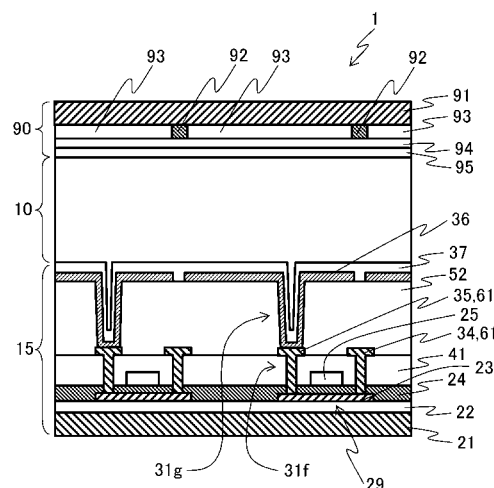




【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向配置された一対の基板と、
重合性液晶組成物から形成されて、前記基板間に配置された液晶層と、
前記基板のうちの少なくとも一方の前記液晶層側に積層された層間絶縁膜とを有する液晶表示素子であって、

前記層間絶縁膜は、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が 70% 以上であることを特徴とする液晶表示素子。

【請求項 2】

前記層間絶縁膜は、膜厚が $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の液晶表示素子。

【請求項 3】

前記基板が画素電極を有し、該基板と該層間絶縁膜と該画素電極とをこの順で備えることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の液晶表示素子。

【請求項 4】

前記基板の前記液晶層側の表面に垂直配向性の液晶配向層を有し、VA モード液晶表示素子を構成することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。

【請求項 5】

前記層間絶縁膜が、[A] 重合体および [B] 感光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請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。

【請求項 6】

前記重合性液晶組成物が、光重合性または熱重合性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子。

【請求項 7】

[A] 重合体および

[B] 感光剤

を含有する感放射線性樹脂組成物であって、

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の液晶表示素子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。

【請求項 8】

[A] 重合体が、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基を有することを特徴とする請求項 7 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 9】

[B] 感光剤が、光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤および光塩基発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 または 8 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が 70% 以上であり、液晶表示素子に用いられることを特徴とする層間絶縁膜。

【請求項 11】

[1] 請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

[2] 工程 [1] 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、

[3] 工程 [2] で放射線を照射された塗膜を現像する工程、および

[4] 工程 [3] で現像された塗膜を加熱する工程

を有し、膜厚 $2\ \mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が 70% 以上である、液晶表示素子の層間絶縁膜を製造することを特徴とする層間絶縁膜の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

一对の基板間に挟持された重合性液晶組成物に電圧を印加した状態で光を照射する工程を含む液晶表示素子の製造方法であって、

前記一对の基板の少なくとも一方が、請求項 11 記載の製造方法で製造された層間絶縁膜を有することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子、感放射線性樹脂組成物、層間絶縁膜、層間絶縁膜の製造方法および液晶表示素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子は、例えば、ガラス基板等、一对の基板に液晶を挟持して構成される。一对の基板の表面には液晶の配向を制御する液晶配向層として配向膜を設けることが可能である。液晶表示素子は、バックライトや外光等、光源から放射された光に対して微細なシャッターとして機能し、光を部分的に透過し、または遮光をして表示を行う。液晶表示素子は、薄型、軽量等の優れた特徴を有する。

【0003】

液晶表示素子は、開発当初、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りドットマトリクス表示が容易となってノートパソコンの表示素子等へと用途を拡大させた。さらに、アクティブマトリクス型の開発によってコントラスト比や応答性能の優れた良好な画質を実現できるようになり、高精細化、カラー化および視野角拡大等の課題も克服してデスクトップコンピュータのモニター用等に用途を拡大した。最近では、より広い視野角や液晶の高速応答化や表示品位の向上等が実現され、大型の薄型テレビ用表示素子として利用されるに至っている。

【0004】

液晶表示素子では、液晶の初期配向状態や配向変化動作の異なる多様な液晶モードが知られている。例えば、TN (Twisted Nematic)、STN (Super Twisted Nematic)、IPS (In-Planes Switching)、VA (Vertical Alignment)、FFS (Fringe Field Switching) および 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、例えば、VA モードは、一对の基板間に挟持される液晶を基板に対して垂直または略垂直に配向させる液晶モードであり、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、近年注目されているモードの 1 つである。そして、VA モードの液晶表示素子においては、その一例として、マルチドメイン垂直配向 (MVA; Multi-domain Vertical Alignment) モードの開発が盛んに進められている。

【0006】

MVA モードの液晶表示素子は、配向膜とは別に液晶の配向方位を規制する配向規制用構造を用いて、1 画素内に液晶の配向方位が互いに異なる複数の領域 (ドメイン) を設ける。すなわち、MVA モードの液晶表示素子は、画素のマルチドメイン化を実現して、より広い視野角特性を実現する

【0007】

MVA モードを含む VA モードの液晶表示素子では、それを製造するための有効な技術として、ポリマー配向支持 (PSA; Polymer Sustained Alignment) 技術の開発が進められている。PSA 技術では、モノマー、オリゴマー等の重合性化合物 (重合性成分) を液晶に混入して、液晶層を光重合性または熱重合性を有する重合性液晶組成物によって構成する。そして、その液晶層に電圧を印加して液晶を傾斜配

10

20

30

40

50

向させた状態を形成し、次いで、その液晶の傾斜状態のまま重合性成分を重合することにより、電圧印加によって液晶が傾斜動作する方向を記憶した重合体を液晶層を挟持する基板上に設ける方法である（例えば、特許文献 1 を参照。）。

【 0 0 0 8 】

V A モードの液晶表示素子では、P S A 技術を用いることにより、画素内の液晶の均一な傾斜動作の実現と応答速度の向上が可能となる。そして、その一例である M V A モードの液晶表示素子においては、さらに、所望とする画素のマルチドメイン化を高精度に実現し、より広い視野角特性を実現することができる。

【 0 0 0 9 】

以上のような、多様なモードを有する液晶表示素子は、近年さらなる表示の高精細化や明るさの向上等による画質の向上が求められている。そのため、上述した液晶モードをアクティブマトリクス型の液晶表示素子に適用し、さらに、その素子構造を各液晶モードに適合したより好適なものに改善することで、表示の高画質化を実現する技術の開発が盛んに進められている。

10

【 0 0 1 0 】

例えば、アクティブマトリクス型の液晶表示素子は、液晶を挟持する一対の基板のうちの一方の上にゲート配線と信号配線とが格子状に配設され、ゲート配線と信号配線との交差部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）等のスイッチング素子が設けられており、アレイ基板を構成している。アレイ基板上、ゲート配線と信号配線とに囲まれた領域に画素電極が配置され、この画素電極により表示単位である画素が構成されている。

20

【 0 0 1 1 】

そして、液晶表示素子においては、明るさを向上して高画質化を実現しようとする場合、画素電極を大きくすることが有効となる。アクティブマトリクス型の液晶表示素子においても同様であり、画素電極の面積をできる限り大きくし、開口率を向上させることで明るさを増大することができる。そのため、例えば、特許文献 2 では、画素電極をゲート配線や信号配線と重畳させ、開口率を向上させる技術を開示する。すなわち、特許文献 2 には、アレイ基板において、画素電極と配線との間に厚膜の有機材料からなる絶縁膜を設けることにより、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、開口率の向上を可能にした液晶表示素子が開示されている。そして、特許文献 3 には、絶縁膜の形成に好適な樹脂組成物が開示されている。

30

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 1 4 9 6 4 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 1 - 2 6 4 7 9 8 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 4 - 2 6 4 6 2 3 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

40

しかしながら、特許文献 2 に記載される液晶表示素子のように、アレイ基板の配線と画素電極との間に有機材料からなる層間絶縁膜を設ける場合、その層間絶縁膜に起因する発泡が問題となることがあった。すなわち、液晶表示素子の、複数画素が配置されて表示を行う画素領域において、ガスや気泡が発生して発泡を引き起こし、その結果、製品不良となることがあった。

【 0 0 1 4 】

そして、このような液晶表示素子における発泡不良の発生は、上述の P S A 技術を用いた V A モードの液晶表示素子で特に顕著な現象となる。

【 0 0 1 5 】

P S A 技術を用いた V A モードの液晶表示素子では、上述したように、液晶層を構成す

50

る重合性液晶組成物が光重合性を有する場合、例えば、紫外線等の光照射によって、アレイ基板によって挟持された液晶層の重合性成分を重合する。その場合、重合性成分を重合させるための紫外線の照射によって、アレイ基板の層間絶縁膜中の未反応成分の反応や層間絶縁膜の構成有機材料の光分解反応が生じ、それに伴って低分子量の成分が形成される。それら低分子の成分は、通常は吸着するなどして層間絶縁膜の内部やその表面に留まっているが、液晶表示素子が衝撃を受けた場合などにおいて脱離が加速され、それが発泡となって画素領域に現れてくるものと解される。

【 0 0 1 6 】

液晶表示素子においては、P S A技術を用いたV Aモードの液晶表示素子以外でも、例えば、一对の基板間に液晶層を封止するシール工程等において、アレイ基板に光を照射する場合がある。また、製造後の使用により、外部から光を受けるなどして層間絶縁膜で低分子成分が徐々に発生し、それが蓄積されて、使用時において発泡による不良を引き起こす可能性がある。

10

【 0 0 1 7 】

したがって、液晶表示素子においては、アレイ基板において有機材料からなる層間絶縁膜を設ける場合、発泡の抑制に有効な技術の適用が求められる。

【 0 0 1 8 】

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、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜を有する液晶表示素子を提供することにある。

【 0 0 1 9 】

20

本発明の目的は、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜を形成する感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 2 0 】

本発明の目的は、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜を提供することにある。

【 0 0 2 1 】

本発明の目的は、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜を形成する層間絶縁膜の製造方法を提供することにある。

【 0 0 2 2 】

本発明の目的は、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜を有する液晶表示素子の製造方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 3 】

本発明の第1の態様は、対向配置された一对の基板と、
重合性液晶組成物から形成されて、前記基板間に配置された液晶層と、
前記基板のうちの少なくとも一方の前記液晶層側に積層された層間絶縁膜とを有する液晶表示素子であって、

前記層間絶縁膜は、膜厚2 μm における波長310 nmの光の透過率が70%以上であることを特徴とする液晶表示素子に関する。

【 0 0 2 4 】

40

本発明の第1の態様において、前記層間絶縁膜は、膜厚が、1 μm 以上5 μm 以下、すなわち、1 μm ~ 5 μm であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の第1の態様において、前記基板が画素電極を有し、該基板と該層間絶縁膜と該画素電極とをこの順で備えることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

本発明の第1の態様において、前記基板の前記液晶層側の表面に垂直配向性の液晶配向層を有し、V Aモード液晶表示素子を構成することが好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の第1の態様において、前記層間絶縁膜が、[A]重合体および[B]感光剤を

50

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が好ましい。

【0028】

本発明の第1の態様において、前記重合性液晶組成物が、光重合性または熱重合性を有することが好ましい。

【0029】

本発明の第2の態様は、

[A] 重合体および

[B] 感光剤

を含有する感放射線性樹脂組成物であって、

本発明の第1の態様の液晶表示素子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。

10

【0030】

本発明の第2の態様において、[A] 重合体が、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基およびビニル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有することが好ましい。

【0031】

本発明の第2の態様において、[B] 感光剤が、光ラジカル重合開始剤、光酸発生剤および光塩基発生剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0032】

本発明の第3の態様は、本発明の第2の態様の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されて、膜厚2 μ mにおける波長310nmの光の透過率が70%以上であり、液晶表示素子に用いられることを特徴とする層間絶縁膜に関する。

20

【0033】

本発明の第4の態様は、

[1] 本発明の第2の態様の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、

[2] 工程[1]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、

[3] 工程[2]で放射線を照射された塗膜を現像する工程、および

[4] 工程[3]で現像された塗膜を加熱する工程

を有し、膜厚2 μ mにおける波長310nmの光の透過率が70%以上である、液晶表示素子の層間絶縁膜を製造することを特徴とする層間絶縁膜の製造方法に関する。

30

【0034】

本発明の第5の態様は、

一对の基板間に挟持された重合性液晶組成物に電圧を印加した状態で光を照射する工程を含む液晶表示素子の製造方法であって、

前記一对の基板の少なくとも一方が、本発明の第4の態様の層間絶縁膜の製造方法で製造された層間絶縁膜を有することを特徴とする液晶表示素子の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0035】

本発明の第1の態様によれば、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜を有する液晶表示素子が提供される。

【0036】

本発明の第2の態様によれば、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜を形成する感放射線性樹脂組成物が提供される。

40

【0037】

本発明の第3の態様によれば、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜が提供される。

【0038】

本発明の第4の態様によれば、発泡を抑制しやすい液晶表示素子の層間絶縁膜を形成する層間絶縁膜の製造方法が提供される。

【0039】

本発明の第5の態様によれば、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜を有する液晶表示素子の

50

製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の第1実施形態の一例である液晶表示素子の画素領域における模式的な断面図である。

【図2】本発明の第1実施形態の液晶表示素子のアレイ基板を構成するTFTの別の例を説明する模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

以下、本発明の実施形態について、適宜図面を用いて説明する。

10

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。

【0042】

実施の形態1.

<液晶表示素子>

本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、対向配置された一对の基板と、その一对の基板間に挟持されて配置された液晶層と、その一对の基板のうちの少なくとも一方の液晶層側に配置された膜厚 $2\mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が70%以上である層間絶縁膜とを有して構成された液晶表示素子である。本発明の第1実施形態の液晶表示素子において、層間絶縁膜は、後述する本発明の第3実施形態の層間絶縁膜とすることができる。そして、その層間絶縁膜は、後述する本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用い、本発明の第4実施形態の層間絶縁膜の製造方法にしたがって製造することができる。すなわち、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、後述する本発明の第4実施形態の層間絶縁膜の製造方法によって形成された層間絶縁膜を用いて製造することができる。

20

【0043】

したがって、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、液晶層を挟持する基板上に画素電極等とともに層間絶縁膜を有する。そのため、本実施形態の液晶表示素子は、上述したように、画素の高開口率化による高輝度表示を実現することができるが、さらに、その層間絶縁膜が、従来技術に比べて高い紫外線透過特性を備え、特に、波長 310nm の光に対して高い透過率を示す。すなわち、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、層間絶縁膜の膜厚 $2\mu\text{m}$ 換算の波長 310nm の光の透過率が、上述したように、70%以上である。

30

【0044】

その結果、本実施形態の液晶表示素子では、光による層間絶縁膜の反応、特に、より有害な波長 310nm の光による反応を低減させることができる。そして、本実施形態の液晶表示素子は、層間絶縁膜が光反応をして低分子の成分を発生させて画素領域内で発泡を生じる不良を低減することができる。すなわち、本実施形態の液晶表示素子は、液晶層を挟持する基板上に画素電極等とともに層間絶縁膜を有する一方、その層間絶縁膜が、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜であり、従来問題とされた発泡不良を低減することができる。

40

【0045】

本発明の第1実施形態の液晶表示素子において、液晶モードは、例えば、TN(Twisted Nematic)、STN(Super Twisted Nematic)、IPS(In-Planes Switching)、VA(Vertical Alignment)、FFS(Fringe Field Switching)およびOCB(Optically Compensated Birefringence)等の液晶モードを選択することができる。

【0046】

そして、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜が、画素の高開口率化による高画質表示化に有効に寄与するように、アクティブマトリクス型の液晶表示素子であることが好ましい。

50

【 0 0 4 7 】

また、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜の有効性がより顕著となるように、P S A 技術を用いたアクティブマトリクス型の V A モード液晶表示素子であることが好ましい。この V A モード液晶表示素子には、M V A モードも含まれる。

【 0 0 4 8 】

その場合、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子において、対向配置された一对の基板間に挟持されて配置される液晶層は、重合性成分を含む重合性液晶組成物から形成される。そして、液晶層は、その一对の基板との間に封止された後、電圧が印加され、液晶が傾斜配向された状態を形成した後、その電圧を印加した状態で重合性成分の重合が行われ、電圧印加によって液晶が傾斜動作する方向を記憶した重合体を基板上に設けることができる。

10

【 0 0 4 9 】

すなわち、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、その製造方法において、一对の基板間に挟持された重合性液晶組成物に電圧を印加した状態で、U V 光等の光を照射して、または、加熱を行って、重合性液晶組成物の重合性成分を重合する工程が含まれることがある。そのようなことがであっても、一对の基板の少なくとも一方が、後述する本発明の第 4 実施形態の層間絶縁膜の製造方法で製造された層間絶縁膜を有して構成されている。その層間絶縁膜は、上述した発泡を抑制しやすい層間絶縁膜であり、上述した重合性液晶組成物における重合性成分が光重合されたとしても、層間絶縁膜が光反応をして低分子の成分を発生させる現象を低減することができる。

