



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월13일
(11) 등록번호 10-1460642
(24) 등록일자 2014년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1337 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0106248
(22) 출원일자 2012년09월25일
심사청구일자 2012년09월25일
(65) 공개번호 10-2013-0054130
(43) 공개일자 2013년05월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-250548 2011년11월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010262259 A*
JP2011059314 A*
JP4416054 B2*
KR1019990044555 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오쿄도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2코오
(72) 발명자
하마다 켄이치
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2코 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
이치노헤 다이고
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2코 제이에스알 가부시끼가이샤 나이
(74) 대리인
이철

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 어레이 기판, 액정 표시 소자 및 어레이 기판의 제조 방법

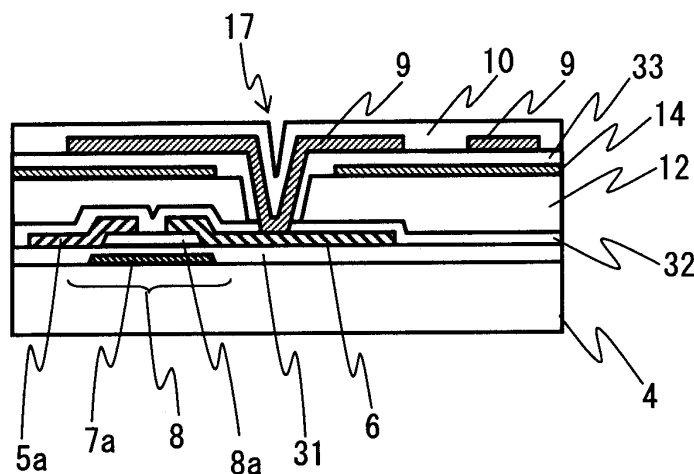
(57) 요약

(과제) 화소의 고개구율화에 유효하며 박리를 발생시키기 어려운 절연막을 갖는 어레이 기판과, 이 어레이 기판의 제조 방법을 제공한다. 또한, 휘도가 높고, 높은 신뢰성을 구비한 액정 표시 소자를 제공한다.

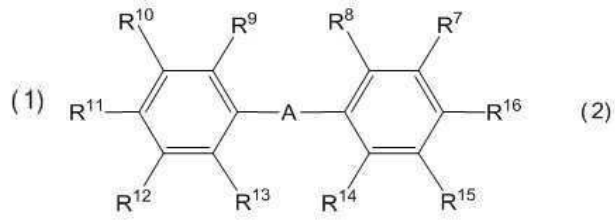
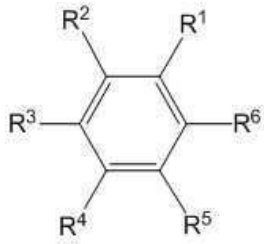
(해결 수단) 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체와, 퀴논아지드 화합물(뒷면에 계속)

대표도 - 도2

1



혹은 중합성 화합물 및 중합 개시제와, 열산발생제와, 경화촉진제인 식 (1) 또는 식 (2)의 화합물을 함유하는 감 방사선성 수지 조성물을 이용하여, 스위칭 능동 소자(8)가 형성된 기판(4) 상에 절연막(12)을 형성하여, 어레이 기판(1)을 제조한다. 어레이 기판(1)을 이용하여 액정 표시 소자를 구성한다.



특허청구의 범위

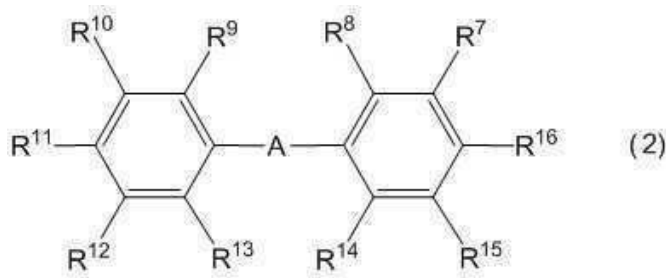
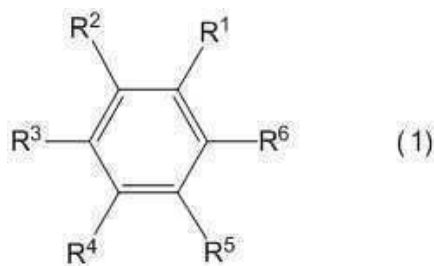
청구항 1

능동 소자와,

상기 능동 소자 위에 형성된 제1 절연막과,

상기 제1 절연막 위에 형성된 공통 전극 및 화소 전극을 갖는 어레이 기판으로서,

상기 제1 절연막은, 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체와, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 아마이드 화합물, 티올 화합물 및 블록 이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 경화촉진제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 어레이 기판:



(식 (1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 그리고 $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음;

식 (2) 중, $R^7 \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^7 \sim R^{16}$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음; A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술폰닐기, 술폰닐기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이고; 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로젠 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공통 전극과 상기 화소 전극은, 상기 제1 절연막 위에 이 순서로 형성되어 있고,

상기 공통 전극과 상기 화소 전극의 사이에는 제2 절연막이 형성되어 있고,

상기 화소 전극은, 빔살 형상을 가지며, 상기 제1 절연막에 형성된 콘택트홀을 통하여 상기 능동 소자와 전기적으로 접속하는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제2 절연막은 무기 절연막인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 감방사선성 수지 조성물은, 열산발생제를 함유하는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 절연막은, 200℃ 이하의 경화 온도에서 형성된 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 화소 전극 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 한쪽을 이용하여 얻어진 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 배향막은, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 얻어진 배향막인 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 어레이 기판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 11

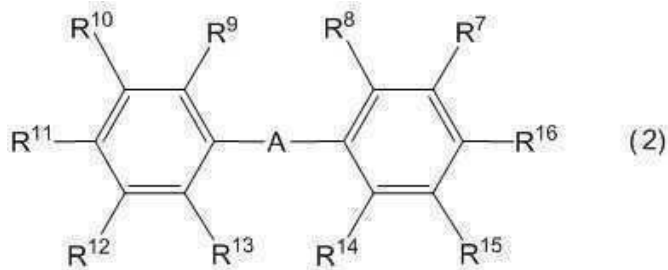
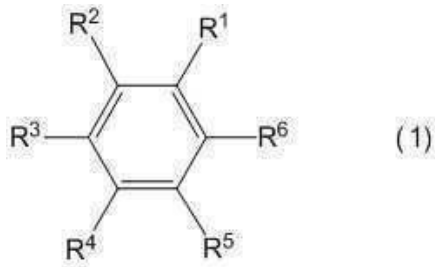
능동 소자와,

상기 능동 소자 위에 형성된 제1 절연막과,

상기 제1 절연막 위에 형성된 공통 전극 및 화소 전극을 갖는 어레이 기판의 제조 방법으로서,

상기 제1 절연막을 형성하는 공정은, 적어도 이하의 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법.

[1] 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체와, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 아미드 화합물, 티올 화합물 및 블록 이소시아네이트 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 경화촉진제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 상기 능동 소자가 형성된 기판 상에 형성하는 공정:



(식 (1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 그리고 $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음;

식 (2) 중, $R^7 \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^7 \sim R^{16}$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음; A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술피닐기, 술폰닐기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이고; 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로겐 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).

[2] 상기 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,

[3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 상기 도막을 현상하여 콘택트홀을 형성하는 공정 및,

[4] [3] 공정에서 얻어진 도막을 열경화하는 공정.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 감방사선성 수지 조성물은, 열산발생제를 함유하는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

제11항 또는 제12항에 있어서,

[4] 공정에 있어서의 상기 도막의 경화 온도가 200℃ 이하인 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 15

제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 공통 전극 또는 상기 화소 전극 위에 액정 배향제의 도막을 형성하고, 상기 도막을 200℃ 이하에서 가열하여 배향막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 한쪽인 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 어레이 기판, 액정 표시 소자 및 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 액정 표시 소자는, 한 쌍의 기판에 액정이 협지된 구조를 갖는다. 이들 기판의 표면에는, 액정의 배향을 제어하는 목적으로 배향막이 형성된다. 기판 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 장치에 비교하여, 박형화나 경량화를 도모할 수 있다는 이점이 있다.

[0003] 개발 당초의 액정 표시 소자는, 캐릭터 표시 등을 중심으로 하는 전자 계산기나 시계의 표시 소자로서 이용되었다. 그 후, 단순 매트릭스 방식의 개발에 의해, 도트 매트릭스 표시가 용이해짐으로써, 노트 PC의 표시 소자 등으로 용도를 확대했다. 이어서, 액티브 매트릭스 방식의 개발에 의해, 콘트라스트비(比)나 응답 성능이 우수한 양호한 화질을 실현할 수 있게 되고, 또한, 고정밀화, 컬러 및 시야각 확대 등의 과제도 극복함으로써, 데스크톱 컴퓨터의 모니터용 등에도 이용되게 되었다. 최근에는, 보다 넓은 시야각, 액정의 고속 응답화 및 표시 품질의 향상 등이 실현되어, 대형이고 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), VA(Vertical Alignment)(FFS(Fringe Field Switching)) 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 모드 중 하나이다. 또한, 본 명세서에서 말하는 바인 IPS 모드란, 후술하는 바와 같이, 액정이 그것을 협지하는 기판의 면 내에서 스위칭 동작하는 액정 모드를 나타내고 있으며, 소위 횡전계 방식 외에, 비스듬한 전계를 이용하여 액정의 면 내 스위칭을 실현하는 FFS 모드도 포함하는 개념이다.

[0006] FFS 모드를 포함하는 IPS 모드(이하, 단지 IPS 모드라고 함)의 액정 표시 소자에서는, 한 쌍의 기판 간에 협지된 액정이 기판에 대하여 거의 평행하게 되도록, 액정의 초기 배향 상태가 제어된다. 이들 기판 중 한쪽에 배치된 화소 전극과 공통 전극의 사이에 전압을 인가함으로써, 기판 평면에 평행한 성분을 주로 하는 전계(소위, 횡전계나 비스듬한 전계)가 형성되어, 액정의 배향 상태가 변화한다. 그 때문에, IPS 모드에서는, 전계 인가에 의한 액정의 배향 변화는, 그 명칭대로, 기판 평면과 평행한 면 내에 있어서의 액정 분자의 회전이 주가 된다.

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

[0008] 상기과 같은 IPS 모드 액정 표시 소자에서는, 투명한 평판(plate) 형상의 전극 상에 무기 재료로 이루어지는 무기 절연막을 적층하고, 그 위에 빗살 형상의 전극을 중첩시키는 전극 구조의 개발이 진행되고 있다(예를 들면, 특허문헌 1 또는 특허문헌 2 참조). 이 구조에 의하면, 화소의 개구율이 향상하여, 고휘도로의 화상 표시가 실현된다.

선행기술문헌

특허문헌

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

발명의 내용

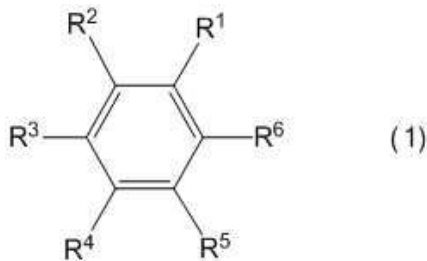
해결하려는 과제

- [0010] IPS 모드 액정 표시 소자에 대해서는, 최근, 동영상을 표시하는 텔레비전이나, 고밀도 표시가 필요시되는 스마트폰 등의 휴대 전자 기기의 디스플레이에 대응하기 위해, 더 한층의 고화질화, 특히 고정세화가 요구되고 있다.
- [0011] IPS 모드 액정 표시 소자에서는, 액정을 협지하는 한 쌍의 기관 중 한쪽의 기관 상에 박막 트랜지스터(TFT: Thin Film Transister) 등의 스위칭 능동 소자가 배치된다. 그리고, 화소 전극과, 공통 전극과, 그들에 접속하는 배선 등이 배치되어, 어레이 기관이 구성된다. 이 때문에, IPS 모드 액정 표시에서는, 어레이 기관 상에 배치되는 구성 부재가 많아져, 어레이 기관 상에서의 전극 구조나 배선의 배치 구조는, TN 모드 등의 기타 액정 모드에 비하여 복잡한 것이 된다. 이러한 점에서, 더 한층의 고정세화를 진행시키려고 하면, 화소 내에서의 화소 전극의 면적이 감소하고, 화소의 개구율이 저하되어 표시의 휘도를 저하시킬 우려가 있었다.
- [0012] 특허문헌 2에는, 무기 재료로 이루어지는 절연막(이하, 무기 절연막이라고도 말함)을 개재하여, 평판 형상의 공통 전극 위에 빗살 형상으로 형성된 부분을 갖는 화소 전극(이하, 빗살 형상의 화소 전극이라고도 말함)을 배치하는 어레이 기관에 있어서, 공통 전극과 배선과의 사이에, 유기 재료로 이루어지는 절연막(이하, 유기 절연막이라고도 말함)을 형성하는 기술이 개시되어 있다. 이에 의하면, 화소 전극과 배선과의 사이의 커패시턴스 용량의 증대를 억제하면서, 개구율을 향상할 수 있다고 되어 있다.
- [0013] 그러나, 특허문헌 2의 구조의 경우, 어레이 기관 상에 적층하는 각 막 간에서의 박리가 문제시된다. 구체적으로는, 어레이 기관 상에 유기 절연막을 형성하고, 추가로 그 위에 공통 전극과 무기 절연막과 화소 전극을 순차 적층하여 형성하려고 하면, 화소 전극 형성시의 가열 공정에서, 무기 절연막과 공통 전극과의 사이에 박리가 발생한다.
- [0014] 이러한 어레이 기관 상에서의 막의 박리는, 그것을 이용한 IPS 모드 액정 표시 소자의 신뢰성을 저하시키고, 나아가서는 액정 표시 소자의 화질을 저하시키기 때문에, 어레이 기관이나, 이것을 이용한 IPS 액정 표시 모드 액정 표시 소자에 있어서는, 박리를 발생시키기 어려운 절연막의 개발이 요구되고 있다.
- [0015] 한편, 에너지 절약의 관점에서, 액정 표시 소자의 제조 공정에 있어서의 가열 처리의 저온화가 요구되고 있다. 이 때문에, 어레이 기관의 제조 공정에 있어서도, 그 구성 부재의 경화 공정 등을 저온으로 하는 것이 요구되고 있다.
- [0016] 본 발명은, 이상과 같은 과제를 감안하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 화소의 고(高)개구율화에 유효하며 박리를 발생시키기 어려운 절연막을 갖는 어레이 기관과, 이 어레이 기관의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 목적은, 휘도가 높고, 높은 신뢰성을 구비한 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 목적은, 절연막의 가열 처리 공정을 200℃ 이하로 할 수 있는 어레이 기관의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

