



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월14일  
(11) 등록번호 10-1948069  
(24) 등록일자 2019년02월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02F 1/1368 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0074822  
(22) 출원일자 2012년07월10일  
심사청구일자 2017년06월08일  
(65) 공개번호 10-2013-0011924  
(43) 공개일자 2013년01월30일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2011-161413 2011년07월22일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2007279728 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
제이에스알 가부시끼가이샤  
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쵸오메 9반 2고오  
(72) 발명자  
이치노헤 다이코  
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이  
요네다 에이지  
일본국 도쿄도 미나토구 히가시 신바시 1쵸메 9반 2고 제이에스알 가부시끼가이샤 나이  
(74) 대리인  
이철

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 하정균

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

(57) 요약

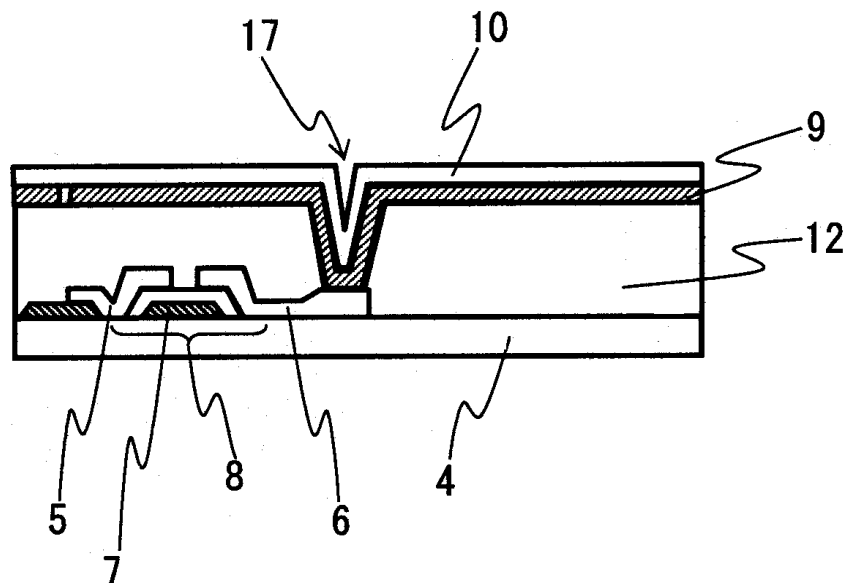
(과제) 저온 경화 가능한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막을 갖는 어레이 기판과 그 제조 방법을 제공하고, 이를 이용하여 액정 표시 소자를 제공한다.

(해결 수단) 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되

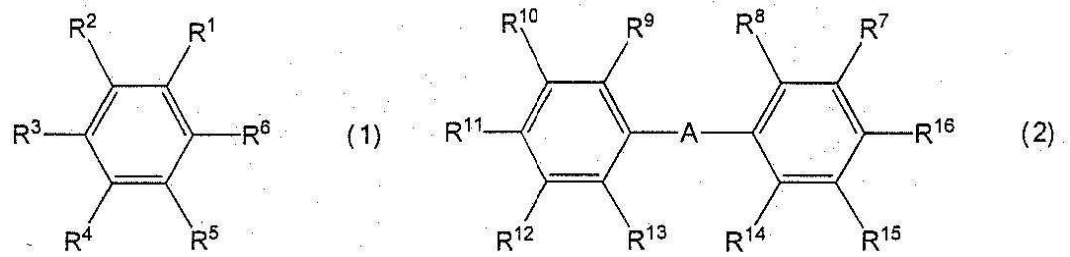
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

1



는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체와, 식 (1) 또는 식 (2)의 화합물을 함유하는 네거티브형의 감광사선성 수지 조성물로부터 절연막(12)을 형성하여, 어레이 기판(1)을 제조한다. 어레이 기판(1)으로부터 액정 표시 소자를 구성한다.



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

스위칭 능동 소자와,

상기 스위칭 능동 소자 상에 배치된 절연막과,

상기 절연막에 형성된 콘택트홀과,

상기 콘택트홀을 개재하여 상기 스위칭 능동 소자와 전기적으로 접속된 화소 전극을 갖는 액정 표시 소자용의 어레이 기판으로서,

상기 절연막은,

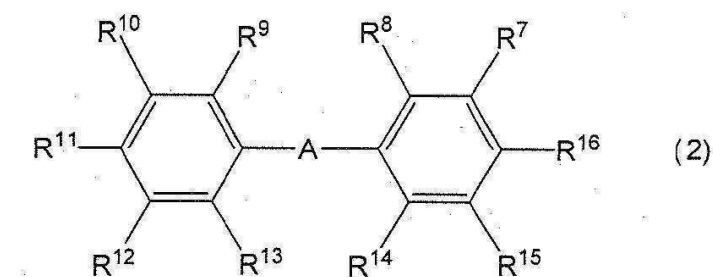
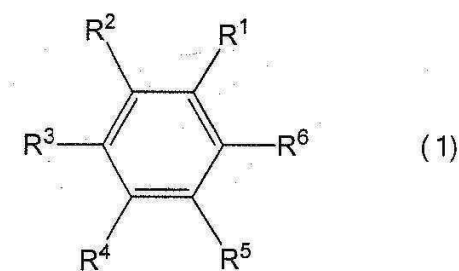
[A] 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체,

[B] 중합성 화합물,

[C] 중합 개시제, 및

[D] 하기식 (1)로 나타나는 화합물 및 하기식 (2)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

을 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, 그리고 상기 전자 흡인성기는, 할로겐 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로메틸기, 알킬술폰닐기, 알킬옥시술폰닐기, 디시아노비닐기, 트리아시아노비닐기 또는 술폰닐기이며; 단,  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 상기 전자 흡인성기이고, 그리고  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋고;

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 알킬렌기로 치환되어 있어도 좋고; A는, 단결합, 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 절연막의 위에 투명 전극을 갖고, 상기 투명 전극의 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 것을 이용하여 얻어진 배향막을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판.

## 청구항 3

제2항에 있어서,

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

## 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 어레이 기판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

## 청구항 5

[1] [A] 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체,

[B] 중합성 화합물,

[C] 중합 개시제, 및

[D] 하기식 (1)로 나타나는 화합물 및 하기식 (2)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물

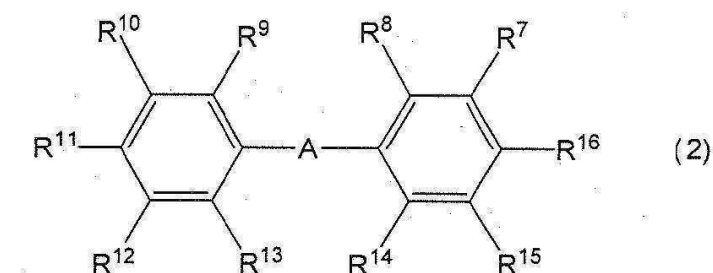
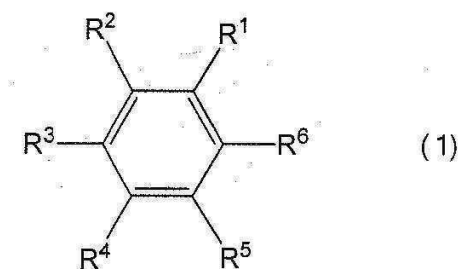
을 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 스위칭 능동 소자가 형성된 기판 상에 형성하는 공정,

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

[3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 상기 도막을 현상하여 콘택트홀이 형성된 도막을 얻는 공정, 및

[4] [3] 공정에서 얻어진 도막을 200℃ 이하에서 경화하여 절연막을 형성하는 공정

을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법:



(식 (1) 중,  $R^1 \sim R^6$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이고, 그리고 상기 전자 흡인성기는, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로메틸기, 알킬술폰닐기, 알킬옥시술폰닐기, 디시아노비닐기, 트리스시아노비닐기 또는 술폰닐기이며; 단,  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 상기 전자 흡인성기이고, 그리고  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋고;

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 알킬렌기로 치환되어 있어도 좋고; A는, 단결합, 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 6

제5항에 있어서,

배향막을 200℃ 이하에서 형성하는 공정을 추가로 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기관의 제조 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 배향막을 200℃ 이하에서 형성하는 공정은, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 것을 이용하여 상기 배향막을 형성하는 것을 특징으로 하는 어레이 기관의 제조 방법.

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

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

### 배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 예를 들면, 유리 기관 등, 한 쌍의 기관에 액정을 협지하여 구성된다. 한 쌍의 기관의 표면에는 액정의 배향을 제어하는 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 액정 표시 소자는, 백 라이트나 외광 등, 광원으로부터 방사된 빛에 대하여 미세한 셔터로서 기능하고, 빛을 부분적으로 투과하여, 또는 차광을 하여 표시를 행한다. 액정 표시 소자는, 박형, 경량 등이 우수한 특징을 갖는다.

[0003] 액정 표시 소자는, 개발 당초, 캐릭터 표시 등을 중심으로 하는 전자 계산기나 시계의 표시 소자로서 이용되었다. 그 후, 단순 매트릭스 방식의 개발에 의해 도트 매트릭스 표시가 용이해져 노트북 PC의 표시 소자 등으로 용도를 확대시켰다. 또한, 액티브 매트릭스형의 개발에 의해 콘트라스트비나 응답 성능이 우수한 양호한 화질을 실현할 수 있게 되어, 고정세화, 컬러화 및 시야각 확대 등의 과제도 극복하여 데스크탑 컴퓨터의 모니터용 등으로 용도를 확대했다. 최근에는, 보다 넓은 시야각이나 액정의 고속 응답화나 표시 품위의 향상 등이 실현되어, 대형의 박형 텔레비전용 표시 소자로서 이용되기에 이르고 있다. 그리고, 액정 표시 소자는, 더 한층의 고화질화나 밝기의 향상이 요구되고 있다.

[0004] 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자에서는, 액정을 협지하는 한 쌍의 기판 중 한쪽의 위에 게이트 배선과 신호 배선이 격자 형상으로 배설되고, 게이트 배선과 신호 배선과의 교차부에 박막 트랜지스터(TFT: Thin Film Transister) 등의 스위칭 능동 소자가 설치되어 있어, 어레이 기판을 구성하고 있다. 어레이 기판 상, 게이트 배선과 신호 배선으로 둘러싸인 영역에 화소 전극이 배치되고, 이 화소 전극에 의해 표시 단위인 화소가 구성되어 있다.

[0005] 액정 표시 소자에 있어서, 밝기의 향상을 실현하고자 하는 경우, 화소 전극을 크게 하는 것이 유효해진다. 화소 전극의 면적을 가능한 한 크게 하여, 개구율을 향상시킴으로써 밝기를 증대할 수 있다. 그 경우, 예를 들면, 특허문헌 1에 기재되는 바와 같이, 화소 전극을 게이트 배선이나 신호 배선과 중첩시켜, 개구율을 향상시키는 기술이 알려져 있다. 특허문헌 1에는, 어레이 기판에 있어서, 배선과 화소 전극과의 사이에 후막(厚膜)의 유기 재료로 이루어지는 절연막을 형성함으로써, 화소 전극과 배선과의 사이의 커플링 용량 증대를 억제하면서, 개구율을 향상시킨 액정 표시 소자가 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2001-264798호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007] 특허문헌 1에 기재되는 액정 표시 소자와 같이, 어레이 기판에 있어서 배선과 화소 전극과의 사이에 후막의 유기 재료로 이루어지는 절연막을 형성하는 경우, TFT 등의 스위칭 소자와 화소 전극과의 전기적인 접촉은, 절연막에 형성된 콘택트홀을 이용하여 실현된다.

[0008] 유기 재료로 이루어지는 절연막에 콘택트홀을 형성하는 경우, 포토리소그래피 기술의 이용이 유효하다. 그 경우, 절연막의 형성 재료로서, 감방사선성의 수지 조성물(이하, 감방사선성 수지 조성물이라고 함)의 사용이 바람직하고, 특히 감방사선성 수지 조성물은, 소위 포지티브형의 선택이 바람직하다. 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 콘택트홀을 형성할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 「방사선」이란, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선, 하전 입자선 등을 포함하는 개념이다.

[0009] 그러나, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물의 경우, 예를 들면, 방사선의 조사를 받아 산을 생성하는 화합물을 성분으로서 함유하는 등, 특수한 재료가 필요해진다. 그러한 특수한 재료는 입수가 용이하지 않고, 또한, 재료 선택의 폭은 좁아진다. 그래서, 포토리소그래피 기술에 적용할 수 있고, 입수가 용이한 다양한 재료를 이용하여 조성을 실현할 수 있는 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물의 적용이 요구되고 있다. 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물은, 방사선의 조사를 받아 방사선에 감응하면 현상액으로의 용해성이 저하되고, 현상 후에 감응 부분이 잔존하는 감방사선성 수지 조성물이다.

[0010] 그러나, 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 절연막에 콘택트홀을 형성하고자 하는 경우, 전술한 바와 같이, 콘택트홀 이외의 절연막의 잔존 부분에 방사선을 조사(이하, 「노광(露光)」이라고 칭함)하고, 반응을 일으키고, 그 후, 가열 경화 등을 하여 절연막의 형성을 행하게 된다. 그 때문에, 노광, 현상, 가열 경화로 이어지는 절연막의 제조 공정에 있어서, 절연막의 사이즈의 변동이 포지티브형에 비해 커지는 경우가 있다. 특히, 종래의 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경우, 노광과 현상 후의 경화는, 230℃~260℃ 정도라는 매우 높은 온도에서 행할 필요가 있다. 따라서, 가열 경화 공정에 있어서의 열적인 팽창 또는 수축 등의 사이즈의 변동이 커져, 배치 위치와 사이즈의 관리가 엄격하게 요구되는 콘택트홀의 형성에 문제점을 발생시키는 경우가 있다.

[0011] 이상으로부터, 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 어레이 기판 상의 절연막을 구성함과 함께, 열적인 팽창이나 수축을 억제하여 콘택트홀의 형성을 가능하게 하는 것이 요망되고 있다. 그러기 위해서는, 노광과 현상 후의 경화 공정을 종래의 고온 가열에 의한 경화 공정을 대신하여, 예를 들면, 200℃ 이하의 저온에 의

해 경화하는 것이 가능한, 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물이 필요해진다. 이러한 경화 특성을 구비한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물은, 소망으로 하는 절연막의 제공을 가능하게 한다.

[0012] 또한, 최근, 에너지 절약의 관점에서, 어레이 기판을 갖는 액정 표시 소자의 제조에 있어서의 가열 공정의 저온화가 요구되어 지고 있다. 즉, 어레이 기판이나 그것을 이용한 액정 표시 소자의 제조에 있어서, 각 구성 요소의 경화 공정 등, 가열이 필요한 공정의 저온화에 의한 에너지 절약의 실현이 요구되어 지고 있다.

[0013] 이상으로부터, 저온 경화에 의해, 콘택트홀을 구비한 절연막의 형성을 할 수 있는 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물의 실현이 강하게 요망되고 있다. 그리고, 그 네거티브형의 감방사선성의 수지 조성물을 이용하여 저온 경화된 절연막을 갖는 어레이 기판의 실현이 강하게 요망되고 있다. 또한, 그러한 어레이 기판을 이용하여 구성된 액정 표시 소자의 실현이 강하게 요망되고 있다.

[0014] 본 발명은, 이상과 같은 과제를 감안하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 저온 경화가 가능한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막을 갖는 어레이 기판 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 저온 경화가 가능한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막을 갖는 어레이 기판을 이용하여 구성된 액정 표시 소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 제1 실시 형태는, 스위칭 능동 소자와,

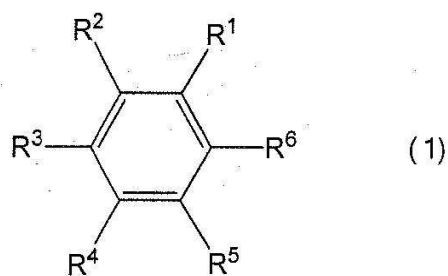
[0017] 그 스위칭 능동 소자 상에 배치된 절연막과,

[0018] 그 절연막에 형성된 콘택트홀과,

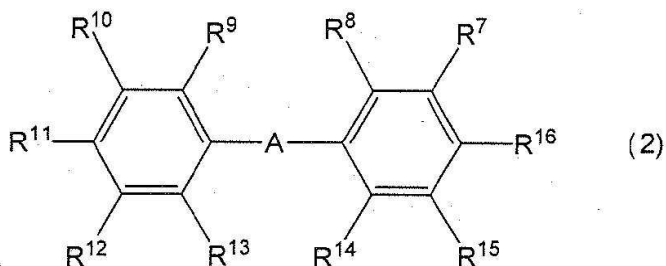
[0019] 그 콘택트홀을 개재하여 스위칭 능동 소자와 전기적으로 접속된 화소 전극을 갖는 액정 표시 소자용의 어레이 기판으로서,

[0020] 절연막은, 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 함유하는 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 것을 특징으로 하는 어레이 기판에 관한 것이다.

