機層間絶縁膜の代替が可能となり、能動素子と、共通電極と、画素電極と、その共通電極および画素電極の間に配置された本発明の有機絶縁膜とを有するアレイ基板の提供を可能とする。そして、そのアレイ基板を用いた本発明の液晶表示素子の提供を可能とする。

40

【 0 0 4 3 】

以下、上述の有機絶縁膜の適用された本発明のアレイ基板および液晶表示素子、上述の有機絶縁膜の形成に用いられる本発明の感放射線性樹脂組成物、および、その感放射線性樹脂組成物が用いられるアレイ基板の製造方法等について説明する。

【 0 0 4 4 】

まず、本発明の実施形態のアレイ基板およびそれを用いて構成される液晶表示素子について説明する。

50

【 0 0 4 5 】

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 6 】

< 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。より詳細には、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FFSモードのカラー液晶表示素子である。

【 0 0 4 7 】

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

【 0 0 4 8 】

本発明において、能動素子と、互いに対をなす共通電極および画素電極と、その能動素子とその共通電極およびその画素電極との間に配置された層間絶縁膜と有するアレイ基板としては、FFSモードの液晶表示素子の製造に好適となるアレイ基板とすることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、液晶表示素子は、スイッチングに用いられる能動素子、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、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。

【 0 0 5 0 】

図1は、本発明の実施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。

【 0 0 5 1 】

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。

【 0 0 5 2 】

尚、図1においては、後述する平面状の共通電極14やゲート絶縁膜31等が省略されている。

【 0 0 5 3 】

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、能動素子8が配置された構造を有する。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、全体として薄膜トランジスタ(TFT: Thin Film Transistor)を構成している。

【 0 0 5 4 】

半導体層8aは、例えば、非晶質状態のa-Si(アモルファス・シリコン)、またはa-Si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-Si(ポリシリコン)等、シリコン(Si)材料を用いることによって形成することができる。

【 0 0 5 5 】

半導体層8aにa-Siを用いる場合、半導体層8aの厚みは、30nm~500nmとすることが好ましい。また、半導体層8aと、第1のソース・ドレイン電極6または第2のソース・ドレイン電極5aとの間には、オーミックコンタクトを取るための図示されないn+S i層が10nm~150nmの厚さで形成されることが好ましい。

【 0 0 5 6 】

また、半導体層8aは、酸化物を用いて形成することができる。その半導体層8a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

10

20

30

40

50

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。

【0057】

半導体層8a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。

【0058】

半導体層8a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。

10

【0059】

アモルファス酸化物を用いた半導体層8a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層形成を行い、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8aの厚みは、 $1\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ とすることが好ましい。

20

【0060】

以上で例示した酸化物を用いることにより、移動度の高い半導体層8aを低温で形成することができ、優れた性能の能動素子8を提供することができる。

【0061】

そして、能動素子8の半導体層8aを形成するのに特に好ましい酸化物としては、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化インジウムガリウム亜鉛（ $IGZO$ ）、酸化亜鉛錫（ ZTO ）および酸化インジウム亜鉛（ ZIO ）を挙げることができる。

【0062】

これら酸化物を用いることにより能動素子8は、移動度に優れた半導体層8aをより低温で形成して有し、高ON/OFF比を示すことが可能となる。

30

【0063】

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、 SiO_2 （二酸化ケイ素）等の金属酸化物や SiN （窒化ケイ素）等の金属窒化物から形成することができる。

【0064】

能動素子8の上には、能動素子8を被覆するように、後述する第1の絶縁膜および第2の絶縁膜と異なる、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、 SiO_2 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、本実施形態のアレイ基板1では、この第3の絶縁膜である無機絶縁膜32を設けず、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。

40

【0065】

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、後に説明する第1感光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、一般的な構造の能動素子8の場合、絶縁膜12は、 $1\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ の膜厚で形成することができる。

【0066】

50

本実施の形態のアレイ基板 1 の第 1 の絶縁膜である絶縁膜 1 2 は、映像信号線 5 等と能動素子 8 とが形成された基板 4 上に、本実施形態の第 1 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 7 】

絶縁膜 1 2 の形成に用いられる第 1 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、ポジ型の第 1 感放射線性樹脂組成物を用いた絶縁膜 1 2 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、ポジ型の第 1 感放射線性樹脂組成物を使用する場合、絶縁膜 1 2 のコンタクトホール 1 7 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 1 7 を形成することができる。

10

【 0 0 6 8 】

ネガ型の第 1 感放射線性樹脂組成物を用いた絶縁膜 1 2 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、ネガ型の第 1 感放射線性樹脂組成物を使用する場合、絶縁膜 1 2 のコンタクトホール 1 7 の形成部分以外に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 1 7 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 1 7 の形状制御が難しくなる短所があるが、得られる絶縁膜 1 2 の透明性や耐熱性などの点で、長所がある。

【 0 0 6 9 】

第 1 感放射線性樹脂組成物は、ポジ型、ネガ型とも、例えば、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等である、アルカリ可溶性樹脂を含有する。その場合、第 1 感放射線性樹脂組成物から形成された塗膜に放射線を照射しパターンを形成後、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 や層間絶縁膜 3 3 に加わるストレスを小さくすることができる。

20

30

【 0 0 7 0 】

そして、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、後述する、ITO 等からなる共通電極 1 4 とその上に配置される層間絶縁膜 3 3 との間の接着力が弱い場合があっても、共通電極 1 4 と層間絶縁膜 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 7 1 】

第 1 感放射線性樹脂組成物は、その組成が最適化され、200 以下の低温の加熱により硬化することができる。すなわち、アレイ基板 1 の製造工程における低温熱処理が可能であり、省エネルギーの観点からも好適な絶縁膜 1 2 となる。

【 0 0 7 2 】

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である第 1 感放射線性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 をマスクとして無機絶縁膜 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 が無機絶縁膜 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。

40

【 0 0 7 3 】

絶縁膜 1 2 の上面は平坦であり、この上に共通電極 1 4 (図 1 には図示されない。) が

50

設けられている。共通電極 14 は、平面状に形成され、コンタクトホール 17 を避けて全面にベタで形成される。

【0074】

共通電極 14 は、例えば、ITO 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ンニングを行い、コンタクトホール 17 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 14 を形成することができる。

【0075】

絶縁膜 12 と共通電極 14 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、塗布型の有機絶縁膜である層間絶縁膜 33 が設けられている。この層間絶縁膜 33 が、上述した、従来の SiN からなる層間絶縁膜を代替して設けられた、本発明の特徴となる有機絶縁膜であり、本実施形態のアレイ基板 1 の主要な構成要素となる。

10

【0076】

層間絶縁膜 33 は、絶縁膜 12 のコンタクトホール 17 と同じ位置に開口部を有している。このため、絶縁膜 12 のコンタクトホール 17 は、層間絶縁膜 33 によって塞がれることはなく、後述する層間絶縁膜 33 上の画素電極 9 と、半導体層 8a に接続する第 1 のソース・ドレイン電極 6 との間の電気的な接続を可能とする。このとき、コンタクトホール 17 は、上部と底部が開口して絶縁膜 12 を貫通する状態が保持されればよく、コンタクトホール 17 の内壁の少なくとも一部が層間絶縁膜 33 によって被覆されていてもよい。

20

【0077】

第 2 の絶縁膜である層間絶縁膜 33 は、上述したように、従来の SiN からなる層間絶縁膜を代替するものであり、有機材料を用いて構成される、塗布型の有機絶縁膜である。層間絶縁膜 33 は、本発明の実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて塗布による塗膜形成を行い、フォトリソグラフィ法等を利用して所定のパターンニングがなされて形成される。

【0078】

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等の加工を行う工程が含まれる。

30

【0079】

そして、本発明の実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物は、本実施形態のアレイ基板 1 の層間絶縁膜 33 において、所望とする誘電率および屈折率を実現できるように、組成の最適化がなされている。すなわち、本実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物は、層間絶縁膜 33 において、誘電率を高める制御が可能となるように、高誘電率化のための成分として、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子を含有して構成される。

40

【0080】

また、本実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物は、上述の金属酸化物粒子を含有することにより、それを用いて形成される層間絶縁膜 33 の高屈折率化が可能となる。例えば、層間絶縁膜 33 の屈折率は、1.55 ~ 1.85 の範囲内に制御することができる。

【0081】

さらに、第 2 感放射線性樹脂組成物は、パターンニング性に優れ、併せて、高い硬化性能を示して優れた絶縁性を示すことができるように、連鎖移動剤を含有する等、その他の成分についても最適な設計がなされている。本実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物については、後に詳細に説明する。

【0082】

50

その結果、アレイ基板 1 は、層間絶縁膜 33 の誘電率等の調整がなされ、従来の SiN からなる無機層間絶縁膜との代替が容易に行えるように構成されている。

【0083】

層間絶縁膜 33 の膜厚は特に限定されないが、共通電極 14 と画素電極 9 との間の絶縁性を確保するとともに、所望とする静電容量を実現するのに好適な厚みであることが好ましい。層間絶縁膜 33 はその膜厚を $1\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 8\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 6\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 4\ \mu\text{m}$ である。

【0084】

また、層間絶縁膜 33 は、絶縁膜 12、共通電極 14 および画素電極 9 と同様、アレイ基板 1 を構成する構成要素として、優れた可視光透過性が求められる。本実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物から形成された層間絶縁膜 33 は、後述する実施例からも明らかにされるように、優れた透明性を備えている。そして、層間絶縁膜 33 は、波長 $400\ \text{nm}$ の光の透過率が 85% 以上であることが好ましく、90% 以上であることがより好ましい。

【0085】

以上で説明した層間絶縁膜 33 は、絶縁膜 12 のコンタクトホール 17 を塞ぐことがないようにパターニングされる一方、共通電極 14 を覆うように配置される。

【0086】

層間絶縁膜 33 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」と言う。）。櫛歯状の形状（以下、単に「櫛歯形状」と言うことがある。）の画素電極 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。こうした構造とすることにより、画素の開口率を向上させることができ、高輝度な表示を提供する画素構造を実現できる。

【0087】

そして、本実施形態のアレイ基板 1 は、本実施形態の液晶表示素子の構成に用いられ、櫛歯状の画素電極 9 と上述したベタ状の共通電極 14 との間に、基板 4 の面と平行な成分を有する電界が形成されて、液晶層の液晶分子を基板 4 の面と平行な面内において回転動作（配向変化）させる。

【0088】

画素電極 9 は、次のようにして形成することができる。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、櫛歯形状の電極を形成する。

【0089】

画素電極 9 の上には、画素電極 9 を覆うように、配向膜 10 を設けることが可能である。配向膜 10 は、液晶層の配向を制御する。より具体的には、配向膜 10 は、アレイ基板 1 を用いて形成された本実施形態の液晶表示素子において、液晶層を構成する液晶分子の配向を制御し、ひいては液晶層の配向を制御する。

【0090】

配向膜 10 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) 液晶配向剤は樹脂組成物であって、絶縁膜 12 の形成に用いられる第 1 感放射線性樹脂組成物や層間絶縁膜 33 の形成に用いられる第 2 感放射線性樹脂組成物とは異なるものであるが、 200°C 以下の低温熱処理で硬化する。また、(2) 液晶配向剤に含有されるポリイミドは、溶媒可溶型のポリイミドであり、(2) 液晶配向剤は(1)と同様に、 200°C 以下の加熱処理で硬化する。したがって、これらの液晶配向剤によって配向膜 10 を形成することにより、配向膜 10 の形成工程における加熱が、絶縁膜 12 や層間絶縁膜 33 に与える影響を最小限にすることができる。例えば、配向膜 10

10

20

30

40

50

の形成工程の加熱によって生じる恐れのある絶縁膜 1 2 の伸縮を最小限に抑えることができる。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。

【0091】

以上の構造を備えたアレイ基板 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ている。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。

【0092】

図 3 は、本発明の実施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。

10

【0093】

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

【0094】

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 2 3 の側の面に、スイッチングに用いられる能動素子 8 を有する。能動素子 8 は、上述したように、ゲート電極 7 a と、ゲート絶縁膜 3 1 と、半導体層 8 a 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 5 a 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 5 a 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 7 a 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。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

【0095】

能動素子 8 の上には、第 3 の絶縁膜である無機絶縁膜 3 2 を設けることができ、無機絶縁膜 3 2 を覆うようにして第 1 の絶縁膜である絶縁膜 1 2 が配置される。絶縁膜 1 2 は、後述する第 1 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。

