

(52) CPC특허분류

G02F 1/133514 (2013.01)

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/027 (2013.01)

G03F 7/028 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

대향 배치된 한쌍의 기관과,

중합성 액정 조성물로 형성되고, 상기 기관 사이에 배치된 액정층과,

상기 기관 중 적어도 한쪽의 상기 액정층측에 적층된 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자로서,

상기 층간 절연막은, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 층간 절연막은, 막두께가 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기관이 화소 전극을 갖고, 당해 기관과 당해 층간 절연막과 당해 화소 전극을 이 순서로 구비하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기관의 상기 액정층측의 표면에 수직 배향성의 액정 배향층을 갖고, VA 모드 액정 표시 소자를 구성하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 층간 절연막이, [A] 중합체 및 [B] 감광제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합성 액정 조성물이, 광 중합성 또는 열 중합성을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자.

청구항 7

[A] 중합체 및

[B] 감광제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서,

제1항에 기재된 액정 표시 소자의 층간 절연막의 형성에 이용되는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서,

[A] 중합체가, 에폭시기, (메타)아크릴로일기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서,

[B] 감광제가, 광 라디칼 중합 개시제, 광 산 발생제 및 광 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상이며, 액정 표시 소자에 이용되는 것을 특징으로 하는 층간 절연막.

청구항 11

[1] 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,

[2] 공정 [1]에서 형성된 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,

[3] 공정 [2]에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정 및,

[4] 공정 [3]에서 현상된 도막을 가열하는 공정

을 갖고, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상인, 액정 표시 소자의 층간 절연막을 제조하는 것을 특징으로 하는 층간 절연막의 제조 방법.

청구항 12

한쌍의 기판 간에 협지된 중합성 액정 조성물에 전압을 인가한 상태에서 빛을 조사하는 공정을 포함하는 액정 표시 소자의 제조 방법으로서,

상기 한쌍의 기판의 적어도 한쪽이, 제11항에 기재된 제조 방법으로 제조된 층간 절연막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 액정 표시 소자, 감방사선성 수지 조성물, 층간 절연막, 층간 절연막의 제조 방법 및 액정 표시 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자는, 예를 들면, 유리 기판 등, 한쌍의 기판에 액정을 협지하여 구성된다. 한쌍의 기판의 표면에는 액정의 배향을 제어하는 액정 배향층으로서 배향막을 형성하는 것이 가능하다. 액정 표시 소자는, 백 라이트나 외광 등, 광원으로부터 방사된 빛에 대하여 미세한 서티로서 기능하여, 빛을 부분적으로 투과하거나, 또는 차광을 하여 표시를 행한다. 액정 표시 소자는, 박형, 경량 등의 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 컴퓨터의 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 데스크톱 컴퓨터의 모니터용 등으로 용도를 확대했다. 최근에는, 보다 넓은 시야각이나 액정의 고속 응답화나 표시 품질의 향상 등이 실현되어, 대형의 박형 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) 및 OCB(Optically Compensated Birefringence) 등의 액정 모드가 있다.

[0005] 상기 액정 모드 중에서, 예를 들면, VA 모드는, 한쌍의 기판 간에 협지되는 액정을 기판에 대하여 수직 또는 대략 수직으로 배향시키는 액정 모드이며, 넓은 시야각, 빠른 응답 속도 및 높은 콘트라스트비를 갖는 점에서, 최

근 주목받고 있는 모드의 하나이다. 그리고, VA 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 그 일 예로서, 멀티 도메인 수직 배향(MVA; Multi-domain Vertical Alignment) 모드의 개발이 활발히 진행되고 있다.

- [0006] MVA 모드의 액정 표시 소자는, 배향막과는 별도로 액정의 배향 방위를 규제하는 배향 규제용 구조를 이용하여, 1화소 내에 액정의 배향 방위가 서로 상이한 복수의 영역(도메인)을 형성한다. 즉, MVA 모드의 액정 표시 소자는, 화소의 멀티 도메인화를 실현하여, 보다 넓은 시야각 특성을 실현한다.
- [0007] MVA 모드를 포함하는 VA 모드의 액정 표시 소자에서는, 이를 제조하기 위한 유효한 기술로서, 폴리머 배향 지지(PSA; Polymer Sustained Alignment) 기술의 개발이 진행되고 있다. PSA 기술에서는, 모노머, 올리고머 등의 중합성 화합물(중합성 성분)을 액정에 혼입하여, 액정층을 광 중합성 또는 열 중합성을 갖는 중합성 액정 조성물에 의해 구성한다. 그리고, 그 액정층에 전압을 인가하여 액정을 경사 배향시킨 상태를 형성하고, 이어서, 그 액정의 경사 상태 그대로 중합성 성분을 중합함으로써, 전압 인가에 의해 액정이 경사 동작하는 방향을 기억한 중합체를 액정층을 협지하는 기관 상에 형성하는 방법이다(예를 들면, 특허문헌 1을 참조).
- [0008] VA 모드의 액정 표시 소자에서는, PSA 기술을 이용함으로써, 화소 내의 액정의 균일한 경사 동작의 실현과 응답 속도의 향상이 가능해진다. 그리고, 그 일 예인 MVA 모드의 액정 표시 소자에 있어서는, 또한, 소망하는 화소의 멀티 도메인화를 고정밀도로 실현하여, 보다 넓은 시야각 특성을 실현할 수 있다.
- [0009] 이상과 같은, 다양한 모드를 갖는 액정 표시 소자는, 최근 표시의 고세밀화나 밝기의 향상 등에 의한 화질의 향상이 요구되고 있다. 이 때문에, 전술한 액정 모드를 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자에 적용하고, 또한, 그 소자 구조를 각 액정 모드에 적합한 보다 호적한 것으로 개선함으로써, 표시의 고화질화를 실현하는 기술의 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [0010] 예를 들면, 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자는, 액정을 협지하는 한쌍의 기관 중 한쪽의 위에 게이트 배선과 신호 배선이 격자 형상으로 설치되고, 게이트 배선과 신호 배선의 교차부에 박막 트랜지스터(TFT: Thin Film Transister) 등의 스위칭 소자가 형성되어 있어, 어레이 기관을 구성하고 있다. 어레이 기관 상, 게이트 배선과 신호 배선에 둘러싸인 영역에 화소 전극이 배치되고, 이 화소 전극에 의해 표시 단위인 화소가 구성되어 있다.
- [0011] 그리고, 액정 표시 소자에 있어서는, 밝기를 향상하여 고화질화를 실현하고자 하는 경우, 화소 전극을 크게 하는 것이 유효해진다. 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자에 있어서는 동일하고, 화소 전극의 면적을 가능한 한 크게 하여, 개구율을 향상시킴으로써 밝기를 증대할 수 있다. 이 때문에, 예를 들면, 특허문헌 2에서는, 화소 전극을 게이트 배선이나 신호 배선과 중첩시켜, 개구율을 향상시키는 기술을 개시한다. 즉, 특허문헌 2에는, 어레이 기관에 있어서, 화소 전극과 배선의 사이에 후(厚)막의 유기 재료로 이루어지는 절연막을 형성함으로써, 화소 전극과 배선 사이의 커플링 용량의 증대를 억제하면서, 개구율의 향상을 가능하게 한 액정 표시 소자가 개시되어 있다. 그리고, 특허문헌 3에는, 절연막의 형성에 적합한 수지 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2003-149647호
(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2001-264798호
(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2004-264623호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그러나, 특허문헌 2에 기재되는 액정 표시 소자와 같이, 어레이 기관의 배선과 화소 전극 사이에 유기 재료로 이루어지는 층간 절연막을 형성하는 경우, 그 층간 절연막에 기인하는 발포가 문제가 되는 경우가 있었다. 즉, 액정 표시 소자의, 복수 화소가 배치되어 표시를 행하는 화소 영역에 있어서, 가스나 기포가 발생하여 발포를 일으키고, 그 결과, 제품 불량에 되는 경우가 있었다.

- [0014] 그리고, 이러한 액정 표시 소자에 있어서의 발포 불량의 발생은, 전술의 PSA 기술을 이용한 VA 모드의 액정 표

시 소자에서 특히 현저한 현상이 된다.

- [0015] PSA 기술을 이용한 VA 모드의 액정 표시 소자에서는, 전술한 것처럼, 액정층을 구성하는 중합성 액정 조성물이 광 중합성을 갖는 경우, 예를 들면, 자외선 등의 광 조사에 의해, 어레이 기판에 의해 협지된 액정층의 중합성 성분을 중합한다. 그 경우, 중합성 성분을 중합시키기 위한 자외선의 조사에 의해, 어레이 기판의 층간 절연막 중의 미반응 성분의 반응이나 층간 절연막의 구성 유기 재료의 광 분해 반응이 발생하고, 그에 수반하여 저분자량의 성분이 형성된다. 이들 저분자의 성분은, 통상은 흡착하는 등 하여 층간 절연막의 내부나 그 표면에 머물러 있지만, 액정 표시 소자가 충격을 받은 경우 등에 있어서 이탈이 가속되고, 그것이 발포가 되어 화소 영역에 나타나는 것으로 해석된다.
- [0016] 액정 표시 소자에 있어서는, PSA 기술을 이용한 VA 모드의 액정 표시 소자 이외에도, 예를 들면, 한쌍의 기판 간에 액정층을 밀봉하는 시일 공정 등에 있어서, 어레이 기판에 빛을 조사하는 경우가 있다. 또한, 제조 후의 사용에 의해, 외부로부터 빛을 받는 등 하여 층간 절연막에서 저분자 성분이 서서히 발생하고, 그것이 축적되어, 사용시에 있어서 발포에 의한 불량을 일으킬 가능성이 있다.
- [0017] 따라서, 액정 표시 소자에 있어서는, 어레이 기판에 있어서 유기 재료로 이루어지는 층간 절연막을 형성하는 경우, 발포의 억제에 유효한 기술의 적용이 요구된다.
- [0018] 본 발명은, 이상과 같은 과제를 감안하여 이루어진 것이다. 즉, 본 발명의 목적은, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자를 제공하는 것에 있다.
- [0019] 본 발명의 목적은, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막을 형성하는 감방사선성 수지 조성물을 제공하는 것에 있다.
- [0020] 본 발명의 목적은, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막을 제공하는 것에 있다.
- [0021] 본 발명의 목적은, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막을 형성하는 층간 절연막의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.
- [0022] 본 발명의 목적은, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 본 발명의 제1 태양(態樣)은, 대향 배치된 한쌍의 기판과,
- [0024] 중합성 액정 조성물로 형성되고, 상기 기판 사이에 배치된 액정층과,
- [0025] 상기 기판 중 적어도 한쪽의 상기 액정층측에 적층된 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자로서,
- [0026] 상기 층간 절연막은, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상인 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 층간 절연막은, 막두께가, $1\mu\text{m}$ 이상 $5\mu\text{m}$ 이하, 즉, $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 기판이 화소 전극을 갖고, 당해 기판과 당해 층간 절연막과 당해 화소 전극을 이 순서로 구비하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 기판의 상기 액정층측의 표면에 수직 배향성의 액정 배향층을 갖고, VA 모드 액정 표시 소자를 구성하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 층간 절연막이, [A] 중합체 및 [B] 감광제를 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 제1 태양에 있어서, 상기 중합성 액정 조성물이, 광 중합성 또는 열 중합성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0032] 본 발명의 제2 태양은,
- [0033] [A] 중합체 및
- [0034] [B] 감광제

- [0035] 를 함유하는 감방사선성 수지 조성물로서,
- [0036] 본 발명의 제1 태양의 액정 표시 소자의 층간 절연막의 형성에 이용되는 것을 특징으로 하는 감방사선성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명의 제2 태양에 있어서, [A] 중합체가, 에폭시기, (메타)아크릴로일기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 제2 태양에 있어서, [B] 감광제가, 광 라디칼 중합 개시제, 광 산 발생제 및 광 염기 발생제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 제3 태양은, 본 발명의 제2 태양의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되고, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상이며, 액정 표시 소자에 이용되는 것을 특징으로 하는 층간 절연막에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명의 제4 태양은,
- [0041] [1] 본 발명의 제2 태양의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기판 상에 형성하는 공정,
- [0042] [2] 공정 [1] 에서 형성한 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정,
- [0043] [3] 공정 [2] 에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정 및,
- [0044] [4] 공정 [3] 에서 현상된 도막을 가열하는 공정
- [0045] 을 갖고, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상인, 액정 표시 소자의 층간 절연막을 제조하는 것을 특징으로 하는 층간 절연막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명의 제5 태양은,
- [0047] 한쌍의 기판 간에 협지된 중합성 액정 조성물에 전압을 인가한 상태에서 빛을 조사하는 공정을 포함하는 액정 표시 소자의 제조 방법으로서,
- [0048] 상기 한쌍의 기판의 적어도 한쪽이, 본 발명의 제4 태양의 층간 절연막의 제조 방법으로 제조된 층간 절연막을 갖는 것을 특징으로 하는 액정 표시 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0049] 본 발명의 제1 태양에 의하면, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자가 제공된다.
- [0050] 본 발명의 제2 태양에 의하면, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막을 형성하는 감방사선성 수지 조성물이 제공된다.
- [0051] 본 발명의 제3 태양에 의하면, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막이 제공된다.
- [0052] 본 발명의 제4 태양에 의하면, 발포를 억제하기 쉬운 액정 표시 소자의 층간 절연막을 형성하는 층간 절연막의 제조 방법이 제공된다.
- [0053] 본 발명의 제5 태양에 의하면, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 도 1은 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자의 화소 영역에 있어서의 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 어레이 기판을 구성하는 TFT의 다른 예를 설명하는 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0056] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서, 적절히 도면을 이용하여 설명한다.
- [0057] 또한, 본 발명에 있어서, 노광에 있어서 조사되는 「방사선」에는, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선 및 하전

입자선 등이 포함된다.

[0058] 실시의 형태 1.

[0059] <액정 표시 소자>

[0060] 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 대향 배치된 한쌍의 기관과, 그 한쌍의 기관 간에 협지되어 배치된 액정층과, 그 한쌍의 기관 중 적어도 한쪽의 액정층측에 배치된 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상인 층간 절연막을 갖고 구성된 액정 표시 소자이다. 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 층간 절연막은, 후술하는 본 발명의 제3 실시 형태의 층간 절연막으로 할 수 있다. 그리고, 그 층간 절연막은, 후술하는 본 발명의 제2 실시 형태의 감광사선성 수지 조성물을 이용하여, 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 따라 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 후술하는 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의해 형성된 층간 절연막을 이용하여 제조할 수 있다.

[0061] 따라서, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 액정층을 협지하는 기관 상에 화소 전극 등과 함께 층간 절연막을 갖는다. 이 때문에, 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 전술한 바와 같이, 화소의 고개구율화에 의한 고휘도 표시를 실현할 수 있지만, 또한, 그 층간 절연막이, 종래 기술에 비해 높은 자외선 투과 특성을 구비하고, 특히, 파장 310nm 의 빛에 대하여 높은 투과율을 나타낸다. 즉, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 층간 절연막의 막두께 $2\mu\text{m}$ 환산의 파장 310nm 의 빛의 투과율이, 전술한 바와 같이, 70% 이상이다.

[0062] 그 결과, 본 실시 형태의 액정 표시 소자에서는, 빛에 의한 층간 절연막의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm 의 빛에 의한 반응을 저감시킬 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 층간 절연막이 광 반응하여 저분자의 성분을 발생시켜 화소 영역 내에서 발포를 발생시키는 불량을 저감할 수 있다. 즉, 본 실시 형태의 액정 표시 소자는, 액정층을 협지하는 기관 상에 화소 전극 등과 함께 층간 절연막을 갖는 한편, 그 층간 절연막이, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막이며, 종래 문제가 된 발포 불량을 저감할 수 있다.

[0063] 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 액정 모드는, 예를 들면, TN(Twisted Nematic), STN(Super Twisted Nematic), IPS(In-Planes Switching), VA(Vertical Alignment), FFS(Fringe Field Switching) 및 OCB(Optically Compensated Birefringence) 등의 액정 모드를 선택할 수 있다.

[0064] 그리고, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막이, 화소의 고개구율화에 의한 고화질 표시화에 유효하게 기여하도록, 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자인 것이 바람직하다.

[0065] 또한, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막의 유효성이 보다 현저해지도록, PSA 기술을 이용한 액티브 매트릭스형의 VA 모드 액정 표시 소자인 것이 바람직하다. 이 VA 모드 액정 표시 소자에는, MVA 모드도 포함된다.

[0066] 그 경우, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 대향 배치된 한쌍의 기관 간에 협지되어 배치되는 액정층은, 중합성 성분을 포함하는 중합성 액정 조성물로 형성되어 이루어진다. 그리고, 액정층은, 그 한쌍의 기관과의 사이에 밀봉된 후, 전압이 인가되어, 액정이 경사 배향된 상태를 형성한 후, 그 전압을 인가한 상태에서 중합성 성분의 중합이 행해져, 전압 인가에 의해 액정이 경사 동작하는 방향을 기억한 중합체를 기관 상에 형성할 수 있다.

[0067] 즉, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 그 제조 방법에 있어서, 한쌍의 기관 간에 협지된 중합성 액정 조성물에 전압을 인가한 상태에서, UV광 등의 빛을 조사하거나, 또는, 가열을 행하여, 중합성 액정 조성물의 중합성 성분을 중합하는 공정이 포함되는 경우가 있다. 그러한 경우가 있어도, 한쌍의 기관의 적어도 한쪽이, 후술하는 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법으로 제조된 층간 절연막을 갖고 구성되어 있다. 그 층간 절연막은, 전술한 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막이며, 전술한 중합성 액정 조성물에 있어서의 중합성 성분이 광 중합되었다고 해도, 층간 절연막이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시키는 현상을 저감할 수 있다.

[0068] 그 결과, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 빠른 응답 속도, 높은 콘트라스트비 및 보다 넓은 시야각을 갖고 고화질화를 실현하고, 또한, 발포를 저감하여 고신뢰성을 실현할 수 있다.

[0069] 이하, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 일 예로서, PSA 기술을 이용한 액티브 매트릭스형의 VA 모드 액정 표시 소자에 대하여 설명한다.