[0021] 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아민염, 포스포늄염, 아미딘염, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다:



[0022]



[0023]

[0024] (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 흡인성기이고, 그리고  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전

부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋고;

[0025] 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 알킬렌기로 치환되어 있어도 좋고; A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술폰닐기, 술폰기, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이고; 단, 상기 메틸렌기 및 알킬렌기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 시아노기, 할로젠 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).

[0026] 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서, 절연막은, 200℃ 이하의 경화 온도에서 형성된 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서, 절연막의 위에 투명 전극을 갖고, 그 투명 전극의 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 것을 이용하여 얻어진 배향막을 갖는 것이 바람직하다.

[0028] 본 발명의 제1 실시 형태에 있어서, 배향막은, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 얻어진 배향막인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 제2 실시 형태는, 본 발명의 제1 실시 형태의 어레이 기판을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 제3 실시 형태는,

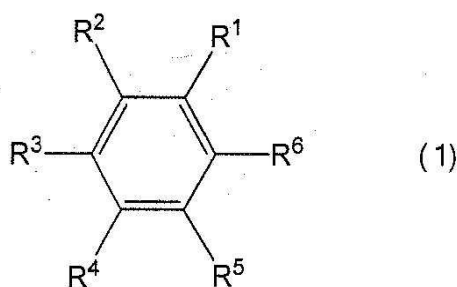
[0031] [1] 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성되는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 함유하는 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 스위칭 능동 소자가 형성된 기판 상에 형성하는 공정,

[0032] [2] 상기 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,

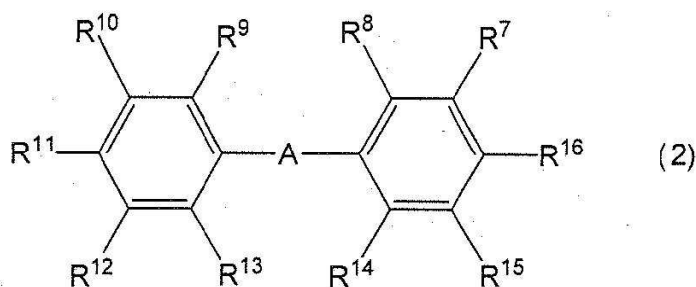
[0033] [3] 공정 [2]에서 방사선이 조사된 상기 도막을 현상하여 콘택트홀이 형성된 도막을 얻는 공정, 및

[0034] [4] [3] 공정에서 얻어진 도막을 200℃ 이하에서 경화하여 절연막을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

[0035] 본 발명의 제3 실시 형태에 있어서, 감방사선성 수지 조성물은, 하기식 (1)에서 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아민염, 포스포늄염, 아미딘염, 아마이드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 함유하는 것이 바람직하다:



[0036]



[0037]

[0038] (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 1

개는 전자 흡인성기이고, 그리고  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 아미노기이고; 또한, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋고;

[0039] 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 알킬렌기로 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, 할로겐 원자 또는 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋음).

[0040] 본 발명의 제3 실시 형태에 있어서, 배향막을 200℃ 이하에서 형성하는 공정을 추가로 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명의 제3 실시 형태에 있어서, 배향막을 200℃ 이하에서 형성하는 공정은, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 및 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제 중 어느 것을 이용하여 상기 배향막을 형성하는 것이 바람직하다.

### 발명의 효과

[0042] 본 발명에 의하면, 저온 경화가 가능한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막을 갖는 어레이 기판과 그 제조 방법이 제공된다.

[0043] 또한, 본 발명에 의하면, 저온 경화가 가능한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물로 형성된 절연막을 갖는 어레이 기판으로 이루어지는 액정 표시 소자가 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 실시 형태의 어레이 기판의 요부(要部) 구조를 나타내는 개략적인 단면도이다.

도 2는 본 실시 형태의 어레이 기판의 개략적인 전극 배선도이다.

도 3은 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0046] 본 발명의 실시 형태의 어레이 기판 및 액정 표시 소자에 대해서 설명한다.

[0047] <액정 표시 소자>

[0048] 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 본 실시 형태의 어레이 기판을 이용하여 구성된 컬러 액정 표시 소자이다. 이하, 본 실시 형태의 어레이 기판의 구조 및 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 구조에 대해서, 도면을 이용하여 설명한다.

[0049] 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 예를 들면, 액티브 매트릭스형의 컬러 액정 표시 소자로 할 수 있다. 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 스위칭 능동 소자, 전극 및, 절연막의 형성된 본 실시 형태의 어레이 기판과, 투명 전극이 형성된 컬러 필터 기판이, 액정층을 개재하여 대향하는 구조로 할 수 있다.

[0050] 도 1은, 본 실시 형태의 어레이 기판의 요부 구조를 나타내는 개략적인 단면도이다.

[0051] 도 2는, 본 실시 형태의 어레이 기판의 개략적인 전극 배선도이다.

[0052] 도 1에 나타내는 어레이 기판(1)은, 본 실시 형태의 어레이 기판의 일례이다. 투명한 기판(4)의 한쪽의 면에, 스위칭 능동 소자(8)가 배치된다. 그리고, 스위칭 능동 소자(8)에 접속하는 소스 전극(5)과, 드레인 전극(6)과, 게이트 전극(7)이 배치된다. 스위칭 능동 소자(8)의 위에는 절연막(12)이 형성되고, 절연막(12)의 위에는, 화소 전극인 투명 전극(9)이 배치된다. 투명 전극(9)은 ITO(Indium Tin Oxide: 주석을 도포한 산화 인듐) 등으로 이루어지는 투명 도전막으로 형성된다. 투명 전극(9)의 위에는, 도면에 나타내는 바와 같이 액정의 배향을 제어하는 배향막(10)을 형성하는 것이 가능하다. 절연막(12)을 관통하도록 형성된 오목부 구조는, 콘택트홀(17)이며, 이 부분을 개재하여 투명 전극(9)과 드레인 전극(6)이 전기적으로 접속한다. 그 결과, 화소 전극인 투명 전극(9)과 스위칭 능동 소자(8)와의 전기적 접속이 가능해진다. 그리고, 도 2에 나타내는 바와 같이, 어레이 기판(1) 상에서는, 소스 배선(18)과 게이트 배선(19)이 매트릭스 형상으로 배설된다. 소스 배선

(18)과 게이트 배선(19)의 교차부 근방에, 스위칭 능동 소자(8)가 설치되어, 소스 전극(5)은 소스 배선(18)에 접속하고, 게이트 전극(7)은 게이트 배선(19)에 접속한다. 이렇게 하여, 어레이 기관(1) 상에 구획된 각 화소가 구성된다.

[0053] 후술하는 바와 같이, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)에 있어서, 절연막(12)은, 소스 전극(5) 등의 전극과 스위칭 능동 소자(8)가 형성된 기관(4) 상에, 본 실시 형태의 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 도포하고, 콘택트홀(17)의 형성 등이 필요한 패터닝을 한 후, 경화하여 형성된다. 또한, 절연막(12)의 형성에 이용되는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 특별히 명시하지 않는 한 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물이며, 이하에서는, 단순히 감방사선성 수지 조성물이라고 칭하기로 한다.

[0054] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 200℃ 이하의 저온 경화에 의해, 절연막(12)을 형성할 수 있다는 특징을 구비한다. 따라서, 절연막(12)은, 가열 경화 공정에 있어서의 사이즈의 변동이 억제되고, 소망하는 배치 위치와 사이즈의 콘택트홀(17)의 형성을 가능하게 한다. 그리고, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)에서는, 200℃ 이하의 저온 경화에 의해 절연막(12)을 형성할 수 있으며, 저온 가열에 의한 제조가 가능해진다.

[0055] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)에서는, 투명 전극(9)을 형성한 후, 액정 배향용의 배향막(10)을 형성하는 것이 가능하다. 배향막(10)은, 후술하는 바와 같이, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제 또는 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 얻을 수 있다. 그 경우, 200℃ 이하의 가열 온도에서 배향막을 형성하는 것이 가능해진다. 따라서, 본 실시 형태의 어레이 기관(1)에서는, 200℃ 이하의 저온 경화에 의해 절연막(12)을 형성할 수 있고, 또한 배향막(10)을 200℃ 이하의 저온 경화에 의해 형성할 수 있으며, 저온 가열에 의한 제조가 가능해진다.

[0056] 다음으로, 본 실시 형태의 어레이 기관을 이용한 본 실시 형태의 액정 표시 소자에 대해서 설명한다.

[0057] 도 3은, 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 개략적인 단면도이다.

[0058] 도 3에 나타내는 액정 표시 소자(21)는, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)으로 이루어지는 컬러 액정 표시 소자이며, 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 일례이다. 액정 표시 소자(21)는, 예를 들면, 박막 트랜지스터형의 TN(Twisted Nematic) 모드 액정 표시 소자이며, 도 1에 나타난 본 실시 형태의 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)이, TN 액정으로 이루어지는 액정층(23)을 개재하여 대향하는 구조를 갖는다.

[0059] 어레이 기관(1)은, 도 3에 나타내는 바와 같이, 투명한 기관(4)의 액정층(23)측의 면에, 소스 전극(5)과, 드레인 전극(6)과, 게이트 전극(7)과, 스위칭 능동 소자(8)와, 절연막(12)을 배치한 구조를 갖는다. 그리고, 절연막(12)의 위에는, 화소 전극인 투명 전극(9)이 설치되어 있다. 절연막(12)에는, 절연막(12)을 관통하는 콘택트홀(17)이 형성되어 있어, 이 부분을 개재하여 투명 전극(9)과 드레인 전극(6)이 전기적으로 접속한다. 그 결과, 화소 전극인 투명 전극(9)과 스위칭 능동 소자(8)와의 전기적 접속이 가능해진다. 투명 전극(9)의 위에는, 액정 배향 제어용의 배향막(10)이 형성되어 있다.

[0060] 컬러 필터 기관(22)은, 투명한 기관(11)의 액정층(23)측의 면에, 적색, 녹색 및 청색의 미소한 착색 패턴(15)과, 블랙 매트릭스(13)가 배치되어 있다. 적색, 녹색 및 청색의 착색 패턴(15)은, 격자 형상 등의 규칙적인 형상을 취하여 배열된다. 또한, 착색 패턴(15)의 색에 대해서는, 상기의 적색, 녹색 및 청색의 3색에 한정되는 것이 아니라, 다른 색을 선택하거나, 그 밖에 황색을 더하여 4색의 착색 패턴으로 하는 것도 가능하다. 그리고, 각 색의 착색 패턴을 배열하여, 컬러 필터 기관을 구성할 수 있다.

[0061] 착색 패턴(15)과 블랙 매트릭스(13)의 위에는 투명한 공통 전극(14)이 설치되어 있다. 컬러 필터 기관(22)의, 액정층(23)과 접하는 면에는, 어레이 기관(1)과 동일한 배향막(10)이 형성되어 있다. 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)의 배향막(10)은, 필요하다면, 배향 처리가 시행되어, 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)과의 사이에 협지된 액정층(23)의 균일한 배향을 실현한다.

[0062] 그리고, 액정층(23)을 개재하여 대향하는 어레이 기관(1)과 대향 기관(22)과의 사이의 거리는, 도시되지 않는 스페이서에 의해 유지되어 있고, 통상, 2 $\mu$ m~10 $\mu$ m이다. 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)은 주변부에 설치된 시일재(도시되지 않음)에 의해 서로 고정되어 있다.

[0063] 어레이 기관(1)과 컬러 필터 기관(22)에 있어서, 액정층(23)에 접하는 측과 반대의 측에는, 각각 편광판(28)이 배치되어 있다.

[0064] 도 3에 있어서, 부호(27)는, 액정 표시 소자(21)의 광원이 되는 백 라이트 유닛(도시되지 않음)으로부터 액정층(23)을 향하여 조사된 백 라이트 광이다. 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, 독립된 스펙트럼을 갖는 적색 LED와 녹색 LED와 청색 LED를 이용하여 백색광을 얻는 백색 LED, 적색 LED와 녹색 LED와 청색 LED를 조합하여 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 적색 LED와 녹색 LED형광체를 조합하여 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 적색 발광 형광체와 녹색 발광 형광체를 조합하여 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 YAG계 형광체와의 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 청색 LED와 등색(橙色) 발광 형광체와 녹색 발광 형광체를 조합하여 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED, 자외선 LED와 적색 발광 형광체와 녹색 발광 형광체와 청색 발광 형광체를 조합하여 혼합에 의해 백색광을 얻는 백색 LED 등을 들 수 있다.

[0065] 본 실시 형태의 액정 표시 소자(21)의 액정 모드에 대해서는, 전술의 TN 모드 외에, STN(Super Twisted Nematic), IPS(In-Planes Switching), VA(Vertical Alignment) 또는 OCB(Optically Compensated Birefringence) 등의 액정 모드로 할 수도 있다. 그 경우, 특히, 배향막(10)에 대해서는, 각 액정 모드에 최적인 액정층의 배향을 실현하는 배향막이 선택된다. 예를 들면, 본 실시 형태의 액정 표시 소자가 VA 모드의 액정 표시 소자의 경우, 배향막에는, 수직 배향형의 배향막이 사용된다.

[0066] 이상과 같이, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(21)는, 본 실시 형태의 어레이 기판(1)을 갖는다. 어레이 기판(1)에서는, 절연막(12)에 형성된 콘택트홀(17)을 개재하여 투명 전극(9)과 드레인 전극(6)과의 전기적 접속을 실현한다. 어레이 기판(1)의 절연막(12)은, 본 실시 형태의 감광사선성 수지 조성물을 이용하고, 200℃ 이하의 저온 경화에 의해 형성된다. 따라서, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(21)에서는, 어레이 기판(1)에 있어서, 소망하는 배치 위치와 사이즈의 콘택트홀(17)에 의해, 투명 전극(9)과 드레인 전극(6)과의 전기적 접속을 실현하는 것이 가능해진다.

[0067] 다음으로, 본 실시 형태의 액정 표시 소자의 어레이 기관의 주요한 구성 요소이며, 저온 경화가 가능한 절연막의 형성에 대해서 상세하게 설명한다. 본 실시 형태의 어레이 기관의 절연막은, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된다. 따라서, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 대해서, 특히 그 조성 성분에 대해서 설명한다.

[0068] <감방사선성 수지 조성물>

[0069] 본 실시 형태의 어레이 기판의 절연막의 제조에 이용되는 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지, [B] 중합성 화합물 및, [C] 중합 개시제를 함유한다. 그리고 또한, [D] 화합물을 함유할 수 있다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 그 외의 임의 성분을 함유해도 좋다. 이하, 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 각 성분에 대해서 설명한다.

[0070] <[A] 알칼리 가용성 수지>

[0071] [A] 알칼리 가용성 수지로서는, 카복실기를 가짐으로써, 알칼리 현상성을 갖는 수지이면, 특별히 한정되지 않는다. 그리고, (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구조 단위 및 에폭시기를 갖는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 단위를 포함하는 공중합체인 것이 바람직하다. [A] 알칼리 가용성 수지가, 상기 특정 구조 단위를 포함함으로써, 우수한 표면 경화성 및 심부(深部) 경화성을 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0072] [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. 그리고, [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.