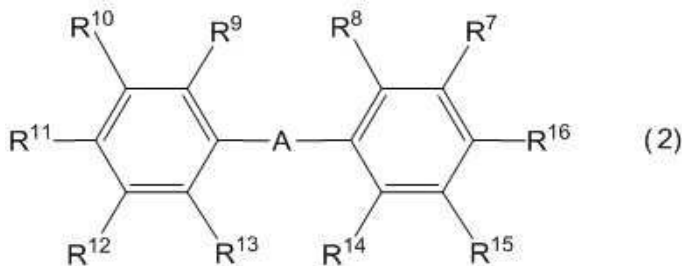
과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 제1 태양은, 능동 소자와,
- [0020] 그 능동 소자 위에 형성된 제1 절연막과,
- [0021] 그 제1 절연막 위에 형성된 공통 전극 및 화소 전극을 갖는 어레이 기관으로서,
- [0022] 제1 절연막은, 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 감광사선성 수지 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 어레이 기관에 관한 것이다.

- [0023] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 공통 전극과 화소 전극은, 제1 절연막 위에 이 순서로 형성되어 있고,
- [0024] 공통 전극과 화소 전극의 사이에는 제2 절연막이 형성되어 있고,
- [0025] 화소 전극은, 빗살 형상을 가지며, 제1 절연막에 형성된 콘택트홀을 통하여 능동 소자와 전기적으로 접속하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 제2 절연막은 무기 절연막인 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 열산발생제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 경화촉진제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 경화촉진제가, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아마이드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다.



[0030]



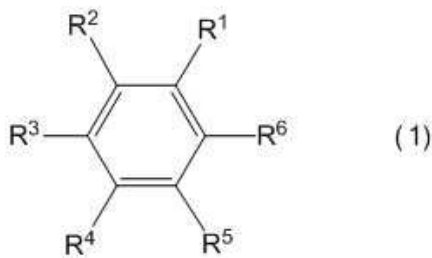
[0031]

- [0032] (식 (1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 그리고 $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음;
- [0033] 식 (2) 중, $R^7 \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^7 \sim R^{16}$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋고; A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술피닐기, 술폰닐기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이고; 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로젠 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).
- [0034] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 제1 절연막은, 200℃ 이하의 경화 온도에서 형성된 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 화소 전극 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 한쪽을 이용하여 얻어진 배향막을 갖는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 배향막은, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 얻어진 배향막인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 제2 태양은, 본 발명의 제1 태양의 어레이 기판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.
- [0038] 본 발명의 제3 태양은, 능동 소자와,
- [0039] 그 능동 소자 위에 형성된 제1 절연막과,

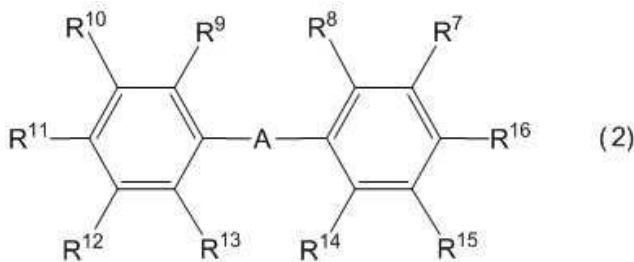
- [0040] 그 제1 절연막 위에 형성된 공통 전극 및 화소 전극을 갖는 어레이 기판의 제조 방법으로서,
- [0041] 상기 제1 절연막을 형성하는 공정은, 적어도 이하의 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0042] [1] 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 상기 능동 소자가 형성된 기판 상에 형성하는 공정,
- [0043] [2] 상기 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0044] [3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 상기 도막을 현상하여 콘택트홀을 형성하는 공정 및,
- [0045] [4] [3] 공정에서 얻어진 도막을 열경화하는 공정.

[0046] 본 발명의 제3 태양에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 열산발생제를 함유하는 것이 바람직하다.

[0047] 본 발명의 제3 태양에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.



[0048]



[0049]

[0050] (식 (1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 그리고 $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음;

[0051] 식 (2) 중, $R^7 \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고; 단, $R^7 \sim R^{16}$ 중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋음; A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술피닐기, 술폰닐기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이고; 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로젠 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).

[0052] 본 발명의 제3 태양에 있어서, [4] 공정에 있어서의 상기 도막의 경화 온도가 200℃ 이하인 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명의 제3 태양에 있어서, 공통 전극 또는 화소 전극 위에 액정 배향제의 도막을 형성하고, 그 도막을 200℃ 이하에서 가열하여 배향막을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 제3 태양에 있어서, 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 한쪽인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0055] 본 발명의 제1 태양에 의하면, 화소의 고개구율화에 유효하며 박리를 발생시키기 어려운 절연막을 갖는 어레이

기관을 얻을 수 있다.

[0056] 본 발명의 제2 태양에 의하면, 휘도가 높고, 높은 신뢰성을 구비한 액정 표시 소자를 얻을 수 있다.

[0057] 본 발명의 제3 태양에 의하면, 화소의 고개구율화에 유효하며 박리를 발생시키기 어려운 절연막을 갖는 어레이 기관의 제조 방법을 얻을 수 있다. 또한, 이 일 태양에 의하면, 절연막의 가열 처리 공정을 200℃ 이하에서 하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 본 실시 형태의 어레이 기관의 화소 부분을 개략적으로 나타내는 평면도이다.

도 2는 도 1의 A-A' 선을 따르는 단면도이다.

도 3은 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0060] 특허문헌 2에 기재된 유기 절연막은, 감광성 아크릴 수지 등으로 형성되어 있다. 또한, 유기 절연막 상에 배치되는 공통 전극은 IT0로 이루어지며, 유기 절연막과 화소 전극 위에 배치되는 무기 절연막은, 질화 규소(SiN) 등으로 이루어진다. 이 경우, 유기 절연막과, 그 위에 형성되는 무기 절연막 등에서는, 열팽창 계수가 상이하다. 이 때문에, 어레이 기관 상에 유기 절연막을 형성하고, 추가로 그 위에 공통 전극과 무기 절연막과 화소 전극을 순차 적층하여 형성하려고 하면, 화소 전극 형성시의 가열 공정에서, 공통 전극이나 무기 절연막에 큰 스트레스가 가해진다.

[0061] 여기에서, 유기 절연막 상에 배치되는 공통 전극은, 전술한 대로 IT0로 이루어지기 때문에, 유기 절연막과의 사이의 접착력이 강하여, 그들 사이에서 박리는 발생하기 어렵다. 그러나, 무기 절연막과 IT0막과의 사이의 접착력은 약하기 때문에, 전술한 스트레스에 의해, 무기 절연막과 공통 전극과의 사이에 박리가 발생한다.

[0062] 그래서, 본 발명자는, 가열에 의한 신축이 작은 유기 절연막을 개발하고, 이 유기 절연막 상에 공통 전극이나 무기 절연막을 형성함으로써, 이들 막에 가해지는 스트레스를 작게 하여 박리를 저감할 수 있는 것을 발견했다. 본 실시 형태에 있어서, 유기 절연막은, 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된다. 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형, 네거티브형 모두 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 갖는다. 감방사선성 수지 조성물로 형성된 도막에 방사선 조사하여 패턴 형성 후, 추가로 가열에 의해 경화함으로써, 중합성기를 갖는 수지끼리가, 중합성기가 가열로 반응함으로써 가교하여, 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.

[0063] 이하에서는, 상기 유기 절연막을 이용하여 형성되는 어레이 기관 및 액정 표시 소자와, 상기 유기 절연막을 이용한 어레이 기관의 제조 방법에 대해서 서술한다.

[0064] 우선, 본 발명의 실시 형태의 어레이 기관 및 액정 표시 소자에 대해서 설명한다.

[0065] 또한, 본 발명에 있어서, 노광시에 있어서 조사되는 「방사선」에는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 하전 입자선 등이 포함된다.

[0066] <액정 표시 소자>

[0067] 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 본 실시 형태의 어레이 기관을 이용하여 구성된 IPS 모드의 컬러 액정 표시 소자이다.

[0068] 이 액정 표시 소자는, 액티브 매트릭스형의 IPS 모드의 컬러 액정 표시 소자로 할 수 있다.

[0069] 또한, 액정 표시 소자는, 스위칭 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.

[0070] 도 1은 본 실시 형태의 어레이 기관에 대해서, 화소 부분의 요부(要部) 구조를 개략적으로 나타내는 평면도이다.

- [0071] 도 2는 도 1의 A-A' 선을 따른 단면 구조를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [0072] 도 1 및 도 2에 있어서, 어레이 기관(1)은, 투명한 기관(4)의 한쪽의 면에, 스위칭 능동 소자(8)가 배치된 구조를 갖는다. 스위칭 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 TFT(Thin Film Transistor) 소자를 구성하고 있다. 반도체층(8a)은, 예를 들면, a-Si(어모퍼스-실리콘) 또는 미결정 실리콘을 이용하여 형성할 수 있다. 게이트 전극(7a)을 덮도록 배치된 게이트 절연막(31)은, 예를 들면, SiO₂ 등의 금속 산화물이나 SiN 등의 금속 질화물로 형성할 수 있다.
- [0073] 스위칭 능동 소자(8) 위에는, 스위칭 능동 소자(8)를 피복하도록, 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 기관에서는, 이 제3 절연막인 무기 절연막(32)을 형성하지 않고, 스위칭 능동 소자(8) 위에, 후술하는 제1 절연막인 절연막(12)을 배치하는 구조로 하는 것도 가능하다.
- [0074] 스위칭 능동 소자(8) 위에는, 무기 절연막(32)을 덮도록 하여, 제1 절연막인 절연막(12)이 배치된다. 절연막(12)은, 나중에 상술하는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 절연막이고, 유기 재료를 이용하여 형성되는 유기 절연막이다. 절연막(12)은, 평탄화막으로서의 기능을 구비하고 있는 것이 바람직하고, 이 관점에서 두껍게 형성된다. 예를 들면, 일반적인 구조의 스위칭 능동 소자(8)의 경우, 절연막(12)은, 1 μm~6 μm의 막두께로 형성할 수 있다.
- [0075] 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 조성물을 이용하여 형성된다. 따라서, 예를 들면, 절연막(12)에 방사선을 조사하여 관통공을 형성한 후, 이 절연막(12)을 마스크로 하여 절연막(32)에 대하여 드라이 에칭을 행함으로써, 콘택트홀(17)을 형성할 수 있다. 또한, 어레이 기관(1)이 절연막(32)을 갖지 않는 구조인 경우, 절연막(12)에 방사선을 조사하여 형성되는 관통공이 콘택트홀(17)이 된다.
- [0076] 절연막(12)의 상면은 평탄하고, 이 위에 공통 전극(14)이 형성되어 있다. 공통 전극(14)은, 콘택트홀(17)을 피해 배치된다.
- [0077] 공통 전극(14)은, 예를 들면, ITO(Indium Tin Oxide) 등의 투명 도전 재료로 이루어지는 막을, 스퍼터링법 등을 이용하여 성막한다. 그리고, 포토리소그래피법 등을 이용하여 패터닝을 행하고, 콘택트홀(17)을 둘러싸도록 개구부를 형성한다. 이에 따라, 도 2의 구조의 공통 전극(14)을 형성할 수 있다.
- [0078] 절연막(12)과 공통 전극(14) 위에는, 이들을 피복하도록 하여, 제2 절연막으로서의 무기 절연막(33)이 형성되어 있다. 또한, 무기 절연막(33)은, 절연막(12)의 콘택트홀(17)과 동일한 위치에 개구부를 갖고 있다. 이 때문에, 절연막(12)의 콘택트홀(17)은, 무기 절연막(33)에 의해 막히는 일은 없고, 후술하는 화소 전극(9)과, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과의 사이의 전기적인 접속을 가능하게 한다. 이때, 콘택트홀(17)은, 상부와 저부가 개구하여 절연막(12)을 관통하는 상태가 보존유지되면 좋고, 콘택트홀(17)의 내벽 중 적어도 일부가 무기 절연막(33)에 의해 피복되어 있어도 좋다.
- [0079] 무기 절연막(33)은, 예를 들면, SiO₂ 등의 금속 산화물이나 SiN 등의 금속 질화물로 형성된다. 그리고, 포토리소그래피법 등을 이용하여 패터닝된다. 구체적으로는, 무기 절연막(33)은, 절연막(12)이 콘택트홀(17)을 막는 일이 없도록 패터닝될뿐만 아니라, 공통 전극(14)을 덮도록 배치된다.
- [0080] 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.
- [0081] 무기 절연막(33) 위에는, 화소 전극(9)이 형성되어 있다. 화소 전극(9)은, 투명 전극이며, 빗살 형상으로 형성된 부분을 갖는다(이하, 단순히 「빗살 형상」 또는 「빗살 형상의」라고 칭함). 빗살 형상의 화소 전극(9)은, 콘택트홀(17)을 통하여, 반도체층(8a)에 접속하는 제1 소스-드레인 전극(6)과 접속한다. 이러한 구조로 함으로

써, 화소의 개(開)효율을 향상시킬 수 있다.

