



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0139525

(43) 공개일자 2015년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02F 1/1333 (2006.01) G02F 1/1343 (2006.01)

G02F 1/1362 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G02F 1/133345 (2013.01)

G02F 1/134363 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7028069

(22) 출원일자(국제) 2014년04월02일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2015년10월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/059758

(87) 국제공개번호 WO 2014/163115

국제공개일자 2014년10월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2013-079537 2013년04월05일 일본(JP)

(71) 출원인

제이에스알 가부시끼가이샤

일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오

(72) 발명자

마키우치 나오키

일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

스즈키 야스노부

일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이

(74) 대리인

이철

전체 청구항 수 : 총 11 항

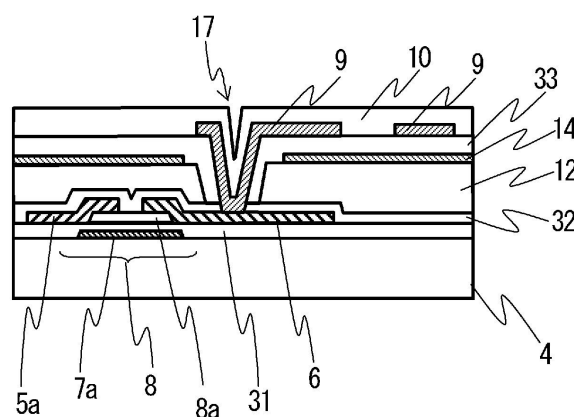
(54) 발명의 명칭 어레이 기판, 액정 표시 소자 및 감방사선성 수지 조성물

(57) 요약

간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기판과, 그 어레이 기판을 구비한 액정 표시 소자 및 그 절연막을 형성하는 감방사선성 수지 조성물을 제공한다. 능동 소자(8)가 형성된 기판(4) 상에 절연막(12)을 형성하고, 절연막(12) 위에 공통 전극(14)과 층간 절연막(33)과 빗살 형상의 화소 전극(9)을 배치하여, 어레이 기판(1)을 제조한다. 층간 절연막(33)의 형성에는, [X] 알칼리 가용성 수지, [Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, [Z] 다관능 아크릴레이트, [V] 연쇄 이동제, [W] 감방사선성 중합 개시제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 사용한다. 어레이 기판(1)을 이용하여 액정 표시 소자를 구성한다.

대표도 - 도2

1



(52) CPC특허분류

G02F 1/136227 (2013.01)

G02F 2001/134372 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

공통 전극과, 화소 전극과, 당해 공통 전극 및 당해 화소 전극의 사이에 배치된 층간 절연막을 갖고, FFS 모드
의 액정 표시 소자에 이용되는 어레이 기판으로서,

상기 층간 절연막은,

[X] 알칼리 가용성 수지,

[Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, 그리고

[V] 연쇄 이동제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

[X] 알칼리 가용성 수지가, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위 및 (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

[X] 알칼리 가용성 수지 중의 (X1) 방향환을 갖는 구성 단위의 함유량은, [X] 중합체 전체의 20mol%~90mol%인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

[Y] 산화물 입자는, 티탄산염의 입자인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

[V] 연쇄 이동제는, 메르캅토기를 갖는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공통 전극 및 화소 전극 중 한쪽이 빗살 형상의 형상을 갖고, 다른 한쪽이 평판 형상의 형상을 갖고, 당해 빗살 형상의 형상을 갖는 공통 전극 및 화소 전극 중 한쪽이 상기 층간 절연막 위에 배치되는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층간 절연막은, 유전율이 4~8인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층간 절연막은, 파장 633nm의 굴절률이 1.55~1.85인 것을 특징으로 하는 어레이 기관.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층간 절연막은, 파장 400nm의 광투과율이 85% 이상인 것을 특징으로 하는 어레이 기관.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 어레이 기관을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 11

[X] 알칼리 가용성 수지,

[Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, 그리고

[V] 연쇄 이동제를 함유하여 이루어지고,

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 어레이 기관의 상기 층간 절연막의 형성에 이용되는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 어레이 기관, 액정 표시 소자 및 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 한 쌍의 기관에 액정이 협지된 구조를 갖는다. 이들 기관의 표면에는, 액정의 배향을 제어하는 목적으로 배향막을 형성할 수 있다. 또한, 이들 한 쌍의 기관은, 예를 들면, 한 쌍의 편향판에 의해 협지된다. 그리고, 이 기관 간에 전계를 인가하면, 액정에 배향 변화가 일어나, 빛을 부분적으로 투과하거나, 차폐하거나 하게 된다. 액정 표시 소자에서는, 이러한 특성을 이용하여 화상을 표시하고 있다. 이러한 액정 표시 소자에는, 종래의 CRT 방식의 표시 장치와 비교하여, 박형화나 경량화를 도모할 수 있다는 이점이 있다.

[0003] 개발 당초의 액정 표시 소자는, 캐릭터 표시 등을 중심으로 하는 전자계산기나 시계의 표시 소자로서 이용되었다. 그 후, 단순 매트릭스 방식의 개발에 의해, 도트 매트릭스 표시가 용이해짐으로써, 노트 PC의 표시 소자 등으로 용도를 확대했다. 이어서, 화소마다 스위칭을 위한 능동 소자를 배치한 액티브 매트릭스의 개발에 의해, 콘트라스트비나 응답 성능이 우수한 양호한 화질을 실현할 수 있게 되었다. 또한, 액정 표시 소자는, 고정세화, 컬러화 및 시야각 확대 등의 과제도 극복하여, 데스크탑 컴퓨터의 모니터용 등에도 이용되게 되었다. 최근에는, 보다 넓은 시야각, 액정의 고속 응답화 및 표시 품위의 향상 등이 실현되어, 대형으로 박형인 텔레비전용 표시 소자로서 이용되기에 이르고 있다.

[0004] 액정 표시 소자에서는, 액정의 초기 배향 상태나 배향 변화 동작이 상이한 다양한 액정 모드가 알려져 있다. 예를 들면, TN(Twisted Nematic), STN(Super Twisted Nematic), IPS(In-Planes Switching)(FFS(Fringe Field Switching)), VA(Vertical Alignment) 또는 OCB(Optically Compensated Birefringence) 등의 액정 모드가 있다.

[0005] 상기 액정 모드 중에서, IPS 모드는, 넓은 시야각, 빠른 응답 속도 및 높은 콘트라스트비를 갖는 점에서, 최근 특히 주목받고 있는 모드이다. 또한, 본 명세서에서 말하는 바의 IPS 모드란, 후술하는 바와 같이, 액정이 그것을 협지하는 기관의 면 내에서 스위칭(배향 변화) 동작하는 액정 모드를 나타내고 있고, 소위 횡전계 방식 외에, 기울기 전계(프린지 전계(Fringe Field))를 이용하여 액정의 면 내 스위칭을 실현하는 FFS(Fringe Field Switching(프린지·필드·스위칭)) 모드도 포함하는 개념이다.

[0006] FFS 모드를 포함하는 IPS 모드(이하, 단순히 「IPS 모드」라고 하는 경우가 있음)의 액정 표시 소자에서는, 한

쌍의 기관 간에 협지된 액정이 기관에 대하여 거의 평행이 되도록, 액정의 초기 배향 상태가 제어된다. 이들 기관 중 한쪽에 배치된 화소 전극과 공통 전극의 사이에 전압을 인가함으로써, 기관 평면에 평행한 성분을 주로 하는 전계(소위, 횡전계나 기울기 전계(프린지 전계))가 형성되어, 액정의 배향 상태가 변화한다. 그 때문에, IPS 모드에서는, 전계 인가에 의한 액정의 배향 변화는, 그 명칭대로, 기관 평면과 평행한 면 내에 있어서의 액정 분자의 회전 동작이 주가 된다.

[0007] 이러한 점에서, FFS 모드를 포함하는 IPS 모드는, 평행 배향하는 액정이 전계의 인가에 의해 기동 동작을 하는 TN 모드 등과 상이하게, 액정을 협지하는 기관에 대한 액정의 틸트각의 변화가 작다. 이 때문에, IPS 모드의 액정 표시 소자에서는, 전압 인가에 수반하는 리타레이션의 실효값의 변화가 작아져, 시야각이 넓고 고화질의 화상 표시가 가능해진다.

[0008] 상기와 같은 IPS 모드의 액정 표시 소자에서는, 투명한 평판 형상의 전극(예를 들면, 공통 전극) 상에 무기 재료로 이루어지는 무기 절연막을 적층하고, 그 위에 빗살 형상의 전극(예를 들면, 화소 전극)을 중첩시키는 전극 구조의 개발이 진행되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 또는 특허문헌 2 참조). 이 구조에 의하면, 화소의 개구율이 향상되어, 고휘도에서의 화상 표시가 실현된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2011-48394호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2011-59314호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] IPS 모드의 액정 표시 소자에 대해서는, 최근, 동영상상을 표시하는 텔레비전이나, 고밀도 표시가 필요해지는 스마트폰 등의 휴대 전자 기기의 디스플레이에 대응하기 위해, 더 한층의 고화질화, 특히 고정세화가 요구되고 있다.

[0011] FFS 모드를 포함하는 IPS 모드의 액정 표시 소자에서는, 액정을 협지하는 한 쌍의 기관 중 한쪽의 기관 상에, 박막 트랜지스터(TFT: Thin Film Transistor) 등의 스위칭을 위한 능동 소자가 배치된다. 그리고, 화소 전극과, 공통 전극과, 그들에 접속하는 배선 등도 배치되어, 어레이 기관이 구성된다. 이 때문에, IPS 모드의 액정 표시 소자에서는, 어레이 기관 상에 배치되는 구성 부재가 많아지고, 어레이 기관 상에서의 전극 구조나 배선의 배치 구조는, TN 모드 등의 다른 액정 모드에 비해 복잡한 것이 된다. 이러한 점에서, 더 한층의 고정세화를 진행시키고자 하면, 화소 내에서의 화소 전극의 면적이 감소하고, 화소의 개구율이 저하되어 표시의 휘도를 저하시킬 우려가 있었다.

[0012] 특허문헌 2에는, 무기 재료로 이루어지는 층간 절연막(이하, 「무기 층간 절연막」이라고도 함)을 개재하여, 평판 형상의 공통 전극 위에 빗살 형상으로 형성된 부분을 갖는 화소 전극(이하, 「빗살 형상의 화소 전극」이라고도 함)을 배치하는 어레이 기관이 개시되어 있다. 그리고, 특허문헌 2에는, 평판 형상의 공통 전극과 그 하층의 배선과의 사이에, 유기 재료로 이루어지는 절연막(이하, 「유기 절연막」이라고도 함)을 형성하는 기술이 개시되어 있다. 이에 따르면, 화소 전극과 배선과의 사이의 커플링 용량의 증대를 억제하면서, 개구율을 향상시키는 것을 기대할 수 있다.

[0013] 이때, 특허문헌 2에 기재된 종래의 IPS 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 평판 형상의 공통 전극과 빗살 형상의 화소 전극과의 사이에, 그들 사이의 절연성을 확보하기 위한, 치밀한 SiN(질화 규소)으로 이루어지는 무기 층간 절연막이 형성되어 있다. 이 SiN(질화 규소)으로 이루어지는 무기 층간 절연막은, CVD(Chemical Vapor Deposition: 화학 기상 성장)에 의해 형성되는 것이 통상이다.

[0014] 따라서, 종래의 IPS 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 공통 전극과 빗살 형상의 화소 전극과의 사이에 무기 층간 절연막을 형성시에 있어서, CVD 프로세스를 마련할 필요가 있어, 제조 장치가 대규모의 것이 되고 있었다. 그리고, 생산성을 향상하기 위해, 대형의 기관을 이용하고자 하면, 제조 장치는 더욱 더 대규모의 것이 필요해

진다. 그 때문에, 종래의 IPS 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 무기 층간 절연막의 형성이, 생산성의 향상을 도모함에 있어서의 하나의 제약이 되고, 또한, 고비용화의 요인이 되고 있었다.

[0015] 따라서, IPS 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 공통 전극과 빗살 형상의 화소 전극과의 사이에 배치되는 층간 절연막을 간편하게 형성하는 기술이 요구되고 있다. 즉, CVD 등을 위한 대규모 제조 장치를 필요로 하지 않고, 대형 기판 상에 간편하게 형성할 수 있는 절연막이 요구되고 있다. 그리고, 그 절연막은, 패터닝성, 광투과 특성 및 절연성이 우수한 것이 바람직하고, 또한, 유전 특성 및 굴절률 특성이 종래의 층간 절연막과 동일한 것이 바람직하다. 특히, 종래의 TFT와 조합되어, SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과의 대체가 용이해지도록, 동일한 유전 특성을 구비하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명은, 이상과 같은 과제를 감안하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기판을 제공하는 것에 있다. 특히, 본 발명의 목적은, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 층간 절연막을 구비하고, FFS 모드의 액정 표시 소자의 제공에 적합한 어레이 기판을 제공하는 것에 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 목적은, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기판을 이용한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다. 특히, 본 발명의 목적은, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기판을 이용한 FFS 모드의 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 목적은, 어레이 기판의 절연막의 형성에 이용되는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다. 특히, 본 발명의 목적은, 어레이 기판의 화소 전극과 공통 전극과의 사이에 배치되는 층간 절연막의 형성에 이용되는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 제1 태양(態樣)은, 공통 전극과, 화소 전극과, 그 공통 전극 및 그 화소 전극의 사이에 배치된 층간 절연막을 갖고, FFS 모드의 액정 표시 소자에 이용되는 어레이 기판으로서,

[0020] 층간 절연막은,

[0021] [X] 알칼리 가용성 수지,

[0022] [Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, 그리고

[0023] [V] 연쇄 이동제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 어레이 기판에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [X] 알칼리 가용성 수지가, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위 및 (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체인 것이 바람직하다.

[0025] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [X] 알칼리 가용성 수지 중의 (X1) 방향환을 갖는 구성 단위의 함유량은, [X] 중합체 전체의 20mol%~90mol%인 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [Y] 산화물 입자는, 티탄산염의 입자인 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 제1 태양에 있어서, [V] 연쇄 이동제는, 메르캅토기를 갖는 화합물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 공통 전극 및 화소 전극 중 한쪽이 빗살 형상의 형상을 갖고, 다른 한쪽이 평판 형상의 형상을 갖고, 그 빗살 형상의 형상을 갖는 공통 전극 및 화소 전극 중 한쪽이 층간 절연막 위에 배치되는 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 층간 절연막은, 유전율이 4~8인 것이 바람직하다.

[0030] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 층간 절연막은, 파장 633nm의 굴절률이 1.55~1.85인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 층간 절연막은, 파장 400nm의 광투과율이 85% 이상인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 제2 태양은, 본 발명의 제1 태양의 어레이 기판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 제3 태양은,

- [0034] [X] 알칼리 가용성 수지,
- [0035] [Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, 그리고
- [0036] [V] 연쇄 이동제를 함유하여 이루어지고,
- [0037] 본 발명의 제1 태양의 어레이 기관의 층간 절연막의 형성에 이용되는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 제1 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기관이 얻어진다. 특히, 본 발명의 제1 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 층간 절연막을 구비하고, FFS 모드의 액정 표시 소자의 제공에 적합한 어레이 기관이 얻어진다.
- [0039] 본 발명의 제2 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 절연막을 구비한 어레이 기관을 이용한 액정 표시 소자가 얻어진다. 특히, 본 발명의 제2 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어가 가능한 층간 절연막을 구비한 어레이 기관을 이용한 FFS 모드의 액정 표시 소자가 얻어진다.
- [0040] 본 발명의 제3 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어를 할 수 있어, 어레이 기관의 절연막의 형성에 적합한 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다. 특히, 본 발명의 제3 태양에 의하면, 간편하게 형성할 수 있고 유전 특성의 제어를 할 수 있어, FFS 모드의 액정 표시 소자의 어레이 기관의 층간 절연막의 형성에 적합한 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관의 화소 부분의 요부(要部) 구조를 개략적으로 나타내는 평면도이다.
- 도 2는 도 1의 A-A'선을 따른 단면 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 실시 형태의 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0043] 전술한 바와 같이, 특허문헌 2 등에 기재되는 종래의 IPS 모드의 액정 표시 소자는, 평판 형상의 공통 전극과 빗살 형상의 화소 전극과의 사이에, SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막이 형성되어 있다. 이 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막은, CVD 등의 성막 방법에 따르기 때문에, 대대적인 제조 장치를 필요로 한다. 이 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막을 대체하고, 간편한 형성이 가능한 층간 절연막을 형성하기 위해서는, 도포형의 유기 절연막의 적용이 바람직하다. 도포형의 유기 절연막을 이용하여, 종래의 무기 층간 절연막을 대체할 수 있으면, FFS 모드를 포함하는 IPS 모드의 액정 표시 소자에 있어서, 간편한 층간 절연막의 형성이 가능해진다. 또한, 대형 기관의 적용이 용이해져, 어레이 기관 및 액정 표시 소자의 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 따라서, 도포형의 유기 절연막에 의한 무기 층간 절연막의 대체가 요구된다. 그리고, 그것을 실현하기 위해서는, 유기 절연막에는, 패터닝성, 광투과 특성 및 절연성이 우수한 것이 요구된다. 그 때문에, 유기 절연막은, 패터닝이 가능한 액상의 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것인 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 무기 층간 절연막과 대체 가능한 유기 절연막은, 유전 특성 및 굴절률 특성이 종래의 층간 절연막과 동일한 것이 바람직하다. 특히, 유기 절연막은, 종래부터 이용되고 있는 스위칭을 위한 능동 소자인 TFT와 조합되어, SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과 동일한 사용이 가능한 것이 바람직하다. 그 때문에, 유기 절연막은, 정전 용량 C가, SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과 동일해지도록 제어 가능한 것이 바람직하다.
- [0046] 이때, TFT와 조합함에 있어서 고려되는, 층간 절연막 등의 부재의 정전 용량 C는, $C = \epsilon \times (S/d)$ 로 나타낼 수 있다. 여기에서, ϵ 는 층간 절연막 등을 구성하는 부재의 유전율이다. S는 부재의 면적이며, 층간 절연막의 경우는 전극 면적이다. d는 부재의 두께이며, 층간 절연막의 경우는 막두께이다. 그리고, ϵ 는 $\epsilon = \epsilon_0 \times k$ 로 나타난다. 이때, ϵ_0 는 진공 중의 유전율이며, 정수이다. k는 부재의 비유전율이며, 부재의 고유의 값이다.

- [0047] SiN의 비유전율 k 는 7.5이며, 에틸렌 수지나 아크릴 수지 등의 수지의 비유전율이 2~4인 것과 비교하면 큰 값을 갖는다. 따라서, 유기 절연막을, 수지 조성물을 이용하여 형성하는 경우, 정전 용량이 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과 동등해지도록, 구성 성분의 비유전율을 높이는 제어가 필요해진다. 또한 아울러, 절연성을 유지하면서, 막두께를 얇게 하는 제어가 필요해지는 경우가 있다.
- [0048] 그래서, 본 발명자는, 구성 성분의 비유전율을 높이는 기술이 적용되어, 유전율을 소망으로 하는 값으로 제어할 수 있고, 예를 들면, SiN으로 이루어지는 층간 절연막과 동일해지도록 제어 가능한 유기 절연막을 개발했다.
- [0049] 또한, 그 본 발명의 유기 절연막은, 종래의 유기 재료를 이용한 유기막에 비해 높은 굴절률을 가질 수 있고, 종래의 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과 동일한 굴절률을 가질 수 있다. 본 발명의 어레이 기관의 형성에 이용되는 층간 절연막이, 이러한 굴절률 특성을 가짐으로써, 그것을 이용한 본 발명의 액정 표시 소자에 있어서는, 화면 상에서 전극이 부각되어 보이는, 소위 「패턴 가시화」의 문제를 저감할 수 있다.
- [0050] 그리고, 이 본 발명의 유기 절연막은, 예를 들면, 1 μ m 이하의 박막이라도, 충분히 경화되어 절연성을 나타낼 수 있다. 또한, 이 유기 절연막은, 감방사선성의 수지 조성물을 이용한, 도포에 의한 간편한 형성이 가능하고, 소망으로 하는 패턴닝이 가능하다.
- [0051] 그 결과, 본 발명의 유기 절연막은, 종래의 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막의 대체가 가능해져, 능동 소자와, 공통 전극과, 화소 전극과, 그 공통 전극 및 화소 전극의 사이에 배치된 본 발명의 유기 절연막을 갖는 어레이 기관의 제공을 가능하게 한다. 그리고, 그 어레이 기관을 이용한 본 발명의 액정 표시 소자의 제공을 가능하게 한다.
- [0052] 이하, 전술한 유기 절연막이 적용된 본 발명의 어레이 기관 및 액정 표시 소자, 전술한 유기 절연막의 형성에 이용되는 본 발명의 감방사선성 수지 조성물 및, 그 감방사선성 수지 조성물이 이용되는 어레이 기관의 제조 방법 등에 대해서 설명한다.
- [0053] 우선, 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관 및 그것을 이용하여 구성되는 액정 표시 소자에 대해서 설명한다.
- [0054] 또한, 본 발명에 있어서, 노광시에 있어서 조사되는 「방사선」에는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 하전 입자선 등이 포함된다.
- [0055] <액정 표시 소자>
- [0056] 본 실시의 형태의 액정 표시 소자는, 본 실시의 형태의 어레이 기관을 이용하여 구성된 IPS 모드의 컬러 액정 표시 소자이다. 보다 상세하게는, 본 실시의 형태의 액정 표시 소자는, 본 실시의 형태의 어레이 기관을 이용하여 구성된 FFS 모드의 컬러 액정 표시 소자이다.
- [0057] 이 액정 표시 소자는, 액티브 매트릭스형의 IPS 모드의 컬러 액정 표시 소자로 할 수 있고, 특히, 액티브 매트릭스형의 FFS 모드의 컬러 액정 표시 소자로 할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 있어서, 능동 소자와, 서로 쌍을 이루는 공통 전극 및 화소 전극과, 그 능동 소자와 그 공통 전극 및 그 화소 전극과의 사이에 배치된 층간 절연막을 갖는 어레이 기관으로서, FFS 모드의 액정 표시 소자의 제조에 적합한 어레이 기관으로 하는 것이 바람직하다.
- [0059] 또한, 액정 표시 소자는, 스위칭에 이용되는 능동 소자, 전극 및 절연막 등이 형성된 어레이 기관과, 착색 패턴을 갖고 구성된 컬러 필터 기관이, 액정층을 개재하여 대향하는 구조로 할 수 있다. 그리고, 복수의 화소가 도트 매트릭스 형상으로 배치된 표시 영역을 갖는다.
- [0060] 도 1은, 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관에 대해서, 화소 부분의 요부 구조를 개략적으로 나타내는 평면도이다.
- [0061] 도 2는, 도 1의 A-A' 선을 따른 단면 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [0062] 또한, 도 1에 있어서는, 후술하는 평면 형상의 공통 전극(14)이나 게이트 절연막(31) 등이 생략되어 있다.
- [0063] 도 1 및 도 2에 있어서, 어레이 기관(1)은, 투명한 기관(4)의 한쪽의 면에, 능동 소자(8)가 배치된 구조를 갖는다. 능동 소자(8)는, 기관(4) 상에 배치된 주사 신호선(7)의 일부를 이루는 게이트 전극(7a)과, 게이트 전극(7a) 위에 게이트 절연막(31)을 개재하여 배치된 반도체층(8a)과, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과, 영상 신호선(5)의 일부를 이루어 반도체층(8a)에 접속하는 제2 소스-드레인 전극(5a)을 갖고, 전체적으로 박막 트랜지스터(TFT: Thin Film Transistor)를 구성하고 있다.