[0073] [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 카복실기 함유 구조 단위를 부여하는 (A1) 화합물과, 에폭시기 함유 구조 단위를 부여하는 (A2) 화합물을 공중합함으로써 제조할 수 있다. 또한, (A3) 수산기 함유 구조 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) 화합물과 함께, (A4) 화합물(상기 (A1), (A2) 및 (A3) 화합물에 유래하는 구조 단위 이외의 구조 단위를 부여하는 불포화 화합물)을 추가로 더하여, 공중합체로 할 수도 있다. 이하, 각 화합물을 상술한다.

- [0074] [(A1) 화합물]
- [0075] (A1) 화합물로서는, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르, 양 말단에 카복실기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트, 카복실기를 갖는 불포화 다환식 화합물 및 그 무수물 등을 들 수 있다.
- [0076] 불포화 모노카본산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등;
- [0077] 불포화 디카본산으로서, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등;
- [0078] 불포화 디카본산의 무수물로서, 예를 들면, 상기 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등;
- [0079] 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서, 예를 들면, 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등;
- [0080] 양 말단에 카복실기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트로서, 예를 들면,  $\omega$ -카복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등;
- [0081] 카복실기를 갖는 불포화 다환식 화합물 및 그 무수물로서, 예를 들면, 5-카복시바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5,6-디카복시바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-카복시-5-메틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-카복시-5-에틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-카복시-6-메틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-카복시-6-에틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5,6-디카복시바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔 무수물 등을 들 수 있다.
- [0082] 이들 (A1) 화합물 중, 모노카본산, 디카본산 무수물, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레산이 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성에서 보다 바람직하다. 이들 (A1) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0083] (A1) 화합물의 사용 비율로서는, (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 함께, 방사선성 감도가 우수한 절연막이 얻어진다.
- [0084] [(A2) 화합물]
- [0085] (A2) 화합물은 라디칼 중합성을 갖는 에폭시기 함유 불포화 화합물이다. 에폭시기로서는, 옥시라닐기(1,2-에폭시 구조), 옥세타닐기(1,3-에폭시 구조)를 들 수 있다.
- [0086] 옥시라닐기를 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜,  $\alpha$ -에틸아크릴산 글리시딜,  $\alpha$ -n-프로필아크릴산 글리시딜,  $\alpha$ -n-부틸아크릴산 글리시딜, 아크릴산 3,4-에폭시부틸, 메타크릴산 3,4-에폭시부틸, 아크릴산 6,7-에폭시헵틸, 메타크릴산 6,7-에폭시헵틸,  $\alpha$ -에틸아크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등을 들 수 있다. 이들 중, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실, 공중합 반응성 및 절연막 등의 내용매성 등의 향상의 관점에서 바람직하다.
- [0087] 옥세타닐기를 갖는 불포화 화합물로서, 예를 들면,
- [0088] 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;
- [0089] 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.
- [0090] 이들 (A2) 화합물 중, (메타)아크릴산 글리시딜이 바람직하다. 이들 (A2) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2

중 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

- [0091] (A2) 화합물의 사용 비율로서는, (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 경화막으로서 절연막을 형성할 수 있다.
- [0092] [(A3) 화합물]
- [0093] (A3) 화합물로서는, 우선, 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 페놀성 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, 하이드록시스티렌을 들 수 있다.
- [0094] 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르로서는, 아크릴산 2-하이드록시에틸, 아크릴산 3-하이드록시프로필, 아크릴산 4-하이드록시부틸, 아크릴산 5-하이드록시펜틸, 아크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0095] 또한, 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서는, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 3-하이드록시프로필, 메타크릴산 4-하이드록시부틸, 메타크릴산 5-하이드록시펜틸, 메타크릴산 6-하이드록시헥실 등을 들 수 있다.
- [0096] 페놀성 수산기를 갖는 아크릴산 에스테르로서는, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 4-하이드록시페닐아크릴레이트 등을 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 메타크릴산 에스테르로서는, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 4-하이드록시페닐메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0097] 하이드록시스티렌으로서, o-하이드록시스티렌, p-하이드록시스티렌, α-메틸-p-하이드록시스티렌이 바람직하다. 이들 (A3) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0098] (A3) 화합물의 사용 비율로서는, (A1) 화합물, (A2) 화합물 그리고 (A3) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A4) 화합물)의 합계에 기초하여, 1질량%~30질량%가 바람직하고, 5질량%~25질량%가 보다 바람직하다.
- [0099] [(A4) 화합물]
- [0100] (A4) 화합물은, 상기의 (A1) 화합물, (A2) 화합물 및 (A3) 화합물 이외에서의 불포화 화합물이면 특별히 제한되지 않는다. (A4) 화합물로서는, 예를 들면, 메타크릴산 쇄상 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 아크릴산 쇄상 알킬에스테르, 아크릴산 환상 알킬에스테르, 메타크릴산 아릴에스테르, 아크릴산 아릴에스테르, 불포화 디카본산 디에스테르, 바이사이클로 불포화 화합물, 말레이미드 화합물, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔, 테트라하이드로푸란 골격, 푸란 골격, 테트라하이드로피란 골격, 피란 골격 등을 갖는 불포화 화합물 및 기타 불포화 화합물 등을 들 수 있다.
- [0101] 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.
- [0102] 메타크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 사이클로헥실, 메타크릴산 2-메틸사이클로헥실, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일옥시에틸, 메타크릴산 이소보르닐 등을 들 수 있다.
- [0103] 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.
- [0104] 아크릴산 환상 알킬에스테르로서는, 예를 들면, 사이클로헥실아크릴레이트, 2-메틸사이클로헥실아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일옥시에틸아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0105] 메타크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0106] 아크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 페닐아크릴레이트, 벤질아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0107] 불포화 디카본산 디에스테르로서는, 예를 들면, 말레산 디에틸, 푸마르산 디에틸, 이타콘산 디에틸 등을 들 수 있다.

- [0108] 바이사이클로 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-메틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-에틸바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-메톡시바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔, 5-에톡시바이사이클로[2.2.1]헵토-2-엔 등을 들 수 있다.
- [0109] 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.
- [0110] 불포화 방향족 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다.
- [0111] 공액 디엔으로서, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0112] 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시프로피온산 테트라하이드로푸르푸릴에스테르, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0113] 푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 2-메틸-5-(3-푸릴)-1-헵텐-3-온, 푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 1-푸란-2-부틸-3-엔-2-온, 1-푸란-2-부틸-3-메톡시-3-엔-2-온, 6-(2-푸릴)-2-메틸-1-헥센-3-온, 6-푸란-2-일-헥시-1-엔-3-온, 아크릴산-2-푸란-2-일-1-메틸-에틸에스테르, 6-(2-푸릴)-6-메틸-1-헵텐-3-온 등을 들 수 있다.
- [0114] 테트라하이드로피란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, (테트라하이드로피란-2-일)메틸메타크릴레이트, 2,6-디메틸-8-(테트라하이드로피란-2-일옥시)-옥토-1-엔-3-온, 2-메타크릴산 테트라하이드로피란-2-일에스테르, 1-(테트라하이드로피란-2-옥시)-부틸-3-엔-2-온 등을 들 수 있다.
- [0115] 피란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 4-(1,4-디옥사-5-옥소-6-헵테닐)-6-메틸-2-피란, 4-(1,5-디옥사-6-옥소-7-옥테닐)-6-메틸-2-피란 등을 들 수 있다.
- [0116] 기타 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 염화 비닐, 염화 비닐리덴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 아세트산 비닐 등을 들 수 있다.
- [0117] 이들 (A4) 화합물 중, 메타크릴산 쇄상 알킬에스테르, 메타크릴산 환상 알킬에스테르, 메타크릴산 아릴에스테르, 말레이미드 화합물, 테트라하이드로푸란 골격, 푸란 골격, 테트라하이드로피란 골격, 피란 골격, 불포화 방향족 화합물, 아크릴산 환상 알킬에스테르가 바람직하다. 이들 중, 스티렌, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산 벤질, 메타크릴산 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일, p-메톡시스티렌, 2-메틸사이클로헥실아크릴레이트, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(n=2~10)모노(메타)아크릴레이트, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온이, 공중합 반응성 및 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서 보다 바람직하다. 이들 (A4) 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0118] (A4) 화합물의 사용 비율로서는, (A1) 화합물, (A2) 화합물 그리고 (A4) 화합물(필요에 따라서 임의의 (A3) 화합물)의 합계에 기초하여, 10질량%~80질량%가 바람직하다.
- [0119] <[A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 1>
- [0120] [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 방법에 의하면, 적어도 에폭시기 함유 구조 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.
- [0121] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디아alkyl에테르, 디프로필렌글리콜디아alkyl에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0122] [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'-아조비스이소부티로

니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스-(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물을 들 수 있다.

[0123] [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위한 중합 반응에 있어서는, 분자량을 조정하기 위해, 분자량 조정제를 사용할 수 있다. 분자량 조정제로서는, 예를 들면, 클로로포름, 4브롬화 탄소 등의 할로겐화 탄화 수소류; n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 티오글리콜산 등의 메르캅탄류; 디메틸잔토젠설파이드, 디이소프로필잔토젠디설파이드 등의 잔토젠류; 테르피놀렌, α-메틸스티렌 다이머 등을 들 수 있다.

[0124] [A] 알칼리 가용성 수지의 중량 평균 분자량(Mw)으로서는, 1,000~30,000 이 바람직하고, 5,000~20,000이 보다 바람직하다. [A] 알칼리 가용성 수지의 Mw를 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 감도 및 현상성을 높일 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서의 중합체의 Mw 및 수 평균 분자량(Mn)은 하기의 조건에 의한 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정했다.

[0125] 장치: GPC-101(쇼와덴코 가부시기가이샤 제)

[0126] 칼럼: GPC-KF-801, GPC-KF-802, GPC-KF-803 및 GPC-KF-804를 결합

[0127] 이동상: 테트라하이드로푸란

[0128] 칼럼 온도: 40℃

[0129] 유속: 1.0mL/분

[0130] 시료 농도: 1.0질량%

[0131] 시료 주입량: 100 μL

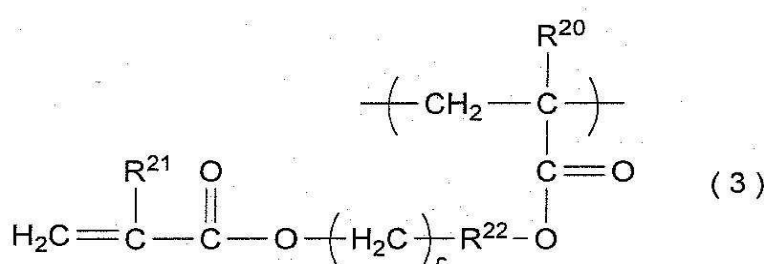
[0132] 검출기: 시차 굴절계

[0133] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌

[0134] <[A] 알칼리 가용성 수지의 합성 방법 2>

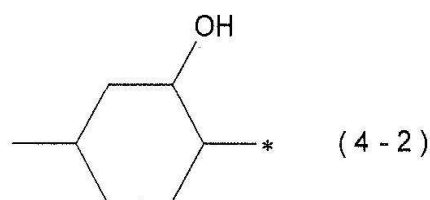
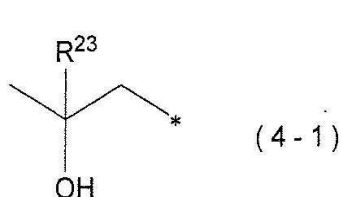
[0135] 또한, [A] 알칼리 가용성 수지는, 예를 들면, 전술의 (A1) 화합물을 1종 이상 사용하여 합성할 수 있는 공중합체(이하, 「특정 공중합체」라고도 칭함)와, 상기 (A2) 화합물을 반응시켜 합성할 수 있다. 이러한 합성 방법에 의하면, 적어도 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구조 단위를 포함하는 공중합체를 합성할 수 있다.

[0136] [A] 알칼리 가용성 수지가 포함하는 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 구조 단위는, 하기식 (3)으로 나타난다. 이 구조 단위는, (A1) 화합물에 유래하는 특정 공중합체 중의 카복실기와 (A2) 화합물의 에폭시기가 반응하여, 에스테르 결합을 형성하여 얻어진다.



[0137]

[0138] 상기식 (3) 중,  $\text{R}^{20}$  및  $\text{R}^{21}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 메틸기이다.  $c$ 는, 1~6의 정수이다.  $\text{R}^{22}$ 는, 하기식 (4-1) 또는 (4-2)로 나타나는 2가의 기이다.



[0139]

- [0140] 상기식 (4-1) 중,  $R^{23}$  은, 수소 원자 또는 메틸기이다. 상기식 (4-1) 및 식 (4-2) 중, \*는, 산소 원자와 결합하는 부위를 나타낸다.
- [0141] 상기식 (3)으로 나타나는 구조 단위에 대해서, 예를 들면, 카복실기를 갖는 공중합체에, (A2) 화합물로서 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3) 중의  $R^{22}$  는, 식 (4-1)이 된다. 한편, (A2) 화합물로서 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등의 화합물을 반응시킨 경우, 식 (3) 중의  $R^{22}$  는, 식 (4-2)가 된다.
- [0142] 특정 공중합체의 합성시에는, (A1) 화합물 이외의 화합물, 예를 들면, 전술의 (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<sup>2,6</sup>]데칸-8-일, 스티렌, p-메톡시스티렌, 메타크릴산 테트라하이드로푸란-2-일, 1,3-부타디엔이 바람직하다.
- [0143] 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.
- [0144] 라디칼 중합 개시제로서는, 전술의 [A] 알칼리 가용성 수지의 항에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 라디칼 중합 개시제의 사용량으로서, 중합성 불포화 화합물 100질량%에 대하여, 통상 0.1질량%~50질량%, 바람직하게는 0.1질량%~20질량%이다. 특정 공중합체는, 중합 반응 용액 그대로 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋고, 공중합체를 일단 용액으로부터 분리한 후에 [A] 알칼리 가용성 수지의 제조에 제공해도 좋다.
- [0145] 특정 공중합체의 Mw로서는, 2,000~100,000이 바람직하고, 5,000~50,000이 보다 바람직하다. Mw를 2,000 이상으로 함으로써, 절연막의 충분한 현상 마진을 얻음과 함께, 형성되는 도막의 잔막물(패턴 형상 박막이 적정하게 잔존하는 비율)의 저하를 방지하고, 나아가서는 얻어지는 패턴의 형상이나 내열성 등을 양호하게 유지할 수 있다. 한편, Mw를 100,000 이하로 함으로써, 고도의 감도를 보존유지하고, 양호한 패턴 형상을 얻을 수 있다. 또한, 특정 공중합체의 분자량 분포(Mw/Mn)로서는, 5.0 이하가 바람직하고, 3.0 이하가 보다 바람직하다. Mw/Mn을 5.0 이하로 함으로써, 얻어지는 패턴의 형상을 양호하게 유지할 수 있다. 또한, 상기 특정 범위의 Mw/Mn을 갖는 특정 공중합체를 포함하는 절연막은, 고도의 현상성을 갖고, 현상 공정에 있어서, 현상 잔존을 발생시키는 일 없이 용이하게 소정 패턴 형상을 형성할 수 있다.
- [0146] [A] 알칼리 가용성 수지의 (A1) 화합물에 유래하는 구조 단위의 함유율로서는, 5질량%~60질량%가 바람직하고, 7질량%~50질량%가 보다 바람직하고, 8질량%~40질량%가 특히 바람직하다.
- [0147] [A] 알칼리 가용성 수지의 (A1) 화합물 이외의 (A3) 화합물, (A4) 화합물 등의 화합물에 유래하는 구조 단위의 함유율로서는, 10질량%~90질량%, 20질량%~80질량%이다.
- [0148] 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 온도로서는, 70℃~100℃가 바람직하다. 반응 시간으로서, 8시간~12시간이 바람직하다.
- [0149] (A2) 화합물의 사용 비율로서는, 공중합체 중의 (A1) 화합물에 유래하는 카복실기에 대하여, 5질량%~99질량%가 바람직하고, 10질량%~97질량%가 보다 바람직하다. (A2) 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 공중합체와의 반응성, 경화막의 경화성 등이 보다 향상된다. (A2) 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0150] <[B] 중합성 화합물>
- [0151] 본 실시 형태의 어레이 기판의 절연막의 제조에 이용되는, 본 실시 형태의 감방사전성 수지 조성물에 함유되는 [B] 중합성 화합물에 대해서 설명한다.
- [0152] [B] 중합성 화합물로서 사용할 수 있는 것은, 예를 들면,  $\omega$ -카복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴

레이트, 비스페녹시에탄올플루오렌디(메타)아크릴레이트, 디메틸올트리사이클로데칸디(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메타)아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 2-(2'-비닐옥시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트 등 외, 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구조를 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.