20

【 0 0 5 0 】

その結果、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、速い応答速度、高いコントラスト比およびより広い視野角を有して高画質化を実現し、さらに、発泡を低減して高信頼性を実現することができる。

【 0 0 5 1 】

以下、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子の一例として、P S A 技術を用いたアクティブマトリクス型の V A モード液晶表示素子について説明する。

【 0 0 5 2 】

図 1 は、本発明の第 1 実施形態の一例である液晶表示素子の画素領域における模式的な断面図である。

30

【 0 0 5 3 】

図 1 に示す本発明の第 1 実施形態の一例である液晶表示素子 1 は、V A モードの液晶表示素子であり、より具体的には、P S A 技術を用いたアクティブマトリクス型の V A モード液晶表示素子である。そして、液晶表示素子 1 は、透過型であり、表示素子用基板であるアレイ基板 1 5 と、アレイ基板 1 5 に対向配置されたカラーフィルタ基板 9 0 とを有し、さらに、両基板 1 5 , 9 0 の周囲に設けられたシール材（図示されない）により両基板 1 5 , 9 0 間に液晶が封止されることによって液晶層 1 0 が形成されている。

【 0 0 5 4 】

アレイ基板 1 5 は、複数の画素が配列された表示領域である画素領域において、基板 2 1 と層間絶縁膜 5 2 と画素電極 3 6 とがこの順で設けられた構造を有する。より具体的には、アレイ基板 1 5 は、複数の画素が配列された表示領域である画素領域において、絶縁性の基板 2 1 上に、ベースコート膜 2 2 と、半導体層 2 3 と、ゲート絶縁膜 2 4 と、ゲート電極 2 5 と、無機絶縁膜 4 1 と、第一配線層 6 1 からなるソース電極 3 4 およびドレイン電極 3 5 と、層間絶縁膜 5 2 と、画素毎に設けられた画素電極 3 6 と、画素領域を覆うように設けられた配向膜 3 7 とが基板 2 1 側からこの順に積層された構造を有する。

40

【 0 0 5 5 】

このように、アレイ基板 1 5 を構成する基板 2 1 上には、半導体層 2 3、ゲート絶縁膜 2 4 およびゲート電極 2 5 を含み、且つ画素スイッチング素子として機能する T F T 2 9 が画素毎に直接作り込まれている。T F T 2 9 は、所謂トップゲート型の T F T を構成す

50

る。第一配線層 61 からなるソース電極 34 およびドレイン電極 35 は、無機絶縁膜 41 に設けられたコンタクトホール 31f を介して半導体層 23 のソース・ドレイン領域に接続されている。また、画素電極 36 は、層間絶縁膜 52 に設けられたコンタクトホール 31g を介して第一配線層 61 からなるドレイン電極 35 と接続されている。

【0056】

また、カラーフィルタ基板 90 は、画素領域において、絶縁性の基板 91 上に、各画素間に設けられた遮光部材からなるブラックマトリクス 92 と、画素毎に設けられた赤、緑および青のカラーフィルタ 93 と、透明導電膜からなる共通電極 94 と、配向膜 95 とが基板 91 側からこの順に形成されている。

【0057】

図 1 の液晶表示素子 1 についてより詳しく説明すると、基板 21 としては、特に限定されないが、例えば、ガラス基板、石英基板、アクリル樹脂等からなる樹脂基板などが好適に用いられる。そして、基板 21 においては、アレイ基板 15 を構成するための前処理として、洗浄とプレアニールとが施されていることが好ましい。

【0058】

基板 21 上のベースコート膜 22 は、例えば、プラズマ化学気相成長 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD) 法により膜厚 50nm の SiON 膜と、膜厚 100nm の SiO_x 膜とをこの順に成膜し、形成することができる。SiON 膜形成のための原料ガスとしては、モノシラン (SiH₄)、亜酸化窒素ガス (N₂O) およびアンモニア (NH₃) の混合ガス等が挙げられる。尚、SiO_x 膜は、原料ガスとして正珪酸四エチル (Tetra Ethyl Ortho Silicate: TEOS) ガスを用いて形成されることが好ましい。また、ベースコート膜 22 は、原料ガスとしてモノシラン (SiH₄) およびアンモニア (NH₃) の混合ガス等を用いて形成された窒化シリコン (SiN_x) 膜を含んでもよい。ベースコート膜 22 の厚みは、80nm 以上 600nm 以下、すなわち、80nm ~ 600nm が好ましい。

【0059】

半導体層 23 は、公知の方法に従い、ポリシリコン (p-Si) 膜をパターニングして形成されたものとして形成することができる。例えば、半導体層 23 として、低温ポリシリコンを挙げることができる。

【0060】

また、半導体層 23 は、酸化物を用いて形成することができる。本実施形態の半導体層 23 に適用可能な酸化物としては、単結晶酸化物、多結晶酸化物、およびアモルファス酸化物、並びにこれらの混合物が挙げられる。多結晶酸化物としては、例えば、酸化亜鉛 (ZnO) 等を挙げることができる。

【0061】

半導体層 23 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。

【0062】

半導体層 23 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、In-Sn-Zn 酸化物 (ITZO: 酸化インジウムスズ亜鉛) 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、例えば、1:1 または 1:1:1 である必要は無く、所望の特性を実現する組成比の選択が可能である。

【0063】

半導体層 23 を形成する p-Si のパターニングについては公知の方法に従うことがで

10

20

30

40

50

きるが、例えば、先ず、PECVD法により、膜厚50nmのアモルファスシリコン(a-Si)膜を形成する。a-Si膜形成のための原料ガスとしては、例えば、SiH₄、ジシラン(Si₂H₆)等が挙げられる。PECVD法により形成したa-Si膜には水素が含まれているため、約500でa-Si膜中の水素濃度を低減する処理(脱水素処理)を行う。続いて、レーザアニールを行い、a-Si膜を溶融、冷却および結晶化させることにより、p-Si膜を形成する。レーザアニールには、例えば、エキシマレーザを用いることができる。p-Si膜の形成には、レーザアニールの前処理として、(連続粒界結晶シリコン(CG-シリコン)化するため)、脱水素処理せずニッケル等の金属触媒を塗布して、熱処理による固相成長を行ってもよい。また、a-Si膜の結晶化としては、熱処理による固相成長のみを行ってもよい。次に、四フッ化炭素(CF₄)および酸素(O₂)の混合ガスによるドライエッチングを行い、p-Si膜をパターンニングし、半導体層23を形成する。半導体層23の厚みは、20nm~100nmが好ましい。

10

【0064】

半導体層23には、図示されないチャネル領域とソース領域とドレイン領域とが形成されているが、これらは後述するゲート絶縁膜24を形成した後、または、さらに後述するゲート電極を形成した後、半導体層23中に形成されたものである。

【0065】

すなわち、半導体層23では、TF₂₉の閾値電圧を制御するために、イオンドーピング法、イオン注入法等により、ゲート絶縁膜24を介して、ボロン等の不純物がドーピングされ、チャネル領域が形成される。

20

【0066】

また、半導体層23では、ゲート電極25をマスクとして、リンやボロン等の不純物が、イオンドーピング法、イオン注入法等により高濃度にドーピングされる。次いで、半導体層23中に存在している不純物イオンを活性化させるために、約700、6時間の熱活性化処理が行われ、これにより、ソース領域およびドレイン領域が形成される。尚、不純物イオンの活性化の方法としては、エキシマレーザを照射する方法等も挙げられる。

【0067】

ゲート絶縁膜24は、例えば、膜厚45nmの酸化シリコンの膜とすることができる。その形成には、原料ガスとしてTEOSガスを用いることができる。ゲート絶縁膜24の材質としては特に限定されず、SiNx膜、SiON膜等を用いてもよい。SiNx膜およびSiON膜形成のための原料ガスとしては、ベースコート膜22の形成工程で述べたものと同様の原料ガスが挙げられる。また、ゲート絶縁膜24は、上記複数の材料からなる積層体でもよい。ゲート絶縁膜24の厚みは、30nm~150nmが好ましい。

30

【0068】

ゲート電極25は、スパッタリング法を用いて、膜厚30nmの窒化タンタル(TaN)膜と膜厚370nmのタングステン(W)膜とをこの順に成膜し、続いて、フォトリソグラフィ法によりレジスト膜を所望の形状にパターンニングすることによってレジストマスクを形成した後、アルゴン(Ar)、六フッ化硫黄(SF₆)、四フッ化炭素(CF₄)、酸素(O₂)、塩素(Cl₂)等の混合ガス分量を調整したエッチングガスを用いてドライエッチングを行って形成されたものである。ゲート電極25の材料としては、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、モリブデントングステン(MoW)等の表面が平坦で特性の安定した高融点金属や、アルミニウム(Al)等の低抵抗金属が挙げられる。また、ゲート電極25は、上記複数の材料からなる積層体であってもよく、さらに、例えば、Al、Cr、Ta、Mo、Ti、W、Cu、Nb、Mn、Mgから選ばれる複数の金属からなる合金であってもよい。ゲート電極25の厚みは、100nm~500nmが好ましい。

40

【0069】

無機絶縁膜41は、基板21全面にPECVD法により、膜厚100nm~400nm、より好ましくは、200nm~300nmのSiNx膜と、膜厚500nm~1000nm、より好ましくは、600nm~800nmのTEOS膜とを成膜することによって

50

、形成されたものである。無機絶縁膜 4 1 としては、SiON 膜等を用いてもよい。また、経時的な TFT 2 9 の特性低下とともに、TFT 2 9 の電気特性を安定化するため、無機絶縁膜 4 1 の下層には 50 nm 程度の薄いキャップ膜（例えば、TEOS 膜等）を形成してもよい。

【0070】

コンタクトホール 3 1 f は、フォトリソグラフィ法によりレジスト膜を所望の形状にパターニングすることによってレジストマスクを形成した後、フッ酸系のエッチング溶液を用いてゲート絶縁膜 2 4 および無機絶縁膜 4 1 のウェットエッチングを行って形成されたものである。尚、エッチングには、ドライエッチングを用いてもよい。

【0071】

ソース電極 3 4 およびドレイン電極 3 5 は第一配線層 6 1 からなるが、以下に示す工程によって形成されたものである。すなわち、スパッタ法等で、膜厚 100 nm のチタン (Ti) 膜と、膜厚 500 nm のアルミニウム (Al) 膜と、膜厚 100 nm の Ti 膜とをこの順で成膜する。次に、フォトリソグラフィ法によりレジスト膜を所望の形状にパターニングすることによってレジストマスクを形成した後、ドライエッチングにより Ti / Al / Ti の金属積層膜をパターニングし、第一配線層 6 1 を形成する。これにより、ソース電極 3 4 およびドレイン電極 3 5 が形成される。尚、第一配線層 6 1 を構成する金属としては、Al に代えて Al - Si 合金等を用いてもよい。また、ここでは、配線の低抵抗化のために Al を用いたが、高耐熱性が必要であり、且つ抵抗値のある程度の増加が許される場合（例えば、短い配線構造にする場合）は、第一配線層 6 1 を構成する金属として、上述したゲート電極材料 (Ta、Mo、MoW、W、Ta₂N₅、Al 等) を用いてもよい。

【0072】

層間絶縁膜 5 2 は、特に限定されず非感放射線性硬化性樹脂組成物、または感放射線性硬化性樹脂組成物のいずれも用いることができる。そして、層間絶縁膜 5 2 は、後に詳述する本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されることが好ましく、平坦化機能を備えた有機絶縁膜であることが特に好ましい。その場合、層間絶縁膜 5 2 は、後述する本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用い、後述する本発明の第 4 実施形態の層間絶縁膜の製造方法にしたがって製造されることが好ましい。

【0073】

そして、層間絶縁膜 5 2 は、優れた紫外線透過特性を有し、膜厚 2 μm における波長 310 nm の光の透過率が 70 % 以上である。層間絶縁膜 5 2 の膜厚は、絶縁機能と平坦化機能を十分に発揮できる 1 μm ~ 5 μm とすることが好ましく、より好ましくは 2 μm ~ 3 μm である。

【0074】

層間絶縁膜 5 2 は、上述のように、例えば、本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて製造されるが、その場合、スピナを用いたスピコート法等により、基板 2 1 全面に本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、所望の形状の遮光パターンが形成されたフォトマスクを介して露光をした後、エッチング（現像処理）を行うことによって、例えば、コンタクトホール 3 1 g となる領域の塗膜を除去するなどしてパターニングを行う。さらに、例えば、200 ~ 300 分間程度の加熱を施して、コンタクトホール 3 1 g の形成された硬化膜として層間絶縁膜 5 2 は製造される。

【0075】

そして、コンタクトホール 3 1 g は、層間絶縁膜 5 2 の製造に際し、上述した、本発明の第 2 実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜のパターニングによって形成されたものである。尚、層間絶縁膜 5 2 およびその製造方法については、後により詳しく説明する。

【0076】

画素電極 3 6 は、スパッタリング法等によって、膜厚 50 nm ~ 200 nm、より好ましくは、100 nm ~ 150 nm のITO (Indium Tin Oxide : 酸化インジウム錫) 膜やIZO (Indium Zinc Oxide : 酸化インジウム亜鉛)

10

20

30

40

50

膜を形成した後、フォトリソグラフィ法によって所望の形状にパターニングして形成されたものである。

【0077】

配向膜37は、少なくとも画素領域を覆うように、アレイ基板15の液晶層10と接する表面に形成されている。配向膜は、例えば、ポリイミドやポリシロキサンやアクリルポリマー等の高分子材料を用いて形成された垂直配向性の配向膜とすることができる。垂直配向性の配向膜は、液晶層10の液晶の長軸方向が基板面に対して垂直または略垂直となるように液晶を配向させるものである。尚、以下、本発明においては、液晶の長軸方向が基板面に対して垂直または略垂直となる液晶の配向を、単に、垂直な配向または垂直配向と称することにする。したがって、以下の本発明の説明において、液晶の「垂直配向」については、液晶の長軸方向が基板面に対して完全に垂直となる配向状態とともに、液晶の長軸方向が基板面に対して略垂直となる配向状態も含まれる。

10

【0078】

このような配向膜37は、ポリイミドやポリシロキサンやアクリルポリマーまたはそれらの前駆体を含んで調製された液状の配向剤を用い、例えば、印刷法によりその塗膜を形成した後、加熱乾燥をすることによって、またその後、必要な場合には配向処理を施して、形成することができる。

【0079】

配向膜37が垂直配向型の配向膜であることによって、後述する液晶層10の負の誘電率異方性を有する液晶と組み合わせられて、液晶表示素子1をVAモードの液晶表示素子とすることができる。

20

【0080】

次に、カラーフィルタ基板90を構成する基板91、ブラックマトリクス92、カラーフィルタ93、共通電極94および配向膜95等については以下の構造を有する。

【0081】

基板91は、アレイ基板15を構成する基板21と同様の絶縁性の基板である。

【0082】

ブラックマトリクス92は、遮光膜をスパッタリング法により成膜し、その膜をパターニングして形成されたものである。

【0083】

カラーフィルタ93は、以下に示すように、赤のカラーフィルタ93、緑のカラーフィルタ93、青のカラーフィルタ93を有して構成される。赤のカラーフィルタ93は、赤の顔料が分散された樹脂フィルム（ドライフィルム）を画素領域全面にラミネートし、露光、現像およびベーク（加熱処理）を行って形成されたものである。緑のカラーフィルタ93は、赤のカラーフィルタ93に重ねて、緑色の顔料が分散された樹脂フィルムを画素領域全面にラミネートし、露光、現像およびベーク（加熱処理）を行って形成されたものである。青のカラーフィルタ93も緑のカラーフィルタ93と同様に形成されたものである。

30

【0084】

尚、カラーフィルタ基板90は、画素開口部以外の遮光領域に、上述の遮光膜および上述の樹脂フィルムの積層体からなる柱状スペーサ（図示されない）を有することができる。

40

【0085】

共通電極94は、カラーフィルタ93の上層にITOを蒸着して形成されたものである。

【0086】

配向膜95は、上述したアレイ基板15の配向膜37と同様の配向膜である。

【0087】

尚、カラーフィルタ基板90のカラーフィルタ93は、カラーレジストを用いたフォトリソグラフィ法によって形成されたものでもよい。また、カラーフィルタ基板90には、

50

カラーレジストを用いたフォトリソグラフィ法によってフォトスペーサを形成してもよい。さらに、ブラックマトリクス 92 を形成せず、アレイ基板 15 のソースラインや C S ライン等の配線で代用してもよい。

【0088】

そして、図 1 に示す本発明の第 1 実施形態の一例である液晶表示素子 1 は、アレイ基板 15 およびアレイ基板 15 に対向配置されたカラーフィルタ基板 90 の周囲に設けられたシール材（図示されない）により両基板 15, 90 間に液晶等が封止されることによって液晶層 10 が形成されている。