- [0064] 반도체층(8a)은, 예를 들면, 비정질 상태의 a-Si(어모퍼스-실리콘), 또는 a-Si를 엑시머 레이저 또는 고상(固相) 성장 등에 의해 결정화하여 얻어지는 p-Si(폴리실리콘) 등, 실리콘(Si) 재료를 이용함으로써 형성할 수 있다.
- [0065] 반도체층(8a)에 a-Si를 이용하는 경우, 반도체층(8a)의 두께는, 30nm~500nm로 하는 것이 바람직하다. 또한, 반도체층(8a)과, 제1 소스-드레인 전극(6) 또는 제2 소스-드레인 전극(5a)과의 사이에는, 오믹 콘택트를 취하기 위한 도시되지 않은 n+Si층이 10nm~150nm의 두께로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0066] 또한, 반도체층(8a)은, 산화물을 이용하여 형성할 수 있다. 그 반도체층(8a)에 적용 가능한 산화물로서는, 단결정 산화물, 다결정 산화물 및 어모퍼스 산화물, 그리고 이들의 혼합물을 들 수 있다. 다결정 산화물로서는, 예를 들면, 산화 아연(ZnO) 등을 들 수 있다.
- [0067] 반도체층(8a)에 적용 가능한 어모퍼스 산화물로서는, 인듐(In), 아연(Zn) 및 주석(Sn)이 적어도 1종류의 원소를 포함하여 구성되는 어모퍼스 산화물을 들 수 있다.
- [0068] 반도체층(8a)에 적용 가능한 어모퍼스 산화물의 구체적 예로서는, Sn-In-Zn 산화물, In-Ga-Zn 산화물(IGZO: 산화 인듐갈륨 아연), In-Zn-Ga-Mg 산화물, Zn-Sn 산화물(ZTO: 산화 아연 주석), In 산화물, Ga 산화물, In-Sn 산화물, In-Ga 산화물, In-Zn 산화물(IZO: 산화 인듐 아연), Zn-Ga 산화물, Sn-In-Zn 산화물 등을 들 수 있다. 또한, 이상의 경우, 구성 재료의 조성비는 반드시 1:1일 필요는 없고, 소망하는 특성을 실현하는 조성비의 선택이 가능하다.
- [0069] 어모퍼스 산화물을 이용한 반도체층(8a)은, 예를 들면, 그것이 IGZO나 ZTO를 이용하여 형성되는 경우, IGZO 타겟이나 ZTO 타겟을 이용하여 스퍼터법이나 증착법에 의해 층 형성을 행하고, 포토리소그래피법 등을 이용하여, 레지스트 프로세스와 에칭 프로세스에 의한 패터닝을 행하여 형성된다. 어모퍼스 산화물을 이용한 반도체층(8a)의 두께는, 1nm~1000nm로 하는 것이 바람직하다.
- [0070] 이상에서 예시한 산화물을 이용함으로써, 이동도가 높은 반도체층(8a)을 저온에서 형성할 수 있고, 우수한 성능의 능동 소자(8)를 제공할 수 있다.
- [0071] 그리고, 능동 소자(8)의 반도체층(8a)을 형성하는 데에 특히 바람직한 산화물로서는, 산화 아연(ZnO), 산화 인듐갈륨 아연(IGZO), 산화 아연 주석(ZTO) 및 산화 인듐 아연(IZO)을 들 수 있다.
- [0072] 이들 산화물을 이용함으로써 능동 소자(8)는, 이동도가 우수한 반도체층(8a)을 보다 저온에서 형성하여 갖고, 고ON/OFF비를 나타내는 것이 가능해진다.
- [0073] 게이트 전극(7a)을 덮도록 배치된 게이트 절연막(31)은, 예를 들면, SiO₂(이산화 규소) 등의 금속 산화물이나 SiN(질화 규소) 등의 금속 질화물로 형성할 수 있다.
- [0074] 능동 소자(8) 위에는, 능동 소자(8)를 피복하도록, 후술하는 제1 절연막 및 제2 절연막과 상이한, 제3 절연막인 무기 절연막(32)이 형성된다. 무기 절연막(32)은, 예를 들면, SiO₂ 등의 금속 산화물이나 SiN 등의 금속 질화물로 형성할 수 있다. 무기 절연막(32)은, 반도체층(8a)이 습도에 의해 영향을 받는 것을 막기 위해 형성된다. 또한, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)에서는, 이 제3 절연막인 무기 절연막(32)을 형성하지 않고, 능동 소자(8) 위에, 후술하는 제1 절연막인 절연막(12)을 배치하는 구조로 하는 것도 가능하다.
- [0075] 능동 소자(8) 위에는, 무기 절연막(32)을 덮도록 하여, 제1 절연막인 절연막(12)이 배치된다. 절연막(12)은, 후에 설명하는 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 절연막이며, 유기 재료를 이용하여 형성되는 유기 절연막이다. 절연막(12)은, 평탄화막으로서의 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하고, 이 관점에서 두껍게 형성된다. 예를 들면, 일반적인 구조의 능동 소자(8)의 경우, 절연막(12)은, 1 μ m~6 μ m의 막두께로 형성할 수 있다.
- [0076] 본 실시의 형태의 어레이 기관(1)의 제1 절연막인 절연막(12)은, 영상 신호선(5) 등과 능동 소자(8)가 형성된 기관(4) 상에, 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 콘택트홀(17)의 형성 등의 필요한 패터닝을 한 후, 가열 경화하여 형성된다.
- [0077] 절연막(12)의 형성에 이용되는 제1 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형 또는 네거티브형 중 어느 것으로 할 수도 있다. 예를 들면, 포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용한 절연막(12)에서는, 방사선에 감응하면 현상액으로의 용해성이 증대하여 감응 부분이 제거된다. 따라서, 포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하는 경우, 절연막(12)의 콘택트홀(17)의 형성 부분에 방사선을 조사함으로써, 비교적 용이하게 소망

으로 하는 콘택트홀(17)을 형성할 수 있다.

- [0078] 네거티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용한 절연막(12)에서는, 방사선에 감응하면 현상액으로의 용해성이 저하되기 때문에, 비감응 부분이 제거된다. 따라서, 네거티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하는 경우, 절연막(12)의 콘택트홀(17)의 형성 부분 이외에 방사선을 조사함으로써, 소망으로 하는 콘택트홀(17)을 형성할 수 있다. 포지티브형과 비교하여, 콘택트홀(17)의 형상 제어가 어려워지는 단점이 있지만, 얻어지는 절연막(12)의 투명성이나 내열성 등의 점에서, 장점이 있다.
- [0079] 제1 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형, 네거티브형 모두, 예를 들면, 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체 등인, 알칼리 가용성 수지를 함유한다. 그 경우, 제1 감방사선성 수지 조성물로 형성된 도막에 방사선을 조사하여 패턴을 형성 후, 추가로 가열에 의해 경화함으로써, 중합성기를 갖는 수지끼리가, 중합성기가 가열로 반응함으로써 가교되어, 고도로 가교 네트워크를 형성한 경화막을 형성할 수 있다. 이러한 경화막은, 그 후 추가로 가열되는 경우가 있어도, 막의 신축이 작기 때문에, 이 위에 형성되는 막에 부여하는 스트레스를 최소한으로 할 수 있다. 따라서, 절연막(12)을 형성한 후, 이 위에 형성되는 다른 막의 경화 공정에서, 절연막(12)이 추가로 가열 처리를 받아도, 그에 따른 절연막(12)의 사이즈의 변동은 최소한으로 억제된다. 이에 따라, 절연막(12) 상의 공통 전극(14)이나 층간 절연막(33)에 가해지는 스트레스를 작게 할 수 있다.
- [0080] 그리고, 절연막(12)의 가열에 의한 막의 신축이 작음으로써, 후술하는, ITO등으로 이루어지는 공통 전극(14)과 그 위에 배치되는 층간 절연막(33)과의 사이의 접착력이 약한 경우가 있어도, 공통 전극(14)과 층간 절연막(33)과의 사이에 박리가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0081] 제1 감방사선성 수지 조성물은, 그 조성이 최적화되어, 200℃ 이하의 저온 가열에 의해 경화할 수 있다. 즉, 어레이 기관(1)의 제조 공정에 있어서의 저온 열처리가 가능하여, 에너지 절약의 관점에서도 적합한 절연막(12)이 된다.
- [0082] 후술하는 화소 전극(9)과 제1 소스-드레인 전극(6)을 접속하기 위해, 절연막(12)에는, 절연막(12)을 관통하는 콘택트홀(17)이 형성되어 있다. 콘택트홀(17)은, 절연막(12)의 하층에 있는 무기 절연막(32)도 관통하도록 형성된다. 절연막(12)은, 감방사선성의 수지 조성물인 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된다. 따라서, 예를 들면, 절연막(12)에 방사선을 조사하여 관통공을 형성한 후, 이 절연막(12)을 마스크로 하여 무기 절연막(32)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 콘택트홀(17)을 형성할 수 있다. 또한, 어레이 기관(1)이 무기 절연막(32)을 갖지 않는 구조인 경우, 절연막(12)에 방사선을 조사하여 형성되는 관통공이 콘택트홀(17)이 된다.
- [0083] 절연막(12)의 상면은 평탄하고, 이 위에 공통 전극(14)(도 1에는 도시되지 않음)이 형성되어 있다. 공통 전극(14)은, 평면 형상으로 형성되고, 콘택트홀(17)을 피해 전체면에 평탄하게 형성된다.
- [0084] 공통 전극(14)은, 예를 들면, ITO 등의 투명 도전 재료로 이루어지는 막을, 스퍼터링법 등을 이용하여 성막한다. 그리고, 포토리소그래피법 등을 이용하여 패턴링을 행하고, 콘택트홀(17)을 둘러싸도록 개구부를 형성한다. 이에 따라, 도 2의 구조의 공통 전극(14)을 형성할 수 있다.
- [0085] 절연막(12)과 공통 전극(14) 위에는, 이들을 피복하도록 하여, 제2 절연막으로서, 도포형의 유기 절연막인 층간 절연막(33)이 형성되어 있다. 이 층간 절연막(33)이, 전술한, 종래의 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 대체하여 형성된, 본 발명의 특징이 되는 유기 절연막이며, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)의 주요한 구성 요소가 된다.
- [0086] 층간 절연막(33)은, 절연막(12)의 콘택트홀(17)과 동일한 위치에 개구부를 갖고 있다. 이 때문에, 절연막(12)의 콘택트홀(17)은, 층간 절연막(33)에 의해 막히는 일은 없고, 후술하는 층간 절연막(33) 상의 화소 전극(9)과, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과의 사이의 전기적인 접속을 가능하게 한다. 이때, 콘택트홀(17)은, 상부와 저부(底部)가 개구하여 절연막(12)을 관통하는 상태가 보존유지(保持)되면 좋고, 콘택트홀(17)의 내벽의 적어도 일부가 층간 절연막(33)에 의해 피복되어 있어도 좋다.
- [0087] 제2 절연막인 층간 절연막(33)은, 전술한 바와 같이, 종래의 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 대체하는 것이며, 유기 재료를 이용하여 구성되는, 도포형의 유기 절연막이다. 층간 절연막(33)은, 본 발명의 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 도포에 의한 도막 형성을 행하고, 포토리소그래피법 등을 이용하여 소정의 패턴링이 이루어져 형성된다.

- [0088] 또한, 포토리소그래피법에는, 가공이나 처리를 받는 기관의 표면에, 레지스트 조성물을 도포하여 레지스트막을 형성하는 공정, 빛이나 전자선을 조사하여 소정의 레지스트 패턴을 노광함으로써 레지스트 패턴 잠상을 형성하는 노광 공정, 필요에 따라서 가열 처리하는 공정, 이어서 이것을 현상하여 소망하는 미세 패턴을 형성하는 현상 공정 및, 이 미세 패턴을 마스크로 하여 기관에 대하여 에칭 등의 가공을 행하는 공정이 포함된다.
- [0089] 그리고, 본 발명의 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)의 층간 절연막(33)에 있어서, 소망으로 하는 유전율 및 굴절률을 실현할 수 있도록, 조성의 최적화가 이루어져 있다. 즉, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, 층간 절연막(33)에 있어서, 유전율을 높이는 제어가 가능해지도록, 고유전율화를 위한 성분으로서, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자를 함유하여 구성된다.
- [0090] 또한, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 금속 산화물 입자를 함유함으로써, 그것을 이용하여 형성되는 층간 절연막(33)의 고굴절률화가 가능해진다. 예를 들면, 층간 절연막(33)의 굴절률은, 1.55~1.85의 범위 내로 제어할 수 있다.
- [0091] 또한, 제2 감방사선성 수지 조성물은, 패턴링성이 우수하고, 아울러, 높은 경화 성능을 나타내어 우수한 절연성을 나타낼 수 있도록, 연해 이동제를 함유하는 등, 그 외의 성분에 대해서도 최적인 설계가 이루어져 있다. 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 대해서는, 후에 상세하게 설명한다.
- [0092] 그 결과, 어레이 기관(1)은, 층간 절연막(33)의 유전율 등의 조정이 이루어져, 종래의 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막과의 대체가 용이하게 행해지도록 구성되어 있다.
- [0093] 층간 절연막(33)의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 공통 전극(14)과 화소 전극(9)과의 사이의 절연성을 확보함과 동시에, 소망으로 하는 정전 용량을 실현하는 데에 적합한 두께인 것이 바람직하다. 층간 절연막(33)은 그 막두께를 10 μ m 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 0.1 μ m~8 μ m, 보다 바람직하게는 0.1 μ m~6 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 μ m~4 μ m이다.
- [0094] 또한, 층간 절연막(33)은, 절연막(12), 공통 전극(14) 및 화소 전극(9)과 동일하게, 어레이 기관(1)을 구성하는 구성 요소로서, 우수한 가시광 투과성이 요구된다. 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물로 형성된 층간 절연막(33)은, 후술하는 실시예로부터도 명백해지는 바와 같이, 우수한 투명성을 구비하고 있다. 그리고, 층간 절연막(33)은, 파장 400nm의 빛의 투과율이 85% 이상인 것이 바람직하고, 90% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] 이상에서 설명한 층간 절연막(33)은, 절연막(12)의 콘택트홀(17)을 막는 일이 없도록 패턴링되는 한편, 공통 전극(14)을 덮도록 배치된다.
- [0096] 층간 절연막(33) 위에는, 화소 전극(9)이 형성되어 있다. 화소 전극(9)은, 투명 전극으로서, 빗살 형상으로 형성된 부분을 갖는다(이하, 단순히 「빗살 형상」 또는 「빗살 형상의」라고 함). 빗살 형상의 형상(이하, 단순히 「빗살 형상」이라고 하는 경우가 있음)의 화소 전극(9)은, 콘택트홀(17)을 개재하여, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과 접속한다. 이러한 구조로 함으로써, 화소의 개구율을 향상시킬 수 있어, 고휘도인 표시를 제공하는 화소 구조를 실현할 수 있다.
- [0097] 그리고, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)은, 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 구성에 이용되고, 빗살 형상의 화소 전극(9)과 전술한 평판 형상의 공통 전극(14)과의 사이에, 기관(4)의 면과 평행한 성분을 갖는 전계가 형성되어, 액정층의 액정 분자를 기관(4)의 면과 평행한 면 내에 있어서 회전 동작(배향 변화)시킨다.
- [0098] 화소 전극(9)은, 다음과 같이 하여 형성할 수 있다. 예를 들면, ITO(Indium Tin Oxide: 주석을 도프한 산화 인듐) 등의 투명 도전 재료로 이루어지는 막을, 스퍼터링법 등을 이용하여 성막한다. 이어서, 포토리소그래피법 등을 이용하여 패턴링을 행하고, 빗살 형상의 전극을 형성한다.
- [0099] 화소 전극(9) 위에는, 화소 전극(9)을 덮도록, 배향막(10)을 형성하는 것이 가능하다. 배향막(10)은, 액정층의 배향을 제어한다. 보다 구체적으로는, 배향막(10)은, 어레이 기관(1)을 이용하여 형성된 본 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 액정층을 구성하는 액정 분자의 배향을 제어하고, 나아가서는 액정층의 배향을 제어한다.
- [0100] 배향막(10)은, 후술하는 바와 같이, (1) 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제, 또는, (2) 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 얻을 수 있다. (1) 액정 배향제는 수지 조성물로서, 절연막(12)의 형성에 이용되는 제1 감방사선성 수지 조성물이나 층간 절연막(33)의 형성에 이용되는 제2 감방사선성 수지 조성물과는 상이한 것이지만, 200 $^{\circ}$ C 이하의 저온 열처리로 경화한다. 또한, (2) 액정 배향제에 함유되는 폴리이미드는, 용매 가용형의 폴리이미드이며, (2) 액정 배향제는 (1)과 동일하게, 200

℃ 이하의 가열 처리로 경화한다. 따라서, 이러한 액정 배향제에 의해 배향막(10)을 형성함으로써, 배향막(10)의 형성 공정에 있어서의 가열이, 절연막(12)이나 층간 절연막(33)에 주는 영향을 최소한으로 할 수 있다. 예를 들면, 배향막(10)의 형성 공정의 가열에 의해 발생할 우려가 있는 절연막(12)의 신축을 최소한으로 억제할 수 있다. 또한, 200℃ 이하에서의 가열 처리가 가능해짐으로써, 에너지 절약의 관점에서도 바람직한 어레이 기관의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0101] 이상의 구조를 구비한 어레이 기관(1)에서는, 영상 신호선(5)과 주사 신호선(7)이 매트릭스 형상으로 배치되어 있다. 능동 소자(8)는, 영상 신호선(5)과 주사 신호선(7)의 교차부 근방에 형성되어 있고, 그들은, 어레이 기관(1) 상에서 구획된 각 화소를 구성한다.

[0102] 도 3은, 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관을 이용한 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.

[0103] 도 3에 나타내는 바와 같이, 액정 표시 소자(41)는, 도 1 및 도 2에 나타낸 어레이 기관(1)과, 컬러 필터 기관(22)으로 이루어지는, 액티브 매트릭스형의 IPS 모드의 컬러 액정 표시 소자이다. 보다 상세하게는, 액정 표시 소자(41)는, 도 1 및 도 2에 나타낸 어레이 기관(1)과, 컬러 필터 기관(22)으로 이루어지는, 액티브 매트릭스형의 FFS 모드의 컬러 액정 표시 소자이다. 액정 표시 소자(41)는, 기관(4) 및 기관(11)에 대하여 평행하게 배향하는 액정층(23)을 개재하여, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)이 대향하는 구조를 갖는다.

[0104] 어레이 기관(1)은, 도 3에 나타내는 바와 같이, 투명한 기관(4)의 액정층(23)측의 면에, 스위칭에 이용되는 능동 소자(8)를 갖는다. 능동 소자(8)는, 전술한 바와 같이, 게이트 전극(7a)과, 게이트 절연막(31)과, 반도체층(8a)과, 제1 소스-드레인 전극(6)과, 제2 소스-드레인 전극(5a)을 갖고, 전체로서 TFT 소자를 구성하고 있다. 그리고, 어레이 기관(1) 상에서는, 제2 소스-드레인 전극(5a)에 접속하는 영상 신호선(5)(도 3에서는 도시되지 않음)과, 게이트 전극(7a)에 접속하는 주사 신호선(7)(도 3에서는 도시되지 않음)이 매트릭스 형상으로 배치된다. 능동 소자(8)는, 영상 신호선(5)과 주사 신호선(7)의 교차부 근방에 형성되어 있고, 그들에 의해, 어레이 기관(1) 상에서 구획된 각 화소를 구성하고 있다.

[0105] 능동 소자(8) 위에는, 제3 절연막인 무기 절연막(32)을 형성할 수 있고, 무기 절연막(32)을 덮도록 하여 제1 절연막인 절연막(12)이 배치된다. 절연막(12)은, 후술하는 제1 감광사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 평탄화막으로서의 기능도 구비하도록 두껍게 형성되어 있다.

[0106] 절연막(12) 위에는, 평판 형상의 공통 전극(14)이, 콘택트홀(17)을 피해 배치된다. 공통 전극(14) 및 절연막(12) 위에는, 제2 절연막인 층간 절연막(33)이 배치된다. 층간 절연막(33)은, 전술한 바와 같이, 종래의 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 대체하여 형성된 본 발명의 유기 절연막이며, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)의 주요한 구성 요소가 된다.

[0107] 층간 절연막(33) 위에는, 투명 전극으로서, 빗살 형상으로 형성된 부분을 갖는 화소 전극(9)이 배치된다. 또한, 절연막(12)에는, 절연막(12)을 관통하고, 추가로 그 하층의 무기 절연막(32)도 관통하는 콘택트홀(17)이 형성되어 있다. 화소 전극(9)은, 콘택트홀(17)을 개재하여, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과 접속한다. 화소 전극(9) 위에는, 액정층(23)의 배향을 제어하는 배향막(10)이 형성된다.

[0108] 컬러 필터 기관(22)은, 투명한 기관(11)의 액정층(23)측의 면에 설치된다. 또한, 컬러 필터 기관(22)은, 착색 패턴(15)과, 블랙 매트릭스(13)가 배치되어 구성된다. 착색 패턴(15)은, 적색, 녹색 및 청색의 각 미소한 패턴이, 격자 형상 등의 규칙적인 형상을 취하여 배열된다. 또한, 착색 패턴(15)의 색에 대해서는, 상기의 적색, 녹색 및 청색의 3색에 한정되는 것은 아니고, 다른 색을 선택하는 것이나, 그 외에 황색을 더하여 4색 착색 패턴으로 하는 것도 가능하다. 이들 각 색 패턴을 배열하여, 컬러 필터 기관을 구성할 수 있다.

[0109] 컬러 필터 기관(22)에 있어서, 그 액정층(23)과 접하는 면에는, 어레이 기관(1)과 동일한 배향막(10)이 형성되어 있다. 또한, 배향막(10)과 컬러 필터 기관(22)과의 사이에, 컬러 필터 기관(22)의 표면의 요철을 평탄화할 목적으로, 평탄화막을 형성하는 것도 가능하다.

[0110] 전술한 바와 같이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)에 있어서는, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)의 각 액정층(23)과 접하는 면에 배향막(10)이 형성된다. 배향막(10)은, 필요한 경우에 러빙 등의 배향 처리가 행해져, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)과의 사이에 협지된 액정층(23)의 균일한 평행 배향을 실현한다.

[0111] 액정층(23)을 개재하여 대향하는, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)과의 사이의 거리는, 스페이서(도시되지 않음)에 의해 소정의 값으로 보존유지되어 있고, 통상, 또한, 2 μ m~10 μ m이다. 또한, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)은, 이들의 주변부에 형성된 시일재(도시되지 않음)에 의해 서로 고정되어 있다.