- [0070] 도 1은, 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자의 화소 영역에 있어서의 개략적인 단면도이다.
- [0071] 도 1에 나타내는 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자(1)는, VA 모드의 액정 표시 소자이며, 보다 구체적으로는, PSA 기술을 이용한 액티브 매트릭스형의 VA 모드 액정 표시 소자이다. 그리고, 액정 표시 소자(1)는 투과형이며, 표시 소자용 기관인 어레이 기관(15)과, 어레이 기관(15)에 대향 배치된 컬러 필터 기관(90)을 갖고, 또한, 양 기관(15, 90)의 주위에 형성된 시일재(도시되지 않음)에 의해 양 기관(15, 90) 간에 액정이 밀봉됨으로써 액정층(10)이 형성되어 있다.
- [0072] 어레이 기관(15)은, 복수의 화소가 배열된 표시 영역인 화소 영역에 있어서, 기관(21)과 층간 절연막(52)과 화소 전극(36)이 이 순서로 설치된 구조를 갖는다. 보다 구체적으로는, 어레이 기관(15)은, 복수의 화소가 배열된 표시 영역인 화소 영역에 있어서, 절연성의 기관(21) 상에, 베이스 코팅막(22)과, 반도체층(23)과, 게이트 절연막(24)과, 게이트 전극(25)과, 무기 절연막(41)과, 제1 배선층(61)으로 이루어지는 소스 전극(34) 및 드레인 전극(35)과, 층간 절연막(52)과, 화소마다 형성된 화소 전극(36)과, 화소 영역을 덮도록 형성된 배향막(37)이 기관(21)측으로부터 이 순서로 적층된 구조를 갖는다.
- [0073] 이와 같이, 어레이 기관(15)을 구성하는 기관(21) 상에는, 반도체층(23), 게이트 절연막(24) 및 게이트 전극(25)을 포함하고, 또한 화소 스위칭 소자로서 기능하는 TFT(29)가 화소마다 직접 만들어져 있다. TFT(29)는, 소위 톱 게이트형의 TFT를 구성한다. 제1 배선층(61)으로 이루어지는 소스 전극(34) 및 드레인 전극(35)은, 무기 절연막(41)에 형성된 콘택트 홀(31f)을 통하여 반도체층(23)의 소스·드레인 영역에 접속되어 있다. 또한, 화소 전극(36)은, 층간 절연막(52)에 형성된 콘택트 홀(31g)을 통하여 제1 배선층(61)으로 이루어지는 드레인 전극(35)과 접속되어 있다.
- [0074] 또한, 컬러 필터 기관(90)은, 화소 영역에 있어서, 절연성의 기관(91) 상에, 각 화소간에 형성된 차광 부재로 이루어지는 블랙 매트릭스(92)와, 화소마다 형성된 적, 녹 및 청의 컬러 필터(93)와, 투명 도전막으로 이루어지는 공통 전극(94)과, 배향막(95)이 기관(91)측으로부터 이 순서로 형성되어 있다.
- [0075] 도 1의 액정 표시 소자(1)에 대해서 보다 상세하게 설명하면, 기관(21)으로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 유리 기관, 석영 기관, 아크릴 수지 등으로 이루어지는 수지 기관 등이 적합하게 이용된다. 그리고, 기관(21)에 있어서는, 어레이 기관(15)을 구성하기 위한 전처리로서, 세정과 프리 어닐이 행해지고 있는 것이 바람직하다.
- [0076] 기관(21) 상의 베이스 코팅막(22)은, 예를 들면, 플라즈마 화학 기상 성장(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: PECVD)법에 의해 막두께 50nm의 SiON막과, 막두께 100nm의 SiOx막을 이 순서로 성막하여, 형성할 수 있다. SiON막 형성을 위한 원료 가스로서는, 모노실란(SiH₄), 아산화질소 가스(N₂O) 및 암모니아(NH₃)의 혼합 가스 등을 들 수 있다. 또한, SiOx막은, 원료 가스로서 정(正)규산 4에틸(Tetra Ethyl Ortho Silicate: TEOS) 가스를 이용하여 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 베이스 코팅막(22)은, 원료 가스로서 모노실란(SiH₄) 및 암모니아(NH₃)의 혼합 가스 등을 이용하여 형성된 질화 실리콘(SiNx)막을 포함해도 좋다. 베이스 코팅막(22)의 두께는, 80nm 이상 600nm 이하, 즉, 80nm~600nm가 바람직하다.
- [0077] 반도체층(23)은, 공지의 방법에 따라, 폴리실리콘(p-Si) 막을 패터닝하여 형성된 것으로 할 수 있다. 예를 들면, 반도체층(23)으로서, 저온 폴리실리콘을 들 수 있다.
- [0078] 또한, 반도체층(23)은, 산화물을 이용하여 형성할 수 있다. 본 실시 형태의 반도체층(23)에 적용 가능한 산화물로는, 단결정 산화물, 다결정 산화물 및, 어모퍼스 산화물 및, 이들 혼합물을 들 수 있다. 다결정 산화물로서는, 예를 들면, 산화아연(ZnO) 등을 들 수 있다.
- [0079] 반도체층(23)에 적용 가능한 어모퍼스 산화물로서는, 인듐(In), 아연(Zn) 및 주석(Sn)의 적어도 1종류의 원소를 포함하여 구성되는 어모퍼스 산화물을 들 수 있다.
- [0080] 반도체층(23)에 적용 가능한 어모퍼스 산화물의 구체적 예로서는, Sn-In-Zn 산화물, In-Ga-Zn 산화물(IGZO: 산화 인듐갈륨아연), In-Zn-Ga-Mg 산화물, Zn-Sn 산화물(ZTO: 산화 아연주석), In 산화물, Ga 산화물, In-Sn 산화물, In-Ga 산화물, In-Zn 산화물(IZO: 산화 인듐아연), Zn-Ga 산화물, In-Sn-Zn 산화물(ITZO: 산화인듐주석아연) 등을 들 수 있다. 또한, 이상의 경우, 구성 재료의 조성비는 반드시, 예를 들면, 1:1 또는 1:1:1일 필요는 없고, 소망하는 특성을 실현하는 조성비의 선택이 가능하다.
- [0081] 반도체층(23)을 형성하는 p-Si의 패터닝에 대해서는 공지의 방법에 따를 수 있지만, 예를 들면, 우선, PECVD법

에 의해, 막두께 50nm의 비정질 실리콘(a-Si)막을 형성한다. a-Si막 형성을 위한 원료 가스로서는, 예를 들면, SiH_4 , 디실란(Si_2H_6) 등을 들 수 있다. PECVD법에 의해 형성한 a-Si막에는 수소가 포함되어 있기 때문에, 약 500℃에서 a-Si막 중의 수소 농도를 저감하는 처리(탈수소 처리)를 행한다. 계속하여, 레이저 어닐링을 행하여, a-Si막을 용융, 냉각 및 결정화시킴으로써, p-Si막을 형성한다. 레이저 어닐링에는, 예를 들면, 엑시머 레이저를 이용할 수 있다. p-Si막의 형성에는, 레이저 어닐링의 전처리로서, (연속 입계 결정 실리콘(CG-실리콘)화하기 위해) 탈수소 처리하지 않고 니켈 등의 금속 촉매를 도포하여, 열 처리에 의한 고상(固相) 성장을 행해도 좋다. 또한, a-Si막의 결정화로서는, 열 처리에 의한 고상 성장만을 행해도 좋다. 다음으로, 4불화 탄소(CF_4) 및 산소(O_2)의 혼합 가스에 의한 드라이 에칭을 행하고, p-Si막을 패터닝하여, 반도체층(23)을 형성한다. 반도체층(23)의 두께는 20nm~100nm가 바람직하다.

[0082] 반도체층(23)에는, 도시되지 않는 채널 영역과 소스 영역과 드레인 영역이 형성되어 있지만, 이들은 후술하는 게이트 절연막(24)을 형성한 후, 또는, 추가로 후술하는 게이트 전극을 형성한 후, 반도체층(23) 중에 형성된 것이다.

[0083] 즉, 반도체층(23)에서는, TFT(29)의 문턱값 전압을 제어하기 위해, 이온 도핑법, 이온 주입법 등에 의해, 게이트 절연막(24)을 통하여, 붕소 등의 불순물이 도핑되어, 채널 영역이 형성된다.

[0084] 또한, 반도체층(23)에서는, 게이트 전극(25)을 마스크로 하여, 인이나 붕소 등의 불순물이, 이온 도핑법, 이온 주입법 등에 의해 고농도로 도핑된다. 이어서, 반도체층(23) 중에 존재하고 있는 불순물 이온을 활성화시키기 위해, 약 700℃, 6시간의 열 활성화 처리가 행해지고, 이에 따라, 소스 영역 및 드레인 영역이 형성된다. 또한, 불순물 이온의 활성화의 방법으로서, 엑시머 레이저를 조사하는 방법 등도 들 수 있다.

[0085] 게이트 절연막(24)은, 예를 들면, 막두께 45nm의 산화 실리콘의 막으로 할 수 있다. 그 형성에는, 원료 가스로서 TEOS 가스를 이용할 수 있다. 게이트 절연막(24)의 재질로서는 특별히 한정되지 않고, SiN_x 막, SiON 막 등을 이용해도 좋다. SiN_x 막 및 SiON 막 형성을 위한 원료 가스로서는, 베이스 코팅막(22)의 형성 공정에서 서술한 것과 동일한 원료 가스를 들 수 있다. 또한, 게이트 절연막(24)은, 상기 복수의 재료로 이루어지는 적층체라도 좋다. 게이트 절연막(24)의 두께는 30nm~150nm가 바람직하다.

[0086] 게이트 전극(25)은, 스퍼터링법을 이용하여, 막두께 30nm의 질화 탄탈(TaN)막과 막두께 370nm의 텅스텐(W)막을 이 순서로 성막하고, 계속하여, 포토리소그래피법에 의해 레지스트막을 소망하는 형상으로 패터닝함으로써 레지스트 마스크를 형성한 후, 아르곤(Ar), 6불화 황(SF_6), 4불화 탄소(CF_4), 산소(O_2), 염소(Cl_2) 등의 혼합 가스 분량을 조정하여 에칭 가스를 이용해 드라이 에칭을 행하여 형성된 것이다. 게이트 전극(25)의 재료로서는, 탄탈(Ta), 몰리브덴(Mo), 몰리브덴 텅스텐(MoW) 등의 표면이 평탄하고 특성이 안정된 고용점 금속이나, 알루미늄(Al) 등의 저저항 금속을 들 수 있다. 또한, 게이트 전극(25)은, 상기 복수의 재료로 이루어지는 적층체라도 좋고, 또한, 예를 들면, Al , Cr , Ta , Mo , Ti , W , Cu , Nb , Mn , Mg 로부터 선택되는 복수의 금속으로 이루어지는 합금이라도 좋다. 게이트 전극(25)의 두께는 100nm~500nm가 바람직하다.

[0087] 무기 절연막(41)은, 기판(21) 전체면에 PECVD법에 의해, 막두께 100nm~400nm, 보다 바람직하게는, 200nm~300nm의 SiN_x 막과, 막두께 500nm~1000nm, 보다 바람직하게는, 600nm~800nm의 TEOS막을 성막함으로써, 형성된 것이다. 무기 절연막(41)으로서, SiON 막 등을 이용해도 좋다. 또한, 시간 경과에 따른 TFT(29)의 특성 저하와 함께, TFT(29)의 전기 특성을 안정화하기 위한, 무기 절연막(41)의 하층에는 50nm 정도의 얇은 캡막(예를 들면, TEOS막 등)을 형성해도 좋다.

[0088] 콘택트 홀(31f)은, 포토리소그래피법에 의해 레지스트막을 소망하는 형상으로 패터닝함으로써 레지스트 마스크를 형성한 후, 불산계의 에칭 용액을 이용해 게이트 절연막(24) 및 무기 절연막(41)의 웨트 에칭을 행하여 형성된 것이다. 또한, 에칭에는, 드라이 에칭을 이용해도 좋다.

[0089] 소스 전극(34) 및 드레인 전극(35)은 제1 배선층(61)으로 이루어지지만, 이하에 나타내는 공정에 의해 형성된 것이다. 즉, 스퍼터링법 등으로, 막두께 100nm의 티탄(Ti)막과, 막두께 500nm의 알루미늄(Al)막과 막두께 100nm의 Ti 막을 이 순서로 성막한다. 다음으로, 포토리소그래피법에 의해 레지스트막을 소망하는 형상으로 패터닝함으로써 레지스트 마스크를 형성한 후, 드라이 에칭에 의해 $\text{Ti}/\text{Al}/\text{Ti}$ 의 금속 적층막을 패터닝하여, 제1 배선층(61)을 형성한다. 이에 따라, 소스 전극(34) 및 드레인 전극(35)이 형성된다. 또한, 제1 배선층(61)을 구성하는 금속으로서, Al 을 대신하여 Al-Si 합금 등을 이용해도 좋다. 또한, 여기에서는, 배선의 저저항화를 위해 Al 을 이용했지만, 고내열성이 필요하고, 또한 저항값의 어느 정도의 증가가 허용되는 경우(예를 들면, 짧은 배선 구조로 하는 경우)는, 제1 배선층(61)을 구성하는 금속으로서, 전술한 게이트 전극 재료(Ta , Mo , MoW ,

W, TaN, Al 등)를 이용해도 좋다.

- [0090] 층간 절연막(52)은 특별히 한정되지 않고 비(非)감방사선성 경화성 수지 조성물, 또는 감방사선성 경화성 수지 조성물을 모두 이용할 수 있다. 그리고, 층간 절연막(52)은, 뒤에 상술하는 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용해 형성되는 것이 바람직하고, 평탄화 기능을 구비한 유기 절연막인 것이 특히 바람직하다. 그 경우, 층간 절연막(52)은, 후술하는 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 후술하는 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 따라 제조되는 것이 바람직하다.
- [0091] 그리고, 층간 절연막(52)은, 우수한 자외선 투과 특성을 갖고, 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상이다. 층간 절연막(52)의 막두께는, 절연 기능과 평탄화 기능을 충분히 발휘할 수 있는 1 μ m~5 μ m로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 μ m~3 μ m이다.
- [0092] 층간 절연막(52)은, 전술한 바와 같이, 예를 들면, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조되지만, 그 경우, 스핀너를 이용한 스핀 코팅법 등에 의해, 기관(21) 전체면에 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성한다. 다음으로, 소망하는 형상의 차광 패턴이 형성된 포토마스크를 통하여 노광을 한 후, 에칭(현상 처리)을 행함으로써, 예를 들면, 콘택트 홀(31g)이 되는 영역의 도막을 제거하는 등으로 하여 패턴링을 행한다. 또한, 예를 들면, 200℃ 30분간 정도의 가열을 행하여, 콘택트 홀(31g)이 형성된 경화막으로서 층간 절연막(52)은 제조된다.
- [0093] 그리고, 콘택트 홀(31g)은, 층간 절연막(52)의 제조에 있어서, 전술한, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막의 패턴링에 의해 형성된 것이다. 또한, 층간 절연막(52) 및 그의 제조 방법에 대해서는, 뒤에 보다 상세하게 설명한다.
- [0094] 화소 전극(36)은 스퍼터링법 등에 의해, 막두께 50nm~200nm, 보다 바람직하게는, 100nm~150nm의 ITO(Indium Tin Oxide: 산화 인듐 주석)막이나 IZO(Indium Zinc Oxide: 산화 인듐 아연)막을 형성한 후, 포토리소그래피법에 의해 소망하는 형상으로 패턴링하여 형성된 것이다.
- [0095] 배향막(37)은, 적어도 화소 영역을 덮도록, 어레이 기관(15)의 액정층(10)과 접하는 표면에 형성되어 있다. 배향막은, 예를 들면, 폴리이미드나 폴리실록산이나 아크릴폴리머 등의 고분자 재료를 이용하여 형성된 수직 배향성의 배향막으로 할 수 있다. 수직 배향성의 배향막은, 액정층(10)의 액정의 장축 방향이 기관면에 대하여 수직 또는 대략 수직이 되도록 액정을 배향시키는 것이다. 또한, 이하, 본 발명에 있어서는, 액정의 장축 방향이 기관면에 대하여 수직 또는 대략 수직이 되는 액정의 배향을, 간단히, 수직인 배향 또는 수직 배향이라고 칭하기로 한다. 따라서, 이하의 본 발명의 설명에 있어서, 액정의 「수직 배향」에 대해서는, 액정의 장축 방향이 기관면에 대하여 완전하게 수직이 되는 배향 상태와 함께, 액정의 장축 방향이 기관면에 대하여 대략 수직이 되는 배향 상태도 포함된다.
- [0096] 이러한 배향막(37)은 폴리이미드나 폴리실록산이나 아크릴폴리머 또는 이들의 전구체를 포함하여 조제된 액상의 배향제를 이용하여, 예를 들면, 인쇄법에 의해 그 도막을 형성한 후, 가열 건조함으로써, 또한 그 후, 필요한 경우에는 배향 처리를 행하여, 형성할 수 있다.
- [0097] 배향막(37)이 수직 배향형의 배향막이기 때문에, 후술하는 액정층(10)의 부(負)의 유전율 이방성을 갖는 액정과 조합되어, 액정 표시 소자(1)를 VA 모드의 액정 표시 소자로 할 수 있다.
- [0098] 다음으로, 컬러 필터 기관(90)을 구성하는 기관(91), 블랙 매트릭스(92), 컬러 필터(93), 공통 전극(94) 및 배향막(95) 등에 대해서는 이하의 구조를 갖는다.
- [0099] 기관(91)은 어레이 기관(15)을 구성하는 기관(21)과 동일한 절연성의 기관이다.
- [0100] 블랙 매트릭스(92)는 차광막을 스퍼터링법에 의해 성막하고, 그 막을 패턴링하여 형성된 것이다.
- [0101] 컬러 필터(93)는, 이하에 나타내는 바와 같이, 적의 컬러 필터(93), 녹색의 컬러 필터(93), 청의 컬러 필터(93)를 갖고 구성된다. 적의 컬러 필터(93)는, 적의 안료가 분산된 수지 필름(드라이 필름)을 화소 영역 전체면에 래미네이트하고, 노광, 현상 및 베이킹(가열 처리)을 행하여 형성된 것이다. 녹색의 컬러 필터(93)는, 적의 컬러 필터(93)에 겹쳐, 녹색의 안료가 분산된 수지 필름을 화소 영역 전체면에 래미네이트하여, 노광, 현상 및 베이킹(가열 처리)을 행하여 형성된 것이다. 청의 컬러 필터(93)도 녹색의 컬러 필터(93)와 동일하게 형성된 것이다.
- [0102] 또한, 컬러 필터 기관(90)은, 화소 개구부 이외의 차광 영역에, 전술의 차광막 및 전술의 수지 필름의 적층체로 이루어지는 기둥 형상 스페이서(도시하지 않음)를 가질 수 있다.