【0089】

シール材を用いたアレイ基板 15 とカラーフィルタ基板 90 との貼り合わせについては、次のようにして行うことができる。すなわち、アレイ基板 15 の画素領域の外周にシール材を塗布した後、ディスペンサ等を用いて、負の誘電率異方性を有する液晶に重合性成分を添加してなる重合性液晶組成物をシール材の内側に滴下する。

【0090】

重合性液晶組成物の重合性成分として使用できる材料は特に限定されず、例えば、光重合性モノマーや光重合性オリゴマーを用いることができる。また、熱重合性モノマーや熱重合性オリゴマーを用いることができる。このような重合性成分を含有することにより、重合性液晶組成物は、光重合性または熱重合性を有することができる。

【0091】

次に、重合性液晶組成物が滴下されたアレイ基板 15 にカラーフィルタ基板 90 を貼り合わせる。ここまでの工程は真空中で行われる。次に、貼り合わせた両基板 15, 90 を大気中に戻すと、貼り合わされた両基板 15, 90 間を重合性液晶組成物が大気圧により拡散する。次に、シール材の塗布領域に沿って UV（紫外）光源を移動させながら UV（紫外）光をシール材に照射し、シール材を硬化させる。このようにして、拡散した重合性液晶組成物が対向する一対の基板 15, 90 間に挟持されて封止され、液晶層 10 を形成するための重合性液晶組成物の層が形成される。

【0092】

尚、一対の基板間に重合性液晶組成物を注入する方法としては、アレイ基板 15 およびカラーフィルタ基板 90 の両方の 1 つの側方に液晶組成物注入口を設け、そこから重合性液晶組成物を注入し、その後、液晶組成物注入口を紫外線硬化樹脂等で封止する方法であってもよい。

【0093】

次に、アレイ基板 15 とカラーフィルタ基板 90 との間に封止された液晶層 10 の形成については、以下のようにして行うことができる。

【0094】

すなわち、上述したように、アレイ基板 15 とカラーフィルタ基板 90 とを張り合わせて、両基板 15, 90 の間に重合性液晶組成物を挟持し、両基板 15, 90 の間に重合性液晶組成物の層を形成する。その後、TFT 29 がオンとなる電圧をゲート電極 25 に印加した状態でソース電極 34 と共通電極 94 との間に交流電圧を印加し、液晶に電圧を印加して傾斜配向させる。次に、電圧の印加によって液晶が傾斜配向する状態を維持したままで、重合性液晶組成物が光重合性を有する場合には、重合性液晶組成物の層にアレイ基板 15 側から、例えば、UV 光等の重合性液晶組成物の光重合性に有効に作用する光を照射する。また、重合性液晶組成物が熱重合性を有する場合には、その重合性成分を重合させるための加熱を行う。

【0095】

この光照射または加熱により、重合性液晶組成物に含有された重合性成分が重合され、配向膜 37、95 の液晶層 10 側の表面に液晶のプレチルト角を規定する重合体が形成される。すなわち、液晶層 10 の液晶を傾斜状態のまま重合性成分を重合することにより、電圧印加によって液晶が傾斜動作する方向を記憶した重合体を、液晶層 10 が挟持される、例えば、アレイ基板 15 上に設けることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 6 】

本発明の第 1 実施形態の一例である液晶表示素子 1 は以上の構成を有するが、その製造方法においては、上述の構成を備えたアレイ基板 1 5 を製造する工程と、上述の構成を備えたカラーフィルタ基板 9 0 を製造する工程と、両基板 1 5 , 9 0 間に重合性液晶組成物を挟持して重合性成分の重合を行うことにより液晶層 1 0 を形成する工程を含む。そしてさらに、液晶表示素子 1 の製造方法は、パネル分断工程、偏光板の貼り付け工程、F C P 基板の貼り付け工程、液晶表示パネルおよびバックライトユニットの組み合わせ工程等を経ることによって液晶表示素子 1 が製造される。

【 0 0 9 7 】

本発明の第 1 実施形態の一例である液晶表示素子 1 によれば、アレイ基板 1 5 の基板 2 1 と画素電極 3 6 との間に配置された層間絶縁膜 5 2 が、膜厚 2 μ m における波長 3 1 0 n m の光の透過率が 7 0 % 以上となる優れた光透過特性を有することから、光による層間絶縁膜 5 2 の反応、特に、より有害な波長 3 1 0 n m の光による反応を低減させることができる。その結果、本実施形態の液晶表示素子 1 は、層間絶縁膜 5 2 が光反応をして低分子の成分を発生させ、画素領域内で発泡を生じさせる不良を低減することができる。すなわち、本実施形態の液晶表示素子 1 は、液晶層 1 0 を挟持するアレイ基板 1 5 上に画素電極 3 6 等とともに層間絶縁膜 5 2 を有する一方、その層間絶縁膜 5 2 が、発泡を抑制しやすい層間絶縁膜 5 2 であり、従来問題とされた発泡不良を低減することができる。

【 0 0 9 8 】

特に、液晶表示素子 1 では、その製造方法において、上述のように、液晶層 1 0 を形成する工程を含むことができる。そして、その液晶層 1 0 を形成する工程では、アレイ基板 1 5 およびカラーフィルタ基板 9 0 間に挟持された重合性液晶組成物に電圧を印加した状態で、例えば、アレイ基板 1 5 の側から光を照射する工程が含まれる場合がある。

【 0 0 9 9 】

そのような場合であっても、液晶表示素子 1 は、アレイ基板 1 5 の有する層間絶縁膜 5 2 が、例えば、後述する本発明の第 4 実施形態の層間絶縁膜の製造方法によるものであって、上述のように、膜厚 2 μ m における波長 3 1 0 n m の光の透過率が 7 0 % 以上となる優れた光透過特性を有する。その結果、光による層間絶縁膜 5 2 の反応、特に、より有害な波長 3 1 0 n m の光による反応は低減される。したがって、P S A 技術を用いた V A モードの液晶表示素子 1 は、層間絶縁膜 5 2 が光反応をして低分子の成分を発生させて画素領域内で発泡を生じさせる不良を低減することができる。

【 0 1 0 0 】

尚、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子 1 において、アレイ基板 1 5 の T F T 2 9 は、上述したように、所謂トップゲート型の T F T を構成するが、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子 1 においては、アレイ基板の T F T が、図 1 に示されるようなトップゲート型に限られるわけではない。例えば、所謂ボトムゲート型の T F T を用いてアレイ基板を構成することも可能である。

【 0 1 0 1 】

図 2 は、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子のアレイ基板を構成する T F T の別の例を説明する模式的な断面図である。

【 0 1 0 2 】

図 2 では、T F T 1 2 9 を有し、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子の別の例の構成に用いられるアレイ基板 1 1 5 が示されている。アレイ基板 1 1 5 は、基板 1 2 1 上に配置された T F T 1 2 9 と、T F T 1 2 9 を被覆する無機絶縁膜 1 4 1 と、T F T 1 2 9 の上方を被覆するよう、無機絶縁膜 1 4 1 の上に設けられた層間絶縁膜 1 5 2 とを含んで構成される。層間絶縁膜 1 5 2 の上には、画素電極（図示されない）が配置され、その画素電極はコンタクトホール（図示されない）を介して、T F T 1 2 9 に電氣的に接続されている。

【 0 1 0 3 】

図 2 のアレイ基板 1 1 5 が有するボトムゲート型の T F T 1 2 9 は、図 1 に示した T F

10

20

30

40

50

TFT 29の基板21と同様の、表面にベースコート膜122の形成された基板121上に、ゲート配線(図示されない)の一部をなすゲート電極125と、ゲート電極125を被覆するゲート絶縁膜124と、ゲート電極125上にゲート絶縁膜124を介して配置された半導体層123と、信号配線(図示されない)の一部をなして半導体層123に接続するソース電極134と、半導体層123に接続するドレイン電極135とを有して構成されている。TFT 29において、半導体層123は、図1に示したTFT 29の半導体層23と同様の半導体からなる層である。

【0104】

尚、TFT 29の半導体層123においては、半導体層123の上部面のソース電極134およびドレイン電極135の形成されないチャネル領域に、例えば、 SiO_2 からなる保護層(図示されない)を設けることができる。この保護層はエッチング停止層、または、ストップ層等と称されることもある。

【0105】

そして、アレイ基板115において、基板121上のTFT 29の上層には、上述したように、TFT 29を被覆するように層間絶縁膜152を配置することができる。この層間絶縁膜152は、平坦化機能を有する有機絶縁膜とすることができ、図1のTFT 29と同様に、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成することが好ましい。

【0106】

その場合、アレイ基板115は、TFT 29の層間絶縁膜152が、TFT 29の層間絶縁膜52と同様に、膜厚 $2\mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が70%以上となる優れた光透過特性を有することから、光による層間絶縁膜52の反応、特に、より有害な波長 310nm の光による反応を低減させることができる。その結果、アレイ基板115を用いて構成された液晶表示素子は、層間絶縁膜152が光反応をして低分子の成分を発生させ、画素領域内で発泡を生じさせる不良を低減することができる。

【0107】

次に、本発明の第1実施形態の液晶表示素子の主要な構成要素であり、波長 310nm の光に対して優れた透過特性を示す層間絶縁膜の形成について詳しく説明する。特に、本発明の第1実施形態の液晶表示素子の層間絶縁膜は、上述したように、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成されており、以下で、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物について詳細に説明する。

【0108】

実施の形態2.

<感放射線性樹脂組成物>

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上述した本発明の第1実施形態の液晶表示素子の主要な構成要素であって、波長 310nm の光に対して優れた透過特性を示す層間絶縁膜の製造に用いられる。より具体的には、本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、本発明の第1実施形態である液晶表示素子の、膜厚 $2\mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が70%以上である層間絶縁膜の製造に用いられる。

【0109】

したがって、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、それを用いて形成される硬化膜において、膜厚 $2\mu\text{m}$ における波長 310nm の光の透過率が70%以上となるように組成成分が選択されて調製される。また、併せて、高感度の感放射線性を有してそれを利用した露光・現像によって容易に微細且つ精巧なパターンの形成が可能であり、さらに、硬度や耐熱性等に優れて高信頼性を有するように組成成分が選択されて調製が行われる。以下、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物の成分として選択が可能な範囲の化合物等について説明する。

【0110】

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、[A]重合体(以下、単に、[A]成分ともいう。)および[B]感光剤(以下、単に、[B]成分ともいう。)を含有する

10

20

30

40

50

ことが好ましい。さらに、後述する硬化促進剤として機能する〔C〕化合物（以下、単に、〔C〕成分ともいう。）を含有することができる。また、〔D〕重合性不飽和化合物（以下、単に、〔D〕成分ともいう。）を含有することができる。そして、〔A〕成分および〔B〕成分、さらに含有可能な〔C〕成分、〔D〕成分に加え、本発明の効果を損なわない限りその他の任意成分を含有してもよい。次に、本実施形態の感放射線性樹脂組成物に含有可能な各成分についてより具体的に説明する。

【0111】

<〔A〕重合体>

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物の〔A〕成分である〔A〕重合体は、重合性基を有する構成単位を含む重合体、すなわち、重合性基を有する重合体であるか、または、ポリイミドおよびポリイミド前駆体である。

10

【0112】

〔A〕重合体において、上述の重合性基は、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基およびビニル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。すなわち、〔A〕重合体は、エポキシ基、（メタ）アクリロイル基およびビニル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する重合体であることが好ましい。

【0113】

〔A〕重合体は、重合性基として、上述のようなエポキシ基等を有することで、放射線照射または加熱、あるいは、放射線照射および加熱によって、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の硬化を容易に行うことができる。そして、本実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて形成された硬化膜は、上述した本発明の第1実施形態の液晶表示素子において、層間絶縁膜として用いることができる。

20

【0114】

〔A〕重合体は、以下のアクリル系重合体、ポリイミド、ポリイミド前駆体、シロキサン系重合体、並びに、エポキシ樹脂よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。以下では、好ましい〔A〕重合体について説明する。

【0115】

（アクリル系重合体）

〔A〕重合体として好ましいアクリル系重合体は、溶剤中で重合開始剤の存在下、各構造単位を与える化合物をラジカル重合することによって合成できる。以下、各構造単位について詳述する。

30

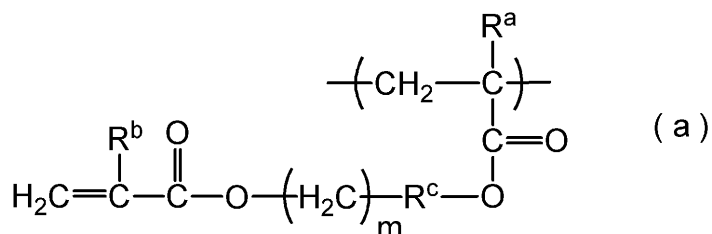
【0116】

〔構造単位（a1）〕

構造単位（a1）は、下記式（a）で表される。アクリル系重合体が構造単位（a1）を有することで、得られる硬化膜の硬化性等を向上させることができる。

【0117】

【化1】



40

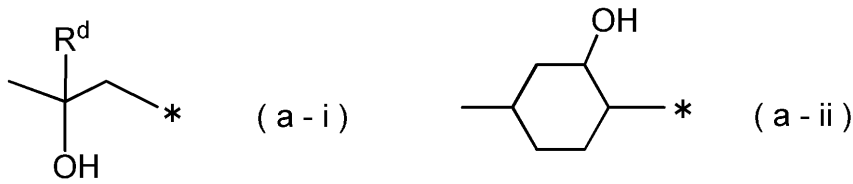
【0118】

上記式（a）中、 R^a および R^b は、それぞれ独立して、水素原子またはメチル基である。 R^c は、下記式（a-i）または下記式（a-ii）で表される2価の基である。 m は、1～6の整数である。

【0119】

50

【化 2】



【0120】

上記式 (a-i) 中、 R^d は、水素原子またはメチル基である。上記式 (a-i) および上記式 (a-ii) 中、* は、酸素原子との結合部位を示す。

10

【0121】

構造単位 (a1) は、後述する構造単位 (a3) 中のカルボキシ基と、エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸化合物が含有するエポキシ基とが反応し、エステル結合を形成することにより得られる。具体例を挙げて詳述すると、例えば、構造単位 (a3) を有する重合体に、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エポキシ基含有 (メタ) アクリル酸化合物を反応させた場合、上記式 (a) 中の R^c は、上記式 (a-i) で表される基となる。一方、構造単位 (a3) を有する重合体に、メタクリル酸 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル等のエポキシ基含有 (メタ) アクリル酸化合物を反応させた場合、上記式 (a) 中の R^c は、上記式 (a-ii) で表される基となる。

20

【0122】

構造単位 (a1) の含有割合としては、アクリル系重合体を構成する全構造単位に対して、5 モル % ~ 60 モル % が好ましく、10 モル % ~ 50 モル % がより好ましい。構造単位 (a1) の含有割合を上記範囲とすることで、優れた硬化性等を有する硬化膜を形成することができる。

【0123】

[構造単位 (a2)]

構造単位 (a2) は、エポキシ基含有不飽和化合物に由来する構造単位である。アクリル系重合体が構造単位 (a2) を有することで、得られる硬化膜の硬化性等をより向上させることができる。

30

【0124】

上記エポキシ基としては、オキシラニル基 (1, 2 - エポキシ構造) およびオキシタニル基 (1, 3 - エポキシ構造) が挙げられる。

【0125】

上記オキシラニル基を含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、 α - エチルアクリル酸グリシジル、 α - n - プロピルアクリル酸グリシジル、 α - n - ブチルアクリル酸グリシジル、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、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメタクリレート等が挙げられる。

40

【0126】

上記オキシタニル基を含有する不飽和化合物としては、例えば、

アクリル酸エステルとして、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 - トリフルオロメチルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - ペンタフルオロエチルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2, 2 - ジフルオロオキシタン、3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2

50

、 2、4 - トリフルオロオキシタン、 3 - (アクリロイルオキシメチル) - 2、2、4、4 - テトラフルオロオキシタン、 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 - トリフルオロメチルオキシタン、 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - ペンタフルオロエチルオキシタン、 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2 - フェニルオキシタン、 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2、2 - ジフルオロオキシタン、 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2、2、4 - トリフルオロオキシタン、 3 - (2 - アクリロイルオキシエチル) - 2、2、4、4 - テトラフルオロオキシタン等；

メタクリル酸エステルとして、 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 - トリフルオロメチルオキシタン、 3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - ペンタフルオロエチルオキシタン、 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 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2、2 - ジフルオロオキシタン、 3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2、2、4 - トリフルオロオキシタン、 3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2、2、4、4 - テトラフルオロオキシタン、 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 - トリフルオロメチルオキシタン、 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2 - ペンタフルオロエチルオキシタン、 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、 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2、2、4 - トリフルオロオキシタン、 3 - (2 - メタクリロイルオキシエチル) - 2、2、4、4 - テトラフルオロオキシタン等が挙げられる。