30

【0096】

絶縁膜 1 2 の上には、ベタ状の共通電極 1 4 が、コンタクトホール 1 7 を避けて配置される。共通電極 1 4 および絶縁膜 1 2 の上には、第 2 の絶縁膜である層間絶縁膜 3 3 が配置される。層間絶縁膜 3 3 は、上述したように、従来の SiN からなる層間絶縁膜を代替して設けられた本発明の有機絶縁膜であり、本実施形態の液晶表示素子 4 1 の主要な構成要素となる。

【0097】

層間絶縁膜 3 3 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 1 2 には、絶縁膜 1 2 を貫通し、さらにその下層の無機絶縁膜 3 2 も貫通するコンタクトホール 1 7 が形成されている。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。画素電極 9 の上には、液晶層 2 3 の配向を制御する配向膜 1 0 が設けられる。

40

【0098】

カラーフィルタ基板 2 2 は、透明な基板 1 1 の液晶層 2 3 の側の面に設けられる。また、カラーフィルタ基板 2 2 は、着色パターン 1 5 と、ブラックマトリクス 1 3 とが配置されて構成される。着色パターン 1 5 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 1 5 の色については、上記

50

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。

【００９９】

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。

【０１００】

上述の通り、本実施形態の液晶表示素子４１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の配向処理が施され、アレイ基板１とカラーフィルタ基板２２との間に挟持された液晶層２３の均一な平行配向を実現する。

【０１０１】

液晶層２３を介して対向する、アレイ基板１とカラーフィルタ基板２２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２２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。

【０１０２】

アレイ基板１とカラーフィルタ基板２２において、液晶層２３に接する側と反対の側には、それぞれ偏光板２８が配置されている。

【０１０３】

図３において、符号２７は、液晶表示素子４１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２３に向けて照射されたバックライト光である。

【０１０４】

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。

【０１０５】

以上述べたように、本実施形態の液晶表示素子４１は、本実施形態のアレイ基板１と、カラーフィルタ基板２２とによって、液晶層２３を挟持した構成を有する。アレイ基板１では、絶縁膜１２および無機絶縁膜３２を貫通して設けられたコンタクトホール１７を介して、画素電極９と第１のソース・ドレイン電極６との電氣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１４との間に発生する横電界、すなわち、画素電極９と共通電極１４との間に発生する電界の基板４、１１と平行な成分によって、液晶層２３の液晶分子を基板４、１１の平面と平行な面内において回転動作（配向変化）させる。これを利用して、液晶表示素子４１は、画素毎に液晶層２３の光の透過特性を制御して画像を形成する。

【０１０６】

ここで、液晶表示素子４１は、液晶層２３の液晶分子が、基板４、１１の面内で回転動作する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。すなわち、液晶表示素子４１は、液晶層を挟持する基板４、１１に対する液晶分子のチ

10

20

30

40

50

ルト角の変化が少ない。したがって、液晶表示素子 4 1 は、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。

【 0 1 0 7 】

また、本実施形態の液晶表示素子 4 1 は、共通電極 1 4 の上に層間絶縁膜 3 3 が設けられ、さらに層間絶縁膜 3 3 の上に櫛歯形状の画素電極 9 が配置される構造を有する。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。

【 0 1 0 8 】

そして、液晶表示素子 4 1 において、層間絶縁膜 3 3 は、後に詳述する本実施形態の第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、有機材料からなる塗布型の層間絶縁膜である。すなわち、層間絶縁膜 3 3 は、塗布法による塗膜の形成とフォトリソグラフィ法を用いたパターンニングによるが可能であり、高スループットの成膜を可能とし、高い生産性を実現することができる。また、液晶表示装置 4 1 は、有機材料を用いた層間絶縁膜 3 3 において、誘電率を高める制御を可能とする成分設計がなれており、従来の SiN からなる無機層間絶縁膜を用いなくとも、それを代替し、従来と同様の優れた画像表示が可能となる。

【 0 1 0 9 】

さらに、液晶表示素子 4 1 では、絶縁膜 1 2 が、後に詳述する第 1 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 や層間絶縁膜 3 3 に加わるストレスを最小限にして、部材間の剥離等の問題を抑制することができる。

【 0 1 1 0 】

以上のように、本実施形態の液晶表示素子は、高生産性、優れた画質および高い信頼性を備える。そして、こうした性能の実現において、本実施形態のアレイ基板が重要な構成要素となり、特に、アレイ基板の第 2 の絶縁膜である層間絶縁膜の特性が重要となる。第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて形成された層間絶縁膜は、有機材料を用いて構成され、望ましい誘電特性を有するよう誘電率の制御が可能であり、従来の SiN からなる無機層間絶縁膜を容易に代替することができる。また、本実施形態のアレイ基板において、電極と配線との間には、第 1 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。そして、この層間絶縁膜と絶縁膜とが、本実施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。

【 0 1 1 1 】

以下で、層間絶縁膜および絶縁膜をそれぞれ形成するための第 2 感放射線性樹脂組成物および第 1 感放射線性樹脂組成物について詳しく説明する。まず、第 1 の絶縁膜である絶縁膜を形成する本実施形態の第 1 感放射線性樹脂組成物について説明し、その後、第 2 の絶縁膜である層間絶縁膜を形成するための本実施形態第 2 感放射線性樹脂組成物について説明する。

【 0 1 1 2 】

< 第 1 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第 1 感放射線性樹脂組成物は、ポジ型、ネガ型とも、[A] 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。

【 0 1 1 3 】

第 1 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。

【 0 1 1 4 】

以下、本実施形態の第 1 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。

【 0 1 1 5 】

< [A] アルカリ可溶性樹脂 >

[A] アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像性を有する樹脂であれば、限定されない。そして、[A] アルカリ可溶性樹脂は、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樹脂、または、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ポリイミド樹脂が好ましい。

【 0 1 1 6 】

以下では、まず、[A] アルカリ可溶性樹脂の例である、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アクリル系樹脂について説明する。

【 0 1 1 7 】

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アクリル系樹脂について、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。

【 0 1 1 8 】

上述の（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る方法が好ましい。

【 0 1 1 9 】

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は、（ A 1 ）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、「（ A 1 ）化合物」とも言う。）と、（ A 2 ）エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「（ A 2 ）化合物」とも言う。）とを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 1 2 0 】

[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、ボ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」とも言う。）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。

【 0 1 2 1 】

[（ 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。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 2 】

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。

【 0 1 2 3 】

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 1 2 4 】

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 1 2 5 】

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。

【 0 1 2 6 】

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。

【 0 1 2 7 】

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 1 2 8 】

（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。

【 0 1 2 9 】

〔（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）またはオキシタニル基（1，3 - エポキシ構造）等が挙げられる。

【 0 1 3 0 】

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。

【 0 1 3 1 】

オキシ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）オキシタン、3 - （アクリロイルオキシメチル） - 2 - メチルオキシタン、3 - （アクリロイルオキシメチル） - 3 - エチルオキシタン、3 - （アクリロイルオキシメチル） - 2 - フェニルオキシタン、3 - （2 - アクリロイルオキシエチル）オキシタン、3 - （2 - アクリロイルオキシエチル） - 2 - エチルオキシタ

10

20

30

40

50

ン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキシタン、3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキシ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) オキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - メチルオキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキシタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキシタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) オキシタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - エチルオキシタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 3 - エチルオキシタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキシタン、3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 , 2 - ジフルオロオキシタン等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

10

【0132】

これらの(A2)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 - エチルオキシタンが好ましい。これらの(A2)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。

【0133】

(A2)化合物の使用割合は、(A1)化合物並びに(A2)化合物(必要に応じて任意の(A3)化合物および(A4)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。(A2)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

20

【0134】

[(A3)化合物]

(A3)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。

【0135】

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。

【0136】

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。

30

【0137】

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。

【0138】

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。

40

【0139】

これらの(A3)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。

【0140】

(A3)化合物の使用割合は、(A1)化合物、(A2)化合物並びに(A3)化合物(必要に応じて任意の(A4)化合物)の合計に基づいて、1質量% ~ 30質量%が好ましく、5質量% ~ 25質量%がより好ましい。

【0141】

[(A4)化合物]

50

(A4)化合物は、上記の(A1)化合物、(A2)化合物および(A3)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。(A4)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。

【0142】

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sec-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。

10

【0143】

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}.⁶]デカン-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.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。

【0144】

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sec-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。

20

【0145】

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}.⁶]デカン-8-イル、アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.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。

【0146】

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。

30

【0147】

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。

【0148】

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。

【0149】

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。

40

【0150】

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。

【0151】

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。

【0152】

50

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ルル、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ルルエステル、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。

【0153】

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。

【0154】

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ルルが、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。

【0155】

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。

【0156】

(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。

【0157】

<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>

[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。

【0158】

[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。

【0159】

[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。

【0160】

[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。

【0161】

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 - ヘキシルメルカブタン、n - オクチルメルカブタン、n - ドデシルメルカブタン、

10

20

30

40

50

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。

【 0 1 6 2 】

[A] アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (M w) は、1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 が好ましく、5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 がより好ましい。[A] アルカリ可溶性樹脂の M w を上記範囲とすることで、第 1 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 M w および数平均分子量 (M n) 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 (G P C) により測定した。

装置：G P C - 1 0 1 (昭和電工製)

カラム：G P C - K F - 8 0 1、G P C - K F - 8 0 2、G P C - K F - 8 0 3 および G P C - K F - 8 0 4 を結合

移動相：テトラヒドロフラン

カラム温度：4 0

流速：1 . 0 m L / 分

試料濃度：1 . 0 質量 %

試料注入量：1 0 0 μ L

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

【 0 1 6 3 】

< 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 >

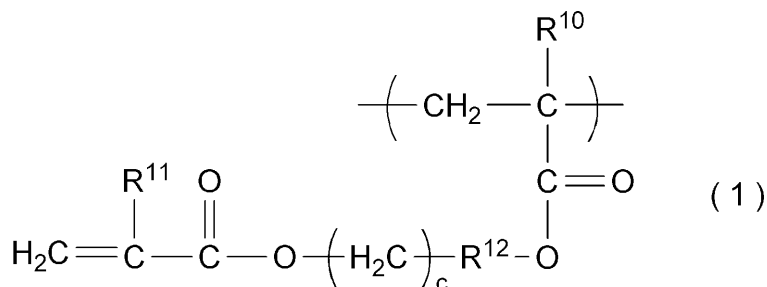
[A] アルカリ可溶性樹脂は、例えば、上述の (A 1) 化合物を 1 種以上使用して合成できる共重合体 (以下、「特定共重合体」とも言う。) と、上記 (A 2) 化合物とを反応させて合成できる。かかる合成方法によれば、少なくとも (メタ) アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む共重合体を合成することができる。

【 0 1 6 4 】

[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 (1) で表される。この構成単位は、(A 1) 化合物に由来する特定共重合体中のカルボキシル基と (A 2) 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。

【 0 1 6 5 】

【 化 1 】

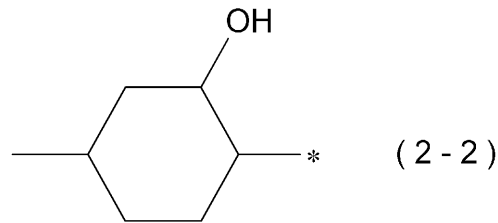
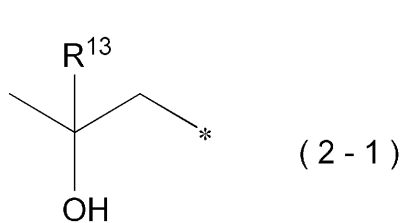


【 0 1 6 6 】

上記式 (1) 中、 R^{10} および 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 (2 - 1) または下記式 (2 - 2) で表される 2 価の基である。

【 0 1 6 7 】

【化 2】



【0168】

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

10

【0169】

上記式(1)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、上記式(1)中の R^{12} は、上記式(2-1)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、上記式(1)中の R^{12} は、上記式(2-2)となる。

【0170】

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。

20

【0171】

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。

【0172】

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、0.1質量%~50質量%、好ましくは0.1質量%~20質量%である。