- [0103] 공통 전극(94)은, 컬러 필터(93)의 상층에 IT0를 증착하여 형성된 것이다.
- [0104] 배향막(95)은, 전술한 어레이 기관(15)의 배향막(37)과 동일한 배향막이다.
- [0105] 또한, 컬러 필터 기관(90)의 컬러 필터(93)는, 컬러 레지스트를 이용한 포토리소그래피법에 의해 형성된 것이라도 좋다. 또한, 컬러 필터 기관(90)에는, 컬러 레지스트를 이용한 포토리소그래피법에 의해 포토 스페이서를 형성해도 좋다. 또한, 블랙 매트릭스(92)를 형성하지 않고, 어레이 기관(15)의 소스 라인이나 CS 라인 등의 배선으로 대응해도 좋다.
- [0106] 그리고, 도 1에 도시하는 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자(1)는, 어레이 기관(15) 및 어레이 기관(15)에 대향 배치된 컬러 필터 기관(90)의 주위에 형성된 시일재(도시되지 않는다)에 의해 양 기관(15, 90) 사이에 액정 등이 밀봉됨으로써 액정층(10)이 형성되어 있다.
- [0107] 시일재를 이용한 어레이 기관(15)과 컬러 필터 기관(90)의 접합에 대해서는, 다음과 같이 하여 행할 수 있다. 즉, 어레이 기관(15)의 화소 영역의 외주에 시일재를 도포한 후, 디스펜서 등을 이용하여, 부의 유전율 이방성을 갖는 액정에 중합성 성분을 첨가하여 이루어지는 중합성 액정 조성물을 시일재의 내측에 적하한다.
- [0108] 중합성 액정 조성물의 중합성 성분으로서 사용할 수 있는 재료는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 광 중합성 모노머나 광 중합성 올리고머를 이용할 수 있다. 또한, 열 중합성 모노머나 열 중합성 올리고머를 이용할 수 있다. 이러한 중합성 성분을 함유함으로써, 중합성 액정 조성물은, 광 중합성 또는 열 중합성을 가질 수 있다.
- [0109] 다음으로, 중합성 액정 조성물이 적하된 어레이 기관(15)에 컬러 필터 기관(90)을 접합한다. 여기까지의 공정은 진공 중에서 행해진다. 다음으로, 접합한 양 기관(15, 90)을 대기 중으로 되돌리면, 접합된 양 기관(15, 90) 사이를 중합성 액정 조성물이 대기압에 의해 확산한다. 다음으로, 시일재의 도포 영역을 따라서 UV(자외)광원을 이동시키면서 UV(자외)광을 시일재에 조사하여, 시일재를 경화시킨다. 이와 같이 하여, 확산한 중합성 액정 조성물이 대향하는 한쌍의 기관(15, 90) 사이에 협지되어 밀봉되어, 액정층(10)을 형성하기 위한 중합성 액정 조성물의 층이 형성된다.
- [0110] 또한, 한쌍의 기관 간에 중합성 액정 조성물을 주입하는 방법으로서, 어레이 기관(15) 및 컬러 필터 기관(90)의 양쪽의 1개의 측방에 액정 조성물 주입구를 형성하고, 거기로부터 중합성 액정 조성물을 주입하고, 그 후, 액정 조성물 주입구를 자외선 경화 수지 등으로 밀봉하는 방법이라도 좋다.
- [0111] 다음으로, 어레이 기관(15)과 컬러 필터 기관(90)의 사이에 밀봉된 액정층(10)의 형성에 대해서는, 이하와 같이 하여 행할 수 있다.
- [0112] 즉, 전술한 바와 같이, 어레이 기관(15)과 컬러 필터 기관(90)을 접합하여, 양 기관(15, 90)의 사이에 중합성 액정 조성물을 협지하고, 양 기관(15, 90)의 사이에 중합성 액정 조성물의 층을 형성한다. 그 후, TFT(29)가 온이 되는 전압을 게이트 전극(25)에 인가한 상태에서 소스 전극(34)과 공통 전극(94)의 사이에 교류 전압을 인가하고, 액정에 전압을 인가하여 경사 배향시킨다. 다음으로, 전압의 인가에 의해 액정이 경사 배향하는 상태를 유지한 채로, 중합성 액정 조성물이 광 중합성을 갖는 경우에는, 중합성 액정 조성물의 층에 어레이 기관(15)측으로부터, 예를 들면, UV광 등의 중합성 액정 조성물의 광 중합성에 유효하게 작용하는 빛을 조사한다. 또한, 중합성 액정 조성물이 열 중합성을 갖는 경우에는, 그 중합성 성분을 중합시키기 위한 가열을 행한다.
- [0113] 이 광 조사 또는 가열에 의해, 중합성 액정 조성물에 함유된 중합성 성분이 중합되어, 배향막(37, 95)의 액정층(10)측의 표면에 액정의 프리틸트각을 규정하는 중합체가 형성된다. 즉, 액정층(10)의 액정을 경사 상태 그대로 중합성 성분을 중합함으로써, 전압 인가에 의해 액정이 경사 동작하는 방향을 기억한 중합체를, 액정층(10)이 협지되는, 예를 들면, 어레이 기관(15) 상에 형성할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자(1)는 이상의 구성을 갖는데, 그의 제조 방법에 있어서는, 전술의 구성을 구비한 어레이 기관(15)을 제조하는 공정과, 전술의 구성을 구비한 컬러 필터 기관(90)을 제조하는 공정과, 양 기관(15, 90) 간에 중합성 액정 조성물을 협지하여 중합성 성분의 중합을 행함으로써 액정층(10)을 형성하는 공정을 포함한다. 그리고 또한, 액정 표시 소자(1)의 제조 방법은, 패널 분단 공정, 편광판의 접착 공정, FCP 기관의 접착 공정, 액정 표시 패널 및 백 라이트 유닛의 조합 공정 등을 거침으로써 액정 표시 소자(1)가 제조된다.
- [0115] 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자(1)에 의하면, 어레이 기관(15)의 기관(21)과 화소 전극(36)의 사이에 배치된 층간 절연막(52)이, 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 광 투과 특성을 갖는 점에서, 빛에 의한 층간 절연막(52)의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm의 빛에

의한 반응을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(1)는, 층간 절연막(52)이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시켜, 화소 영역 내에서 발포를 일으키는 불량을 저감할 수 있다. 즉, 본 실시 형태의 액정 표시 소자(1)는, 액정층(10)을 협지하는 어레이 기판(15) 상에 화소 전극(36) 등과 함께 층간 절연막(52)을 갖는 한편, 그 층간 절연막(52)이, 발포를 억제하기 쉬운 층간 절연막(52)이며, 종래 문제가 된 발포 불량을 저감할 수 있다.

[0116] 특히, 액정 표시 소자(1)에서는, 그의 제조 방법에 있어서, 전술한 바와 같이, 액정층(10)을 형성하는 공정을 포함할 수 있다. 그리고, 그 액정층(10)을 형성하는 공정에서는, 어레이 기판(15) 및 컬러 필터 기판(90)간에 협지된 중합성 액정 조성물에 전압을 인가한 상태에서, 예를 들면, 어레이 기판(15)의 측으로부터 빛을 조사하는 공정이 포함되는 경우가 있다.

[0117] 그러한 경우에도, 액정 표시 소자(1)는, 어레이 기판(15)이 갖는 층간 절연막(52)이, 예를 들면, 후술하는 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의한 것이며, 전술한 바와 같이, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 광 투과 특성을 갖는다. 그 결과, 빛에 의한 층간 절연막(52)의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm 의 빛에 의한 반응은 저감된다. 따라서, PSA 기술을 이용한 VA 모드의 액정 표시 소자(1)는, 층간 절연막(52)이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시켜 화소 영역 내에서 발포를 일으키는 불량을 저감할 수 있다.

[0118] 또한, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자(1)에 있어서, 어레이 기판(15)의 TFT(29)는, 전술한 바와 같이, 소위 톱 게이트형의 TFT를 구성하지만, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자(1)에 있어서는, 어레이 기판의 TFT가, 도 1에 도시되는 톱 게이트형에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 소위 보텀 게이트형의 TFT를 이용하여 어레이 기판을 구성하는 것도 가능하다.

[0119] 도 2는, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 어레이 기판을 구성하는 TFT의 다른 예를 설명하는 개략적인 단면도이다.

[0120] 도 2에서는, TFT(129)를 갖고, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 다른 예의 구성에 이용되는 어레이 기판(115)이 도시되어 있다. 어레이 기판(115)은, 기판(121) 상에 배치된 TFT(129)와, TFT(129)를 피복하는 무기 절연막(141)과, TFT(129)의 상방을 피복하도록, 무기 절연막(141) 상에 형성된 층간 절연막(152)을 포함하여 구성된다. 층간 절연막(152) 상에는, 화소 전극(도시되지 않음)이 배치되고, 그 화소 전극은 콘택트 홀(도시되지 않음)을 통하여, TFT(129)에 전기적으로 접속되어 있다.

[0121] 도 2의 어레이 기판(115)이 갖는 보텀 게이트형의 TFT(129)는, 도 1에 도시한 TFT(29)의 기판(21)과 동일한, 표면에 베이스 코팅막(122)이 형성된 기판(121) 상에, 게이트 배선(도시되지 않음)의 일부를 이루는 게이트 전극(125)과, 게이트 전극(125)을 피복하는 게이트 절연막(124)과, 게이트 전극(125) 상에 게이트 절연막(124)을 통하여 배치된 반도체층(123)과, 신호 배선(도시되지 않음)의 일부를 이루어 반도체층(123)에 접속하는 소스 전극(134)과, 반도체층(123)에 접속하는 드레인 전극(135)을 갖고 구성되어 있다. TFT(129)에 있어서, 반도체층(123)은, 도 1에 도시한 TFT(29)의 반도체층(23)과 동일한 반도체로 이루어지는 층이다.

[0122] 또한, TFT(129)의 반도체층(123)에 있어서는, 반도체층(123)의 상부면의 소스 전극(134) 및 드레인 전극(135)이 형성되지 않은 채널 영역에, 예를 들면, SiO_2 로 이루어지는 보호층(도시되지 않음)을 형성할 수 있다. 이 보호층은 에칭 정지층, 또는, 스톱층 등으로 칭해지기도 한다.

[0123] 그리고, 어레이 기판(115)에 있어서, 기판(121) 상의 TFT(129)의 상층에는, 전술한 바와 같이, TFT(129)를 피복하도록 층간 절연막(152)을 배치할 수 있다. 이 층간 절연막(152)은, 평탄화 기능을 갖는 유기 절연막으로 할 수 있고, 도 1의 층간 절연막(52)과 동일하게, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성하는 것이 바람직하다.

[0124] 그 경우, 어레이 기판(115)은 TFT(129)의 층간 절연막(152)이, TFT(29)의 층간 절연막(52)과 동일하게, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm 의 빛의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 광 투과 특성을 갖는 점에서, 빛에 의한 층간 절연막(152)의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm 의 빛에 의한 반응을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 어레이 기판(115)을 이용하여 구성된 액정 표시 소자는, 층간 절연막(152)이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시켜, 화소 영역 내에서 발포를 일으키는 불량을 저감할 수 있다.

[0125] 다음으로, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 주요한 구성 요소이며, 파장 310nm 의 빛에 대하여 우수한 투과 특성을 나타내는 층간 절연막의 형성에 대해서 상세하게 설명한다. 특히, 본 발명의 제1 실시 형태의

액정 표시 소자의 층간 절연막은, 전술한 바와 같이, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성되어 있고, 이하에서, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.

[0126] 실시의 형태 2.

[0127] <감방사선성 수지 조성물>

[0128] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 주요한 구성 요소로서, 파장 310nm의 빛에 대하여 우수한 투과 특성을 나타내는 층간 절연막의 제조에 이용된다. 보다 구체적으로는, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 본 발명의 제1 실시 형태인 액정 표시 소자의, 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상인 층간 절연막의 제조에 이용된다.

[0129] 따라서, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 이를 이용하여 형성되는 경화막에 있어서, 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상이 되도록 조성 성분이 선택되어 조제된다. 또한, 아울러, 고감도의 감방사선성을 갖고 이를 이용한 노광·현상에 의해 용이하게 미세하고 또한 정교한 패턴의 형성이 가능하고, 또한, 경도나 내열성 등이 우수하고 고신뢰성을 갖도록 조성 성분이 선택되어 조제가 행해진다. 이하, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 성분으로서 선택이 가능한 범위의 화합물 등에 대하여 설명한다.

[0130] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체(이하, 단순히, [A] 성분이라고도 함) 및 [B] 감광제(이하, 단순히, [B] 성분이라고도 함)를 함유하는 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 경화 촉진제로서 기능하는 [C] 화합물(이하, 단순히, [C] 성분이라고도 함)을 함유할 수 있다. 또한, [D] 중합성 불포화 화합물(이하, 단순히, [D] 성분이라고도 함)을 함유할 수 있다. 그리고, [A] 성분 및 [B] 성분, 또한 함유가능한 [C] 성분, [D] 성분에 추가하여, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 그 외의 임의 성분을 함유해도 좋다. 다음으로, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유 가능한 각 성분에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.

[0131] <[A] 중합체>

[0132] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [A] 성분인 [A] 중합체는, 중합성기를 갖는 구성 단위를 포함하는 중합체, 즉, 중합성기를 갖는 중합체이거나, 또는, 폴리이미드 및 폴리이미드 전구체이다.

[0133] [A] 중합체에 있어서, 전술의 중합성기는, 에폭시기, (메타)아크릴로일기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 즉, [A] 중합체는, 에폭시기, (메타)아크릴로일기 및 비닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 중합체인 것이 바람직하다.

[0134] [A] 중합체는, 중합성기로서, 전술한 바와 같은 에폭시기 등을 가짐으로써, 방사선 조사 또는 가열, 혹은, 방사선 조사 및 가열에 의해, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 경화를 용이하게 행할 수 있다. 그리고, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 형성된 경화막은, 전술한 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 층간 절연막으로서 이용할 수 있다.

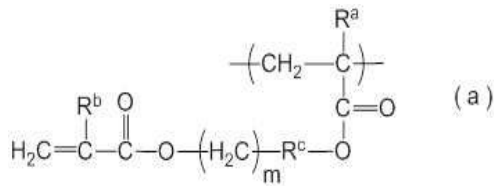
[0135] [A] 중합체는, 이하의 아크릴계 중합체, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 실록산계 중합체, 그리고, 에폭시 수지로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다. 이하에서는, 바람직한 [A] 중합체에 대해서 설명한다.

[0136] (아크릴계 중합체)

[0137] [A] 중합체로서 바람직한 아크릴계 중합체는, 용매 중에서 중합 개시제의 존재하, 각 구조 단위를 부여하는 화합물을 라디칼 중합함으로써 합성할 수 있다. 이하, 각 구조 단위에 대해서 상술한다.

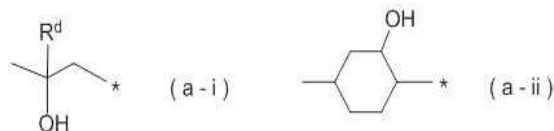
[0138] [구조 단위(a1)]

[0139] 구조 단위(a1)는, 하기 식(a)로 표시된다. 아크릴계 중합체가 구조 단위(a1)를 가짐으로써, 얻어지는 경화막의 경화성 등을 향상시킬 수 있다.



[0140]

[0141] 상기 식(a) 중, R^a 및 R^b 는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다. R^c 는, 하기식(a-i) 또는 하기식(a-ii)로 나타나는 2가의 기이다. m 은 1~6의 정수이다.



[0142]

[0143] 상기식(a-i) 중, R^d 는, 수소 원자 또는 메틸기이다. 상기식(a-i) 및 상기식(a-ii) 중, *는, 산소 원자와의 결합 부위를 나타낸다.

[0144] 구조 단위(a1)는, 후술하는 구조 단위(a3) 중의 카복시기와, 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 화합물이 함유하는 에폭시기가 반응하여, 에스테르 결합을 형성함으로써 얻어진다. 구체예를 들어 상술하면, 예를 들면, 구조 단위(a3)를 갖는 중합체에, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 화합물을 반응시킨 경우, 상기식(a) 중의 R^c 는, 상기식(a-i)로 나타나는 기가 된다. 한편, 구조 단위(a3)를 갖는 중합체에, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실메틸 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴산 화합물을 반응시킨 경우, 상기식(a) 중의 R^c 는, 상기식(a-ii)로 표시되는 기가 된다.

[0145] 구조 단위(a1)의 함유 비율로서는, 아크릴계 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%~60몰%가 바람직하고, 10몰%~50몰%가 보다 바람직하다. 구조 단위(a1)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 우수한 경화성 등을 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0146] [구조 단위(a2)]

[0147] 구조 단위(a2)는, 에폭시기 함유 불포화 화합물에 유래하는 구조 단위이다. 아크릴계 중합체가 구조 단위(a2)를 가짐으로써, 얻어지는 경화막의 경화성 등을 보다 향상시킬 수 있다.

[0148] 상기 에폭시기로서는, 옥시라닐기(1,2-에폭시 구조) 및 옥세타닐기(1,3-에폭시 구조)를 들 수 있다.

[0149] 상기 옥시라닐기를 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 아크릴산 글리시딜, 메타크릴산 글리시딜, α -에틸아크릴산 글리시딜, α -n-프로필아크릴산 글리시딜, α -n-부틸아크릴산 글리시딜, 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, 3,4-에폭시사이클로헥실메타크릴레이트, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 3,4-에폭시트리사이클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0150] 상기 옥세타닐기를 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면,

[0151] 아크릴산 에스테르로서, 3-(아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2,2-디플루오로옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-(아크릴로일옥시메틸)-2, 2, 4, 4-테트라플루오로옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-

2-페닐옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2, 2-디플루오로옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-(2-아크릴로일옥시에틸)-2,2,4,4-테트라플루오로옥세탄 등;

[0152] 메타크릴산 에스테르로서, 3-(메타크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-3-에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2-디플루오로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-(메타크릴로일옥시메틸)-2,2,4,4-테트라플루오로옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-3-에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-펜타플루오로에틸옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2-페닐옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2-디플루오로옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2,4-트리플루오로옥세탄, 3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-2,2,4,4-테트라플루오로옥세탄 등을 들 수 있다.

[0153] 이들 중에서, 반응성 및 경화막의 내용매성 향상의 관점에서, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸, o-비닐벤질글리시딜에테르, m-비닐벤질글리시딜에테르, p-비닐벤질글리시딜에테르, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실, 3,4-에폭시트리사이클로 [5.2.1.0^{2,6}] 데실(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 메타크릴산 글리시딜, 메타크릴산 2-메틸글리시딜, 메타크릴산-6,7-에폭시헵틸이 보다 바람직하고, 메타크릴산 글리시딜이 더욱 바람직하다.

[0154] 구조 단위(a2)의 함유 비율로서는, 아크릴계 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%~60몰%가 바람직하고, 10몰%~50몰%가 보다 바람직하다. 구조 단위(a2)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 우수한 경화성 등을 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0155] [구조 단위(a3)]

[0156] 구조 단위(a3)는, 불포화 카본산에 유래하는 구조 단위 및 불포화 카본산 무수물에 유래하는 구조 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 구조 단위이다. 구조 단위(a3)를 부여하는 화합물로서는, 예를 들면, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산, 불포화 디카본산의 무수물, 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르, 양 말단에 카복시기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트, 카복시기를 갖는 불포화 다환식 화합물 및 그의 무수물 등을 들 수 있다.

[0157] 전술의 불포화 모노카본산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 전술의 불포화 디카본산으로서, 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산, 메사콘산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 전술의 불포화 디카본산의 무수물로서, 예를 들면, 전술의 디카본산으로서 예시한 화합물의 무수물 등을 들 수 있다. 전술의 다가 카본산의 모노[(메타)아크릴로일옥시알킬]에스테르로서, 예를 들면, 숙신산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸], 프탈산 모노[2-(메타)아크릴로일옥시에틸] 등을 들 수 있다. 전술의 양 말단에 카복시기와 수산기를 갖는 폴리머의 모노(메타)아크릴레이트로서, 예를 들면, ω-카복시폴리카프로락톤 모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 전술의 카복시기를 갖는 불포화 다환식 화합물 및 그의 무수물로서는, 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.