[0153] 사용 가능한 [B] 중합성 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면,

[0154] 아로닉스(ARONIX)(등록 상표) M-400, 동(同) M-402, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-1310, 동 M-1600, 동 M-1960, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060, 동 M-8100, 동 M-8530, 동 M-8560, 동 M-9050, 아로닉스(등록 상표) TO-756, 동 TO-1450, 동 TO-1382(이상, 토아고세 가부시키키가이샤), KAYARAD(등록 상표) DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120, 동 MAX-3510(이상, 닛폰카야쿠 가부시키키가이샤), 비스코트(VISCOAT) 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400(이상, 오사카유기기가쿠고교 가부시키키가이샤), 우레탄아크릴레이트계 화합물로서 뉴 프런티어(NEW FRONTIER)(등록 상표) R-1150(다이이치코교세이야쿠 가부시키키가이샤), KAYARAD(등록 상표) DPHA-40H, 동 UX-5000(닛폰카야쿠 가부시키키가이샤), 아트레진(ARTRESIN) UN-9000H(네카미고교 가부시키키가이샤), 아로닉스(등록 상표) M-5300, 동 M-5600, 동 M-5700, 동 M-210, 동 M-220, 동 M-240, 동 M-270, 동 M-6200, 동 M-305, 동 M-309, 동 M-310, 동 M-315(이상, 토아고세 가부시키키가이샤), KAYARAD(등록 상표) HDDA, KAYARAD(등록 상표) HX-220, 동 HX-620, 동 R-526, 동 R-167, 동 R-604, 동 R-684, 동 R-551, 동 R-712, 동 UX-2201, 동 UX-2301, 동 UX-3204, 동 UX-3301, 동 UX-4101, 동 UX-6101, 동 UX-7101, 동 UX-8101, 동 UX-0937, 동 MU-2100, 동 MU-4001(이상, 닛폰카야쿠 가부시키키가이샤), 아트레진 UN-9000 PEP, 동 UN-9200A, 동 UN-7600, 동 UN-333, 동 UN-1003, 동 UN-1255, 동 UN-6060PTM, 동 UN-6060P, 동 SH-500B(이상, 네카미고교 가부시키키가이샤), 비스코트 260, 동 312, 동 335HP(이상, 오사카유기기가쿠고교 가부시키키가이샤) 등을 들 수 있다.

[0155] [B] 중합성 화합물은, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [B] 중합성 화합물의 함유 비율로서는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여 20질량부~200질량부가 바람직하고, 40질량부~160질량부가 보다 바람직하다. [B] 중합성 화합물의 사용 비율을 상기 범위로 함으로써, 밀착성이 우수하고 저(低)노광량에 있어서도 충분한 경도를 갖는 경화막을 형성할 수 있어, 우수한 절연막을 제공할 수 있다.

[0156] <[C] 중합 개시제>

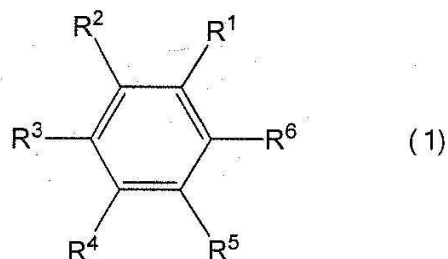
[0157] 본 실시 형태의 어레이 기판의 절연막의 제조에 이용되는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 [C] 중합 개시제에 대해서 설명한다.

[0158] [C] 중합 개시제는, 감방사선성 중합 개시제이며, 방사선에 감응하여 [B] 중합성 화합물의 중합을 개시할 수 있는 활성종을 발생시키는 성분이다. 이들 [C] 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

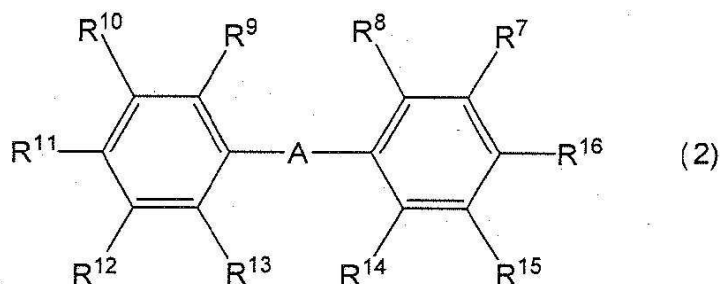
[0159] 0-아실옥심 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-옥탄디온1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 1-[9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일]-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐벤조일)-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-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.

[0160] 이들 중, 1,2-옥탄디온1-[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.

- [0161] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면,  $\alpha$ -아미노케톤 화합물,  $\alpha$ -하이드록시케톤 화합물을 들 수 있다.
- [0162]  $\alpha$ -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.
- [0163]  $\alpha$ -하이드록시케톤 화합물로서는, 예를 들면, 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸 프로판-1-온, 1-(4-이-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.
- [0164] 이들 중  $\alpha$ -아미노케톤 화합물이 바람직하고, 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 보다 바람직하다.
- [0165] 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.
- [0166] [C] 중합 개시제는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. [C] 중합 개시제의 함유 비율로는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 1질량부~40질량부가 바람직하고, 5질량부~30질량부가 보다 바람직하다. [C] 중합 개시제의 사용 비율을 1질량부~40질량부로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물은, 저노광량의 경우라도 높은 내용매성, 높은 경도 및 높은 밀착성을 갖는 절연막을 형성할 수 있다.
- [0167] <[D] 화합물>
- [0168] 본 실시 형태의 어레이 기판의 절연막의 제조에 이용되는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [D] 화합물을 함유할 수 있다. [D] 화합물은, 경화제로서의 기능을 완수하는 화합물이다. 따라서, 편의상, [D] 화합물(경화제)이나 [D] 경화제 등으로 칭하는 경우도 있다. [D] 화합물은, 하기식 (1)로 나타나는 화합물, 하기식 (2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아민염, 포스포늄염, 아미딘염, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물이다. 감방사선성 수지 조성물이, 그 특정의 화합물군으로부터 선택되는 [D] 화합물을 함유함으로써 절연막의 저온 경화를 실현할 수 있다. 아울러, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수도 있다. 이하, 각 화합물을 상술한다.
- [0169] [식 (1) 및 식 (2)로 나타나는 화합물]
- [0170] [D] 화합물로서는, 하기식 (1) 및 하기식 (2)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물인 것이 바람직하다. [D] 화합물로서, 아미노기와 전자 결핍기를 갖는, 전술의 특정 화합물을 선택함으로써, 절연막의 저온 경화를 실현할 수 있다. 아울러, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상시킬 수도 있다. 또한, 얻어진 절연막을 갖는 어레이 기판을 구비한 액정 표시 소자의 전압 보전율을 보다 향상할 수 있다.



[0171]



[0172]

[0173]

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 흡인성기이고, 그리고  $R^1 \sim R^6$  중 적어도 1개는 아미노기이며, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다.

[0174]

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 알킬렌기로 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.

[0175]

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

[0176]

상기식 (1) 및 식 (2)로 나타나는 화합물로서는,

[0177]

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.

[0178]

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 비율로서는, [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.

[0179]

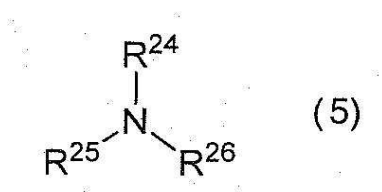
[3급 아민 화합물]

[0180]

반응성이 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, 비교적 반응성이 낮은 것에 기인해서인지, 조성부 중에서는 에폭시 화합물과 공존시켜도 보존 안정성은 양호해진다.

[0181]

3급 아민 화합물로서는, 하기식 (5)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.



[0182]

[0183] 상기식 (5) 중,  $R^{24} \sim R^{26}$  은, 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기 또는 탄소수 7~30의 아르알킬기이다. 단,  $R^{24}$  및  $R^{25}$  는 서로 결합하고, 그들이 결합하는 질소 원자와 함께 환구조를 형성하고 있어도 좋다. 상기 알킬기, 아릴기 및 아르알킬기는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환되어 있어도 좋다.

[0184] 상기식 (5) 중의  $R^{24} \sim R^{26}$  이 나타내는 상기 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기상의 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 라우릴기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 등을 들 수 있다.

[0185] 상기식 (5) 중의  $R^{24} \sim R^{26}$  이 나타내는 탄소수 6~18의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

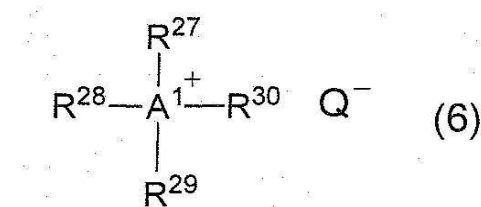
[0186] 상기식 (5) 중의  $R^{24} \sim R^{26}$  이 나타내는 탄소수 7~30의 아르알킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0187] 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.

[0188] 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 비율로서는, [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.

[0189] [아민염 및 포스포늄염]

[0190] 아민염 및 포스포늄염으로서, 하기식 (6)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.



[0191]

[0192] 상기식 (6) 중,  $A^+$  은, 질소 원자 또는 인 원자이다.  $R^{27} \sim R^{30}$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~18의 아릴기 또는 탄소수 7~30의 아르알킬기이다. 단, 이들 기는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환되어 있어도 좋다.  $Q^-$  는, 1가의 음이온이다.

[0193] 상기식 (6) 중의  $R^{27} \sim R^{30}$  이 나타내는 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 예를 들면, 직쇄상 또는 분기상의, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 라우릴기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 등을 들

수 있다.

[0194] 상기식 (6) 중의  $R^{27} \sim R^{30}$  이 나타내는 탄소수 6~18의 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기 등을 들 수 있다.

[0195] 상기식 (6) 중의  $R^{27} \sim R^{30}$  이 나타내는 탄소수 7~30의 아르알킬기로서는, 예를 들면, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다.

[0196] 상기식 (6) 중의  $Q^{-}$  가 나타내는 1가의 음이온으로서, 예를 들면, 염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온, 시안화물 이온, 질산 이온, 아질산 이온, 차아염소산 이온, 아염소산 이온, 염소산 이온, 과염소산 이온, 과망간산 이온, 탄산 수소 이온, 인산 이수소 이온, 황화 수소 이온, 티오시아나산 이온, 카본산 이온, 술폰산 이온, 페녹사이드 이온, 테트라플루오로보레이트 이온, 테트라아릴보레이트 이온, 헥사플루오로안티모네이트 이온 등을 들 수 있다.

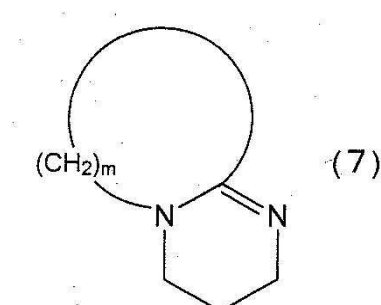
[0197] 상기식 (6) 중의,  $A^1$  이 질소 원자인 경우, 즉 암모늄염으로서, 예를 들면, 염화 테트라메틸암모늄, 염화 테트라부틸암모늄, 염화 도데실디메틸벤질암모늄, 염화 옥틸트리메틸암모늄, 염화 데실트리메틸암모늄, 염화 도데실트리메틸암모늄, 염화 테트라데실트리메틸암모늄, 염화 세틸트리메틸암모늄, 염화 스테아릴트리메틸암모늄, 브롬화 헥사데실트리메틸암모늄, 염화 벤질트리메틸암모늄, 염화 벤질트리에틸암모늄, 염화 벤잘코늄, 브롬화 벤잘코늄, 염화 디데실디메틸암모늄, 염화 디스테아릴디메틸암모늄을 들 수 있다.

[0198]  $A^1$  이 인 원자인 경우, 즉 포스포늄염으로서, 예를 들면, 테트라페닐포스포늄 · 테트라페닐보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(p-톨릴)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(p-에틸페닐)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(p-메톡시페닐)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(p-에톡시페닐)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(p-tert-부톡시페닐)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(m-톨릴)보레이트, 테트라페닐포스포늄 · 테트라(m-메톡시페닐)보레이트, 트리(p-톨릴)페닐포스포늄 · 테트라(p-톨릴)보레이트, 테트라(p-톨릴)포스포늄 · 테트라(p-톨릴)보레이트, 트리(p-메톡시페닐)페닐포스포늄 · 테트라(p-톨릴)보레이트, 테트라페닐포스포늄티오시아네이트, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트, 메틸트리페닐포스포늄티오시아네이트, p-톨릴트리페닐포스포늄티오시아네이트 등을 들 수 있다.

[0199] 이들 아민염 및 포스포늄염 중, 염화 테트라메틸암모늄, 부틸트리페닐포스포늄티오시아네이트가 바람직하다. 아민염 및 포스포늄염은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 아민염 및 포스포늄염의 함유 비율로서는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.05질량부~10질량부가 바람직하고, 0.1질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 아민염 및 포스포늄염의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.

[0200] [아미딘염]

[0201] 아미딘염으로서, 하기식 (7)로 나타나는 화합물의 염으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.

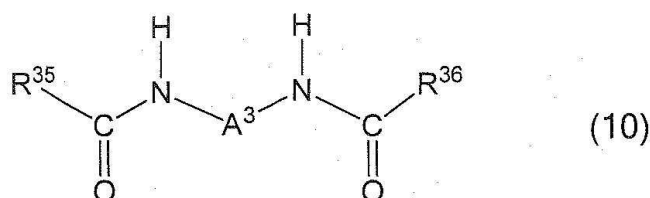
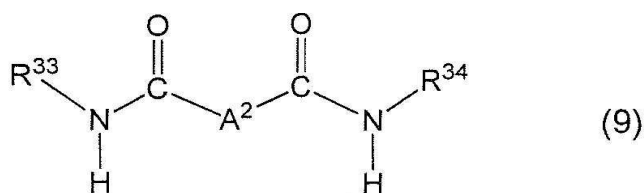
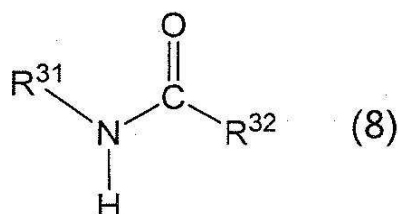


[0202]

[0203] 상기식 (7) 중,  $m$ 은 2~6의 정수이다. 단, 알킬렌기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 유기기로 치환되어 있어도 좋다. 또한, 상기 알킬렌기란, 테트라하이드로피리미딘환 중의 알킬렌기 및 식 (7)에 있어서  $(CH_2)_m$ 으로 나타나는 알킬렌기의 양방을 말한다.