30

【0173】

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。

【0174】

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。

【0175】

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。

40

【0176】

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。

【0177】

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

50

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。

【0178】

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。

【0179】

(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。

10

【0180】

次に、[A]アルカリ可溶性樹脂である、ポリイミド樹脂(以下、単に「ポリイミド」とも言う。)について説明する。

【0181】

ポリイミドは、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。

20

【0182】

[A]アルカリ可溶性樹脂である、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。

【0183】

[A]アルカリ可溶性樹脂である、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。

30

【0184】

<[B]キノンジアジド化合物>

本実施形態の第1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、ポジ型の第1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。

【0185】

[B]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。[B]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」と言う。)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。

40

【0186】

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。

【0187】

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。

50

【0188】

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。

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

(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' - スピロピインデン - 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。

【0192】

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。

【0193】

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。

【0194】

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 - 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。

【0195】

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30mol% ~ 85mol%、より好ましくは50mol% ~ 70mol%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。

【0196】

また、[B] 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 9 7 】

これらの [B] 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用いることができる。本実施形態の第 1 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。

10

【 0 1 9 8 】

< [C] 重合性化合物 >

本実施の形態の第 1 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、ネガ型の第 1 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。

【 0 1 9 9 】

20

本実施形態の第 1 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 - ノナンジオールジ (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。

30

【 0 2 0 0 】

[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。

【 0 2 0 1 】

40

第 1 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。

【 0 2 0 2 】

< [D] 感放射線性重合開始剤 >

本実施形態の第 1 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

50

ルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ピイ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。

【0203】

O - アシルオキシム化合物としては、例えば、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)、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。

10

20

【0204】

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。

【0205】

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。

30

【0206】

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。

【0207】

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。

40

【0208】

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。

【0209】

50

ビ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' - ビミダゾールがより好ましい。

【0210】

[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、第1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。

10

【0211】

< [E] 熱酸発生剤 >

本実施形態の第1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℃以下の低温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、第1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。

20

【0212】

[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。

【0213】

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。

30

【0214】

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。

【0215】

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。

40

【0216】

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 - (カンファースルホニルオキシ)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 - (

50

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「PI - 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 - (フェニルスルホニルオキシ) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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 - オキサビシクロ [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 - オキサビシクロ [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) ビシクロ [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 - オキサビシクロ [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) ビシクロ [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 - オキサビシクロ [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) ビシクロ [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 - オキサビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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) ビシクロ [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 - (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

10

20

30

40

50

キシリイミド、N - (ブチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド(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リイミド、N - (ヘキシルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド、N - (ヘプチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド、N - (オクチルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド、N - (ノニルスルホニルオキシ)ナフチルジカルボキシリイミド等が挙げられる。

【0217】

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 - 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ネート等のテトラヒドロチオフェニウム塩が挙げられる。

10

【0218】

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ネート、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リイミドがより好ましい。

【0219】

[E]熱酸発生剤の使用量は、[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、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、第1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。

20

【0220】

<[F]硬化促進剤>

本実施形態の第1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、200以下の低温硬化を実現する点から好適である。

【0221】

[F]硬化促進剤は、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 - ニトロアニリン等の分子中に電子吸引性基とアミノ基を有する化合物、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。

30

【0222】

第1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、第1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200以下の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、第1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。

40

【0223】

<その他の任意成分>

本実施形態の第1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。

50

【 0 2 2 4 】

[界面活性剤]

界面活性剤は、第 1 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、後述する第 2 感放射線性樹脂組成物に使用
可能な、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。

【 0 2 2 5 】

[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。

10

【 0 2 2 6 】

[接着助剤]

接着助剤は、第 1 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。

20

【 0 2 2 7 】

< 第 1 感放射線性樹脂組成物の調製方法 >

本実施形態の第 1 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、[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。この第 1 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。

【 0 2 2 8 】

本実施形態の第 1 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。

30

【 0 2 2 9 】

溶媒の含有量は特に限定されないが、得られる第 1 感放射線性樹脂組成物の塗布性、安
定性等の観点から、第 1 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
。第 1 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。

40

【 0 2 3 0 】

このようにして調製された溶液状の組成物は、孔径 0 . 5 μ m 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。

【 0 2 3 1 】

上記の成分と調整方法によって得られる第 1 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、この第 1 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

50

度であっても絶縁膜を形成することが可能である。

【0232】

次に、従来のSiNからなる層間絶縁膜を代替し、本実施形態のアレイ基板および液晶表示素子の主要構成要素である層間絶縁膜を形成するための、本発明の実施形態の第2感放射線性樹脂組成物について詳しく説明する。

【0233】

<第2感放射線性樹脂組成物>

本発明の実施形態のアレイ基板の層間絶縁膜は、上述したように、有機材料からなる塗布型の層間絶縁膜であり、共通電極と画素電極との間に配置される。本発明の実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、この層間絶縁膜の形成に好適な感放射線性の樹脂組成物である。

10

【0234】

本発明の実施形態である第2感放射線性樹脂組成物は、[X]アルカリ可溶性樹脂、[Y]アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物粒子、並びに、[V]連鎖移動剤を含有して構成される。第2感放射線性樹脂組成物は、さらに、[Z]多官能アクリレートおよび[W]感放射線性重合開始剤を含有することができる。

【0235】

[X]アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像性を有する樹脂であれば限定されない。第2感放射線性樹脂組成物の場合、[X]アルカリ可溶性樹脂について、以下、単に[X]重合体とも言う。

20

【0236】

[X]重合体としては、上述した第1感放射線性樹脂組成物に記載のアクリル系樹脂またはポリイミドを用いることができる。そして、[X]重合体は、それら中でも特に、(X1)芳香環を有する構成単位および(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む重合体とすることができる。

【0237】

また、本発明の実施形態である第2感放射線性樹脂組成物は、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。

【0238】

以下、本実施形態の第2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。

30

【0239】

<[X]重合体>

[X]重合体は、上述したように、(X1)芳香環を有する構成単位、(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む重合体とすることができる。[X]重合体は、アルカリに可溶なアルカリ可溶性樹脂である。ここでは特に、(X1)芳香環を有する構成単位および(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位を含む重合体である、[X]重合体について説明する。

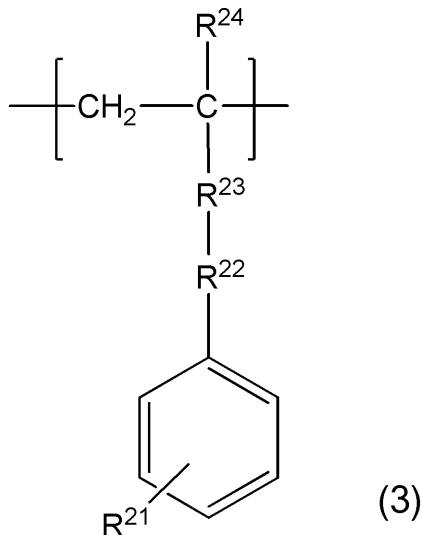
【0240】

(X1)芳香環を有する構成単位は、下記式(3)で示される構成単位である。(X1)芳香環を有する構成単位を含むことによって、得られる硬化膜の誘電特性を向上することができ、また硬化膜の屈折率特性を向上することができ、さらに硬化膜の耐熱性も向上することができる。

40

【0241】

【化 3】



10

【 0 2 4 2 】

上記式(3)中、 R^{21} は、炭素数1～12のアルキル基、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基、ハロゲンを示す。 R^{22} は、単結合、メチレン基、炭素数2～6のアルキレン基を示す。 R^{23} は、単結合、エステル結合を示す。 R^{24} は水素原子、メチル基を示す。

20

【 0 2 4 3 】

(X1)芳香環を有する構成単位を形成するための具体的な重合性化合物としては、以下のものが挙げられる。

【 0 2 4 4 】

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-メトキシスチレン、p-(t-ブトキシ)スチレン；

アクリル酸フェニル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸4-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、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸フェネチル、メタクリル酸フェネチル等が挙げられる。

30

【 0 2 4 5 】

これらのうち特に、スチレン、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルが重合性の観点から望ましい。

【 0 2 4 6 】

[X]重合体における(X1)芳香環を有する構成単位の含有量は、[X]重合体全成分のうちの20mol%～90mol%であることが好ましく、さらに好ましくは、50mol%～80mol%である。

【 0 2 4 7 】

20mol%より少ない含有量の場合、得られる硬化膜の誘電特性や屈折率特性を十分に向上させることが難しく、耐熱性も十分でない。また、90mol%を超える含有量の場合、現像時の現像不良の原因となり、現像残渣が発生しやすくなる。

40

【 0 2 4 8 】

(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位は、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て得られる。反応後の(メタ)アクリル基を有する構成単位は、本実施形態の第1感放射線性樹脂組成物に含有される[A]アルカリ可溶性樹脂が有することのできる、上記式(1)で表された、(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位と同様の構成単位であることが望ましい。

【 0 2 4 9 】

上述した重合体中のカルボキシ基とエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル

50

等の不飽和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。

【0250】

[X]重合体における(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位の含有量は、[X]重合体全成分のうちの10mol% ~ 70mol%であることが好ましく、20mol% ~ 50mol%であることがより好ましい。

10

【0251】

(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位の含有量が10mol%より少ない場合、第2感放射線性樹脂組成物の放射線への感度が低下する傾向にあり、得られる硬化膜の耐熱性も十分でない。また、70mol%より多く含有する場合は、現像時の現像不良の原因となり、現像残渣が発生しやすくなる。

【0252】

重合体中のカルボキシル基は、以下に示すカルボキシル基を有する不飽和単量体を重合することで導入することができる。

【0253】

そのような不飽和単量体としては、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。

20

【0254】

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。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。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。

【0255】

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

【0256】

これらのうち、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。

【0257】

使用割合は、(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有する構成単位の使用割合よりも5mol% ~ 20mol%多いことが望ましい。カルボキシル基の全てをエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステルと反応させてしまうと、アルカリ現像液に対する現像性が損なわれてしまうためである。そこで、5mol% ~ 90mol%の範囲であることが好ましく、15mol% ~ 70mol%の範囲であることがより好ましい。

40

【0258】

[X]重合体は、(X1)芳香環を有する構成単位(以下、単に「(X1)構成単位」とも言う。)、(X2)(メタ)アクリロイルオキシ基を有するの構成単位(以下、単に「(X2)構成単位」とも言う。)、および上述のカルボキシル基を有する構成単位(以下、「(X3)構成単位」と言う。)以外に、以下の不飽和単量体由来の構成単位(以下、「(X4)構成単位」と言う。)を有してもよい。

【0259】

(X4)構成単位としては、以下のオキセタニル基を有する構成単位等を挙げることが

50

できる。

【0260】

オキセタニル基を有する構成単位を形成する不飽和単量体としては、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。

【0261】

(X4) 構成単位であるアルキル基を有する構成単位を形成する不飽和単量体としては、例えば、

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 sec - 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。

【0262】

また、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 . 0² . 6] デカン - 8 - イル、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 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、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 sec - 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、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 . 0² . 6] デカン - 8 - イル、アクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 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。

【0263】

(X4) 構成単位であるマレイミド骨格を有する構成単位を形成する不飽和単量体としては、

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。

【0264】

テトラヒドロフラン骨格を含有する構成単位を形成する不飽和単量体としては、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。

【0265】

10

20

30

40

50

(X4) 構成単位を構成する不飽和単量体のうち、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、メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 ² , 6] デカン - 8 - イル、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。

【0266】

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。

【0267】

使用割合としては、(X1) 構成単位、(X2) 構成単位、カルボキシル基を有する構成単位 ((X3) 構成単位)、(X4) 構成単位との合計に基づいて、10質量% ~ 80質量% が好ましい。

10

【0268】

[X] 重合体は、例えば、溶媒中で重合開始剤の存在下、上記(X1) 構成単位を形成するための化合物(以下、「(X1) 化合物」とも言う。)並びに(X2) 構成単位を形成するための化合物(以下、「(X2) 化合物」とも言う。)(任意の(X3) 構成単位を形成するための化合物(以下、「(X3) 化合物」とも言う。))化合物および(X4) 構成単位を形成するための不飽和単量体(以下、「(X4) 化合物」とも言う。))を共重合することによって製造できる。

【0269】

[X] 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、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アルキルエーテルプロピオネート、メチル - 3 - メトキシプロピオネート、ケトン、エステル等が挙げられる。