[0158] 이들 중에서, 불포화 모노카본산, 불포화 디카본산의 무수물이 바람직하고, (메타)아크릴산, 무수 말레산이, 공중합 반응성, 알칼리 수용액에 대한 용해성 및 입수의 용이성에서 보다 바람직하다.

[0159] 구조 단위(a3)의 함유 비율로서는, 아크릴계 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 대하여, 5몰%~30몰%가 바람직하고, 10몰%~25몰%가 보다 바람직하다. 구조 단위(a3)의 함유 비율을 전술의 범위로 함으로써, 아크릴계 중합체의 알칼리 수용액에 대한 용해성을 최적화함과 동시에 감도가 우수한 수치 조성물이 얻어진다.

[0160] 아크릴계 중합체는, 알칼리 현상액(예를 들면, 23℃의 0.40질량% 수산화 칼륨 수용액 등)에 용해하는 알칼리 가용성 수지로 해도 좋다. 본 실시 형태의 수치 조성물이 [A] 중합체로서 아크릴계 중합체를 함유함으로써, 알칼리 수용액에 대한 용해성을 최적화할 수 있다. 이 아크릴계 중합체는, 공중합체인 것이 바람직하다. 또한, 아크릴계 중합체는, 알칼리 가용성을 발현시키는 경우는 구조 단위(a3)를 갖는 것이 바람직하다.

[0161] 또한, 아크릴계 중합체는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 전술의 각 구성 단위 이외의 다른 구조

단위를 갖고 있어도 좋다. 또한, 아크릴계 중합체는, 전술의 각 구조 단위를 2종 이상 갖고 있어도 좋다.

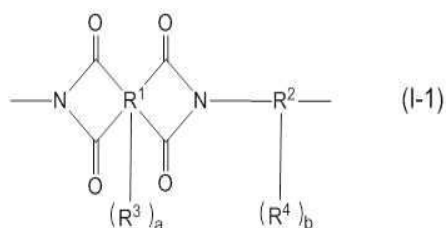
- [0162] [다른 구조 단위]
- [0163] 아크릴계 중합체가 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한 포함하고 있어도 좋은, 구조 단위(a1)~구조 단위(a3) 이외의 다른 구조 단위를 부여하는 화합물로서는, 예를 들면, 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르, (메타)아크릴산 쇄상 알킬에스테르, (메타)아크릴산 환상 알킬에스테르, (메타)아크릴산 아릴에스테르, 불포화 방향족 화합물, 공액 디엔, 테트라하이드로푸란 골격 등을 갖는 불포화 화합물, 말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0164] 전술의 수산기를 갖는 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 아크릴산2-하이드록시에틸, 아크릴산 3-하이드록시프로필, 아크릴산 4-하이드록시부틸, 아크릴산 5-하이드록시펜틸, 아크릴산 6-하이드록시헥실, 메타크릴산 2-하이드록시에틸, 메타크릴산 3-하이드록시프로필, 메타크릴산 4-하이드록시부틸, 메타크릴산 5-하이드록시펜틸, 메타크릴산 6-하이드록시헥실, 4-(α -하이드록시헥사플루오로이소프로필)스티렌 등을 들 수 있다.
- [0165] 전술의 (메타)아크릴산 쇄상 알킬 에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-부틸, 메타크릴산 sec-부틸, 메타크릴산 t-부틸, 메타크릴산 2-에틸헥실, 메타크릴산 이소데실, 메타크릴산 n-라우릴, 메타크릴산트리데실, 메타크릴산 n-스테아릴, 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.
- [0166] 전술의 (메타)아크릴산 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 이소보르닐, 사이클로헥실아크릴레이트, 2-메틸사이클로헥실아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일아크릴레이트, 트리사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데칸-8-일옥시에틸아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0167] 전술의 (메타)아크릴산 아릴에스테르로서는, 예를 들면, 메타크릴산 페닐, 메타크릴산 벤질, 아크릴산 페닐, 아크릴산 벤질 등을 들 수 있다.
- [0168] 전술의 불포화 방향족 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, α -메틸스티렌, o-메틸스티렌, m-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다.
- [0169] 전술의 공액 디엔으로서, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 등을 들 수 있다.
- [0170] 전술의 테트라하이드로푸란 골격을 함유하는 불포화 화합물로서는, 예를 들면, 테트라하이드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 2-메타크릴로일옥시-프로피온산 테트라하이드로푸르푸릴에스테르, 3-(메타)아크릴로일옥시테트라하이드로푸란-2-온 등을 들 수 있다.
- [0171] 전술의 말레이미드로서는, 예를 들면, N-페닐말레이미드, N-사이클로헥실말레이미드, N-톨릴말레이미드, N-나프틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-헥실말레이미드, N-벤질말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0172] 아크릴계 중합체를 합성하기 위한 중합 반응에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 디프로필렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0173] 아크릴계 중합체를 합성하기 위한 중합 반응에 이용되는 중합 개시제로서는, 일반적으로 라디칼 중합 개시제로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있다. 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물을 들 수 있다.
- [0174] 아크릴계 중합체를 제조하기 위한 중합 반응에 있어서는, 분자량을 조정하기 위해, 분자량 조정제를 사용할 수 있다. 분자량 조정제로서는, 예를 들면, 클로로포름, 4브롬화 탄소 등의 할로젠화 탄화수소류; n-헥실메르캅탄, n-옥틸메르캅탄, n-도데실메르캅탄, t-도데실메르캅탄, 티오글리콜산 등의 메르캅탄류; 디메틸잔토겐디설파이드, 디이소프로필잔토겐디설파이드 등의 잔토겐류; 테르피놀렌, α -메틸스티렌다이머 등을 들 수 있다.
- [0175] 아크릴계 중합체의 겔퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)으로서,

1000~30000이 바람직하고, 5000~20000이 보다 바람직하다. 아크릴계 중합체의 Mw를 전술의 범위로 함으로써, [A] 중합체로서 그것을 함유하는 수지 조성물의 감도 및 현상성을 높일 수 있다.

[0176] (폴리이미드, 폴리이미드 전구체)

[0177] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [A] 중합체로서 바람직한 폴리이미드, 폴리이미드 전구체는, 중합체의 구성 단위 중에 카복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종을 갖는 폴리이미드 수지이다. 구성 단위 중에 이들 알칼리 가용성의 기를 가짐으로써 알칼리 현상시에 노광부의 스컴(scum) 발현을 억제할 수 있다. 또한, 구성 단위 중에 불소 원자를 가지면, 알칼리 수용액으로 현상할 때에, 막의 계면에 발수성이 부여되어, 계면의 스며들 등이 억제되기 때문에 바람직하다. 폴리이미드 수지 중의 불소 원자 함유량은, 계면의 스며들 방지 효과를 충분히 얻기 위해 10질량% 이상이 바람직하고, 또한, 알칼리 수용액에 대한 용해성의 점에서 20질량% 이하가 바람직하다.

[0178] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [A] 중합체로서 바람직한 폴리이미드, 폴리이미드 전구체는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 하기식(I-1)로 나타나는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.

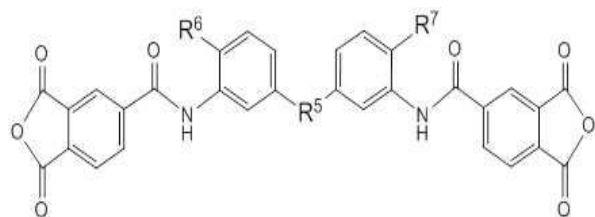


[0179]

[0180] 상기식(I-1)중, R¹는 4가~14가의 유기기, R²는 2가~12가의 유기기를 나타낸다. R³ 및 R⁴는, 카복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내고, 각각 동일해도 상이해도 좋다. a 및 b는 0~10의 정수를 나타낸다.

[0181] 상기식(I-1) 중, R¹는 테트라카본산 2무수물의 잔기를 나타내고 있고, 4가~14가의 유기기이다. 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소 원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

[0182] 테트라카본산 2무수물로서는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카본산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카본산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카복시페닐)프로판 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카복시페닐)메탄 2무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)술폰 2무수물, 비스(3,4-디카복시페닐)에테르 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카본산 2무수물, 9,9-비스(3,4-디카복시페닐)플루오렌 2무수물, 9,9-비스(4-(3,4-디카복시페녹시)페닐)플루오렌 2무수물 또는 하기에 나타난 구조의 산 2무수물 등이 바람직하다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.



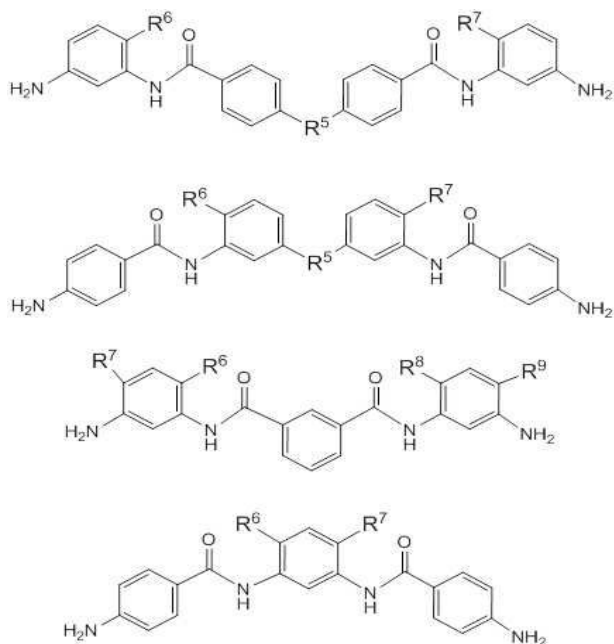
[0183]

[0184] R⁵는 산소 원자, C(CF₃)₂, C(CH₃)₂ 또는 SO₂를 나타낸다. R⁶ 및 R⁷는 수소 원자, 수산기 또는 티올기를 나타낸다.

[0185] 상기식(I-1)에 있어서, R²는 디아민의 잔기를 나타내고 있고, 2가~12가의 유기기이다. 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소 원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

[0186] 디아민의 구체적인 예로서는, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,4-비스(4-아미노

페녹시)벤젠, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 또는 하기에 나타낸 구조의 디아민 등이 바람직하다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.



[0187]

[0188] R^5 는 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2 를 나타낸다. $R^6 \sim R^9$ 는 수소 원자, 수산기 또는 티올기를 나타낸다.

[0189] 또한, 기관과의 접착성을 향상시키기 위해, 내열성을 저하시키지 않는 범위에서, R^1 또는 R^2 에 실록산 구조를 갖는 지방족의 기를 공중합해도 좋다. 구체적으로는, 디아민 성분으로서, 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(p-아미노페닐)옥타메틸펜타실록산 등을 1몰%~10몰% 공중합한 것 등을 들 수 있다.

[0190] 상기식(I-1)에 있어서, R^3 및 R^4 는 카복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타낸다. a 및 b는 0~10의 정수를 나타낸다. 얻어지는 감방사선성 수지 조성물의 안정성에서는, a 및 b는 0이 바람직하지만, 알칼리 수용액에 대한 용해성의 관점에서, a 및 b는 1 이상이 바람직하다.

[0191] 이 R^3 및 R^4 의 알칼리 가용성기의 양을 조정함으로써, 알칼리 수용액에 대한 용해 속도가 변화하기 때문에, 이 조정에 의해 적당한 용해 속도를 갖는 감방사선성 수지 조성물을 얻을 수 있다.

[0192] 상기 R^3 및 R^4 가 모두 페놀성 수산기인 경우, 2.38질량% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 대한 용해 속도를 보다 적절한 범위로 하기 위해서는, (a) 폴리이미드 수지가 페놀성 수산기량을 (a) 1kg 중 2몰~4몰 함유하는 것이 바람직하다. 페놀성 수산기량을 이 범위로 함으로써, 보다 고감도 및 고콘트라스트의 감방사선성 수지 조성물이 얻어진다.

[0193] 또한, 상기식(I-1)로 나타내는 구성 단위를 갖는 폴리이미드는, 주쇄 말단에 알칼리 가용성기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 폴리이미드는 높은 알칼리 가용성을 갖는다.

[0194] 전술의 알칼리 가용성기의 구체예로서는, 카복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 및 티올기 등을 들 수 있다. 주쇄 말단에의 알칼리 가용성기의 도입은, 말단 밀봉체에 알칼리 가용성기를 갖게 함으로써 행할 수 있다. 말단 밀봉체는, 모노아민, 산 무수물, 모노카본산, 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물 등을 이용할 수 있다.

[0195] 말단 밀봉체로서 이용되는 모노아민으로서, 5-아미노-8-하이드록시퀴놀린, 1-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-하이드록시-4-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-7-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-6-아미노나프탈렌, 2-하이드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카복시-7-아미노나프탈렌, 1-카복시-6-아미노나프탈렌, 1-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-카복시-7-아미노나프탈렌, 2-카복시-6-아미노나프탈렌, 2-카복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠술폰산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산, 3-아미노

-4,6-디하이드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노티오펜올, 3-아미노티오펜올, 4-아미노티오펜올 등이 바람직하다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.

[0196] 말단 밀봉제로서 이용되는 산 무수물, 모노카본산, 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물로는, 무수 프탈산, 무수 말레산, 나딕산 무수물, 사이클로헥산디카본산 무수물, 3-하이드록시프탈산 무수물 등의 산 무수물, 3-카복시페놀, 4-카복시페놀, 3-카복시티오펜올, 4-카복시티오펜올, 1-하이드록시-7-카복시나프탈렌, 1-하이드록시-6-카복시나프탈렌, 1-하이드록시-5-카복시나프탈렌, 1-메르캅토-7-카복시나프탈렌, 1-메르캅토-6-카복시나프탈렌, 1-메르캅토-5-카복시나프탈렌, 3-카복시벤젠술폰산, 4-카복시벤젠술폰산 등의 모노카본산류 및 이들 카복시기가 산 클로라이드화한 모노 산 클로라이드 화합물, 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 사이클로헥산디카본산, 1,5-디카복시나프탈렌, 1,6-디카복시나프탈렌, 1,7-디카복시나프탈렌, 2,6-디카복시나프탈렌 등의 디카본산류의 한쪽의 카복시기가 산 클로라이드화한 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 산 클로라이드 화합물과 N-하이드록시벤조트리아졸이나 N-하이드록시-5-노르보르넨-2,3-디카복시이미드와의 반응에 의해 얻어지는 활성 에스테르 화합물 등이 바람직하다. 이들을 2종 이상 이용해도 좋다.

[0197] 말단 밀봉제에 이용되는 모노아민의 도입 비율은, 전체 아민 성분 대하여, 바람직하게는 0.1몰% 이상, 특히 바람직하게는 5몰% 이상이며, 바람직하게는 60몰% 이하, 특히 바람직하게는 50몰% 이하이다. 말단 밀봉제로서 이용되는 산 무수물, 모노카본산, 모노 산 클로라이드 화합물 또는 모노 활성 에스테르 화합물의 도입 비율은, 디아민 성분 대하여, 바람직하게는 0.1몰% 이상, 특히 바람직하게는 5몰% 이상이며, 바람직하게는 100몰% 이하, 특히 바람직하게는 90몰% 이하이다. 복수의 말단 밀봉제를 반응시킴으로써, 복수의 다른 말단기를 도입해도 좋다.

[0198] 상기식(I-1)로 나타나는 구성 단위를 갖는 폴리이미드에 있어서, 구성 단위의 반복수는 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하고, 또한, 200 이하가 바람직하고, 100 이하가 보다 바람직하다. 이 범위이면 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 후막에서의 사용이 가능해진다.

[0199] 본 실시 형태에 있어서, 바람직한 폴리이미드 수지는, 상기식(I-1)로 표시되는 구성 단위만으로 이루어지는 것이라도 좋고, 다른 구성 단위와의 공중합체 혹은 혼합체라도 좋다. 이때, 일반식(I-1)로 표시되는 구성 단위를 폴리이미드 수지 전체의 10질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 10질량% 이상이면, 열경화시의 수축을 억제할 수 있어, 후막의 제작에 적합하다. 공중합 혹은 혼합에 이용되는 구성 단위의 종류 및 양은, 최종 가열 처리에 의해 얻어지는 폴리이미드의 내열성을 손상시키지 않는 범위에서 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 벤조옥사졸, 벤조이미다졸, 벤조티아졸 등을 들 수 있다. 이러한 구성 단위는 폴리이미드 수지 중 70질량% 이하가 바람직하다.

[0200] 본 실시 형태에 있어서, 바람직한 폴리이미드 수지는, 예를 들면, 공지의 방법을 이용하여 폴리이미드 전구체를 얻고, 이를 공지의 이미드화 반응법을 이용하여 이미드화시키는 방법을 이용하여 합성할 수 있다. 폴리이미드 전구체의 공지의 합성법으로서, 디아민의 일부를 말단 밀봉제인 모노아민으로 치환하고, 또는, 산 2무수물의 일부를 말단 밀봉제인 모노카본산, 산 무수물, 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물로 치환하고, 아민 성분과 산 성분을 반응시킴으로써 얻어진다. 예를 들면, 저온 중에서 테트라카본산 2무수물과 디아민 화합물(일부를 모노아민으로 치환)을 반응시키는 방법, 저온 중에서 테트라카본산 2무수물(일부를 산 무수물, 모노 산 클로라이드 화합물 또는 모노 활성 에스테르 화합물로 치환)과 디아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카본산 2무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 디아민(일부를 모노아민으로 치환)과 축합제의 존재하에서 반응시키는 방법, 테트라카본산 2무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지의 디카본산을 산 클로라이드화하여, 디아민(일부를 모노아민으로 치환)과 반응시키는 방법 등이 있다.

[0201] 또한, 폴리이미드 수지의 이미드화율은, 예를 들면, 이하의 방법으로 용이하게 구할 수 있다. 우선, 폴리머의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크(1780cm^{-1} 부근, 1377cm^{-1} 부근)의 존재를 확인한다. 다음으로, 그 폴리머를 350°C 에서 1시간 열 처리하여, 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 1377cm^{-1} 부근의 피크 강도를 비교함으로써, 열 처리 전 폴리머 중의 이미드기의 함량을 산출하여, 이미드화율을 구한다.

[0202] 본 실시 형태에 있어서 폴리이미드 수지의 이미드화율은, 내약품성, 고수축 잔막율의 점에서 80% 이상인 것이 바람직하다.

[0203] 또한, 본 실시 형태에 있어서 바람직한 폴리이미드 수지에 도입된 말단 밀봉제는, 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 밀봉제가 도입된 폴리이미드를, 산성 용액에 용해하여, 폴리이미드의 구성 단

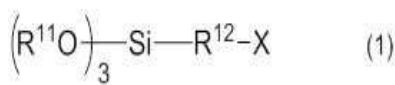
위인 아민 성분과 산 무수물 성분으로 분해하고, 이를 가스 크로마토그래피(GC)나, NMR 측정함으로써, 본 발명에 사용하는 말단 밀봉제를 용이하게 검출할 수 있다. 이와는 별도로, 말단 밀봉제가 도입된 폴리머 성분을 직접, 열분해 가스 크로마토그래피(PGC)나 적외 스펙트럼 및 ^{13}C -NMR 스펙트럼으로 측정함으로써도, 용이하게 검출 가능하다.