- [0082] 화소 전극(9)은, 다음과 같이 하여 형성될 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 패터닝을 행해, 빗살 형상의 전극을 형성한다.
- [0083] 화소 전극(9) 위에는, 화소 전극(9)을 덮도록, 배향막(10)을 형성하는 것이 가능하다. 배향막(10)은, 액정의 배향을 제어한다.
- [0084] 어레이 기판(1)에서는, 영상 신호선(5)과 주사 신호선(7)이 매트릭스 형상으로 배설된다. 스위칭 능동 소자(8)는, 영상 신호선(5)과 주사 신호선(7)의 교차부 근방에 형성되어 있고, 그들은, 어레이 기판(1) 상에서 구획된 각 화소를 구성한다.
- [0085] 본 실시 형태의 어레이 기판(1)의 절연막(12)은, 영상 신호선(5) 등과 스위칭 능동 소자(8)가 형성된 기판(4) 상에, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 콘택트홀(17)의 형성 등의 필요한 패터닝을 한 후, 가열 경화하여 형성된다.
- [0086] 절연막(12)의 형성에 이용되는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형 또는 네거티브형 중 어느 하나로 할 수도 있다. 예를 들면, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 절연막에서는, 방사선에 감응하면 현상액으로의 용해성이 증대하여 감응 부분이 제거된다. 따라서, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물을 사용하는 경우, 절연막의 콘택트홀의 형성 부분에 감방사선을 조사함으로써, 비교적 용이하게 소망하는 콘택트홀을 형성할 수 있다.
- [0087] 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 절연막에서는, 방사선에 감응하면 현상액으로의 용해성이 저하되기 때문에, 비감응 부분이 제거된다. 따라서, 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 사용하는 경우, 절연막의 콘택트홀의 형성 부분 이외에 감방사선을 조사함으로써, 소망으로 하는 콘택트홀을 형성할 수 있다. 포지티브형과 비교하여, 콘택트홀의 형상 제어가 어려워지는 단점이 있지만, 얻어지는 절연막의 투명성이나 내열성 등의 점에서, 장점이 있다.
- [0088] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형, 네거티브형 모두 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체인 바의 알칼리 가용성 수지를 갖는다. 감방사선성 수지 조성물로 형성된 도막에 방사선 조사하여 패턴 형성 후, 추가로 가열에 의해 경화함으로써, 중합성기를 갖는 수지끼리가, 중합성기가 가열로 반응함으로써 가교하여, 고도로 가교 네트워크를 형성한 경화막을 형성할 수 있다. 이러한 경화막은, 그 후 추가로 가열되는 일이 있어도, 막의 신축이 작기 때문에, 이 위에 형성되는 막에 부여하는 스트레스를 최소한으로 할 수 있다. 따라서, 절연막(12)을 형성한 후, 이 위에 형성되는 기타 막의 경화 공정에서, 절연막(12)이 추가로 가열 처리를 받아도, 그에 의한 절연막(12)의 사이즈의 변동은 최소한으로 억제된다. 이에 따라, 절연막(12) 상의 공통 전극(14)이나 무기 절연막(33)에 가해지는 스트레스를 작게 할 수 있다.
- [0089] 절연막(12)의 가열에 의한 막의 신축이 작음으로써, ITO 등으로 이루어지는 공통 전극(14)과 그 위에 배치되는 무기 절연막(33)과의 사이의 접착력이 약한 경우라도, 공통 전극(14)과 무기 절연막(33)과의 사이에서 박리가 발생하는 것을 방지할 수 있다.
- [0090] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 그 조성을 최적화함으로써, 200℃ 이하의 저온의 가열에 의해 경화시킬 수 있다. 따라서, 어레이 기판의 제조 공정에 있어서의 저온 열처리를 가능하게 하여, 에너지 절약의 관점에서도 적합한 절연막이 된다.
- [0091] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기판(1)에서는, 화소 전극(9)을 형성한 후, 액정 배향용의 배향막(10)을 형성하는 것이 가능하다. 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)의 감방사선성 수지 조성물은, 절연막(12)의 형성에 이용되는 감방사선성 수지 조성물과는 상이한 것이지만, 200℃ 이하의 저온 열처리로 경화한다. 또한, (2)는, 용매 가용형의 폴리이미드이며, (1)과 동일하게, 200℃ 이하의 가열 처리로 경화한다. 따라서, 이들 재료에 의해 배향막(1)을 형성함으로써, 배향막(10)의 형성 공정에 있어서의 가열에 의해 일어나는 절연막(12)의 신축을 최소한으로 할 수 있다. 또한, 200℃ 이하에서의 가열 처리가 가능해짐으로써, 에너지 절약의 관점에서도 바람직한 어레이 기판의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0092] 도 3은 본 실시 형태의 어레이 기판을 이용한 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.
- [0093] 도 3에 나타내는 바와 같이, 액정 표시 소자(41)는, 도 1 및 도 2에 나타낸 어레이 기판(1)과, 컬러 필터 기판

기관(22)에 의해, 액정층(23)을 협지한 구성을 갖는다. 어레이 기관(1)에서는, 절연막(12) 및 제2 절연막(32)을 관통하여 형성된 콘택트홀(17)을 통하여, 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 인가되어, 공통 전극(14)과의 사이에 발생하는 횡전계에 의해, 액정층(23)의 액정 분자를 기관(4, 11)의 평면과 평행한 면 내에 있어서 회전 동작시킨다. 이것을 이용하여, 액정 표시 소자(41)는, 화소마다 액정층(23)의 빛의 투과 특성을 제어하여 화상을 형성한다. 여기에서, 액정 표시 소자(41)는 IPS 모드의 소자이며, 액정 분자의 동작이 종래의 TN 모드 등과 상이하다. 이 때문에, 액정 표시 소자(41)는, 액정층을 협지하는 기관(4, 11)에 대한 액정 분자의 틸트각의 변화가 적다. 따라서, 넓은 시각 특성을 실현하고, 고화질화의 화상 표시가 가능해진다.

[0106] 또한, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)에서는, 공통 전극(14) 위에 무기 절연막(33)이 형성되고, 추가로 무기 절연막(33) 위에 빗살 형상의 화소 전극(9)이 배치된다. 이 구조에 의하면, 화소의 개구율이 향상되어, 고휘도로의 화상 표시가 실현된다.

[0107] 또한, 액정 표시 소자(41)에서는, 절연막(12)이, 후술하는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되어 있다. 이 때문에, 절연막(12)은, 방사선 조사 후의 가열 경화에 의한 형성 후, 추가로 가열되는 경우가 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 무기 절연막(33)에 가해지는 스트레스를 최소한으로 할 수 있다.

[0108] 상기한 점에서, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(41)에서는, ITO 등으로 이루어지는 공통 전극(14)과 그 위에 배치되는 무기 절연막(33)과의 사이의 접착력이 약한 경우라도, 공통 전극(14)과 무기 절연막(33)과의 사이에서 박리가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 이에 따라, 휘도가 높고, 높은 신뢰성을 갖는 액정 표시 소자(41)로 할 수 있다.

[0109] 이상과 같이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 우수한 화질과 높은 신뢰성을 구비하지만, 이러한 성능의 실현에 있어서, 본 실시 형태의 어레이 기관의 주요한 구성 요소가 되는 절연막의 특성이 중요해진다. 즉, 본 실시 형태의 어레이 기관에 있어서, 전극과 배선과의 사이에는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 절연막이 배치되지만, 이 절연막이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자가 우수한 화질과 높은 신뢰성의 실현에 크게 기여하고 있다. 상기한 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 절연막은, 유기 재료를 이용하여 구성되지만, 막이 된 후에 열이력을 받아도, 막의 신축률이 작다는 특징을 구비한다.

[0110] 다음으로, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 대해서 상세하게 설명한다.

[0111] <감방사선성 수지 조성물>

[0112] 본 실시 형태의 어레이 기관에 있어서, 그 구성 부재 중 하나인 절연막의 제조에 이용되는 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형, 네거티브형 모두, 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로 하며, 포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 경우, [B] 퀴논디아지드 화합물을 추가의 필수 성분으로서 함유하고, 네거티브형 감방사선성 수지 조성물의 경우는, [C] 중합성 화합물 및, [D] 감방사선성 중합 개시제를 함유한다.

[0113] 감방사선성 수지 조성물은, 포지티브형 및 네거티브형 모두, [E] 열산발생제를 함유할 수 있고, 또한, 후술하는 [F] 경화촉진제를 함유할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, 그 외의 임의 성분을 함유해도 좋다.

[0114] 이하, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 각 성분 대해서 설명한다.

[0115] <[A] 알칼리 가용성 수지>

[0116] [A] 알칼리 가용성 수지는, 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 수지로, 알칼리 현상성을 갖는 수지이면, 특별히 한정되지 않는다.

[0117] 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 실시 형태의 절연막을 형성할 수 있다.

- [0118] (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 산무수물 부위에 (메타)아크릴산을 반응시키는 방법 등에 의해 형성할 수 있다. 이들 중 특히, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시키는 방법이 바람직하다.
- [0119] 카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기를 갖는 구성 단위로서 에폭시기를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지는, (A1) 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종(이하, 「(A1) 화합물」이라고도 칭함)과, (A2) 에폭시기 함유 불포화 화합물(이하, 「(A2) 화합물」이라고도 칭함)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.
- [0120] [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 칭함)을 추가로 더하여, 공중합체로 할 수도 있다. 또한, [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 있어서는, 상기 (A1) 화합물, (A2) 화합물 및 (A3) 화합물뿐만 아니라, (A4) 화합물(상기(A1), (A2) 및 (A3) 화합물에 유래하는 구성 단위 이외의 구성 단위를 부여하는 불포화 화합물)을 추가로 더하여, 공중합체로 할 수도 있다. 이하, 각 화합물을 상술한다.
- [0121] [(A1) 화합물]
- [0122] (A1) 화합물로서는, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르 등을 들 수 있다.
- [0123] 불포화 모노카본산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0124] 불포화 디카본산으로서, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0125] 불포화 디카본산의 무수물로서, 예를 들면, 상기 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등을 들 수 있다.
- [0126] 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서, 예를 들면, 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등을 들 수 있다.
- [0127] 이들 (A1) 화합물 중, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성으로부터 보다 바람직하다.
- [0128] 이들 (A1) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0129] (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 최적화할 뿐만 아니라, 방사선성 감도가 우수한 절연막을 얻을 수 있다.
- [0130] [(A2) 화합물]
- [0131] (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.
- [0132] 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 등을 들 수 있다. 이들 중, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헥틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실, 아크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실 등이, 공중합 반응성 및 절연막 등의 내용매성 등의 향상의 관점에서 바람직하다.

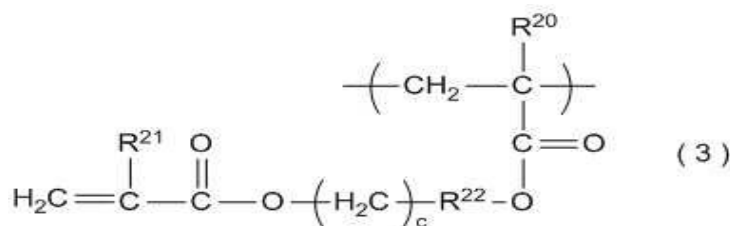
- [0133] 옥세타닐기를 갖는 불포화 화합물로서는, 예를 들면,
- [0134] 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄 등의 아크릴산 에스테르;
- [0135] 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 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.
- [0136] 이들 (A2) 화합물 중, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄이 바람직하다. 이들 (A2) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0137] (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 실시 형태의 절연막을 형성할 수 있다.
- [0138] [(A3) 화합물]
- [0139] (A3) 화합물로서는, 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 페놀성 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 하이드록시스티렌을 들 수 있다.
- [0140] 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르로서는, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 3-하이드록시프로필, 아크릴산 4-하이드록시부틸, 아크릴산 5-하이드록시펜틸, 아크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0141] 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서는, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 3-하이드록시프로필, 메타크릴산 4-하이드록시부틸, 메타크릴산 5-하이드록시펜틸, 메타크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0142] 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.
- [0143] 하이드록시스티렌으로서, o-하이드록시스티렌, p-하이드록시스티렌, α-메틸-p-하이드록시스티렌이 바람직하다. 이들 (A3) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0144] (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.
- [0145] [(A4) 화합물]
- [0146] (A4) 화합물은, 상기한 (A1) 화합물, (A2) 화합물 및 (A3) 화합물 이외의 불포화 화합물이면, 특별히 제한되지 않는다. (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.
- [0147] 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.
- [0148] 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.
- [0149] 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.