- [0112] 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)에 있어서, 액정층(23)에 접하는 측과 반대의 측에는, 각각 편광판(28)이 배치되어 있다.
- [0113] 도 3에 있어서, 부호 27은, 액정 표시 소자(41)의 광원이 되는 백 라이트 유닛(도시되지 않음)으로부터 액정층(23)을 향해 조사된 백 라이트광이다.
- [0114] 백 라이트 유닛으로서, 예를 들면, 냉음극 형광관(CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp) 등의 형광관과, 산란판이 조합된 구조의 것을 이용할 수 있다. 또한, 백색 LED를 광원으로 하는 백 라이트 유닛을 이용할 수도 있다. 백색 LED로서는, 예를 들면, 적색 LED와, 녹색 LED와, 청색 LED를 조합하여 혼색(混色)에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와, 적색 LED와, 녹색 형광체를 조합하여 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와, 적색 발광 형광체와, 녹색 발광 형광체를 조합하여 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와, YAG계 형광체와의 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와, 갈색 발광 형광체와, 녹색 발광 형광체를 조합하여 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 자외선 LED와, 적색 발광 형광체와, 녹색 발광 형광체와, 청색 발광 형광체를 조합하여 혼색에 의해 백색광을 얻는 백색 LED 등을 들 수 있다.
- [0115] 이상 서술한 바와 같이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)는, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)과, 컬러 필터 기관(22)에 의해, 액정층(23)을 협지한 구성을 갖는다. 어레이 기관(1)에서는, 절연막(12) 및 무기 절연막(32)을 관통하여 형성된 콘택트홀(17)을 개재하여, 화소 전극(9)과 제1 소스-드레인 전극(6)과의 전기적 접속이 실현된다. 그리고, 화소 전극(9)에 대하여 영상 신호선(5)에 의한 신호 전압이 인가되고, 공통 전극(14)과의 사이에 발생하는 횡전계, 즉, 화소 전극(9)과 공통 전극(14)과의 사이에 발생하는 전계의 기관(4, 11)과 평행한 성분에 의해, 액정층(23)의 액정 분자를 기관(4, 11)의 평면과 평행한 면 내에 있어서 회전 동작(배향 변화)시킨다. 이것을 이용하여, 액정 표시 소자(41)는, 화소마다 액정층(23)의 빛의 투과 특성을 제어하여 화상을 형성한다.
- [0116] 여기에서, 액정 표시 소자(41)는, 액정층(23)의 액정 분자가, 기관(4, 11)의 면 내에서 회전 동작하는 IPS 모드인 소자이며, 액정 분자의 동작이 종래의 TN 모드 등과 상이하다. 즉, 액정 표시 소자(41)는, 액정층을 협지하는 기관(4, 11)에 대한 액정 분자의 틸트각의 변화가 적다. 따라서, 액정 표시 소자(41)는, 넓은 시각 특성을 실현하여, 고화질화의 화상 표시가 가능해진다.
- [0117] 또한, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)는, 공통 전극(14) 위에 층간 절연막(33)이 형성되고, 추가로 층간 절연막(33) 위에 빗살 형상의 화소 전극(9)이 배치되는 구조를 갖는다. 이 구조에 의하면, 화소의 개구율이 향상되어, 고휘도로의 화상 표시가 실현된다.
- [0118] 그리고, 액정 표시 소자(41)에 있어서, 층간 절연막(33)은, 후에 상술하는 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된, 유기 재료로 이루어지는 도포형의 층간 절연막이다. 즉, 층간 절연막(33)은, 도포법에 의한 도막의 형성과 포토리소그래피법을 이용한 패터닝이 가능하고, 높은 스루풋(throughput)의 성막을 가능하게 하여, 높은 생산성을 실현할 수 있다. 또한, 액정 표시 소자(41)는, 유기 재료를 이용한 층간 절연막(33)에 있어서, 유전율을 높이는 제어를 가능하게 하는 성분 설계가 이루어져 있어, 종래의 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막을 이용하지 않아도, 그것을 대체하여, 종래와 동일한 우수한 화상 표시가 가능해진다.
- [0119] 또한, 액정 표시 소자(41)에서는, 절연막(12)이, 후에 상술하는 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되어 있다. 이 때문에, 절연막(12)은, 방사선 조사 후의 가열 경화에 의한 형성 후에, 추가로 가열되는 일이 있어도, 열수축률이 작기 때문에 막의 신축률이 작다는 특징을 구비한다. 따라서, 절연막(12)의 형성 후에, 예를 들면, 그 외의 구성 부재를 형성하기 위한 가열 공정이 있어도, 가열에 의한 절연막(12)의 사이즈의 변동은 작기 때문에, 절연막(12) 상에 있는 공통 전극(14)이나 층간 절연막(33)에 가해지는 스트레스를 최소한으로 하여, 부재 간의 박리 등의 문제를 억제할 수 있다.
- [0120] 이상과 같이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 고생산성, 우수한 화질 및 높은 신뢰성을 구비한다. 그리고, 이러한 성능의 실현에 있어서, 본 실시 형태의 어레이 기관이 중요한 구성 요소가 되고, 특히, 어레이 기관의 제2 절연막인 층간 절연막의 특성이 중요해진다. 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 층간 절연막은, 유기 재료를 이용하여 구성되고, 바람직한 유전 특성을 갖도록 유전율의 제어가 가능하여, 종래의 SiN으로 이루어지는 무기 층간 절연막을 용이하게 대체할 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 어레이 기관에 있어서, 전극과 배선과의 사이에는, 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 절연막이 배치된다. 그리고, 이 층간 절연막과 절연막이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 우수한 화질과 높은 신뢰성의 실현에 크게 기여하고 있다.

- [0121] 이하에서, 층간 절연막 및 절연막을 각각 형성하기 위한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 제1 감방사선성 수지 조성물에 대해서 상세하게 설명한다. 우선, 제1 절연막인 절연막을 형성하는 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 대해서 설명하고, 그 후, 제2 절연막인 층간 절연막을 형성하기 위한 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 대해서 설명한다.
- [0122] < 제1 감방사선성 수지 조성물 >
- [0123] 본 실시 형태의 어레이 기판에 있어서, 그 구성 부재의 하나인 절연막의 제조에 이용되는 제1 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형, 네거티브형 모두, [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로 하고, 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 경우, [B] 퀴논디아지드 화합물을 추가로 필수 성분으로서 함유하고, 네거티브형 감방사선성 수지 조성물의 경우는, [C] 중합성 화합물 및, [D] 감방사선성 중합 개시제를 함유한다.
- [0124] 제1 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형 및 네거티브형 모두, [E] 열산 발생제를 함유할 수 있고, 또한, 후술하는 [F] 경화촉진제를 함유할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 그 외의 임의 성분을 함유해도 좋다.
- [0125] 이하, 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 각 성분에 대해서 설명한다.
- [0126] < [A] 알칼리 가용성 수지 >
- [0127] [A] 알칼리 가용성 수지는, 알칼리 현상성을 갖는 수지이면, 한정되지 않는다. 그리고, [A] 알칼리 가용성 수지는, 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 수지, 또는, 폴리암산을 탈수 폐환하여 이미드화함으로써 얻어지는 폴리이미드 수지가 바람직하다.
- [0128] 이하에서는, 우선, [A] 알칼리 가용성 수지의 예인, 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 아크릴계 수지에 대해서 설명한다.
- [0129] 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 아크릴계 수지에 대해서, 중합성기를 갖는 구성 단위란, 에폭시기를 갖는 구성 단위 및(메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구성 단위인 것이 바람직하다. [A] 알칼리 가용성 수지가, 상기 특정 구성 단위를 포함함으로써, 우수한 표면 경화성 및 심부(深部) 경화성을 갖는 경화막, 즉, 본 실시의 형태의 절연막을 형성할 수 있다.
- [0130] 전술한 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위는, 예를 들면, 공중합체 중의 에폭시기에 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법, 공중합체 중의 수산기에 이소시아네이트기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법, 공중합체 중의 산 무수물 부위에 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법 등에 의해 형성할 수 있다. 이들 중 특히, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법이 바람직하다.
- [0131] 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기로서 에폭시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지는, (A1) 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 「(A1) 화합물」이라고도 함)과, (A2) 에폭시기 함유 불포화 화합물(이하, 「(A2) 화합물」이라고도 함)을 공중합하여 합성할 수 있다. 이 경우, [A] 알칼리 가용성 수지는, 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 구성 단위 그리고 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체가 된다.
- [0132] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 카복실기 함유 구성 단위를 부여하는 (A1) 화합물과, 에폭시기 함유 구성 단위를 부여하는 (A2) 화합물을 공중합함으로써 제조할 수 있다. 또한, 포지티브형으로 하는 경우에는, (A3) 수산기 함유 구성 단위를 부여하는 수산기 함유 불포화 화합물(이하, 「(A3) 화합물」이라고도 함)을 추가로 첨가하여, 공중합체로 할 수도 있다. 또한, [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 있어서는, 상기 (A1) 화합물, (A2) 화합물 및 (A3) 화합물과 함께, (A4) 화합물(상기 (A1), (A2) 및 (A3) 화합물에 유래하는 구성 단위 이외의 구성 단위를 부여하는 불포화 화합물)을 추가로 첨가하여, 공중합체로 할 수도 있다. 이하, 각 화합물을 상술한다.
- [0133] [(A1) 화합물]
- [0134] (A1) 화합물로서는, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르 등을 들 수 있다.

- [0135] 불포화 모노카본산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0136] 불포화 디카본산으로서, 예를 들면, 무수 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0137] 불포화 디카본산의 무수물로서, 예를 들면, 상기 불포화 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0138] 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서, 예를 들면, 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등을 들 수 있다.
- [0139] 이들 (A1) 화합물 중, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성에서 바람직하다.
- [0140] 이들 (A1) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0141] (A1) 화합물의 사용 비율은, (A1) 화합물 그리고 (A2) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A3) 화합물 및 (A4) 화합물)의 합계에 기초하여, 5질량%~30질량%가 바람직하고, 10질량%~25질량%가 보다 바람직하다. (A1) 화합물의 사용 비율을 5질량%~30질량%로 함으로써, [A] 알칼리 가용성 수지의 알칼리 수용액에 대한 용해성을 최적화함과 동시에, 방사선성 감도가 우수한 절연막이 얻어진다.
- [0142] [(A2) 화합물]
- [0143] (A2) 화합물은, 라디칼 중합성을 갖는 에폭시기 함유 불포화 화합물이다. 에폭시기로서는, 옥시라닐기(1,2-에폭시 구조) 또는 옥세타닐기(1,3-에폭시 구조) 등을 들 수 있다.
- [0144] 옥시라닐기를 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 아크릴산 3,4-에폭시부틸, 메타크릴산 3,4-에폭시부틸, 아크릴산 6,7-에폭시헥틸, 메타크릴산 6,7-에폭시헥틸, α -에틸아크릴산-6,7-에폭시헥틸, *o*-비닐벤질글리시딜에테르, *m*-비닐벤질글리시딜에테르, *p*-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, 아크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등을 들 수 있다. 이들 중, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 메타크릴산 6,7-에폭시헥틸, *o*-비닐벤질글리시딜에테르, *m*-비닐벤질글리시딜에테르, *p*-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, 아크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등이, 공중합 반응성 및 절연막 등의 내용매성 등의 향상의 관점에서 바람직하다.
- [0145] 옥세타닐기를 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면,
- [0146] 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄 등의 아크릴산 에스테르;
- [0147] 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2-디플루오로옥세탄 등의 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0148] 이들 (A2) 화합물 중, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄이 바람직하다. 이들 (A2) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0149] (A2) 화합물의 사용 비율은, (A1) 화합물 그리고 (A2) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A3) 화합물 및 (A4) 화합물)의 합계에 기초하여, 5질량%~60질량%가 바람직하고, 10질량%~50질량%가 보다 바람직하다. (A2) 화합물의 사용 비율을 5질량%~60질량%로 함으로써, 우수한 경화성 등을 갖는 경화막, 즉, 본 실시의 형태의 절연막을 형성할 수 있다.
- [0150] [(A3) 화합물]
- [0151] (A3) 화합물로서는, 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 페놀성 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 하이드록시스티렌을 들 수 있다.

- [0152] 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르로서는, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 3-하이드록시프로필, 아크릴산 4-하이드록시부틸, 아크릴산 5-하이드록시펜틸, 아크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0153] 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서는, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 3-하이드록시프로필, 메타크릴산 4-하이드록시부틸, 메타크릴산 5-하이드록시펜틸, 메타크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0154] 페놀성 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르로서는, 아크릴산 2-하이드록시페닐, 아크릴산 4-하이드록시페닐 등을 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서는, 메타크릴산 2-하이드록시페닐, 메타크릴산 4-하이드록시페닐 등을 들 수 있다.
- [0155] 하이드록시스티렌으로서, o-하이드록시스티렌, p-하이드록시스티렌, α-메틸-p-하이드록시스티렌이 바람직하다.
- [0156] 이들 (A3) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0157] (A3) 화합물의 사용 비율은, (A1) 화합물, (A2) 화합물 그리고 (A3) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A4) 화합물)의 합계에 기초하여, 1질량%~30질량%가 바람직하고, 5질량%~25질량%가 보다 바람직하다.
- [0158] [(A4) 화합물]
- [0159] (A4) 화합물은, 상기의 (A1) 화합물, (A2) 화합물 및 (A3) 화합물 이외의 불포화 화합물이면, 특별히 제한되는 것은 아니다. (A4) 화합물로서는, 예를 들면, 메타크릴산 쇠상 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 아크릴산 쇠상 알킬에스테르, 아크릴산 환상 알킬에스테르, 메타크릴산 아릴에스테르, 아크릴산 아릴에스테르, 불포화 디카본산 디에스테르, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔, 테트라하이드로푸란 골격 등을 갖는 불포화 화합물 및 그 외의 불포화 화합물 등을 들 수 있다.
- [0160] 메타크릴산 쇠상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 이소데실, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산 트리데실, 메타크릴산 n-스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0161] 메타크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 사이클로헥실, 메타크릴산 2-메틸사이클로헥실, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸, 메타크릴산 이소보로닐 등을 들 수 있다.
- [0162] 아크릴산 쇠상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 이소데실, 아크릴산 n-라우릴, 아크릴산 트리데실, 아크릴산 n-스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0163] 아크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 사이클로헥실, 아크릴산 2-메틸사이클로헥실, 아크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 아크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸, 아크릴산 이소보로닐 등을 들 수 있다.
- [0164] 메타크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0165] 아크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 페닐, 아크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0166] 불포화 디카본산 디에스테르로서는, 예를 들면, 말레산 디에틸, 푸마르산 디에틸, 이타콘산 디에틸 등을 들 수 있다.
- [0167] 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-(4-하이드록시페닐)말레이미드, N-(4-하이드록시벤질)말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부티레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0168] 불포화 방향족 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다.
- [0169] 공액 디엔으로서, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0170] 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 메타크릴산 테트라하이드로푸르푸릴, 2-

메타크릴로일옥시-프로피온산 트라하이드로푸르푸릴에스테르, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온 등을 들 수 있다.

[0171] 그 외의 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산 비닐 등을 들 수 있다.

[0172] 이들 (A4) 화합물 중, 메타크릴산 쇠상 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 메타크릴산 아릴에스테르, 말레이미드 화합물, 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물, 불포화 방향족 화합물, 아크릴산 환상 알킬에스테르가 바람직하다. 이들 중, 특히, 스티렌, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, p-메톡시스티렌, 아크릴산 2-메틸사이클로헥실, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, 메타크릴산 테트라하이드로푸르푸릴이, 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서 바람직하다.

[0173] 이들 (A4) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0174] (A4) 화합물의 사용 비율로서는, (A1) 화합물, (A2) 화합물 그리고 (A4) 화합물(및 임의의 (A3) 화합물)의 합계에 기초하여, 10질량%~80질량%가 바람직하다.

[0175] <카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기로서 에폭시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 1>

[0176] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 상기 (A1) 화합물 그리고 (A2) 화합물(임의의 (A3) 화합물 및 (A4) 화합물)을 공중합함으로써 제조할 수 있다. 이러한 합성 방법에 의하면, 적어도 에폭시기 함유 구성 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.

[0177] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디아알킬에테르, 디프로필렌글리콜디아알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.

[0178] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물을 들 수 있다.

[0179] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 있어서는, 분자량의 조정을 목적으로 하여, 분자량 조절제를 사용할 수 있다.

[0180] 분자량 조절제로서는, 예를 들면, 클로로포름, 4브롬화 탄소 등의 할로겐화 탄화수소류;

[0181] n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 티오글리콜산 등의 메르캅탄류;

[0182] 디메틸잔토젠술피드, 디이소프로필잔토젠디술피드 등의 잔토젠류;

[0183] 테르피놀렌, α-메틸스티렌다imer 등을 들 수 있다.

[0184] [A] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1000~30000이 바람직하고, 5000~20000이 보다 바람직하다. [A] 알칼리 가용성 수지의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 제1 감방사전성 수지 조성물의 방사전에 대한 감도 및 현상성을 높일 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 수 평균 분자량(Mn)은, 하기 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.

[0185] 장치: GPC-101(쇼와덴코 제조)

[0186] 칼럼: GPC-KF-801, GPC-KF-802, GPC-KF-803 및 GPC-KF-804를 결합

[0187] 이동상: 테트라하이드로푸란

[0188] 칼럼 온도: 40℃

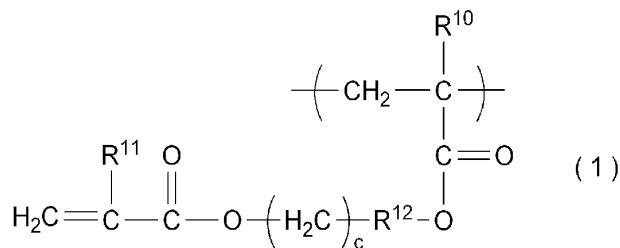
[0189] 유속: 1.0mL/분

[0190] 시료 농도: 1.0질량%

- [0191] 시료 주입량: 100 μ L
- [0192] 검출기: 시차 굴절계
- [0193] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0194] <카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기로서 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 2>

[0195] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 전술한 (A1) 화합물을 1종 이상 사용하여 합성할 수 있는 공중합체(이하, 「특정 공중합체」라고도 함)와, 상기 (A2) 화합물을 반응시켜 합성할 수 있다. 이러한 합성 방법에 의하면, 적어도 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.

[0196] [A] 알칼리 가용성 수지가 포함하는 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위는, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜 얻어지고, 반응 후의 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위는, 하기식 (1)로 나타난다. 이 구성 단위는, (A1) 화합물에 유래하는 특정 공중합체 중의 카복실기와 (A2) 화합물의 에폭시기가 반응하고, 에스테르 결합을 형성하여 얻어진다.



- [0197]
- [0198] 상기식 (1) 중, R^{10} 및 R^{11} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. c 는, 1~6의 정수이다. R^{12} 는, 하기식 (2-1) 또는 하기식 (2-2)로 나타나는 2가의 기이다.



- [0199]
- [0200] 상기식 (2-1) 중, R^{13} 은, 수소 원자 또는 메틸기이다. 상기식 (2-1) 및 상기식 (2-2) 중, *는, 산소 원자와 결합하는 부위를 나타낸다.

[0201] 상기식 (1)로 나타나는 구성 단위에 대해서, 예를 들면, 카복실기를 갖는 공중합체에, (A2) 화합물로서 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜 등의 화합물을 반응시킨 경우, 상기식 (1) 중의 R^{12} 는, 상기식 (2-1)이 된다. 한편, (A2) 화합물로서 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등의 화합물을 반응시킨 경우, 상기식 (1) 중의 R^{12} 는, 상기식 (2-2)가 된다.

[0202] 특정 공중합체의 합성에 있어서는, (A1) 화합물 이외의 화합물, 예를 들면, 전술한 (A3) 화합물, (A4) 화합물 등을 공중합 성분으로서 이용해도 좋다. 이들 화합물로서는, 공중합 반응성의 점에서, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 n -부틸, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 2-하이드록시에틸에스테르, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 스티렌, p -메톡시스티렌, 메타크릴산 테트라하이드로푸란-2-일, 1,3-부타디엔이 바람직하다.

[0203] 특정 공중합체의 공중합의 방법으로서, 예를 들면, (A1) 화합물 및, 필요에 따라서 (A3) 화합물 등을, 용매 중 라디칼 중합 개시제를 사용하여 중합하는 방법을 들 수 있다.

[0204] 라디칼 중합 개시제로서는, 전술한 [A] 알칼리 가용성 수지의 항에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 라디칼 중합 개시제의 사용량은, 중합성 불포화 화합물 100질량%에 대하여, 0.1질량%~50질량%, 바람직하게는 0.1질량%~20질량%이다.