[0204] (실록산계 중합체)

[0205] [실록산 중합체(b)]

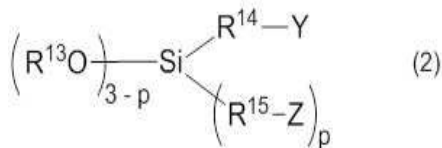
[0206] [A] 중합체인 실록산계 중합체로서 사용 가능한 실록산 중합체(b)는, (b1) 라디칼 중합성 유기기를 갖는 실란 화합물(이하 (b1) 화합물이라고도 함)와, (b2)라디칼 중합성 유기기를 갖지 않는 실란 화합물(이하 (b2) 화합물이라고도 함)을 공(共)가수분해 축합하여 얻어지는 라디칼 중합성 유기기를 갖는 폴리실록산이며, 그 폴리실록산 중의 (b1)화합물의 비율이 15몰%를 초과하는 폴리실록산이다. 실록산 중합체(b)는, 중합성기로서, 라디칼 중합성 유기기를 갖는다.

[0207] (b1) 화합물로는, 하기식(1) 또는 하기식(2)로 나타나는 가수분해성 실란 화합물인 것이 바람직하다.



[0208]

[0209] (식(1) 중, R^{11} 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, R^{12} 는 단결합, 메틸렌기 또는 알킬렌기를 나타내고, X는 비닐기, 알릴기, 스티릴기 또는 (메타)아크릴로일기를 나타낸다.)



[0210]

[0211] (식(2) 중, R^{13} 은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, R^{14} 및 R^{15} 는 단결합, 메틸렌기 또는 알킬렌기를 나타내고, Y는 비닐기, 알릴기, 스티릴기 또는 (메타)아크릴로일기를 나타내고, Z는 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 6~14의 치환 또는 비치환의 아릴기, 할로젠 원자, 에폭시기, 이소시아네이트기, 아미노기, 비닐기, 스티릴기 또는 (메타)아크릴로일기를 나타낸다. p는 1 또는 2의 정수이다.)

[0212] 여기에서, 본 발명에 있어서 「가수분해성 실란 화합물」이란 「가수분해성기를 갖는 실란 화합물」을 말하고, 여기에서 말하는 「가수분해성기」란, 통상, 물과의 반응에 의해, 실라놀기($-\text{Si}-\text{OH}$)를 형성 가능한 기를 가리킨다. 이에 대하여, 「비가수분해성기」란, 물과의 반응에 의해, 실라놀기를 형성하지 않고, 안정되게 존재하는 기를 가리킨다. 또한, 「가수분해 축합」이란, 가수분해에 의해 생성한 실라놀기끼리의 탈수 축합 반응 및, 실라놀기와 가수분해성기의 축합 반응 중 적어도 한쪽에 의해, 실록산 결합($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)이 형성되는 것을 의미한다. 또한, 가수분해 반응에 있어서는, 가수분해성기의 일부로부터 실라놀기가 생성되면, 미가수분해기($-\text{OR}^1$ 또는 $-\text{OR}^3$)가 잔존해도 좋고, 즉 실록산 중합체(b)의 일부에 $-\text{OR}^1$ 및 $-\text{OR}^3$ 중 적어도 1개를 갖고 있어도 좋다.

[0213] R^{11} , R^{13} 및 Z에 있어서의 알킬기는, 직쇄라도 분기라도 좋다. R^{11} 및 R^{13} 에 있어서의 알킬기로서는, 가수분해 축합의 반응성의 관점에서, 탄소수 1~2의 알킬기가 바람직하다. 또한, Z에 있어서의 알킬기로는, 탄소수 1~6, 특히 1~4의 알킬기가 바람직하다.

[0214] R^{12} , R^{14} 및 R^{15} 에 있어서의 알킬렌기로서는, 탄소수 2~6의 알킬렌기가 바람직하고, 특히 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하다. 이 알킬렌기는, 직쇄라도 분기라도 좋고, 구체적으로는, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기를 들 수 있다.

[0215] X, Y 및 Z에 있어서의 (메타)아크릴로일기란, 아크릴로일기, 메타크릴로일기를 포함하는 개념이다. 또한, 스티릴기의 방향환 상의 비닐기의 치환 위치는 특별히 한정되지 않고, 오르토 위치라도, 메타 위치라도, 파라 위치

라도 좋다.

[0216] Z에 있어서의 아릴기로서는, 단환~3환식 방향족 탄화 수소기를 들 수 있다. 그 아릴기는, 탄소수가 6~14이면 치환기를 갖고 있어도 좋고, 치환기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~6의 알킬기, 할로젠 원자, 수산기, 아미노기, 니트로기, 시아노기, 카복시기, 알콕시기를 들 수 있다. 아릴기로서는, 예를 들면, 페닐기, 나프틸기를 들 수 있고, 치환 아릴기로서는, 예를 들면, 톨릴기를 들 수 있다.

[0217] 상기식(1)에 있어서, R¹¹로서는 탄소수 1~2의 알킬기가 바람직하고, R¹²로서는 단결합 또는 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하고, X로서는 비닐기 또는 (메타)아크릴로일기가 바람직하다.

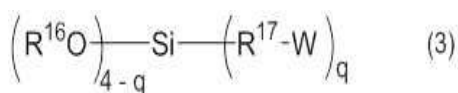
[0218] 상기식(2)에 있어서, R¹³으로서는 탄소수 1~2의 알킬기가 바람직하고, R¹⁴ 및 R¹⁵로서는 단결합 또는 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하고, Y로서는 비닐기 또는 (메타)아크릴로일기가 바람직하고, Z로서는 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 또한, p는 1이 바람직하다.

[0219] 상기식(1)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, o-스티릴트리메톡시실란, o-스티릴트리에톡시실란, m-스티릴트리메톡시실란, m-스티릴트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 메타크릴옥시트리메톡시실란, 메타크릴옥시트리에톡시실란, 메타크릴옥시트리프로폭시실란, 아크릴옥시트리메톡시실란, 아크릴옥시트리에톡시실란, 아크릴옥시트리프로폭시실란, 2-메타크릴옥시에틸트리메톡시실란, 2-메타크릴옥시에틸트리에톡시실란, 2-메타크릴옥시에틸트리프로폭시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리프로폭시실란, 2-아크릴옥시에틸트리메톡시실란, 2-아크릴옥시에틸트리에톡시실란, 2-아크릴옥시에틸트리프로폭시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리프로폭시실란 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0220] 상기식(2)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 비닐메틸디메톡시실란, 비닐메틸디에톡시실란, 비닐페닐디메톡시실란, 비닐페닐디에톡시실란, 비닐디메틸메톡시실란, 비닐디메틸에톡시실란, 알릴메틸디메톡시실란, 알릴메틸디에톡시실란, 알릴디메틸메톡시실란, 알릴디메틸에톡시실란, 디비닐메틸메톡시실란, 디비닐메틸에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필페닐디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필페닐디메톡시실란, 3,3'-디메타크릴옥시프로필디메톡시실란, 3,3'-디아크릴옥시프로필디메톡시실란, 3,3',3''-트리메타크릴옥시프로필메톡시실란, 3,3',3''-트리아크릴옥시프로필메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0221] 상기식(1) 및 상기식(2)로 나타나는 화합물 중, 크랙 내성, 표면 경도, 도전성 패턴 등에 대한 밀착성을 높은 레벨로 달성할 수 있음과 동시에, 가수분해 촉합의 반응성의 관점에서, 특히 비닐트리메톡시실란, p-스티릴트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필메틸디메톡시실란 등이 바람직하다.

[0222] 또한, (b2) 화합물로서는, 하기식(3)으로 나타나는 가수분해성 실란 화합물인 것이 바람직하다.



[0223]

[0224] (식(3) 중, R¹⁶은 탄소수 1~4의 알킬기를 나타내고, R¹⁷은 단결합, 메틸렌기 또는 알킬렌기를 나타내고, W는 탄소수 1~20의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6~14의 치환 또는 비치환의 아릴기, 아미노기, 메르캅토기, 에폭시기, 글리시딜옥시기 또는 3,4-에폭시사이클로헥실기를 나타내고, q는 0~3의 정수이다.)

[0225] R¹⁶에 있어서의 알킬기로는 상기식(1)의 R¹¹과 동일한 것을 들 수 있고, W에 있어서의 알킬기 및 아릴기로서는 상기식(2)의 Z와 동일한 것을 들 수 있고, R¹⁷에 있어서의 알킬렌기로서는 상기식(2)의 R¹⁵와 동일한 것을 들 수 있다. 또한, W에 있어서의 알킬기 및 아릴기의 치환기로서는, 상기식(2)의 Z에 있어서의 아릴기의 치환기와 동일한 것을 들 수 있다.

- [0226] R^{17} 로서는 단결합 또는 탄소수 2~3의 알킬렌기가 바람직하고, W로는 탄소수 1~10의 치환 또는 비치환의 알킬기, 탄소수 6~8의 치환 또는 비치환의 아릴기 또는 글리시딜옥시기가 바람직하다. 또한, 알킬기 또는 아릴기의 치환기로서는, 할로젠 원자가 바람직하다. 또한, q로서는, 0 또는 1이 바람직하다.
- [0227] 상기식(3)으로 나타나는 가수분해성 실란 화합물로서는, 4개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물, 1개의 비가수분해성기와 3개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물, 2개의 비가수분해성기와 2개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물, 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0228] 이러한 가수분해성 실란 화합물의 구체예로서는,
- [0229] 4개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물로서, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라부톡시실란, 테트라페톡시실란, 테트라벤질옥시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-i-프로폭시실란 등;
- [0230] 1개의 비가수분해성기와 3개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물로서, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-i-프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리-i-프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 부틸트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 아미노트리메톡시실란, 아미노트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란 등;
- [0231] 2개의 비가수분해성기와 2개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물로서, 디메틸디메톡시실란, 디페닐디메톡시실란, 디부틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필디메톡시실란 등을 각각 들 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0232] 이들 가수분해성 실란 화합물 중, 4개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물 및 1개의 비가수분해성기와 3개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물이 바람직하고, 1개의 비가수분해성기와 3개의 가수분해성기를 갖는 실란 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 가수분해성 실란 화합물의 구체예로서는, 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리-i-프로폭시실란, 메틸트리부톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 에틸트리이소프로폭시실란, 에틸트리부톡시실란, 부틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란을 들 수 있다.
- [0233] (b1) 화합물과 (b2) 화합물의 공가수분해 축합 반응에 의해 얻어지는 실록산 중합체(b) 중의 (b1) 화합물의 비율은 15몰%를 초과하지만, 16몰% 이상, 특히 18몰% 이상인 것이 바람직하다. (b1) 화합물의 비율이 15몰% 이하인 경우, 노광 감도가 저하하여, 얻어지는 경화막의 내열성, 밀착성 및 해상도가 저하한다. 또한, 실록산 중합체(b)의 (b1) 화합물의 비율의 상한은, 크랙 내성, 내열성, 밀착성의 관점에서, 50몰%, 또한 40몰%, 특히 30몰%인 것이 바람직하다.
- [0234] (b1) 화합물과 (b2) 화합물을 공가수분해 축합시키는 조건으로서, (b1) 화합물 및 (b2) 화합물 중 적어도 일부를 가수분해하고, 가수분해성기를 실라놀기로 변환하여, 축합 반응을 발생시키는 것인 한, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 예로서 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0235] 용매 중에서, (b1) 화합물 및 (b2) 화합물을 혼합하여, 혼합 용액에 물을 첨가하여, 가수분해 축합하는 방법이 바람직하게 채용된다.
- [0236] 그 경우, (b1) 화합물과 (b2) 화합물의 공가수분해 축합 반응에 이용되는 물로서는, 역침투막 처리, 이온 교환 처리, 증류 등의 방법에 의해 정제된 물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 정제수를 이용함으로써, 부반응을 억제하여, 가수분해의 반응성을 향상시킬 수 있다. 물의 사용량은, (b1) 화합물 및 (b2) 화합물의 가수분해성기의 합계량 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.1몰~3몰, 보다 바람직하게는 0.3몰~2몰, 더욱 바람직하게는 0.5몰~1.5몰이다. 이러한 양의 물을 이용함으로써, 가수분해 축합의 반응 속도를 최적화할 수 있다.
- [0237] (b1) 화합물과 (b2) 화합물의 공가수분해 축합 반응에 사용하는 용매로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상, 후술하는 감방사선성 수지 조성물의 조제에 이용되는 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 이러한 용매의 바람직한 예로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜모노알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르아세테이트, 프로피온산 에스테르류를 들 수 있다.
- [0238] 이들 용매는, 1종 단독으로 사용해도, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 그리고, 이들 용매 중에서도, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에

틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 또는 3-메톡시프로피온산 메틸이 특히 바람직하다.

- [0239] (b1) 화합물과 (b2) 화합물의 공가수분해 축합 반응은, 바람직하게는 산 촉매(예를 들면, 염산, 황산, 질산, 포름산, 옥살산, 아세트산, 트리플루오로아세트산, 트리플루오로메탄술폰산, 인산, 산성 이온 교환 수지, 각종 루이스 산), 염기 촉매(예를 들면, 암모니아, 1급 아민류, 2급 아민류, 3급 아민류, 피리딘 등의 질소 함유 화합물; 염기성 이온 교환 수지; 수산화 나트륨 등의 수산화물; 탄산 칼륨 등의 탄산염; 아세트산 나트륨 등의 카본산염; 각종 루이스 염기), 또는, 알콕사이드(예를 들면, 지르코늄알콕사이드, 티타늄알콕사이드, 알루미늄알콕사이드) 등의 촉매의 존재하에서 행해진다. 알루미늄알콕사이드로서는, 예를 들면, 트리-*i*-프로폭시알루미늄을 이용할 수 있다. 촉매의 사용량으로서는, 가수분해 축합 반응의 축진의 관점에서, (b1) 화합물 및 (b2) 화합물의 합계 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.2몰 이하이며, 보다 바람직하게는 0.00001몰~0.1몰이다.
- [0240] (b1) 화합물과 (b2) 화합물의 공가수분해 축합 반응에 있어서의 반응 온도 및 반응 시간은, 적절히 설정하는 것이 가능하지만, 예를 들면, 하기의 조건을 채용할 수 있다. 반응 온도는, 바람직하게는 40~200℃, 보다 바람직하게는 50~150℃이다. 반응 시간은, 바람직하게는 30분~24시간, 보다 바람직하게는 1시간~12시간이다. 이러한 반응 온도 및 반응 시간으로 함으로써, 가수분해 축합 반응을 가장 효율적으로 행할 수 있다.
- [0241] 이 가수분해 축합 반응에 있어서는, 반응계 내에 가수분해성 실란 화합물, 물 및 촉매를 한번에 첨가하여 반응을 일단계로 행해도 좋고, 또는, 가수분해성 실란 화합물, 물 및 촉매를, 수회로 나누어 반응계 내에 첨가함으로써, 가수분해 반응 및 축합 반응을 다단계로 행해도 좋다. 또한, 가수분해 축합 반응 후에는, 탈수제를 첨가하고, 이어서 이배퍼레이션시킴으로써, 물 및 생성된 알코올을 반응계로부터 제거할 수 있다. 이 단계에서 이용되는 탈수제는, 일반적으로, 과잉의 물을 흡착 또는 포집(包接)하여 탈수능이 완전하게 소비되거나, 또는 이 배퍼레이션에 의해 제거된다.
- [0242] 가수분해 축합 반응에 의해 얻어진 실록산 중합체(b)의 분자량은, 이동상에 테트라하이드로푸란을 사용한 GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)를 이용하여, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로서 측정할 수 있다. 실록산 중합체(b)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 500~10000의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 1000~5000의 범위 내로 하는 것이 더욱 바람직하다. 실록산 중합체(b)의 중량 평균 분자량의 값을 500 이상으로 함으로써, 이를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 도막의 성막성을 개선할 수 있다. 한편, 중량 평균 분자량을 10000 이하로 함으로써, 이를 함유하는 감방사선성 수지 조성물의 알칼리 현상성의 저하를 방지할 수 있다.
- [0243] 또한, 중량 평균 분자량(Mw)과 동일한 조건에 의해 측정되는 수 평균 분자량(Mn)과의 비, 즉 분산도(Mw/Mn)는, 바람직하게는 1.0~15.0, 보다 바람직하게는 1.1~10.0, 더욱 바람직하게는 1.1~5.0이다. 이러한 범위 내로 함으로써, 알칼리 현상성, 밀착성, 크랙 내성을 양립할 수 있다.
- [0244] [실록산 중합체(b-II)]
- [0245] 실록산 중합체(b-II)는, 라디칼 중합성 유기기를 갖지 않는 실란 화합물을 가수분해 축합하여 얻어지는 폴리실록산이다. 실록산 중합체(b)와 실록산 중합체(b-II)를 병용함으로써, 실록산 중합체(b)만을 이용하는 경우와 비교하여, 이들을 [A] 중합체로서 함유하는 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 경화막의 크랙 내성, 내열성, 밀착성 및 해상도를 높은 레벨로 달성하는 것이 가능해진다.
- [0246] 실록산 중합체(b-II)는, 실록산 중합체(b)와 동일한 조건에서, 상기식(3)으로 표시되는 가수분해성 실란 화합물의 적어도 1종을 (공)가수분해 축합함으로써 얻을 수 있다.
- [0247] 가수분해 축합 반응에 의해 얻어진 실록산 중합체(b-II)의 중량 평균 분자량(Mw)은, 실록산 중합체(b)와 동일한 조건에서 측정하는 것이 가능하고, 도막의 성막성 및 현상성의 관점에서, 바람직하게는 500~10000, 더욱 바람직하게는 1000~5000이다.
- [0248] 또한, 중량 평균 분자량(Mw)과 동일한 조건에 의해 측정되는 수 평균 분자량(Mn)의 비, 즉 분산도(Mw/Mn)는, 알칼리 현상성, 밀착성, 크랙 내성의 관점에서, 바람직하게는 1.0~15.0, 보다 바람직하게는 1.1~10.0, 더욱 바람직하게는 1.1~5.0이다.
- [0249] 실록산 중합체(b)와 실록산 중합체(b-II)의 사용 비율은, 실록산 중합체(b) 및 실록산 중합체(b-II) 중의 전체 Si 원자 상의 결합기에 점유하는 라디칼 중합성 유기기의 함유율이 1몰%~20몰%, 또한 5몰%~18몰%, 특히 10몰%~15몰%가 되도록 적절하게 조정하는 것이 바람직하다. 실록산 중합체(b)와 실록산 중합체(b-II)의 사용 비율을 전술의 범위 내로 함으로써, 이를 [A] 중합체로서 함유하는 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 경화막의 밀착성, 크랙 내성, 내열성, 내찰상성을 높은 레벨로 달성할 수 있다.