20

【0270】

[X] 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。

30

【0271】

[X] 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。

【0272】

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。

40

【0273】

[X] 重合体の重量平均分子量(Mw)は、1000 ~ 30000 が好ましく、5000 ~ 20000 がより好ましい。[X] 重合体のMwを上記範囲とすることで、第2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、重合体[X]のMwおよび数平均分子量(Mn)は、上述した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。

【0274】

<[Y] 金属酸化物粒子>

[Y] 金属の酸化物粒子(以下、単に「金属酸化物粒子」とも言う。)は、本実施形態

50

の第2感放射線性樹脂組成物中に含有されて、得られる層間絶縁膜の誘電率および屈折率を向上させる制御を可能とする。

【0275】

[Y]金属酸化物粒子は、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、インジウム、スズ、アンチモンおよびセリウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの金属の酸化物粒子であり、この中でもジルコニウム、チタニウムまたは亜鉛の酸化物粒子が好ましく、ジルコニウムまたはチタニウムの酸化物粒子がより好ましい。そして、チタン酸塩を用いることも可能である。

【0276】

これらの金属酸化物粒子は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、[Y]金属酸化物粒子としては、上記例示の金属の複合酸化物粒子であってもよい。この複合酸化物粒子としては例えば、ATO (Antimony - Tin Oxide)、ITO、IZO (Indium - Zinc Oxide) 等が挙げられる。これらの金属酸化物粒子としては、市販のものを使用することができる。例えば、シーアイ化成(株)によるナノテック(登録商標)等を使用することができる。そして、チタン酸塩の粒子を用いることもできる。

10

【0277】

[Y]金属酸化物粒子の形状は、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。

【0278】

また、動的光散乱法で求めた[Y]金属酸化物粒子の数平均粒子径は5nm~200nmが好ましく、5nm~100nmがより好ましく、10nm~80nmがさらに好ましい。[Y]金属酸化物粒子の数平均粒子径が5nm未満であると、硬化膜の硬度が低下するおそれがあり、200nmを超えると硬化膜のヘイズが高くなるおそれがある。

20

【0279】

[Y]金属酸化物粒子において、より好ましい金属であるジルコニウムやチタニウムの酸化物を用いた場合は、高い誘電率を実現でき、層間絶縁膜の誘電率の制御を容易にすることができる。また、層間絶縁膜における高い屈折率も実現することができる。ジルコニウムやチタニウムを用いることが好ましい理由としては、それら金属の電気陰性度の低さから、粒子内の分極が高いこと等が考えられる。従って、[Y]金属酸化物粒子としては、電気陰性度1.7以下の金属の酸化物粒子が好ましく、電気陰性度1.6以下の金属の酸化物粒子がより好ましい。

30

【0280】

また、チタン酸塩の粒子を用いる場合、チタン酸塩は、高誘電率化と高屈折率化を達成できる点で好ましい。このようなチタン酸塩としては、チタン酸カリウム、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、チタン酸鉛、チタン酸アルミニウム、チタン酸リチウム等が挙げられる。これのうち、特に、高誘電率化の観点から、チタン酸バリウムおよびチタン酸ストロンチウムが好ましい。

【0281】

[Y]金属酸化物粒子は、分散剤とともに分散媒に分散させ、金属酸化物粒子分散液として第2感放射線性樹脂組成物に用いられることが望ましい。このようにすることで、分散剤を含有することにより均一に[Y]金属酸化物粒子を分散させ、塗布性を高めることができ、得られる硬化膜の密着性を高め、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。

40

【0282】

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PO-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

50

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であることが好ましい。

【0283】

分散媒としては、[Y]金属酸化物粒子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、[Y]金属酸化物粒子を均一に分散させることができる。

【0284】

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。

10

20

【0285】

分散液の金属酸化物粒子は、好ましくは5%~50%、さらに好ましくは10%~40%であることが望ましい。

【0286】

[Y]金属酸化物粒子の配合量としては、特に限定されないが、[X]重合体100質量部に対して、0.1質量部~1500質量部が好ましく、1質量部~1000質量部がより好ましい。[Y]金属酸化物粒子の配合量が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。逆に、金属酸化物粒子の配合量が1500質量部を超えると、第2感放射線性樹脂組成物の塗布性が低下し、また、得られる硬化膜のヘイズが高くなるおそれがある。

30

【0287】

[Y]金属酸化物粒子の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。尚、[X]重合体にオキシラニル基等のカチオン重合性の高い重合性基が存在する場合、[Y]金属酸化物粒子に上記のものを用いることで、紫外線等の放射線の照射によって[Y]金属酸化物粒子の表面が光触媒的に作用し、[X]重合体の架橋反応を触媒的に促進する場合がある。その場合、[Y]金属酸化物粒子の比表面積が上記範囲であることで、上記光触媒的な作用が効果的に発現し、さらに高い所望の感放射線特性が発揮される。

40

【0288】

<[Z]多官能アクリレート>

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、多官能アクリレートを含有することができ、多官能アクリレートとしては、分子内に複数の（メタ）アクリロイル基を有する重合性化合物を含有することができる。この重合性化合物の機能の一つとしては、第2感放射線性樹脂組成物に放射線である光が照射された際に、重合して高分子量化することや架橋構造を形成することが挙げられる。こうした重合性化合物の含有により、第2感放射線性樹

50

脂組成物の塗膜全体を硬化させることができる。そして、光照射部分とそうでない部分のコントラストを向上させ、現像時の剥離の防止と残渣の形成を抑制することができる。

【0289】

尚、ここで、「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基またはメタアクリロイル基のことを指し、「分子内に複数の(メタ)アクリロイル基を有する」とは、その分子内に存在するアクリロイル基およびメタアクリロイル基の合計が2以上であることを指す。その場合、それら基の合計数が2以上であればよく、アクリロイル基およびメタアクリロイル基のいずれかが存在しなくてもよい。

【0290】

分子内に複数の(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物の例としては、以下のものを挙げることができる。

10

【0291】

分子内に2つの(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物としては、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(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、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチルエチルプロパンジオール(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンメタノールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリ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、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(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、2-エチル-2-ブチル-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、フルオレンジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジ(メタ)アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-エチル-2-ブチル-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

30

【0292】

分子内に3つの(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ(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、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ{(メタ)アクリロイルオキシプロピル}エーテル、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ{(メタ)アクリロイルオキシエチル}イソシアヌレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

40

【0293】

分子内に4つの(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)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が挙げられる。

【0294】

50

分子内に5つの(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物としては、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0295】

分子内に6つの(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0296】

[Z]多官能アクリレートは、7つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する重合性化合物であってもよい。また、[Z]多官能アクリレートは、上述の重合性化合物のうち、水酸基を有する(メタ)アクリレート類、およびこれらの水酸基へのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加物のポリ(メタ)アクリレート類であってもよい。さらに、[Z]多官能アクリレートとしては、2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であれば、オリゴエステル(メタ)アクリレート類、オリゴエーテル(メタ)アクリレート類、およびオリゴエポキシ(メタ)アクリレート類等を用いることができる。

10

【0297】

[Z]多官能アクリレートとしては、これらの中では、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、フルオレンジ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート{デンドリマー(メタ)アクリレート}が、重合性に優れる点でより好ましい。

20

【0298】

以上で[Z]多官能アクリレートとして例示された重合性化合物の市販品については、例えば、東亜合成株式会社製アロニックス(登録商標)M-400、M-404、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-313、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、TO-1450、TO-1382、日本化薬株式会社製KAYARAD(登録商標)D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPTA、共栄社化学株式会社製ライトアクリレートPE-4A、DPE-6A、DTMP-4A、大阪有機化学工業株式会社製ビスコート#802；トリペンタエリスリトールオクタアクリレートおよびトリペンタエリスリトールヘプタアクリレートの混合物等を挙げることができる。

30

40

【0299】

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物における[Z]多官能アクリレートの含有量は、第2感放射線性樹脂組成物全体に対して、1質量%~20質量%が好ましい。また、本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物が、有機溶剤を含有する場合、第2感放射線性樹脂組成物における[Z]多官能アクリレート重合性化合物の含有量は、有機溶剤を除く成分

50

の合計に対して5質量%～50質量%以下の範囲内とすることが好ましく、10質量%～40質量%の範囲内であることがより好ましい。〔Z〕多官能アクリレートが上記範囲で含有されることで、第2感放射線性樹脂組成物から、高い硬度の硬化膜を得ることができる。

【0300】

<〔V〕連鎖移動剤>

上述したように、感放射線性の樹脂組成物を用いることにより、硬化膜を形成し、層間絶縁膜として好適な塗布型の有機絶縁膜を得ることができる。しかし、その有機絶縁膜が、例えば、1μm程度以下の薄膜であり、また、ラジカル硬化性である場合、硬化が不十分となりやすい。層間絶縁膜は、硬化が不十分であると、パターンング時における現像剥離や、成膜後の絶縁特性、特に、リーク電流特性が悪化する傾向にある。

10

【0301】

そのため、本発明者は、本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物の硬化性能を高めるための検討を行い、硬化性向上に連鎖移動剤が有効であることを見出した。すなわち、本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物では、〔V〕成分として〔V〕連鎖移動剤を含有する。連鎖移動反応は、ラジカル重合において、成長ポリマー鎖のラジカルが別の分子に移動する反応であり、連鎖移動剤は、連鎖移動反応を起こす薬剤である。本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、〔V〕連鎖移動剤を含有することで、例えば、1μm以下の薄膜の層間絶縁膜であっても、十分に高い硬化性で提供することができる。

【0302】

20

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物に含有される〔V〕連鎖移動剤としては、ラジカル重合反応において連鎖移動剤として機能する化合物であれば特に限定されるものではない。本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物において含有が好ましい〔V〕連鎖移動剤としては、ピラゾール誘導体、アルキルチオール類等を含むものを挙げることができる。

【0303】

そして、好ましい〔V〕連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト基（チオール基）を有する化合物等を含むものを挙げることができ、より好ましい〔V〕連鎖移動剤としては、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物等を含むものを挙げることができる。

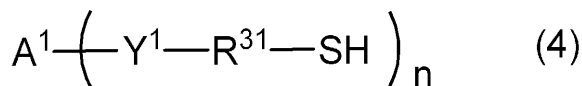
【0304】

30

〔V〕連鎖移動剤に含有されることが好ましい、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物は、1分子中に2個以上のメルカプト基を有する限り特に限定されるものではない。例えば、下記式(4)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種を挙げることができる。

【0305】

【化4】



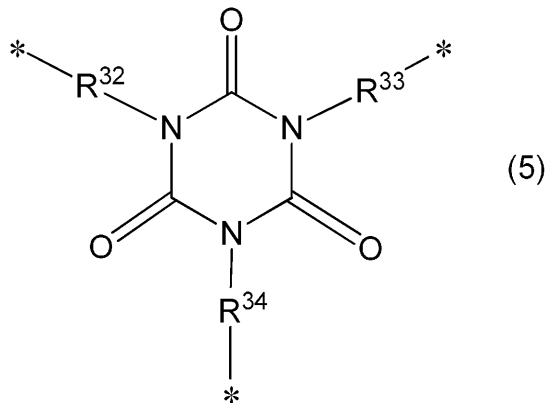
【0306】

40

上記式(4)中、 R^{31} は、メチレン基、炭素数2～10のアルキレン基である。但し、これらの基は水素原子の一部または全部がアルキル基で置換されていてもよい。 Y^1 は、単結合、 $-CO-$ または $-O-CO-$ *である。但し、*を付した結合手が R^{31} と結合する。 n は2～10の整数である。 A^1 は、1個または複数個のエーテル結合を有していてもよい炭素数2～70のn価の炭化水素基、または、 n が3の場合下記式(5)で示される基である。

【0307】

【化 5】



10

【0308】

上記式(5)中、 $R^{32} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立してメチレン基または炭素数2～6のアルキレン基である。「*」は、それぞれ結合手であることを表す。

【0309】

上記式(4)で表される化合物として、典型的にはメルカプトカルボン酸と多価アルコールとのエステル化物等を使用することができる。エステル化物を構成するメルカプトカルボン酸としては、例えば、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトブタン酸、3-メルカプトペンタン酸等が挙げられる。また、エステル化物を構成する多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、テトラエチレングリコール、ジペンタエリスリトール、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

20

【0310】

上記式(4)で表される化合物としては、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)-トリオンが好ましい。