[0204] 상기 알킬렌기가 치환기로서 갖고 있어도 좋은 유기기로서는, 예를 들면,

- [0205] 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, n-헥실기 등의 탄소수 1~6의 알킬기;
- [0206] 하이드록시메틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 3-하이드록시프로필기, 2-하이드록시이소프로필기, 3-하이드록시-t-부틸기, 6-하이드록시헥실기 등의 탄소수 1~6의 하이드록시알킬기;
- [0207] 디메틸아미노기, 메틸에틸아미노기, 디에틸아미노기, 디이소프로필아미노기, 디부틸아미노기, t-부틸메틸아미노기, 디-n-헥실아미노기 등의 탄소수 2~12의 디알킬아미노기 등을 들 수 있다.
- [0208] 상기식 (7)로 나타나는 화합물로서는, 1,5-디아자바이사이클로[4,3,0]-노넨-5(DBN), 1,5-디아자바이사이클로[4,4,0]-데센-5, 1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]-운데센-7(DBU), 5-하이드록시프로필-1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]-운데센-7, 5-디부틸아미노-1,8-디아자바이사이클로[5,4,0]-운데센-7 등을 들 수 있다. 이들 중, DBN 및 DBU가 바람직하다.
- [0209] 상기식 (7)로 나타나는 화합물이 염을 형성하기 위한 산으로서, 유기산 및 무기산을 들 수 있다.
- [0210] 유기산으로서, 예를 들면 카본산, 모노알킬탄산, 방향족 하이드록시 화합물, 술폰산 등을 들 수 있다.
- [0211] 이들 산 중, 카본산, 방향족 하이드록시 화합물, 술폰산이 바람직하고, 포화 지방산, 방향족 하이드록시 화합물, 술폰산이 보다 바람직하고, 강산인 술폰산이 특히 바람직하며, 톨루엔술폰산, 메탄술폰산, 옥틸벤젠술폰산이 가장 바람직하다. 아미딘염으로서, DBU와 톨루엔술폰산과의 염, DBU와 옥틸벤젠술폰산과의 염, DBN와 톨루엔술폰산과의 염, DBN와 옥틸벤젠술폰산과의 염이 바람직하다.
- [0212] 아미딘염은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 아미딘 염의 함유 비율로서는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 0.5질량부~5질량부가 보다 바람직하다. 아미딘염의 함유 비율을 상기 특정 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 보다 높은 레벨로 양립할 수 있다.
- [0213] [아미드 화합물]
- [0214] 아미드 화합물로서는, 하기식 (8)~하기식 (10)으로 나타나는 아미드기를 갖는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.



- [0217]
- [0218] 상기식 (8) 중,  $\text{R}^{31}$  및  $\text{R}^{32}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~12의 알킬기, 사이클로헥실기, 페닐기, 나프틸기, 비닐기, 또는 2-피리딜기이다. 단, 상기 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기 및 나프틸기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 카복실기 또는 아세틸기로 치환되어 있어도 좋다.

[0219] 상기식 (9) 중,  $R^{33}$  및  $R^{34}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~12의 알킬기 또는 사이클로헥실기이다.  $A^2$ 는, 메틸렌기, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비닐렌기이다. 단, 상기 메틸렌기, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 페닐렌기 및 나프틸렌기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다.

[0220] 상기식 (10) 중,  $R^{35}$  및  $R^{36}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1~12의 알킬기 또는 사이클로헥실기이다.  $A^3$ 은, 메틸렌기, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 페닐렌기, 나프틸렌기, 또는 비닐렌기이다. 단, 상기 메틸렌기, 탄소수 2~12의 알킬렌기, 페닐렌기 및 나프틸렌기는, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자로 치환되어 있어도 좋다.

[0221] 상기식 (8)로 나타나는 아미드 화합물은 분자 내에 하나의 아미드 결합을 갖는 화합물이다. 그 구체적인 예로서는, 예를 들면, 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N-에틸아세트아미드, 프탈아미드산, 아크릴아미드, 벤즈아미드, 나프토아미드, 니코틴아미드, 이소니코틴아미드 등을 들 수 있다.

[0222] 이들 중, 실온에서의 보존 안정성, 얻어지는 절연막의 내열성, 전압 보전을 등을 향상시킬 수 있는 관점에서 아세트아미드, N-메틸아세트아미드, 프탈아미드산이 바람직하다.

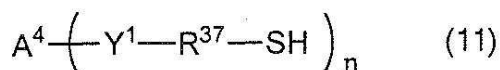
[0223] 상기식 (9) 및 상기식 (10)으로 나타나는 화합물은 분자 내에 2개의 아미드 결합을 갖는 화합물이다. 그 구체적인 예로서는, 예를 들면, 프탈아미드, 이소프탈아미드, 테레프탈아미드, 말론아미드, 숙신아미드, N,N'-디아세틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디아세틸-헥사메틸렌디아민, N,N'-디아세틸-도데실메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0224] 이들 중, 보존 안정성과 저온 경화를 높은 레벨로 양립할 수 있다는 관점에서, 이소프탈아미드, 아디핀아미드, N,N'-디아세틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디아세틸-헥사메틸렌디아민이 바람직하다.

[0225] 아미드 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 아미드 화합물의 함유 비율로서는, [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.

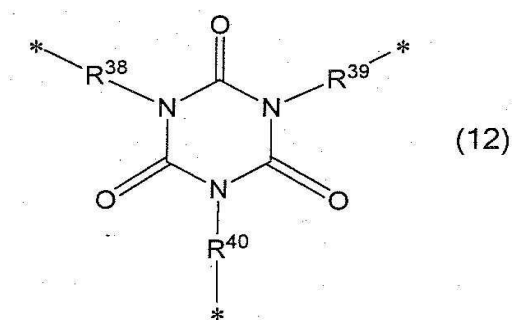
[0226] [티올 화합물]

[0227] 티올 화합물로서는, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물이다. 티올 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 한 특별히 한정되지 않지만, 하기식 (11)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.



[0228]

[0229] 상기식 (11) 중,  $R^{37}$ 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  $R^{37}$ 과 결합한다.  $n$ 은 2~10의 정수이다.  $A^4$ 는, 1개 또는 복수개의 에테르 결합을 갖고 있어도 좋은 탄소수 2~70의  $n$ 개의 탄화 수소기, 또는,  $n$ 이 3인 경우, 하기식 (12)로 나타나는 기이다.



[0230]

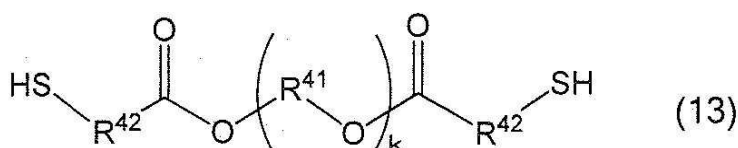
[0231] 상기식 (12) 중,  $R^{38} \sim R^{40}$ 은, 각각 독립적으로 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 알킬렌기이다. 「\*」는, 각각 결합

손인 것을 나타낸다.

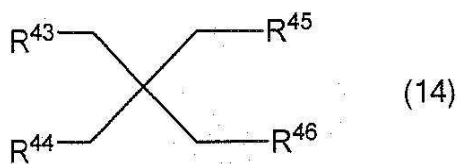
[0232] 상기식 (11)로 나타나는 화합물로서, 전형적으로는 메르캅토카본산과 다가 알코올과의 에스테르화물 등을 사용할 수 있다. 에스테르화물을 구성하는 메르캅토카본산으로서, 예를 들면, 티오글리콜산, 3-메르캅토프로피온산, 3-메르캅토투탄산, 3-메르캅토펜탄산 등을 들 수 있다. 또한, 에스테르화물을 구성하는 다가 알코올로서, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 테트라에틸렌글리콜, 디펜타에리트리톨, 1,4-부탄디올, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다.

[0233] 상기식 (11)로 나타나는 화합물로서, 트리메틸올프로판트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트), 테트라 에틸렌글리콜비스(3-메르캅토프로피오네이트), 디펜타에리트리톨헥사키스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨테트라키스(티오글리콜레이트), 1,4-비스(3-메르캅토투틸옥시)부탄, 펜타에리트리톨테트라키스(3-메르캅토투틸레이트), 1,3,5-트리스(3-메르캅토투틸옥시에틸)-1,3,5-트리아진-2,4,6(1H,3H,5H)-트리온이 바람직하다.

[0234] 티올 화합물의 1분자 중에 2개 이상의 메르캅토기를 갖는 화합물로서, 하기식 (13)~하기식 (15)로 나타나는 화합물을 이용할 수도 있다.



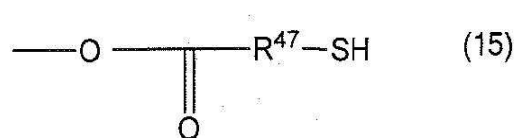
[0235]



[0236]

[0237] 상기식 (13) 중,  $\text{R}^{41}$  은, 메틸렌기 또는 탄소수 2~20의 알킬렌기이다.  $\text{R}^{42}$  는, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 직쇄 또는 분기 알킬렌기이다.  $k$  는 1~20의 정수이다.

[0238] 상기식 (14) 중,  $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{46}$  은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 수산기 또는 하기식 (15)로 나타나는 기이다. 단,  $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{46}$  의 적어도 1개는 하기식 (15)로 나타나는 기이다.



[0239]

[0240] 상기식 (15) 중,  $\text{R}^{47}$  은, 메틸렌기 또는 탄소수 2~6의 직쇄 또는 분기 알킬렌기이다.

[0241] 티올 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 티올 화합물의 함유 비율로서, [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.

[0242] [블록 이소시아네이트 화합물]

[0243] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 이소시아네이트기를 활성 수소기 함유 화합물(블록제)과 반응시켜 상온에서 불활성으로 한 것이며, 이를 가열하면 블록제가 해리하여 이소시아네이트기가 재생된다는 성질을 갖는 것이다. 감방사선성 수지 조성물이 블록 폴리이소시아네이트를 함유함으로써, 효과적인 가교제로서 이소시아네이트-수산기 가교 반응이 진행되어, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성과 저온 경화를 높은 레벨로 양립할 수 있다.

[0244] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 지방족 또는 지환족 디이소시아네이트로부터 유도되는 폴리이소시아네이트

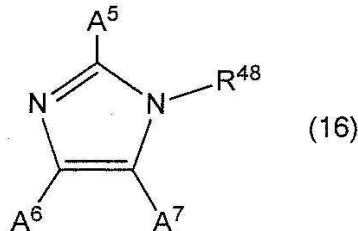
와 활성 수소를 갖는 화합물(블록제)과의 공지의 반응에 의해 얻어진다.

- [0245] 디이소시아네이트로서는, 예를 들면, 테트라메틸렌디이소시아네이트, 펜탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI), 2,2,4-트리메틸-1,6-디이소시아나토헥산, 2,4,4-트리메틸-1,6-디이소시아나토헥산, 리신디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트(IPDI), 1,3-비스(이소시아나토메틸)사이클로헥산, 4,4-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트, 노르보르넨디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌디이소시아네이트, 트리딘디이소시아네이트, 자일리딘디이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌디이소시아네이트, 1,5-펜타메틸렌디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌디이소시아네이트, 3-이소시아나토메틸-3,5,5-트리메틸사이클로헥실디이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0246] 시판품으로서, 예를 들면,
- [0247] 이소시아네이트기를 메틸에틸케톤의 옥심으로 블록한 것으로서, 듀라네이트(DERANATE)(등록 상표) TPA-B80E, 동 TPA-B80X, 동 E402-B80T, 동 MF-B60XN, 동 MF-B60X, 동 MF-B80M(이상, 아사히카세이고교 가부시키키가이샤);
- [0248] 이소시아네이트기를 활성 메틸렌으로 블록한 것으로서, 듀라네이트(등록 상표) MF-K60X(아사히카세이고교 가부시키키가이샤);
- [0249] (메타)아크릴로일기를 갖는 이소시아네이트 화합물의 블록체로서, 카렌즈(KARENZ)(등록 상표) MOI-BP, 카렌즈(등록 상표) MOI-BM(이상, 쇼와덴코 가부시키키가이샤)을 들 수 있다. 이들 중, 듀라네이트(등록 상표) E402-B80T, 동 MF-K60X를 이용한 경우에 높은 플렉시블성이 발현되고, 다른 것과의 혼합계로 하여 사용함으로써, 자유롭게 그 경도를 제어할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0250] 디이소시아네이트로부터 유도되는 폴리이소시아네이트로서는, 예를 들면, 이소시아누레이트형 폴리이소시아네이트, 뷰렛형 폴리이소시아네이트, 우레탄형 폴리이소시아네이트, 알로파네이트형 폴리이소시아네이트 등을 들 수 있다. 경화성의 관점에서 이소시아누레이트형 폴리이소시아네이트가 바람직하다.
- [0251] 블록제로서는, 예를 들면, 알코올계 화합물, 페놀계 화합물, 활성 메틸렌계 화합물, 메르캅탄계 화합물, 산 아미드계 화합물, 산 이미드계 화합물, 이미다졸계 화합물, 피라졸계 화합물, 우레아계 화합물, 옥심계 화합물, 아민계 화합물, 이민계 화합물, 피리딘계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0252] 알코올계 화합물로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 2-에틸헥산올, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카르비톨, 벤질알코올, 사이클로헥산올 등;
- [0253] 페놀계 화합물로서는, 예를 들면, 페놀, 크레졸, 에틸페놀, 부틸페놀, 노닐페놀, 디노닐페놀, 스티렌화 페놀, 하이드록시벤조산 에스테르 등;
- [0254] 활성 메틸렌계 화합물로서는, 예를 들면, 말론산 디메틸, 말론산 디에틸, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 아세틸아세톤 등;
- [0255] 메르캅탄계 화합물로서는, 예를 들면, 부틸메르캅탄, 도데실메르캅탄 등;
- [0256] 산 아미드계 화합물로서는, 예를 들면, 아세트아닐리드, 아세트산 아미드,  $\epsilon$ -카프로락탐,  $\delta$ -발레로락탐,  $\gamma$ -부티로락탐 등;
- [0257] 산 이미드계 화합물로서는, 예를 들면, 숙신산 이미드, 말레산 이미드 등;
- [0258] 이미다졸계 화합물로서는, 예를 들면, 이미다졸, 2-메틸이미다졸 등;
- [0259] 피라졸계 화합물로서는, 예를 들면, 3-메틸피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 3,5-에틸피라졸 등;
- [0260] 우레아계 화합물로서는, 예를 들면, 우레아, 티오우레아, 에틸렌우레아 등;
- [0261] 옥심계 화합물로서는, 예를 들면, 포름알도옥심, 아세트알도옥심, 아세트옥심, 메틸에틸케토옥심, 사이클로헥사논옥심 등;
- [0262] 아민계 화합물로서는, 예를 들면, 디페닐아민, 아닐린, 카르바졸 등;
- [0263] 이민계 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 등;
- [0264] 피리딘계 화합물로서는, 예를 들면, 2-하이드록시피리딘, 2-하이드록시퀴놀린 등을 들 수 있다.
- [0265] 블록 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 감방사선성 수지 조

성물에 있어서의 블록 폴리이소시아네이트 화합물의 함유 비율로서는, [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.

[0266] [이미다졸환 함유 화합물]

[0267] 이미다졸환 함유 화합물로서는, 하기식 (16)으로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용할 수 있다.



[0268]

[0269] 상기식 (16) 중,  $A^5$ ,  $A^6$ ,  $A^7$  및  $R^{48}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 탄화 수소기이다. 또한,  $A^6$ 과  $A^7$ 은 서로 연결되어 환을 형성해도 좋다.

[0270]  $A^5$ ,  $A^6$ ,  $A^7$  및  $R^{48}$ 이 나타내는 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 탄화 수소기로서는, 예를 들면,

[0271] 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-에이코실기 등의 탄소수 1~20의 알킬기;

[0272] 사이클로펜틸기, 사이클로부틸기, 사이클로헥실기 등의 탄소수 3~20의 사이클로알킬기;

[0273] 페닐기, 톨루일기, 벤질기, 메틸벤질기, 자일릴기, 메시틸기, 나프틸기, 안트릴기 등의 탄소수 6~20의 아릴기;

[0274] 노르보닐기, 트리사이클로데카닐기, 테트라사이클로도데실기, 아다만틸기, 메틸아다만틸기, 에틸아다만틸기, 부틸아다만틸기 등의 탄소수 6~20의 유교(有橋) 치환식 탄화 수소기 등을 들 수 있다.