- [0250] 또한, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체로서 실록산계 중합체를 함유하는 경우, 라디칼 중합성 유기기를 전술의 비율로 함유하기 위해, 감방사선성을 구비할 수 있다.
- [0251] 또한, 폴리실록산 중의 라디칼 중합성 유기기는, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, 열분해 가스 크로마토그래피 질량 분석에 의해, 정성·정량 분석이 가능하다.
- [0252] (예폭시 수지)
- [0253] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [A] 중합체로서 이용할 수 있는 예폭시 수지(c)로서는, 예를 들면, 페놀 노볼락형, 크레졸 노볼락형, 비스페놀 A형, 비스페놀 F형, 수소 첨가 비스페놀 A형, 수소 첨가 비스페놀 F형, 비스페놀 S형, 트리스페놀메탄형, 테트라페놀에탄형, 비자일레놀형 또는 비페놀형의 예폭시 수지; 지환식 또는 복소환식의 예폭시 수지; 디사이클로펜타디엔형 또는 나프탈렌형의 구조를 갖는 예폭시 수지를 들 수 있다.
- [0254] 예폭시 수지(c)를 함유하는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 예를 들면, 유리 기관이나 수지 기관 등의 각종 기관에 대한 밀착성이 우수한 경화막을 형성할 수 있다.
- [0255] 또한, 본 발명에 있어서의 예폭시 수지(c)는, [구조 단위(a2)]에 있어서 설명한 메타크릴산 글리시딜 등에 의한 예폭시기를 함유하는 단량체에 유래하는 구성 단위를 갖는 아크릴계 중합체를 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0256] 예폭시 수지(c)로서는, 각종 시판품을 이용할 수 있고, TECHMORE(등록 상표) VG310IL(상품명; 미츠이 화학(주) 제조), 에피코트(EPIKOTE) 828, 동(同) 834, 동 1001, 동 1004(상품명; 재팬에폭시레진사 제조), 에피클론(EPICLON) 840, 동 850, 동 1050, 동 2055(상품명; DIC사 제조), 에포토티 YD-011, 동 YD-013, 동 YD-127, 동 YD-128(상품명; 도토화성사 제조), D.E.R.317, 동 331, 동 661, 동 664(상품명; 다우케미컬사 제조), 아랄다이 드 6071, 동 6084, 동 GY250, 동 GY260(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조), 스미에폭시 ESA-011, 동 ESA-014, 동 ELA-115, 동 ELA-128(상품명; 스미토모화학공업사 제조), A.E.R.330, 동 331, 동 661, 동 664(상품명; 아사히화학공업사 제조) 등의 비스페놀 A형 예폭시 수지;
- [0257] 에피코트 152, 동 154(상품명; 재팬에폭시레진사 제조), D.E.R.431, 동 438(상품명; 다우케미컬사 제조), 에피클론 N-730, 동 N-770, 동 N-865(상품명; DIC사 제조), 에포토티 YDCN-701, 동 YDCN-704(상품명; 도토화성사 제조), 아랄다이 드 ECN1235, 동 ECN1273, 동 ECN1299(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조), XPY307, EPPN(등록 상표)-201, EOCN(등록 상표)-1025, EOCN(등록 상표)-1020, EOCN(등록 상표)-104S, RE-306(상품명; 일본화약사 제조), 스미에폭시 ESCN-195 X, 동 ESCN-220(상품명; 스미토모화학공업사 제조), A.E.R.ECN-235, 동 ECN-299(상품명; ADEKA사 제조) 등의 노볼락형 예폭시 수지;
- [0258] 에피클론 830(상품명; DIC사 제조), JER(등록 상표) 807(상품명; 재팬에폭시레진사 제조), 에포토티 YDF-170(상품명; 도토 화성사 제조), YDF-175, YDF-2001, YDF-2004, 아랄다이 드 XPY306(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 등의 비스페놀 F형 예폭시 수지; 에포토티ST-2004, 동 ST-2007, 동 ST-3000(상품명; 도토 화성사 제조) 등의 수소 첨가 비스페놀 A형 예폭시 수지;
- [0259] 셀록사이드(등록 상표) 2021(상품명; 다이셀화학공업사 제조), 아랄다이 드 CY175, 동 CY179, 동 CY184(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 등의 지환식 예폭시 수지;
- [0260] YL-933(상품명; 재팬에폭시레진사 제조), EPPN(등록 상표)-501, EPPN(등록 상표)-502(상품명; 다우케미컬사 제조) 등의 트리하이드록시페닐메탄형 예폭시 수지; YL-6056, YX-4000, YL-6121(상품명; 재팬에폭시레진사 제조) 등의 비자일레놀형 또는 비페놀형 예폭시 수지 또는 이들의 혼합물;
- [0261] EBPS-200(상품명; 일본화약사 제조), EPX-30(상품명; ADEKA사 제조), EXA-1514(상품명; DIC사 제조) 등의 비스페놀 S형 예폭시 수지; JER(등록 상표) 157S(상품명; 재팬에폭시레진사 제조) 등의 비스페놀 A 노볼락형 예폭시 수지; YL-931(상품명; 재팬에폭시레진사 제조), 아랄다이 드 163(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조) 등의 테트라페닐톨에탄형 예폭시 수지;
- [0262] 아랄다이 드 PT810(상품명; 치바·스페셜티·케미컬즈사 제조), TEPIC(등록 상표)(상품명; 닛산화학공업사 제조) 등의 복소환식 예폭시 수지; HP-4032, EXA-4750, EXA-4700(상품명; DIC사 제조) 등의 나프탈렌 함유 예폭시 수지; HP-7200, HP-7200H, HP-7200HH(상품명; DIC사 제조) 등의 디사이클로펜타디엔 골격을 갖는 예폭시 수지를 들 수 있다.
- [0263] 이들 예폭시 수지(c) 중에서도, 경화성의 관점에서 페놀 노볼락형 예폭시 수지, 크레졸 노볼락형 예폭시 수지,

비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지 등의 방향족 에폭시 수지가 바람직하다.

- [0264] 또한, 에폭시 수지 중의 에폭시기에, (메타)아크릴로일기 함유 모노카본산을 반응시켜 에폭시기를 개환시켜 수산기를 생성시키고, 그 수산기의 일부에 다가 카본산 또는 다가 카본산 무수물을 반응시켜 얻어지는 에폭시기와 카복시기와 (메타)아크릴로일기를 함께 갖는 변성 에폭시 수지를 이용할 수 있다. 또한, 변성 에폭시 수지란, 에폭시 수지 중의 일부 에폭시기를 카복시기 또는 (메타)아크릴로일기로 변성시킨 것을 의미하는 것으로 한다.
- [0265] 이러한 에폭시 수지 중의 일부 에폭시기를 카복시기 또는 (메타)아크릴로일기로 변성시킴으로써, 카복시기에 의해 알칼리 가용성의 부여가 가능해지고, 또한 (메타)아크릴로일기에 의해 라디칼 중합성을 부여하는 것이 가능해진다.
- [0266] (메타)아크릴로일기 함유 모노카본산으로서는, 메타크릴산, 아크릴산 등을 들 수 있다.
- [0267] 상기 다가 카본산 및 다가 카본산 무수물로서는, 옥살산, 숙신산, 프탈산, 아디프산, 도데칸2산, 도데세닐숙신산, 펜타데세닐숙신산 및 옥타데세닐숙신산 등의 지방족 포화 다가 카본산; 테트라하이드로프탈산, 헥사하이드로프탈산, 메틸테트라하이드로프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 비페닐테트라카본산 및 나프탈렌테트라카본산 등의 방향족 다가 카본산 및 이들의 무수물(예를 들면, 무수 숙신산, 도데세닐 무수 숙신산, 펜타데세닐 무수 숙신산 및 옥타데세닐 무수 숙신산 등의 지방족 포화 다가 카본산 무수물; 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 비페닐테트라카본산 무수물 및 나프탈렌테트라카본산 무수물 등의 방향족 다가 카본산 무수물)을 들 수 있다.
- [0268] 전술한 것 중에서 바람직한 것은, 반응성 및 현상성의 관점에서 포화 다가 카본산 무수물이다.
- [0269] (메타)아크릴로일기 함유 모노카본산과 에폭시 수지 중의 에폭시기의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 70~110℃이다. 또한, 반응 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5시간~30시간이다. 또한, 필요에 따라, 예를 들면, 트리페닐포스핀 등의 촉매 및, 하이드로퀴논이나 p-메톡시페놀 등의 라디칼 중합 금지제를 이용해도 좋다.
- [0270] 또한, (메타)아크릴산 부가물의 증량에 대한, 다가 카본산 또는 다가 카본산 무수물의 투입 당량은, 얻어지는 수지의 산가가, 바람직하게는 10mgKOH/g~500mgKOH/g이 되는 투입 당량인 것이 바람직하다.
- [0271] (메타)아크릴산 부가물과 다가 카본산 또는 다가 카본산 무수물의 반응에 있어서의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 70~110℃이다. 또한, 반응 시간은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 3시간~10시간이다.
- [0272] < [B] 감광제 >
- [0273] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 [B] 감광제로서는, 방사선에 감응하여 라디칼을 발생하여 중합을 개시할 수 있는 화합물(즉, [B-1] 광 라디칼 중합 개시제), 방사선에 감응하여 산을 발생하는 화합물(즉, [B-2] 광 산 발생제), 또는, 방사선에 감응하여 염기를 발생하는 화합물(즉, [B-3] 광 염기 발생제)을 들 수 있다.
- [0274] 이러한 [B-1] 광 라디칼 중합 개시제로서는, 0-아실옥심 화합물, 아세토페논 화합물, 비이미다졸 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0275] 0-아실옥심 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심)], 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 1-(9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일)-옥탄-1-온옥심-0-아세테이트, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 1-[9-n-부틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-에탄-1-온옥심-0-벤조에이트, 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-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), 에탄온-1-[9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로푸라닐메톡시벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.
- [0276] 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.

[0277] 아세토페논 화합물로서는, 예를 들면, α-아미노케톤 화합물, α-하이드록시케톤 화합물을 들 수 있다.

[0278] α-아미노케톤 화합물로서는, 예를 들면, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온 등을 들 수 있다.

[0279] α-하이드록시케톤 화합물로서는, 예를 들면, 1-페닐-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-i-프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-하이드록시에톡시)페닐-(2-하이드록시-2-프로필)케톤, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤 등을 들 수 있다.

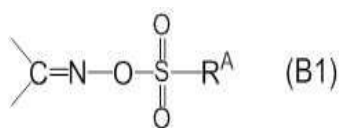
[0280] 아세토페논 화합물로서는, α-아미노케톤 화합물이 바람직하고, 특히, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온이 바람직하다.

[0281] 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.

[0282] [B-1] 광 라디칼 중합 개시제는, 전술한 바와 같이, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. [B-1] 광 라디칼 중합 개시제의 함유 비율은, [A] 중합체 100질량부에 대하여, 1질량부~40질량부가 바람직하고, 5질량부~30질량부가 보다 바람직하다. [B-1] 광 라디칼 중합 개시제의 사용 비율을 1질량부~40질량부로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물은, 저노광량이라도, 높은 내용매성, 높은 경도 및 높은 밀착성을 갖는 경화막을 형성할 수 있다.

[0283] 다음으로, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [B] 감광제인 [B-2] 광 산 발생제로서는, 예를 들면, 옥심술포네이트 화합물, 오늄염, 술폰이미드 화합물, 할로젠 함유 화합물, 디아조메탄 화합물, 술폰 화합물, 술폰산 에스테르 화합물, 카본산 에스테르 화합물, 퀴논디아지드 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 이들 [B-2] 광 산 발생제는, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0284] 전술의 옥심술포네이트 화합물로서는, 하기식(B1)로 나타나는 옥심술포네이트기를 포함하는 화합물이 바람직하다.



[0285]

[0286] 상기식(B1) 중, R^A는, 탄소수 1~12의 알킬기, 탄소수 1~12의 플루오로알킬기, 탄소수 4~12의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6~20의 아릴기, 혹은 이들 알킬기, 지환식 탄화수소기 및 아릴기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부가 치환기로 치환된 기이다.

[0287] 상기식(B1) 중의 R^A로 나타나는 알킬기로서는, 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기가 바람직하다. 이 탄소수 1~12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기는 치환기에 의해 치환되어도 좋고, 상기 치환기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 알콕시기, 7,7-디메틸-2-옥소노르보르닐기 등의 유교(有橋)식 치환기를 포함하는 지환식기 등을 들 수 있다. 탄소수 1~12의 플루오로알킬기로서는, 트리플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵틸플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

[0288] 상기 R^A로 나타나는 지환식 탄화수소기로서는, 탄소수 4~12의 지환식 탄화수소기가 바람직하다. 이 탄소수 4~12의 지환식 탄화수소기는 치환기에 의해 치환되어도 좋고, 상기 치환기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~5의 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자 등을 들 수 있다.

[0289] 상기 R^A로 나타나는 아릴기로서는, 탄소수 6~20의 아릴기가 바람직하고, 페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 자일릴기가

보다 바람직하다. 상기 아릴기는 치환기에 의해 치환되어 있어도 좋고, 상기 치환기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~5의 알킬기, 알콕시기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다.

[0290] 전술의 옥심술포네이트 화합물로서는, 예를 들면, (5-프로필술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-옥틸술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-옥틸술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-p-톨루엔술포닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세토니트릴, (5-옥틸술포닐옥시이미노)-(4-메톡시페닐)아세토니트릴 등을 들 수 있다.

[0291] [B-2] 광 산 발생제로서, 전술의 옥심술포네이트 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 감도 및 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0292] 전술의 오염염으로서, 예를 들면, 디페닐요오도늄염, 트리페닐술포늄염, 술포늄염, 벤조티아조늄염, 테트라하이드로티오펜늄염 등을 들 수 있다.

[0293] 그리고, 전술의 오염염으로서, 테트라하이드로티오펜늄염, 벤질술포늄염이 바람직하고, 4,7-디-n-부톡시-1-나프틸테트라하이드로티오펜늄트리플루오로메탄술포네이트, 벤질-4-하이드록시페닐메틸술포늄헥사플루오로포스페이트가 보다 바람직하고, 4,7-디-n-부톡시-1-나프틸테트라하이드로티오펜늄트리플루오로메탄술포네이트가 더욱 바람직하다.

[0294] [B-2] 광 산 발생제로서, 전술의 오염염을 이용함으로써, 얻어지는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 감도 및 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0295] 전술의 술포이미드 화합물로서는, 예를 들면, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)숙신이미드, N-(캠퍼술포닐옥시)숙신이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(4-플루오로페닐술포닐옥시)숙신이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)프탈이미드, N-(캠퍼술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-트리플루오로메틸페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(2-플루오로페닐술포닐옥시)프탈이미드, N-(트리플루오로메틸술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(캠퍼술포닐옥시)디페닐말레이미드, N-(4-메틸페닐술포닐옥시)디페닐말레이미드 등을 들 수 있다.

[0296] [B-2] 광 산 발생제로서, 전술의 술포이미드 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 감도 및 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0297] 전술의 술포산 에스테르 화합물로서는, 할로알킬술포산 에스테르가 바람직하고, N-하이드록시나프탈이미드트리플루오로메탄술포산 에스테르가 보다 바람직하다.

[0298] [B-2] 광 산 발생제로서, 전술의 술포산 에스테르 화합물을 이용함으로써, 얻어지는 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 감도 및 용해성을 향상시킬 수 있다.

[0299] 또한, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 바와 같이, [B] 감광제인 [B-2] 광 산 발생제로서, 퀴논디아지드 화합물을 함유할 수 있다. 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 퀴논디아지드 화합물을 함유함으로써, 포지티브형의 감방사선성 수지 조성물로서 사용하는 것이 가능하다. 그리고, 형성 후의 경화막의 차광성을 부여할 수 있다. 또한, 포토블리치 성능에 의해, 형성된 경화막의 가시광역의 빛의 투과성의 조정도 행하는 것이 가능하다.

[0300] [B-2] 광 산 발생제로서 이용할 수 있는 퀴논디아지드 화합물은, 방사선의 조사에 의해 카본산을 발생하는 퀴논디아지드 화합물이다. 퀴논디아지드 화합물로서는, 폐쇄성 화합물 또는 알코올성 화합물(이하, 「모핵」이라고 함)과, 1,2-나프토퀴논디아지드술포산 할라이드의 축합물을 이용할 수 있다.

[0301] 전술의 모핵로서는, 예를 들면, 트리하이드록시벤조페논, 테트라하이드록시벤조페논, 펜타하이드록시벤조페논, 헥사하이드록시벤조페논, (폴리하이드록시페닐)알칸, 그 외의 모핵 등을 들 수 있다.

[0302] 트리하이드록시벤조페논으로서, 예를 들면, 2,3,4-트리하이드록시벤조페논, 2,4,6-트리하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.

[0303] 테트라하이드록시벤조페논으로서, 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.

- [0304] 펜타하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,3,4,2',6'-펜타하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0305] 헥사하이드록시벤조페논으로서는, 예를 들면, 2,4,6,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논, 3,4,5,3',4',5'-헥사하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0306] (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}에틸리덴]비스페놀, 비스(2,5-디메틸-4-하이드록시페닐)-2-하이드록시페닐메탄, 3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인덴-5,6,7,5',6',7'-헥산올, 2,2,4-트리메틸-7,2',4'-트리하이드록시플라반 등을 들 수 있다.
- [0307] 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.
- [0308] 이들 모핵 중, 2,3,4,4'-테트라하이드록시벤조페논, 1,1,1-트리스(p-하이드록시페닐)에탄, 4,4'-[1-{4-(1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸)페닐}에틸리덴]비스페놀이 바람직하게 이용된다.
- [0309] 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드로서는, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드가 바람직하다. 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 클로라이드로서는, 예를 들면, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 클로라이드, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 클로라이드 등을 들 수 있다. 이들 중, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 클로라이드가 보다 바람직하다.
- [0310] 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물(모핵)과, 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드의 축합 반응에 있어서는, 페놀성 화합물 또는 알코올성 화합물 중의 OH기 수에 대하여, 바람직하게는 30몰%~85몰%, 보다 바람직하게는 50몰%~70몰%에 상당하는 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 할라이드를 이용할 수 있다. 축합 반응은, 공지의 방법에 따라 행할 수 있다.
- [0311] 또한, 퀴논디아지드 화합물로서는, 상기에 예시한 모핵의 에스테르 결합을 아미드 결합으로 변경한 1,2-나프토퀴논디아지드술폰산 아미드류, 예를 들면, 2,3,4-트리아미노벤조페논-1,2-나프토퀴논디아지드-4-술폰산 아미드 등도 적합하게 사용된다.
- [0312] 이들 퀴논디아지드 화합물은, 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 이용할 수 있다.
- [0313] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 퀴논디아지드 화합물의 사용 비율은, 후술하는 범위로 할 수 있지만, 그러한 범위로 함으로써, 현상액이 되는 알칼리 수용액에 대한 방사선의 조사 부분과 미조사 부분의 용해도의 차이를 크게 하여, 패터닝 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 이 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 얻어지는 경화막의 내용매성을 양호한 것으로 할 수도 있다.
- [0314] 이상의 [B-2] 광 산 발생제에 있어서는, 옥심술포네이트 화합물, 오늄염, 술폰이미드 화합물 및 퀴논디아지드 화합물이 바람직하고, 옥심술포네이트 화합물이 보다 바람직하다.
- [0315] [B-2] 광 산 발생제의 함유량으로서는, [A] 중합체 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부~10질량부가 바람직하고, 1질량부~5질량부가 보다 바람직하다. [B-2] 광 산 발생제의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 감도를 최적화하여, 표면 경도가 높은 경화막을 형성할 수 있다.
- [0316] 다음으로, 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [B] 감광제인 [B-3] 광 염기 발생제로서는, 방사선의 조사에 의해 염기(아민 등)를 발생하는 화합물인 한, 특별히 한정되지 않는다. [B-3] 광 염기 발생제의 예로서는, 코발트 등 전이 금속 착체, 오르토니트로벤질카바메이트류, α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질카바메이트류, 아실옥시이미노류 등을 들 수 있다.
- [0317] 전술의 전이 금속 착체로서는, 예를 들면, 브로모펜타암모니아코발트 과염소산염, 브로모펜타메틸아민코발트 과염소산염, 브로모펜타프로필아민코발트 과염소산염, 헥사암모니아코발트 과염소산염, 헥사메틸아민코발트 과염소산염, 헥사프로필아민코발트 과염소산염 등을 들 수 있다.
- [0318] 오르토니트로벤질카바메이트류로서는, 예를 들면, [[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]메틸아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]프로필아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]헥실아민,

[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]사이클로헥실아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]아닐린, [[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]피페리딘, 비스[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]페닐렌디아민, 비스[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]톨루엔디아민, 비스[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[(2-니트로벤질)옥시]카보닐]피페라진, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]메틸아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]프로필아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]헥실아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]사이클로헥실아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]아닐린, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]피페리딘, 비스[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]페닐렌디아민, 비스[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]톨루엔디아민, 비스[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[(2,6-디니트로벤질)옥시]카보닐]피페라진 등을 들 수 있다.