【0127】

これらの中で、反応性および硬化膜の耐溶媒性向上の観点から、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ルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテル、p - ビニルベンジルグリシジルエーテル、メタクリル酸 3、4 - エポキシシクロヘキシル、3、4 - エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル(メタ)アクリレートが好ましく、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 - エポキシヘプチルがより好ましく、メタクリル酸グリシジルがさらに好ましい。

【0128】

構造単位(a2)の含有割合としては、アクリル系重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%~60モル%が好ましく、10モル%~50モル%がより好ましい。構造単位(a2)の含有割合を上記範囲とすることで、優れた硬化性等を有する硬化膜を形成できる。

【0129】

[構造単位(a3)]

構造単位(a3)は、不飽和カルボン酸に由来する構造単位および不飽和カルボン酸無水物に由来する構造単位からなる群より選択される少なくとも1種の構造単位である。構造単位(a3)を与える化合物としては、例えば、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、両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、カルボキシ基を有する不飽和多環式化合物およびその無水物等が挙げられる。

【0130】

上述の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。上述の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

10

20

30

40

50

、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等が挙げられる。上述の不飽和ジカルボン酸の無水物としては、例えば、上述の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。上述の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。上述の両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレートとしては、例えば、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。上述のカルボキシル基を有する不飽和多環式化合物およびその無水物としては、例えば、5-カルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-エチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-エチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン無水物等が挙げられる。

10

【0131】

これらの中で、モノカルボン酸、ジカルボン酸の無水物が好ましく、（メタ）アクリル酸、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。

【0132】

構造単位（a3）の含有割合としては、アクリル系重合体を構成する全構造単位に対して、5モル%～30モル%が好ましく、10モル%～25モル%がより好ましい。構造単位（a3）の含有割合を上述の範囲とすることで、アクリル系重合体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感度に優れる樹脂組成物が得られる。

20

【0133】

アクリル系重合体は、アルカリ現像液（例えば、23の0.40質量%水酸化カリウム水溶液等）に溶解するアルカリ可溶性樹脂としてもよい。本実施形態の樹脂組成物が〔A〕重合体としてアクリル系重合体を含有することで、アルカリ水溶液に対する溶解性を最適化することができる。このアクリル系重合体は、共重合体であることが好ましい。また、アクリル系重合体は、アルカリ可溶性を発現させる場合は構造単位（a3）を有することが好ましい。

30

【0134】

尚、アクリル系重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の各構成単位以外の他の構造単位を有していてもよい。また、アクリル系重合体は、上述の各構造単位を2種以上有していてもよい。

【0135】

〔他の構造単位〕

アクリル系重合体が発明の効果を損なわない限り含んでもよい構造単位（a1）～構造単位（a3）以外の他の構造単位を与える化合物としては、例えば、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸鎖状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリアルエステル、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、マレイミド等が挙げられる。

40

【0136】

上述の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、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、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、4-（ α -ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル）スチレン等が挙げられる。

50

【 0 1 3 7 】

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

【 0 1 3 8 】

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

10

【 0 1 3 9 】

上述の(メタ)ア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、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。

20

【 0 1 4 0 】

上述の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、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン等が挙げられる。

【 0 1 4 1 】

上述の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。

【 0 1 4 2 】

上述の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、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、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。

30

【 0 1 4 3 】

上述のマレイミドとしては、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 - トリルマレイミド、N - ナフチルマレイミド、N - エチルマレイミド、N - ヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド等が挙げられる。

【 0 1 4 4 】

アクリル系重合体を合成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。

40

【 0 1 4 5 】

アクリル系重合体を合成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、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。

【 0 1 4 6 】

アクリル系重合体を製造するための重合反応においては、分子量を調整するために、分

50

子量調整剤を使用できる。分子量調整剤としては、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

【0147】

アクリル系重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（*M_w*）としては、1000～30000が好ましく、5000～20000がより好ましい。アクリル系重合体の*M_w*を上述の範囲とすることで、[A]重合体としてそれを含有する樹脂組成物の感度および現像性を高めることができる。

10

【0148】

（ポリイミド、ポリイミド前駆体）

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の[A]重合体として好ましいポリイミド、ポリイミド前駆体は、重合体の構成単位中にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる少なくとも1種を有するポリイミド樹脂である。構成単位中にこれらのアルカリ可溶性の基を有することでアルカリ現像時に露光部のスラム発現を抑えることができる。また、構成単位中にフッ素原子を有すると、アルカリ水溶液で現像する際に、膜の界面に撥水性が付与され、界面のしみこみ等が抑えられるため好ましい。ポリイミド樹脂中のフッ素原子含有量は、界面のしみこみ防止効果を充分得るために10質量%以上が好ましく、また、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から20

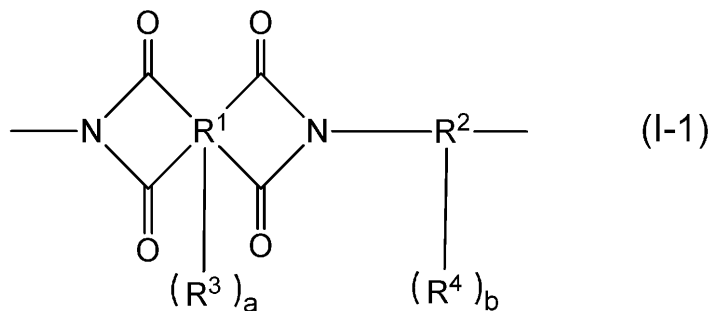
20

【0149】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の[A]重合体として好ましいポリイミド、ポリイミド前駆体は、特に限定されるものではないが、下記式（I-1）で表される構造単位を有することが好ましい。

【0150】

【化3】



30

【0151】

上記式（I-1）中、*R*¹は4価～14価の有機基、*R*²は2価～12価の有機基を表す。*R*³および*R*⁴は、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。*a*および*b*は0～10の整数を表す。

40

【0152】

上記式（I-1）中、*R*¹はテトラカルボン酸二無水物の残基を表しており、4価～14価の有機基である。中でも芳香族環または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基が好ましい。

【0153】

テトラカルボン酸二無水物としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテ

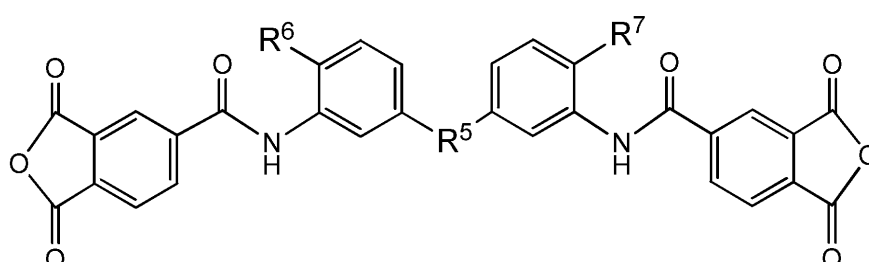
50

トラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、9, 9 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9 - ビス{4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン二無水物または下記に示した構造の酸二無水物などが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

10

【0154】

【化4】



20

【0155】

R⁵ は酸素原子、C(CF₃)₂、C(CH₃)₂ または SO₂ を示す。R⁶ および R⁷ は水素原子、水酸基またはチオール基を示す。

【0156】

上記式(I-1)において、R² はジアミンの残基を表しており、2価～12価の有機基である。中でも芳香族環または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基が好ましい。

30

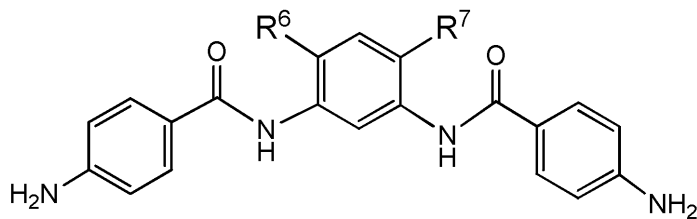
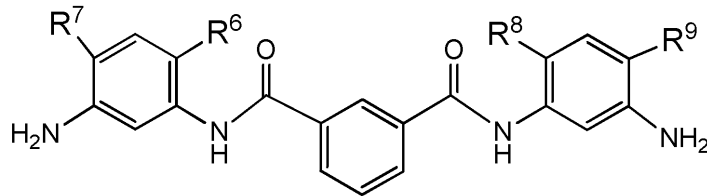
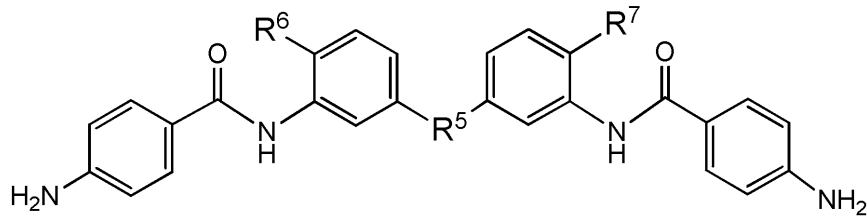
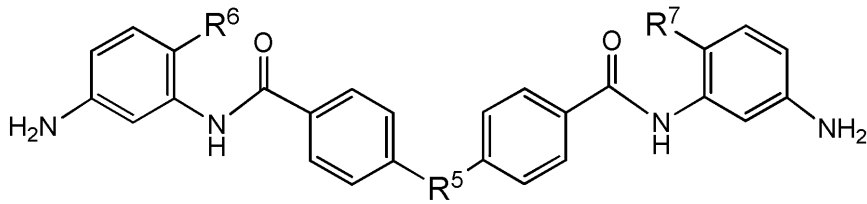
【0157】

ジアミンの具体的な例としては、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルメタン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルヒド、3, 4' - ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルヒド、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレンまたは下記に示した構造のジアミン等が好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

40

【0158】

【化 5】



【 0 1 5 9 】

R^5 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ または SO_2 を示す。 $R^6 \sim R^9$ は水素原子、水酸基またはチオール基を示す。

【 0 1 6 0 】

また、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で、 R^1 または R^2 にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサン等を1モル%～10モル%共重合したものが挙げられる。

【 0 1 6 1 】

上記式(I-1)において、 R^3 および R^4 はカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を示す。 a および b は0～10の整数を示す。得られる感放射線性樹脂組成物の安定性からは、 a および b は0が好ましいが、アルカリ水溶液に対する溶解性の観点から、 a および b は1以上が好ましい。

【 0 1 6 2 】

この R^3 および R^4 のアルカリ可溶性基の量を調整することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有した感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【 0 1 6 3 】

上記 R^3 および R^4 がいずれもフェノール性水酸基である場合、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に対する溶解速度をより適切な範囲

10

20

30

40

50

とするためには、(a) ポリイミド樹脂がフェノール性水酸基量を(a) 1 kg 中 2 モル～4 モル含有することが好ましい。フェノール性水酸基量をこの範囲とすることで、より高感度および高コントラストの感放射線性樹脂組成物が得られる。

【0164】

また、上記式(I-1)で表される構成単位を有するポリイミドは、主鎖末端にアルカリ可溶性基を有することが好ましい。このようなポリイミドは高いアルカリ可溶性を有する。

【0165】

上述のアルカリ可溶性基の具体例としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基等が挙げられる。主鎖末端へのアルカリ可溶性基の導入は、末端封止剤にアルカリ可溶性基を持たせることにより行うことができる。末端封止剤は、モノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物等を用いることができる。

10

【0166】

末端封止剤として用いられるモノアミンとしては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール等が好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

20

【0167】

末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物等が好ましい。これらを2種以上用いてもよい。

30

40

【0168】

末端封止剤に用いられるモノアミンの導入割合は、全アミン成分に対して、好ましくは0.1モル%以上、特に好ましくは5モル%以上であり、好ましくは60モル%以下、特に好ましくは50モル%以下である。末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物の導入割合は、ジアミン成分に対して、好ましくは0.1モル%以上、特に好ましくは5モル%以上であり、好ましく

50

は 100 モル % 以下、特に好ましくは 90 モル % 以下である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

【0169】

上記式 (I - 1) で表される構成単位を有するポリイミドにおいて、構成単位の繰返し数は 3 以上が好ましく、5 以上がより好ましく、また、200 以下が好ましく、100 以下がより好ましい。この範囲であれば本実施形態の感放射線性樹脂組成物の厚膜での使用が可能になる。

【0170】

本実施形態において、好ましいポリイミド樹脂は、上記式 (I - 1) で表される構成単位のみからなるものであってもよいし、他の構成単位との共重合体あるいは混合体であってもよい。その際、一般式 (I - 1) で表される構成単位をポリイミド樹脂全体の 10 質量 % 以上含有することが好ましい。10 質量 % 以上であれば、熱硬化時の収縮を抑えることができ、厚膜の作製に好適である。共重合あるいは混合に用いられる構成単位の種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。例えば、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール等が挙げられる。これらの構成単位はポリイミド樹脂中 70 質量 % 以下が好ましい。

【0171】

本実施形態において、好ましいポリイミド樹脂は、例えば、公知の方法を用いてポリイミド前駆体を得、これを公知のイミド化反応法を用いてイミド化させる方法を利用して合成することができる。ポリイミド前駆体の公知の合成法としては、ジアミンの一部を末端封止剤であるモノアミンに置き換えて、または、酸二無水物の一部を末端封止剤であるモノカルボン酸、酸無水物、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物に置き換えて、アミン成分と酸成分を反応させることで得られる。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物（一部をモノアミンに置換）を反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物（一部を酸無水物、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物に置換）とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン（一部をモノアミンに置換）と縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、ジアミン（一部をモノアミンに置換）と反応させる方法等がある。

【0172】

また、ポリイミド樹脂のイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク (1780 cm^{-1} 付近、 1377 cm^{-1} 付近) の存在を確認する。次に、そのポリマーを 350 で 1 時間熱処理し、赤外吸収スペクトルを測定し、 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較することによって、熱処理前ポリマー中のイミド基の含量を算出し、イミド化率を求める。

【0173】

本実施形態においてポリイミド樹脂のイミド化率は、耐薬品性、高収縮残膜率の点から 80 % 以上であることが好ましい。

【0174】

また、本実施形態において好ましいポリイミド樹脂に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解し、ポリイミドの構成単位であるアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィ (GC) や、NMR 測定することにより、本発明に使用の末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリマー成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ (PGC) や赤外スペクトルおよび 13C - NMR スペクトルで測定することによっても、容易に検出可能である。

【0175】

(シロキサン系重合体)

10

20

30

40

50

[シロキサン重合体 (b)]

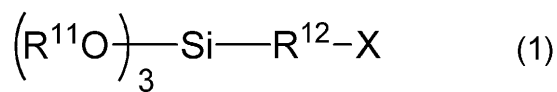
[A] 重合体であるシロキサン系重合体として使用可能なシロキサン重合体 (b) は、(b 1) ラジカル重合性有機基を有するシラン化合物 (以下、(b 1) 化合物ともいう。) と、(b 2) ラジカル重合性有機基を有しないシラン化合物 (以下、(b 2) 化合物ともいう。) とを共加水分解縮合して得られるラジカル重合性有機基を有するポリシロキサンであって、そのポリシロキサン中の (b 1) 化合物の割合が 15 モル % を超えるポリシロキサンである。シロキサン重合体 (b) は、重合性基として、ラジカル重合性有機基を有する。

【 0 1 7 6 】

(b 1) 化合物としては、下記式 (1) または下記式 (2) で示される加水分解性シラン化合物であることが好ましい。

【 0 1 7 7 】

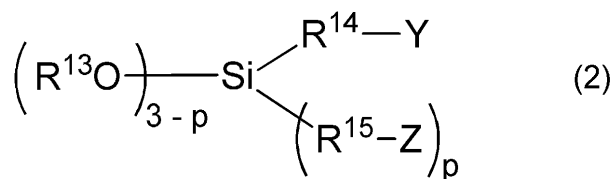
【 化 6 】



(式 (1) 中、 R^{11} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 R^{12} は単結合、メチレン基またはアルキレン基を示し、X はビニル基、アリル基、スチリル基または (メタ) アクリロイル基を示す。)

【 0 1 7 8 】

【 化 7 】



(式 (2) 中、 R^{13} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 R^{14} および R^{15} は単結合、メチレン基またはアルキレン基を示し、Y はビニル基、アリル基、スチリル基または (メタ) アクリロイル基を示し、Z は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 の置換若しくは非置換のアリール基、ハロゲン原子、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、ビニル基、スチリル基または (メタ) アクリロイル基を示す。p は 1 または 2 の整数である。)

【 0 1 7 9 】

ここで、本発明において「加水分解性シラン化合物」とは「加水分解性基を有するシラン化合物」をいい、ここでいう「加水分解性基」とは、通常、水との反応により、シラノール基 (- Si - OH) を形成可能な基を指す。これに対して、「非加水分解性基」とは、水との反応により、シラノール基を形成せずに、安定に存在する基を指す。また、「加水分解縮合」とは、加水分解により生成したシラノール基同士の脱水縮合反応、および、シラノール基と加水分解性基との縮合反応のうちの少なくとも一方により、シロキサン結合 (- Si - O - Si -) が形成されることを意味する。尚、加水分解反応においては、加水分解性基の一部からシラノール基が生成すれば、未加水分解基 (- OR¹ または - OR³) が残存してもよく、すなわちシロキサン重合体 (b) の一部に - OR¹ および - OR³ のうちの少なくとも 1 つを有していてもよい。