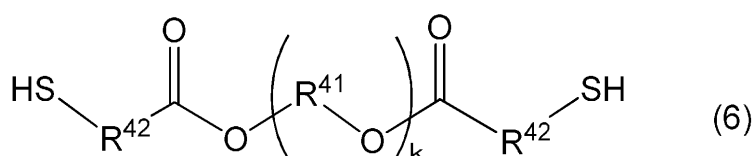
30

【0311】

チオール化合物の1分子中に2個以上のメルカプト基を有する化合物としては、下記式(6)～下記式(8)で表される化合物を用いることもできる。

【0312】

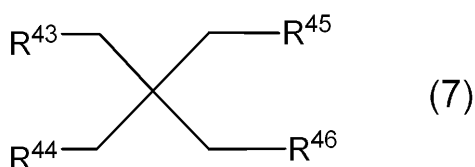
【化 6】



40

【0313】

【化 7】



50

【0314】

上記式(6)中、 R^{41} は、メチレン基または炭素数2～20のアルキレン基である。 R^{42} は、メチレン基または炭素数2～6の直鎖若しくは分岐アルキレン基である。 k は1～20の整数である。

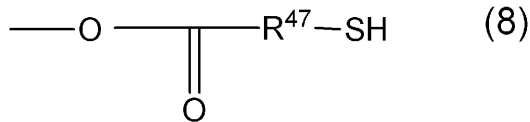
【0315】

上記式(7)中、 $R^{43} \sim R^{46}$ は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基または下記式(8)で表される基である。但し、 $R^{43} \sim R^{46}$ の少なくとも1つは下記式(8)で表される基である。

【0316】

【化8】

10



【0317】

上記式(8)中、 R^{47} は、メチレン基または炭素数2～6の直鎖若しくは分岐アルキレン基である。

【0318】

[V]連鎖移動剤としては、1種または2種以上の化合物を混合して使用できる。第2感放射線性樹脂組成物における[V]連鎖移動剤の含有割合としては、[A]アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.5質量部～20質量部が好ましく、1質量部～15質量部がより好ましい。[V]連鎖移動剤の使用量が0.5重量部より少ないと硬化性向上の効果が十分に得られず、また、20重量部を超えると、感度が鋭敏になり過ぎ、漏れ光での硬化性も高まることでパターン形状が損なわれるおそれがある。

20

【0319】

<[W]感放射線性重合開始剤>

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、[Z]多官能アクリレートとともに[W]感放射線性重合開始剤を含有することができる。[W]感放射線性重合開始剤は、放射線に感応して[Z]多官能アクリレートの重合を開始し得る活性種を生じる成分である。[W]感放射線性重合開始剤は、例えば、光ラジカル重合開始剤である。このような[W]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、イミダゾール化合物等が挙げられ、上述した第1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と同様のものを挙げるができる。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。

30

【0320】

[W]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。

【0321】

[W]感放射線性重合開始剤の含有量は、[X]重合体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。[W]感放射線性重合開始剤の含有量を1質量部～40質量部とすることで、第2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層間絶縁膜を形成できる。

40

【0322】

<任意成分>

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、[X]重合体、[Y]金属酸化物粒子および[V]連鎖移動剤に加え、[Z]多官能アクリレートおよび[W]感放射線性重合開始剤を含有することができ、さらに、[Y]金属酸化物粒子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、必要に応じて、界面活性剤等のその他の任意成分を含有できる。任意成分は、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。

50

【 0 3 2 3 】

[界面活性剤]

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物に含有される界面活性剤は、第2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。

【 0 3 2 4 】

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 - テトラフルオロプロピル)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 - テトラフルオロプロピル)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。

【 0 3 2 5 】

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。

【 0 3 2 6 】

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K341(信越化学工業(株)製)等が挙げられる。

【 0 3 2 7 】

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、[X]重合体100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.05質量部以上5質量部以下である。界面活性剤の使用量を0.01質量部以上10質量部以下とすることによって、第2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。

【 0 3 2 8 】

< 第2感放射線性樹脂組成物の調製 >

本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物は、[X]重合体、[Y]金属酸化物粒子、および、[V]連鎖移動剤を混合して調製され、また、必要に応じて[Z]多官能アクリレートおよび[W]感放射線性重合開始剤を混合して調製され、さらに必要に応じて界面活性剤を混合して調製される。このとき、分散液状態の第2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、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。

【 0 3 2 9 】

有機溶剤の機能としては、第2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、成形性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第2感放射線性樹脂組成物の粘度としては、例えば、0.1mPa・s~50000mPa・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。

【0330】

第2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ことができる。

【0331】

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。

【0332】

本実施形態の第2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。

【0333】

分散液状態の第2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。

【0334】

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

【0335】

<液晶配向剤>

本実施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の形成が可能である。

【0336】

このように、本実施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、下層の絶縁膜や層間絶縁膜に対して、高温での熱履歴を与えずに済む。

【0337】

本実施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。

【0338】

[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。

【0339】

10

20

30

40

50

〔Ｌ〕感放射線性重合体の光配向性基は、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。

【０３４０】

〔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

【０３４１】

また、〔Ｌ〕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。

【０３４２】

〔〔Ｍ〕ポリイミド〕

20

〔Ｍ〕ポリイミドは、光配向性基を有さないポリイミドである。本実施形態の液晶配向剤は、〔Ｍ〕ポリイミドを含有することができる。

【０３４３】

〔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。

【０３４４】

〔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

【０３４５】

〔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。

【０３４６】

〔〔Ｎ〕その他の成分〕

40

本実施形態の液晶配向剤は、光配向性基を有する〔Ｌ〕感放射線性重合体および光配向性基を有さない〔Ｍ〕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。

【０３４７】

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

【０３４８】

< 層間絶縁膜、絶縁膜、配向膜およびアレイ基板の製造方法 >

50

本実施形態のアレイ基板の製造工程においては、上述した本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物を用いて第2の絶縁膜である層間絶縁膜を形成する工程が主要な工程として含まれる。そして、本実施形態の第1感放射線性樹脂組成物を用いて第1の絶縁膜である絶縁膜を形成する工程を含むことができる。

【0349】

さらに、本実施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、上述した本実施形態の液晶配向剤から配向膜を形成する工程を含むことができる。

【0350】

本実施形態のアレイ基板の製造方法においては、絶縁膜、層間絶縁膜および配向膜の順でそれぞれが形成され、まず、基板上に絶縁膜が形成される。そのため、本実施形態のアレイ基板の製造方法は、下記の工程[1]～工程[4]をこの順で含むことが好ましい。次に、絶縁膜の形成された基板上で、共通電極と画素電極との間に配置された層間絶縁膜が形成されるように、下記の工程[5]～工程[7]をこの順で含むことが好ましい。さらに、絶縁膜および層間絶縁膜等が形成されたアレイ基板上に配向膜を形成するよう、工程[8]を含むことが好ましい。

【0351】

本実施形態のアレイ基板の製造方法に含まれる工程[1]～工程[8]は、以下のとおりである。

【0352】

[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第1感放射線性樹脂組成物の塗膜を、スイッチングに用いられる能動素子の形成された基板上に形成する工程（以下、「工程[1]」と言うことがある。）。尚、基板には、電極等が形成されていてもよい。以下では、能動素子および電極等、すなわち、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併せて、「能動素子等」と総称することがある。

【0353】

[2]工程[1]で形成された第1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]」と言うことがある。）。

【0354】

[3]工程[2]で放射線が照射された塗膜を現像する工程（以下、「工程[3]」と言うことがある。）。

【0355】

[4]工程[3]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、「工程[4]」と言うことがある。）。

【0356】

[5]本発明の実施形態の第2感放射線性樹脂組成物の塗膜を、工程[1]～工程[4]を経て形成された絶縁膜を有する基板に形成する工程（以下、「工程[5]」と言うことがある。）。

【0357】

[6]工程[5]で形成した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[6]」と言うことがある。）。

【0358】

[7]工程[6]で放射線を照射された塗膜を現像する工程（以下、「工程[7]」と言うことがある。）。

【0359】

[8]液晶配向剤の塗膜を、工程[1]～工程[4]を経て形成された絶縁膜と、工程[5]～工程[7]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、「工程[8]」と言うことがある。）。

【0360】

10

20

30

40

50

上記工程〔４〕と工程〔５〕の間には、工程〔４〕で形成された絶縁膜の上に共通電極を設ける工程を有することが好ましい。そして、上記工程〔７〕と工程〔８〕の間には、工程〔７〕で形成された層間絶縁膜の上に櫛歯形状の画素電極を設ける工程を有することが好ましい。これら上記工程〔４〕と工程〔５〕の間および上記工程〔７〕と工程〔８〕の間の各工程では、公知の技術を利用して、共通電極および画素電極が形成される。

【０３６１】

工程〔１〕～工程〔４〕によれば、パターニング性に優れた本実施形態の第１感放射線性樹脂組成物を用いて、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。

10

【０３６２】

そして、工程〔５〕～工程〔７〕によれば、本実施形態の第２感放射線性樹脂組成物を用いて、能動素子等、絶縁膜、共通電極等の形成された基板上に層間絶縁膜を形成することができる。そして、上述したように、層間絶縁膜上に櫛歯形状の画素電極を設けることにより、共通電極と画素電極との間に配置された層間絶縁膜を得ることができる。

【０３６３】

形成された層間絶縁膜は、塗布法等による簡便な成膜とパターニングが可能な塗布型の層間絶縁膜であって、有機材料を用いて構成され、ＩＴＯ等からなる共通電極との間で優れた接着力を示す。また、層間絶縁膜は、薄膜であっても硬化性に優れ、その結果、優れた絶縁性を示す。さらに、誘電率が所望の値に制御されて静電容量が制御されており、従来技術であるＳｉＮからなる層間絶縁膜を代替して、好適に用いることができる。

20

【０３６４】

また、工程〔８〕によれば、本実施形態の液晶配向剤を用い、低温硬化によって基板上に配向膜を形成することができる。

【０３６５】

したがって、工程〔１〕～工程〔８〕によれば、所定の位置にコンタクトホールが設けられた高信頼性の絶縁膜と、所望の誘電率と優れた絶縁性とを備えた塗布型の層間絶縁膜とを有する本実施形態のアレイ基板が製造される。

【０３６６】

また、本実施形態のアレイ基板の製造方法は、本実施形態の第１感放射線性樹脂組成物および第２感放射線性樹脂組成物等を用い、絶縁膜および層間絶縁膜を、従来に比べ、比較的低温の加熱により形成することができる。また、配向膜についても、従来に比べ、比較的低温の加熱により形成することができる。したがって、省エネルギーの観点から液晶表示素子等の製造工程における加熱工程の低温化が望まれる場合に好適となる。

30

【０３６７】

以下、上述の工程〔１〕～工程〔４〕、工程〔５〕～工程〔７〕および工程〔８〕についてより詳細に説明する。

【０３６８】

〔工程〔１〕〕

本工程では、本実施の形態の第１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、スイッチングに用いるための能動素子および電極等が形成されている。これら能動素子等は、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等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。

40

【０３６９】

上記基板において、能動素子等が形成された面に、第１感放射線性樹脂組成物を塗布した後、プレバークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。

【０３７０】

50

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、シリコン基板、あるいは、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。

【0371】

第1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。

10

【0372】

上述のプレバークの条件は、第1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、0.5 μm ~ 10 μm が好ましく、1.0 μm ~ 7.0 μm 程度がより好ましい。

【0373】

[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。

20

【0374】

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 nm ~ 550 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。

【0375】

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 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 J/m² ~ 10000 J/m² とすることができ、100 J/m² ~ 5000 J/m² が好ましく、200 J/m² ~ 3000 J/m² がより好ましい。

30

【0376】

本実施の形態の第1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/m² 以下、さらには600 J/m² 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。

【0377】

[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、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。

40

【0378】

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、界面活性剤をそれのみで、または、上述の水溶性有機溶媒の添加とともに、適当

50

量添加して使用することもできる。

【0379】

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、所望のパターンが得られる。

【0380】

[工程[4]]

次いで、工程[3]で得られた塗膜を、ホットプレート、オーブ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形態の絶縁膜が得られる。硬化後の絶縁膜の膜厚は、 $1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ 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。

10

【0381】

本実施の形態の第1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、オーブン中では30分間～180分間とすることが好ましい。

20

【0382】

第1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。

【0383】

工程[4]で絶縁膜を形成した後は、絶縁膜の上に、第1の電極として、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。

30

【0384】

[工程[5]]