- [0150] 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.
- [0151] 메타크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0152] 아크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산 페닐, 아크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0153] 불포화 디카본산 디에스테르로서는, 예를 들면, 말레산 디에틸, 푸마르산 디에틸, 이타콘산 디에틸 등을 들 수 있다.
- [0154] 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.
- [0155] 불포화 방향족 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다.
- [0156] 공액 디엔으로서, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0157] 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 메타크릴산 테트라하이드로푸르프릴, 2-메타크릴로일옥시-프로피온산 테트라하이드로푸르프릴에스테르, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0158] 그 외의 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산 비닐 등을 들 수 있다.
- [0159] 이들 (A4) 화합물 중, 메타크릴산 쇄상 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 메타크릴산 아릴에스테르, 말레이미드 화합물, 테트라하이드로푸란 골격, 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 테트라하이드로푸르프릴, 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서 바람직하다.
- [0160] 이들 (A4) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0161] (A4) 화합물의 사용 비율로서는, (A1) 화합물, (A2) 화합물 그리고 (A4) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A3) 화합물)의 합계에 기초하여, 10질량%~80질량%가 바람직하다.
- [0162] <카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기로서 에폭시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 1>
- [0163] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 상기 (A1) 화합물 그리고 (A2) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A3) 화합물 및 (A4) 화합물)을 공중합함으로써 제조할 수 있다. 이러한 합성 방법의 의하면, 적어도 에폭시기 함유 구성 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.
- [0164] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 디프로필렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0165] [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.
- [0166] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 있어서는, 분자량의 조정을 목적으로 하여, 분자량 조정

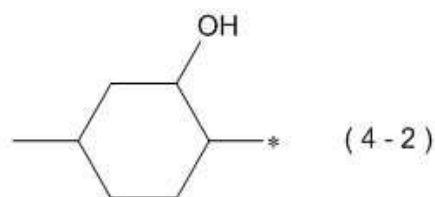
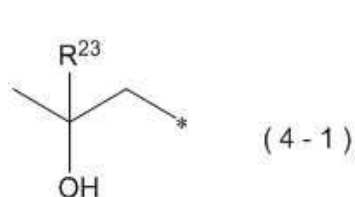
제를 사용할 수 있다.

- [0167] 분자량 조정제로서는, 예를 들면, 클로로포름, 4브롬화 탄소 등의 할로겐화 탄화수소류; n-헥실메르캡탄, n-옥틸메르캡탄, n-도데실메르캡탄, t-도데실메르캡탄, 티오글리콜산 등의 메르캡탄류; 디메틸잔토젠술피드, 디이소프로필잔토젠디술피드 등의 잔토젠류; 테르피놀렌, α-메틸스티렌다이어 등을 들 수 있다.
- [0168] [A] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 1,000~30,000이 바람직하고, 5,000~20,000이 보다 바람직하다. [A] 알칼리 가용성 수지의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 방사선에 대한 감도 및 현상성을 높일 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 수평균 분자량(Mn)은, 하기의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.
- [0169] 장치: GPC-101(쇼와덴코샤 제조)
- [0170] 컬럼: GPC-KF-801, GPC-KF-802, GPC-KF-803 및 GPC-KF-804를 결합
- [0171] 이동상: 테트라하이드로푸란
- [0172] 컬럼 온도: 40℃
- [0173] 유속: 1.0mL/분
- [0174] 시료 농도: 1.0질량%
- [0175] 시료 주입량: 100 μL
- [0176] 검출기: 시차 굴절계
- [0177] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0178] <카복실기를 갖는 구성 단위와 중합성기로서 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위를 포함하는 [A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 2>
- [0179] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 전술한 (A1) 화합물을 1종 이상 사용하여 합성할 수 있는 공중합체(이하, 「특정 공중합체」라고도 칭함)와, 상기 (A2) 화합물을 반응시켜 합성할 수 있다. 이러한 합성 방법에 의하면, 적어도 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.
- [0180] [A] 알칼리 가용성 수지가 포함하는 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구성 단위는, 공중합체 중의 카복실기에 에폭시기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르를 반응시켜 얻을 수 있고, 반응 후의 (메타)아크릴기를 갖는 구성 단위는, 하기식 (3)으로 나타난다. 이 구성 단위는, (A1) 화합물에 유래하는 특정 공중합체 중의 카복실기와 (A2) 화합물의 에폭시기가 반응하여, 에스테르 결합을 형성하여 얻을 수 있다.



[0181]

- [0182] 상기식 (3) 중, R^{20} 및 R^{21} 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다. c 는, 1~6의 정수이다. R^{22} 는, 하기식 (4-1) 또는 하기식 (4-2)로 나타나는 2가의 기이다.



[0183]

- [0184] 상기식 (4-1) 중, R^{23} 은, 수소 원자 또는 메틸기이다. 상기식 (4-1) 및 상기식 (4-2) 중, *는, 산소 원자와 결

합하는 부위를 나타낸다.

- [0185] 상기식 (3)으로 나타나는 구성 단위에 대해서, 예를 들면, 카복실기를 갖는 공중합체에, (A2) 화합물로서 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3) 중의 R²²는, 식 (4-1)이 된다. 한편, (A2) 화합물로서 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3) 중의 R²²는, 식 (4-2)가 된다.
- [0186] 특정 공중합체의 합성시에 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.
- [0187] 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.
- [0188] 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, 통상 0.1질량%~50질량%, 바람직하게는 0.1질량%~20질량%이다.
- [0189] 특정 공중합체는, 중합 반응 용액인 채 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋고, 특정 공중합체를 일당 용액으로부터 분리한 후에 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋다.
- [0190] 또한, 특정 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)는, 5.0 이하가 바람직하고, 3.0 이하가 보다 바람직하다.
- [0191] 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.
- [0192] 특정 공중합체 중의 (A1) 화합물에 유래하는 구성 단위의 함유율은, 5질량%~60질량%가 바람직하고, 7질량%~50질량%가 보다 바람직하고, 8질량%~40질량%가 특히 바람직하다.
- [0193] 특정 공중합체 중의 (A1) 화합물 이외의 (A3) 화합물, (A4) 화합물 등의 화합물에 유래하는 구성 단위의 함유율은, 10질량%~90질량%, 20질량%~80질량%이다.
- [0194] 특정 공중합체와 (A2) 화합물과의 반응에 있어서는, 필요에 따라서 적당한 촉매의 존재하에 있어서, 바람직하게는 중합 금지제를 포함하는 공중합체의 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.
- [0195] (A2) 화합물의 사용 비율은, 특정 공중합체 중의 (A1) 화합물에 유래하는 카복실기에 대하여, 5질량%~99질량%가 바람직하고, 10질량%~97질량%가 보다 바람직하다. (A2) 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 특정 공중합체와의 반응성, 절연막의 경화성 등이 보다 향상된다. (A2) 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0196] < [B] 퀴논디아지드 화합물 >
- [0197] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로서 함유할 뿐만 아니라, [B] 퀴논디아지드 화합물을 함유할 수 있다. 이에 따라, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0198] [B] 퀴논디아지드 화합물은, 방사선의 조사에 의해 카본산을 발생하는 퀴논디아지드 화합물이다. [B] 퀴논디아지드 화합물로서는, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(이하, 「모핵」이라고 칭함)과, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드와의 축합물을 이용할 수 있다.
- [0199] 전술한 모핵으로서, 예를 들면, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 펜타하이드록시벤조페논, 헥사하이드록시벤조페논, (폴리하이드록시페닐)알칸, 그 외의 모핵 등을 들 수 있다.

- [0200] 트리하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0201] 테트라하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,2',4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,3'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 2,3,4,2'-테트라하이드록시-4'-메틸벤조페논, 2,3,4,4'-테트라하이드록시-3'-메톡시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0202] 펜타하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,3,4,2',6'-펜타하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0203] 헥사하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논, 3,4,5,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0204] (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-페닐프로판, 4,4'-[1-[4-[1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸렌]비스페놀, 비스(2,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥사놀, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리하이드록시플라반 등을 들 수 있다.
- [0205] 그 외의 모핵으로서는, 예를 들면, 2-메틸-2-(2,4-디하이드록시페닐)-4-(4-하이드록시페닐)-7-하이드록시크로만, 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.
- [0206] 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]에틸렌]비스페놀이 바람직하게 이용된다.
- [0207] 1,2-나프토크논디아지드술폰산 할라이드로서는, 1,2-나프토크논디아지드술폰산 클로라이드가 바람직하다. 1,2-나프토크논디아지드술폰산 클로라이드로서는, 예를 들면, 1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산 클로라이드, 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산 클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중, 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰산 클로라이드가 보다 바람직하다.
- [0208] 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(모핵)과, 1,2-나프토크논디아지드술폰산 할라이드와의 축합 반응에 있어서는, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물 중의 OH기수에 대하여, 바람직하게는 30몰%~85몰%, 보다 바람직하게는 50몰%~70몰%에 상당하는 1,2-나프토크논디아지드술폰산 할라이드를 이용할 수 있다. 축합 반응은, 공지의 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0209] 또한, [B] 퀴논디아지드 화합물로서는, 상기에 예시한 모핵의 에스테르 결합을 아미드 결합으로 변경한 1,2-나프토크논디아지드술폰산 아미드류, 예를 들면, 2,3,4-트리아미노벤조페논-1,2-나프토크논디아지드-4-술폰산 아미드 등도 적합하게 사용된다.
- [0210] 이들 [B] 퀴논디아지드 화합물은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 퀴논디아지드 화합물의 사용 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 5질량부~100질량부가 바람직하고, 10질량부~50질량부가 보다 바람직하다. [B] 퀴논디아지드 화합물의 사용 비율을 전술한 범위로 함으로써, 현상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 방사선의 조사 부분과 미조사 부분과의 용해도의 차이를 크게 하여, 패터닝 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 절연막의 내용매성을 양호한 것으로 할 수도 있다.
- [0211] <[C] 중합성 화합물>
- [0212] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지를 필수 성분으로서 함유할 뿐만 아니라, 전술한 [B] 퀴논디아지드 화합물을 대신하여, [C] 중합성 화합물과 후술하는 [D] 감방사선성 중합 개시제를 함유할 수 있다. 이에 따라, 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능하다.
- [0213] 본 실시 형태의 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, 폴

리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디(메타)아크릴레이트, 디메틸올트리사이클로 데칸디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메타)아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 2-(2'-비닐옥시에톡 시)에틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메 타)아크릴레이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메 타)아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트 등의 외에, 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구 조를 갖고 그리고 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 수산기를 갖고 그리고 3개~5개의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 우레탄(메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.

[0214] [C] 중합성 화합물은, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0215] 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [C] 중합성 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대 하여 20질량부~200질량부가 바람직하고, 40질량부~160질량부가 보다 바람직하다. [C] 중합성 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 밀착성이 우수하고, 저노광량에 있어서도 충분한 경도를 갖는 경화막, 즉, 절연 막으로 할 수 있다.

[0216] <[D] 감방사선성 중합 개시제>

[0217] 본 실시 형태의 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] 감 방사선성 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 이 들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0218] 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-테트라하이드로푸라 닐벤조일)-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-디옥소라닐)메톡시벤조일}-9H-카르바 졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.

[0219] 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-디옥소라닐)메톡시벤조일}-9H-카르바졸- 3-일]-1-(0-아세틸옥심)이 바람직하다.

[0220] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면, α-아미노케톤 화합물, α-하이드록시케톤 화합물을 들 수 있다.

[0221] α-아미노케톤 화합물로서는, 예를 들면, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아 미노-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.

[0222] 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-하이드록시사이 클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.

[0223] 아세토페논 화합물로서는, α-아미노케톤 화합물이 바람직하고, 특히, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노 페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오 페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온이 바람직하다.

[0224] 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'-테트라페 닐-1,2'-비이미다졸이 보다 바람직하다.

[0225] [D] 감방사선성 중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. [D] 감방사선성 중합 개

시제의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 1질량부~40질량부가 바람직하고, 5질량부~30질량부가 보다 바람직하다. [D] 감방사선성 중합 개시제의 사용 비율을 1질량부~40질량부로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물은, 저노광량이라도, 높은 내용매성, 높은 경도 및 높은 밀착성을 갖는 절연막을 형성할 수 있다.

<[E] 열산발생제>

본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [E] 열산발생제를 함유할 수 있다. 여기에서, 열산발생제는, 열을 가함으로써 [A] 알칼리 가용성 수지를 경화시킬 때의 촉매로서 작용하는 산성 활성 물질을 방출할 수 있는 화합물이라고 정의된다. 이러한 [E] 열산발생제를 이용하는 것은, 특히 200℃ 이하의 경화 온도를 가능하게 하는 점에서 적합하다. 즉, [E] 열산발생제의 사용에 의해, 감방사선성 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, 나중의 공정에서 열이력을 받아도, 막의 신축률을 작게 하는 것이 가능해진다. 이러한 효과는, 후술하는 [F] 경화촉진제와의 조합에 의해 발현하기 쉬워진다.

[E] 열산발생제에는, 이온성 화합물 및 비이온성 화합물이 포함된다.

이온성 화합물로서는, 중금속이나 할로젠 이온을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

이온성의 [E] 열산발생제로서는, 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, 이들 메탄술포산염, 트리플루오로메탄술포산염, 캄퍼술포산염, p-톨루엔술포산염, 헥사플루오로포스폰산염 등을 들 수 있다.