[0319] α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질카바메이트류로서는, 예를 들면, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]메틸아민, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]프로필아민, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]헥실아민, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]사이클로헥실아민, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]아닐린, [[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]피페리딘, 비스[[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]페닐렌디아민, 비스[[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]톨루엔디아민, 비스[[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[(α , α -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카보닐]피페라진 등을 들 수 있다.

[0320] 아실옥시이미노류로서는, 예를 들면, 프로피오닐아세토편옥심, 프로피오닐벤조페논옥심, 프로피오닐아세톤옥심, 부티릴아세토편옥심, 부티릴벤조페논옥심, 부티릴아세톤옥심, 아디포일아세토편옥심, 아디포일벤조페논옥심, 아디포일아세톤옥심, 아크로일아세토편옥심, 아크로일벤조페논옥심, 아크로일아세톤옥심 등을 들 수 있다.

[0321] [B-3] 광 염기 발생제의 그 외의 예로서는, 2-니트로벤질사이클로헥실카바메이트 및 0-카바모일하이드록시아미드가 특히 바람직하다.

[0322] [B-3] 광 염기 발생제는, 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 또한, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한, [B-3] 광 염기 발생제와 [B-2] 광 산 발생제를 병용해도 좋다.

[0323] [B-3] 광 염기 발생제를 사용하는 경우의 함유량으로서, [A] 중합체 100질량부에 대하여, 0.1질량부~20질량부가 바람직하고, 1질량부~10질량부가 보다 바람직하다. [B-3] 광 염기 발생제의 함유량을 0.1질량부~20질량부로 함으로써, 내멜트플로우성 및, 형성되는 경화막의 내열성이 밸런스 좋게 우수한 감방사선성 조성물을 얻을 수 있고, 또한, 도막의 형성 공정에 있어서 석출물의 발생을 방지하여, 도막 형성을 용이하게 하는 것이 가능해진다.

[0324] < [C] 화합물 >

[0325] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 전술한 [A] 성분 및 [B] 성분에 추가하여, 또한, 경화 촉진제로서 기능하는 [C] 화합물([C] 성분)을 함유할 수 있다.

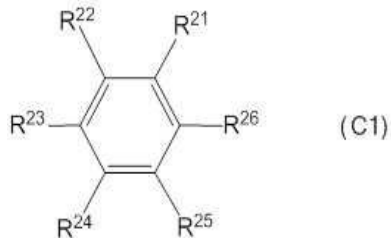
[0326] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 경화 촉진제로서 기능하는 [C] 화합물을 함유함으로써, 층간 절연막이 되는 경화막의 형성시에, 보다 충분한 경화 반응을 실현할 수 있다. 즉, 경화막의 강도를 높이고, 또한, 경화막 중에 잔류하는 미반응의 성분을 저감하여, 경화막이나 미반응의 성분이 경화막의 형성 후에, 예를 들면, 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시키는 현상을 저감할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 층간 절연막을 갖는 액정 표시 소자에 있어서, 발포 불량을 저감할 수 있다.

[0327] [C] 화합물은, [A] 성분인 [A] 중합체에 전술한 아크릴계 중합체가 함유되는 경우에, 특히 그의 경화 촉진제로서의 기능을 유효하게 발휘할 수 있다. 이 때문에, [C] 화합물은, [A] 중합체인 아크릴계 중합체와 조합하여 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 첨가되어 이용되는 것이 바람직하다.

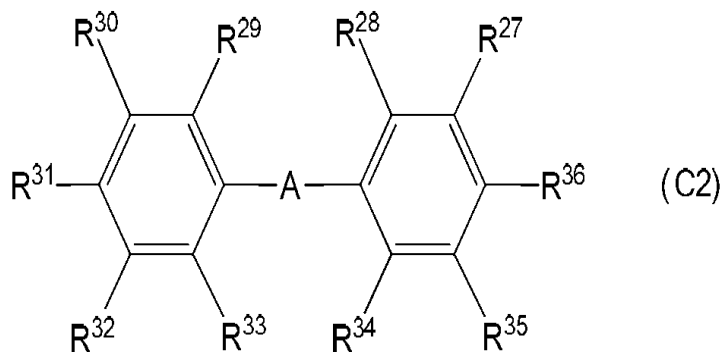
[0328] [C] 화합물로서는, 하기식 (C1)로 나타나는 화합물, 하기식(C2)로 나타나는 화합물, 3급 아민 화합물, 아미드 화합물, 티올 화합물, 블록 이소시아네이트 화합물 및 이미다졸환 함유 화합물을 들 수 있다. 그리고, 이들 중에서는, 다음에 나타내는 하기식(C1)로 나타나는 화합물 및 하기식(C2)로 나타나는 화합물이 바람직하다.

[0329] (식 (C1) 및 식 (C2)로 나타나는 화합물)

[0330] [C] 화합물로서는, 전술한 바와 같이, 하기식(C1) 및 하기식(C2)로 나타나는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 적합한 화합물로서 들 수 있다. 이들 화합물은, 아미노기와 전자 결핍기를 갖고, 이러한 화합물을 감방사선성 수지 조성물에 첨가함으로써, 형성되는 경화막의 경화를 촉진할 수 있다. 그 결과, 예를 들면, 저온의 경화 조건이라도, 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 충분한 경화 반응을 실현하고, 고강도의 경화막을 얻을 수 있다. 따라서, 경화막 형성 후의 공정에서 광 이력을 받아도, 경화막 중의 미반응 성분의 반응이나 경화막 자체의 반응을 저감할 수 있다. 또한, 이러한 [C] 화합물을 함유하는 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 얻어진 경화막을 중간 절연막으로서 액정 표시 소자에 적용함으로써, 얻어지는 액정 표시 소자의 전압 보전율을 보다 향상할 수 있다.



[0331]



[0332]

[0333] 상기식(C1) 중, $R^{21} \sim R^{26}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이다. 단, $R^{21} \sim R^{26}$ 중 적어도 1개는 전자 흡인성기이며, 또한 $R^{21} \sim R^{26}$ 중 적어도 1개는 아미노기이며, 상기 아미노기는, 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 1~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다.

[0334] 상기 식(C2) 중, $R^{27} \sim R^{36}$ 은, 각각 독립적으로 수소 원자, 전자 흡인성기 또는 아미노기이다. 단, $R^{27} \sim R^{36}$ 중 적어도 1개는 아미노기이다. 또한, 그 아미노기는 수소 원자의 전부 또는 일부가 탄소수 2~6의 알킬기로 치환되어 있어도 좋다. A는, 단결합, 카보닐기, 카보닐옥시기, 카보닐메틸렌기, 술피닐기, 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.

[0335] 상기식(C1) 및 상기식(C2)의 $R^{21} \sim R^{36}$ 로 나타내는 전자 흡인성기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 시아노기, 니트로기, 트리플루오로메틸기, 카복시기, 아실기, 알킬술폰닐기, 알킬옥시술폰닐기, 디시아노비닐기, 트리시아노비닐기, 술폰닐기 등을 들 수 있다. 이들 중, 니트로기, 알킬옥시술폰닐기, 트리플루오로메틸기가 바람직하다. 또한, A로 나타내는 기로서는, 술폰닐기, 플루오로알킬기로 치환되어 있어도 좋은 메틸렌기를 들 수 있다.

[0336] 상기식(C1) 및 식(C2)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-디아미노벤

젠, 4-아미노니트로벤젠, N,N-디메틸-4-니트로아닐린이 보다 바람직하다.

[0337] 상기식(C1) 및 상기식(C2)로 나타나는 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기식(C1) 및 상기식(C2)로 나타나는 화합물의 함유량은, [A] 성분 100질량부에 대하여, 0.1질량부~20질량부가 바람직하고, 0.2질량부~10질량부가 보다 바람직하다. 상기식(C1) 및 상기식(C2)로 나타나는 화합물의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 감방사선성 수지 조성물로 형성되는 경화막의 경화 촉진을 실현할 수 있다. 아울러, 감방사선성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상하고, 또한 얻어진 경화막을 층간 절연막으로서 갖는 액정 표시 소자의 전압 보전율을 높은 레벨로 유지할 수 있다.

[0338] < [D] 중합성 불포화 화합물 >

[0339] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 [D] 성분인 [D] 중합성 불포화 화합물은, 전술한 [B] 광제의 존재하에 있어서 방사선을 조사함으로써 중합하는 불포화 화합물이다. 이러한 [D] 중합성 불포화 화합물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 단관능, 2관능 또는 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르가, 중합성이 양호하고, 또한 형성되는 층간 절연막의 강도가 향상하는 점에서 바람직하다.

[0340] 전술의 단관능(메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, (2-(메타)아크릴로일옥시에틸)(2-하이드록시프로필)프탈레이트, ω -카복시폴리카프로락톤모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이러한 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면, 아로닉스(등록 상표) M-101, 동 M-111, 동 M-114, 동 M-5300(이상, 동아합성(주) 제조); KAYARAD(등록 상표) TC-110S, 동 TC-120S(이상, 일본화약(주) 제조); 비스코트(등록 상표)158, 동 2311(이상, 오사카유기화학공업(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0341] 전술의 2관능(메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면, 아로닉스(등록 상표) M-210, 동 M-240, 동 M-6200(이상, 동아합성(주) 제조), KAYARAD(등록 상표) HDDA, 동 HX-220, 동 R-604(이상, 일본화약(주) 제조), 비스코트(등록 상표) 260, 동 312, 동 335HP(이상, 오사카 유기화학공업(주) 제조), 라이트아크릴레이트(등록 상표) 1,9-NDA(교에이화학(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0342] 전술의 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르로서는, 예를 들면, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트; 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트의 혼합물; 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 숙신산 변성 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨헥타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메타)아크릴레이트;

[0343] 직쇄 알킬렌기 및 지환식 구조를 갖고 또한 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물과, 분자 내에 1개 이상의 수산기를 갖고, 또한 3개, 4개 또는 5개의 (메타)아크릴로일옥시기를 갖는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 우레탄 아크릴레이트계 화합물 등을 들 수 있다.

[0344] 전술의 3관능 이상의 (메타)아크릴산 에스테르의 시판품으로서, 상품명으로, 예를 들면 아로닉스(등록 상표) M-309, 동 M-400, 동 M-405, 동 M-450, 동 M-7100, 동 M-8030, 동 M-8060, 동 TO-1450(이상, 동아합성(주) 제조), KAYARAD(등록 상표) TMPA, 동 DPHA, 동 DPCA-20, 동 DPCA-30, 동 DPCA-60, 동 DPCA-120, 동 DPEA-12(이상, 일본 화약(주) 제조), 비스코트(등록 상표) 295, 동 300, 동 360, 동 GPT, 동 3PA, 동 400(이상, 오사카유기화학공업(주) 제조)이나, 다관능 우레탄 아크릴레이트계 화합물을 함유하는 시판품으로서, 뉴프런티어(등록 상표) R-1150(다이이치공업제약(주) 제조), KAYARAD(등록 상표) DPHA-40H(일본화약(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0345] 이들 [D] 중합성 불포화 화합물 중, 특히, ε -카복시폴리카프로락톤모노아크릴레이트, 1,9-노난디올디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트;

[0346] 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물;

- [0347] 트리펜타에리트리톨헵타(메타)아크릴레이트와 트리펜타에리트리톨옥타(메타)아크릴레이트의 혼합물;
- [0348] 에틸렌옥사이드 변성 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 다관능 우레탄 아크릴레이트계 화합물, 숙신산 변성 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 숙신산 변성 디펜타에리트리톨헵타아크릴레이트를 함유하는 시판품 등이 바람직하다.
- [0349] 상기와 같은 [D] 중합성 불포화 화합물은, 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0350] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 [D] 중합성 불포화 화합물의 사용 비율은, [A] 중합체 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 30질량부~250질량부이며, 더욱 바람직하게는 50질량부~200질량부이다. [D] 중합성 불포화 화합물의 사용 비율을 상기의 범위로 함으로써, 현상 잔사의 문제를 발생시키지 않고, 높은 해상도로 층간 절연막을 형성할 수 있어 바람직하다.
- [0351] <그 외의 임의 성분>
- [0352] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 필수 성분인 [A] 중합체 및 [B] 감광제나, 임의 성분인 [C] 화합물, [D] 중합성 불포화 화합물 외, 그 외의 임의 성분을 함유할 수 있다.
- [0353] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 그 외의 임의 성분으로서, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 필요에 따라서, 계면 활성제, 보존 안정제, 접착 조제, 내열성 향상제 등을 함유할 수 있다. 이들 각 임의 성분은, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.
- [0354] <감방사선성 수지 조성물의 조제>
- [0355] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, [A] 중합체 및 [B] 감광제 등에 추가하여, [C] 화합물, [D] 중합성 불포화 화합물 외, 소기의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 필요에 따라서 전술한 그 외의 임의 성분을 소정의 비율로 혼합함으로써 조제된다. 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물은, 바람직하게는 적당한 용매에 용해되어 용액 상태로 이용된다.
- [0356] 감방사선성 수지 조성물의 조제에 이용되는 용매로서는, [A] 중합체 및 [B] 감광제 및 필요에 따라서 함유되는 [C] 화합물, [D] 중합성 불포화 화합물을 균일하게 용해 또는 분산하고, 각 성분과 반응하지 않는 것이 이용된다. 그리고, 그 용매는, 그 외의 임의 성분을 균일하게 용해 또는 분산하고, 각 성분과 반응하지 않는 것이 바람직하다.
- [0357] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 조제에 이용되는 용매로서는, 예를 들면, 알코올, 글리콜에테르, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 디프로필렌글리콜디알킬에테르, 프로필렌글리콜모노알킬에테르, 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노알킬에테르프로피오네이트, 케톤, 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0358] 본 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 있어서의 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, 소망하는 경화막의 막두께의 값 등에 따른 고형분 농도(조성물 용액 중에 차지하는 용매 이외의 성분)가 설정된다.
- [0359] 이와 같이 하여 조제된 용액 상태의 감방사선성 수지 조성물은, 공경(孔徑) 0.5 μ m 정도의 밀리포어 필터 등을 이용하여 여과한 후에 층간 절연막이 되는 경화막의 형성에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0360] 실시의 형태 3.
- [0361] <층간 절연막>
- [0362] 본 발명의 제3 실시 형태의 층간 절연막은, 전술한, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 제조되고, 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 광 투과율 특성을 갖는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 제3 실시 형태의 층간 절연막은, 파장 310nm의 빛에 대한 막두께 2 μ m 환산의 투과율이 70% 이상이다.
- [0363] 즉, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 막두께 2 μ m에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상이 되는 경화막이 형성된다. 그리고, 그 경화막이, 대향 배치된 한쌍의 어레이 기관 및 컬러 필터 기관과, 그들 양 기관 사이에 배치된 액정층을 갖는 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 적용

되고, 본 실시 형태의 층간 절연막을 구성한다.

- [0364] 그 경우, 예를 들면, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용한 경화막은, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 어레이 기관의 액정층측에 적층되어 본 실시 형태의 층간 절연막을 구성한다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 그 경화막은, 어레이 기관 상에서 화소 전극의 하층에 배치되고, 액정 표시 소자에 있어서, 어레이 기관과 층간 절연막과 화소 전극이 이 순서가 되도록 배치된다.
- [0365] 본 발명의 제3 실시 형태의 층간 절연막의 막두께는, $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 층간 절연막(52)은, 그 막두께가 상기 범위 내에 있기 때문에, 절연 기능 및 평탄화 기능을 충분히 발휘할 수 있다.
- [0366] 그리고, 본 실시 형태의 층간 절연막은, 패터닝성을 구비함과 더불어, 우수한 경도를 갖고, 또한, 어레이 기관 등의 기관이나 당해 기관 상의 각 구성 부재와의 사이에서 우수한 밀착성을 나타낸다.
- [0367] 그 결과, 본 실시 형태의 층간 절연막은, 그것을 갖는 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에 있어서, 화소의 고개구율화를 실현할 수 있다.
- [0368] 아울러, 본 실시 형태의 층간 절연막은, 전술한 바와 같이, 종래 기술에 비해 높은 자외선 투과 특성을 구비하고, 특히, 파장 310nm의 빛에 대하여 높은 투과율을 나타낸다.
- [0369] 이 때문에, 본 실시 형태의 층간 절연막을 갖는 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에서는, 빛에 의한 층간 절연막의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm의 빛에 의한 반응을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 층간 절연막이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시켜 화소 영역 내에서 발포를 발생시키는 불량을 저감할 수 있다. 즉, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 그 층간 절연막이, 발포를 억제하기 쉬운 본 실시 형태의 층간 절연막이기 때문에, 종래 문제가 된 발포 불량을 저감할 수 있다.
- [0370] 본 발명의 제3 실시 형태의 층간 절연막은, 후술하는 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0371] 실시의 형태 4.
- [0372] <층간 절연막의 제조 방법>
- [0373] 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법은, 전술한 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 실시되고, 포토리소그래피법에 의해 소망하는 형상으로 패터닝된 고신뢰성의 경화막으로 하여, 막두께 $2\mu\text{m}$ 에 있어서의 파장 310nm의 빛의 투과율이 70% 이상인 층간 절연막을 제조할 수 있다. 본 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에서는, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여, 기관 상에 원하는 형상의 층간 절연막이 형성되도록, 적어도 하기의 [1] 공정~[4] 공정을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0374] [1] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기관상에 형성하는 공정(이하, 「[1] 공정」이라고 칭하는 경우도 있음)
- [0375] [2] [1] 공정에서 형성된 감방사선성 수지 조성물의 도막의 적어도 일부에 방사선을 조사하는 공정(이하, 「[2] 공정」이라고 칭하는 경우도 있음)
- [0376] [3] [2] 공정에서 방사선이 조사된 도막을 현상하는 공정(이하, 「[3] 공정」이라고 칭하는 경우도 있음)
- [0377] [4] [3] 공정에서 현상된 도막을 가열하는 공정(이하, 「[4] 공정」이라고 칭하는 경우도 있음)
- [0378] 이하, [1] 공정~[4] 공정에 대해서 설명한다.
- [0379] ([1] 공정)
- [0380] 본 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 있어서는, [1] 공정에 있어서, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도막을 기관 상에 형성한다. 이 기관의 재료로서는, 예를 들면, 소다 라임 유리나 무알칼리 유리 등의 유리, 실리콘, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르술폰, 폴리카보네이트, 방향족 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 등을 이용할 수 있다. 또한, 그 기관에는, 세정이나 프리어닐링 외, 소망에 의해 실란 커플링제 등에 의한 약품 처리, 플라즈마 처리, 이온 도금, 스퍼터링, 기상 반응법, 진공 증착 등의 적절한 전(前)처리를 행해 둘 수도 있다.