- [0205] 특정 공중합체는, 중합 반응 용액인 채 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋고, 공중합체를 일단 용액으로부터 분리한 후에 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋다.
- [0206] 또한, 특정 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 5.0 이하가 바람직하고, 3.0 이하가 보다 바람직하다.
- [0207] 분자량 분포(Mw/Mn)를 5.0 이하로 함으로써, 얻어지는 패턴의 형상을 양호하게 유지할 수 있다. 또한, 상기 특정 범위의 분자량 분포(Mw/Mn)를 갖는 특정 공중합체를 포함하는 절연막은, 고도의 현상성을 갖는다. 즉, 현상 공정에 있어서, 현상 잔사를 발생시키는 일 없이, 용이하게 소정 패턴을 형성할 수 있다.
- [0208] 특정 공중합체의 (A1) 화합물에 유래하는 구성 단위의 함유율은, 5질량%~60질량%가 바람직하고, 7질량%~50질량%가 보다 바람직하고, 8질량%~40질량%가 특히 바람직하다.
- [0209] 특정 공중합체의 (A1) 화합물 이외의 (A3) 화합물, (A4) 화합물 등의 화합물에 유래하는 구성 단위의 함유율은, 10질량%~90질량%가 바람직하고, 20질량%~80질량%가 보다 바람직하다.
- [0210] 특정 공중합체와 (A2) 화합물과의 반응에 있어서는, 필요에 따라서 적당한 촉매의 존재하에 있어서, 바람직하게는 중합 금지제를 포함하는 공중합체의 용액에, 에폭시기를 갖는 불포화 화합물을 투입하여, 가온하에서 소정 시간 교반한다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 테트라부틸암모늄브로마이드 등을 들 수 있다. 상기 중합 금지제로서는, 예를 들면, p-메톡시페놀 등을 들 수 있다. 반응 온도는, 70℃~100℃가 바람직하다. 반응 시간은, 8시간~12시간이 바람직하다.
- [0211] (A2) 화합물의 사용 비율은, 공중합체 중의 (A1) 화합물에 유래하는 카복실기에 있어서, 5질량%~99질량%가 바람직하고, 10질량%~97질량%가 보다 바람직하다. (A2) 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 공중합체와의 반응성, 절연막의 경화성 등이 보다 향상된다. (A2) 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0212] 다음으로, [A] 알칼리 가용성 수지인, 폴리아미드 수지(이하, 단순히 「폴리아미드」라고도 함)에 대해서 설명한다.
- [0213] 폴리아미드는, 폴리암산을 탈수 폐환하여 이미드화함으로써 얻어진다. 이러한 폴리암산은, 예를 들면, 테트라카본산 2무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻을 수 있고, 구체적으로는, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 방법에 따라 얻을 수 있다.
- [0214] [A] 알칼리 가용성 수지인, 폴리아미드는, 그의 전구체인 폴리암산이 갖고 있던 암산 구조의 전부를 탈수 폐환한 완전 이미드화물이라도 좋고, 암산 구조의 일부분을 탈수 폐환하여, 암산 구조와 이미드환 구조가 병존하는 부분 이미드화물이라도 좋다.
- [0215] [A] 알칼리 가용성 수지인, 폴리아미드는, 그의 이미드화율이 30% 이상인 것이 바람직하고, 50%~99%인 것이 보다 바람직하고, 65%~99%인 것이 더욱 바람직하다. 단, 이 경우의 이미드화율은, 폴리아미드의 암산 구조의 수와 이미드환 구조의 수와의 합계에 대한 이미드환 구조의 수가 차지하는 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 여기에서, 이미드환의 일부는 이소이미드환이라도 좋고, 이것은, 예를 들면, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 바와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0216] <[B] 퀴논디아지드 화합물>
- [0217] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로서 함유함과 동시에, [B] 퀴논디아지드 화합물을 함유할 수 있다. 이에 따라, 포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0218] [B] 퀴논디아지드 화합물은, 방사선의 조사에 의해 카본산을 발생하는 퀴논디아지드 화합물이다. [B] 퀴논디아지드 화합물로서는, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(이하, 「모핵」이라고 함)과, 1,2-나프토퀴논디아지드 술폰산 할라이드와의 축합물을 이용할 수 있다.
- [0219] 전술한 모핵으로서, 예를 들면, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 펜타하이드록시벤조페논, 헥사하이드록시벤조페논, (폴리하이드록시페닐)알칸, 그 외의 모핵 등을 들 수 있다.
- [0220] 트리하이드록시벤조페논으로서, 예를 들면, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0221] 테트라하이드록시벤조페논으로서, 예를 들면, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,3'-테트라하이드록

시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,2'-테트라하이드록시-4'-메틸벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시-3'-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0222] 펜타하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,3,4,2',6'-펜타하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0223] 헥사하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논, 3,4,5,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0224] (폴리하이드록시페닐)알칸으로서는, 예를 들면, 비스(2,4-디하이드록시페닐)메탄, 비스(p-하이드록시페닐)메탄, 트리스(p-하이드록시페닐)메탄, 1,1,1-트리스(p-하이드록시페닐)에탄, 비스(2,3,4-트리하이드록시페닐)메탄, 2,2-비스(2,3,4-트리하이드록시페닐)프로판, 1,1,3-트리스(2,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-3-페닐 프로판, 4,4'-[1-[4-{1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸}페닐]에틸리덴]비스페놀, 비스(2,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리하이드록시플라반 등을 들 수 있다.

[0225] 그 외의 모핵으로서는, 예를 들면, 2-메틸-2-(2,4-디하이드록시페닐)-4-(4-하이드록시페닐)-7-하이드록시아이클로만, 1-[1-[3-{1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸}-4,6-디하이드록시페닐]-1-메틸에틸]-3-[1-[3-{1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸}-4,6-디하이드록시페닐]-1-메틸에틸]벤젠, 4,6-비스{1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸}-1,3-디하이드록시벤젠 등을 들 수 있다.

[0226] 이들 모핵 중, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 1,1,1-트리스(p-하이드록시페닐)에탄, 4,4'-[1-[4-{1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸}페닐]에틸리덴]비스페놀이 바람직하게 이용된다.

[0227] 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드로서는, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드가 바람직하다. 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드로서는, 예를 들면, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 클로라이드, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 클로라이드가 보다 바람직하다.

[0228] 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(모핵)과, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드와의 축합 반응에 있어서는, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물 중의 OH기 수에 대하여, 바람직하게는 30mol%~85mol%, 보다 바람직하게는 50mol%~70mol%에 상당하는 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드를 이용할 수 있다. 축합 반응은, 공지의 방법에 의해 실시할 수 있다.

[0229] 또한, [B] 퀴논디아지드 화합물로서는, 상기에 예시한 모핵의 에스테르 결합을 아마이드 결합으로 변경한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 아마이드류, 예를 들면, 2,3,4-트리아미노벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 아마이드 등도 적합하게 사용된다.

[0230] 이들 [B] 퀴논디아지드 화합물은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 퀴논디아지드 화합물의 사용 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 5질량부~100질량부가 바람직하고, 10질량부~50질량부가 보다 바람직하다. 퀴논디아지드 화합물의 사용 비율을 전술한 범위로 함으로써, 현상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 방사선의 조사 부분과 미조사 부분과의 용해도의 차를 크게 하여, 패터닝 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 절연막의 내용매성을 양호한 것으로 할 수도 있다.

[0231] <[C] 중합성 화합물>

[0232] 본 실시의 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로서 함유함과 동시에, 전술한 [B] 퀴논디아지드 화합물을 대신하여, [C] 중합성 화합물과 후술하는 [D] 감방사선성 중합 개시제를 함유할 수 있다. 이에 따라, 네거티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능하다.

[0233] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 [C] 중합성 화합물로서는, 예를 들면, ω-카복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디(메타)아크릴레이트, 디메틸올트리사이클로데칸디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메타)아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 2-(2'-비닐옥시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리{2-(메타)아크릴로일옥시에틸}포스페이트, 에

틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등의 외에, 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구조를 갖고 또한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 수산기를 갖고 또한 3개~5개의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0234] [C] 중합성 화합물은, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0235] 제1 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [C] 중합성 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여 20질량부~200질량부가 바람직하고, 40질량부~160질량부가 보다 바람직하다. [C] 중합성 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 밀착성이 우수하고, 저노광량에 있어서도 충분한 경도를 갖는 경화막, 즉, 절연막으로 할 수 있다.

[0236] <[D] 감방사선성 중합 개시제>

[0237] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에, [C] 중합성 화합물과 함께 함유되는 [D] 감방사선성 중합 개시제는, 방사선에 감응하여 [C] 중합성 화합물의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생시키는 성분이다. 이러한 [D] 감방사선성 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0238] 0-아실옥심 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 1-[9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-{2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔라닐)메톡시벤조일}-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.

[0239] 이들 중, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 또는 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔라닐)메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)이 바람직하다.

[0240] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면, α-아미노케톤 화합물, α-하이드록시케톤 화합물을 들 수 있다.

[0241] α-아미노케톤 화합물로서는, 예를 들면, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0242] α-하이드록시케톤 화합물로서는, 예를 들면, 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.

[0243] 아세토페논 화합물로서는, α-아미노케톤 화합물이 바람직하고, 특히, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온이 바람직하다.

[0244] 비이미다졸 화합물로서는, 예를 들면, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 또는 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸이 바람직하고, 그 중, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸이 보다 바람직하다.

[0245] [D] 감방사선성 중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. [D] 감방사선성 중합 개시제의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 1질량부~40질량부가 바람직하고, 5질량부~30질량부가 보다 바람직하다. [D] 감방사선성 중합 개시제의 사용 비율을 1질량부~40질량부로 함으로써, 제1 감방사선성 수지 조성물은, 저노광량이라도, 높은 내용매성, 높은 경도 및 높은 밀착성을 갖는 절연막을 형성할

수 있다.

[0246] <[E] 열산 발생제>

[0247] 본 실시 형태의 제1 감방사전성 수지 조성물은, [E] 열산 발생제를 함유할 수 있다. 여기에서, 열산 발생제는, 열을 가함으로써 [A] 알칼리 가용성 수지를 경화시킬 때의 촉매로서 작용하는 산성 활성 물질을 방출할 수 있는 화합물로 정의된다. 이러한 [E] 열산 발생제를 이용하는 것은, 특히 200℃ 이하의 저온의 경화 온도를 가능하게 하는 점에서 적합하다. 즉, [E] 열산 발생제의 사용에 의해, 제1 감방사전성 수지 조성물의 현상 후의 가열 공정에 있어서의 [A] 알칼리 가용성 수지의 경화 반응을 보다 촉진하여, 표면 경도 및 내열성이 우수한 경화막, 즉, 본 실시 형태의 절연막을 형성할 수 있다. 따라서, 후의 공정에서 열이력을 받아도, 막의 신축률을 작게 하는 것이 가능해진다. 이러한 효과는, 후술하는 [F] 경화촉진제와의 조합에 의해 발현하기 쉬워진다.

[0248] [E] 열산 발생제에는, 이온성 화합물 및 비이온성 화합물이 포함된다.

[0249] 이온성 화합물로서는, 중금속이나 할로젠 이온을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0250] 이온성의 [E] 열산 발생제로서는, 예를 들면, 트리페닐술포늄, 1-디메틸티오나프탈렌, 1-디메틸티오-4-하이드록시나프탈렌, 1-디메틸티오-4,7-디하이드록시나프탈렌, 4-하이드록시페닐디메틸술포늄, 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄, 2-메틸벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄, 2-메틸벤질-4-아세틸페닐메틸술포늄, 2-메틸벤질-4-벤조일옥시페닐메틸술포늄, 이들의 메탄술포산염, 트리플루오로메탄술포산염, 캠퍼술포산염, p-톨루엔술포산염, 헥사플루오로포스폰산염 등을 들 수 있다.

[0251] 비이온성의 [E] 열산 발생제로서는, 예를 들면, 할로젠 함유 화합물, 디아조메탄 화합물, 술포 화합물, 술포산 에스테르 화합물, 카본산 에스테르 화합물, 인산 에스테르 화합물, 술폰이미드 화합물, 술폰벤조트리아졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히 술폰이미드 화합물이 바람직하다.

[0252] 술폰이미드 화합물로서는, 예를 들면, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-105」, 미도리 화학사), N-(캠퍼술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-106」, 미도리 화학사), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-101」, 미도리 화학사), N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(캠퍼술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-플루오로페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)디페닐말레이미드(상품명 「PI-105」, 미도리 화학사), N-(캠퍼술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-100」, 미도리 화학사), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-101」, 미도리 화학사), N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-105」, 미도리 화학사), N-(노나플루오로부탄술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-109」, 미도리 화학사), N-(캠퍼술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-106」, 미도리 화학사), N-(캠퍼술포닐옥시)-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시) 바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시)-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(캠퍼술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-105」, 미도리 화학사), N-(캠퍼술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-106」, 미도리 화학사), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-101」, 미도리 화학사), N-(페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-100」, 미도리 화학사), N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(펜타플루오로에틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헵타플루오로프로필술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-109」, 미도리

리 화학사), N-(에틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(프로필술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(부틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-1004」, 미도리 화학사), N-(펜틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헥실술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헵틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(옥틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(노닐술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드 등을 들 수 있다.

[0253] 그 외의 [E] 열산 발생제로서는, 예를 들면, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(4,7-디부톡시-1-나프탈렌)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 테트라하이드로티오페늄염을 들 수 있다.

[0254] 이들 [E] 열산 발생제 중, [A] 알칼리 가용성 수지의 경화 반응의 촉매 작용의 점에서, 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, 1-(4,7-디부톡시-1-나프탈렌)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, N-(트리플루오로메틸술폰닐옥시)나프틸디카복실이미드가 보다 바람직하다.

[0255] [E] 열산 발생제의 사용량은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 1질량부~5질량부가 보다 바람직하다. [E] 열산 발생제의 사용량을 상기 범위로 함으로써, 제1 감방사선성 수지 조성물의 감도를 최적화하여, 투명성을 유지하면서 표면 경도가 높은 경화막 즉, 절연막을 형성할 수 있다.

[0256] <[F] 경화촉진제>

[0257] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, [F] 경화촉진제를 함유할 수 있다. [F] 경화촉진제는, 경화를 촉진하는 기능을 하는 화합물이며, 200℃ 이하의 저온 경화를 실현하는 점에서 적합하다.

[0258] [F] 경화촉진제는, 4,4'-디아미노디페닐술포, 2,2'-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3-아미노벤젠술포산 에틸, 3,5-비스(트리플루오로메틸)-1,2-디아미노벤젠, 4-아미노니트로벤젠, N,N-디메틸-4-니트로아닐린 등의 분자 중에 전자 흡인성기와 아미노기를 갖는 화합물, 3급 아민 화합물, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물이다.

[0259] 제1 감방사선성 수지 조성물이, 그 특정의 화합물군으로부터 선택되는 [F] 경화촉진제를 함유함으로써, 제1 감방사선성 수지 조성물의 경화가 촉진되어, 절연막의 저온 경화, 구체적으로는 200℃ 이하에서의 경화를 실현할 수 있다. 이에 따라, 후의 공정에서 열이력을 받아도, 막의 신축률을 작게 하는 것이 가능해진다. 이러한 효과는, [E] 열산 발생제와의 조합으로 발현하기 쉬워진다. 또한, [F] 경화촉진제를 이용함으로써, 제1 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수도 있다.

[0260] <그 외의 임의 성분>

[0261] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지와 [B] 퀴논디아지드 화합물, 혹은 [A] 알칼리 가용성 수지와 [C] 중합성 화합물 및 [D] 감방사선성 중합 개시제에 더하여, [E] 열산 발생제 또는 [F] 경화촉진제 외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 계면활성제, 보존 안정제, 접착조제, 내열성 향상제 등의 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다. 이들 각 임의 성분은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이하, 각 성분에 대해서 기재한다.

[0262] [계면활성제]

[0263] 계면활성제는, 제1 감방사선성 수지 조성물의 도막 형성성을 보다 향상시킬 목적으로 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 후술하는 제2 감방사선성 수지 조성물에 사용 가능한, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 그 외의 계면활성제를 들 수 있다.

[0264] [보존 안정제]

[0265] 보존 안정제로서는, 예를 들면, 황, 퀴논류, 하이드로퀴논류, 폴리옥시 화합물, 아민, 니트로소 화합물 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는, 4-메톡시페놀, N-니트로소-N-페닐하이드록실아민알루미늄 등을 들 수 있다.

[0266] [접착조제]

[0267] 접착조제는, 제1 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 절연막과, 그 아래에 있는 층이나 기판 등과의 접착성을 더욱 향상시킬 목적으로 사용할 수 있다. 접착조제로서는, 카복실기, 메타크릴로일기, 비닐기, 이소시아네이트기, 옥시라닐기 등의 반응성 관능기를 갖는 관능성 실란 커플링제가 바람직하게 이용되고, 예를 들면, 트리메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -이소

시아네이트프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0268] < 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제 방법 >

[0269] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지와, [B] 퀴논디아지드 화합물 혹은 [C] 중합성 화합물 및 [D] 감방사선성 중합 개시제 외에, [E] 열산 발생제, [F] 경화촉진제, 또는 필요에 따라서 첨가되는 그 외의 임의 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다. 이 제1 감방사선성 수지 조성물은, 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 이용된다. 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0270] 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제에 이용되는 용매로서는, 필수 성분 및 임의 성분을 균일하게 용해하여, 각 성분과 반응하지 않는 것이 이용된다. 이러한 용매로서는, 전술한 [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위해 사용 가능한 용매로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0271] 용매의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 제1 감방사선성 수지 조성물의 도포성, 안정성 등의 관점에서, 제1 감방사선성 수지 조성물의 용매를 제외한 각 성분의 합계 농도가, 5질량%~50질량%가 되는 양이 바람직하고, 10질량%~40질량%가 되는 양이 보다 바람직하다. 제1 감방사선성 수지 조성물의 용액을 조제하는 경우, 실제로는, 상기 농도 범위에 있어서, 사용 목적이나 소망하는 막두께의 값 등에 따른 고형분 농도(조성물 용액 중에 차지하는 용매 이외의 성분)가 설정된다. 더욱 바람직하게는, 기관 상으로의 도막의 형성 방법에 따라서 설정되지만, 이에 대해서는 후술한다.

[0272] 이와 같이 하여 조제된 용액 상태의 조성물은, 공경(孔徑) 0.5 μ m 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후에 절연막의 형성에 사용하는 것이 바람직하다.

[0273] 상기의 성분과 조제 방법에 의해 얻어지는 제1 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 열이력 후의 신축률이 작은 절연막을 형성할 수 있다. 또한, 이 제1 감방사선성 수지 조성물은, 저온 효과, 구체적으로는, 200℃ 이하의 경화 온도에서 이러한 절연막을 형성하는 것이 가능하다. 또한, 경우에 따라, 수지 기관 상에서의 형성에 의해 적합한 180℃ 이하의 경화 온도라도 절연막을 형성하는 것이 가능하다.

[0274] 다음으로, 종래의 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 대체하고, 본 실시 형태의 어레이 기관 및 액정 표시 소자의 주요 구성 요소인 층간 절연막을 형성하기 위한, 본 발명의 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.

[0275] < 제2 감방사선성 수지 조성물 >

[0276] 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관의 층간 절연막은, 전술한 바와 같이, 유기 재료로 이루어지는 도포형의 층간 절연막이며, 공통 전극과 화소 전극과의 사이에 배치된다. 본 발명의 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, 이 층간 절연막의 형성에 적합한 감방사선성의 수지 조성물이다.

[0277] 본 발명의 실시 형태인 제2 감방사선성 수지 조성물은, [X] 알칼리 가용성 수지, [Y] 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속의 산화물 입자, 그리고, [V] 연쇄 이동제를 함유하여 구성된다. 제2 감방사선성 수지 조성물은, 또한, [Z] 다관능 아크릴레이트 및 [W] 감방사선성 중합 개시제를 함유할 수 있다.

[0278] [X] 알칼리 가용성 수지는, 알칼리 현상성을 갖는 수지이면 한정되지 않는다. 제2 감방사선성 수지 조성물의 경우, [X] 알칼리 가용성 수지에 대해서, 이하, 단순히 [X] 중합체라고도 말한다.

[0279] [X] 중합체로서는, 전술한 제1 감방사선성 수지 조성물에 기재된 아크릴계 수지 또는 폴리이미드를 이용할 수 있다. 그리고, [X] 중합체는, 그들 중에서도 특히, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위 및 (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체로 할 수 있다.

[0280] 또한, 본 발명의 실시 형태인 제2 감방사선성 수지 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 그 외의 임의 성분을 함유해도 좋다.

[0281] 이하, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 각 성분에 대해서 설명한다.

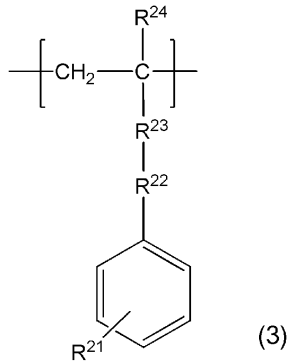
[0282] < [X] 중합체 >

[0283] [X] 중합체는, 전술한 바와 같이, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위, (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단

위를 포함하는 중합체로 할 수 있다. [X] 중합체는, 알칼리에 가용인 알칼리 가용성 수지이다. 여기에서는 특히, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위 및 (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체인, [X] 중합체에 대해서 설명한다.

[0284]

(X1) 방향환을 갖는 구성 단위는, 하기식 (3)으로 나타나는 구성 단위이다. (X1) 방향환을 갖는 구성 단위를 포함함으로써, 얻어지는 경화막의 유전 특성을 향상시킬 수 있고, 또한 경화막의 굴절률 특성을 향상할 수 있어, 더욱 경화막의 내열성도 향상시킬 수 있다.



[0285]

[0286]

상기식 (3) 중, R²¹은, 탄소수 1~12의 알킬기, 수산기, 탄소수 1~12의 알콕실기, 할로젠을 나타낸다. R²²는, 단결합, 메틸렌기, 탄소수 2~6의 알킬렌기를 나타낸다. R²³은, 단결합, 에스테르 결합을 나타낸다. R²⁴는 수소 원자, 메틸기를 나타낸다.

[0287]

(X1) 방향환을 갖는 구성 단위를 형성하기 위한 구체적인 중합성 화합물로서는, 이하의 것을 들 수 있다.

[0288]

스티렌, p-하이드록시스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-클로로스티렌, p-메톡시스티렌, p-(t-부톡시)스티렌;

[0289]

아크릴산 페닐, 메타크릴산 페닐, 아크릴산 4-하이드록시페닐, 메타크릴산 4-하이드록시페닐, 아크릴산 벤질, 메타크릴산 벤질, 아크릴산 페네틸, 메타크릴산 페네틸 등을 들 수 있다.

[0290]

이들 중 특히, 스티렌, 아크릴산 벤질, 메타크릴산 벤질이 중합성의 관점에서 바람직하다.

[0291]

[X] 중합체에 있어서의 (X1) 방향환을 갖는 구성 단위의 함유량은, [X] 중합체 전체 성분 중 20mol%~90mol%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 50mol%~80mol%이다.

[0292]

20mol%보다 적은 함유량의 경우, 얻어지는 경화막의 유전 특성이나 굴절률 특성을 충분히 향상시키는 것이 어렵고, 내열성도 충분하지 않다. 또한, 90mol%를 초과하는 함유량의 경우, 현상시의 현상 불량의 원인이 되어, 현상 잔사가 발생하기 쉬워진다.

[0293]

(X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위는, 중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜 얻어진다. 반응 후의 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위는, 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 [A] 알칼리 가용성 수지가 가질 수 있는, 상기식 (1)로 나타난, (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위와 동일한 구성 단위인 것이 바람직하다.

[0294]

전술한 중합체 중의 카복실기와 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르 등의 불포화 화합물과의 반응에 있어서는, 필요에 따라서 적당한 촉매의 존재하에 있어서, 바람직하게는 중합 금지제를 포함하는 중합체의 용액에, 에폭시기를 갖는 불포화 화합물을 투입하고, 가온하에서 소정 시간 교반한다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 테트라부틸암모늄브로마이드 등을 들 수 있다. 상기 중합 금지제로서는, 예를 들면, p-메톡시페놀 등을 들 수 있다. 반응 온도는, 70℃~100℃가 바람직하다. 반응 시간은, 8시간~12시간이 바람직하다.

[0295]

[X] 중합체에 있어서의 (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위의 함유량은, [X] 중합체 전체 성분 중 10mol%~70mol%인 것이 바람직하고, 20mol%~50mol%인 것이 보다 바람직하다.

[0296]

(X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위의 함유량이 10mol%보다 적은 경우, 제2 감방사선성 수지 조성물의 방사선으로의 감도가 저하되는 경향이 있고, 얻어지는 경화막의 내열성도 충분하지 않다. 또한, 70mol%보다

많이 함유하는 경우에는, 현상시의 현상 불량의 원인이 되어, 현상 잔사가 발생하기 쉬워진다.