비이온성의 [E] 열산발생제로서는, 예를 들면, 할로겐 함유 화합물, 디아조메탄 화합물, 술폰 화합물, 술폰산 에스테르 화합물, 카본산 에스테르 화합물, 인산 에스테르 화합물, 술폰이미드 화합물, 술폰벤조트리아졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중, 특히 술폰이미드 화합물이 바람직하다.

솔폰이미드 화합물로서는, 예를 들면, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-105」, 미도리카가쿠샤), N-(캄퍼술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-106」, 미도리카가쿠샤), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드(상품명 「SI-101」, 미도리카가쿠샤), N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(캄퍼술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-플루오로페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)디페닐말레이미드(상품명 「PI-105」, 미도리카가쿠샤), N-(캄퍼술포닐옥시)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」, 미도리카가쿠샤), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-101」, 미도리카가쿠샤), N-(트리플루오로메탄술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-105」, 미도리카가쿠샤), N-(노나플루오로부탄술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-109」, 미도리카가쿠샤), N-(캄퍼술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드(상품명 「NDI-106」, 미도리카가쿠샤), N-(캄퍼술포닐옥시)-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-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)-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-(4-플루오로페닐술포닐옥시)-7-옥사바이사이클로[2.2.1]헵토-5-엔-2,3-디카복실이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)바이사이클로[2.2.1]헵탄-5,6-옥시-2,3-디카복실이미드, N-(캄퍼술포닐옥시)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」, 미도리카가쿠샤), N-(캄퍼술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-106」, 미도리카가쿠샤), N-(4-메틸페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-101」, 미도리카가쿠샤), N-(페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-102」, 미도리카가쿠샤).

명 「NAI-100」, 미도리카가쿠샤), N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(펜타플루오로에틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헵타플루오로프로필술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(노나플루오로부틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-109」, 미도리카가쿠샤), N-(에틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(프로필술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(부틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드(상품명 「NAI-1004」, 미도리카가쿠샤), N-(펜틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헥실술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(헵틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(옥틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드, N-(노닐술포닐옥시)나프틸디카복실이미드 등을 들 수 있다.

[0233] 그 외의 [E] 열산발생제로서는, 예를 들면, 1-(4-n-부톡시나프탈렌-1-일)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, 1-(4,7-디부톡시-1-나프탈레닐)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트 등의 테트라하이드로티오페늄염을 들 수 있다.

[0234] 이들 [E] 열산발생제 중, [A] 알칼리 가용성 수지의 경화 반응의 촉매 작용의 점에서, 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트, 1-(4,7-디부톡시-1-나프탈레닐)테트라하이드로티오페늄트리플루오로메탄술포네이트, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)나프틸디카복실이미드가 보다 바람직하다.

[0235] [E] 열산발생제의 사용량은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 1질량부~5질량부가 보다 바람직하다. [E] 열산발생제의 사용량을 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 감도를 최적화하고, 투명성을 유지하면서 표면 경도가 높은 경화막 즉, 절연막을 형성할 수 있다.

[0236] <[F] 경화촉진제>

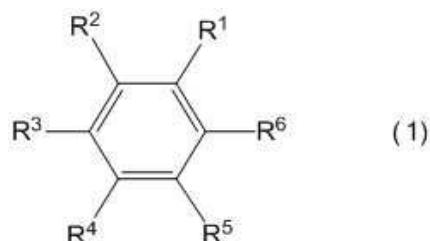
[0237] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [F] 경화촉진제를 함유할 수 있다. [F] 경화촉진제는, 경화를 촉진하는 기능을 완수하는 화합물로서, 200℃ 이하의 저온 경화를 실현하는 점에서 적합하다.

[0238] [F] 경화촉진제는, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물이다.

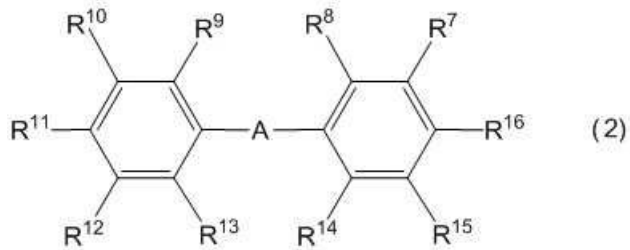
[0239] 감방사선성 수지 조성물이, 그 특정의 화합물군으로부터 선택되는 [F] 경화촉진제를 함유함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 경화가 촉진되어, 절연막의 저온 경화, 구체적으로는 200℃ 이하에서의 경화를 실현할 수 있다. 이에 따라, 나중의 공정에서 열이력을 받아도, 막의 신축률을 작게 하는 것이 가능해진다. 이러한 효과는, [E] 열산발생제와의 조합으로 발현하기 쉬워진다. 또한, [F] 경화촉진제를 이용함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수도 있다. 이하, [F] 경화촉진제에 함유될 수 있는 각 화합물에 대해서 상술한다.

[0240] [식 (1) 및 식 (2)로 나타나는 화합물]

[0241] [F] 경화촉진제로서는, 하기식 (1) 및 하기식 (2)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물이 적합한 화합물로서 들 수 있다. 이들 화합물은, 아미노기와 전자 결핍기를 갖고, 이러한 화합물을 이용함으로써, 절연막의 저온 경화를 실현할 수 있다. 따라서, 나중의 공정에서 열이력을 받아도, 막의 신축률을 작게 하는 것이 가능해진다. 또한, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수도 있다. 또한, 이러한 [F] 경화촉진제를 이용하여 얻어진 절연막을 어레이 기판에 적용함으로써, 액정 표시 소자의 전압 보전율을 보다 향상할 수 있다.



[0242]



[0243]

[0244]

상기식 (1) 중, $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이다. 단, $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 그리고 $R^1 \sim R^6$ 중 적어도 1개는 아미노기이며, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다.

[0245]

상기식 (2) 중, $R^7 \sim R^{16}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이다. 단, $R^7 \sim R^{16}$ 중 적어도 1개는 아미노기이다. 또한, 그 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다. A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술폰닐기, 술폰닐기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이다. 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로젠 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋다.

[0246]

상기식 (1) 및 상기식 (2)의 $R^1 \sim R^{16}$ 으로 나타나는 전자 흡인성기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로메틸기, 카복실기, 아실기, 알킬술폰닐기, 알킬옥시술폰닐기, 디시아노비닐기, 트리스시아노비닐기, 술폰닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 니트로기, 알킬옥시술폰닐기, 트리플루오로메틸기가 바람직하다. 또한, A로 나타나는 기로서는, 술폰닐기, 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 메틸렌기를 들 수 있다.

[0247]

상기식 (1) 및 식 (2)로 나타나는 화합물로서는, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,3-비스(4-아미노페닐)숙시노니트릴, 4,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노페닐벤조에이트, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-디아미노-2-클로로벤젠, 1,4-디아미노-2-브로모벤젠, 1,4-디아미노-2-요오도벤젠, 1,4-디아미노-2-니트로벤젠, 1,4-디아미노-2-트리플루오로메틸벤젠, 2,5-디아미노벤조니트릴, 2,5-디아미노아세트페논, 2,5-디아미노벤조산, 2,2'-디클로로벤지딘, 2,2'-디브로모벤지딘, 2,2'-디요오도벤지딘, 2,2'-디니트로벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3-아미노벤젠술폰산 에틸, 3,5-비스(트리플루오로메틸)-1,2-디아미노벤젠, 4-아미노니트로벤젠, N,N-디메틸-4-니트로아닐린이 바람직하고, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3-아미노벤젠술폰산 에틸, 3,5-비스(트리플루오로메틸)-1,2-디아미노벤젠, 4-아미노니트로벤젠, N,N-디메틸-4-니트로아닐린이 보다 바람직하다.

[0248]

상기식 (1) 및 상기식 (2)로 나타나는 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기식 (1) 및 상기식 (2)로 나타나는 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~20질량부가 바람직하고, 0.2질량부~10질량부가 보다 바람직하다. 상기식 (1) 및 상기식 (2)로 나타나는 화합물의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 절연막의 경화 촉진을 실현할 수 있다. 아울러, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상하고, 또한 얻어진 절연막을 갖는 어레이 기판을 구비한 액정 표시 소자의 전압 보전율을 높은 레벨로 보존유지할 수 있다.

[0249]

[3급 아민 화합물]

[0250]

반응성의 높은 일반적인 1급 아민 화합물이나 2급 아민 화합물을 에폭시 화합물과 공존시키면, 조성물 용액의 보존 중에 아민의 에폭시기로의 친핵 공격에 의해 경화 반응이 진행되어, 제품으로서의 품질을 손상시킬 우려가 있다. 그러나, 3급 아민을 사용한 경우는, 에폭시 화합물과 공존시켜도 보존 안정성은 양호해진다. 이것은, 3급 아민의 반응성이 비교적 낮기 때문이라고 생각된다.

[0251]

3급 아민 화합물로서는, 예를 들면, N,N-디메틸벤질아민, 트리페닐아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 트리도데실아민, 디부틸벤질아민, 트리나프틸아민, N-에틸-N-메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N-페닐-N-메틸아닐린, N,N-디메틸-p-톨루이딘, N,N-디메틸-4-브로모아닐린, N,N-디메틸-4-메톡시아닐린, N-페닐피페리딘, N-(4-메톡시페닐)피페리딘, N-페닐-1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀린, 6-벤질옥시-N-페닐-7-메톡시-1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀린, N,N'-디메틸피페라진, N,N-디메틸사이클로헥실아민, 2-디메틸아미노메틸페놀, 2,4,6-트리스(디메틸아미노메틸)페놀 등을 들 수 있다.

- [0252] 이들 3급 아민 화합물 중, 트리옥틸아민, 2-디메틸아미노메틸페놀, N,N-디에틸아닐린 등이 바람직하다. 3급 아민 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 3급 아민 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 0.5질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 3급 아민 화합물의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0253] [아미드 화합물]
- [0254] 아미드 화합물로서는, 분자 내에 1개의 아미드 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 예를 들면, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, 프탈아미드산, 아크릴아미드, 벤즈아미드, 나프토아미드, 니코틴아미드, 이소니코틴아미드 등을 들 수 있다.
- [0255] 이들 중, 실온에서의 보존 안정성, 얻어지는 절연막의 내열성, 전압 보전율 등을 향상할 수 있는 관점에서, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, 프탈아미드산이 바람직하다.
- [0256] 또한, 아미드 화합물로서는, 분자 내에 2개의 아미드 결합을 갖는 화합물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 예를 들면, 프탈아미드, 이소프탈아미드, 테레프탈아미드, 말론아미드, 숙신아미드, 아디핀아미드, N,N'-디아세틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디아세틸-헥사메틸렌디아민, N,N'-디아세틸-도데실메틸렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0257] 이들 중, 보존 안정성과 저온 경화를 높은 레벨로 양립할 수 있다는 관점에서, 이소프탈아미드, 아디핀아미드, N,N'-디아세틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디아세틸-헥사메틸렌디아민이 바람직하다.
- [0258] 아미드 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 아미드 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 0.5질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 아미드 화합물의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0259] [티올 화합물]
- [0260] 티올 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물이면 좋고, 이것인 한 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 티오글리콜산 등을 들 수 있다.
- [0261] 또한, 티올 화합물로서는, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 테트라에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 1,4-비스(3-메르캅토프티릴옥시)부탄, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프티레이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토펜틸레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토프티릴옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온 등을 들 수 있다.
- [0262] 티올 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 티올 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 1질량부~20질량부가 바람직하고, 5질량부~15질량부가 보다 바람직하다. 티올 화합물의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0263] [블록 이소시아네이트 화합물]
- [0264] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트기를 활성 수소기 함유 화합물(블록제)과 반응시켜 상온에서 불활성으로 한 것이고, 이것을 가열하면 블록제가 해리되어 이소시아네이트기가 재생된다는 성질을 갖는다. 감방사선성 수지 조성물이 블록 폴리이소시아네이트를 함유함으로써, 이것이 효과적인 가교제가 되어 이소시아네이트-수산기 가교 반응이 진행되어, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0265] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 지방족 또는 지환족다이소시아네이트로부터 유도되는 폴리이소시아네이트와, 활성 수소를 갖는 화합물(블록제)과의 공지의 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0266] 예를 들면, 이소시아네이트기를 메틸에틸케톤의 옥심으로 블록한 것으로서, 듀라네이트(DURANATE)(등록상표) TPA-B80E, 동(同) TPA-B80X, 동 E402-B80T, 동 MF-B60XN, 동 MF-B60X, 동 MF-B80M(이상, 아사히카세이고교샤);
- [0267] 이소시아네이트기를 활성 메틸렌으로 블록한 것으로서, 듀라네이트(등록상표) MF-K60X(아사히카세이고교샤);
- [0268] (메타)아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 화합물의 블록체로서, 카렌즈(karenz)(등록상표) MOI-BP, 동 MOI-

BM(이상, 쇼와덴코샤)을 들 수 있다.