【 0 1 8 0 】

R^{11} 、 R^{13} および Z におけるアルキル基は、直鎖でも分岐でもよい。 R^{11} および R^{13} におけるアルキル基としては、加水分解縮合の反応性の観点から、炭素数 1 ~ 2 の

10

20

30

40

50

アルキル基が好ましい。また、Zにおけるアルキル基としては、炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が好ましい。

【0181】

R¹²、R¹⁴およびR¹⁵におけるアルキレン基としては、炭素数2～6のアルキレン基が好ましく、特に炭素数2～3のアルキレン基が好ましい。このアルキレン基は、直鎖でも分岐でもよく、具体的には、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基が挙げられる。

【0182】

X、YおよびZにおける(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基、メタアクリロイル基を包含する概念である。また、スチリル基の芳香環上のビニル基の置換位置は特に限定されず、オルト位でも、メタ位でも、パラ位であってもよい。

10

【0183】

Zにおけるアリール基としては、単環～3環式芳香族炭化水素基が挙げられる。そのアリール基は、炭素数が6～14であれば置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、アルコキシ基を挙げることができる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基が挙げられ、置換アリール基としては、例えば、トリル基が挙げられる。

【0184】

上記式(1)において、R¹¹としては炭素数1～2のアルキル基が好ましく、R¹²としては単結合または炭素数2～3のアルキレン基が好ましく、Xとしてはビニル基または(メタ)アクリロイル基が好ましい。

20

【0185】

上記式(2)において、R¹³としては炭素数1～2のアルキル基が好ましく、R¹⁴およびR¹⁵としては単結合または炭素数2～3のアルキレン基が好ましく、Yとしてはビニル基または(メタ)アクリロイル基が好ましく、Zとしては炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、pは1が好ましい。

【0186】

上記式(1)で表わされる化合物の具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、o-スチリルトリメトキシシラン、o-スチリルトリエトキシシラン、m-スチリルトリメトキシシラン、m-スチリルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メタクリロキシトリメトキシシラン、メタクリロキシトリエトキシシラン、メタクリロキシトリプロポキシシラン、アクリロキシトリメトキシシラン、アクリロキシトリエトキシシラン、アクリロキシトリプロポキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリプロポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、2-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリプロポキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリプロポキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリプロポキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

40

【0187】

上記式(2)で表わされる化合物の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルフェニルジメトキシシラン、ビニルフェニルジエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラ

50

ン、アリルジメチルエトキシシラン、ジビニルメチルメトキシシラン、ジビニルメチルエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、3、3'-ジメタクリロキシプロピルジメトキシシラン、3、3'-ジアクリロキシプロピルジメトキシシラン、3、3'、3''-トリメタクリロキシプロピルメトキシシラン、3、3'、3''-トリアクリロキシプロピルメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0188】

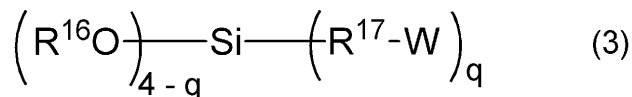
上記式(1)および上記式(2)で表わされる化合物のうち、クラック耐性、表面硬度、導電性パターン等に対する密着性を高いレベルで達成できるとともに、加水分解縮合の反応性の観点から、特にビニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が好ましい。

【0189】

また、(b2)化合物としては、下記式(3)で示される加水分解性シラン化合物であることが好ましい。

【0190】

【化8】



【0191】

(式(3)中、 R^{16} は炭素数1~4のアルキル基を示し、 R^{17} は単結合、メチレン基またはアルキレン基を示し、Wは炭素数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数6~14の置換若しくは非置換のアリール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、グリシジルオキシ基または3,4-エポキシシクロヘキシル基を示し、qは0~3の整数である。)

【0192】

R^{16} におけるアルキル基としては上記式(1)の R^{11} と同様のものが挙げられ、Wにおけるアルキル基およびアリール基としては上記式(2)のZと同様のものが挙げられ、 R^{17} におけるアルキレン基としては上記式(2)の R^{15} と同様のものが挙げられる。また、Wにおけるアルキル基およびアリール基の置換基としては、上記式(2)のZにおけるアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

【0193】

R^{17} としては単結合または炭素数2~3のアルキレン基が好ましく、Wとしては炭素数1~10の置換若しくは非置換のアルキル基、炭素数6~8の置換若しくは非置換のアリール基またはグリシジルオキシ基が好ましい。尚、アルキル基またはアリール基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。また、qとしては、0または1が好ましい。

【0194】

上記式(3)で表される加水分解性シラン化合物としては、4個の加水分解性基を有するシラン化合物、1個の非加水分解性基と3個の加水分解性基とを有するシラン化合物、2個の非加水分解性基と2個の加水分解性基とを有するシラン化合物、またはそれらの混合物を挙げることができる。

【0195】

このような加水分解性シラン化合物の具体例としては、

4 個の加水分解性基を有するシラン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - i - プロポキシシラン等；

1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とを有するシラン化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - i - プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - i - プロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、アミノトリメトキシシラン、アミノトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシ、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等；

2 個の非加水分解性基と 2 個の加水分解性基を有するシラン化合物として、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等をそれぞれ挙げることができる。これらは、1 種単独で使用しても、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 1 9 6 】

これらの加水分解性シラン化合物のうち、4 個の加水分解性基を有するシラン化合物、および 1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とを有するシラン化合物が好ましく、1 個の非加水分解性基と 3 個の加水分解性基とを有するシラン化合物が特に好ましい。好ましい加水分解性シラン化合物の具体例としては、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - i - プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【 0 1 9 7 】

(b 1) 化合物と (b 2) 化合物との共加水分解縮合反応により得られるシロキサン重合体 (b) 中の (b 1) 化合物の割合は 1 5 モル % を超えるが、1 6 モル % 以上、特に 1 8 モル % 以上であることが好ましい。(b 1) 化合物の割合が 1 5 モル % 以下の場合、露光感度が低下し、得られる硬化膜の耐熱性、密着性および解像度が低下する。尚、シロキサン重合体 (b) の (b 1) 化合物の割合の上限は、クラック耐性、耐熱性、密着性の観点から、5 0 モル %、さらに 4 0 モル %、特に 3 0 モル % であることが好ましい。

【 0 1 9 8 】

(b 1) 化合物と (b 2) 化合物とを共加水分解縮合させる条件としては、(b 1) 化合物および (b 2) 化合物のうちの少なくとも一部を加水分解して、加水分解性基をシラノール基に変換し、縮合反応を生起させるものである限り、特に限定されるものではないが、一例として以下の方法を挙げることができる。

【 0 1 9 9 】

溶媒中にて、(b 1) 化合物および (b 2) 化合物を混合し、混合溶液に水を加え、加水分解縮合する方法が好ましく採用される。

【 0 2 0 0 】

その場合、(b 1) 化合物と (b 2) 化合物との共加水分解縮合反応に用いられる水としては、逆浸透膜処理、イオン交換処理、蒸留等の方法により精製された水を使用することが好ましい。このような精製水を用いることによって、副反応を抑制し、加水分解の反応性を向上させることができる。水の使用量は、(b 1) 化合物および (b 2) 化合物の加水分解性基の合計量 1 モルに対して、好ましくは 0 . 1 モル ~ 3 モル、より好ましくは 0 . 3 モル ~ 2 モル、さらに好ましくは 0 . 5 モル ~ 1 . 5 モルである。このような量の水を用いることによって、加水分解縮合の反応速度を最適化することができる。

【 0 2 0 1 】

(b1)化合物と(b2)化合物との共加水分解縮合反応に使用する溶剤としては、特に限定されるものではないが、通常、後述する感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶剤と同様のものを使用することができる。このような溶剤の好ましい例としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0202】

これら溶剤は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。そして、これらの溶剤の中でも、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は3-メトキシプロピオン酸メチルが、特に好ましい。

10

【0203】

(b1)化合物と(b2)化合物との共加水分解縮合反応は、好ましくは酸触媒(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、リン酸、酸性イオン交換樹脂、各種ルイス酸)、塩基触媒(例えば、アンモニア、1級アミン類、2級アミン類、3級アミン類、ピリジン等の含窒素化合物；塩基性イオン交換樹脂；水酸化ナトリウム等の水酸化物；炭酸カリウム等の炭酸塩；酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩；各種ルイス塩基)、または、アルコキシド(例えば、ジルコニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシド)等の触媒の存在下で行われる。アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、トリ-*i*-プロポキシアルミニウムを用いることができる。触媒の使用量としては、加水分解縮合反応の促進の観点から、(b1)化合物および(b2)化合物の合計1モルに対して、好ましくは0.2モル以下であり、より好ましくは0.00001モル~0.1モルである。

20

【0204】

(b1)化合物と(b2)化合物との共加水分解縮合反応における反応温度および反応時間は、適宜設定することが可能であるが、例えば、下記の条件が採用できる。反応温度は、好ましくは40~200、より好ましくは50~150である。反応時間は、好ましくは30分~24時間、より好ましくは1時間~12時間である。このような反応温度および反応時間とすることによって、加水分解縮合反応を最も効率的に行うことができる。

30

【0205】

この加水分解縮合反応においては、反応系内に加水分解性シラン化合物、水および触媒を一度に添加して反応を一段階で行ってもよく、または、加水分解性シラン化合物、水および触媒を、数回に分けて反応系内に添加することによって、加水分解反応および縮合反応を多段階で行ってもよい。尚、加水分解縮合反応の後には、脱水剤を加え、次いでエバポレーションにかけることによって、水および生成したアルコールを反応系から除去することができる。この段階で用いられる脱水剤は、一般的に、過剰の水を吸着または包接して脱水能が完全に消費されるか、またはエバポレーションにより除去される。

40

【0206】

加水分解縮合反応により得られたシロキサン重合体(b)の分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。シロキサン重合体(b)の重量平均分子量(Mw)は、500~10000の範囲内とすることが好ましく、1000~5000の範囲内とすることがさらに好ましい。シロキサン重合体(b)の重量平均分子量の値を500以上とすることによって、それを含有する感放射線性樹脂組成物の塗膜の成膜性を改善することができる。一方、重量平均分子量を10000以下とすることによって、それを含有する感放射線性樹脂組成物のアルカリ現像性の低下を防止することができる。

50

【0207】

また、重量平均分子量 (M_w) と同様の条件により測定される数平均分子量 (M_n) との比、すなわち分散度 (M_w / M_n) は、好ましくは $1.0 \sim 15.0$ 、より好ましくは $1.1 \sim 10.0$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 5.0$ である。このような範囲内とすることにより、アルカリ現像性、密着性、クラック耐性を両立することができる。

【0208】

[シロキサン重合体 (b - II)]

シロキサン重合体 (b - II) は、ラジカル重合性有機基を有しないシラン化合物を加水分解縮合して得られるポリシロキサンである。シロキサン重合体 (b) とシロキサン重合体 (b - II) を併用することにより、シロキサン重合体 (b) のみを用いる場合に比較して、それらを [A] 重合体として含有する感放射線性樹脂組成物から形成される硬化膜のクラック耐性、耐熱性、密着性および解像度を高いレベルで達成することが可能となる。

10

【0209】

シロキサン重合体 (b - II) は、シロキサン重合体 (b) と同様の条件にて、上記式 (3) で表される加水分解性シラン化合物の少なくとも 1 種を (共) 加水分解縮合することで得ることができる。

【0210】

加水分解縮合反応により得られたシロキサン重合体 (b - II) の重量平均分子量 (M_w) は、シロキサン重合体 (b) と同様の条件にて測定することが可能であり、塗膜の成膜性および現像性の観点から、好ましくは $500 \sim 10000$ 、さらに好ましくは $1000 \sim 5000$ である。

20

【0211】

また、重量平均分子量 (M_w) と同様の条件により測定される数平均分子量 (M_n) との比、すなわち分散度 (M_w / M_n) は、アルカリ現像性、密着性、クラック耐性の観点から、好ましくは $1.0 \sim 15.0$ 、より好ましくは $1.1 \sim 10.0$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 5.0$ である。

【0212】

シロキサン重合体 (b) とシロキサン重合体 (b - II) の使用割合は、シロキサン重合体 (b) およびシロキサン重合体 (b - II) 中の全 Si 原子上の結合基に占めるラジカル重合性有機基の含有率が 1 モル % $\sim$ 20 モル %、さらに 5 モル % $\sim$ 18 モル %、特に 10 モル % $\sim$ 15 モル % となるように適宜調整することが好ましい。シロキサン重合体 (b) とシロキサン重合体 (b - II) の使用割合を上述の範囲内とすることで、それを [A] 重合体として含有する感放射線性樹脂組成物から形成される硬化膜の密着性、クラック耐性、耐熱性、耐擦傷性を高いレベルで達成することができる。

30

【0213】

尚、本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、[A] 重合体としてシロキサン系重合体を含有する場合、ラジカル重合性有機基を上述の割合で含有するため、感放射線性を具備することができる。

【0214】

また、ポリシロキサン中のラジカル重合性有機基は、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、FT-IR、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析により、定性・定量分析が可能である。

40

【0215】

(エポキシ樹脂)

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の [A] 重合体として用いることができるエポキシ樹脂 (c) としては、例えば、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、水添ビスフェノール A 型、水添ビスフェノール F 型、ビスフェノール S 型、トリスフェノールメタン型、テトラフェノールエタン型、ビキシレノール型またはピフェノール型のエポキシ樹脂；脂環式または複素環式のエポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型またはナフタレン型の構造を有するエポキシ樹脂が挙げられ

50

る。

【0216】

エポキシ樹脂(c)を含有する本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等の各種基板に対する密着性に優れた硬化膜を形成することができる。

【0217】

尚、本発明におけるエポキシ樹脂(c)は、[構造単位(a2)]において説明したメタクリル酸グリシジル等によるエポキシ基を含有する単量体に由来する構成単位を有するアクリル系重合体を含まないものとする。

【0218】

エポキシ樹脂(c)としては、各種の市販品を用いることができ、TECHMORE(登録商標) V G 3 1 0 1 L(商品名;三井化学(株)製)、エピコート828、同834、同1001、同1004(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)、エピクロン840、同850、同1050、同2055(商品名;DIC社製)、エポトートYD-011、同YD-013、同YD-127、同YD-128(商品名;東都化成社製)、D.E.R.317、同331、同661、同664(商品名;ダウケミカル社製)、アラルダイド6071、同6084、同GY250、同GY260(商品名;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、スミ-エポキシESA-011、同ESA-014、同ELA-115、同ELA-128(商品名;住友化学工業社製)、A.E.R.330、同331、同661、同664(商品名;旭化成工業社製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂;

エピコート152、同154(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)、D.E.R.431、同438(商品名;ダウケミカル社製)、エピクロンN-730、同N-770、同N-865(商品名;DIC社製)、エポトートYDCN-701、同YDCN-704(商品名;東都化成社製)、アラルダイドECN1235、同ECN1273、同ECN1299(商品名;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、XPY307、EPPN(登録商標)-201、EOCN(登録商標)-1025、EOCN(登録商標)-1020、EOCN(登録商標)-104S、RE-306(商品名;日本化薬社製)、スミ-エポキシESCN-195X、同ESCN-220(商品名;住友化学工業社製)、A.E.R.ECN-235、同ECN-299(商品名;ADEKA社製)等のノボラック型エポキシ樹脂;

エピクロン830(商品名;DIC社製)、JER(登録商標)807(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)、エポトートYDF-170(商品名;東都化成社製)、YDF-175、YDF-2001、YDF-2004、アラルダイドXPY306(商品名;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂;エポトートST-2004、同ST-2007、同ST-3000(商品名;東都化成社製)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂;

セロキサイド(登録商標)2021(商品名;ダイセル化学工業社製)、アラルダイドCY175、同CY179、同CY184(商品名;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等の脂環式エポキシ樹脂;

YL-933(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)、EPPN(登録商標)-501、EPPN(登録商標)-502(商品名;ダウケミカル社製)等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂;YL-6056、YX-4000、YL-6121(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノール型若しくはビスフェノール型エポキシ樹脂またはそれらの混合物;

EBPS-200(商品名;日本化薬社製)、EPX-30(商品名;ADEKA社製)、EXA-1514(商品名;DIC社製)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂;JER(登録商標)157S(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂;YL-931(商品名;ジャパンエポキシレジン社製)、アラルダイド163(商品名;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂;

アラルダイドPT810（商品名；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、TEPIC（登録商標）（商品名；日産化学工業社製）等の複素環式エポキシ樹脂；HP-4032、EXA-4750、EXA-4700（商品名；DIC社製）等のナフタレン含有エポキシ樹脂；HP-7200、HP-7200H、HP-7200HH（商品名；DIC社製）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が挙げられる。