本工程では、工程[4]で得られた絶縁膜付きの基板を用い、その基板上に本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物を塗布する。次いで、好ましくは塗布面を加熱(プレバーク)し、塗膜に溶剤が含有される場合にその溶剤を除去して、塗膜を形成する。

【0385】

第2感放射線性樹脂組成物の塗布方法としては、特に限定されない。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)、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット法等の適宜の方法を採用することができる。これらの塗布方法の中でも、特にスピンコート法またはスリットダイ塗布法が好ましい。プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、好ましくは70～120で1分間～10分間程度とすることができ。

40

【0386】

[工程[6]]

次いで、本工程では、工程[5]で形成された基板上の塗膜の少なくとも一部に、放射線を照射する。この場合、塗膜の一部に放射線を照射する際には、所定のパターンを有するフォトマスクを介して行うことが好ましい。放射線の照射に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用できる。これらの放射線の中でも、波長が190nm～450nmの範囲にある放射線が好ましく、特に365nmの紫外線を含む放射線が好ましい。

50

【0387】

工程〔6〕における放射線の照射量は、放射線の波長365nmにおける強度を、照度計(OAI model 356、OAI Optical Associates Inc. 製)により測定した値として、好ましくは $100\text{ J/m}^2 \sim 10000\text{ J/m}^2$ 、より好ましくは $500\text{ J/m}^2 \sim 6000\text{ J/m}^2$ である。

【0388】

〔工程〔7〕〕

次いで、本工程では、工程〔6〕で得られた放射線照射後の塗膜を現像することにより、不要な部分(第2感放射線性樹脂組成物の塗膜がネガ型の場合は、放射線の非照射部分)を除去して、所定のパターンを形成する。

10

【0389】

工程〔7〕の現像工程に使用される現像液としては、アルカリ(塩基性化合物)の水溶液からなるアルカリ現像液の使用が好ましい。アルカリの例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ；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級アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0390】

また、このようなアルカリ現像液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。アルカリ現像液におけるアルカリの濃度は、適当な現像性を得る観点から、好ましくは0.1質量%～5質量%とすることができる。現像方法としては、例えば、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法、シャワー法等の適宜の方法を利用することができる。現像時間は、第2感放射線性樹脂組成物の組成によって異なるが、好ましくは10秒間～180秒間程度である。このような現像処理に続いて、例えば、流水洗浄を30秒間～90秒間行った後、例えば、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、所望のパターンを形成することができる。

20

【0391】

以上のように、工程〔5〕～工程〔7〕により形成された基板上の層間絶縁膜は、透明性が高く、また、5～200程度となる高い誘電率を示すことができる。また、優れた硬化性を備えるため、薄膜化することも可能である。したがって、薄膜化等の膜厚の調整を併せて行うことができ、従来のSiNからなる層間絶縁膜を用いた場合と同様の静電容量特性を有するように、その制御を行うことができる。

30

【0392】

さらに、層間絶縁膜は、通常の有機膜に比べ、高い屈折率を有している。本実施形態の第2感放射線性樹脂組成物から形成される層間絶縁膜は、各成分の配合比等によって異なるが、1.50以上、さらには1.55以上の高い値の屈折率を有している。そのため、後述する画素電極等を構成するITO等との間の屈折率差を小さくすることができ、その屈折率差に起因する表示品位の低下を抑えることができる。

【0393】

層間絶縁膜の膜厚としては、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ である。そして、本実施形態の層間絶縁膜は、本実施形態の第2の感放射線性樹脂組成物を用いて形成され、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚であっても優れた硬化性を示すことができる。したがって、特に好ましい層間絶縁膜の膜厚としては、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ を挙げることができる。

40

【0394】

上述したように、層間絶縁膜を形成した後は、その層間絶縁膜の上に、第2の電極として、櫛歯形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、層間絶縁膜の上に、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、上述した層間絶縁膜上に透明電極として櫛歯形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

50

氣的接続を可能にする。

【0395】

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。

【0396】

[工程[8]]

工程[7]で得られた絶縁膜および層間絶縁膜付きの基板を用い、上述のように共通電極上の層間絶縁膜の上に画素電極を形成した後、画素電極上に、本実施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

【0397】

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。

【0398】

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等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

【0399】

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。

【0400】

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、直線偏光若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

【0401】

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。

40

【0402】

放射線の照射量としては、好ましくは1 J / m² 以上10000 J / m² 未満であり、より好ましくは10 J / m² ~ 3000 J / m² である。

【0403】

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。

【0404】

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、2

50

00 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ける低温とすることにより、上述した工程[1]～工程[4]で形成された絶縁膜および工程[5]～工程[7]で形成された層間絶縁膜が、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】

【0405】

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。

【0406】

<第1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Mwは、8000、分子量分布(Mw/Mn)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。

【0407】

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 -メチルスチレンジイマー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Mwは、12500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プロミド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Mwは、14200であった。

【0408】

第1感放射線性樹脂組成物の調製

[ポジ型の第1感放射線性樹脂組成物の調製]

[A]成分(アルカリ可溶性樹脂)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(キノンジアジド化合物)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(1.0mol)30質量部、および[E]成分(熱酸発生剤)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 μ mのメンブランフィルタで濾過して、第1感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0409】

10

20

30

40

50

[ネガ型の第 1 感放射線性樹脂組成物の調製]

[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 1 0 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 1 0 0 質量部 (固形分) に相当する量、および [C] 成分 (重合性化合物) 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)) 1 0 0 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 (登録商標) 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 3 0 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 μ m のミリポアフィルタで濾過することにより、第 1 感放射線性樹脂組成物を調製した。

10

【 0 4 1 0 】

< 第 2 感放射線性樹脂組成物の調製 >

合成例 3

[共重合体 (α) の合成]

第 2 感放射線性樹脂組成物の成分となる [X] 重合体である共重合体 (α) の合成を、以下に従い行った。

【 0 4 1 1 】

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル 4 質量部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート 1 9 0 質量部を仕込み、引き続きメタクリル酸 5 5 質量部、メタクリル酸ベンジル 4 5 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 質量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 8 0 $^{\circ}$ C に上昇し、この温度を 4 時間保持した後、1 0 0 $^{\circ}$ C 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。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 . 0 5 質量部を加え、空気雰囲気下 9 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間攪拌後、メタクリル酸グリシジル 7 4 質量部を入れて 9 0 $^{\circ}$ C のまま 1 0 時間反応させることにより、共重合体 (α) を得た (固形分濃度 = 3 5 . 0 %) 。共重合体 (α) の M w は、9 0 0 0 であった。

20

30

【 0 4 1 2 】

このとき、 1 H - N M R 、 F T - I R から求めた、共重合体 (α) 中の、上述した (X 1) 構造単位の含有率は、3 7 . 5 m o l % であった。

【 0 4 1 3 】

合成例 4

[共重合体 (β) の合成]

[X] 重合体である共重合体 (β) の合成を、以下に従い行った。

【 0 4 1 4 】

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 質量部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート 1 9 0 質量部を仕込み、引き続きメタクリル酸 8 5 質量部、メタクリル酸ベンジル 1 5 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 質量部を仕込み、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 8 0 $^{\circ}$ C に上昇し、この温度を 4 時間保持した後、1 0 0 $^{\circ}$ C 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。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 . 0 5 質量部を加え、空気雰囲気下 9 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分間攪拌後、メタクリル酸グリシジル 7 4 質量部を入れて 9 0 $^{\circ}$ C のまま 1 0 時間反応させることにより、共重合体 (β) を得た (固形分濃度 = 3 5 . 5 %) 。共重合体 (β) の M w は、1 0 0 0 0 であった。

40

【 0 4 1 5 】

50

このとき、 ^1H -NMR、FT-IRから求めた、共重合体(β)中、(X1)構造単位の含有率は、8.5mol%であった。

【0416】

合成例5

[エポキシ基を有する樹脂(γ)の合成]

比較例を構成するために、エポキシ基を有する樹脂である共重合体(γ)の合成を、以下に従い行った。

【0417】

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10質量部、メタクリル酸グリシジル40質量部、メタクリル酸メチル50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(γ)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(γ)のMwは、9000であり、分子量分布(Mw/Mn)は2.3であった。

10

【0418】

実施例1

[第2感放射線性樹脂組成物の調製1]

分散剤としてポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル3質量部、分散媒としてメチルエチルケトン90質量部を混合し、ホモジナイザーで攪拌しながら[Y]成分(金属酸化物粒子)としてジルコニウム酸化物粒子(ZrO_2 粒子)7質量部を約10分間にわたって徐々に加えた。ジルコニウム酸化物粒子の添加の後、約15分攪拌した。得られたスラリーを、SCミルを用いて分散し、 ZrO_2 粒子分散液を得た。

20

【0419】

[X]重合体として合成例3で合成した共重合体(α)を含む溶液(共重合体100質量部(固形分)に相当する量)に、上記 ZrO_2 粒子分散液415質量部、[Z]成分(多官能アクリレート)である多官能アクリレート1としてコハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成(株)製の「アロニックス(登録商標)TO-756」)100質量部、[V]成分(連鎖移動剤)としてメルカプト基を有する化合物である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)(堺化学工業(株)製商品名:PEMPII-20P)(以下、PEMPと言う。)を10質量部、[W]成分(感放射線性重合開始剤)として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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア(登録商標)907)3質量部、シリコン系の界面活性剤としてSH8400FLUID(東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製)0.3質量部を加え、第2感放射線性樹脂組成物を調製した。

30

【0420】

実施例2

[第2感放射線性樹脂組成物の調製2]

本実施例2では、[Y]成分(金属酸化物粒子)として、ジルコニウム酸化物粒子(ZrO_2 粒子)に代えて、チタニウム酸化物粒子の TiO_2 粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして TiO_2 粒子分散液を調整した。次いで、この TiO_2 粒子分散液を用い、[Z]成分(多官能アクリレート)として多官能アクリレート2であるMAX-3510(日本化薬(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして、第2感放射線性樹脂組成物を調製した。

40

【0421】

実施例3

[第2感放射線性樹脂組成物の調製3]

本実施例3では、[Y]成分(金属酸化物粒子)として、ジルコニウム酸化物粒子(ZrO_2 粒子)に代えて、チタン酸塩であるチタン酸バリウム粒子を用いた以外は、実施例

50

1と同様にしてチタン酸バリウム粒子分散液を調整した。次いで、このチタン酸バリウム粒子分散液を用い、[Z]成分(多官能アクリレート)として多官能アクリレート2であるMAX-3510(日本化薬(株)製)を用いた以外は実施例1と同様にして、第2感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0422】

実施例4

[第2感放射線性樹脂組成物の調製4]

本実施例4では、実施例1と同様の方法で得られた ZrO_2 粒子分散液を用いた。

【0423】

[X]重合体として合成例4で合成した共重合体(β)を含む溶液(共重合体100質量部(固形分)に相当する量)に、上記 ZrO_2 粒子分散液415質量部、[Z]成分(多官能アクリレート)である多官能アクリレート2としてMAX-3510(日本化薬(株)製)100質量部、[V]成分(連鎖移動剤)としてメルカプト基を有する化合物である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)(SC有機化学(株)製)(以下、DPMPと言う。)を30質量部、[W]成分(感放射線性重合開始剤)として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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア(登録商標)907)3質量部、シリコン系の界面活性剤としてSH8400 FLUID(東レダウコーニングシリコン(株)製)0.3質量部を加え、第2感放射線性樹脂組成物を調製した。

10

20

【0424】

実施例5

[第2感放射線性樹脂組成物の調製5]

本実施例5では、[X]重合体として合成例3で合成した共重合体(α)を含む溶液(共重合体100質量部(固形分)に相当する量)に対し、上記 ZrO_2 粒子分散液を700質量部加えた以外は、実施例1と同様の方法で第2感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0425】

比較例1

[感放射線性樹脂組成物の調製1]

本比較例1では、実施例1と同様の方法で得られた ZrO_2 粒子分散液を用いた。

30

【0426】

[X]重合体として合成例5で合成した共重合体(γ)を含む溶液(共重合体100質量部(固形分)に相当する量)に、上記 ZrO_2 粒子分散液415質量部、[Z]成分(多官能アクリレート)である多官能アクリレート1としてコハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート(東亜合成(株)製の「アロニックス(登録商標)TO-756」)100質量部、[W]成分(感放射線性重合開始剤)として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(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア(登録商標)907)3質量部、シリコン系の界面活性剤としてSH8400 FLUID(東レダウコーニングシリコン(株)製)0.3質量部を加え、第1比較例である感放射線性樹脂組成物を調製した。