- [0269] 이들 중, 듀라네이트(등록상표) E402-B80T, 동 MF-K60X를 이용한 경우에는 높은 플렉시블성이 발현되고, 다른 화합물과의 혼합계로 하여 사용함으로써, 자유자재로 그 단단함을 제어할 수 있다.
- [0270] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 블록 폴리이소시아네이트 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 0.5질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 블록 폴리이소시아네이트 화합물의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0271] [이미다졸환 함유 화합물]
- [0272] 이미다졸환 함유 화합물로서는, 2-페닐벤즈이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-메틸벤즈이미다졸이 바람직하다. 이미다졸환 함유 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 이미다졸환 함유 화합물의 함유 비율은, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 0.5질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 이미다졸환 함유 화합물의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0273] <그 외의 임의 성분>
- [0274] 본 실시 형태의 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] 열산발생제 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.
- [0275] [계면활성제]
- [0276] 계면활성제는, 감방사선성 수지 조성물의 도막 형성성을 보다 향상시키는 목적으로 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 그 외의 계면활성제를 들 수 있다.
- [0277] [보존 안정제]
- [0278] 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.
- [0279] [접착조제]
- [0280] 접착조제는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물로부터 얻어지는 절연막과, 그 아래에 있는 층이나 기판 등과의 접착성을 더욱 향상시키는 목적으로 사용할 수 있다. 접착조제로서는, 카복실기, 메타크릴로일기, 비닐기, 이소시아네이트기, 옥시라닐기 등의 반응성 관능기를 갖는 관능성 실란커플링제가 바람직하게 이용되고, 예를 들면, 트리메톡시실릴벤조산, γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란, γ -이소시아네이트프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0281] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>
- [0282] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지와, [B] 퀴논디아지드 화합물 혹은 [C] 중합성 화합물 및 [D] 감방사선성 중합 개시제의 외에, [E] 열산발생제, [F] 경화촉진제, 또는 필요에 따라서 첨가되는 그 외의 임의 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다. 이 감방사선성 수지 조성물은, 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 형상으로 이용된다. 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0283] 본 실시 형태의 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.
- [0284] 용매의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 도포성, 안정성 등의 관점에서, 감방사선성 수지 조성물의 용매를 제외한 각 성분의 합계 농도가, 5질량%~50질량%가 되는 양이 바람직하고, 10질량%~40질량%가 되는 양이 보다 바람직하다. 감방사선성 수지 조성물의 용액을 조제하는 경우,

실제로는, 상기 농도 범위에 있어서, 사용 목적이나 소망하는 막두께의 값 등에 따른 고형분 농도(조성물 용액 중에서 차지하는 용매 이외의 성분)가 설정된다. 더욱 바람직하게는, 기관 상으로의 도막의 형성 방법에 따라서 설정되지만, 이것에 대해서는 후술한다.

- [0285] 이와 같이 하여 조제된 용액 형상의 조성물은, 공경(孔徑) 0.5 μ m 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후에 절연막의 형성에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0286] 상기한 성분과 조정 방법에 의해 얻어지는 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 열이력 후의 신축률이 작은 절연막을 형성할 수 있다. 또한, 이 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.
- [0287] 다음으로, 본 실시 형태의 어레이 기관에 적용 가능한 배향막에 대해서 서술한다. 이러한 배향막은, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여 형성된다. 그래서, 이 배향 처리제에 대해서, 특히 그 주요한 성분을 이하에서 설명한다.
- [0288] <액정 배향제>
- [0289] 본 실시 형태의 액정 배향제는,
- [0290] 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체, 또는,
- [0291] 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 주요한 성분으로서 함유한다. 이들은 모두, 예를 들면, 200℃ 이하 등의 저온 가열로 경화시키는 것이 가능하다. 특히, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체를 함유하는 액정 배향제는, 보다 저온에서의 배향막형성이 가능하다.
- [0292] 이와 같이, 본 실시 형태의 액정 배향제는, 저온 가열에 의한 배향막 형성이 가능하기 때문에, 하층의 절연막에 대하여, 고온에서의 열이력을 부여하지 않아도 된다.
- [0293] 본 실시 형태의 액정 배향제는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, [N] 그 외의 성분을 함유할 수 있다. 이하, 그들 성분에 대해서 설명한다.
- [0294] [[L] 감방사선성 중합체]
- [0295] [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 발생함으로써 막에 이방성을 부여하는 기이다.
- [0296] 광배향성기는, 구체적으로는, 아조벤젠, 스티벤, α -이미노- β -케토에스테르, 스피로피란, 스피로옥사진, 신남산, 칼콘, 스티바졸, 벤질리덴프탈이미딘, 쿠마린, 디페닐아세틸렌 및 안트라센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물 유래의 구조를 갖는 기이다. 이들 중에서도, 신남산 유래의 구조를 갖는 기가 광배향성기로서 특히 바람직하다.
- [0297] [L] 감방사선성 중합체는, 전술한 광배향성기가 직접 또는 연결기를 통하여 결합된 중합체인 것이 바람직하다. 그러한 중합체로서는, 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.
- [0298] 또한, 감방사선성 중합체는, 폴리암산, 폴리이미드 또는 폴리오르가노실록산을 기본 골격으로 하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 폴리오르가노실록산이 특히 바람직하고, 이것은, 예를 들면, 국제공개(WO) 제 2009/025386호 팜플릿에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0299] [[M] 폴리이미드]
- [0300] [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드로서, 본 실시 형태의 액정 배향제에 함유할 수 있다.
- [0301] [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리암산을 탈수 폐환하여 이미드화함으로써 얻을 수 있다. 이러한 폴리암산은, 예를 들면, 테트라카본산 2무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻을 수 있고, 구체적으로는, 일본공

개특허공보 2010-97188호에 기재되는 방법에 따라서 얻을 수 있다.

- [0302] [M] 폴리이미드는, 그 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.
- [0303] [M] 폴리이미드는, 그 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 기재되는 바와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0304] [[N] 그 외의 성분]
- [0305] 본 실시 형태의 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체 및 광배향성기를 갖지 않는 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, 경화촉진제, 에폭시 화합물, 관능성 실란 화합물, 계면활성제, 광증감제 등을 들 수 있다.
- [0306] 다음으로, 본 실시 형태의 절연막, 배향막 및 어레이 기관의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0307] <절연막, 배향막 및 어레이 기관의 제조 방법>
- [0308] 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 공정에 있어서는, 전술한 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 절연막을 형성하는 공정이 주요한 공정으로서 포함된다. 이 절연막의 형성 공정에서는, 절연막에 콘택트홀이 형성된다.
- [0309] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 공정에 있어서는, 어레이 기관 상에 배향막을 형성하기 위해, 전술한 본 실시 형태의 액정 배향제로 배향막을 형성하는 공정이 포함된다. 이하, 절연막과 배향막을 갖는 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0310] 본 실시 형태의 어레이 기관의 제조 방법에서는, 기관 상에 절연막이 형성되도록, 적어도 하기의 공정 [1]~공정 [4]를 하기의 순서로 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 어레이 기관 상에 배향막을 형성하기 위해, 공정 [4]의 후에, 공정 [5]를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0311] [1] 카복실기를 갖는 구성 단위와, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 스위칭 능동 소자가 형성된 기관 상에 형성하는 공정(이하, 「[1] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음). 또한, 기관 상에는, 전극 등이 형성되어 있어도 좋다. 이하에서는, 스위칭 능동 소자와 전극 등(이미 설명한 반도체층, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스-드레인 전극, 영상 신호선 및, 주사 신호선 등을 의미함)을 아울러 「스위칭 능동 소자 등」이라고 총칭하는 경우가 있다.
- [0312] [2] [1] 공정에서 형성된 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정(이하, 「[2] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음).
- [0313] [3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「[3] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음).
- [0314] [4] [3] 공정에서 현상된 도막을 경화하여 절연막을 형성하는 공정(이하, 「[4] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음).
- [0315] [5] 액정 배향제의 도막을, [1] 공정~[4] 공정을 거쳐 형성된 절연막을 갖는 기관에 형성하고, 그 도막을 200℃ 이하에서 가열하여 배향막을 형성하는 공정(이하, 「[5] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음).
- [0316] 상기 [4] 공정과 [5] 공정의 사이에는, [4] 공정에서 형성된 절연막 위에 공통 전극을 형성하는 공정, 그 공통 전극 위에 무기 절연막을 형성하는 공정 및, 그 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 이들 상기 [4] 공정과 [5] 공정의 사이의 각 공정에서는, 공지의 기술을 이용하여, 공통 전극, 무기 절연막 및 화소 전극을 형성할 수 있다.
- [0317] [1] 공정~[4] 공정에 의하면, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 스위칭 능동 소자 등이 형성된 기관 상에 절연막을 형성할 수 있다. 기관 상에 형성되는 절연막은, 콘택트홀을 갖는다. 또한, 이 절연막은, 그 후의 가열 처리에 의한 막의 신축률이 저감된 것이다.

- [0318] 또한, [5] 공정에 의하면, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여 기판 상에 배향막을 형성할 수 있다.
- [0319] 따라서, [1] 공정~[5] 공정에 의하면, 소정의 위치에 콘택트홀이 형성되어, 가열에 의한 막의 신축률이 저감된 절연막을 갖는 본 실시 형태의 어레이 기판이 제조된다. 이 어레이 기판의 제조 방법은, 절연막과 배향막을 저온의 가열에 의해 형성할 수 있는 점에서, 에너지 절약의 관점에서 가열 공정의 저온화가 요망되는 경우에 적합하다.
- [0320] 이하, 기술한 [1]~[4] 공정 및 [5] 공정에 대해서 설명한다.
- [0321] [[1] 공정]
- [0322] 본 공정에서는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성한다. 이 기판에는, 스위칭 능동 소자 및 전극 등이 형성되어 있다. 이들 스위칭 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 스위칭 능동 소자 등의 위에, 예를 들면, SiO_2 등의 금속 산화물이나 SiN 등의 금속 질화물로 이루어지는 무기 절연막이 형성된 것을 이용하는 것도 가능하다.
- [0323] 상기 기판에 있어서, 스위칭 능동 소자 등이 형성된 면에, 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 프리베이킹을 행하여 용매를 증발시켜, 도막을 형성한다.
- [0324] 기판의 재료로서는, 예를 들면, 소다 라임 유리 및 무알칼리 유리 등의 유리 기판, 또는, 실리콘, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드 및 폴리이미드 등의 수지 기판 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기판에는, 소망에 의해, 실란커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 전(前) 처리를 시행해 둘 수도 있다.
- [0325] 감방사선성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법 또는 스피너법이라고 칭해지기도 함), 슬릿 도포법(슬릿 다이 도포법), 바 도포법, 잉크젯 도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 중, 균일한 두께의 막을 형성할 수 있는 점에서, 스프인 코팅법 또는 슬릿 도포법이 바람직하다.
- [0326] 기술한 프리베이킹의 조건은, 감방사선성 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라서 상이하지만, $70^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 행하는 것이 바람직하고, 시간은, 핫 플레이트나 오븐 등의 가열 장치에 따라서 상이하지만, 대체로 1분간~15분간 정도이다. 도막의 프리베이킹 후의 막두께는, $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $1.0\mu\text{m} \sim 7.0\mu\text{m}$ 정도가 보다 바람직하다.
- [0327] [[2] 공정]
- [0328] 이어서, [1] 공정에서 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사한다. 이때, 도막의 일부에만 조사하려면, 예를 들면, 소망하는 콘택트홀의 형성에 대응하는 패턴의 포토마스크를 개재하여 행한다.
- [0329] 조사에 사용되는 방사선으로서, 가시광선, 자외선, 원자외선 등을 들 수 있다. 이 중 파장이 $200\text{nm} \sim 550\text{nm}$ 의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm 의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.
- [0330] 방사선 조사량(노광량)은, 조사되는 방사선의 파장 365nm 에 있어서의 강도를 조도계(OAI model 356, Optical Associates Inc. 제조)에 의해 측정한 값으로서 $10\text{J}/\text{m}^2 \sim 10,000\text{J}/\text{m}^2$ 로 할 수 있으며, $100\text{J}/\text{m}^2 \sim 5,000\text{J}/\text{m}^2$ 가 바람직하고, $200\text{J}/\text{m}^2 \sim 3,000\text{J}/\text{m}^2$ 가 보다 바람직하다.
- [0331] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 종래 알려져 있는 절연막 형성을 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.
- [0332] [[3] 공정]
- [0333] 다음으로, 방사선 조사 후의 도막을 현상하여 불필요한 부분을 제거해, 소정의 형상의 콘택트홀이 형성된 도막을 얻는다.
- [0334] 현상에 사용되는 현상액으로서, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산나트륨 등의 무기 알칼리나, 테트라메틸암모늄하이드록시, 테트라에틸암모늄하이드록시 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 유기용매를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, 계면활성제를 그것만으로, 또는, 전술한 수용성 유기용매를 첨가할 뿐만 아니라, 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

[0335] 현상 방법은, 퍼들법, 디핑법, 샤워법, 스프레이법 등 중 어느 하나라도 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 패턴을 얻을 수 있다.

[0336] [[4] 공정]

[0337] 이어서, [3] 공정에서 얻어진 도막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 적당한 가열 장치에 의해 경화(포스트베이킹이라고도 말함)한다. 이에 따라, 경화막으로서의 본 실시 형태의 절연막을 얻을 수 있다. 경화 후의 절연막의 막두께는, 1 μ m~5 μ m가 바람직하다. 절연막에는, [3] 공정에 의해, 소망하는 위치에 배치된 콘택트홀이 형성되어 있다.

[0338] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 경화 온도를 200℃ 이하로 하는 것이 가능하다. 또한, 수지 기판 상에서의 형성에 의해 적합한 180℃ 이하라도 충분한 특성의 절연막을 얻을 수 있다. 구체적으로는, 경화 온도를 100℃~200℃로 하는 것이 바람직하고, 저온 경화와 내열성을 높은 레벨로 양립시키려고 하는 경우, 150℃~180℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 경화 시간은, 예를 들면, 핫 플레이트 상에서는 5분간~30분간으로 하는 것이 바람직하고, 오븐 중에서는 30분간~180분간으로 하는 것이 바람직하다.