【0219】

これらのエポキシ樹脂（c）の中でも、硬化性の観点からフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂が好ましい。

【0220】

10

また、エポキシ樹脂中のエポキシ基に、（メタ）アクリロイル基含有モノカルボン酸を反応させてエポキシ基を開環させて水酸基を生成させ、その水酸基の一部に多価カルボン酸若しくは多価カルボン酸無水物を反応させて得られるエポキシ基とカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基を併せ持つ変性エポキシ樹脂を用いることができる。尚、変性エポキシ樹脂とは、エポキシ樹脂中の一部のエポキシ基をカルボキシル基または（メタ）アクリロイル基に変性させたことを意味するものとする。

【0221】

このようなエポキシ樹脂中の一部のエポキシ基をカルボキシル基または（メタ）アクリロイル基に変性させることで、カルボキシル基によりアルカリ可溶性を付与が可能となり、また（メタ）アクリロイル基によりラジカル重合性を付与することが可能となる。

20

【0222】

（メタ）アクリロイル基含有モノカルボン酸としては、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられる。

【0223】

上記、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物としては、シュウ酸、コハク酸、フタル酸、アジピン酸、ドデカン二酸、ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸およびオクタデセニルコハク酸等の脂肪族飽和多価カルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸およびナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸およびそれらの無水物（例えば、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、ペンタデセニル無水コハク酸およびオクタデセニル無水コハク酸等の脂肪族飽和多価カルボン酸無水物；無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸無水物およびナフタレンテトラカルボン酸無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物）が挙げられる。

30

【0224】

上述したもののの中で好ましいのは、反応性および現像性の観点から飽和多価カルボン酸無水物である。

【0225】

40

（メタ）アクリロイル基含有モノカルボン酸とエポキシ樹脂中のエポキシ基との反応温度は、特に限定されないが、好ましくは70～110である。また、反応時間は、特に限定されないが、好ましくは5時間～30時間である。また、必要により、例えば、トリフェニルホスフィン等の触媒、および、ヒドロキノンやp-メトキシフェノール等のラジカル重合禁止剤を用いてもよい。

【0226】

また、（メタ）アクリル酸付加物の重量に対する、多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物の仕込み当量は、得られる樹脂の酸価が、好ましくは10mg KOH/g～500mg KOH/gとなるような仕込み当量であることが好ましい。

【0227】

（メタ）アクリル酸付加物と多価カルボン酸または多価カルボン酸無水物との反応にお

50

ける反応温度は、特に限定されないが、好ましくは70 ~ 110 である。また、反応時間は、特に限定されないが、好ましくは3時間 ~ 10時間である。

【0228】

< [B] 感光剤 >

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

【0229】

このような [B - 1] 光ラジカル重合開始剤としては、O - アシルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ピ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。

【0230】

O - アシルオキシム化合物としては、例えば、1, 2 - オクタジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 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 - プチル - 6 - (2 - エチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - エタン - 1 - オンオキシム - O - ベンゾエート、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 4 - テトラヒドロピラニルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチル - 5 - テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム)、エタノン - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサソラン) 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。

【0231】

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

【0232】

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。

【0233】

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。

【0234】

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 -

10

20

30

40

50

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。

【0235】

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。

10

【0236】

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

【0237】

[B - 1] 光ラジカル重合開始剤は、上述したように、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。[B - 1] 光ラジカル重合開始剤の含有割合は、[A] 重合体100質量部に対して、1質量部～40質量部が好ましく、5質量部～30質量部がより好ましい。[B - 1] 光ラジカル重合開始剤の使用割合を1質量部～40質量部とすることで、感放射線性樹脂組成物は、低露光量であっても、高い耐溶媒性、高い硬度および高い密着性を有する硬化膜を形成することができる。

20

【0238】

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

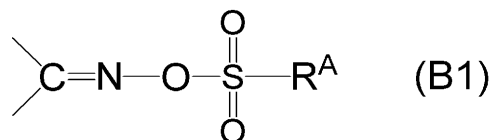
30

【0239】

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

【0240】

【化9】



40

【0241】

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

【0242】

上記式(B1)中の R^{A} で表されるアルキル基としては、炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基が好ましい。この炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル

50

基は置換基により置換されていてもよく、上記置換基としては、例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、7, 7 - ジメチル - 2 - オキソノルボルニル基等の有橋式脂環基を含む脂環式基等が挙げられる。炭素数 1 ~ 12 のフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプチルフルオロプロピル基等が挙げられる。

【0243】

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

【0244】

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

【0245】

上述のオキシムスルホネート化合物としては、例えば、(5 - プロピルスルフォニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(5 - オクチルスルフォニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(カンファースルフォニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(5 - p - トルエンスルフォニルオキシイミノ - 5 H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) アセトニトリル、(5 - オクチルスルフォニルオキシイミノ) - (4 - メトキシフェニル) アセトニトリル等が挙げられる。

【0246】

[B - 2] 光酸発生剤として、上述のオキシムスルホネート化合物を用いることにより、得られる本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、感度および溶解性を向上させることができる。

【0247】

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

【0248】

そして、上述のオニウム塩としては、テトラヒドロチオフェニウム塩、ベンジルスルホニウム塩が好ましく、4, 7 - ジ - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェートがより好ましく、4, 7 - ジ - n - ブトキシ - 1 - ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートがさらに好ましい。

【0249】

[B - 2] 光酸発生剤として、上述のオニウム塩を用いることにより、得られる本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、感度および溶解性を向上させることができる。

【0250】

上述の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、N - (カンファスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (4 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (カンファスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (2 - トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (2 - フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (カンファスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N - (4 - メチルフェニルスルホニル

10

20

30

40

50

オキシ)ジフェニルマレイミド等が挙げられる。

【0251】

[B-2] 光酸発生剤として、上述のスルホンイミド化合物を用いることにより、得られる本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、感度および溶解性を向上させることができる。

【0252】

上述のスルホン酸エステル化合物としては、ハロアルキルスルホン酸エステルが好ましく、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステルがより好ましい。

【0253】

[B-2] 光酸発生剤として、上述のスルホン酸エステル化合物を用いることにより、得られる本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、感度および溶解性を向上させることができる。

【0254】

また、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上述したように、[B]感光剤である[B-2]光酸発生剤として、キノンジアジド化合物を含有することができる。本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、キノンジアジド化合物を含有することにより、ボジ型の感放射線性樹脂組成物として使用することが可能である。そして、形成後の硬化膜の遮光性を付与することができる。さらに、フォトリソ性能により、形成された硬化膜の可視光域の光の透過性の調整も行うことが可能である。

【0255】

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

【0256】

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。

【0257】

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。

【0258】

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。

【0259】

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。

【0260】

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。

【0261】

(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

10

20

30

40

50

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。

【0262】

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。

10

【0263】

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。

【0264】

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

20

【0265】

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

30

【0266】

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

【0267】

これらのキノンジアジド化合物は、単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0268】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物におけるキノンジアジド化合物の使用割合は、後述する範囲とすることができるが、そのような範囲とすることで、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硬化膜の耐溶媒性を良好なものとすることもできる。

40

【0269】

以上の[B - 2]光酸発生剤については、オキシムスルホネート化合物、オニウム塩、スルホニイミド化合物およびキノンジアジド化合物が好ましく、オキシムスルホネート化合物がより好ましい。

【0270】

50

〔 B - 2 〕 光酸発生剤の含有量としては、〔 A 〕 重合体成分 100 質量部に対して、 0.1 質量部 ~ 10 質量部が好ましく、 1 質量部 ~ 5 質量部がより好ましい。〔 B - 2 〕 光酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、本実施形態の感放射線性樹脂組成物の感度を最適化し、表面硬度が高い硬化膜を形成できる。

【 0271 】

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

10

【 0272 】

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

【 0273 】

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

20

30

【 0274 】

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

40

50

ンジル)オキシ]カルボニル]ピペラジン等が挙げられる。

【0275】

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

【0276】

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

10

【0277】

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

【0278】

[B-3]光塩基発生剤を使用する場合の含有量としては、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部~20質量部が好ましく、1質量部~10質量部がより好ましい。[B-3]光塩基発生剤の含有量を0.1質量部~20質量部とすることによって、耐

20

メルトフロー性、および形成される硬化膜の耐熱性がバランス良く優れた感放射線性組成物を得ることができ、また、塗膜の形成工程において析出物の発生を防止し、塗膜形成を容易にすることが可能となる。

【0279】

<[C]化合物>

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、上述した[A]成分および[B]成分に加えて、さらに、硬化促進剤として機能する[C]化合物([C]成分)を含有することができる。

【0280】

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、硬化促進剤として機能する[C]化合物を含有することにより、層間絶縁膜となる硬化膜の形成時に、より十分な硬化反応を実現することができる。すなわち、硬化膜の強度を高め、また、硬化膜中に残留する未反応の成分を低減し、硬化膜や未反応の成分が硬化膜の形成後に、例えば、光反応をして低分子の成分を発生させる現象を低減することができる。その結果、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いた層間絶縁膜を有する液晶表示素子において、発泡不良を低減することができる。

30

【0281】

[C]化合物は、[A]成分である[A]重合体に上述したアクリル系重合体が含有される場合に、特にその硬化促進剤としての機能を有効に発揮することができる。そのため、[C]化合物は、[A]重合体であるアクリル系重合体と組み合わせて本実施形態の感放射線性樹脂組成物に添加されて用いられることが好ましい。

40

【0282】

[C]化合物としては、下記式(C1)で表される化合物、下記式(C2)で表される化合物、3級アミン化合物、アミド化合物、チオール化合物、ブロックイソシアネート化合物およびイミダゾール環含有化合物を挙げることができる。そして、これらの中では、次に示す下記式(C1)で表される化合物および下記式(C2)で表される化合物が好ましい。

【0283】

(式(C1)および式(C2)で表される化合物)

[C]化合物としては、上述したように、下記式(C1)および下記式(C2)で表さ

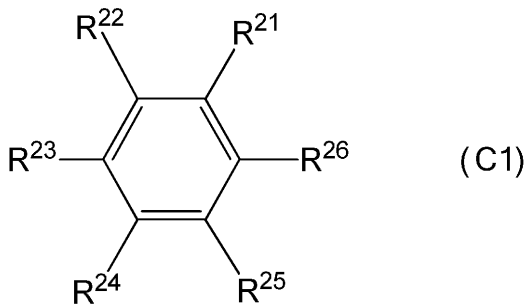
50

れる化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物が好適な化合物として挙げられる。これらの化合物は、アミノ基と電子欠乏基とを有し、こうした化合物を感放射線性樹脂組成物に添加することで、形成される硬化膜の硬化を促進することができる。その結果、例えば、低温の硬化条件であっても、感放射線性樹脂組成物における十分な硬化反応を実現し、高強度の硬化膜を得ることができる。したがって、硬化膜形成後の工程で光履歴を受けても、硬化膜中の未反応成分の反応や硬化膜自体の反応を低減することができる。さらに、このような〔Ｃ〕化合物を含有する感放射線性樹脂組成物を用いて得られた硬化膜を層間絶縁膜として液晶表示素子に適用することで、得られる液晶表示素子の電圧保持率をより向上することができる。

【０２８４】

10

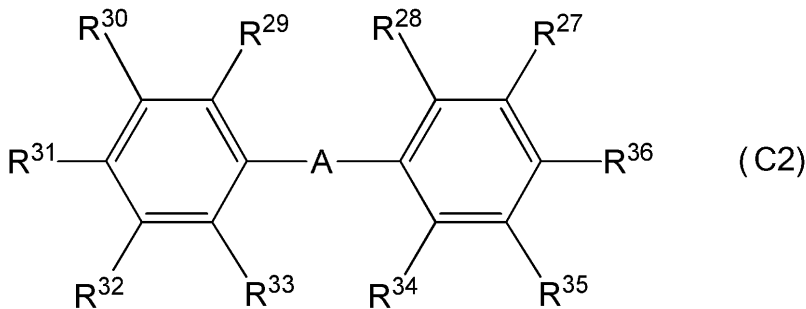
【化１０】



20

【０２８５】

【化１１】



30

【０２８６】

上記式（Ｃ１）中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも１つは電子吸引性基であり、かつ $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも１つはアミノ基であり、上記アミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数１～６のアルキル基で置換されていてもよい。

【０２８７】

上記式（Ｃ２）中、 $R^{27} \sim R^{36}$ は、それぞれ独立して水素原子、電子吸引性基またはアミノ基である。但し、 $R^{27} \sim R^{36}$ のうち少なくとも１つはアミノ基である。また、そのアミノ基は、水素原子の全部または一部が炭素数２～６のアルキル基で置換されていてもよい。Ａは、単結合、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルボニルメチレン基、スルフィニル基、スルホニル基、メチレン基または炭素数２～６のアルキレン基である。但し、上記メチレン基およびアルキレン基は、水素原子の全部または一部がシアノ基、ハロゲン原子またはフルオロアルキル基で置換されていてもよい。

40

【０２８８】

上記式（Ｃ１）および上記式（Ｃ２）の $R^{21} \sim R^{36}$ で示される電子吸引性基としては、例えば、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルボキシ基、アシル基、アルキルスルホニル基、アルキルオキシスルフォニル基、ジシアノビニル

50

基、トリシアノビニル基、スルホニル基等が挙げられる。これらのうち、ニトロ基、アルキルオキシスルフォニル基、トリフルオロメチル基が好ましい。また、Aで示される基としては、スルホニル基、フルオロアルキル基で置換されていてもよいメチレン基が挙げられる。

【0289】

上記式(C1)および式(C2)で表される化合物としては、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3-ビス(4-アミノフェニル)スクシノニトリル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノフェニルベンゾエート、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ジアミノ-2-クロロベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ブromoベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ヨードベンゼン、1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、1,4-ジアミノ-2-トリフルオロメチルベンゼン、2,5-ジアミノベンゾニトリル、2,5-ジアミノアセトフェノン、2,5-ジアミノ安息香酸、2,2'-ジクロロベンジジン、2,2'-ジブromoベンジジン、2,2'-ジヨードベンジジン、2,2'-ジニトロベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3-アミノベンゼンスルホン酸エチル、3,5-ビストリフルオロメチル-1,2-ジアミノベンゼン、4-アミノニトロベンゼン、N,N-ジメチル-4-ニトロアニリンが好ましく、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3-アミノベンゼンスルホン酸エチル、3,5-ビストリフルオロメチル-1,2-ジアミノベンゼン、4-アミノニトロベンゼン、N,N-ジメチル-4-ニトロアニリンがより好ましい。

10

20

【0290】

上記式(C1)および上記式(C2)で表される化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用できる。上記式(C1)および上記式(C2)で表される化合物の含有量は、[A]成分100質量部に対して、0.1質量部~20質量部が好ましく、0.2質量部~10質量部がより好ましい。上記式(C1)および上記式(C2)で表される化合物の含有割合を上記範囲とすることで、感放射線性樹脂組成物から形成される硬化膜の硬化促進を実現することができる。併せて、感放射線性樹脂組成物の保存安定性を向上し、さらに、得られた硬化膜を層間絶縁膜として有する液晶表示素子の電圧保持率を高いレベルで保持できる。

30

【0291】

<[D]重合性不飽和化合物>

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物の[D]成分である[D]重合性不飽和化合物は、上述した[B]感光剤の存在下において放射線を照射することにより重合する不飽和化合物である。このような[D]重合性不飽和単量体としては、特に限定されるものではないが、例えば、単官能、2官能または3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルが、重合性が良好であり、且つ形成される層間絶縁膜の強度が向上する点から好ましい。

【0292】

上述の単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)(2-ヒドロキシプロピル)フタレート、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの市販品としては、商品名で、例えば、アロニックス(登録商標)M-101、同M-111、同M-114、同M-5300(以上、東亜合成(株)製); KAYARAD(登録商標)TC-110S、同TC-120S(以上、日本化薬(株)製); ビスコート(登録商標)158、同2311(以上、大阪有機化学工業(株)製)等を挙げることができる。

40

【0293】

上述の2官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコ

50

ールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの市販品としては、商品名で、例えば、アロニックス(登録商標)M-210、同M-240、同M-6200(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD(登録商標)HDDA、同HX-220、同R-604(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート(登録商標)260、同312、同335HP(以上、大阪有機化学工業(株)製)、ライトアクリレート(登録商標)1,9-ND A(共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。

【0294】

上述の3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、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；ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートとの混合物；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(メタ)アクリレート、トリ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート；

直鎖アルキレン基および脂環式構造を有し且つ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且つ3個、4個または5個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物とを反応させて得られる多官能ウレタンアクリレート系化合物等を挙げることができる。