- [0297] 중합체 중의 카복실기는, 이하에 나타내는 카복실기를 갖는 불포화 단량체를 중합함으로써 도입할 수 있다.
- [0298] 그러한 불포화 단량체로서는, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르 등을 들 수 있다.
- [0299] 불포화 모노카본산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 불포화 디카본산으로서, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 불포화 디카본산의 무수물로서는, 예를 들면, 상기 불포화 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0300] 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서는, 예를 들면, 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등을 들 수 있다.
- [0301] 이들 중, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성에서 보다 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0302] 사용 비율은, (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위의 사용 비율보다 5mol%~20mol% 많은 것이 바람직하다. 카복실기의 전부를 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르와 반응시켜 버리면, 알칼리 현상액에 대한 현상성이 손상되어 버리기 때문이다. 그래서, 5mol%~90mol%의 범위인 것이 바람직하고, 15mol%~70mol%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0303] [X] 중합체는, (X1) 방향환을 갖는 구성 단위(이하, 단순히 「(X1) 구성 단위」라고도 함), (X2) (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위(이하, 단순히 「(X2) 구성 단위」라고도 함) 및, 전술한 카복실기를 갖는 구성 단위(이하, 「(X3) 구성 단위」라고 함) 이외에, 이하의 불포화 단량체 유래의 구성 단위(이하, 「(X4) 구성 단위」라고 함)를 가져도 좋다.
- [0304] (X4) 구성 단위로서는, 이하의 옥세타닐기를 갖는 구성 단위 등을 들 수 있다.
- [0305] 옥세타닐기를 갖는 구성 단위를 형성하는 불포화 단량체로서는, 예를 들면,
- [0306] 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄 등의 아크릴산 에스테르;
- [0307] 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2-디플루오로옥세탄 등의 메타크릴산 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0308] (X4) 구성 단위인 알킬기를 갖는 구성 단위를 형성하는 불포화 단량체로서는, 예를 들면,
- [0309] 메타크릴산 쇄상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 이소데실, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산 트리데실, 메타크릴산 n-스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0310] 또한, 메타크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 사이클로헥실, 메타크릴산 2-메틸사이클로헥실, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸, 메타크릴산 이소보로닐 등을 들 수 있다.
- [0311] 아크릴산 쇄상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-부틸, 아크릴산 sec-부틸, 아크릴산 t-부틸, 아크릴산 2-에틸헥실, 아크릴산 이소데실, 아크릴산 n-라우릴, 아크릴산 트리데실, 아크릴산 n-스테아릴 등을 들 수 있다.
- [0312] 아크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 사이클로헥실, 아크릴산 2-메틸사이클로헥실, 아크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 아크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸, 아크릴산 이소보로닐 등을 들 수 있다.

- [0313] (X4) 구성 단위인 말레이미드 골격을 갖는 구성 단위를 형성하는 불포화 단량체로서는,
- [0314] 말레이미드 화합물로서는, 예를 들면, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, N-벤질말레이미드, N-(4-하이드록시페닐)말레이미드, N-(4-하이드록시벤질)말레이미드, N-숙신이미딜-3-말레이미드벤조에이트, N-숙신이미딜-4-말레이미드부티레이트, N-숙신이미딜-6-말레이미드카프로에이트, N-숙신이미딜-3-말레이미드프로피오네이트, N-(9-아크리디닐)말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0315] 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 구성 단위를 형성하는 불포화 단량체로서는, 예를 들면, 메타크릴산 테트라하이드로푸르푸릴, 2-메타크릴로일옥시프로피온산 트라하이드로푸르푸릴에스테르, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0316] (X4) 구성 단위를 구성하는 불포화 단량체 중, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일, 아크릴산 2-메틸사이클로헥실, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, 메타크릴산 테트라하이드로푸르푸릴이, 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서 바람직하다.
- [0317] 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0318] 사용 비율로서는, (X1) 구성 단위, (X2) 구성 단위, 카복실기를 갖는 구성 단위((X3) 구성 단위), (X4) 구성 단위와의 합계에 기초하여, 10질량%~80질량%가 바람직하다.
- [0319] [X] 중합체는, 예를 들면, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 상기 (X1) 구성 단위를 형성하기 위한 화합물(이하, 「(X1) 화합물」이라고도 함) 및 (X2) 구성 단위를 형성하기 위한 화합물(이하, 「(X2) 화합물」이라고도 함)(임의의 (X3) 구성 단위를 형성하기 위한 화합물(이하, 「(X3) 화합물」이라고도 함) 및 (X4) 구성 단위를 형성하기 위한 불포화 단량체(이하, 「(X4) 화합물」이라고도 함))를 공중합함으로써 제조할 수 있다.
- [0320] [X] 중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 디프로필렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0321] [X] 중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조화합물을 들 수 있다.
- [0322] [X] 중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 대해서는, 분자량의 조정을 목적으로 하여, 분자량 조정제를 사용할 수 있다.
- [0323] 분자량 조정제로서는, 예를 들면, 클로로포름, 4브롬화 탄소 등의 할로겐화 탄화수소류;
- [0324] n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 티오글리콜산 등의 메르캅탄류;
- [0325] 디메틸잔토겐술퍼드, 디이소프로필잔토겐디술퍼드 등의 잔토겐류;
- [0326] 테르피놀렌, α-메틸스티렌다이어 등을 들 수 있다.
- [0327] [X] 중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1000~30000이 바람직하고, 5000~20000이 보다 바람직하다. [X] 중합체의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 제2 감방사선성 수치 조성물의 방사선에 대한 감도 및 현상성을 높일 수 있다. 또한, 중합체 [X]의 Mw 및 수 평균 분자량(Mn)은, 전술한 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.
- [0328] <[Y] 금속 산화물 입자>
- [0329] [Y] 금속의 산화물 입자(이하, 단순히 「금속 산화물 입자」라고도 함)는, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수치 조성물 중에 함유되어, 얻어지는 층간 절연막의 유전율 및 굴절률을 향상시키는 제어를 가능하게 한다.
- [0330] [Y] 금속 산화물 입자는, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄, 아연, 인듐, 주석, 안티몬 및 세륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속의 산화물 입자이며, 이 중에서도 지르코늄, 티타늄 또는 아연의 산화물 입자가 바람직하고, 지르코늄 또는 티타늄의 산화물 입자가 보다 바람직하다. 그리고, 티탄산염을 이용하는 것도

가능하다.

- [0331] 이들 금속 산화물 입자는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또한, [Y] 금속 산화물 입자로서는, 상기 예시의 금속의 복합 산화물 입자라도 좋다. 이 복합 산화물 입자로서는 예를 들면, ATO(Antimony-Tin Oxide), ITO, IZO(Indium-Zinc Oxide) 등을 들 수 있다. 이들 금속 산화물 입자로서는, 시판의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 시아이카세이(주)에 의한 나노텍(NanoTek)(등록상표) 등을 사용할 수 있다. 그리고, 티탄산염의 입자를 이용할 수도 있다.
- [0332] [Y] 금속 산화물 입자의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 구 형상이라도 부정형의 것이라도 좋고, 중공 입자, 다공질 입자, 코어·셀형 입자 등이라도 상관없다.
- [0333] 또한, 동적 광산란법으로 구한 [Y] 금속 산화물 입자의 수 평균 입자경은 5nm~200nm가 바람직하고, 5nm~100nm가 보다 바람직하고, 10nm~80nm가 더욱 바람직하다. [Y] 금속 산화물 입자의 수 평균 입자경이 5nm 미만이면, 경화막의 경도가 저하될 우려가 있고, 200nm를 초과하면 경화막의 헤이즈가 높아질 우려가 있다.
- [0334] [Y] 금속 산화물 입자에 있어서, 보다 바람직한 금속인 지르코늄이나 티타늄의 산화물을 이용한 경우는, 높은 유전율을 실현할 수 있어, 층간 절연막의 유전율의 제어를 용이하게 할 수 있다. 또한, 층간 절연막에 있어서의 높은 굴절률을 실현할 수 있다. 지르코늄이나 티타늄을 이용하는 것이 바람직한 이유로서는, 그들 금속의 전기 음성도가 낮은 점에서, 입자 내의 분극이 높은 것 등을 생각할 수 있다. 따라서, [Y] 금속 산화물 입자로서는, 전기 음성도 1.7 이하의 금속의 산화물 입자가 바람직하고, 전기 음성도 1.6 이하의 금속의 산화물 입자가 보다 바람직하다.
- [0335] 또한, 티탄산염의 입자를 이용하는 경우, 티탄산염은, 고유전율화와 고굴절률화를 달성할 수 있는 점에서 바람직하다. 이러한 티탄산염으로서, 티탄산 칼륨, 티탄산 바륨, 티탄산 스트론튬, 티탄산 칼슘, 티탄산 마그네슘, 티탄산 납, 티탄산 알루미늄, 티탄산 리튬 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히, 고유전율화의 관점에서, 티탄산 바륨 및 티탄산 스트론튬이 바람직하다.
- [0336] [Y] 금속 산화물 입자는, 분산제와 함께 분산매에 분산시켜, 금속 산화물 입자 분산액으로서 제2 감방사선성 수지 조성물에 이용되는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 분산제를 함유함으로써 균일하게 [Y] 금속 산화물 입자를 분산시켜, 도포성을 높일 수 있고, 얻어지는 경화막의 밀착성을 높여, 유전율 및 굴절률을 치우침 없이 일률적으로 높일 수 있다.
- [0337] 분산제로서는, 비이온계 분산제, 양이온계 분산제, 음이온계 분산제 등을 들 수 있지만, 포지티브형의 감방사선 특성 및 패터닝성의 향상의 관점에서는, 비이온계 분산제가 바람직하다. 이 비이온계 분산제로서는, 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르, 고분자량 폴리카본산의 아마이드아민염, 에틸렌디아민 PO-EO 축합물, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페놀에테르, 알킬글리코사이드, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 자당 지방산 에스테르, 솔비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄 지방산 에스테르 또는 지방산 알칸올아미드인 것이 바람직하다.
- [0338] 분산매로서는, [Y] 금속 산화물 입자를 균일하게 분산 가능하면, 특별히 한정되지 않는다. 분산매는, 분산제를 효과적으로 기능시켜, [Y] 금속 산화물 입자를 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0339] 분산매로서는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 옥탄올 등의 알코올류;
- [0340] 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 에스테르류;
- [0341] 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르 등의 에테르류;
- [0342] 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 등의 에스테르류;
- [0343] 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류;
- [0344] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류;
- [0345] 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류를 이용할 수 있다. 그 중에서도, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메탄올, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르가 바람직하고, 메틸에틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메

틸에테르아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트가 보다 바람직하다. 분산매는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

- [0346] 분산액의 금속 산화물 입자는, 바람직하게는 5%~50%, 더욱 바람직하게는 10%~40%인 것이 바람직하다.
- [0347] [Y] 금속 산화물 입자의 배합량으로서는, 특별히 한정되지 않지만, [X] 중합체 100질량부에 대하여, 0.1질량부~1500질량부가 바람직하고, 1질량부~1000질량부가 보다 바람직하다. [Y] 금속 산화물 입자의 배합량이 0.1질량부보다 적으면, 얻어지는 경화막의 유전율을 향상시키는 효과를 충분히 얻어진다. 반대로, 금속 산화물 입자의 배합량이 1500질량부를 초과하면, 제2 감방사선성 수지 조성물의 도포성이 저하되고, 또한, 얻어지는 경화막의 헤이즈가 높아질 우려가 있다.
- [0348] [Y] 금속 산화물 입자의 비표면적(질소를 이용한 BET 비표면적 측정법에 의함)은, $10\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 이 바람직하고, $100\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 이 보다 바람직하다. 또한, [X] 중합체에 옥시라닐기 등의 양이온 중합성이 높은 중합성기가 존재하는 경우, [Y] 금속 산화물 입자에 상기의 것을 이용함으로써, 자외선 등의 방사선의 조사에 의해 [Y] 금속 산화물 입자의 표면이 광촉매적으로 작용하고, [X] 중합체의 가교 반응을 촉매적으로 촉진하는 경우가 있다. 그 경우, [Y] 금속 산화물 입자의 비표면적이 상기 범위임으로써, 상기 광촉매적인 작용이 효과적으로 발현하여, 더욱 높은 소망하는 감방사선 특성이 발휘된다.
- [0349] <[Z] 다관능 아크릴레이트>
- [0350] 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, 다관능 아크릴레이트를 함유할 수 있고, 다관능 아크릴레이트로서는, 분자 내에 복수의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물을 함유할 수 있다. 이 중합성 화합물의 기능의 하나로서는, 제2 감방사선성 수지 조성물에 방사선인 빛이 조사되었을 때에, 중합하여 고분자량화하는 것이나 가교 구조를 형성하는 것을 들 수 있다. 이러한 중합성 화합물의 함유에 의해, 제2 감방사선성 수지 조성물의 도막 전체를 경화시킬 수 있다. 그리고, 광조사 부분과 그렇지 않은 부분의 콘트라스트를 향상시켜, 현상시의 박리의 방지와 잔사의 형성을 억제할 수 있다.
- [0351] 또한, 여기에서, 「(메타)아크릴로일기」란, 아크릴로일기 또는 메타아크릴로일기를 가리키고, 「분자 내에 복수의 (메타)아크릴로일기를 갖는다」란, 그 분자 내에 존재하는 아크릴로일기 및 메타아크릴로일기의 합계가 2 이상인 것을 가리킨다. 그 경우, 이들 기의 합계수가 2 이상이면 좋고, 아크릴로일기 및 메타아크릴로일기 중 어느 것이 존재하지 않아도 된다.
- [0352] 분자 내에 복수의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물의 예로서는, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0353] 분자 내에 2개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물로서는, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 2,4-디메틸-1,5-펜탄디올디(메타)아크릴레이트, 부틸에틸프로판디올(메타)아크릴레이트, 에톡시화 사이클로헥산메탄올디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 올리고에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 2-에틸-2-부틸-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 플루오렌디(메타)아크릴레이트, 하이드록시피발산 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, E0 변성 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 비스페놀F 폴리메톡시디(메타)아크릴레이트, 올리고프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 2-에틸-2-부틸-프로판디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 에톡시화 비스페놀A 디(메타)아크릴레이트, 트리사이클로데칸디(메타)아크릴레이트, 비스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0354] 분자 내에 3개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물로서는, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판의 알킬렌옥사이드 변성 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리{(메타)아크릴로일옥시프로필}에테르, 글리세린트리(메타)아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸)이소시아누레이트트리(메타)아크릴레이트, 이소시아누르산 알킬렌옥사이드 변성 트리(메타)아크릴레이트, 프로피온산 디펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리{(메타)아크릴로일옥시에틸}이소시아누레이트, 하이드록시피발알데하이드 변성 디메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 솔비톨트리(메타)아크릴레이트, 프로폭시화 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화 글리세린트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0355] 분자 내에 4개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물로서는, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 솔비톨테트라(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 프로피온산 디펜타에리트리톨

테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0356] 분자 내에 5개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물로서는, 솔비톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0357] 분자 내에 6개의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물로서는, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 솔비톨헥사(메타)아크릴레이트, 포스포젠의 알킬렌옥사이드 변성 헥사(메타)아크릴레이트, 카프로락톤 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0358] [Z] 다관능 아크릴레이트는, 7개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 화합물이라도 좋다. 또한, [Z] 다관능 아크릴레이트는, 전술한 중합성 화합물 중, 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트류 및, 이들 수산기로의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 부가물의 폴리(메타)아크릴레이트류라도 좋다. 또한, [Z] 다관능 아크릴레이트로서는, 2개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 화합물이면, 올리고에스테르(메타)아크릴레이트류, 올리고에테르(메타)아크릴레이트류 및, 올리고에폭시(메타)아크릴레이트류 등을 이용할 수 있다.

[0359] [Z] 다관능 아크릴레이트로서는, 이들 중에서는, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 플루오렌디(메타)아크릴레이트, 올리고에스테르(메타)아크릴레이트{텐드리머(메타)아크릴레이트}가, 중합성이 우수한 점에서 보다 바람직하다.

[0360] 이상에서 [Z] 다관능 아크릴레이트로서 예시된 중합성 화합물의 시판품에 대해서는, 예를 들면, 토아고세 주식회사 제조 아로닉스(ARONIX)(등록상표) 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, 닛폰카야쿠 주식회사 제조 KAYARAD(등록상표) 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, 교에이샤 화학 주식회사 제조 라이트 아크릴레이트(LIGHT ACRYLATE) PE-4A, DPE-6A, DTMP-4A, 오사카 유기화학공업 주식회사 제조 비스코트(VISCOAT) #802;

[0361] 트리펜타에리트리톨옥타아크릴레이트 및 트리펜타에리트리톨헵타아크릴레이트의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0362] 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [Z] 다관능 아크릴레이트의 함유량은, 제2 감방사선성 수지 조성물 전체에 대하여, 1질량%~20질량%가 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물이, 유기 용매를 함유하는 경우, 제2 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [Z] 다관능 아크릴레이트 중합성 화합물의 함유량은, 유기 용매를 제외한 성분의 합계에 대하여 5질량%~50질량%의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 10질량%~40질량%의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. [Z] 다관능 아크릴레이트가 상기 범위에서 함유됨으로써, 제2 감방사선성 수지 조성물로부터, 높은 경도의 경화막을 얻을 수 있다.

[0363] <[V] 연쇄 이동제>

[0364] 전술한 바와 같이, 감방사선성의 수지 조성물을 이용함으로써, 경화막을 형성하여, 층간 절연막으로서 적합한 도포형의 유기 절연막을 얻을 수 있다. 그러나, 그 유기 절연막이, 예를 들면, 1 μ m 정도 이하의 박막이며, 또한, 라디칼 경화성인 경우, 경화가 불충분해지기 쉽다. 층간 절연막은, 경화가 불충분하면, 패터닝시에 있어서의 현상 박리나, 성막 후의 절연 특성, 특히, 리크 전류 특성이 악화되는 경향이 있다.

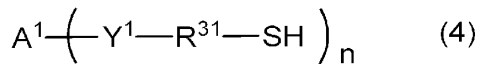
[0365] 그 때문에, 본 발명자는, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물의 경화 성능을 높이기 위한 검토를 행하여, 경화성 향상에 연쇄 이동제가 유효한 것을 발견했다. 즉, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에서는, [V] 성분으로서 [V] 연쇄 이동제를 함유한다. 연쇄 이동 반응은, 라디칼 중합에 있어서, 성장 폴리머쇄의 라디칼이 다른 분자로 이동하는 반응이며, 연쇄 이동제는, 연쇄 이동 반응을 일으키는 약제이다. 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, [V] 연쇄 이동제를 함유함으로써, 예를 들면, 1 μ m 이하의 박막의 층간 절연막이라도, 충분히 높은 경화성으로 제공할 수 있다.

[0366] 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 [V] 연쇄 이동제로서는, 라디칼 중합 반응에 있어서 연

쇄 이동제로서 기능하는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 있어서 함유가 바람직한 [V] 연쇄 이동제로서는, 피라졸 유도체, 알킬티올류 등을 포함하는 것을 들 수 있다.

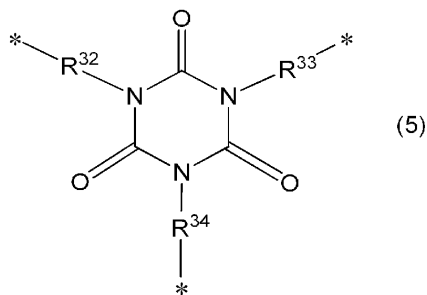
[0367] 그리고, 바람직한 [V] 연쇄 이동제로서는, 예를 들면, 메르캅토기(티올기)를 갖는 화합물 등을 포함하는 것을 들 수 있고, 보다 바람직한 [V] 연쇄 이동제로서는, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물 등을 포함하는 것을 들 수 있다.

[0368] [V] 연쇄 이동제에 함유되는 것이 바람직한, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 한 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 하기식 (4)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.



[0369]

[0370] 상기식 (4) 중, R^{31} 은, 메틸렌기, 탄소수 2~10의 알킬렌기이다. 단, 이들 기는 수소 원자의 일부 또는 전부가 알킬기로 치환되어 있어도 좋다. Y^1 은, 단결합, $-CO-$ 또는 $-O-CO-*$ 이다. 단, *를 붙인 결합선이 R^{31} 과 결합한다. n 은 2~10의 정수이다. A^1 은, 1개 또는 복수개의 에테르 결합을 갖고 있어도 좋은 탄소수 2~70의 n 가의 탄화수소기, 또는, n 이 3인 경우 하기식 (5)로 나타나는 기이다.



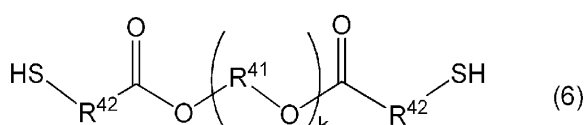
[0371]

[0372] 상기식 (5) 중, $R^{32} \sim R^{34}$ 는, 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이다. 「*」는, 각각 결합선인 것을 나타낸다.

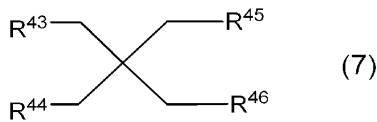
[0373] 상기식 (4)로 나타나는 화합물로서, 전형적으로는 메르캅토카본산과 다가 알코올과의 에스테르화물 등을 사용할 수 있다. 에스테르화물을 구성하는 메르캅토카본산으로서, 예를 들면, 티오글리콜산, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토티탄산, 3-메르캅토펜탄산 등을 들 수 있다. 또한, 에스테르화물을 구성하는 다가 알코올로서, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 테트라에틸렌글리콜, 디펜타에리트리톨, 1,4-부탄디올 등을 들 수 있다.

[0374] 상기식 (4)로 나타나는 화합물로서는, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 테트라에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 1,4-비스(3-메르캅토티탄옥시)부탄, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토티탄레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토펜틸레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토티탄옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하다.

[0375] 티올 화합물의 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물로서는, 하기식 (6)~하기식 (8)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.

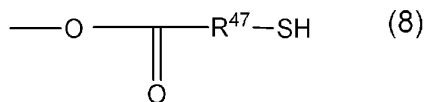


[0376]



상기식 (6) 중, R^{41} 은, 메틸렌기 또는 탄소수 2~20의 알킬렌기이다. R^{42} 는, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 직쇄 혹은 분기 알킬렌기이다. k 는 1~20의 정수이다.

상기식 (7) 중, $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{46}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기 또는 하기식 (8)로 나타나는 기이다. 단, $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{46}$ 중 적어도 1개는 하기식 (8)로 나타나는 기이다.



상기식 (8) 중, R^{47} 은, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 직쇄 혹은 분기 알킬렌기이다.

[V] 연쇄 이동제로서는, 1종 또는 2종 이상의 화합물을 혼합하여 사용할 수 있다. 제2 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [V] 연쇄 이동제의 함유 비율로서는, [X] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.5질량부~20질량부가 바람직하고, 1질량부~15질량부가 보다 바람직하다. [V] 연쇄 이동제의 사용량이 0.5질량부보다 적으면, 경화성 향상의 효과가 충분히 얻어지지 않고, 또한, 20질량부를 초과하면, 감도가 지나치게 예민해져, 누광(漏光)에서의 경화성도 높아짐으로써 패턴 형상이 손상될 우려가 있다.