[0339] 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 [E] 열산발생제와 [F] 경화촉진제를 함유함으로써, 상기한 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 향상될 뿐만 아니라, 충분한 방사선 감도 및 해상도를 얻을 수 있다.

[0340] [4] 공정에서 절연막을 형성한 후에는, 절연막 위에, 투명 전극인 공통 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 스퍼터링법 등을 이용하여, 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성할 수 있다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하여, 절연막 상의 콘택트홀이 배치되지 않은 영역에, 투명 전극으로서 평판 형상의 공통 전극을 형성할 수 있다.

[0341] 절연막 상에 공통 전극을 형성한 후에는, 공통 전극 상에 무기 절연막을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, CVD(Chemical Vapor Deposition)에 의해 성막한 후, 포토리소그래피법 등을 이용한 소망하는 패턴링을 행하여, 무기 절연막을 형성할 수 있다.

[0342] 무기 절연막을 형성한 후에는 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 스퍼터링법 등을 이용하여, 무기 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성할 수 있다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하여, 전술한 무기 절연막 상에 투명 전극으로서 빗살 형상의 화소 전극을 형성할 수 있다. 화소 전극은, 절연막의 콘택트홀을 통함으로써, 기판 상의 스위칭 능동 소자와의 전기적 접속을 가능하게 한다.

[0343] 또한, 공통 전극 및 화소 전극은, ITO의 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.

[0344] [[5] 공정]

[0345] [4] 공정에서 얻어진 절연막 부착의 기판을 이용하여, 전술한 바와 같이 절연막 상에, 무기 절연막을 사이에 끼워 공통 전극과 화소 전극을 형성한 후, 화소 전극 상에, 본 실시 형태의 액정 배향제를 도포한다. 도포 방법으로는, 예를 들면, 롤코터법, 스프너법, 인쇄법, 잉크젯법 등을 들 수 있다.

[0346] 이어서, 액정 배향제의 도포된 기판을 프리베이킹하고, 그 후, 포스트베이킹함으로써 도막을 형성한다.

[0347] 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 따라서 상이하지만, 통상은, 바람직하게는 5분간~200분간이며, 보다 바람직하게는 10분간~100분간이다. 포스트베이킹 후의 도막의 막두께는, 바람직하게는

0.001 μm ~1 μm 이며, 보다 바람직하게는 0.005 μm ~0.5 μm 이다.

- [0348] 액정 배향제를 도포할 때에 사용되는 액정 배향제의 고형분 농도(액정 배향제의 용매 이외의 성분의 합계 질량이 액정 배향제의 전체 질량에서 차지하는 비율)는, 점성, 휘발성 등을 고려하여 적절히 선택되지만, 바람직하게는, 1질량%~10질량%이다.
- [0349] 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.
- [0350] 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 경사진 방향으로부터 행해도 좋고, 또한, 이들을 조합하여 행해도 좋다. 비편광의 방사선을 조사하는 경우에는, 조사의 방향은 경사진 방향일 필요가 있다.
- [0351] 방사선의 조사량으로서는, 바람직하게는 1J/m² 이상 10,000J/m² 미만이며, 보다 바람직하게는 10J/m²~3,000J/m²이다.
- [0352] 액정 배향제로서, 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하는 경우는, 포스트 베이킹 후의 도막을 배향막으로서 사용하는 것도 가능하다. 그리고, 필요에 따라서, 포스트베이킹 후의 도막에 대하여, 예를 들면, 나일론, 레이온, 코튼 등의 섬유로 이루어지는 천을 휘감은 롤로 일정 방향으로 문지르는 처리(러빙 처리)를 시행하여, 액정 배향능을 부여하는 것이 가능하다.
- [0353] 이상과 같이, 어레이 기판 상에 배향막을 형성하는 경우, 전술한 액정 배향제를 사용하여, 200℃ 이하의 가열 온도, 경우에 따라서, 수지 기판 상에서의 형성에 의해 적합한 180℃ 이하의 가열 온도로 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 배향막 형성 공정에서의 경화 온도를 이러한 저온으로 함으로써, 전술한 [1] 공정~[4] 공정에서 형성된 절연막이, 배향막의 형성 공정에서 고온 상태에 노출되는 것을 피할 수 있다.
- [0354] (실시예)
- [0355] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명의 실시 형태를 상술하지만, 이 실시예에 의해 본 발명이 한정적으로 해석되는 것은 아니다.
- [0356] <감방사선성 수지 조성물의 조제>
- [0357] 합성예 1
- [0358] [[A] 알칼리 가용성 수지(A-I)의 합성]
- [0359] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 넣었다. 이어서, 메타크릴산 13질량부, 메타크릴산 글리시딜 40질량부, α -메틸-p-하이드록시스티렌 10질량부, 스티렌 10질량부, 테트라하이드로푸르프릴메타크릴레이트 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)를 함유하는 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.9질량%이며, 공중합체(A-I)의 Mw는, 8,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.3이었다. 또한, 고형분 농도는 중합체 용액의 전체 질량에서 차지하는 공중합체 질량의 비율을 의미한다.
- [0360] 합성예 2
- [0361] [[A] 알칼리 가용성 수지(A-II)의 합성]
- [0362] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 300질량부를 넣고, 이어서 메타크릴산 23질량부, 스티렌 10질량부, 메타크릴산 벤질 32질량부 및 메타크릴산 메틸 35질량부, 그리고 분자량 조절제로서의 α -메틸스티렌다이머 2.7질량부를 넣고, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 80℃로 상승하고, 이 온도를 4시간 보존유지한 후, 100℃로 상승시키고, 이 온도를 1시간 보존유지하여 중합함으로써 공중합체를 함유하는 용액을 얻었다(고형분 농도=24.9질량%). 얻어진 공중합체의 Mw는, 12,500이었다. 이어서, 이 공중합체를 포함하는 용액에, 테트라부틸암모늄브로마이드 1.1질량부, 중합 금지제

로서의 4-메톡시페놀 0.05질량부를 더하여, 공기 분위기하 90℃에서 30분간 교반 후, 메타크릴산 글리시딜 16질량부를 넣고 90℃인 채 10시간 반응시킴으로써, 공중합체(A-II)를 얻었다(고형분 농도=29.0질량%). 공중합체(A-II)의 Mw는, 14,200이었다.

[0363] 합성예 3

[0364] [중합성기를 갖지 않는 알칼리 가용성 수지(a-I)의 합성]

[0365] 후술하는 비교예에 이용하도록, 중합성기를 갖지 않는 알칼리 가용성 수지(a-I)를 이하와 같이 하여 합성했다.

[0366] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 4질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 넣었다. 이어서, 메타크릴산 20질량부, 메타크릴산 벤질 50질량부, 메타크릴산 메틸 20질량부, 스티렌 10질량부를 넣고, 질소 치환한 후, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 80℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체(a-I)를 함유하는 용액을 얻었다. 얻어진 중합체 용액의 고형분 농도는 31.0질량%이며, 공중합체(a-I)의 Mw는, 10,000, 분자량 분포(Mw/Mn)는 2.2였다.

[0367] 실시예 1

[0368] [포지티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제(1)]

[0369] [A] 성분으로서 합성예 1의 공중합체(A-I)를 함유하는 용액을, 공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양 및, [B] 성분으로서 4,4'-[1-[4-[1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸렌]비스페놀(1.0몰) 30질량부 및, [E] 성분으로서 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트 2질량부를 혼합하여, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르로 용해시킨 후, 공경 0.2 μ m의 밀리포어 필터로 여과하여, 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0370] 실시예 2

[0371] [네거티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제(2)]

[0372] [A] 성분으로서 합성예 1의 공중합체(A-I)를 함유하는 용액을, 공중합체 10질량부(고형분)에 상당하는 양, 합성예 2의 공중합체(A-II)를 함유하는 용액을, 공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양 및, [C] 성분으로서 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(KAYARAD(등록상표) DPHA(이상, 닛폰카야쿠샤) 100질량부 및, [D] 성분으로서 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(이르가큐어(Irgacure) OXE02, BASF사)을 5질량부 및, [F] 경화촉진제로서 4,4'-디아미노디페닐술포를 혼합하여, 고형분 농도가 30질량%가 되도록, 각각 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더한 후, 공경 0.5 μ m의 밀리포어 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0373] 비교예 1

[0374] [네거티브형 감방사선성 수지 조성물의 조제(3)]

[0375] [A] 성분으로서, 합성예 3의 공중합체(a-I)를 함유하는 용액을, 공중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양 및 [C] 성분으로서 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(KAYARAD(등록상표) DPHA(이상, 닛폰카야쿠샤) 100질량부 및, [D] 성분으로서 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(이르가큐어 OXE02, BASF사)을 5질량부를 혼합하여, 고형분 농도가 30질량%가 되도록, 각각 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더한 후, 공경 0.5 μ m의 밀리포어 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0376] <절연막의 형성과 평가>

[0377] 실시예 3

[0378] [포지티브형 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막]

[0379] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물을 스핀너에 의해 도포한 후, 100℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 μ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압수는 램프를 이용하여 노광량 1000J/m²로서 방사선 조사를 행하고, 0.4질량%의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액으로 25℃, 80초간 현상을 행했다. 이어서, 오븐 중에서 230℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간으

로 포스트베이킹함으로써 절연막을 형성했다.

- [0380] 실시예 4
- [0381] [네거티브형 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막]
- [0382] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물의 용액을 스핀너에 의해 도포한 후, 90℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 μ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 700J/m²로서 방사선 조사를 행하고, 23℃의 0.40질량% 수산화 칼륨 수용액을 현상액으로 현상을 행했다. 이어서, 오븐 중에서 180℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간으로 포스트베이킹함으로써 절연막을 형성했다.
- [0383] 비교예 2
- [0384] [네거티브형 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막]
- [0385] 무알칼리 유리 기판 상에, 비교예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물의 용액을 스핀너에 의해 도포한 후, 90℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 μ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 1200J/m²로서 방사선 조사를 행하고, 23℃의 0.40질량% 수산화 칼륨 수용액을 현상액으로 하여 현상을 행했다. 이어서, 오븐 중에서 230℃의 경화 온도 및 60분간의 경화 시간으로 포스트베이킹함으로써 절연막을 형성했다.
- [0386] [내열성의 평가]
- [0387] 실시예 3의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 오븐 중, 230℃에서 20분 가열하고, 이 가열 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝(Alpha-Step) IQ, KLA 텐코르샤)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 내열성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 내열성은 양호라고 판단했다.
- [0388] 이와 같이 실시예 4의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 오븐 중, 230℃에서 20분 가열하고, 이 가열 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코르샤)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 내열성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 내열성은 양호라고 판단했다.
- [0389] 이와 같이 비교예 2의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 오븐 중, 230℃에서 20분 가열하고, 이 가열 전후에서의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파 스텝 IQ, KLA 텐코르샤)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께)×100)을 산출하고, 이 잔막률을 내열성으로 했다. 잔막률은 80%이며, 내열성은 불량이라고 판단했다.
- [0390] 실시예 5
- [0391] [내광성의 평가]
- [0392] 실시예 3의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오샤)를 이용하여, 130mW의 조도로 800,000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0393] 마찬가지로, 실시예 4의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오샤)를 이용하여, 130mW의 조도로 800,000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.
- [0394] 마찬가지로, 비교예 2의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 UV 조사 장치(UVX-02516S1JS01, 우시오샤)를 이용하여, 130mW의 조도로 800,000J/m²의 자외광을 조사하고, 조사 후의 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 5% 이상이며, 내광성은 불량이라고 판단했다.
- [0395] <어레이 기판의 제조>
- [0396] 실시예 6
- [0397] 실시예 1에 의해 얻어진 감방사선성 수지 조성물의 용액을 사용하여, 스위칭 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다.