40

【0427】

比較例2

[感放射線性樹脂組成物の調製2]

本比較例2では、[Y]成分(金属酸化物粒子)を含有せずに感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0428】

[X]重合体として合成例3で合成した共重合体(α)を含む溶液(共重合体100質量部(固形分)に相当する量)に、[Z]成分(多官能アクリレート)として多官能アクリレート2であるMAX-3510(日本化薬(株)製)を100質量部、[W]成分(感放射線性重合開始剤)として2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モル

50

フォリノプロパン - 1 - オン (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア (登録商標) 907) 3 質量部、シリコン系の界面活性剤として SH8400 FLUID (東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製) 0.3 質量部を加え、第 2 比較例である感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0429】

比較例 3

[感放射線性樹脂組成物の調製 3]

本比較例 3 では、実施例 1 と同様の方法で得られた ZrO_2 粒子分散液を用いた。

【0430】

[X] 重合体として合成例 5 で合成した共重合体 (y) を含む溶液 (共重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量) に、上記 ZrO_2 粒子分散液 140 質量部、[Z] 成分 (多官能アクリレート) である多官能アクリレート 1 としてコハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成 (株) 製の「アロニックス (登録商標) TO-756」) 100 質量部、[V] 成分 (連鎖移動剤) としてメルカプト基を有する化合物である PEMP を 10 質量部、[W] 成分 (感放射線性重合開始剤) として 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 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア (登録商標) 907) 3 質量部、シリコン系の界面活性剤として SH8400 FLUID (東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製) 0.3 質量部を加え、第 3 比較例である感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0431】

比較例 4

[感放射線性樹脂組成物の調製 4]

本比較例 4 では、実施例 1 と同様の方法で得られた ZrO_2 粒子分散液を用いた。

【0432】

[X] 重合体として合成例 5 で合成した共重合体 (y) を含む溶液 (共重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量) に、上記 ZrO_2 粒子分散液 1300 質量部、[Z] 成分 (多官能アクリレート) である多官能アクリレート 1 としてコハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亜合成 (株) 製の「アロニックス (登録商標) TO-756」) 100 質量部、[V] 成分 (連鎖移動剤) としてメルカプト基を有する化合物である PEMP を 10 質量部、[W] 成分 (感放射線性重合開始剤) として 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 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア (登録商標) 907) 3 質量部、シリコン系の界面活性剤として SH8400 FLUID (東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製) 0.3 質量部を加え、第 4 比較例である感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0433】

実施例 6

[硬化膜の評価]

実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を使用し、以下のように硬化膜を形成し、特性の評価を行った。

【0434】

(膜厚の評価)

特性の評価を行うために、実施例 1 ~ 実施例 4 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて形成される各硬化膜の膜厚は、0.3 μm を目標値とした。実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて形成される各硬化膜の膜厚は、0.5 μm を目標値とした。比較例 1 ~ 比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて形成される各硬化膜の膜厚は、0.3 μm を目標値とした。比較例 3 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜の膜厚は、0.1 μm を目標値とした。比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜の膜厚は、0.9 μm を目標値とした。各硬化膜の目標値となる膜厚 (μm) を、後に示す表 1 にまとめて示した。

【 0 4 3 5 】

そして、後述するように、比較例 3 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合を除き、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合は、評価用の硬化膜を形成することができた。その場合、触針式膜厚測定器 (α ステップ) を用い、形成された各硬化膜の膜厚を測定し、目標値として示した膜厚が実際の硬化膜で実現されていること確認した。硬化膜の望ましい膜厚は、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 0.8\ \mu\text{m}$ であることがわかる。

【 0 4 3 6 】

(パターニング性の評価)

ガラス基板 (「コーニング (登録商標) 7 0 5 9」 (コーニング社製)) に、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を、スピナを用いて塗布した後、ホットプレート上で 90°C にて 2 分間プレバークして塗膜を形成した。

10

【 0 4 3 7 】

次いで、得られたガラス基板上の塗膜に対し、キヤノン (株) 製 P L A (登録商標) - 5 0 1 F 露光機 (超高压水銀ランプ) を用い、 $5\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ のパターンを有するマスクを介して露光を行った。その後、 2.38% 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、60 秒間、現像した。次いで、超純水で 1 分間流水洗浄を行い、パターニングされた硬化膜を形成した。

【 0 4 3 8 】

パターニングされた各硬化膜の端部分を光学顕微鏡で観察し、現像残渣がなく、パターンが直線状に形成されている場合をパターニング性良好と判断した。

20

【 0 4 3 9 】

一方、パターンの端部分に現像残渣がある場合、パターニング性不良と判断した。評価結果は、「パターニング性」として、後に示す表 1 にまとめて示した。尚、表 1 においては、パターニング性良好と判断した場合に $\circ$ 印を付し、不良と判断した場合に $\times$ 印を付した。

【 0 4 4 0 】

尚、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物のように、現像段階で塗膜が剥離して硬化膜の形成ができなかった場合には、「成膜不可」として評価した。

30

【 0 4 4 1 】

(透過率の評価)

ガラス基板 (「コーニング (登録商標) 7 0 5 9」 (コーニング社製)) に、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を、スピナを用いて塗布した後、ホットプレート上で 90°C にて 2 分間プレバークして塗膜を形成した。次いで、キヤノン (株) 製 P L A (登録商標) - 5 0 1 F 露光機 (超高压水銀ランプ) を用い放射線の照射 (以下、「露光」とも言う。) を行い、 2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像を行った。乾燥後、この硬化膜が形成されたガラス基板について、分光光度計「150 - 20 型ダブルビーム」((株) 日立製作所製) を用いて波長 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の範囲の光透過率を測定し、各ガラス基板について、波長 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の範囲の光透過率の最低値 (以下、「最低光透過率」とも言う。) を評価した。そして、波長 400 nm での光透過率を評価の基準とし、波長 400 nm の光透過率が 85% 以上の場合、光透過率特性が特に良好であると判断した。評価結果は、「硬化膜の透過率 ($\%$) 」として、後述する表 1 にまとめて示した。

40

【 0 4 4 2 】

実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて得られた硬化膜は、いずれも波長 400 nm での光透過率が 90% 以上であり、光透過率特性は特に良好であった。しかし、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合、現像段階で塗膜が剥離して硬

50

化膜の形成ができず、透過率の評価はできなかった。表 1 には、「評価不可」として示す。

【 0 4 4 3 】

(屈折率の評価)

アップ屈折計を用いて、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用い、上述の (透過率の評価) の方法によって得られた硬化膜の 25 、 633 nm の光線における屈折率を測定した。評価結果は、「硬化膜の屈折率 (633 nm) 」として、後に示す表 1 にまとめて示した。

【 0 4 4 4 】

尚、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合、現像段階で塗膜が剥離して硬化膜の形成ができず、屈折率の評価はできなかった。表 1 には、「評価不可」として示す。

【 0 4 4 5 】

(誘電率の評価)

実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 3 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用い、上述の (透過率の評価) の方法によって SUS 基板上に硬化膜を作製し、さらにその上にアルミニウム蒸着により電極を作製した。その電極付き基板を用いて、LCRメータにて誘電率を測定した。評価結果は、「硬化膜の誘電率 (1 kHz) 」として、後に示す表 1 にまとめて示した。

【 0 4 4 6 】

尚、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合、現像段階で塗膜が剥離して硬化膜の形成ができず、屈折率の評価はできなかった。表 1 には、「評価不可」として示す。

【 0 4 4 7 】

(リーク電流の評価)

実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 3 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜の絶縁性を評価するため、リーク電流の測定を行った。

【 0 4 4 8 】

上述の (誘電率の評価) と同様に、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 3 ~ 比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用い、上述の (透過率の評価) の方法によって SUS 基板上に硬化膜を作製し、さらにその上にアルミニウム蒸着により電極を作製した。その電極付き基板を用い、エレクトロメータ 6517 A (ケースレーインスツルメンツ株式会社製) を用いて、100 V の電圧を印加した際の電流値をリーク電流として測定した。評価結果は、「リーク電流 (A / m) 」として、後に示す表 1 にまとめて示した。

【 0 4 4 9 】

尚、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いた場合、現像の段階で塗膜が剥離して硬化膜の形成ができず、リーク電流の測定はできなかった。表 1 には、「評価不可」として示す。

【 0 4 5 0 】

10

20

30

40

【表 1】

組成／重量部	[X] 重合体	[Y] 金属酸化 物粒子	[Z] 多官能ア クリレー ト	[V] 連鎖移動 剤	[W] 感放射線性重合開始剤 界面活性剤	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
						1	2	3	4	5	1	2	3
組成／重量部	共重合体 α					100	100	100	—	100	—	100	—
	共重合体 β					—	—	—	100	—	—	—	—
	共重合体 γ					—	—	—	—	—	100	—	100
	ZrO ₂ 分散液					415	—	—	415	700	415	—	140
	TiO ₂ 分散液					—	415	—	—	—	—	—	—
	チタン酸 バリウム 分散液					—	—	415	—	—	—	—	—
	多官能ア クリレー ト 1					100	—	—	—	100	100	—	100
	多官能ア クリレー ト 2					—	100	100	100	—	—	100	—
	PEMP					10	10	10	—	10	—	—	10
	DPMP					—	—	—	30	—	—	—	—
評価	膜厚 (μm)					0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3	0.3	0.1
	パターンニング性					○	○	○	○	○	×	○	成膜不可
	硬化膜の透過率 (%)					99	99	98	99	97	98	99	評価不可
	硬化膜の屈折率 (633nm)					1.65	1.73	1.69	1.64	1.74	1.61	1.53	評価不可
	硬化膜の誘電率 (1kHz)					5.9	15.2	160	5.9	11.4	6.1	3.7	評価不可
	リーク電流 (A / m)					1×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}	7×10^{-10}	8×10^{-10}	6×10^{-3}	3×10^{-4}	評価不可

10

20

30

40

【0451】

上記の表 1 には、実施例 1 ～実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 ～比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物の組成を示すとともに、それらを用いて製造された硬化膜の評価結果をまとめて示している。尚、表 1 の組成欄中の「 - 」は該当する成分を使用しなかったことを表す。

【0452】

表 1 に示すように、実施例 1 ～実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、それぞれ優れたパ

50

ターニング性を有する。一方、比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、パターン性が不良であった。また、比較例 3 および比較例 4 で調製した感放射線性樹脂組成物では、現像段階で塗膜が剥離して硬化膜の形成ができなかった。

【0453】

また、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、いずれも高い透過率を示した。

【0454】

また、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、いずれも 5 以上の高い誘電率を示した。比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、5 を超える誘電率は得られなかった。

10

【0455】

また、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物および比較例 1 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、いずれも 1 . 6 以上の高い屈折率を示した。比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、1 . 55 を超える屈折率は得られなかった。

【0456】

また、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜はいずれも、比較例 1 および比較例 2 で調製した感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜に比べてリーク電流値が低く、高い絶縁性を示した。

20

【0457】

以上から、実施例 1 ~ 実施例 5 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物を用いて製造された硬化膜は、液晶表示素子のアレイ基板の層間絶縁膜として好適に用いることができることがわかった。

【0458】

<アレイ基板の製造>

実施例 7

上述した「ポジ型の第 1 感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第 1 感放射線性樹脂組成物を使用し、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。

30

【0459】

この基板には、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等して、公知の方法に従って形成されたものである。

【0460】

次に、100 のホットプレート上でこの基板を加熱し、2 分間プレバ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、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、露光量 1000 J/m^2 として放射線照射を行い、2 . 38 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バークすることにより、所望のコンタクトホールの形成された絶縁膜を形成した。

40

【0461】

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。

【0462】

その後、実施例 1 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物を用い、絶縁膜の上にベタ状の

50

共通電極が形成された基板の表面に、上述の実施例 6 の硬化膜の（透過率の評価）と同様の方法にしたがって塗膜を形成した。次いで、得られた基板上の塗膜に対し、キヤノン（株）製 P L A（登録商標）- 5 0 1 F 露光機（超高圧水銀ランプ）を用い、所定のパターンを有するマスクを介して露光を行った。その後、2.38 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 で、60 秒間、現像した。次いで、超純水で 1 分間流水洗浄を行い、共通電極の形成された基板の表面にパターンニングされた層間絶縁膜を形成した。