<[W] 감방사선성 중합 개시제>

본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, [Z] 다관능 아크릴레이트와 함께 [W] 감방사선성 중합 개시제를 함유할 수 있다. [W] 감방사선성 중합 개시제는, 방사선에 감응하여 [Z] 다관능 아크릴레이트의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생시키는 성분이다. [W] 감방사선성 중합 개시제는, 예를 들면, 광라디칼 중합 개시제이다. 이러한 [W] 감방사선성 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있고, 전술한 제1 감방사선성 수지 조성물에, [C] 중합성 화합물과 함께 함유되는 [D] 감방사선성 중합 개시제와 동일한 것을 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[W] 감방사선성 중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[W] 감방사선성 중합 개시제의 함유량은, [X] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부~40질량부가 바람직하고, 5질량부~30질량부가 보다 바람직하다. [W] 감방사선성 중합 개시제의 함유량을 1질량부~40질량부로 함으로써, 제2 감방사선성 수지 조성물은, 저노광량이라도, 높은 내용매성, 높은 경도 및 높은 밀착성을 갖는 층간 절연막을 형성할 수 있다.

<임의 성분>

본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, [X] 중합체, [Y] 금속 산화물 입자 및 [V] 연쇄 이동제에 더하여, [Z] 다관능 아크릴레이트 및 [W] 감방사선성 중합 개시제를 함유할 수 있고, 또한, [Y] 금속 산화물 입자와 함께 사용되는 분산제 및 분산매 외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 필요에 따라서, 계면활성제 등의 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다. 임의 성분은, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이하, 각 성분에 대해서 기재한다.

[계면활성제]

본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 계면활성제는, 제2 감방사선성 수지 조성물의 도포성의 개선, 도포 불균일의 저감, 방사선 조사부의 현상성을 개량하기 위해 첨가할 수 있다. 바람직한 계면활성제의 예로서는, 불소계 계면활성제 및 실리콘계 계면활성제를 들 수 있다.

불소계 계면활성제로서는, 예를 들면 1,1,2,2-테트라플루오로옥틸(1,1,2,2-테트라플루오로프로필)에테르, 1,1,2,2-테트라플루오로옥틸헥실에테르, 옥타에틸렌글리콜디(1,1,2,2-테트라플루오로부틸)에테르, 헥사에틸렌글

리콜(1,1,2,2,3,3-헥사플루오로펜틸)에테르, 옥타프로필렌글리콜디(1,1,2,2-테트라플루오로부틸)에테르, 헥사프로필렌글리콜디(1,1,2,2,3,3-헥사플루오로펜틸)에테르 등의 플루오로에테르류;

[0392] 퍼플루오로도데실술포산 나트륨;

[0393] 1,1,2,2,8,8,9,9,10,10-데카플루오로도데칸, 1,1,2,2,3,3-헥사플루오로데칸 등의 플루오로알칸류;

[0394] 플루오로알킬벤젠술포산 나트륨;

[0395] 플루오로알킬옥시에틸렌에테르;

[0396] 플루오로알킬암모늄요오다이드;

[0397] 플루오로알킬폴리옥시에틸렌에테르;

[0398] 퍼플루오로알킬폴리옥시에탄올;

[0399] 퍼플루오로알킬알콕실레이트;

[0400] 불소계 알킬에스테르를 등을 들 수 있다.

[0401] 이들 불소계 계면활성제의 시판품으로서, 에프톱(EFTOP)(등록상표) EF301, 303, 352(신아키타카세이(주) 제조), 메가팩(MEGAFACE)(등록상표) F171, 172, 173(DIC(주) 제조), 플루오라드(FLUORAD) FC430, 431(스미토모 3M(주) 제조), 아사히가드(ASAHIGAURD) AG(등록상표) 710(아사히가라스(주) 제조), 서플론(SURFLON)(등록상표) S-382, SC-101, 102, 103, 104, 105, 106(AGC 세이메케미컬(주) 제조), FTX-218((주)네오스 제조) 등을 들 수 있다.

[0402] 실리콘계 계면활성제의 예로서, 시판되고 있는 상품명으로, SH200-100cs, SH28PA, SH30PA, ST89PA, SH190, SH8400 FLUID(토레·다우코닝·실리콘(주) 제조), 오르가노실록산 폴리머 KP341(신에츠 화학공업(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0403] 임의 성분으로서 계면활성제를 사용하는 경우, 그 함유량은, [X] 중합체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 이상 10질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.05질량부 이상 5질량부 이하이다. 계면활성제의 사용량을 0.01질량부 이상 10질량부 이하로 함으로써, 제2 감방사선성 수지 조성물의 도포성을 최적화할 수 있다.

[0404] <제2 감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0405] 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물은, [X] 중합체, [Y] 금속 산화물 입자 및, [V] 연쇄 이동제를 혼합하여 조제되고, 또한, 필요에 따라서 [Z] 다관능 아크릴레이트 및 [W] 감방사선성 중합 개시제를 혼합하여 조제되고, 추가로 필요에 따라서 계면활성제를 혼합하여 조제된다. 이때, 분산액 상태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제하기 위해, 유기 용매를 이용할 수 있다. 유기 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0406] 유기 용매의 기능으로서, 제2 감방사선성 수지 조성물의 점도 등을 조절하여, 예를 들면, 기관 등으로의 도포성을 향상시키는 것 외에, 조작성, 성형성을 향상시키는 것 등을 들 수 있다. 유기 용매 등의 함유에 의해 실현되는 제2 감방사선성 수지 조성물의 점도로서는, 예를 들면, 0.1mPa·s~50000mPa·s(25℃)가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 0.5mPa·s~10000mPa·s(25℃)이다.

[0407] 제2 감방사선성 수지 조성물에 사용 가능한 유기 용매로서는, 다른 함유 성분을 용해 또는 분산시킴과 동시에, 다른 함유 성분과 반응하지 않는 것을 들 수 있다.

[0408] 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 옥탄올 등의 알코올;

[0409] 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤;

[0410] 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 락트산 에틸, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 메틸-3-메톡시프로피오네이트 등의 에스테르;

[0411] 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 에테르;

[0412] 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소;

- [0413] 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드류 등을 들 수 있다.
- [0414] 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물에 있어서 이용되는 유기 용매의 함유량은, 점도 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있다.
- [0415] 분산액 상태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제할 때의 분산 방법으로서, 페인트 셰이커, SC밀, 애플러형 밀, 핀형 밀 등을 이용하여 통상 주속 5m/s~15m/s로, 입경의 저하가 관찰되지 않게 될 때까지 계속하는 방법에 의해 행해지면 좋다. 이 계속 시간으로서, 통상 수 시간이다. 또한, 이 분산시에, 유리 비즈, 산화 지르코늄 비즈 등의 분산 비즈를 이용하는 것이 바람직하다. 이 비즈 지름은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.05mm~0.5mm, 보다 바람직하게는 0.08mm~0.5mm, 더욱 바람직하게는 0.08mm~0.2mm이다.
- [0416] 다음으로, 본 실시 형태의 어레이 기판에 적용 가능한 배향막에 대해서 서술한다. 본 실시 형태의 배향막은, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여 형성된다. 그래서, 본 실시 형태의 액정 배향제에 대해서, 특히 그 주요한 성분을 이하에서 설명한다.
- [0417] <액정 배향제>
- [0418] 본 실시 형태의 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체, 또는, 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 주요한 성분으로서 함유한다. 이들은 모두, 예를 들면, 200℃ 이하 등의 저온 가열에서 경화시키는 것이 가능하다. 특히, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체를 함유하는 액정 배향제는, 보다 저온에서의 배향막의 형성이 가능하다.
- [0419] 이와 같이, 본 실시 형태의 액정 배향제는, 저온 가열에 의한 배향막 형성이 가능하기 때문에, 하층의 절연막이나 층간 절연막에 대하여, 고온에서의 열이력을 부여하지 않아도 된다.
- [0420] 본 실시 형태의 액정 배향제는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, [N] 그 외의 성분을 함유할 수 있다. 이하, 그들의 성분에 대해서 설명한다.
- [0421] [[L] 감방사선성 중합체]
- [0422] [L] 감방사선성 중합체는, 광배향성기를 갖는 중합체로서, 본 실시 형태의 액정 배향제에 함유할 수 있다. [L] 감방사선성 중합체의 광배향성기는, 광조사에 의해 막에 이방성을 부여하는 관능기이며, 본 실시 형태에서는, 특히, 광이성화 반응 및 광이량화 반응 중 적어도 어느 하나를 발생시킴으로써 막에 이방성을 부여하는 기이다.
- [0423] [L] 감방사선성 중합체의 광배향성기는, 구체적으로는, 아조벤젠, 스티벤, α-이미노-β-케토에스테르, 스피로피란, 스피로옥사진, 신남산, 칼콘, 스티바졸, 벤질리덴프탈이미드, 쿠마린, 디페닐아세틸렌 및 안트라센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물 유래의 구조를 갖는 기이다. 이들 중에서도, 신남산 유래의 구조를 갖는 기가 광배향성기로서 특히 바람직하다.
- [0424] [L] 감방사선성 중합체는, 전술한 광배향성기가 직접 또는 연결기를 개재하여 결합된 중합체인 것이 바람직하다. 그러한 중합체로서, 예를 들면, 폴리암산 및 폴리이미드 중 적어도 어느 하나의 중합체에 전술한 광배향성기가 결합한 것, 폴리암산 및 폴리이미드와는 다른 중합체에 전술한 광배향성기가 결합한 것을 들 수 있다. 후자의 경우, 광배향성기를 갖는 중합체의 기본 골격으로서, 예를 들면, 폴리(메타)아크릴산 에스테르, 폴리(메타)아크릴아미드, 폴리비닐에테르, 폴리올레핀, 폴리오르가노실록산 등을 들 수 있다.
- [0425] 또한, [L] 감방사선성 중합체는, 폴리암산, 폴리이미드 또는 폴리오르가노실록산을 기본 골격으로 하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 폴리오르가노실록산이 특히 바람직하고, 이것은, 예를 들면, 국제공개공보(WO) 제 2009/025386호 팜플릿에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0426] [[M] 폴리이미드]
- [0427] [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드이다. 본 실시 형태의 액정 배향제는, [M] 폴리이미드를 함유할 수 있다.
- [0428] [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리암산을 탈수 폐환하여 이미드화함으로써 얻어진다. 이러한 폴리암산은, 예를 들면, 테트라카본산 2무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻을 수 있고, 구체적으로는, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재되는 방법에 따라 얻을 수 있다.
- [0429] [M] 폴리이미드는, 그의 전구체인 폴리암산이 갖고 있던 암산 구조의 전부를 탈수 폐환한 완전 이미드화물이라도 좋고, 암산 구조의 일부만을 탈수 폐환하여, 암산 구조와 이미드환 구조가 병존하는 부분 이미드화물이라도

좋다.

- [0430] [M] 폴리이미드는, 그의 이미드화율이 30% 이상인 것이 바람직하고, 50%~99%인 것이 보다 바람직하고, 65%~99%인 것이 더욱 바람직하다. 단, 이 경우의 이미드화율은, 폴리이미드의 암산 구조의 수와 이미드환 구조의 수와의 합계에 대한 이미드환 구조의 수가 차지하는 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 여기에서, 이미드환의 일부는 이소이미드환이라도 좋고, 이것은, 예를 들면, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 바와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0431] [[N] 그 외의 성분]
- [0432] 본 실시 형태의 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체 및 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드 이외의, [N] 그 외의 성분을 함유할 수 있다. [N] 그 외의 성분으로서는, 예를 들면, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체 및 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드 이외의 중합체, 경화제, 경화 촉매, 경화 촉진제, 에폭시 화합물, 관능성 실란 화합물, 계면활성제, 광증감제 등을 들 수 있다.
- [0433] 다음으로, 본 실시 형태의 절연막, 배향막 및 어레이 기관의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0434] <층간 절연막, 절연막, 배향막 및 어레이 기관의 제조 방법>
- [0435] 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 공정에 있어서는, 전술한 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제2 절연막인 층간 절연막을 형성하는 공정이 주요한 공정으로서 포함된다. 그리고, 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제1 절연막인 절연막을 형성하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0436] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 공정에 있어서는, 어레이 기관 상에 배향막을 형성하기 위해, 전술한 본 실시 형태의 액정 배향제로부터 배향막을 형성하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0437] 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 방법에 있어서는, 절연막, 층간 절연막 및 배향막의 순서로 각각이 형성되고, 우선, 기관 상에 절연막이 형성된다. 그 때문에, 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 방법은, 하기 공정 [1]~공정 [4]를 이 순서로 포함하는 것이 바람직하다. 다음으로, 절연막이 형성된 기관 상에서, 공통 전극과 화소 전극과의 사이에 배치된 층간 절연막이 형성되도록, 하기 공정 [5]~공정 [7]을 이 순서로 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 절연막 및 층간 절연막 등이 형성된 어레이 기관 상에 배향막을 형성하도록, 공정 [8]을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0438] 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 방법에 포함되는 공정 [1]~공정 [8]은, 이하와 같다.
- [0439] [1] 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 제1 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 스핀코팅에 이용되는 능동 소자가 형성된 기관 상에 형성하는 공정(이하, 「공정 [1]」이라고 하는 경우가 있음). 또한, 기관 상에는, 전극 등이 형성되어 있어도 좋다. 이하에서는, 능동 소자 및 전극 등, 즉, 이미 설명한 반도체층, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스-드레인 전극, 영상 신호선 및, 주사 신호선 등을 아울러, 「능동 소자 등」이라고 총칭하는 경우가 있다.
- [0440] [2] 공정 [1]에서 형성된 제1 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정(이하, 「공정 [2]」라고 하는 경우가 있음).
- [0441] [3] 공정 [2]에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「공정 [3]」이라고 하는 경우가 있음).
- [0442] [4] 공정 [3]에서 현상된 도막을 경화하여 절연막을 형성하는 공정(이하, 「공정 [4]」라고 하는 경우가 있음).
- [0443] [5] 본 발명의 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 공정 [1]~공정 [4]를 거쳐 형성된 절연막을 갖는 기관에 형성하는 공정(이하, 「공정 [5]」라고 하는 경우가 있음).
- [0444] [6] 공정 [5]에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정(이하, 「공정 [6]」이라고 하는 경우가 있음).
- [0445] [7] 공정 [6]에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「공정 [7]」이라고 하는 경우가 있음).
- [0446] [8] 액정 배향제의 도막을, 공정 [1]~공정 [4]를 거쳐 형성된 절연막과, 공정 [5]~공정 [7]을 거쳐 형성된 절연막을 갖는 기관에 형성하고, 그 도막을 200℃ 이하에서 가열하여 배향막을 형성하는 공정(이하, 「공정 [8]」이라고 하는 경우가 있음).
- [0447] 상기 공정 [4]와 공정 [5]의 사이에는, 공정 [4]에서 형성된 절연막 위에 공통 전극을 형성하는 공정을 갖는 것

이 바람직하다. 그리고, 상기 공정 [7]과 공정 [8]의 사이에는, 공정 [7]에서 형성된 층간 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 이들 상기 공정 [4]와 공정 [5]의 사이 및 상기 공정 [7]과 공정 [8]의 사이의 각 공정에서는, 공지의 기술을 이용하여, 공통 전극 및 화소 전극이 형성된다.

[0448] 공정 [1]~공정 [4]에 의하면, 패터닝성이 우수한 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 능동 소자 등이 형성된 기판 상에 절연막을 형성할 수 있다. 기판 상에 형성되는 절연막은, 콘택트홀을 갖는다. 또한, 이 절연막은, 그 후의 가열 처리에 의한 막의 신축률이 저감된 것이다.

[0449] 그리고, 공정 [5]~공정 [7]에 의하면, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 능동 소자 등, 절연막, 공통 전극 등이 형성된 기판 상에 층간 절연막을 형성할 수 있다. 그리고, 전술한 바와 같이, 층간 절연막 상에 빗살 형상의 화소 전극을 형성함으로써, 공통 전극과 화소 전극과의 사이에 배치된 층간 절연막을 얻을 수 있다.

[0450] 형성된 층간 절연막은, 도포법 등에 의한 간편한 성막과 패터닝이 가능한 도포형의 층간 절연막으로서, 유기 재료를 이용하여 구성되고, ITO 등으로 이루어지는 공통 전극과의 사이에 우수한 접착력을 나타낸다. 또한, 층간 절연막은, 막이더라도 경화성이 우수하고, 그 결과, 우수한 절연성을 나타낸다. 또한, 유전율이 소망하는 값으로 제어되어 정전 용량이 제어되어 있고, 종래 기술인 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 대체하여, 적합하게 이용할 수 있다.

[0451] 또한, 공정 [8]에 의하면, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여, 저온 경화에 의해 기판 상에 배향막을 형성할 수 있다.

[0452] 따라서, 공정 [1]~공정 [8]에 의하면, 소정의 위치에 콘택트홀이 형성된 고신뢰성의 절연막과, 소망하는 유전율과 우수한 절연성을 구비한 도포형의 층간 절연막을 갖는 본 실시 형태의 어레이 기판이 제조된다.

[0453] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조 방법은, 본 실시 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물 및 제2 감방사선성 수지 조성물 등을 이용하여, 절연막 및 층간 절연막을, 종래에 비해, 비교적 저온의 가열에 의해 형성할 수 있다. 또한, 배향막에 대해서도, 종래에 비해, 비교적 저온의 가열에 의해 형성할 수 있다. 따라서, 에너지 절약의 관점에서 액정 표시 소자 등의 제조 공정에 있어서의 가열 공정의 저온화가 바람직한 경우에 적합해진다.

[0454] 이하, 전술한 공정 [1]~공정 [4], 공정 [5]~공정 [7] 및 공정 [8]에 대해서 보다 상세하게 설명한다.

[0455] [공정 [1]]

[0456] 본 공정에서는, 본 실시의 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성한다. 이 기판에는, 스핀코팅에 이용하기 위한 능동 소자 및 전극 등이 형성되어 있다. 이들 능동 소자 등은, 기판 상에서, 통상의 반도체막 성막 및 공지의 절연층 형성 등과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하는 등 하여 공지의 방법에 따라 형성된 것이다. 또한, 기판으로서, 스핀코팅 능동 소자 등의 위에, 예를 들면, SiO₂ 등의 금속 산화물이나 SiN 등의 금속 질화물로 이루어지는 무기 절연막이 형성된 것을 이용하는 것도 가능하다.

[0457] 상기 기판에 있어서, 능동 소자 등이 형성된 면에, 제1 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 프리베이킹을 행하여 용매를 증발시켜, 도막을 형성한다.

[0458] 기판의 재료로서는, 예를 들면, 소다 라임 유리 및 무알칼리 유리 등의 유리 기판, 실리콘 기판, 혹은, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드 및 폴리이미드 등의 수지 기판 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기판에는, 소망에 따라, 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 도금, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 전(前)처리를 행해 둘 수도 있다.

[0459] 제1 감방사선성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법 또는 스핀너법이라고 칭해지는 경우도 있음), 슬릿 도포법(슬릿 다이 도포법), 바 도포법, 잉크젯 도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 중, 균일한 두께의 막을 형성할 수 있는 점에서, 스핀 코팅법 또는 슬릿 도포법이 바람직하다.

[0460] 전술한 프리베이킹의 조건은, 제1 감방사선성 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라 상이하지만, 70℃~120℃의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 시간은, 핫 플레이트나 오븐 등의 가열 장치에 따라 상이하지만, 대체로 1분간~15분간 정도이다. 도막의 프리베이킹 후의 막두께는, 0.5μm~10μm가

바람직하고, $1.0\mu\text{m} \sim 7.0\mu\text{m}$ 정도가 보다 바람직하다.

[0461] [공정 [2]]

[0462] 이어서, 공정 [1]에서 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사한다. 이때, 도막의 일부에만 조사하려면, 예를 들면, 소망하는 콘택트홀의 형성에 대응하는 패턴의 포토마스크를 개재하여 행한다.

[0463] 조사에 사용되는 방사선으로서는, 가시광선, 자외선, 원자외선 등을 들 수 있다. 이 중 파장이 $200\text{nm} \sim 550\text{nm}$ 인 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm 의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.

[0464] 방사선 조사량(노광량이라고도 함)은, 조사되는 방사선의 파장 365nm 에 있어서의 강도를 조도계(OAI model 356, Optical Associates Inc. 제조)에 의해 측정한 값으로서, $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 10000\text{J}/\text{m}^2$ 로 할 수 있고, $100\text{J}/\text{m}^2 \sim 5000\text{J}/\text{m}^2$ 가 바람직하고, $200\text{J}/\text{m}^2 \sim 3000\text{J}/\text{m}^2$ 가 보다 바람직하다.

[0465] 본 실시의 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물은, 종래 알려져 있는 절연막형성을 위한 조성물과 비교하여, 방사선 감도가 높다. 예를 들면, 상기 방사선 조사량이 $700\text{J}/\text{m}^2$ 이하, 나아가서는 $600\text{J}/\text{m}^2$ 이하라도, 소망하는 막두께, 양호한 형상, 우수한 밀착성 및 높은 정도의 절연막을 얻을 수 있다.

[0466] [공정 [3]]

[0467] 다음으로, 공정 [2]의 방사선 조사 후의 도막을 현상하여 불필요한 부분을 제거하고, 소정의 형상의 콘택트홀이 형성된 도막을 얻는다.

[0468] 현상에 사용되는 현상액으로서는, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨 등의 무기 알칼리나, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 4급 암모늄염이나, 콜린, 1,8-디아자바이사이클로[5.4.0]-7-운데센, 1,5-디아자바이사이클로[4.3.0]-5-노넨 등의 알칼리성 화합물의 수용액을 사용할 수 있다. 전술한 알칼리성 화합물의 수용액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, 계면활성제를 그것만으로, 또는, 전술한 수용성 유기 용매의 첨가와 함께, 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

[0469] 현상 방법은, 퍼들법, 디핑법, 샤워법, 스프레이법 등의 어느 것이라도 좋고, 현상 시간은, 상온에서 5초간~300초간으로 할 수 있고, 바람직하게는 상온에서 10초간~180초간 정도이다. 현상 처리에 이어서, 예를 들면, 유수 세정을 30초간~90초간 행한 후, 압축 공기나 압축 질소로 풍건함으로써, 소망하는 패턴이 얻어진다.

[0470] [공정 [4]]

[0471] 이어서, 공정 [3]에서 얻어진 도막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 적당한 가열 장치에 의해 경화(포스트베이킹이라고도 함)한다. 이에 따라, 경화막으로서의 본 실시 형태의 절연막이 얻어진다. 경화 후의 절연막의 막두께는, $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 가 바람직하다. 절연막에는, [3] 공정에 의해, 소망하는 위치에 배치된 콘택트홀이 형성되어 있다.

[0472] 본 실시의 형태의 제1 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 경화 온도를 200°C 이하로 하는 것이 가능하다. 또한, 수지 기판 상에서의 형성에 의해 적합한 180°C 이하라도 충분한 특성의 절연막이 얻어진다. 구체적으로는, 경화 온도를 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 바람직하고, 저온 경화와 내열성을 높은 레벨로 양립시키고자 하는 경우, $150^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 로 하는 것이 보다 바람직하다. 경화 시간은, 예를 들면, 핫 플레이트 상에서는 5분간~30분간으로 하는 것이 바람직하고, 오븐 중에서는 30분간~180분간으로 하는 것이 바람직하다.