[0275] 상기 탄화 수소기는 치환되어 있어도 좋고, 이 치환기의 구체예로서는,

[0276] 수산기;

[0277] 카복실기;

[0278] 하이드록시메틸기, 1-하이드록시에틸기, 2-하이드록시에틸기, 1-하이드록시프로필기, 2-하이드록시프로필기, 3-하이드록시프로필기, 1-하이드록시부틸기, 2-하이드록시부틸기, 3-하이드록시부틸기, 4-하이드록시부틸기 등의 탄소수 1~4의 하이드록시알킬기;

[0279] 메톡실기, 에톡실기, n-프로폭실기, i-프로폭실기, n-부톡실기, 2-메틸프로폭실기, 1-메틸프로폭실기, t-부톡실기 등의 탄소수 1~4의 알콕실기;

[0280] 시아노기;

[0281] 시아노메틸기, 2-시아노에틸기, 3-시아노프로필기, 4-시아노부틸기 등의 탄소수 2~5의 시아노알킬기;

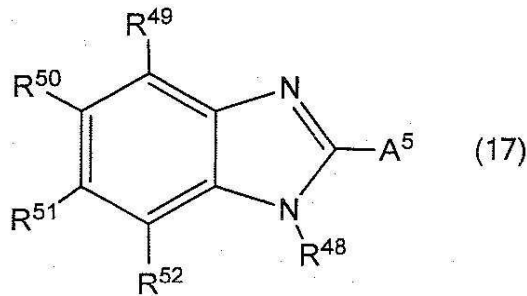
[0282] 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기, t-부톡시카보닐기 등의 탄소수 2~5의 알콕시카보닐기;

[0283] 메톡시카보닐메톡실기, 에톡시카보닐메톡실기, t-부톡시카보닐메톡실기 등의 탄소수 3~6의 알콕시카보닐알콕실기;

[0284] 불소, 염소 등의 할로젠 원자;

[0285] 플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기 등의 플루오로알킬기 등을 들 수 있다.

[0286] 상기  $A^6$ 과  $A^7$ 이 서로 연결되어 형성하는 환으로서, 바람직하게는 방향환, 탄소수 2~20의 포화 또는 불포화의 질소 함유 복소환을 들 수 있다.  $A^6$ 과  $A^7$ 이 서로 연결되어 형성하는 환이, 벤젠환인 경우의 이미다졸환 함유 화합물로서는, 하기식 (17)로 나타나는 화합물을 들 수 있다.



[0287]

[0288] 상기식 (17) 중,  $R^{48}$  및  $A^5$ 는, 상기식 (16)과 동일한 의미이다.  $R^{49} \sim R^{52}$ 는, 각각 독립적으로 치환기를 갖고 있어도 좋은 탄소수 1~20의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 탄화 수소기이다. 또한,  $R^{49} \sim R^{52}$ 가 나타내는 탄화 수소기로서는, 상기식 (16) 중의 탄화 수소기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0289] 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 비율로서는, [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.

[0290] <그 외의 임의 성분>

[0291] 본 실시 형태의 어레이 기관의 절연막의 형성에 이용되는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 상기의 [A] 알칼리 가용성 수지, [B] 중합성 화합물, [C] 중합 개시제에 더하여, [D] 화합제(경화제) 외에, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 필요에 따라서 계면활성제, 보존 안정제, 접착 조제, 내열성 향상제 등의 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다. 이들 각 임의 성분은, 단독으로 사용해도 좋고 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 이하, 각 성분을 상술한다.

[0292] [계면활성제]

[0293] 계면활성제는, 감방사선성 수지 조성물의 도막 형성성을 보다 향상시키기 위해 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 및 기타 계면활성제를 들 수 있다.

[0294] 불소계 계면활성제로서는, 말단, 주쇄 및 측쇄의 적어도 어느 부위에 플루오로알킬기 및/또는 플루오로알킬렌기를 갖는 화합물이 바람직하다.

[0295] 불소계 계면활성제의 시판품으로서, 예를 들면, 프터젠트(FTERGENT)(등록 상표) FT-100, 동-110, 동-140A, 동-150, 동-250, 동-251, 동-300, 동-310, 동-400S, 프터젠트(등록 상표) FTX-218, 동-251(이상, 가부시키가이샤 네오스) 등을 들 수 있다.

[0296] 실리콘계 계면활성제의 시판품으로서, 예를 들면, 토레실리콘(TORAY SILICON) DC3PA, 동 DC7PA, 동 SH11PA, 동 SH21PA, 동 SH28PA, 동 SH29PA, 동 SH30PA, 동 SH-190, 동 SH-193, 동 SZ-6032, 동 SF-8428, 동 DC-57, 동 DC-190(이상, 토레·다우코닝·실리콘 가부시키가이샤) 등을 들 수 있다.

[0297] 계면활성제의 사용량으로서, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 1.0질량부 이하가 바람직하고, 0.8질량부 이하가 보다 바람직하다. 계면활성제의 사용량이 1.0질량부를 초과하면, 도막의 막 불균일을 발생시키기 쉬워진다.

[0298] [보존 안정제]

[0299] 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.

[0300] 보존 안정제의 사용량으로서, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 3.0질량부 이하가 바람직하고,

1.0질량부 이하가 보다 바람직하다. 보존 안정제의 배합량이 3.0질량부를 초과하면, 감도가 저하되어 패턴 형상이 열화하는 경우가 있다.

[0301] [접착 조제]

[0302] 접착 조제는, 얻어지는 절연막과 그 아래에 있는 층이나 기판 등과의 접착성을 더욱 향상시키기 위해 사용할 수 있다. 접착 조제로서는 카복실기, 메타크릴로일기, 비닐기, 이소시아네이트기, 옥시라닐기 등의 반응성 관능기를 갖는 관능성 실란 커플링제가 바람직하고, 예를 들면 트리메톡시실릴벤조산,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 비닐트리아세톡시실란, 비닐트리메톡시실란,  $\gamma$ -이소시아나토프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시톡시프로필트리메톡시실란,  $\beta$ -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0303] 접착 조제의 사용량으로서는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 20질량부 이하가 바람직하고, 15질량부 이하가 보다 바람직하다. 접착 조제의 사용량이 20질량부를 초과하면, 현상 잔사를 발생시키기 쉬워지는 경향이 있다.

[0304] [내열성 향상제]

[0305] 내열성 향상제로서는, 예를 들면, N-(알콕시메틸)글리콜우릴 화합물, N-(알콕시메틸)멜라민 화합물 등을 들 수 있다.

[0306] N-(알콕시메틸)글리콜우릴 화합물로서는, 예를 들면, N,N',N'',N'''-테트라(메톡시메틸)글리콜우릴, N,N,N',N'-테트라(에톡시메틸)글리콜우릴, N,N,N',N'-테트라(n-프로폭시메틸)글리콜우릴, N,N,N',N'-테트라(i-프로폭시메틸)글리콜우릴, N,N,N',N'-테트라(n-부톡시메틸)글리콜우릴, N,N,N',N'-테트라(t-부톡시메틸)글리콜우릴 등을 들 수 있다. 이들 N-(알콕시메틸)글리콜우릴 화합물 중, N,N,N',N'-테트라(메톡시메틸)글리콜우릴이 바람직하다.

[0307] N-(알콕시메틸)멜라민 화합물로서는, 예를 들면, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(메톡시메틸)멜라민, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(에톡시메틸)멜라민, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(n-프로폭시메틸)멜라민, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(i-프로폭시메틸)멜라민, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(n-부톡시메틸)멜라민, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(t-부톡시메틸)멜라민 등을 들 수 있다. 이들 N-(알콕시메틸)멜라민 화합물 중, N,N,N',N',N'',N'''-헥사(메톡시메틸)멜라민이 바람직하다. 시판품으로서는, 예를 들면, 니카락(NICALAC) N-2702, 동 MW-30M(이상, 산와 케미컬 가부시키가이샤) 등을 들 수 있다.

[0308] 내열성 향상제의 사용량으로서는, [A] 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대하여, 50질량부 이하가 바람직하고, 30질량부 이하가 보다 바람직하다. 내열성 향상제의 배합량이 50질량부를 초과하면, 감방사선성 수지 조성물의 감도가 저하되어 패턴 형상이 열화되는 경우가 있다.

[0309] <감방사선성 수지 조성물의 조제 방법>

[0310] 본 실시 형태의 어레이 기판의 절연막의 형성에 이용되는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 알칼리 가용성 수지, [B] 중합성 화합물 및, [C] 중합 개시제 외, 추가로 [D] 화합물(경화제) 및 필요에 따라서 첨가되는 그 외의 임의 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제된다. 이 감방사선성 수지 조성물은, 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 이용된다. 용매는, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0311] 감방사선성 수지 조성물의 조제에 이용되는 용매로서는, 필수 성분 및 임의 성분을 균일하게 용해하고, 각 성분과 반응하지 않는 것이 이용된다. 이러한 용매로서는, 전술한 [A] 알칼리 가용성 수지를 제조하기 위해 사용할 수 있는 용매로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0312] 예를 들면, 이러한 용매 중, 각 성분의 용해성, 각 성분과의 반응성, 도막 형성의 용이성 등의 관점에서, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류;

[0313] 아세트산 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산 에틸렌글리콜모노-n-프

로필에테르, 아세트산 에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산 디에틸렌글리콜모노-n-프로필에테르, 아세트산 디에틸렌글리콜모노-n-부틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산 3-메톡시부틸, 아세트산 3-메틸-3-메톡시부틸 등의 아세트산 (폴리)알킬렌글리콜모노알킬에테르류;

[0314] 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라하이드로푸란 등의 기타 에테르류;

[0315] 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 디아세톤알코올(4-하이드록시-4-메틸펜탄-2-온), 4-하이드록시-4-메틸헥산-2-온 등의 케톤류;

[0316] 프로필렌글리콜디아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올 디아세테이트 등의 디아세테이트류;

[0317] 락트산 메틸, 락트산 에틸 등의 락트산 알킬에스테르류;

[0318] 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 프로피온산 n-부틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 부틸산 에틸, 부틸산 n-프로필, 부틸산 i-프로필, 부틸산 n-부틸, 하이드록시아세트산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 피르브산 메틸, 피르브산 에틸, 피르브산 n-프로필, 아세트아세트산 메틸, 아세트아세트산 에틸, 2-하이드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 2-하이드록시-3-메틸부틸산 메틸, 2-옥소부틸산 에틸 등의 기타 에스테르류;

[0319] 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화 수소류;

[0320] N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있다.

[0321] 이들 용매 중, 용해성, 안료 분산성, 도포성 등의 관점에서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 아세트산 3-메톡시부틸, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르, 사이클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 1,3-부틸렌글리콜디아세테이트, 1,6-헥산디올디아세테이트, 락트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-아밀, 아세트산 i-아밀, 프로피온산 n-부틸, 부틸산 에틸, 부틸산 i-프로필, 부틸산 n-부틸, 피르브산 에틸이 바람직하다. 용매는 단독 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0322] 또한, 상기 용매와 함께, 벤질에틸에테르, 디-n-헥실에테르, 아세트닐아세톤, 이소포론, 카프로산, 카프릴산, 1-옥탄올, 1-노난올, 아세트산 벤질, 벤조산 에틸, 옥살산 디에틸, 말레산 디에틸, γ-부티로락톤, 탄산 에틸렌, 탄산 프로필렌, 에틸렌글리콜모노페닐에테르아세테이트 등의 고비점 용매를 병용할 수도 있다. 상기 고비점 용매는, 단독 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.

[0323] 용매의 함유량으로서는 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 조성물을 용액 상태로 하여 조제하는 경우, 고형분 농도(조성물 용액 중에서 차지하는 용매 이외의 성분)는, 사용 목적이나 소망하는 막두께의 값 등에 따라서 임의의 농도(예를 들면 5질량%~50질량%)로 설정할 수 있다. 더욱 바람직한 고형분 농도는, 기관 상으로의 도막의 형성 방법에 따라 상이하지만, 이에 대해서는 후술한다. 이와 같이 하여 조제된 조성물 용액은, 공경(孔徑) 0.5μm 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후, 사용에 제공할 수 있다.

[0324] 이상의 성분과 조제 방법에 의한 감방사선성 수지 조성물은, 저온 경화에 의해 콘택트홀을 구비한 절연막을 형성할 수 있다. 구체적으로는, 200℃ 이하의 경화 온도에서 내용매성 등이 양호한 신뢰성을 갖는 절연막을 얻을 수 있고, 나아가서는 180℃ 이하의 경화 온도라도, 내용매성 등이 양호한 신뢰성을 갖는 절연막을 얻을 수 있다. 그리고, 저온 경화에 의해 본 실시 형태의 어레이 기관을 제공할 수 있다.

[0325] 다음으로, 본 실시 형태의 어레이 기관은, 액정의 배향을 제어하는 배향막을 갖는 것이 가능하다. 본 실시 형태의 어레이 기관 상에 형성되는 배향막은, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여 형성된다. 따라서, 본 실시 형태의 배향 처리제에 대해서, 특히 그 주요한 성분에게 대해서 이하에서 설명한다.

- [0326] <액정 배향제>
- [0327] 본 실시 형태의 어레이 기판 상에 배향막을 형성하는, 본 실시 형태의 액정 배향제는, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체, 또는 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 주요 성분으로서 함유하는 액정 배향제이다. 이들은 모두, 예를 들면, 200℃ 이하 등, 저온의 가열 온도에서 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 특히, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체를 함유하는 액정 배향제가, 보다 저온에서의 배향막 형성이 가능하고 바람직하다. 이와 같이 본 실시 형태의 액정 배향제는, 저온의 가열 공정에 의한 배향막의 형성이 가능하기 때문에, 하층에 있는 저온 경화에 의한 절연막을 고온 가열의 상태에 노출되는 일 없이 배향막의 형성을 행할 수 있다.
- [0328] 또한, 본 실시 형태의 어레이 기판 상에 배향막을 형성하는, 본 실시 형태의 액정 배향제는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 [N] 그 외의 성분을 함유할 수 있다. 이하, 그들 성분에 대해서 설명한다.
- [0329] [[L] 감방사선성 중합체]
- [0330] 본 실시 형태의 액정 배향제에 함유되는 [L] 감방사선성 중합체는, 광배향성기를 갖는 중합체이다. 이 [L] 감방사선성 중합체가 갖는 광배향성기는, 광조사에 의해 막에 이방성을 부여하는 관능기이며, 본 실시 형태에서는, 특히, 광이성화 반응 및 광이중화 반응의 적어도 어느 것을 발생시킴으로써 막에 이방성을 부여하는 기이다.
- [0331] 광배향성기로서 구체적으로는, 아조벤젠, 스티벤,  $\alpha$ -이미노- $\beta$ -케토에스테르, 스피로피란, 스피로옥사진, 신남산, 칼콘, 스티바졸, 벤질리덴프탈이미딘, 쿠마린, 디페닐아세틸렌 및 안트라센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물 유래의 구조를 갖는 기이다. 전술의 광배향성기로는, 이들 중에서도, 신남산 유래의 구조를 갖는 기가 특히 바람직하다.
- [0332] 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체로서는, 전술의 광배향성기가 직접 또는 연결기를 개재하여 결합된 중합체인 것이 바람직하다. 그러한 중합체로서는, 예를 들면, 폴리암산 및 폴리이미드의 적어도 어느 중합체에 전술의 광배향성기가 결합된 것, 폴리암산 및 폴리이미드와는 다른 중합체에 전술의 광배향성기가 결합된 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.
- [0333] 감방사선성 중합체로서는, 폴리암산, 폴리이미드 또는 폴리오르가노실록산을 기본 골격으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 이들 중에서도, 폴리오르가노실록산이 특히 바람직하고, 예를 들면, 국제 공개(WO) 제2009/025386호에 기재된 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0334] [[M] 폴리이미드]
- [0335] 본 실시 형태의 액정 배향제에 함유되는 [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드이다.
- [0336] 이러한 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드는, 광배향성기를 갖지 않는 폴리암산을 탈수 폐환하여 이미드화함으로써 얻을 수 있다. 이들 폴리암산은, 예를 들면, 테트라카본산 2무수물과, 디아민을 반응시킴으로써 얻을 수 있고, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 바와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0337] [M] 폴리이미드는, 그 전구체인 폴리암산이 갖고 있던 암산 구조의 모든 것을 탈수 폐환한 완전 이미드화물이라도 좋고, 암산 구조의 일부만을 탈수 폐환하여, 암산 구조와 이미드환 구조가 병존하는 부분 이미드화물이라도 좋다. [M] 폴리이미드는, 그 이미드화율이 30% 이상인 것이 바람직하고, 50%~99%인 것이 보다 바람직하고, 65%~99%인 것이 보다 바람직하다. 이 이미드화율은, 폴리이미드의 암산 구조의 수와 이미드환 구조의 수와의 합계에 대한 이미드환 구조의 수가 차지하는 비율을 백분율로 나타낸 것이다. 여기에서, 이미드환의 일부가 이소이미드환이라도 좋고, 예를 들면, 일본공개특허공보 2010-97188호에 기재된 바와 같이 하여 얻을 수 있다.
- [0338] [[N] 그 외의 성분]
- [0339] 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 성분으로서, 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.
- [0340] 이상, 본 실시 형태의 어레이 기판의 주요한 구성 요소에 대해서 설명했지만, 다음으로, 본 실시 형태의 어레이

기판의 제조 방법에 대해서 설명한다.