【0463】

次に、スパッタリング法を用いて、層間絶縁膜の上に、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形状の画素電極を形成した。

10

【0464】

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。

【0465】

実施例 8

上述した「ネガ型の第 1 感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第 1 感放射線性樹脂組成物を使用し、実施例 7 と同様の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。

20

【0466】

次に、90 のホットプレート上でこの基板を加熱し、2 分間プレバ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、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、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として現像を行った。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、所望のコンタクトホールの形成された絶縁膜を形成した。

【0467】

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。

30

【0468】

その後、実施例 1 で調製した第 2 感放射線性樹脂組成物を用い、絶縁膜の上にベタ状の共通電極が形成された基板の表面に、上述の実施例 6 の硬化膜の（透過率の評価）と同様の方法にしたがって塗膜を形成した。次いで、得られた基板上の塗膜に対し、キヤノン（株）製 P L A（登録商標）- 5 0 1 F 露光機（超高圧水銀ランプ）を用い、所定のパターンを有するマスクを介して露光を行った。その後、0.05 質量%の水酸化カリウム水溶液にて 25 で、60 秒間、現像した。次いで、超純水で 1 分間流水洗浄を行い、共通電極の形成された基板の表面にパターンニングされた層間絶縁膜を形成した。

【0469】

40

次に、スパッタリング法を用いて、層間絶縁膜の上に、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形状の画素電極を形成した。

【0470】

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。

【0471】

実施例 9

実施例 7 と同様の能動素子や電極等の形成された基板を用いた。そして、上述した「ポ

50

ジ型の第1感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第1感放射線性樹脂組成物を使用し、実施例2で調製した第2感放射線性樹脂組成物を用いて、実施例7と同様にして、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。

【0472】

実施例10

実施例7と同様の能動素子や電極等の形成された基板を用いた。そして、上述した「ボジ型の第1感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第1感放射線性樹脂組成物を使用し、実施例3で調製した第2感放射線性樹脂組成物を用いて、実施例7と同様にして、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。

10

【0473】

実施例11

実施例7と同様の能動素子や電極等の形成された基板を用いた。そして、上述した「ボジ型の第1感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第1感放射線性樹脂組成物を使用し、実施例4で調製した第2感放射線性樹脂組成物を用いて、実施例7と同様にして、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。

20

【0474】

実施例12

実施例7と同様の能動素子や電極等の形成された基板を用いた。そして、上述した「ボジ型の第1感放射線性樹脂組成物の調製」により得られた第1感放射線性樹脂組成物を使用し、実施例5で調製した第2感放射線性樹脂組成物を用いて、実施例7と同様にして、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。

30

【0475】

実施例13

[光配向膜を有するアレイ基板の製造(1)]

実施例7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。

【0476】

まず、実施例7の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した。次いで、80のホットプレートで1分間プレバークを行った後、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。

40

【0477】

実施例14

[光配向膜を有するアレイ基板の製造(2)]

実施例10で得られたアレイ基板を用いた。そして、実施例13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13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。

【0478】

50

< 液晶表示素子の製造 >

実施例 1 5

公知の方法により製造されたカラーフィルタ基板と、層間絶縁膜の誘電率が 6 程度である実施例 1 3 の光配向膜付きアレイ基板（実施例 7）とを用い、液晶表示素子を製造した。

【0479】

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。

【0480】

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 1 3 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 3 で得られたアレイ基板（実施例 7）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 4 1 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、優れた動作特性と表示特性と信頼性を示した。

【0481】

実施例 1 6

公知の方法により製造されたカラーフィルタ基板と、層間絶縁膜の誘電率が 6 程度である実施例 1 4 の光配向膜付きアレイ基板（実施例 1 0）とを用い、液晶表示素子を製造した。

【0482】

まず、実施例 1 5 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 5 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 4 で得られたアレイ基板とによって、実施例 1 5 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 5 と同様に、上述した図 3 に示す液晶表示素子 4 1 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、優れた動作特性と表示特性と信頼性を示した。

【0483】

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。

【0484】

例えば、本実施形態のアレイ基板は、能動素子としてボトムゲートタイプの TFT 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（正スタガ構造）の TFT を適用して使用することも可能である。

【0485】

その場合、本実施形態のアレイ基板の能動素子は、基板上に半導体層と、その半導体層にそれぞれ接続する一対の第 1 のソース・ドレイン電極および第 2 のソース・ドレイン電極とを設けた後、半導体層の上にゲート絶縁膜を介してゲート電極を重畳して構成される。このとき、トップゲートタイプの TFT の半導体層としては、p-Si を用いたものを好適に適用できる。そして、p-Si を用いた半導体層には、リン（P）またはボロン（B）等の不純物をドーピングして半導体層のチャネル領域を挟んで、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、半導体層のチャ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。

【産業上の利用可能性】

【0486】

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

10

20

30

40

50

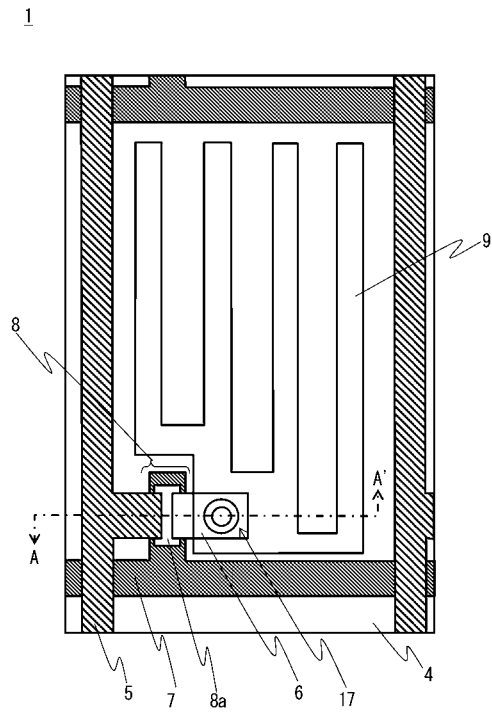
製造された液晶表示素子は高い信頼性を有する。したがって、本発明のアレイ基板と液晶表示素子は、優れた画質と信頼性が求められる大型液晶テレビ等の用途に好適である。

【符号の説明】

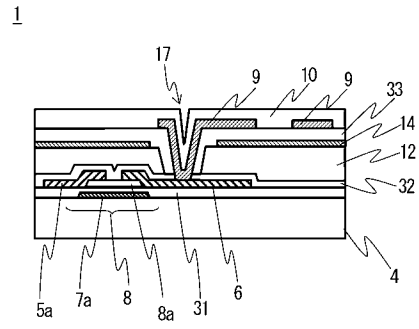
【 0 4 8 7 】

1	アレイ基板	
4、11	基板	
5	映像信号線	
5a	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	10
7a	ゲート電極	
8	能動素子	
8a	半導体層	
9	画素電極	
10	配向膜	
12	絶縁膜	
13	ブラックマトリクス	
14	共通電極	
15	着色パターン	
17	コンタクトホール	20
22	カラーフィルタ基板	
23	液晶層	
27	バックライト光	
28	偏光板	
31	ゲート絶縁膜	
32	無機絶縁膜	
33	層間絶縁膜	
41	液晶表示素子	

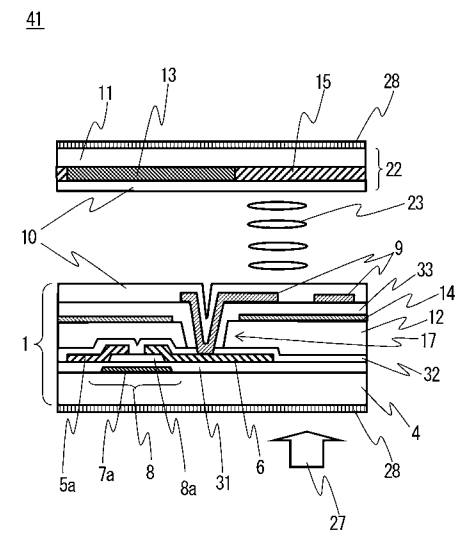
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1343(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02F1/1333, G02F1/1343, G02F1/1368

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-26430 A (Hitachi Displays, Ltd.), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text; fig. 1 to 12 & US 2008/0018816 A1 & CN 101109879 A	1,4-11 2-3
Y A	JP 2004-271767 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 September 2004 (30.09.2004), paragraphs [0001] to [0009], [0020] (Family: none)	1,4-11 2-3
Y A	JP 2007-131658 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraphs [0001] to [0007], [0027] to [0028] (Family: none)	1,4-11 2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2014 (17.06.14)Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059758

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-205435 A (JSR Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims 2 to 10; paragraphs [0223] to [0224] & KR 10-2013-0110000 A	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 9 7 5 8	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1333(2006.01)i, G02F1/1343(2006.01)i, G02F1/1368(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02F1/1333, G02F1/1343, G02F1/1368			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
Y A	JP 2008-26430 A (株式会社日立ディスプレイズ) 2008.02.07, 全文, 第 1-12 図 & US 2008/0018816 A1 & CN 101109879 A	1, 4-11 2-3	
Y A	JP 2004-271767 A (日産化学工業株式会社) 2004.09.30, 段落【0001】 - 【0009】, 【0020】 (ファミリーなし)	1, 4-11 2-3	
Y A	JP 2007-131658 A (三菱レイヨン株式会社) 2007.05.31, 段落【0001】 - 【0007】, 【0027】 - 【0028】 (ファミリーなし)	1, 4-11 2-3	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 17.06.2014		国際調査報告の発送日 24.06.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 俊光 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 4 / 0 5 9 7 5 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2013-205435 A (J S R株式会社) 2013.10.07, 請求項 2-10, 段落【0223】 - 【0224】 & KR 10-2013-0110000 A	1-11

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 鈴木 康伸

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) 2H190 HA03 HA04 HA06 HA08 HB14 HC05 HC12 HD07 LA01 LA04
2H192 AA24 BB13 BC31 CB05 EA22 EA43 EA62 EA66 EA72 HA33
JA33
4J011 AA05 AC04 BA07 QA23 QA26 RA03 SA83 TA08 UA01 VA01
WA10

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	阵列基板，液晶显示元件和辐射敏感树脂组合物		
公开(公告)号	JPWO2014163115A1	公开(公告)日	2017-02-16
申请号	JP2015510117	申请日	2014-04-02
[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		
[标]发明人	牧内直征 鈴木康伸		
发明人	牧内 直征 鈴木 康伸		
IPC分类号	G02F1/1333 G02F1/1368 C08F2/48		
CPC分类号	G02F1/133345 G02F1/134363 G02F1/136227 G02F2001/134372 G03F7/0047 G03F7/038 G03F7/0388 G03F7/039		
FI分类号	G02F1/1333.505 G02F1/1368 C08F2/48		
F-TERM分类号	2H190/HA03 2H190/HA04 2H190/HA06 2H190/HA08 2H190/HB14 2H190/HC05 2H190/HC12 2H190/HD07 2H190/LA01 2H190/LA04 2H192/AA24 2H192/BB13 2H192/BC31 2H192/CB05 2H192/EA22 2H192/EA43 2H192/EA62 2H192/EA66 2H192/EA72 2H192/HA33 2H192/JA33 4J011/AA05 4J011/AC04 4J011/BA07 4J011/QA23 4J011/QA26 4J011/RA03 4J011/SA83 4J011/TA08 4J011/UA01 4J011/VA01 4J011/WA10		
代理人(译)	关口正雄		
优先权	2013079537 2013-04-05 JP		
其他公开文献	JP6350521B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(ZH) 提供一种具有易于形成且可以控制其介电特性的绝缘膜的阵列基板，具有该阵列基板的液晶显示装置以及形成该绝缘膜的放射线敏感性树脂组合物。绝缘膜12形成在其上形成有有源元件8的基板4上，并且公共电极14，层间绝缘膜33和梳齿形像素电极9布置在绝缘膜12上以形成阵列基板1。来制造。为了形成层间绝缘膜33，使用[X]碱溶性树脂，[Y]铝，锆，钛，锌，铟，锡，锑和至少一种选自铈的金属的氧化物颗粒，[铈][使用含有Z]多官能丙烯酸酯，[V]链转移剂和[W]放射线敏感性聚合引发剂的放射线敏感性树脂组合物。使用阵列基板1构成液晶显示元件。

1