[0473] 제1 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 [E] 열산 발생제와 [F] 경화촉진제를 함유함으로써, 상기의 저온 경화를 진행시킬 수 있다. 이것은 또한, 경화 후의 막에 대하여 가열 처리를 행한 경우에 발생하는 막 신축의 저감에도 유효하다. 또한, 이들 화합물을 함유함으로써, 보존 안정성이 향상됨과 동시에, 충분한 방사선 감도 및 해상도가 얻어진다.

[0474] 공정 [4]에서 절연막을 형성한 후에는, 절연막 위에, 제1 전극으로서, 투명 전극인 공통 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 스퍼터링법을 이용하여, 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성할 수 있다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하고, 절연막 상의 콘택트홀이 배치되지 않는 영역에, 투명 전극으로서 평판 형상의 공통 전극을 형성할 수 있다.

[0475] [공정 [5]]

[0476] 본 공정에서는, 공정 [4]에서 얻어진 절연막이 부착된 기판을 이용하여, 그 기판 상에 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 도포한다. 이어서, 바람직하게는 도포면을 가열(프리베이킹)하고, 도막에 용매가 함유되

는 경우에 그 용매를 제거하여, 도막을 형성한다.

- [0477] 제2 감방사선성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법), 슬릿 다이 도포법, 바 도포법, 잉크젯법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 도포 방법 중에서도, 특히 스핀 코팅법 또는 슬릿 다이 도포법이 바람직하다. 프리베이킹의 조건은, 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라라도 상이하지만, 바람직하게는 70℃~120℃에서 1분간~10분간 정도로 할 수 있다.
- [0478] [공정 [6]]
- [0479] 이어서, 본 공정에서는, 공정 [5]에서 형성된 기관 상의 도막의 적어도 일부에, 방사선을 조사한다. 이 경우, 도막의 일부에 방사선을 조사할 때에는, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여 행하는 것이 바람직하다. 방사선의 조사에 사용되는 방사선으로서, 예를 들면, 가시광선, 자외선, 원자외선, 전자선, X선 등을 사용할 수 있다. 이들 방사선 중에서도, 파장이 190nm~450nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 특히 365nm의 자외선을 포함하는 방사선이 바람직하다.
- [0480] 공정 [6]에 있어서의 방사선의 조사량은, 방사선의 파장 365nm에 있어서의 강도를, 조도계(OAI model 356, OAI Optical Associates Inc. 제조)에 의해 측정된 값으로서, 바람직하게는 100J/m²~10000J/m², 보다 바람직하게는 500J/m²~6000J/m²이다.
- [0481] [공정 [7]]
- [0482] 이어서, 본 공정에서는, 공정 [6]에서 얻어진 방사선 조사 후의 도막을 현상 함으로써, 불필요한 부분(제2 감방사선성 수지 조성물의 도막이 네거티브형인 경우는, 방사선의 비조사 부분)을 제거하여, 소정의 패턴을 형성한다.
- [0483] 공정 [7]의 현상 공정에 사용되는 현상액으로서, 알칼리(알칼리성 화합물)의 수용액으로 이루어지는 알칼리 현상액의 사용이 바람직하다. 알칼리의 예로서는, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아 등의 무기 알칼리;
- [0484] 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0485] 또한, 이러한 알칼리 현상액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 알칼리 현상액에 있어서의 알칼리의 농도는, 적당한 현상성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.1 질량%~5질량%로 할 수 있다. 현상 방법으로서, 예를 들면, 퍼들법, 디핑법, 요동 침지법, 샤워법 등의 적절한 방법을 이용할 수 있다. 현상 시간은, 제2 감방사선성 수지 조성물의 조성에 따라 상이하지만, 바람직하게는 10초간~180초간 정도이다. 이러한 현상 처리에 이어서, 예를 들면, 유수 세정을 30초간~90초간 행한 후, 예를 들면, 압축 공기나 압축 질소로 풍건시킴으로써, 소망하는 패턴을 형성할 수 있다.
- [0486] 이상과 같이, 공정 [5]~공정 [7]에 의해 형성된 기관 상의 층간 절연막은, 투명성이 높고, 또한, 5~200 정도가 되는 높은 유전율을 나타낼 수 있다. 또한, 우수한 경화성을 구비하기 때문에, 박막화하는 것도 가능하다. 따라서, 박막화 등의 막두께의 조정을 아울러 행할 수 있고, 종래의 SiN으로 이루어지는 층간 절연막을 이용한 경우와 동일한 정전 용량 특성을 갖도록, 그 제어를 행할 수 있다.
- [0487] 또한, 층간 절연막은, 통상의 유기막에 비해, 높은 굴절률을 갖고 있다. 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 층간 절연막은, 각 성분의 배합비 등에 따라 상이하지만, 1.50 이상, 나아가서는 1.55 이상의 높은 값의 굴절률을 갖고 있다. 그 때문에, 후술하는 화소 전극 등을 구성하는 ITO 등과의 사이의 굴절률차를 작게 할 수 있어, 그 굴절률차에 기인하는 표시 품질의 저하를 억제할 수 있다.
- [0488] 층간 절연막의 막두께로서는, 바람직하게는 0.1μm~8μm, 보다 바람직하게는 0.1μm~6μm, 더욱 바람직하게는 0.1μm~4μm이다. 그리고, 본 실시 형태의 층간 절연막은, 본 실시 형태의 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 예를 들면, 1μm 이하의 막두께라도 우수한 경화성을 나타낼 수 있다. 따라서, 특히 바람직한 층간 절연막의 막두께로서는, 0.1μm~1μm를 들 수 있다.
- [0489] 전술한 바와 같이, 층간 절연막을 형성한 후에는, 그 층간 절연막 위에, 제2 전극으로서, 빗살 형상의 화소 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 스퍼터링법 등을 이용하여, 층간 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성할 수 있다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하고, 전술한 층간 절연막 상에 투명 전극으로서 빗살 형상의 화소 전극을 형성할 수 있다. 화소 전극은, 절연막의

콘택트홀을 개재함으로써, 기판 상의 스위칭 능동 소자와의 전기적 접속을 가능하게 한다.

- [0490] 또한, 공통 전극 및 화소 전극은, ITO 외에, 가시광에 대한 높은 투과율과 도전성을 갖는 투명한 재료를 이용하여 구성할 수 있다. 예를 들면, IZO(Indium Zinc Oxide)나, ZnO(산화 아연)나, 산화 주석 등을 이용하여 구성할 수 있다.
- [0491] [공정 [8]]
- [0492] 공정 [7]에서 얻어진 절연막 및 층간 절연막이 부착된 기판을 이용하여, 전술한 바와 같이 공통 전극 상의 층간 절연막 위에 화소 전극을 형성한 후, 화소 전극 상에, 본 실시 형태의 액정 배향제를 도포한다. 도포 방법으로서, 예를 들면, 롤 코터법, 스퍼터법, 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다.
- [0493] 이어서, 액정 배향제의 도포된 기판을 프리베이킹하고, 그 후, 포스트베이킹함으로써 도막을 형성한다.
- [0494] 프리베이킹 조건은, 예를 들면, 40℃~120℃에서 0.1분간~5분간이다. 포스트베이킹 조건의 온도는, 바람직하게는 120℃~230℃이며, 보다 바람직하게는 150℃~200℃이며, 더욱 바람직하게는 150℃~180℃이다. 또한, 포스트베이킹의 시간은, 핫 플레이트나 오븐 등의 가열 장치에 따라 상이하지만, 통상은, 바람직하게는 5분간~200분간이며, 보다 바람직하게는 10분간~100분간이다. 포스트베이킹 후의 도막의 막두께는, 바람직하게는 0.001μm~1μm이며, 보다 바람직하게는 0.005μm~0.5μm이다.
- [0495] 액정 배향제를 도포할 때 사용되는 액정 배향제의 고형분 농도(액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 중량이 액정 배향제의 전체 중량에 차지하는 비율)는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절하게 선택되지만, 바람직하게는, 1중량%~10중량%이다.
- [0496] 액정 배향제로서, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하는 경우는, 전술한 도막에, 직선 편광 또는 부분 편광된 방사선, 또는, 비편광의 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여한다. 이러한 편광 방사선의 조사는, 배향막의 배향 처리에 대응한다.
- [0497] 여기에서, 방사선으로서, 예를 들면, 150nm~800nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선 및 가시광선을 이용할 수 있다. 특히, 방사선으로서, 300nm~400nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선을 이용하는 것이 바람직하다. 사용하는 방사선이 직선 편광 또는 부분 편광하고 있는 경우에는, 조사는 기판면에 수직인 방향으로부터 행해도, 프리틸트각을 부여하기 위해 경사 방향으로부터 행해도 좋고, 또한, 이들을 조합하여 행해도 좋다. 비편광의 방사선을 조사하는 경우에는, 조사의 방향은 경사 방향일 필요가 있다.
- [0498] 방사선의 조사량으로서, 바람직하게는 1J/m² 이상 10000J/m² 미만이며, 보다 바람직하게는 10J/m²~3000J/m²이다.
- [0499] 액정 배향제로서, 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하는 경우는, 포스트베이킹 후의 도막을 배향막으로서 사용하는 것도 가능하다. 그리고, 필요에 따라서, 포스트베이킹 후의 도막에 대하여, 예를 들면, 나일론, 레이온, 코튼 등의 섬유로 이루어지는 천을 감은 롤로 일정 방향으로 문지르는 처리(러빙 처리)를 행하여, 액정 배향능을 부여하는 것이 가능하다.
- [0500] 이상과 같이, 어레이 기판 상에 배향막을 형성하는 경우, 전술한 액정 배향제를 사용하고, 200℃ 이하의 가열 온도, 경우에 따라서, 수지 기판 상에서의 형성에 의해 적합한 180℃ 이하의 가열 온도에서 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 배향막 형성 공정에서의 경화 온도를 이러한 저온으로 함으로써, 전술한 공정 [1]~공정 [4]에서 형성된 절연막 및 공정 [5]~공정 [7]에서 형성된 층간 절연막이, 배향막의 형성 공정에서 고온 상태에 노출되는 것을 피할 수 있다.
- [0501] 실시예
- [0502] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명의 실시 형태를 상술하지만, 이 실시예에 의해 본 발명이 한정적으로 해석되는 것은 아니다.
- [0503] <제1 감방사선성 수지 조성물의 조제>
- [0504] 합성예 1
- [0505] [[A] 알칼리 가용성 수지 (A-I)의 합성]
- [0506] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 넣었다. 계속해서, 메타크릴산 13질량부, 메타크릴산 글리시딜 40질량부, α-메틸-

p-하이드록시스티렌 10질량부, 스티렌 10질량부, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트 12질량부, N-사이클로헥실말레이미드 15질량부 및 n-라우릴메타크릴레이트 10질량부를 넣고, 질소 치환한 후, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체 (A-I)을 함유하는 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.9질량%이며, 공중합체 (A-I)의 Mw는, 8000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다. 또한, 고형분 농도란 중합체 용액의 전체 질량에 차지하는 공중합체 질량의 비율을 의미한다.

[0507] 합성에 2

[0508] [[A] 알칼리 가용성 수지(A-II)의 합성]

[0509] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 300질량부를 넣고, 계속해서 메타크릴산 23질량부, 스티렌 10질량부, 메타크릴산 벤질 32질량부 및 메타크릴산 메틸 35질량부, 그리고 분자량 조정제로서의 α -메틸스티렌다이머 2.7질량부를 넣고, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4시간 보존유지한 후, 100℃로 상승시키고, 이 온도를 1시간 보존유지하여 중합함으로써 공중합체를 함유하는 용액을 얻었다(고형분 농도=24.9질량%). 얻어진 공중합체의 Mw는, 12500이었다. 이어서, 이 공중합체를 포함하는 용액에, 테트라부틸암모늄브로마이드 1.1질량부, 중합 금지제로서의 4-메톡시페놀 0.05질량부를 첨가하여, 공기 분위기하 90℃에서 30분간 교반 후, 메타크릴산 글리시딜 16질량부를 넣어 90℃인 채 10시간 반응시킴으로써, 공중합체 (A-II)를 얻었다(고형분 농도=29.0질량%). 공중합체 (A-II)의 Mw는, 14200이었다.

[0510] 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제

[0511] [포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제]

[0512] [A] 성분(알칼리 가용성 수지)으로서, 합성에 1의 공중합체 (A-I)을 함유하는 용액을, 공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양 및, [B] 성분(퀴논디아지드 화합물)으로서 4,4'-[1-[4-(1-(4-하이드록시페닐)-1-메틸에틸)페닐]에틸리덴]비스페놀(1.0mol) 30질량부 및, [E] 성분(열산 발생제)으로서 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트 2질량부를 혼합하고, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 디에틸렌글리콜메틸메틸에테르에 용해시킨 후, 구경(口徑) 0.2 μ m의 멤브레인 필터로 여과하여, 제1 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0513] [네거티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제]

[0514] [A] 성분으로서, 합성에 1의 공중합체 (A-I)을 함유하는 용액을, 공중합체 10질량부(고형분)에 상당하는 양, 합성에 2의 공중합체 (A-II)를 함유하는 용액을, 공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양 및, [C] 성분(중합성 화합물)으로서 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(KAYARAD(등록상표) DPHA(이상, 닛폰카야쿠사)) 100질량부 및, [D] 성분으로서 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(이르가큐어(IRGACURE)(등록상표) OXE02, BASF사)를 5질량부 및, [F] 경화촉진제로서 4,4'-디아미노디페닐술포를 혼합하고, 고형분 농도가 30질량%가 되도록, 각각 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더한 후, 공경 0.5 μ m의 밀리포어 필터로 여과함으로써, 제1 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0515] <제2 감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0516] 합성에 3

[0517] [공중합체 (α)의 합성]

[0518] 제2 감방사선성 수지 조성물의 성분이 되는 [X] 중합체인 공중합체 (α)의 합성을, 이하에 따라 행했다.

[0519] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 190질량부를 넣고, 계속해서 메타크릴산 55질량부, 메타크릴산 벤질 45질량부, 그리고 분자량 조정제로서의 α -메틸스티렌다이머 2질량부를 넣고, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4시간 보존유지한 후, 100℃로 상승시키고, 이 온도를 1시간 보존유지하여 중합함으로써 공중합체를 함유하는 용액을 얻었다. 이어서, 이 공중합체를 포함하는 용액에, 테트라부틸암모늄브로마이드 1.1질량부, 중합 금지제로서의 4-메톡시페놀 0.05질량부를 첨가하여, 공기 분위기하 90℃에서 30분간 교반 후, 메타크릴산 글리시딜 74질량부를 넣어 90℃인 채 10시간 반응시킴으로써, 공중합체 (α)를 얻었다(고형분 농도=35.0질량%). 공중합체 (α)의 Mw는, 9000이었다.

- [0520] 이때, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR로부터 구한, 공중합체 (α) 중의, 전술한 (X1) 구조 단위의 함유율은, 37.5mol%였다.
- [0521] 합성예 4
- [0522] [공중합체 (β)의 합성]
- [0523] [X] 중합체인 공중합체 (β)의 합성을, 이하에 따라 행했다.
- [0524] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4질량부 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 190질량부를 넣고, 계속해서 메타크릴산 85질량부, 메타크릴산 벤질 15질량부, 그리고 분자량 조절제로서의 α -메틸스티렌다이어 2질량부를 넣고, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 4시간 보존유지한 후, 100℃로 상승시키고, 이 온도를 1시간 보존유지하여 중합함으로써 공중합체를 함유하는 용액을 얻었다. 이어서, 이 공중합체를 포함하는 용액에, 테트라부틸암모늄브로마이드 1.1질량부, 중합 금지제로서의 4-메톡시페놀 0.05질량부를 첨가하여, 공기 분위기하 90℃에서 30분간 교반 후, 메타크릴산 글리시딜 74질량부를 넣어 90℃인 채 10시간 반응시킴으로써, 공중합체 (β)를 얻었다(고형분 농도=35.5질량%). 공중합체 (β)의 Mw는, 10000이었다.
- [0525] 이때, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR로부터 구한, 공중합체 (β) 중, (X1) 구조 단위의 함유율은, 8.5mol%였다.
- [0526] 합성예 5
- [0527] [에폭시기를 갖는 수지 (γ)의 합성]
- [0528] 비교예를 구성하기 위해, 에폭시기를 갖는 수지인 공중합체 (γ)의 합성을, 이하에 따라 행했다.
- [0529] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에테르 220질량부를 넣었다. 계속해서, 메타크릴산 10질량부, 메타크릴산 글리시딜 40질량부, 메타크릴산 메틸 50질량부를 넣고, 질소 치환한 후, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체 (γ)를 함유하는 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.9질량%이며, 공중합체 (γ)의 Mw는, 9000이며, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다.
- [0530] 실시예 1
- [0531] [제2 감방사선성 수지 조성물의 조제 1]
- [0532] 분산제로서 폴리옥시에틸렌알킬인산 에스테르 3질량부, 분산매로서 메틸에틸케톤 90질량부를 혼합하고, 호모게나이저로 교반하면서 [Y] 성분(금속 산화물 입자)으로서 지르코늄 산화물 입자(ZrO_2 입자) 7질량부를 약 10분간에 걸쳐 서서히 첨가했다. 지르코늄 산화물 입자의 첨가 후, 약 15분 교반했다. 얻어진 슬러리를, SC밀을 이용하여 분산하고, ZrO_2 입자 분산액을 얻었다.
- [0533] [X] 중합체로서 합성예 3에서 합성한 공중합체 (α)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, 상기 ZrO_2 입자 분산액 415질량부, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)인 다관능 아크릴레이트 1로서 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(토아고세(주) 제조의 「아로닉스(등록상표) T0-756」) 100질량부, [V] 성분(연쇄 이동제)으로서 메르캅토기를 갖는 화합물인 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트)(사카이 화학공업(주) 제조 상품명: PEMP II-20 P)(이하, PEMP라고 함)를 10질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레·다우코닝·실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.
- [0534] 실시예 2
- [0535] [제2 감방사선성 수지 조성물의 조제 2]
- [0536] 본 실시예 2에서는, [Y] 성분(금속 산화물 입자)으로서, 지르코늄 산화물 입자(ZrO_2 입자)를 대신하여, 티타늄 산화물 입자의 TiO_2 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 TiO_2 입자 분산액을 조제했다. 이어서, 이 TiO_2 입자 분산액을 이용하여, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)으로서 다관능 아크릴레이트 2인 MAX-3510(닛폰카야쿠(주) 제조)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 제2 감방사선성 수지 조성물을 조

제했다.

[0537] 실시예 3

[0538] [제2 감방사선성 수지 조성물의 조제 3]

[0539] 본 실시예 3에서는, [Y] 성분(금속 산화물 입자)으로서, 지르코늄 산화물 입자(ZrO_2 입자)를 대신하여, 티탄산 염인 티탄산 바륨 입자를 이용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 티탄산 바륨 입자 분산액을 조정했다. 이어서, 이 티탄산 바륨 입자 분산액을 이용하여, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)으로서 다관능 아크릴레이트 2인 MAX-3510(닛폰카야쿠(주) 제조)을 이용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0540] 실시예 4

[0541] [제2 감방사선성 수지 조성물의 조제 4]

[0542] 본 실시예 4에서는, 실시예 1과 동일한 방법으로 얻어진 ZrO_2 입자 분산액을 이용했다.

[0543] [X] 중합체로서 합성에 4에서 합성한 공중합체 (β)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, 상기 ZrO_2 입자 분산액 415질량부, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)인 다관능 아크릴레이트 2로서 MAX-3510(닛폰카야쿠(주) 제조) 100질량부, [V] 성분(연쇄 이동제)으로서 메르캅토기를 갖는 화합물인 디펜타에리트 리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트)(SC 유기화학(주) 제조)(이하, DPMP라고 함)를 30질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레 다우코닝 실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0544] 실시예 5

[0545] [제2 감방사선성 수지 조성물의 조제 5]

[0546] 본 실시예 5에서는, [X] 중합체로서 합성에 3에서 합성한 공중합체 (α)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에 대하여, 상기 ZrO_2 입자 분산액을 700질량부 첨가한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제2 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0547] 비교예 1

[0548] [감방사선성 수지 조성물의 조제 1]

[0549] 본 비교예 1에서는, 실시예 1과 동일한 방법으로 얻어진 ZrO_2 입자 분산액을 이용했다.

[0550] [X] 중합체로서 합성에 5에서 합성한 공중합체 (γ)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, 상기 ZrO_2 입자 분산액 415질량부, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)인 다관능 아크릴레이트 1로서 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(토아고세(주) 제조의 「아로닉스(등록상표) T0-756」) 100질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레 다우코닝 실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제1 비교예인 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0551] 비교예 2

[0552] [감방사선성 수지 조성물의 조제 2]

[0553] 본 비교예 2에서는, [Y] 성분(금속 산화물 입자)을 함유하지 않고 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0554] [X] 중합체로서 합성에 3에서 합성한 공중합체 (α)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)으로서 다관능 아크릴레이트 2인 MAX-3510(닛폰카야쿠(주) 제조)을 100질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레 다우코닝·실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제2 비교예인 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0555] 비교예 3

- [0556] [감방사선성 수지 조성물의 조제 3]
- [0557] 본 비교예 3에서는, 실시예 1과 동일한 방법으로 얻어진 ZrO_2 입자 분산액을 이용했다.
- [0558] [X] 중합체로서 합성에 5에서 합성한 공중합체 (γ)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, 상기 ZrO_2 입자 분산액 140질량부, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)인 다관능 아크릴레이트 1로서 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(토아고세(주) 제조의 「아로닉스(등록상표) T0-756」) 100질량부, [V] 성분(연쇄 이동제)으로서 메르캅토기를 갖는 화합물인 PEMP를 10질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레 다우코닝 실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제3 비교예인 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.
- [0559] 비교예 4
- [0560] [감방사선성 수지 조성물의 조제 4]
- [0561] 본 비교예 4에서는, 실시예 1과 동일한 방법으로 얻어진 ZrO_2 입자 분산액을 이용했다.
- [0562] [X] 중합체로서 합성에 5에서 합성한 공중합체 (γ)를 포함하는 용액(공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, 상기 ZrO_2 입자 분산액 1300질량부, [Z] 성분(다관능 아크릴레이트)인 다관능 아크릴레이트 1로서 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트(토아고세(주) 제조의 「아로닉스(등록상표) T0-756」) 100질량부, [V] 성분(연쇄 이동제)으로서 메르캅토기를 갖는 화합물인 PEMP를 10질량부, [W] 성분(감방사선성 중합 개시제)으로서 2-메틸-1-(4-메틸티오펜일)-2-모르폴리노프로판-1-온(치바·스페셜티·케미컬즈사 제조, 이르가큐어(등록상표) 907) 3질량부, 실리콘계의 계면활성제로서 SH8400 FLUID(토레 다우코닝 실리콘(주) 제조) 0.3질량부를 첨가하여, 제4 비교예인 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.
- [0563] 실시예 6
- [0564] [경화막의 평가]
- [0565] 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 이하와 같이 경화막을 형성하고, 특성의 평가를 행했다.
- [0566] (막두께의 평가)
- [0567] 특성의 평가를 행하기 위해, 실시예 1~실시예 4에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 각 경화막의 막두께는, $0.3\mu m$ 를 목표값으로 했다. 실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 각 경화막의 막두께는, $0.5\mu m$ 를 목표값으로 했다. 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 각 경화막의 막두께는, $0.3\mu m$ 를 목표값으로 했다. 비교예 3에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 경화막의 막두께는, $0.1\mu m$ 를 목표값으로 했다. 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 경화막의 막두께는, $0.9\mu m$ 를 목표값으로 했다. 각 경화막의 목표값이 되는 막두께(μm)를, 후에 나타내는 표 1에 정리하여 나타냈다.
- [0568] 그리고, 후술하는 바와 같이, 비교예 3~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우를 제외하고, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우는, 평가용의 경화막을 형성할 수 있었다. 그 경우, 측정식 막두께 측정기(α 스텝)를 이용하여, 형성된 각 경화막의 막두께를 측정하고, 목표값으로서 나타난 막두께가 실제의 경화막에서 실현되어 있는 것 확인했다. 경화막의 바람직한 막두께는, $0.2\mu m \sim 0.8\mu m$ 인 것을 알 수 있다.
- [0569] (패터닝성의 평가)
- [0570] 유리 기판(「코닝(CORNING)(등록상표) 7059」(코닝사 제조))에, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을, 스피너를 이용하여 도포한 후, 핫플레이트 상에서 $90^\circ C$ 에서 2분간 프리베이킹하여 도막을 형성했다.
- [0571] 이어서, 얻어진 유리 기판 상의 도막에 대하여, 캐논(주) 제조 PLA(등록상표)-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하여, $5cm \times 8cm$ 의 패턴을 갖는 마스크를 개재하여 노광을 행했다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액으로 $25^\circ C$, 60초간, 현상했다. 이어서, 초순수로 1분간 유수 세정을 행하여, 패터닝된

경화막을 형성했다.