【0295】

上述の3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルの市販品としては、商品名で、例えばアロニックス(登録商標)M-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同TO-1450(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD(登録商標)TMP TA、同DP HA、同DP CA-20、同DP CA-30、同DP CA-60、同DP CA-120、同DPE A-12(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート(登録商標)295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有機化学工業(株)製)や、多官能ウレタンアクリレート系化合物を含有する市販品として、ニューフロンティア(登録商標)R-1150(第一工業製薬(株)製)、KAYARAD(登録商標)DP HA-40H(日本化薬(株)製)等を挙げることができる。

【0296】

これら[D]重合性不飽和化合物のうち、特に、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート；

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との混合物；

トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートとトリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレートとの混合物；

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、多官能ウレタンアクリレート系化合物、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレートを含有する市販品等が好ましい。

【0297】

上記のような[D]重合性不飽和化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用する

ことができる。

【0298】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物における〔D〕重合性不飽和化合物の使用割合は、〔A〕重合体100質量部に対して、好ましくは30質量部～250質量部であり、さらに好ましくは50質量部～200質量部である。〔D〕重合性不飽和化合物の使用割合を上記の範囲とすることにより、現像残差の問題を生じることなく、高い解像度で層間絶縁膜を形成することができて好ましい。

【0299】

<その他の任意成分>

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、必須の成分である〔A〕重合体および〔B〕感光剤や、任意の成分である〔C〕化合物、〔D〕重合性不飽和化合物の他、その他の任意成分を含有することができる。

10

【0300】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、その他の任意成分として、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じ、界面活性剤、保存安定剤、接着助剤、耐熱性向上剤等を含有できる。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。

【0301】

<感放射線性樹脂組成物の調製>

本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物は、〔A〕重合体および〔B〕感光剤等に加え、〔C〕化合物、〔D〕重合性不飽和化合物の他、所期の効果を損なわない範囲で必要に応じて上述したその他の任意成分を所定の割合で混合することにより調製される。本実施形態の感放射線性樹脂組成物は、好ましくは適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。

20

【0302】

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、〔A〕重合体および〔B〕感光剤、並びに必要に応じて含有される〔C〕化合物、〔D〕重合性不飽和化合物を均一に溶解または分散し、各成分と反応しないものが用いられる。そして、その溶媒は、その他の任意成分を均一に溶解または分散し、各成分と反応しないものが好ましい。

【0303】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、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。

30

【0304】

本実施形態の感放射線性樹脂組成物における溶媒の含有量は、特に限定されないが、得られる感放射線性樹脂組成物の塗布性、安定性等の観点から、感放射線性樹脂組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5質量%～50質量%となる量が好ましく、10質量%～40質量%となる量がより好ましい。感放射線性樹脂組成物の溶液を調製する場合、実際には、上記濃度範囲において、所望とする硬化膜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。

40

【0305】

このようにして調製された溶液状の感放射線性樹脂組成物は、孔径0.5μm程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後に層間絶縁膜となる硬化膜の形成に使用することが好ましい。

【0306】

実施の形態3.

<層間絶縁膜>

50

本発明の第3実施形態の層間絶縁膜は、上述した、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて製造されて、膜厚2 μm における波長310nmの光の透過率が70%以上となる優れた光透過率特性を有することを特徴とする。すなわち、本発明の第3実施形態の層間絶縁膜は、波長310nmの光に対する膜厚2 μm 換算の透過率が70%以上である。

【0307】

すなわち、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用い、膜厚2 μm における波長310nmの光の透過率が70%以上となる硬化膜が形成される。そして、その硬化膜が、対向配置された一対のアレイ基板およびカラーフィルタ基板と、それら両基板間に配置された液晶層とを有する本発明の第1実施形態の液晶表示素子に適用されて、本実施形態の層間絶縁膜を構成する。

10

【0308】

その場合、例えば、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いた硬化膜は、本発明の第1実施形態の液晶表示素子のアレイ基板の液晶層側に積層されて本実施形態の層間絶縁膜を構成する。より具体的には、例えば、その硬化膜は、アレイ基板上であって画素電極の下層に配置され、液晶表示素子において、アレイ基板と層間絶縁膜と画素電極とがこの順となるように配置される。

【0309】

本発明の第3実施形態の層間絶縁膜の膜厚は、1 μm ~5 μm が好ましく、2 μm ~3 μm がより好ましい。層間絶縁膜52は、その膜厚が上記範囲内にあることによって、絶縁機能および平坦化機能を十分に発揮できる。

20

【0310】

そして、本実施形態の層間絶縁膜は、パターンニング性を備えるとともに、優れた硬度を有し、さらに、アレイ基板等の基板や当該基板上の各構成部材との間で優れた密着性を示す。

【0311】

その結果、本実施形態の層間絶縁膜は、それを有する本発明の第1実施形態の液晶表示素子において、画素の高開口率化を実現することができる。

【0312】

併せて、本実施形態の層間絶縁膜は、上述したように、従来技術に比べて高い紫外線透過特性を備え、特に、波長310nmの光に対して高い透過率を示す。

30

【0313】

そのため、本実施形態の層間絶縁膜を有する本発明の第1実施形態の液晶表示素子では、光による層間絶縁膜の反応、特に、より有害な波長310nmの光による反応を低減させることができる。その結果、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、層間絶縁膜が光反応をして低分子の成分を発生させて画素領域内で発泡を生じる不良を低減することができる。すなわち、本発明の第1実施形態の液晶表示素子は、その層間絶縁膜が、発泡を抑制しやすい本実施形態の層間絶縁膜であるため、従来問題とされた発泡不良を低減することができる。

【0314】

本発明の第3実施形態の層間絶縁膜は、後述する本発明の第4実施形態の層間絶縁膜の製造方法によって製造することができる。

40

【0315】

実施の形態4.

< 層間絶縁膜の製造方法 >

本発明の第4実施形態の層間絶縁膜の製造方法は、上述した本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用いて実施され、フォトリソグラフィ法により所望とする形状にパターンニングされた高信頼性の硬化膜として、膜厚2 μm における波長310nmの光の透過率が70%以上である層間絶縁膜を製造することができる。本実施形態の層間絶縁膜の製造方法では、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物を用い、基板上に所望形状

50

の層間絶縁膜が形成されるように、少なくとも下記の〔１〕工程～〔４〕工程を含むことが好ましい。

【０３１６】

〔１〕本実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程（以下、「〔１〕工程」と称することがある。）

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

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

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

10

【０３１７】

以下、〔１〕工程～〔４〕工程について説明する。

【０３１８】

（〔１〕工程）

本実施形態の層間絶縁膜の製造方法においては、〔１〕工程において、本発明の第２実施形態の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する。この基板の材料としては、例えば、ソーダライムガラスや無アルカリガラス等のガラス、シリコン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を用いることができる。さらに、その基板には、洗浄やプレアニールその他、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、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

20

【０３１９】

また、本発明の第４実施形態の層間絶縁膜の製造方法による層間絶縁膜が、本発明の第１実施形態の液晶表示素子のように、アクティブマトリクス型の液晶表示素子である場合、基板としては、ゲート配線と信号配線とがマトリクス状（格子状）に配設され、そのゲート配線と信号配線の各交差部にＴＦＴ等のスイッチング素子が設けられた基板を用いることができる

【０３２０】

30

本発明の第２実施形態の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（スピンコート法またはスピナ法と称されることもある。）、スリット塗布法（スリットダイ塗布法と称されることもある。）、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。

【０３２１】

塗布法により感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する場合、基板の上に感放射線性樹脂組成物を塗布した後、好ましくは塗布面を加熱（プレバーク）することにより溶媒を蒸発させ、塗膜を形成することができる。

【０３２２】

40

上述のプレバークの条件としては、感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の種類、配合割合等によって異なるが、温度は７０～１２０が好ましく、時間は１分間～１５分間程度が好ましい。塗膜のプレバーク後の膜厚は、０．５μｍ～１０μｍが好ましく、１μｍ～７μｍ程度がより好ましい。

【０３２３】

（〔２〕工程）

次いで、〔１〕工程で基板上に形成された塗膜の少なくとも一部に、放射線を照射（以下、露光ともいうことがある。）する。このとき、所望の位置と形状に層間絶縁膜を形成するため、また、例えば、所望のコンタクトホールを有する層間絶縁膜を形成するため、塗膜の一部に放射線を照射するが、例えば、所定のパターンを有するフォトリソマスクを介し

50

て行うことができる。

【0324】

露光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250nm～550nmの範囲にある放射線が好ましく、365nmの紫外線を含む放射線がより好ましい。

【0325】

放射線照射量（露光量ともいう。）は、照射される放射線の波長365nmにおける強度を照度計（OAI model 356、Optical Associates Inc. 製）により測定した値として、 $10\text{ J/m}^2 \sim 10,000\text{ J/m}^2$ とすることができ、 $100\text{ J/m}^2 \sim 5000\text{ J/m}^2$ が好ましく、 $200\text{ J/m}^2 \sim 3000\text{ J/m}^2$ がより好ましい。

10

【0326】

（[3]工程）

[3]工程では、上述の[2]工程で得られた露光後の塗膜を現像することにより、不要な部分（感放射線性樹脂組成物の塗膜がポジ型の場合は、放射線の照射部分。ネガ型の場合は、放射線の非照射部分。）を除去して、所定のパターンを備えた露光後の塗膜を形成する。

【0327】

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。

20

【0328】

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、本発明の第2実施形態の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、露光後の塗膜において所望のパターンを形成することができる。

30

【0329】

（[4]工程）

[4]工程では、上述の[3]工程で得られた、所定のパターンを備えた露光後の塗膜を、ホットプレート、オープン等の適当な加熱装置により加熱（ポストバークともいう。）する。これにより、所定のパターンを備えた露光後の塗膜を硬化させることができ、硬化膜としての層間絶縁膜が得られる。

【0330】

[4]工程での加熱の温度は、例えば、80～280とすることができる。加熱時間は、例えば、ホットプレート上では5分間～30分間とすることが好ましく、オープン中では30分間～180分間とすることが好ましい。

40

【0331】

そして、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物によれば、硬化温度を80～200以下とすることが可能である。さらに、本発明の第2実施形態の感放射線性樹脂組成物が上述した[C]化合物を含有する場合、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層間絶縁膜が得られる。

【0332】

以上の本発明の第4実施形態の層間絶縁膜の製造方法に従い、基板上に、層間絶縁膜を

50

形成することが可能である。本実施形態の層間絶縁膜の製造方法によって製造された層間絶縁膜は、従来技術に比べて高い紫外線透過特性を備え、特に、波長 310 nm の光に対して、膜厚 2 μ m における透過率が 70 % 以上となる優れた透過率特性を示す。

【0333】

そのため、本発明の第 4 実施形態の層間絶縁膜の製造方法による層間絶縁膜は、上述したように、対向配置された一対のアレイ基板およびカラーフィルタ基板と、それら両基板間に挟持されて配置された液晶層とを有する本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子の構成に好適に用いることができる。

【0334】

例えば、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、上述したように、PSA 技術を用いた VA モードとすることができるが、その場合、アレイ基板とカラーフィルタ基板との間に挟持された重合性液晶組成物に電圧を印加した状態で光を照射する工程を含む製造方法によって製造することができる。このとき、液晶表示素子を構成するアレイ基板には、本実施形態の層間絶縁膜の製造方法により製造された層間絶縁膜を有して構成されたものを用いることができる。

10

【0335】

そのため、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、アレイ基板に、本実施形態の層間絶縁膜の製造方法による層間絶縁膜を備えることができ、その層間絶縁膜は、波長 310 nm の光に対して、膜厚 2 μ m における透過率が 70 % 以上となる優れた透過率特性を示すことができる。

20

【0336】

したがって、本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子では、光による層間絶縁膜の反応、特に、より有害な波長 310 nm の光による反応を低減させることができる。その結果、その液晶表示素子は、層間絶縁膜が光反応をして低分子の成分を発生させて画素領域内で発泡を生じる不良を低減することができる。すなわち、本発明の第 4 実施形態の層間絶縁膜の製造方法による層間絶縁膜を備えた本発明の第 1 実施形態の液晶表示素子は、その層間絶縁膜が、発泡を抑制しやすいものであるため、従来問題とされた発泡不良を低減することができる。

【実施例】

【0337】

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

30

【0338】

< [A] 重合体合成 >

本実施例においては、上述した [A] 重合体の例として、重合体 (A - 1)、重合体 (A - 2)、重合体 (A - 3) および重合体 (A - 4) を用いた。以下に、重合体 (A - 1) ~ 重合体 (A - 4) の合成例、および、比較例となる重合体 (a - 1) の合成例を示す。

【0339】

合成例 1

40

[アクリル系重合体：重合体 (A - 1) 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 15 質量部、メタクリル酸 3, 4 - エポキシシクロヘキシル 40 質量部、スチレン 20 質量部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート 15 質量部、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 $^{\circ}$ C 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、共重合体としてアクリル系重合体 (A - 1) を含有する溶液を得た。共重合体であるアクリル系重合体 (A - 1) の Mw は、8000 であった。

【0340】

50

合成例 2

[アクリル系重合体：重合体 (A - 2) 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、メタクリル酸グリシジル 40 質量部、4 - (α - ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) スチレン 20 質量部、スチレン 10 質量部、N - シクロヘキシルマレイミド 30 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、共重合体としてアクリル系重合体 (A - 2) を含有する溶液を得た。共重合体であるアクリル系重合体 (A - 2) の Mw は、8000 であった。

10

【0341】

合成例 3

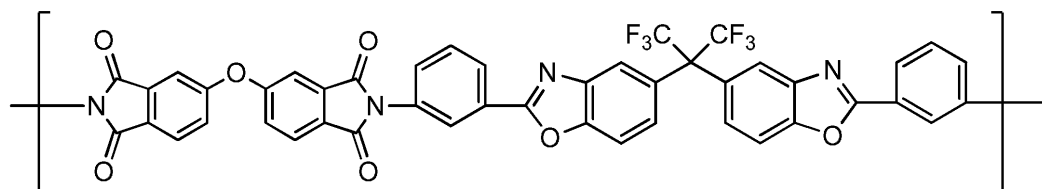
[ポリイミド：重合体 (A - 3) の合成]

乾燥窒素気流下、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (セントラル硝子社) 29.30 g (0.08 モル)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル)、末端封止剤として、3 - アミノフェノール (東京化成工業社) 3.27 g (0.03 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン (以下、NMP という。) 80 g に溶解させた。ここにビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物 (マナック社) 31.2 g (0.1 モル) を NMP 20 g とともに加えて、20 で 1 時間反応させ、次いで 50 で 4 時間反応させた。その後、キシレンを 15 g 添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150 で 5 時間攪拌した。攪拌終了後、反応溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、80 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、下記式で表される構造の重合体としてポリイミド (A - 3) を得た。

20

【0342】

【化 12】



30

【0343】

合成例 4

[ポリシロキサン (重合体 (A - 4)) の合成]

攪拌機付の容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 20 質量部を仕込み、続いて、メチルトリメトキシシラン 70 質量部、及びトリルトリメトキシシラン 30 質量部を仕込み、溶液温度が 60 になるまで加熱した。溶液温度が 60 に到達後、リン酸 0.15 質量部、イオン交換水 19 質量部を仕込み、75 になるまで加熱し、4 時間保持した。さらに、溶液温度を 40 にし、この温度を保ちながらエバポレーションすることで、イオン交換水及び加水分解縮合で発生したメタノールを除去した。以上により、加水分解縮合物であるシロキサンポリマーとしてポリシロキサン (A - 4) を得た。ポリシロキサン (A - 4) の Mw は、5000 であった。

40

【0344】

比較合成例 1

[アクリル系重合体：重合体 (a - 1) 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

50

仕込んだ。引き続き、メタクリル酸 15 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 20 質量部、スチレン 10 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、共重合体としてアクリル系重合体 (a-1) を含有する溶液を得た。共重合体であるアクリル系重合体 (a-1) の Mw は、8000 であった。

【0345】

< 感放射線性樹脂組成物の調製 >

実施例 1 ~ 10 および比較例 1 ~ 2

上述の合成例および比較合成例に係る [A] 重合体 (重合体 (A-1) ~ 重合体 (A-4) および重合体 (a-1)) をそれぞれ含有する重合体溶液 ([A] 重合体 100 質量部 (固形分) に相当する量) に、[B] 感光剤をそれぞれ混合し、さらに必要に応じて、[C] 化合物、[D] 重合性不飽和化合物を混合し、固形分濃度が 30 質量% となるようにそれぞれ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、表 1 に示す組成を有する、実施例 1 ~ 実施例 10 および比較例 1 ~ 比較例 2 の各感放射線性樹脂組成物 ((S-1) ~ (S-10) および (s-1) ~ (s-2)) の溶液を調製した。尚、表 1 において、「-」は該当成分を配合していないことを意味する。

【0346】

実施例 1 ~ 実施例 10 の感放射線性樹脂組成物 ((S-1) ~ (S-10))、比較例 1 ~ 比較例 2 の感放射線性樹脂組成物 ((s-1) ~ (s-2)) の調製に用いた [A] 重合体、[B] 感光剤、[C] 化合物および [D] 重合性不飽和化合物は、以下に示す通りである。