- [0341] <절연막, 배향막 및 어레이 기판의 제조 방법>
- [0342] 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조에 있어서는, 전술한 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물로부터 절연막을 제조하는 공정이 주요한 공정으로서 포함된다. 이 절연막의 제조 공정에 의해, 콘택트홀이 형성된 절연막이 형성된다. 그리고, 본 실시 형태의 어레이 기판 상에 배향막을 형성하기 위해, 전술의 본 실시 형태의 액정 배향제로부터 배향막을 형성하는 공정이 제조 공정으로서 포함된다. 이하, 절연막과 배향막을 갖는 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0343] 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조 방법에서는, 기판 상에 절연막이 형성되고, 적어도 하기의 공정 [1]~공정 [4]를 하기의 순서로 포함하는 것이 바람직하다. 그리고, 어레이 기판 상에 배향막을 형성하기 위해, 공정 [4]도 후에 공정 [5]를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0344] [1] 감방사선성 수지 조성물의 도막을, 스위칭 능동 소자 및 전극 등(소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극, 소스 배선 및, 게이트 배선 등을 의미함. 이하, 전극 등으로 총칭하는 경우가 있음)이 형성된 기판 상에 형성하는 공정(이하, 「[1] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)
- [0345] [2] [1] 공정에서 형성된 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정(이하, 「[2] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)
- [0346] [3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「[6] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)
- [0347] [4] [3] 공정에서 현상된 도막을 200℃ 이하에서 경화하여 절연막을 형성하는 공정(이하, 「[4] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)
- [0348] [5] 액정 배향제의 도막을 [4] 공정에서 경화된 절연막을 갖는 기판에 형성하고, 그 도막을 200℃ 이하에서 가열하여 배향막을 형성하는 공정(이하, 「[5] 공정」이라고 칭하는 경우가 있음)
- [0349] 그리고, 상기 [4] 공정과 [5] 공정의 사이에, [4] 공정에서 형성된 절연막의 위에 투명 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다.
- [0350] 이상의 각 공정을 포함하는, 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조 방법에 의해, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 스위칭 능동 소자나 전극 등이 형성된 기판 상에, 콘택트홀을 구비한 절연막을 형성할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 액정 배향제를 이용하여 기판 상에 배향막을 형성할 수 있다. 그 결과, 본 실시 형태의 어레이 기판의 제조 방법에 의해, 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 소망하는 위치에 형성된 절연막을 갖고, 저온에서 형성된 절연막을 갖는 본 실시 형태의 어레이 기판을 형성할 수 있다.
- [0351] 이상과 같이 하여 제조되는 어레이 기판은, 에너지 절약의 관점에서 가열 공정의 저온화가 요망되는 경우에 있어서도 적합한 어레이 기판이 된다.
- [0352] 이하, 각 공정에 대해서 상술한다.
- [0353] [[1] 공정]
- [0354] 본 공정에서는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성한다. 이 기판에는, 스위칭 능동 소자, 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극, 소스 배선 및, 게이트 배선 등이 형성되어 있다. 이들 스위칭 능동 소자 등은, 기판 상, 통상의 반도체막 성막과, 공지의 절연막 성막과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하는 등 공지의 방법에 의해 형성된 것이다.
- [0355] 이 기판의 스위칭 능동 소자 등의 형성면에, 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 프리베이킹을 행하여 용매를 증발시켜, 도막을 형성한다.
- [0356] 기판의 재료로서는, 예를 들면, 소다 라임 유리나 무알칼리 유리 등의 유리, 실리콘, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 등을 들 수 있다. 또한, 이들 기판에는, 소망에 의해 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 플레이팅, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적절한 전처리를 시행해 둘 수도 있다.
- [0357] 감방사선성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법 또는 스핀너법이라고 칭하는 경우도 있음), 슬릿 도포법(슬릿 다이 도포법), 바 도포법, 잉크젯 도포법 등의 적절

한 방법을 채용할 수 있다. 이들 중, 스핀 코팅법 또는 슬릿 도포법이 바람직하다.

[0358] 전술의 프리베이킹의 조건으로서, 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라 상이하지만, 70℃~120℃가 바람직하고, 1분간~15분간 정도이다. 도막의 프리베이킹 후의 막두께는, 0.5 $\mu$ m~10 $\mu$ m가 바람직하고, 1.0 $\mu$ m~7.0 $\mu$ m정도가 보다 바람직하다.

[0359] [[2] 공정]

[0360] 이어서, [1] 공정에서 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사한다. 이때, 도막의 일부에만 조사할 때에는, 예를 들면, 소망하는 콘택트홀의 형성에 대응하는 패턴의 포토마스크를 개재하여 조사하는 방법에 의할 수 있다.

[0361] 조사에 사용되는 방사선으로서, 가시광선, 자외선, 원자외선 등을 들 수 있다. 이 중 파장이 200nm~550nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.

[0362] 방사선 조사량(노광량)은, 조사되는 방사선의 파장 365nm에 있어서의 강도를 조도계(OAI model 356, Optical Associates Inc.제)에 의해 측정한 값으로서, 10J/m<sup>2</sup>~10,000J/m<sup>2</sup>이며, 100J/m<sup>2</sup>~5,000J/m<sup>2</sup>가 바람직하고, 200J/m<sup>2</sup>~3,000J/m<sup>2</sup>가 보다 바람직하다.

[0363] 본 실시 형태의 어레이 기관의 절연막의 형성에 이용되는 감방사선성 수지 조성물은, 종래 알려져 있는 절연막 형성의 조성물과 비교하여 방사선 감도가 높고, 상기 방사선 조사량이 700J/m<sup>2</sup> 이하, 나아가서는 600J/m<sup>2</sup> 이하라도 소망하는 막두께, 양호한 형상, 우수한 밀착성 및 높은 정도의 절연막을 얻을 수 있는 이점을 갖는다.

[0364] [[3] 공정]

[0365] 다음으로, 방사선 조사 후의 도막을 현상함으로써, 불필요한 부분을 제거하고, 소정의 형상을 갖고, 소망하는 콘택트홀이 형성된 도막을 얻는다.

[0366] 현상에 사용되는 현상액으로서, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨 등의 무기 알칼리나, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 테트라에틸암모늄하이드록시드 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. 전술의 알칼리성 화합물의 수용액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 또한, 계면활성제를 그것만으로도, 또는, 전술의 수용성 유기 용매를 첨가함과 함께, 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다.

[0367] 현상 방법으로서, 퍼들법, 디핑법, 샤워법, 스프레이법 등의 어느 것이라도 좋고, 현상 시간은, 상온에서 5초간~300초간이며, 바람직하게는 상온에서 10초간~180초간 정도이다. 현상 처리에 이어서, 예를 들면, 유수 세정을 30초간~90초간 행한 후, 압축 공기나 압축 질소로 풍건함으로써 소망하는 패턴이 얻어진다.

[0368] [[4] 공정]

[0369] 이어서, [3] 공정에서 얻어진 도막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 적당한 가열 장치에 의해 경화(포스트베이킹이라고도 함)함으로써, 경화막으로서 절연막이 얻어진다. 절연막에는 소망 배치의 콘택트홀이 형성되어 있다. 경화 온도로서는, 200℃ 이하가 바람직하다. 그리고, 180℃ 이하라도 충분한 특성의 절연막이 얻어진다. 구체적으로는, 100℃~200℃가 바람직하고, 저온 경화와 신뢰성을 높은 레벨로 양립시키려고 하는 경우, 150℃~180℃가 보다 바람직하다. 경화 시간으로서, 예를 들면, 핫 플레이트 상에서는 5분간~30분간, 오븐 안에서는 30분간~180분간이 바람직하다. 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 바와 같이 [D] 화합물을 함유하기 때문에, 이와 같이 낮은 저온 경화를 실현할 수 있다. 아울러, 보존 안정성을 실현함과 함께, 충분한 방사선 감도 및 해상도를 갖는다.

[0370] 따라서, 감방사선성 수지 조성물은, 콘택트홀을 갖는 절연막의 형성 재료로서 적합하게 이용되고, 본 실시 형태의 어레이 기관의 절연막을 형성할 수 있다.

[0371] 그리고, [4] 공정에서 절연막을 형성한 후, 그 절연막의 위에 투명 전극을 형성하는 공정을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 스퍼터링법 등을 이용하여, 절연막의 위에, ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성할 수 있다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 이 투명 도전층을 에칭하고, 절연막 상에 투명 전극을 형성할 수 있다. 투명 전극은 화소 전극을 구성하고, 절연막의 콘택트홀을 개재함으로써, 기관 상의 스위칭 능동 소자와의 전기적 접촉을 가능하게 한다. 또한, 투명 전극은, ITO 외, 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 이

용하여 구성할 수 있다.

[0372] [[5] 공정]

[0373] [4] 공정에서 얻어진 절연막이 부착된 기판을 이용하여, 전술한 바와 같이 절연막 상에 투명 전극을 형성한 후, 투명 전극 상에, 본 실시 형태의 액정 배향제를 도포한다. 도포 방법으로는, 예를 들면, 롤 코터법, 스피너법, 인쇄법, 잉크젯법 등의 적절한 도포 방법을 이용할 수 있다. 이어서, 액정 배향제의 도포된 기판을 프리베이킹하고, 그 후, 포스트베이킹함으로써 도막을 형성하고, 어레이 기판을 제조한다. 프리베이킹 조건으로서는, 예를 들면, 40℃~120℃에서 0.1분간~5분간이다. 포스트베이킹 조건으로서는, 바람직하게는 120℃~230℃, 보다 바람직하게는 150℃~200℃, 더욱 바람직하게는 150℃~180℃에서, 바람직하게는 5분간~200분간, 보다 바람직하게는 10분간~100분간이다. 포스트베이킹 후의 도막의 막두께는, 바람직하게는 0.001μm~1μm이며, 보다 바람직하게는 0.005μm~0.5μm이다.

[0374] 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 적절하게 선택되지만, 바람직하게는 1질량%~10질량%의 범위이다.

[0375] 액정 배향제로서, 광배향성기를 갖는 [L] 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하는 경우는, 전술의 도막에 직선 편광 또는 부분 편광된 방사선, 또는 비편광의 방사선을 조사함으로써, 액정 배향능을 부여한다. 이러한 편광 방사선의 조사는, 배향막의 배향 처리에 대응한다. 여기에서, 방사선으로서는, 예를 들면, 150nm~800nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선 및 가시광선을 이용할 수 있다. 특히, 방사선으로서는, 300nm~400nm의 파장의 빛을 포함하는 자외선이 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.

[0376] 방사선의 조사량으로서는, 바람직하게는 1J/m<sup>2</sup> 이상 10,000J/m<sup>2</sup> 미만이며, 보다 바람직하게는 10J/m<sup>2</sup>~3,000J/m<sup>2</sup>이다.

[0377] 액정 배향제로서, 광배향성기를 갖지 않는 [M] 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하는 경우는, 포스트 베이킹 후의 도막을 그대로 배향막으로서 사용할 수 있다. 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 것도 가능하다.

[0378] 이상과 같이, 어레이 기판 상에 배향막을 형성하는 경우, 전술의 액정 배향제를 사용하여, 200℃ 이하의 가열 온도, 또한, 180℃ 이하의 가열 온도에서 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 따라서, 전술한 [1] 공정~[4] 공정에서 형성된 절연막이, 배향막의 형성 공정에서 고온 상태에 노출되는 것을 피할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 어레이 기판은, 절연막과 배향막을 가질 수 있어, 200℃ 이하의 저온 경화에 의한 제조가 가능하다.

[0379] [실시예]

[0380] 이하, 실시예에 기초하여 본 발명의 실시 형태를 상술하지만, 이 실시예에 의해 본 발명이 한정적으로 해석되는 것은 아니다.

[0381] <감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0382] 실시예 1

[0383] [[A] 알칼리 가용성 수지 (A-I)의 합성]

[0384] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 7질량부 및 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르 200질량부를 넣었다. 이어서 메타크릴산 16질량부, 트리사이클로[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]데칸-8-일메타크릴레이트 16질량부, 메틸메타크릴레이트 38질량부, 스티렌 10질량부, 메타크릴산 글리시딜 20질량부를 넣고, 질소 치환한 후, 온화하게 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 4시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체 (A-I)를 함유하는 용액을 얻었다(고형분 농도=34.4질량%, Mw=8,000, Mw/Mn=2.3). 또한, 고형분 농도는 공중합체 용액의 전체 질량에서 차지하는 공중합체 질량의 비율을 의미한다.

[0385] 실시예 2

[0386] [감방사선성 수지 조성물의 조제]

[0387] [A] 알칼리 가용성 수지인 실시예 1에서 얻어진 공중합체 (A-I) 100질량부에 대하여, [B] 중합성 화합물로서 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트를 100질량부, [C] 중합개시제로서 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심)(이르가큐어(IRUGACURE) OXE02, 치바·스페셜티·케미컬 가부시키키가이샤)를 5질량부 및, [D] 화합물로서 4,4'-디아미노디페닐술포를 혼합하고, 추가로 접착 조제로서  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란 5질량부, 계면활성제(FTX-218, 가부시키키가이샤 네오스) 0.5질량부, 보존 안정제로서 4-메톡시페놀 0.5질량부를 혼합하고, 고형분 농도가 30질량%가 되도록, 각각 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 더한 후, 공경 0.5 $\mu$ m의 밀리포어 필터로 여과함으로써, 감방사선성 수지 조성물을 조제했다.

[0388] <절연막의 형성과 평가>

[0389] 실시예 3

[0390] [절연막의 형성]

[0391] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물의 용액을 스피너에 의해 도포한 후, 100℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 $\mu$ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 700J/m<sup>2</sup>로 하여 방사선 조사를 행했다. 이어서, 오븐 안에서 180℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간에서 포스트베이킹함으로써 절연막을 형성했다.

[0392] 실시예 4

[0393] 보존 안정성의 평가

[0394] 조제 직후의 실시예 2의 감방사선성 수지 조성물로부터, 실시예 3의 형성 방법에 의해 절연막을 형성하고, 막두께를 측정했다(하기식에 있어서, 「조제 직후의 막두께」라고 칭함). 또한, 실시예 2의 방법에 의해 조제한 후, 5일간 25℃에서 감방사선성 수지 조성물 용액을 보존하고, 5일 후에 동일하게 형성한 절연막의 막두께를 측정했다(하기식에 있어서, 「5일 후의 막두께」라고 칭함). 막두께 증가율(%)을 하기식으로부터 산출했다.

[0395] 막두께 증가율(%) = {(5일 후의 막두께 - 조제 직후의 막두께) / (조제 직후의 막두께)} × 100

[0396] 막두께 증가율이 3% 이하이며, 보존 안정성은 양호라고 판단했다.

[0397] 내광성의 평가

[0398] 실시예 3의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로, UV 조사 장치(UVX-02516 S1JS01, 우시오 덴키 가부시키키가이샤)로 130mW의 조도로 800,000J/m<sup>2</sup> 조사하여, 막 감소량을 조사했다. 막 감소량은 2% 이하이며, 내광성은 양호라고 판단했다.

[0399] 내열성의 평가

[0400] 실시예 3의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 추가로 오븐 안, 230℃에서 20분 가열하고, 이 가열 전후에서의 막두께를 측정(觸針)식 막두께 측정기(알파스텝(ALPHA-STEP)IQ, KLA 텐코사)로 측정했다. 그리고, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께) × 100)을 산출하여, 이 잔막률을 내열성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 내열성은 양호라고 판단했다.