- [0572] 패터닝된 각 경화막의 단(端) 부분을 광학 현미경으로 관찰하여, 현상 잔사가 없고, 패턴이 직선 형상으로 형성되어 있는 경우를 패터닝성 양호라고 판단했다.
- [0573] 한편, 패턴의 단 부분에 현상 잔사가 있는 경우, 패터닝성 불량이라고 판단했다. 평가 결과는, 「패터닝성」으로서, 후에 나타내는 표 1에 정리하여 나타냈다. 또한, 표 1에 있어서는, 패터닝성 양호라고 판단한 경우에 ○ 표시를 붙이고, 불량이라고 판단한 경우에 × 표시를 붙였다.
- [0574] 또한, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물과 같이, 현상 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없었던 경우에는, 「성막 불가」로서 평가했다.
- [0575] (투과율의 평가)
- [0576] 유리 기판(「코닝(등록상표) 7059」(코닝사 제조))에, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을, 스피너를 이용하여 도포한 후, 핫 플레이트 상에서 90℃에서 2분간 프리베이킹하여 도막을 형성했다. 이어서, 캐논(주) 제조 PLA(등록상표)-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하여 방사선의 조사(이하, 「노광」이라고도 함)를 행하고, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액을 이용하여 현상을 행했다. 건조 후, 이 경화막이 형성된 유리 기판에 대해서, 분광 광도계 「150-20형 더블 빔」((주)히타치 제작소 제조)를 이용하여 파장 400nm~800nm의 범위의 광투과율을 측정하고, 각 유리 기판에 대해서, 파장 400nm~800nm의 범위의 광투과율의 최저값(이하, 「최저 광투과율」이라고도 함)을 평가했다. 그리고, 파장 400nm에서의 광투과율을 평가의 기준으로 하여, 파장 400nm의 광투과율이 85% 이상인 경우, 광투과율 특성이 특히 양호하다고 판단했다. 평가 결과는, 「경화막의 투과율(%)」로서, 후술하는 표 1에 정리하여 나타냈다.
- [0577] 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 얻어진 경화막은, 모두 파장 400nm에서의 광투과율이 90% 이상이며, 광투과율 특성은 특히 양호했다. 그러나, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우, 현상 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없어, 투과율의 평가는 할 수 없었다. 표 1에는, 「평가 불가」로서 나타낸다.
- [0578] (굴절률의 평가)
- [0579] 압배 굴절계를 이용하여, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 전술한 (투과율의 평가) 방법에 의해 얻어진 경화막의 25℃, 633nm의 광선에 있어서의 굴절률을 측정했다. 평가 결과는, 「경화막의 굴절률(633nm)」로서, 후에 나타내는 표 1에 정리하여 나타냈다.
- [0580] 또한, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우, 현상 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없어, 굴절률의 평가는 할 수 없었다. 표 1에는, 「평가 불가」로서 나타낸다.
- [0581] (유전율의 평가)
- [0582] 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 전술한 (투과율의 평가) 방법에 의해 SUS 기판 상에 경화막을 제작하고, 추가로 그 위에 알루미늄 증착에 의해 전극을 제작했다. 그 전극 기판을 이용하여, LCR 미터로 유전율을 측정했다. 평가 결과는, 「경화막의 유전율(1kHz)」로서, 후에 나타내는 표 1에 정리하여 나타냈다.
- [0583] 또한, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우, 현상 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없어, 굴절률의 평가는 할 수 없었다. 표 1에는, 「평가 불가」로서 나타낸다.
- [0584] (리크 전류의 평가)
- [0585] 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 경화막의 절연성을 평가하기 위해, 리크 전류의 측정을 행했다.
- [0586] 전술한 (유전율의 평가)와 동일하게, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 전술한 (투과율의 평가) 방법에 의해 SUS 기판 상에 경화막을 제작하고, 추가로 그 위에 알루미늄 증착에 의해 전극을 제작했다. 그 전극 기판을 이용하여, 일

렉트로미터(ELECTROMETER) 6517A(케이스리 인스트루먼트 주식회사 제조)를 이용하여, 100V의 전압을 인가했을 때의 전류값을 리크 전류로서 측정했다. 평가 결과는, 「리크 전류(A/m)」로서, 후에 나타내는 표 1에 정리하여 나타냈다.

[0587]

또한, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우, 현상의 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없어, 리크 전류의 측정은 할 수 없었다. 표 1에는, 「평가 불가」로서 나타낸다.

표 1

		실시에 1	실시에 2	실시에 3	실시에 4	실시에 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
		100	100	100	100	100	—	100	—	—
조성 ／ 질량부	[X] 중합제	공중합제 α	공중합제 β	공중합제 γ	ZrO ₂ 분산액	TiO ₂ 분산액	탄산 바륨 분산액	다관능 아크릴레이트1	다관능 아크릴레이트2	다관능 아크릴레이트2
	[Y] 금속 산화물 입자	415	415	415	415	415	415	415	415	415
	[Z] 다관능 아크릴레이트	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	[V] 연쇄 이동제	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	[W] 감방사선성 중합 개시제	3	3	3	3	3	3	3	3	3
평가	계면 활성제	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	만두개(μ m)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	패터닝성	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	경화막의 투과율 (%)	99	99	98	99	99	98	99	99	99
	경화막의 굴절률 (633nm)	1.65	1.73	1.69	1.64	1.74	1.61	1.53	1.53	1.53
평가	경화막의 유전율 (1kHz)	5.9	15.2	6.0	5.9	11.4	6.1	3.7	3.7	3.7
	리크 전류 (A / m)	1 × 10 ⁻⁹	2 × 10 ⁻⁹	2 × 10 ⁻⁹	7 × 10 ⁻¹⁰	8 × 10 ⁻¹⁰	6 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁴	3 × 10 ⁻⁴
	평가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가	성막 불가

[0588]

[0589]

상기의 표 1에는, 실시에 1~실시에 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1~비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물의 조성을 나타냄과 동시에, 그들을 이용하여 제조된 경화막의 평가 결과를 정리하여 나타내고 있다. 또한, 표 1의 조성 칸 중의 「-」은 해당하는 성분을 사용하지 않은 것을 나타낸다.

[0590]

표 1에 나타내는 바와 같이, 실시에 1~실시에 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 2에서 조

한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 각각 우수한 패터닝성을 갖는다. 한편, 비교예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 패터닝성이 불량이었다. 또한, 비교예 3 및 비교예 4에서 조제한 감방사선성 수지 조성물에서는, 현상 단계에서 도막이 박리되어 경화막의 형성을 할 수 없었다.

[0591] 또한, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물로 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 모두 높은 투과율을 나타냈다.

[0592] 또한, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 모두 5 이상의 높은 유전율을 나타냈다. 비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 5를 초과하는 유전율은 얻어지지 않았다.

[0593] 또한, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물 및 비교예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 모두 1.6 이상의 높은 굴절률을 나타냈다. 비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 1.55를 초과하는 굴절률은 얻어지지 않았다.

[0594] 또한, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물로 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은 모두, 비교예 1 및 비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막에 비해 리크 전류값이 낮고, 높은 절연성을 나타냈다.

[0595] 이상으로부터, 실시예 1~실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조된 경화막은, 액정 표시 소자의 어레이 기판의 층간 절연막으로서 적합하게 이용할 수 있는 것을 알 수 있었다.

[0596] <어레이 기판의 제조>

[0597] 실시예 7

[0598] 전술한 「포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다.

[0599] 이 기판에는, 능동 소자 등(반도체층, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스-드레인 전극, 영상 신호선 및, 주사 신호선 등)이 형성되어 있다. 이들 능동 소자 등은, 기판 상에서, 통상의 반도체막 성막 및 공지의 절연층 형성 등과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하는 등 하여, 공지의 방법에 따라 형성된 것이다.

[0600] 다음으로, 100℃의 핫 플레이트 상에서 이 기판을 가열하고, 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0μm의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하고, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여, 노광량 1000J/m²로서 방사선 조사를 행하고, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액에서 25℃, 80초간 현상을 행했다. 이어서, 오픈 중에서 230℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간에 포스트베이킹함으로써, 소망하는 콘택트홀이 형성된 절연막을 형성했다.

[0601] 이어서, 절연막이 형성된 기판에 대하여, 스퍼터링법을 이용하여, 절연막 위에 ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 다음으로, 포토리소그래피법을 이용하여 투명 도전층을 에칭하여, 절연막 상에 평판 형상의 공통 전극을 형성했다.

[0602] 그 후, 실시예 1에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 절연막 위에 평판 형상의 공통 전극이 형성된 기판의 표면에, 전술한 실시예 6의 경화막의 (투과율의 평가)와 동일한 방법에 따라 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 기판 상의 도막에 대하여, 캐논(주) 제조 PLA(등록상표)-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하고, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 개재하여 노광을 행했다. 그 후, 2.38질량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액으로 25℃에서, 60초간, 현상했다. 이어서, 초순수로 1분간 유수 세정을 행하여, 공통 전극이 형성된 기판의 표면에 패터닝된 층간 절연막을 형성했다.

[0603] 다음으로, 스퍼터링법을 이용하여, 층간 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 그 다음으로, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하고, 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성했다.

[0604] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.

- [0605] 실시예 8
- [0606] 전술한 「네거티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하여, 실시예 7과 동일한 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다.
- [0607] 다음으로, 90℃의 핫 플레이트 상에서 이 기판을 가열하고, 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 μ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하고, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여, 노광량 700J/m²로서 방사선 조사를 행하고, 23℃의 0.40질량% 수산화 칼륨 수용액을 현상액으로 하여 현상을 행했다. 이어서, 오픈 중에서 180℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간으로 포스트베이킹함으로써, 소망하는 콘택트홀이 형성된 절연막을 형성했다.
- [0608] 이어서, 절연막이 형성된 기판에 대하여, 스퍼터링법을 이용하여, 절연막 위에 ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 다음으로, 포토리소그래피법을 이용하여 투명 도전층을 에칭하고, 절연막 상에 평판 형상의 공통 전극을 형성했다.
- [0609] 그 후, 실시예 1에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 절연막 위에 평판 형상의 공통 전극이 형성된 기판의 표면에, 전술한 실시예 6의 경화막의 (투과율의 평가)와 동일한 방법에 따라 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 기판 상의 도막에 대하여, 캐논(주) 제조 PLA(등록상표)-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하고, 소정의 패턴을 갖는 마스크를 개재하여 노광을 행했다. 그 후, 0.05질량%의 수산화 칼륨 수용액으로 25℃에서, 60초간, 현상했다. 이어서, 초순수로 1분간 유수 세정을 행하여, 공통 전극이 형성된 기판의 표면에 패터닝된 층간 절연막을 형성했다.
- [0610] 다음으로, 스퍼터링법을 이용하여, 층간 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하고, 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성했다.
- [0611] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0612] 실시예 9
- [0613] 실시예 7과 동일한 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판을 이용했다. 그리고, 전술한 「포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하고, 실시예 2에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하고, 실시예 7과 동일하게 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0614] 실시예 10
- [0615] 실시예 7과 동일한 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판을 이용했다. 그리고, 전술한 「포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하고, 실시예 3에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하고, 실시예 7과 동일하게 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0616] 실시예 11
- [0617] 실시예 7과 동일한 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판을 이용했다. 그리고, 전술한 「포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하고, 실시예 4에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하고, 실시예 7과 동일하게 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0618] 실시예 12
- [0619] 실시예 7과 동일한 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판을 이용했다. 그리고, 전술한 「포지티브형의 제1 감방사선성 수지 조성물의 조제」에 의해 얻어진 제1 감방사선성 수지 조성물을 사용하고, 실시예 5에서 조제한 제2 감방사선성 수지 조성물을 이용하고, 실시예 7과 동일하게 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소

전극과 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.

[0620] 실시예 13

[0621] [광배향막을 갖는 어레이 기판의 제조 (1)]

[0622] 실시예 7에서 얻어진 어레이 기판을 이용하여, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 광배향막을 형성했다.

[0623] 우선, 실시예 7의 어레이 기판의 투명 전극 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제로서, 국제공개공보(WO) 2009/025386호 펄플릿의 실시예 6에 기재된 액정 배향제 A-1을 스피너에 의해 도포했다. 이어서, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행한 후, 내부를 질소 치환한 오븐 중, 180℃에서 1시간 가열하여 막두께 80nm의 도막을 형성했다. 이어서, 이 도막 표면에, Hg-Xe 램프 및 글렌테일러 프리즘을 이용하여 313nm의 휘선을 포함하는 편광 자외선 200J/m²를, 기판 표면에 수직인 방향에 대하여 40° 경사진 방향으로부터 조사하여, 광배향막을 갖는 어레이 기판을 제조했다.

[0624] 실시예 14

[0625] [광배향막을 갖는 어레이 기판의 제조 (2)]

[0626] 실시예 10에서 얻어진 어레이 기판을 이용했다. 그리고, 실시예 13과 동일한 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하고, 실시예 13과 동일하게 하여 광배향막을 형성하고, 광배향막을 갖는 어레이 기판을 제조했다.

[0627] <액정 표시 소자의 제조>

[0628] 실시예 15

[0629] 공지의 방법에 의해 제조된 컬러 필터 기판과, 층간 절연막의 유전율이 6 정도인 실시예 13의 광배향막 부착 어레이 기판(실시예 7)을 이용하여, 액정 표시 소자를 제조했다.

[0630] 우선, 공지의 방법에 의해 제조된 컬러 필터 기판을 준비했다. 이 컬러 필터 기판은, 투명 기판 상에, 적색, 녹색 및 청색의 3색의 미소한 착색 패턴과, 블랙 매트릭스가 격자 형상으로 배치되어 있다.

[0631] 다음으로, 컬러 필터 기판의 착색 패턴과 블랙 매트릭스 위에, 실시예 13에서 어레이 기판 상에 형성한 것과 동일한 광배향막을 형성했다. 얻어진 광배향막 컬러 필터 기판과, 실시예 13에서 얻어진 어레이 기판(실시예 7)에 의해, 액정층을 협지하여 컬러 액정 표시 소자를 제조했다. 액정층으로서는, 네마틱 액정으로 이루어지고, 기판면에 평행하게 배향하는 것을 이용했다. 이 액정 표시 소자는, 전술한 도 3에 나타내는 액정 표시 소자(41)와 동일한 구조를 갖는다. 그리고, 제조된 액정 표시 소자는, 우수한 동작 특성과 표시 특성과 신뢰성을 나타냈다.

[0632] 실시예 16

[0633] 공지의 방법에 의해 제조된 컬러 필터 기판과, 층간 절연막의 유전율이 6 정도인 실시예 14의 광배향막 부착 어레이 기판(실시예 10)을 이용하여, 액정 표시 소자를 제조했다.

[0634] 우선, 실시예 15와 동일한 컬러 필터 기판을 준비했다. 다음으로, 이 컬러 필터 기판의 착색 패턴과 블랙 매트릭스 위에, 실시예 15에서 어레이 기판 상에 형성한 것과 동일한 광배향막을 형성했다. 얻어진 광배향막 컬러 필터 기판과, 실시예 14에서 얻어진 어레이 기판에 의해, 실시예 15와 동일하게, 액정층을 협지하여 컬러 액정 표시 소자를 제조했다. 이 액정 표시 소자는, 실시예 15와 동일하게, 전술한 도 3에 나타내는 액정 표시 소자(41)와 동일한 구조를 갖는다. 그리고, 제조된 액정 표시 소자는, 우수한 동작 특성과 표시 특성과 신뢰성을 나타냈다.

[0635] 또한, 본 발명은 상기 각 실시의 형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서, 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다.

[0636] 예를 들면, 본 실시 형태의 어레이 기판은, 능동 소자로서 보텀 게이트 타입의 TFT를 사용하지만, 보텀 게이트 타입에 한정되는 것은 아니고, 톱 게이트 타입(정(正) 스테거 구조)의 TFT를 적용하여 사용하는 것도 가능하다.

[0637] 그 경우, 본 실시 형태의 어레이 기판의 능동 소자는, 기판 상에 반도체층과, 그 반도체층에 각각 접속하는 한 쌍의 제1 소스-드레인 전극 및 제2 소스-드레인 전극을 형성한 후, 반도체층 위에 게이트 절연막을 개재하여 게

이트 전극을 중첩하여 구성된다. 이때, 튜 게이트 타입의 TFT의 반도체층으로서는, p-Si를 이용한 것을 적합하게 적용할 수 있다. 그리고, p-Si를 이용한 반도체층에는, 인(P) 또는 붕소(B) 등의 불순물을 도프하여 반도체층의 채널 영역을 사이에 두고, 소스 영역 및 드레인 영역을 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 반도체층의 채널 영역과 소스 영역 및 드레인 영역과의 사이에는, LDD(Lightly Doped Drain)층을 형성하는 것이 바람직하다.

산업상 이용가능성

[0638]

본 발명의 어레이 기판은, 저온 가열 처리에 의해 제조할 수 있고, 또한, 이 어레이 기판을 이용하여 제조된 액정 표시 소자는 높은 신뢰성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 어레이 기판과 액정 표시 소자는, 우수한 화질과 신뢰성이 요구되는 대형 액정 텔레비전 등의 용도에 적합하다.

부호의 설명

[0639]

1 : 어레이 기판

4, 11 : 기판

5 : 영상 신호선

5a : 제2 소스-드레인 전극

6 : 제1 소스-드레인 전극

7 : 주사 신호선

7a : 게이트 전극

8 : 능동 소자

8a : 반도체층

9 : 화소 전극

10 : 배향막

12 : 절연막

13 : 블랙 매트릭스

14 : 공통 전극

15 : 착색 패턴

17 : 콘택트홀

22 : 컬러 필터 기판

23 : 액정층

27 : 백 라이트광

28 : 편광판

31 : 게이트 절연막

32 : 무기 절연막

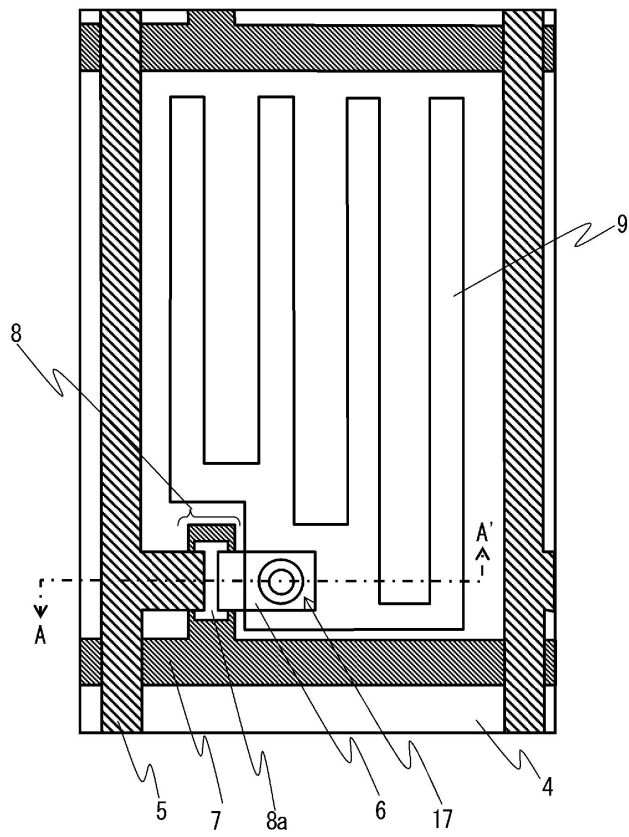
33 : 층간 절연막

41 : 액정 표시 소자

도면

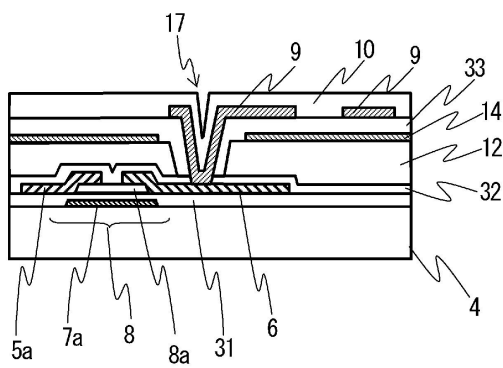
도면1

1



도면2

1



专利名称(译)	标题：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	KR1020150139525A	公开(公告)日	2015-12-11
申请号	KR1020157028069	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)	杰sikki JSR有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	杰sikki JSR有限公司		
[标]发明人	MAKIUCHI NAOYUKI 마키우치나오유키 SUZUKI YASUNOBU 스즈키야스노부		
发明人	마키우치나오유키 스즈키야스노부		
IPC分类号	G02F1/1333 G02F1/1343 G02F1/1362		
CPC分类号	G02F1/133345 G02F1/134363 G02F1/136227 G02F2001/134372 G03F7/0047 G03F7/038 G03F7/0388 G03F7/039		
代理人(译)	李澈		
优先权	2013079537 2013-04-05 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

方便地，阵列面板形成并包括其中可以控制介电性能的绝缘层，并且提供配备有阵列面板和形成绝缘层的辐射敏感树脂组合物的液晶显示装置。绝缘层（12）形成在其中形成有源电路元件（8）的基板（4）和公共电极（14），层间绝缘膜（33）和像素电极（9）之间。梳子布置在绝缘层（12）上并制造阵列面板（1）。在层间绝缘膜（33）的形成中，含有氧化物颗粒的辐射敏感树脂组合物，[Z]多官能丙烯酸酯，[V]链转移剂，[W]辐射敏感聚合引发剂的金属选自[X]碱溶性树脂，[Y]铝，锆，钛，铟，锡，锑和铈组成的组中的至少一种。使用阵列面板（1）配置液晶显示装置。