【0347】

< [A] 重合体 >

A-1 : 合成例 1 で合成した重合体 (A-1)

A-2 : 合成例 2 で合成した重合体 (A-2)

A-3 : 合成例 3 で合成した重合体 (A-3)

A-4 : 合成例 4 で合成した重合体 (A-4)

a-1 : 比較合成例 1 で合成した重合体 (a-1)

【0348】

< [B] 感光剤 >

B-1 : 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)] (BASF 社製 イルガキュア (登録商標) OX01)

B-2 : 4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール (1.0 モル) と、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリド (2.0 モル) との縮合物

B-3 : 2 - ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート

B-4 : (5 - プロピルスルフォニルオキシイミノ - 5H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル) アセトニトリル

【0349】

< [C] 化合物 >

C-1 : 4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン

【0350】

< [D] 重合性不飽和化合物 >

D-1 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物 (KAYARAD (登録商標) DPHA、日本化薬社製)

【0351】

【表 1】

	感放射線性 樹脂組成物	[A]重合体		[B]感光剤		[C]化合物		[D]重合性 不飽和化合物	
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
実施例 1	S-1	A-1	100	B-2	30	-	-	-	-
実施例 2	S-2	A-2	100	B-2	30	-	-	-	-
実施例 3	S-3	A-3	100	B-2	30	-	-	-	-
実施例 4	S-4	A-4	100	B-2	15	-	-	-	-
実施例 5	S-5	A-1	100	B-1	20	C-1	10	D-1	100
実施例 6	S-6	A-2	100	B-1	20	-	-	D-1	100
実施例 7	S-7	A-3	100	B-1	20	-	-	D-1	100
実施例 8	S-8	A-4	100	B-1	20	-	-	D-1	100
実施例 9	S-9	A-1	100	B-1	30	-	-	D-1	50
実施例 10	S-10	A-1	100	B-1	30	C-1	10	D-1	50
比較例 1	s-1	a-1	100	B-1	20	-	-	D-1	100
比較例 2	s-2	a-1	100	B-2	30	-	-	-	-

【0352】

< 硬化膜の製造と評価 >

実施例 11

[透過率の評価]

スピナを用い、ガラス基板（「コーニング 7059」（コーニング社製））上に実施例 1～実施例 10 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（（S-1）～（S-10）および（s-1）～（s-2））をそれぞれ塗布した後、ホットプレート上で 90 にて 2 分間プレバークして膜厚 2.0 μm の塗膜をそれぞれ形成した。次いで、キヤノン（株）製 PLA-501F 露光機（超高圧水銀ランプ）を用いて、各塗膜に対して露光を行い、その後、塗膜の形成された各ガラス基板をホットプレート上で 230 で 45 分間加熱して硬化膜をそれぞれ製造した。

【0353】

次に、得られたガラス基板上の各硬化膜について、紫外可視分光光度計（V-630、日本分光製）を用いて透過率を測定した。評価の結果については、波長 310 nm での各硬化膜の透過率を「透過率（％）」として、使用した感放射線性樹脂組成物の種類とともに表 2 にまとめて示した。

【0354】

< 液晶パネルの製造と VHR の評価 >

実施例 12

[電圧保持率（VHR）の評価]

表面にナトリウムイオンの溶出を防止する SiO_2 膜が形成され、さらに ITO 電極を所定形状に蒸着したガラス基板の上に、実施例 1～実施例 10 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（（S-1）～（S-10）および（s-1）～（s-2））をそれぞれスピンコートした後、90 のクリーンオープン内で 10 分間プレバークを行って、ガラス基板の上に膜厚 2.0 μm の塗膜をそれぞれ形成した。次に、キヤノン（株）製 PLA-501F 露光機（超高圧水銀ランプ）を用い、フォトマスクを介さずに、各塗膜の全面に 500 J/m^2 の露光量で露光を行った。その後、230 で 30 分間ポストバークを行って各塗膜を硬化させ、硬化膜をそれぞれ製造した。

【0355】

次に、上述の硬化膜の形成された ITO 電極付のガラス基板をそれぞれ用い、5.5 μm のガラスビーズを混合したシール剤を用いて、ITO 電極のみを所定形状に蒸着したガラス基板と貼り合わせて、空のパネルをそれぞれ製造した。次いで、各空パネルに負の誘電率異方性を有するネマチック液晶を注入して、それぞれ液晶パネルを製造した。

【0356】

次に、上記で製造した各液晶パネルを用い、それぞれ硬化膜の形成されたITO電極付きのガラス基板の側から、キヤノン（株）製PLA-501F露光機（超高圧水銀ランプ）を用い、各液晶パネルの全面に1000J/m²の照射量で紫外線の照射を行った。

【0357】

次に、紫外線照射後の各液晶パネルを恒温槽中に置き、70℃において5Vの電圧を60マイクロ秒の印加時間、167ミリ秒のスパンで印加した後、印加解除から167ミリ秒後の電圧保持率を、東陽テクニカ社製の「VHR-1」により測定した。このときの数値を各液晶パネルの電圧保持率（VHR）とした。評価の結果、VHRが93%以上の場合に液晶パネルは良好な電圧保持特性を有すると評価し、96%以上の場合に最も良好と評価した。評価結果については、使用した感放射線性樹脂組成物の種類とともに表2にまとめて示した。

10

【0358】

<液晶表示素子の製造と発泡の評価>

実施例13

[発泡の評価]

本実施例では、適宜公知の方法を利用し、上述した図1の本発明の第1実施形態の一例である液晶表示素子1と同様の構造を有するアクティブマトリクス型のVAモードのカラー液晶表示素子を製造した。

【0359】

20

始めに、液晶表示素子を構成するアレイ基板の製造を行った。製造されるアレイ基板が上述した図1のTFT29と同様のTFTを有するように、まずは、公知の方法にしたがい、無アルカリガラスからなる絶縁性のガラス基板上に、p-Siからなる半導体層を有するTFT、電極や配線等、および、SiNからなる無機絶縁膜を配置して、TFTを有する基板を準備した。したがって、本実施例において、アレイ基板のTFTは、ガラス基板上で、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。

【0360】

次いで、実施例1で調製した感放射線性樹脂組成物（S-1）を使用し、準備されたTFTを有する基板上にスリットダイコーターで塗布した。次いで、ホットプレート上で、90℃にて100秒間プレバークし、有機溶媒等を蒸発させて塗膜を形成した。

30

【0361】

次いで、UV（紫外）露光機（TOPCON Deep-UV露光機TME-400PRJ）を用い、所定のパターンが形成可能なパターンマスクを介して、UV光を100mJ照射した。その後、2.38質量%の濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（現像液）を用い、液盛り法によって、25℃で100秒間の現像処理を行った。現像処理後、超純水で1分間、塗膜の流水洗浄を行い、乾燥させて基板上にパターンニングされた塗膜を形成した後、オーブンにて230℃で30分間加熱（ポストバーク）して硬化させ、基板上に硬化膜を形成して層間絶縁膜とした。基板上の層間絶縁膜は、パターンニングされてコンタクトホールが形成されている。

40

【0362】

次いで、層間絶縁膜上に、ITOからなる膜を、スパッタリング法を利用して成膜し、フォトリソグラフィ法を利用したパターンニングによって画素電極を形成した。形成された画素電極は、コンタクトホールを介して、TFTに接続する。

【0363】

次いで、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、透明なガラス基板上に赤のカラーフィルタ、緑のカラーフィルタおよび青のカラーフィルタと、ブラックマトリクスとが格子状に配置されてカラーフィルタが形成され、そのカラーフィルタの上には、カラーフィルタの平坦化層となる絶縁膜が形成されている。そしてさらに、その絶縁膜の上には、ITOからなる透明な共通電極が形成されて

50

いる。

【0364】

次に、製造されたアレイ基板のTFTの配置面およびカラーフィルタ基板のカラーフィルタの配置面に、それぞれ液晶配向剤（商品名JALS2095-S2、JSR（株）製）を、スピナを用いて塗布し、80℃で1分間、その後180℃で1時間加熱することにより、膜厚60nmの配向膜を形成して、配向膜付きのアレイ基板および配向膜付きのカラーフィルタ基板を製造した。

【0365】

次に、各基板の画素領域の外周に紫外線硬化型のシール材を塗布した後、ディスペンサを用いて、シール材の内側に、負の誘電率異方性を有するネマチック液晶に光重合性を有する重合性成分を添加して調製された重合性液晶組成物を滴下した。

10

【0366】

その後、真空中で、重合性液晶組成物が滴下されたアレイ基板にカラーフィルタ基板を貼り合わせた。次に、シール材の塗布領域に沿ってUV（紫外）光源を移動させながらUV（紫外）光をシール材に照射し、シール材を硬化させた。このようにして、対向するアレイ基板とカラーフィルタ基板との間に重合性液晶組成物を封止して、重合性液晶組成物の層を形成した。

【0367】

次に、アレイ基板のTFTがオンとなる電圧をTFTのゲート電極に印加した状態でTFTのソース電極とカラーフィルタ基板上の共通電極との間に交流電圧を印加し、重合性液晶組成物の層の液晶を傾斜配向させた。次いで、液晶が傾斜配向する状態を維持したままで、超高圧水銀ランプを用い、重合性液晶組成物の層にアレイ基板の側から紫外光を照射し、液晶が所定の方にプレチルト角を形成してほぼ垂直に配向してなる液晶層を形成した。以上のようにして、VAモードのカラー液晶表示素子を製造した。

20

【0368】

次に、製造された液晶表示素子を用い、高温（80℃）の状態では衝撃を与えて、画素中での発泡の有無を確認した。液晶表示素子へ衝撃は、パチンコ玉を液晶表示素子上方30cmから落下させることにより付与した。衝撃の付与によって、液晶表示素子の画素中に、発泡が全く発生しないものおよび発泡するものの気泡の密度が少ないものを良好と、気泡の密度が大きいものを不良として評価した。評価の結果は、良好を○印、不良を×印として、表2に、使用した感放射線性樹脂組成物の種類とともに示した。

30

【0369】

次に製造に使用した感放射線性樹脂組成物の種類が異なって、実施例2～実施例10および比較例1～比較例2で調製した各感放射線性樹脂組成物（（S-2）～（S-10）および（s-1）～（s-2））とした以外、上述と同様の方法で、VAモードのカラー液晶表示素子をそれぞれ製造した。

【0370】

その後、上述と同様の方法で、製造された各液晶表示素子を用い、同様の方法で、衝撃の付与による画素中での発泡の有無を確認し、その評価を行った。評価結果については、使用した感放射線性樹脂組成物の種類とともに表2にまとめて示した。

40

【0371】

【表 2】

感放射線性樹脂組成物		実施例11	実施例12	実施例13
実施例	種類	透過率	VHR	発泡の評価
		%	%	
実施例1	S-1	73	94.1	○
実施例2	S-2	81	99.3	○
実施例3	S-3	75	95.9	○
実施例4	S-4	92	99.4	○
実施例5	S-5	74	93.9	○
実施例6	S-6	78	97.8	○
実施例7	S-7	77	95.2	○
実施例8	S-8	94	98.3	○
実施例9	S-9	95	95.5	○
実施例10	S-10	96	95.9	○
比較例1	s-1	64	90.9	×
比較例2	s-2	66	91.7	×

10

20

【0372】

実施例1～実施例10で調製した感放射線性樹脂組成物((S-1)～(S-10))を用いて製造された液晶表示素子は、衝撃の付与に対して発泡がなく、発泡が抑制されていた。一方、比較例1～比較例2で調製した感放射線性樹脂組成物((s-1)～(s-2))を用いて製造された液晶表示素子は、衝撃の付与に対して顕著な発泡が見られた。

【0373】

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

【産業上の利用可能性】

【0374】

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

30

【符号の説明】

【0375】

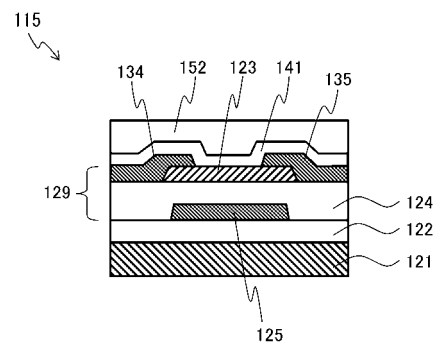
- 1 液晶表示素子
- 10 液晶層
- 15, 115 アレイ基板
- 21, 91, 121 基板
- 22, 122 ベースコート膜
- 23, 123 半導体層
- 24, 124 ゲート絶縁膜
- 25, 125 ゲート電極
- 29, 129 TFT
- 31f, 31g コンタクトホール
- 34, 134 ソース電極
- 35, 135 ドレイン電極
- 36 画素電極

40

50

3 7 , 9 5	配向膜
4 1 , 1 4 1	無機絶縁膜
5 2 , 1 5 2	層間絶縁膜
6 1	第一配線層
9 0	カラーフィルタ基板
9 2	ブラックマトリクス
9 3	カラーフィルタ
9 4	共通電極

【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 2 F	1/1337	(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 3 B	
			G 0 3 F 7/40 5 0 1	
			G 0 2 F 1/1337 5 2 0	

(72)発明者 石川 暁
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内

(72)発明者 楠本 啓貴
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AC36 AD06 AE13P AF05P AF51P AF52P AF59P AM77P AM85P AM99P
AN36P BA22P BA24P CA22 CB05 CC01 CC11 CC13 CD20P CD22P
CD31
2H190 HA06 HB08 HC05 HC11 HC15 HD03 LA04 LA15 LA22
2H196 AA27 BA05 BA06 EA02 GA08 HA01 JA04
2H225 AC36 AD06 AE13P AF05P AF81P AF82P AF89P AM77P AM85P AM99P
AN36P BA22P BA24P CA22 CB05 CC01 CC11 CC13
2H290 AA33 BF54 CA33 CA46

专利名称(译)	液晶显示装置，敏感树脂组合物，层间绝缘膜，制造层间绝缘膜的方法		
公开(公告)号	JP2016200698A	公开(公告)日	2016-12-01
申请号	JP2015080271	申请日	2015-04-09
[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	石川 晓 楠本 啓貴		
发明人	石川 晓 楠本 啓貴		
IPC分类号	G02F1/1333 G03F7/038 G03F7/028 G03F7/004 G03F7/40 G02F1/1337		
CPC分类号	G02F1/133345 G02F1/133512 G02F1/133514 G02F1/133711 G02F1/1339 G02F1/134309 G02F1/13439 G02F1/1368 G02F2001/133357 G02F2001/133742 G02F2201/121 G02F2201/123		
FI分类号	G02F1/1333.505 G03F7/038.501 G03F7/038.503 G03F7/028 G03F7/004.503.A G03F7/004.503.B G03F7/40.501 G02F1/1337.520		
F-TERM分类号	2H125/AC36 2H125/AD06 2H125/AE13P 2H125/AF05P 2H125/AF51P 2H125/AF52P 2H125/AF59P 2H125/AM77P 2H125/AM85P 2H125/AM99P 2H125/AN36P 2H125/BA22P 2H125/BA24P 2H125/CA22 2H125/CB05 2H125/CC01 2H125/CC11 2H125/CC13 2H125/CD20P 2H125/CD22P 2H125/CD31 2H190/HA06 2H190/HB08 2H190/HC05 2H190/HC11 2H190/HC15 2H190/HD03 2H190/LA04 2H190/LA15 2H190/LA22 2H196/AA27 2H196/BA05 2H196/BA06 2H196/EA02 2H196/GA08 2H196/HA01 2H196/JA04 2H225/AC36 2H225/AD06 2H225/AE13P 2H225/AF05P 2H225/AF81P 2H225/AF82P 2H225/AF89P 2H225/AM77P 2H225/AM85P 2H225/AM99P 2H225/AN36P 2H225/BA22P 2H225/BA24P 2H225/CA22 2H225/CB05 2H225/CC01 2H225/CC11 2H225/CC13 2H290/AA33 2H290/BF54 2H290/CA33 2H290/CA46		
代理人(译)	永井道雄 关口正雄		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有层间绝缘膜的液晶显示元件，其中可以容易地抑制发泡，提供用于形成层间绝缘膜的辐射敏感树脂组合物，提供层间绝缘膜和方法制造薄膜，并提供制造液晶显示元件的方法。解决方案：液晶显示元件1包括一对彼此相对设置的阵列基板15和滤色器基板90，液晶层10由可聚合液晶组合物形成并设置在阵列基板15和滤色器基板90之间，以及层叠在阵列基板15的液晶层10侧的层间绝缘膜52。层间绝缘膜52由辐射敏感树脂组合物，包含[A]聚合物和[B]光敏剂，并且具有透光性当薄膜厚度为2μm时，对于波长为310nm的光，ce为70%或更高。

示意图：图1