[0401] 내약품성의 평가

[0402] 실시예 3의 형성 방법에 의한 절연막에 대해서, 60℃로 가온한 배향막 박리액 케미클린(CHEMICLEAN)TS-204(산요카세이고고 가부시키키가이샤) 중에 15분 침지하고, 물세정 후, 추가로 오븐 안, 120℃에서 15분 건조시켰다. 이 처리 전후의 막두께를 측정식 막두께 측정기(알파스텝 IQ, KLA 텐코사)로 측정하여, 잔막률((처리 후 막두께/처리 전 막두께) × 100)을 산출하여, 이 잔막률을 내약품성으로 했다. 잔막률은 99%이며, 내약품성은 양호라고 판단했다.

[0403] 해상도의 평가

[0404] 무알칼리 유리 기판 상에, 실시예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물의 용액을 스피너에 의해 도포한 후, 100℃의 핫 플레이트 상에서 2분간 프리베이킹함으로써 막두께 4.0 $\mu$ m의 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 직경 6 $\mu$ m~15 $\mu$ m의 범위가 상이한 크기의 복수의 환(丸) 형상 잔재 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여 고압 수은 램프를 이용하여 노광량을 700J/m<sup>2</sup>로 하여 방사선 조사를 행했다. 그 후, 0.40질량% 테트라메틸암모늄하

이드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 퍼들법에 의해 현상한 후, 순수 물세정을 1분간 행했다. 또한 오븐 안에서 180℃의 경화 온도 및 30분간의 경화 시간으로 포스트베이킹함으로써 패턴 형상 경화막으로서 절연막을 형성했다. 형성된 절연막을 평가한 결과, 8 $\mu$ m 이하의 포토마스크에 있어서 패턴이 형성되어 있는 것이 확인되어, 해상도는 양호라고 판단했다.

[0405] <어레이 기관의 제조>

[0406] 실시예 4

[0407] 실시예 2에 의해 얻어진 감방사선성 수지 조성물의 용액을 사용하여, 스위칭 능동 소자나 전극 등이 형성된 기관 상에 슬릿 다이 코터로 도포했다. 이 기관에는, 스위칭 능동 소자, 소스 전극, 드레인 전극, 게이트 전극, 소스 배선 및, 게이트 배선 등이 형성되어 있다. 이들 스위칭 능동 소자 등은, 기관 상, 통상의 반도체막 성막과, 공지의 절연막 성막과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하거나 하여 공지의 방법에 의해 형성된 것이다.

[0408] 다음으로, 핫 플레이트 상에서 90℃, 5분간 프리베이킹하여 도막을 형성했다. 이어서, 얻어진 도막에 대하여, 패턴을 갖는 포토마스크를 개재하여 고압 수은 램프를 이용하여 노광량 700J/m<sup>2</sup>로서 방사선 조사를 행했다. 그 후, 0.40질량% 테트라메틸암모늄하이드록시드 수용액을 이용하여 25℃에서 퍼들법에 의해 현상한 후, 순수 물세정을 1분간 행했다. 현상함으로써, 불필요한 부분을 제거하여, 콘택트홀이 형성된 소정의 형상의 도막을 형성했다. 또한 오븐 안에서 180℃로 60분간 가열 처리하고, 막두께가 4.0 $\mu$ m의 절연막을 형성했다.

[0409] 이어서, 절연막이 형성된 기관에 대해서, 스퍼터링법을 이용하여, 절연막의 위에 ITO로 이루어지는 투명 도전층을 형성했다. 이어서, 포토리소그래피법을 이용하여 투명 도전층을 에칭하고, 절연막 상에 투명 전극을 형성했다.

[0410] 이상과 같이 하여, 본 실시예의 어레이 기관을 제조했다. 얻어진 본 실시예의 어레이 기관에서는, 절연막의 소망하는 위치에 소망하는 사이즈의 콘택트홀이 형성되어 있어, 투명 전극과 드레인 전극과의 전기적인 접속이 실현되어 있었다.

[0411] 실시예 5

[0412] [광배향막을 갖는 어레이 기관의 제조]

[0413] 본 실시예에 있어서는, 실시예 4에서 얻어진 어레이 기관을 이용하여, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 광배향막을 형성한다.

[0414] 먼저, 실시예 4의 어레이 기관의 투명 전극의 위에, 광배향성기를 갖는 감방사선성 중합체를 포함하는 액정 배향제로서, 국제 공개(WO) 제2009/025386호의 실시예 6에 기재된 액정 배향제 A-1을 스핀너에 의해 도포한다. 이어서, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행한 후, 내부를 질소 치환한 오븐 안, 180℃에서 1시간 가열하여 막두께 80nm의 도막을 형성했다. 이어서, 이 도막 표면에, Hg-Xe 램프 및 글랜 테일러 프리즘을 이용하여 313nm의 휘선을 포함하는 편광 자외선 200J/m<sup>2</sup>를, 기관 표면에 수직인 방향에 대하여 40° 경사진 방향으로 부터 조사하고, 광배향막을 갖는 어레이 기관을 제조했다.

[0415] 실시예 6

[0416] [수직 배향막을 갖는 어레이 기관의 제조]

[0417] 본 실시예에 있어서는, 실시예 4에서 얻어진 어레이 기관을 이용하여, 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제를 이용하여 수직 배향막을 형성한다.

[0418] 먼저, 실시예 4의 어레이 기관의 투명 전극의 위에, 광배향성기를 갖지 않는 폴리이미드를 포함하는 액정 배향제로서, 수직 배향막 형성용의 AL60101(JSR 가부시킴이아사 제)을 스핀너에 의해 도포했다. 이어서, 80℃의 핫 플레이트에서 1분간 프리베이킹을 행한 후, 내부를 질소 치환한 오븐 안, 180℃에서 1시간 가열하여 막두께 80nm의 도막을 형성하고, 수직 배향막을 갖는 어레이 기관을 제조했다.

[0419] <액정 표시 소자의 제조>

[0420] 실시예 7

[0421] 실시예 5에서 얻어진 어레이 기관을 이용했다. 그리고, 공지의 방법에 의해 제조된 컬러 필터 기관을 준비했다. 이 컬러 필터 기관은, 투명 기관 상에 적색, 녹색 및 청색의 3색의 미소한 착색 패턴과 블랙 매트릭

스가 격자 형상으로 배치되고, 착색 패턴 상에는 투명한 공통 전극이 배치되어 있다. 그리고, 컬러 필터 기관의 공통 전극의 위에 실시예 5에서 어레이 기관 상에 형성한 것과 동일한 광배향막을 형성하여, 배향막이 형성된 대향 기관으로 했다. 이들 한 쌍의 기관을 이용하여, TN 액정층을 협지하여, 컬러 액정 표시 소자를 제조했다. 본 실시예의 액정 표시 소자는, 전술한 도 3이 나타내는 액정 표시 소자와 동일한 구조를 갖는다. 본 실시예의 액정 표시 소자는, 우수한 동작 특성과 표시 특성과 신뢰 성능을 나타냈다.

[0422] 또한, 본 발명은 상기 각 실시 형태로 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서, 여러 가지 변형하여 실시할 수 있다. 예를 들면, 본 실시 형태의 네거티브형의 감방사선성 수지 조성물을 구성하는 불포화 카본산 및 불포화 카본산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종으로부터 형성되는 구성 단위 및 에폭시기 함유 불포화 화합물로부터 형성되는 구성 단위를 포함하는 공중합체를 이용하여, 퀴논디아지드 화합물 등의 감방사선성 산 생성 화합물과 함께 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물을 구성하고, 콘택트홀을 구비한 절연막을 저온 경화에 의해 형성 가능하게 하여, 어레이 기관을 제공하는 것이 가능하다. 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물을 이용하는 절연막의 저온 경화가 가능해져, 소망하는 어레이 기관의 절연막 형성이 가능해진다.

### 산업상 이용가능성

[0423] 본 발명의 어레이 기관은, 저온 경화에 의해 용이하게 제조할 수 있고, 고신뢰성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 어레이 기관은 우수한 표시 품질과 신뢰성이 요구되는 대형 액정 텔레비전용 등에 적합하게 사용할 수 있다.

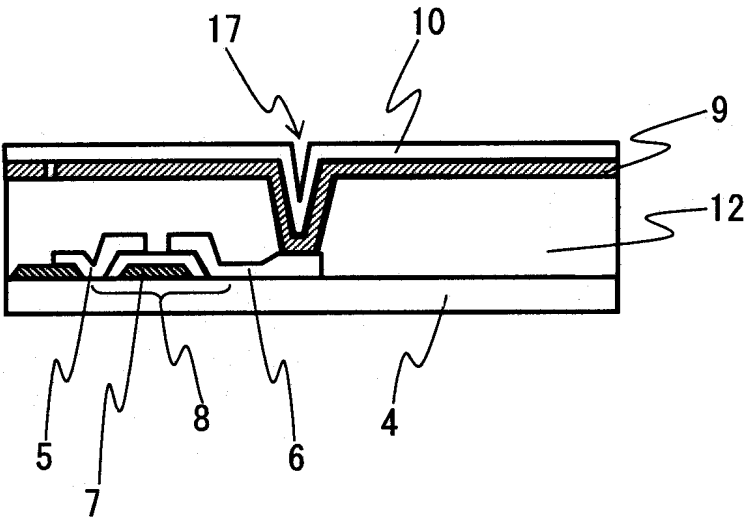
### 부호의 설명

[0424] 1 : 어레이 기관  
4, 11 : 기관  
5 : 소스 전극  
6 : 드레인 전극  
7 : 게이트 전극  
8 : 스위칭 능동 소자  
9 : 투명 전극  
10 : 배향막  
12 : 절연막  
13 : 블랙 매트릭스  
14 : 공통 전극  
15 : 착색 패턴  
17 : 콘택트홀  
18 : 소스 배선  
19 : 게이트 배선  
21 : 액정 표시 소자  
22 : 컬러 필터 기관  
23 : 액정층  
27 : 백 라이트 광  
28 : 편광판

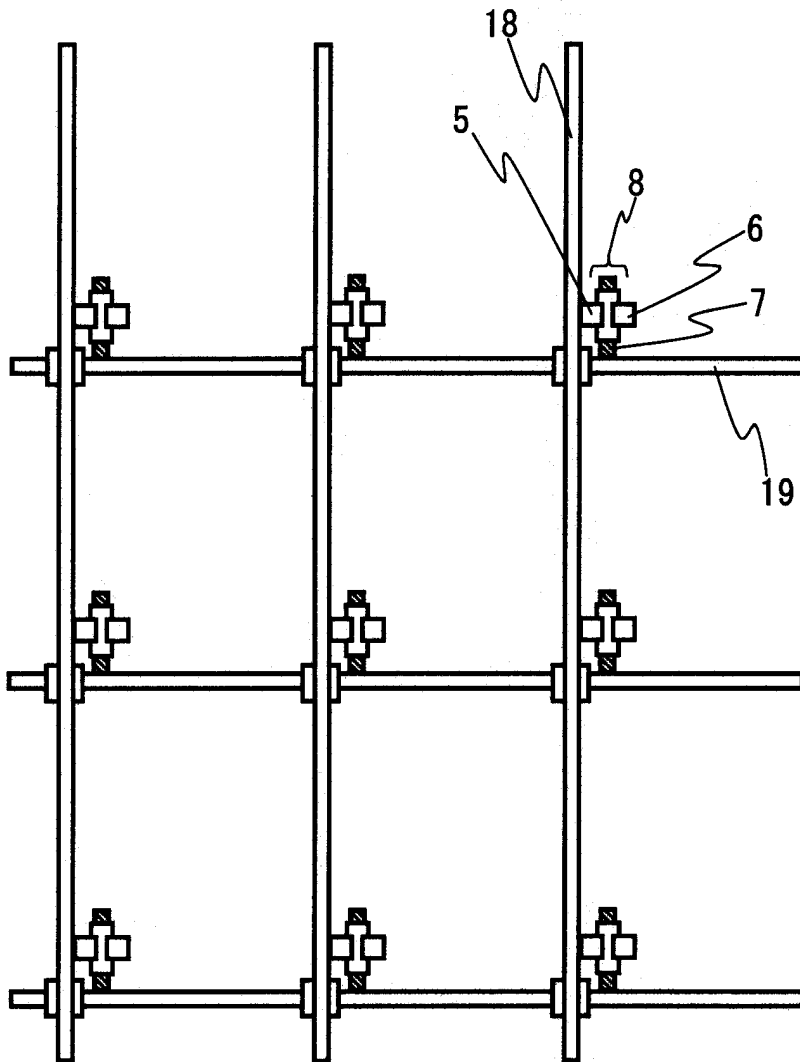
도면

도면1

1

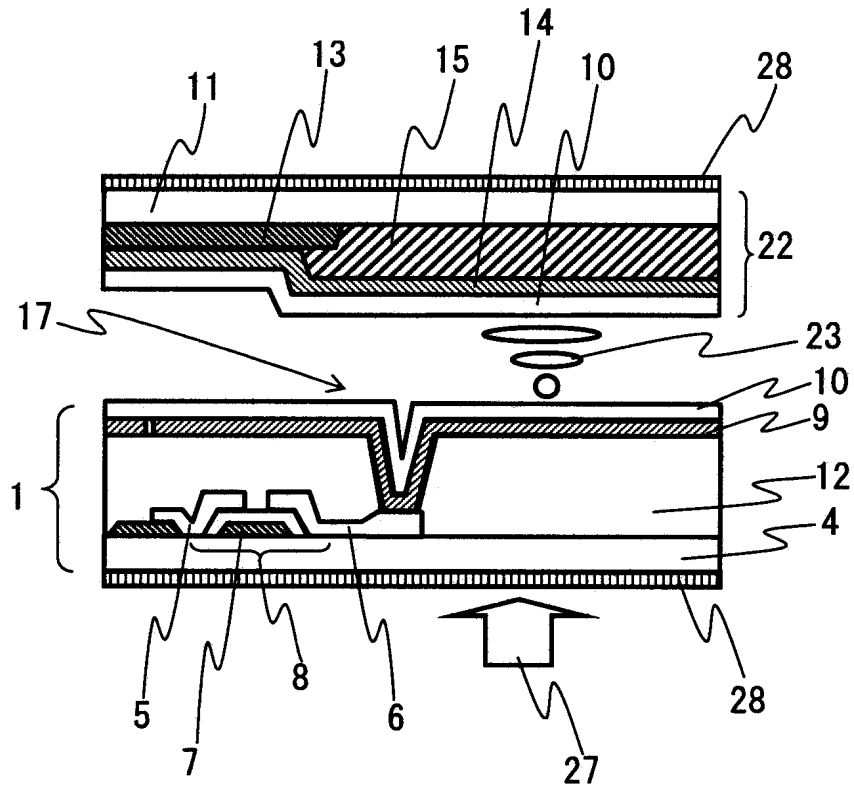


도면2



도면3

21



|                |                                                                   |         |            |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 阵列基板，液晶显示元件和阵列基板的制造方法                                             |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">KR101948069B1</a>                                     | 公开(公告)日 | 2019-02-14 |
| 申请号            | KR1020120074822                                                   | 申请日     | 2012-07-10 |
| [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                                                    |         |            |
| 发明人            | 이치노헤 다이고<br>요네다 에이지                                               |         |            |
| IPC分类号         | G02F1/1368 C08L33/04                                              |         |            |
| CPC分类号         | C08F220/32 C08L33/04 G02F1/133345 G02F1/1362 G03F7/0233 G03F7/038 |         |            |
| 代理人(译)         | 李澈                                                                |         |            |
| 审查员(译)         | 贞茵                                                                |         |            |
| 优先权            | 2011161413 2011-07-22 JP                                          |         |            |
| 其他公开文献         | KR1020130011924A                                                  |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                         |         |            |

#### 摘要(译)

本发明提供了一种阵列基板，液晶显示元件及其制造方法。阵列基板包括由可在低温下硬化的负型辐射敏感性树脂组合物形成的隔离膜，并且液晶显示元件由阵列基板形成。由负型辐射敏感性树脂组合物形成的隔离膜12用于制造阵列基板，并且负型辐射敏感性树脂组合物包含共聚物，所述共聚物包含由选自不饱和羧酸中的至少一种形成的结构单元。酸和不饱和羧酸酐和结构单元由含有环氧基的不饱和化合物形成，并且含有式(1)或式(2)表示的化合物。液晶显示元件由阵列基板形成。