- [0398] 이 기판에는, 스위칭 능동 소자 등(반도체층, 게이트 전극, 게이트 절연막, 소스-드레인 전극, 영상 신호선 및, 주사 신호선 등)이 형성되어 있다. 이들 스위칭 능동 소자 등은, 기판 상에서, 통상의 반도체막 성막 및 공지의 절연층 형성 등과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하는 등 하여 공지의 방법에 따라서 형성된 것이다.
- [0399] 다음으로, 실시예 3의 형성 방법에 의해, 콘택트홀이 형성된 절연막을 형성했다.
- [0400] 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.
- [0401] 그 후, 공통 전극 위에, CVD에 의해 SiN막을 성막한 후, 포토리소그래피법 등을 이용한 소망하는 패터닝을 행하여 무기 절연막을 형성했다.
- [0402] 다음으로, 스퍼터링법을 이용하여, 무기 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하여, 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성했다.
- [0403] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는, 절연막이 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있고, 화소 전극과 스위칭 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0404] 실시예 7
- [0405] 실시예 2에 의해 얻어진 감방사선성 수지 조성물의 용액을 사용하여, 실시예 6과 동일한 스위칭 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다.
- [0406] 다음으로, 실시예 4의 형성 방법에 의해, 콘택트홀이 형성된 절연막을 형성했다.
- [0407] 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.
- [0408] 그 후, 공통 전극 위에, CVD에 의해 SiN막을 성막한 후, 포토리소그래피법 등을 이용한 소망하는 패터닝을 행하여 무기 절연막을 형성했다.
- [0409] 다음으로, 스퍼터링법을 이용하여, 무기 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭해, 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성했다.
- [0410] 비교예 3
- [0411] 비교예 1에 의해 얻어진 감방사선성 수지 조성물의 용액을 사용하여, 실시예 6과 동일한 스위칭 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다.
- [0412] 다음으로, 비교예 2의 형성 방법에 의해, 콘택트홀이 형성된 절연막을 형성했다.
- [0413] 이어서, 절연막이 형성된 기판에 대하여, 스퍼터링법을 이용하여, 절연막 위에 ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 다음으로, 포토리소그래피법을 이용하여 투명 도전층을 에칭해, 절연막 상에 평판 형상의 공통 전극을 형성했다.
- [0414] 그 후, 공통 전극 위에, CVD에 의해 SiN막을 성막한 후, 포토리소그래피법 등을 이용한 소망하는 패터닝을 행하여 무기 절연막을 형성했다.
- [0415] 다음으로, 스퍼터링법을 이용하여, 무기 절연막 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭해, 무기 절연막 위에 빗살 형상의 화소 전극을 형성했다.
- [0416] 이상과 같이, 실시예 6, 실시예 7 및 비교예 3과 같이 하여 어레이 기판을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기판에서는 모두, 절연막이 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있으며, 화소 전극과 스위칭 능동 소자의 소스-드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.
- [0417] 실시예 8

- [0418] <어레이 기판에 있어서의 공통 전극과 무기 절연막 간의 박리의 평가>
- [0419] 실시예 6, 실시예 7 및, 비교예 3에 의해 제조된 어레이 기판에 대해서, 프레스 쿠키 시험(120℃, 습도 100%, 4시간)을 행한 후, 어레이 기판의 단면 구조의 SEM(주사 전자 현미경)으로 관찰했다. 이들 어레이 기판은, 도 2에서 나타낸 구조를 갖고 있고, 도 2에서 나타낸 공통 전극(14)과 무기 절연막(33)의 사이의 박리의 유무를 SEM으로 관찰했다.
- [0420] SEM 관찰의 결과, 실시예 6 및 실시예 7의 어레이 기판에서는, 박리를 확인할 수 없었지만, 비교예 3의 어레이 기판에서는 박리가 확인되었다.
- [0421] 실시예 9
- [0422] [광배향막을 갖는 어레이 기판의 제조(1)]
- [0423] 실시예 6에서 얻어진 어레이 기판을 이용하여, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 광배향막을 형성했다.
- [0424] 우선, 실시예 6의 어레이 기판의 투명 전극 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제로서, 국제공개(WO) 2009/025386호 팜플렛의 실시예 6에 기재된 액정 배향제 A-1을 스피너에 의해 도포한다. 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 글란테일러 프리즘을 이용하여 313nm의 휘선을 포함하는 편광 자외선 200J/m²를, 기판 표면에 수직인 방향에 대하여 40° 경사진 방향으로 부터 조사하여, 광배향막을 갖는 어레이 기판을 제조했다.
- [0425] 실시예 10
- [0426] [광배향막을 갖는 어레이 기판의 제조(2)]
- [0427] 실시예 7에서 얻어진 어레이 기판을 이용하고, 실시예 9와 동일한 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여, 실시예 9와 동일하게 하여 광배향막을 형성해, 광배향막을 갖는 어레이 기판을 제조했다.
- [0428] <액정 표시 소자의 제조>
- [0429] 실시예 11
- [0430] 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.
- [0431] 다음으로, 컬러 필터 기판의 착색 패턴과 블랙 매트릭스 위에, 실시예 9에서 어레이 기판 상에 형성한 것과 동일한 광배향막을 형성했다. 얻어진 광배향막 부착 컬러 필터 기판과, 실시예 9에서 얻어진 어레이 기판에 의해, 액정층을 협지하여 컬러 액정 표시 소자를 제조했다. 액정층으로서, 네마틱 액정으로 이루어지며, 기판면에 평행하게 배향하는 것을 이용했다. 이 액정 표시 소자는, 전술한 도 3에 나타내는 액정 표시 소자와 동일한 구조를 가지며, 우수한 동작 특성과 표시 특성과 신뢰성을 나타냈다.
- [0432] 실시예 12
- [0433] 실시예 11과 동일한 컬러 필터 기판을 준비했다. 다음으로, 이 컬러 필터 기판의 착색 패턴과 블랙 매트릭스 위에, 실시예 10에서 어레이 기판 상에 형성한 것과 동일한 광배향막을 형성했다. 얻어진 광배향막 부착 컬러 필터 기판과, 실시예 10에서 얻어진 어레이 기판에 의해, 실시예 11과 동일하게, 액정층을 협지하여 컬러 액정 표시 소자를 제조했다. 이 액정 표시 소자는, 실시예 11과 동일하게, 전술한 도 3에 나타내는 액정 표시 소자와 동일한 구조를 가지며, 우수한 동작 특성과 표시 특성과 신뢰성을 나타냈다.
- [0434] 또한, 본 발명은 상기 각 실시 형태로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서, 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다.
- [0435] 예를 들면, 본 실시 형태의 어레이 기판은, 스위칭 능동 소자로서 보텀 게이트 타입의 TFT 소자를 사용하지만, 보텀 게이트 타입으로 한정되는 것은 아니며, 톱 게이트 타입의 TFT 소자를 적용하여 사용하는 것도 가능하다.

산업상 이용가능성

[0436] 본 발명의 어레이 기관은, 저온 가열 처리에 의해 제조할 수 있고, 또한, 이 어레이 기관을 이용하여 제조된 액정 표시 소자는 높은 신뢰성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 어레이 기관과 액정 표시 소자는, 우수한 화질과 신뢰성이 요구되는 대형 액정 텔레비전 등의 용도에 적합하다.

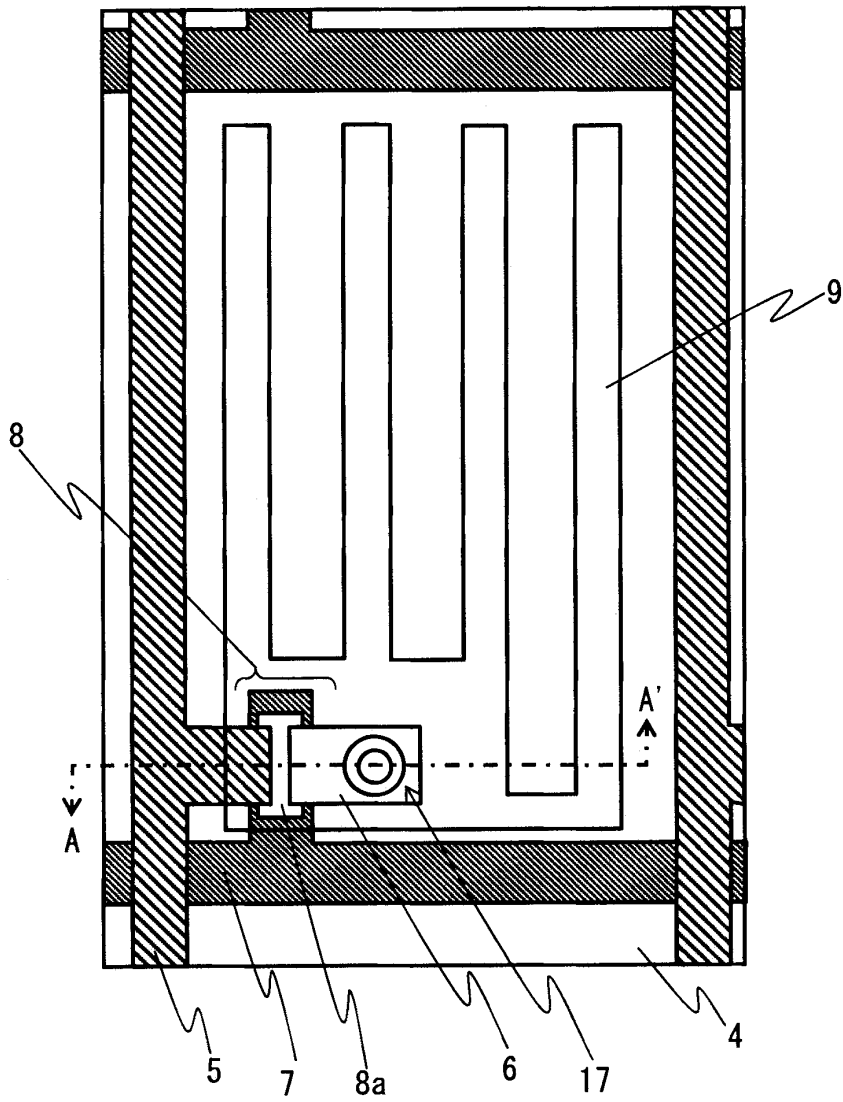
부호의 설명

[0437] 1 : 어레이 기관
 4, 11 : 기관
 5 : 영상 신호선
 5a : 제2 소스-드레인 전극
 6 : 제1 소스-드레인 전극
 7 : 주사 신호선
 7a : 게이트 전극
 8 : 스위칭 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 기관
 23 : 액정층
 27 : 백 라이트광
 28 : 편광판
 31 : 게이트 절연막
 32, 33 : 무기 절연막
 41 : 액정 표시 소자

도면

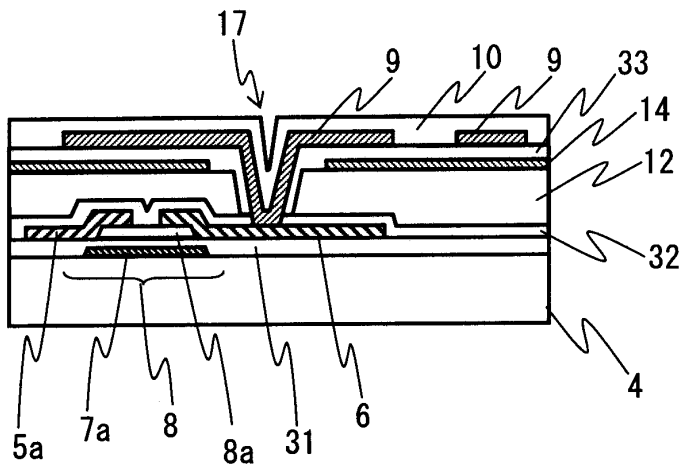
도면1

1



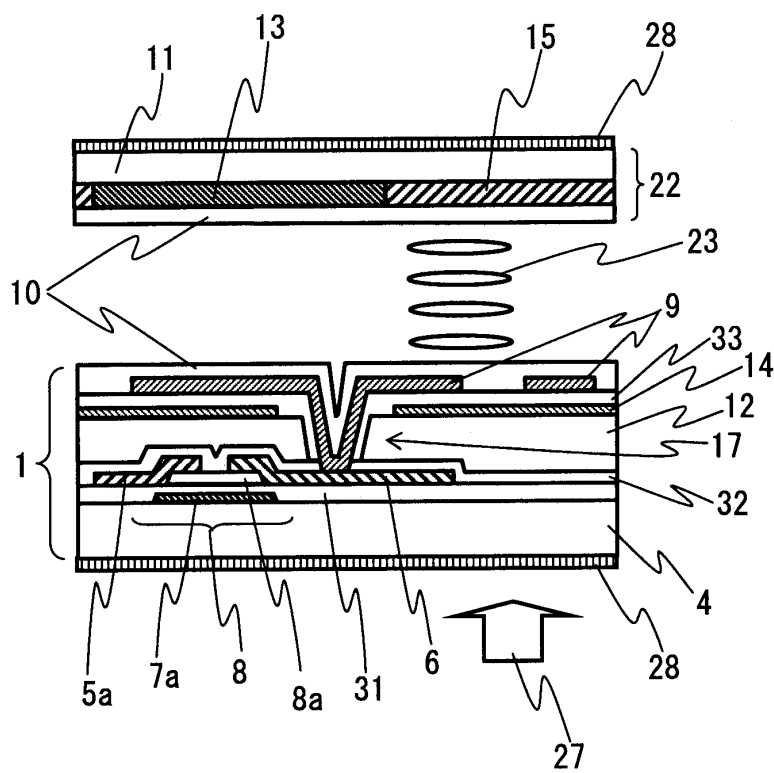
도면2

1



도면3

41



专利名称(译)	标题：阵列板，液晶显示装置和制造阵列板的方法		
公开(公告)号	KR101460642B1	公开(公告)日	2014-11-13
申请号	KR1020120106248	申请日	2012-09-25
[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	HAMADA KEN ICHI 하마다켄이치 ICHINOHE DAIGO 이치노헤다이고		
发明人	하마다켄이치 이치노헤다이고		
IPC分类号	G02F1/1337 C08G73/10 C08L79/08		
CPC分类号	C08G73/10 C08L79/08 C09K19/542 G02F1/133711		
代理人(译)	LEE CHUL		
优先权	2011250548 2011-11-16 JP		
其他公开文献	KR1020130054130A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种阵列基板及阵列基板的制造方法。阵列基板包括绝缘膜，该绝缘膜可以有效地实现像素的高数值孔径并且难以剥离。本发明还提供一种高亮度，高可靠性的液晶显示装置。辐射敏感树脂组合物用于在形成有开关有源元件8的基板4上形成绝缘膜12，从而制造阵列基板1，其中辐射敏感树脂组合物包含聚合物，所述聚合物包含具有羧基的结构单元和具有可聚合基团，醌二叠氮基化合物或可聚合化合物和聚合引发剂，热酸和如式(1)或(2)所示的化合物作为固化促进剂的结构单元。阵列基板1用于形成液晶显示装置。