- [0381] 또한, 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의한 층간 절연막이, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자와 같이, 액티브 매트릭스형의 액정 표시 소자인 경우, 기관으로서, 게이트 배선과 신호 배선이 매트릭스 형상(격자 형상)으로 배치되고, 그 게이트 배선과 신호 배선의 각 교차부에 TFT 등의 스위칭 소자가 형성된 기관을 이용할 수 있다.
- [0382] 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 도포 방법으로서, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 스프레이법, 롤 코팅법, 회전 도포법(스핀 코팅법 또는 스핀너법이라고 칭하는 경우도 있음), 슬릿 도포법(슬릿 다이 도포법이라고 칭하는 경우도 있음), 바 도포법, 잉크젯 도포법 등의 적절한 방법을 채용할 수 있다. 이들 중, 균일한 두께의 막을 형성할 수 있는 점에서, 스핀 코팅법 또는 슬릿 도포법이 바람직하다.
- [0383] 도포법에 의해 감방사선성 수지 조성물의 도막을 형성하는 경우, 기관 상에 감방사선성 수지 조성물을 도포한 후, 바람직하게는 도포면을 가열(프리베이킹)함으로써 용매를 증발시켜, 도막을 형성할 수 있다.
- [0384] 전술의 프리베이킹의 조건으로서, 감방사선성 수지 조성물을 구성하는 각 성분의 종류, 배합 비율 등에 따라 상이하지만, 온도는 70℃~120℃가 바람직하고, 시간은 1분간~15분간 정도가 바람직하다. 도막의 프리베이킹 후의 막두께는, 0.5μm~10μm가 바람직하고, 1μm~7μm 정도가 보다 바람직하다.
- [0385] ([2] 공정)
- [0386] 이어서, [1] 공정에서 기관 상에 형성된 도막의 적어도 일부에, 방사선을 조사(이하, 노광이라고 하는 경우도 있음)한다. 이때, 소망하는 위치와 형상으로 층간 절연막을 형성하기 위해, 또한, 예를 들면, 원하는 콘택트 홀을 갖는 층간 절연막을 형성하기 위해, 도막의 일부에 방사선을 조사하지만, 예를 들면, 소정의 패턴을 갖는 포토마스크를 통하여 행할 수 있다.
- [0387] 노광에 사용되는 방사선으로서, 가시광선, 자외선, 원자외선 등을 들 수 있다. 이 중 파장이 250nm~550nm의 범위에 있는 방사선이 바람직하고, 365nm의 자외선을 포함하는 방사선이 보다 바람직하다.
- [0388] 방사선 조사량(노광량이라고도 함)은, 조사되는 방사선의 파장 365nm에 있어서의 강도를 조도계(OAI model 356, Optical Associates Inc.제조)에 의해 측정한 값으로서, 10J/m²~10,000J/m²로 할 수 있고, 100J/m²~5000J/m²가 바람직하고, 200J/m²~3000J/m²가 보다 바람직하다.
- [0389] ([3] 공정)
- [0390] [3] 공정에서는, 전술의 [2] 공정에서 얻어진 노광 후의 도막을 현상함으로써, 불필요한 부분(감방사선성 수지 조성물의 도막이 포지티브형인 경우는, 방사선의 조사 부분. 네거티브형인 경우는, 방사선의 비조사 부분)을 제거하고, 소정의 패턴을 구비한 노광 후의 도막을 형성한다.
- [0391] 현상 공정에 사용되는 현상액으로서, 알칼리(염기성 화합물)의 수용액으로 이루어지는 알칼리 현상액의 사용이 바람직하다. 알칼리의 예로서는, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아 등의 무기 알칼리; 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드 등의 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0392] 또한, 이러한 알칼리 현상액에는, 메탄올, 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면 활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수도 있다. 알칼리 현상액에 있어서의 알칼리의 농도는, 적당한 현상성을 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.1질량%~5질량%로 할 수 있다. 현상 방법으로서, 예를 들면, 퍼들법, 딥핑법, 요동 침지법, 샤워법 등의 적절한 방법을 이용할 수 있다. 현상 시간은, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물의 조성에 따라 상이하지만, 바람직하게는 10초간~180초간 정도이다. 이러한 현상 처리에 연속하여, 예를 들면, 유수 세정을 30초간~90초간 행한 후, 예를 들면, 압축 공기나 압축 질소로 풍건시킴으로써, 노광 후의 도막에 있어서 소망하는 패턴을 형성할 수 있다.
- [0393] ([4]공정)
- [0394] [4] 공정에서는, 전술의 [3] 공정에서 얻어진, 소정의 패턴을 구비한 노광 후의 도막을, 핫 플레이트, 오븐 등의 적당한 가열 장치에 의해 가열(포스트 베이킹이라고도 함)한다. 이에 따라, 소정의 패턴을 구비한 노광 후의 도막을 경화시킬 수 있어, 경화막으로서의 층간 절연막이 얻어진다.
- [0395] [4] 공정에서의 가열의 온도는, 예를 들면, 80℃~280℃로 할 수 있다. 가열 시간은, 예를 들면, 핫 플레이트 상에서는 5분간~30분간으로 하는 것이 바람직하고, 오븐 중에서는 30분간~180분간으로 하는 것이 바람직하다.

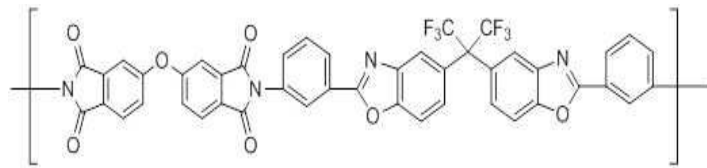
- [0396] 그리고, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물에 의하면, 경화 온도를 80℃~200℃ 이하로 하는 것이 가능하다. 또한, 본 발명의 제2 실시 형태의 감방사선성 수지 조성물이 전술한 [C] 화합물을 함유하는 경우, 수지 기판 상에서의 형성에 따라 적합한 180℃ 이하라도 충분한 특성의 층간 절연막이 얻어진다.
- [0397] 이상의 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 따라, 기판 상에, 층간 절연막을 형성하는 것이 가능하다. 본 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의해 제조된 층간 절연막은, 종래 기술에 비해 높은 자외선 투과 특성을 구비하고, 특히, 파장 310nm의 빛에 대하여, 막두께 2μm에 있어서의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 투과율 특성을 나타낸다.
- [0398] 이 때문에, 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의한 층간 절연막은, 전술한 바와 같이, 대향 배치된 한쌍의 어레이 기판 및 컬러 필터 기판과, 이들 양 기판 간에 협지되어 배치된 액정층을 갖는 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자의 구성에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0399] 예를 들면, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 전술한 바와 같이, PSA 기술을 이용한 VA 모드로 할 수 있지만, 그 경우, 어레이 기판과 컬러 필터 기판의 사이에 협지된 중합성 액정 조성물에 전압을 인가한 상태에서 빛을 조사하는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 이때, 액정 표시 소자를 구성하는 어레이 기판에는, 본 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의해 제조된 층간 절연막을 갖고 구성된 것을 이용할 수 있다.
- [0400] 이 때문에, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 어레이 기판에, 본 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의한 층간 절연막을 구비할 수 있고, 그 층간 절연막은, 파장 310nm의 빛에 대하여, 막두께 2μm에 있어서의 투과율이 70% 이상이 되는 우수한 투과율 특성을 나타낼 수 있다.
- [0401] 따라서, 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자에서는, 빛에 의한 층간 절연막의 반응, 특히, 보다 유해한 파장 310nm의 빛에 의한 반응을 저감시킬 수 있다. 그 결과, 그 액정 표시 소자는, 층간 절연막이 광 반응을 하여 저분자의 성분을 발생시켜 화소 영역 내에서 발포를 발생시키는 불량을 저감할 수 있다. 즉, 본 발명의 제4 실시 형태의 층간 절연막의 제조 방법에 의한 층간 절연막을 구비한 본 발명의 제1 실시 형태의 액정 표시 소자는, 그 층간 절연막이, 발포를 억제하기 쉬운 것이므로, 종래 문제가 된 발포 불량을 저감할 수 있다.
- [0402] [실시예]
- [0403] 이하, 실시예에 의거하여 본 발명의 실시 형태를 보다 상세하게 설명하지만, 이 실시예에 의해 본 발명이 한정적으로 해석되는 것은 아니다.
- [0404] <[A] 중합체 합성>
- [0405] 본 실시예에 있어서는, 전술한 [A] 중합체의 예로서, 중합체(A-1), 중합체(A-2), 중합체(A-3) 및 중합체(A-4)를 이용했다. 이하에, 중합체(A-1)~중합체(A-4)의 합성에 및, 비교예가 되는 중합체(a-1)의 합성예를 나타낸다.
- [0406] 합성예 1
- [0407] [아크릴계 중합체: 중합체(A-1)의 합성]
- [0408] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 투입했다. 계속하여, 메타크릴산 15질량부, 메타크릴산 3,4-에폭시사이클로헥실 40질량부, 스티렌 20질량부, 테트라하이드로푸르푸릴메타크릴레이트 15질량부, n-라우릴메타크릴레이트 10질량부를 투입하고, 질소 치환한 후, 온화하게 계속 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체로서 아크릴계 중합체(A-1)를 함유하는 용액을 얻었다. 공중합체인 아크릴계 중합체(A-1)의 Mw는 8000이었다.
- [0409] 합성예 2
- [0410] [아크릴계 중합체: 중합체(A-2)의 합성]
- [0411] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 투입했다. 계속하여, 메타크릴산 글리시딜 40질량부, 4-(α-하이드록시헥사플루오로이소프로필)스티렌 20질량부, 스티렌 10질량부, N-사이클로헥실말레이미드 30질량부를 투입하고, 질소 치환한 후, 온화하게 계속 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체로서 아크릴계 중합체(A-2)를 함유하는 용액을 얻었다. 공중합체인 아크릴계 중합체(A-

2)의 Mw는 8000이었다.

[0412] 합성예 3

[0413] [폴리이미드: 중합체(A-3)의 합성]

[0414] 건조 질소 기류하, 비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판(센트럴유리사) 29.30g(0.08몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰), 말단 밀봉체로서, 3-아미노페놀(도쿄화학공업사) 3.27g(0.03몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고 함) 80g에 용해시켰다. 여기에 비스(3,4-디카복시페닐)에테르 2무수물(마낙크사) 31.2g(0.1몰)을 NMP 20g과 함께 첨가하여, 20℃에서 1시간 반응시키고, 이어서 50℃에서 4시간 반응시켰다. 그 후, 자일렌을 15g 첨가하여, 물을 자일렌과 함께 모두 공비하면서, 150℃에서 5시간 교반했다. 교반 종료 후, 반응 용액을 물 3L에 투입하여 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과로 모으고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공 건조기로 20시간 건조하여, 하기 식으로 나타나는 구조의 중합체로서 폴리이미드(A-3)를 얻었다.



[0415] 합성예 4

[0417] [폴리실록산(중합체(A-4))의 합성]

[0418] 교반기 부착의 용기 내에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 20질량부를 투입하고, 계속하여, 메틸트리메톡시실란 70질량부 및, 톨릴트리메톡시실란 30질량부를 투입하고, 용액 온도가 60℃가 될 때까지 가열했다. 용액 온도가 60℃에 도달 후, 인산 0.15질량부, 이온 교환수 19질량부를 투입하고, 75℃가 될 때까지 가열하여, 4시간 보존 유지했다. 또한, 용액 온도를 40℃로 하고, 이 온도를 보존유지하면서 증발시킴으로써, 이온 교환수 및 가수분해 축합으로 발생한 메탄올을 제거했다. 이상에 의해, 가수분해 축합물인 실록산 폴리머로서 폴리실록산(A-4)을 얻었다. 폴리실록산(A-4)의 Mw는 5000이었다.

[0419] 비교 합성예 1

[0420] [아크릴계 중합체: 중합체(a-1)의 합성]

[0421] 냉각관 및 교반기를 구비한 플라스크에, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니톨릴) 8질량부 및 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 220질량부를 투입했다. 계속하여, 메타크릴산 15질량부, 메타크릴산 글리시딜 40질량부, α-메틸-p-하이드록시스티렌 20질량부, 스티렌 10질량부, N-사이클로헥실말레이미드 15질량부 및 n-라우릴메타크릴레이트 10질량부를 투입하고, 질소 치환한 후, 온화하게 계속 교반하면서, 용액의 온도를 70℃로 상승시키고, 이 온도를 5시간 보존유지하여 중합함으로써, 공중합체로서 아크릴계 중합체(a-1)를 함유하는 용액을 얻었다. 공중합체인 아크릴계 중합체(a-1)의 Mw는 8000이었다.

[0422] <감방사선성 수지 조성물의 조제>

[0423] 실시예 1~10 및 비교예 1~2

[0424] 전술의 합성예 및 비교 합성예에 따른 [A] 중합체(중합체(A-1)~중합체(A-4) 및 중합체(a-1))를 각각 함유하는 중합체 용액([A] 중합체 100질량부(고형분)에 상당하는 양)에, [B] 감광제를 각각 혼합하고, 또한 필요에 따라서, [C] 화합물, [D] 중합성 불포화 화합물을 혼합하여, 고형분 농도가 30질량%가 되도록 각각 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르에 용해시킨 후, 구경 0.2μm의 멤브레인 필터로 여과하여, 표 1에 나타내는 조성을 갖는, 실시예 1~실시예 10 및 비교예 1~비교예 2의 각 감방사선성 수지 조성물((S-1)~(S-10) 및 (s-1)~(s-2))의 용액을 조제했다. 또한, 표 1에 있어서, 「-」은 해당 성분을 배합하고 있지 않은 것을 의미한다.

[0425] 실시예 1~실시예 10의 감방사선성 수지 조성물((S-1)~(S-10)), 비교예 1~비교예 2의 감방사선성 수지 조성물((s-1)~(s-2))의 조제에 이용한 [A] 중합체, [B] 감광제, [C] 화합물 및 [D] 중합성 불포화 화합물은 이하에 나타내는 바와 같다.

[0426] <[A] 중합체>

- [0427] A-1: 합성예 1에서 합성한 중합체(A-1)
- [0428] A-2: 합성예 2에서 합성한 중합체(A-2)
- [0429] A-3: 합성예 3에서 합성한 중합체(A-3)
- [0430] A-4: 합성예 4에서 합성한 중합체(A-4)
- [0431] a-1: 비교 합성예 1에서 합성한 중합체(a-1)
- [0432] < [B] 감광제 >
- [0433] B-1: 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(O-벤조일옥심)](BASF사 제조 이르가큐어(등록 상표) 0X01)
- [0434] B-2: 4,4'-[1-[4-[1-[4-하이드록시페닐]-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스페놀(1.0몰)과, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰산 클로라이드(2.0몰)의 축합물
- [0435] B-3: 2-니트로벤질사이클로헥실카바메이트
- [0436] B-4: (5-프로필술폰닐옥시이미노-5H-티오펜-2-일리덴)-(2-메틸페닐)아세트니트릴
- [0437] < [C] 화합물 >
- [0438] C-1: 4,4'-디아미노디페닐술폰
- [0439] < [D] 중합성 불포화 화합물 >
- [0440] D-1: 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물(KAYARAD(등록 상표) DPHA, 일본 화약사 제조)

표 1

	감방사선성 수지 조성물	[A] 중합체		[B] 감광제		[C] 화합물		[D] 중합성 불포화 화합물	
		종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부	종류	질량부
실시예 1	S-1	A-1	100	B-2	30	-	-	-	-
실시예 2	S-2	A-2	100	B-2	30	-	-	-	-
실시예 3	S-3	A-3	100	B-2	30	-	-	-	-
실시예 4	S-4	A-4	100	B-2	15	-	-	-	-
실시예 5	S-5	A-1	100	B-1	20	C-1	10	D-1	100
실시예 6	S-6	A-2	100	B-1	20	-	-	D-1	100
실시예 7	S-7	A-3	100	B-1	20	-	-	D-1	100
실시예 8	S-8	A-4	100	B-1	20	-	-	D-1	100
실시예 9	S-9	A-1	100	B-1	30	-	-	D-1	50
실시예 10	S-10	A-1	100	B-1	30	C-1	10	D-1	50
비교예 1	s-1	a-1	100	B-1	20	-	-	D-1	100
비교예 2	s-2	a-1	100	B-2	30	-	-	-	-

- [0441]
- [0442] < 경화막의 제조와 평가 >
- [0443] 실시예 11
- [0444] [투과율의 평가]
- [0445] 스핀너를 이용하여, 유리 기판(「코닝 7059」(코닝사 제조)) 상에 실시예 1~실시예 10 및 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물((S-1)~(S-10) 및 (s-1)~(s-2))을 각각 도포한 후, 핫 플레이트 상에서 90℃에서 2분간 프리베이킹하여 막두께 2.0 μ m의 도막을 각각 형성했다. 이어서, 캐논(주) 제조 PLA-501F노광기(초고압 수은 램프)를 이용하여, 각 도막에 대하여 노광을 행하고, 그 후, 도막이 형성된 각 유리 기판을 핫 플레이트 상에서 230℃에서 45분간 가열하여 경화막을 각각 제조했다.
- [0446] 다음으로, 얻어진 유리 기판 상의 각 경화막에 대해서, 자외 가시 분광 광도계(V-630, 일본 분광 제조)를 이용

하여 투과율을 측정했다. 평가의 결과에 대해서는, 파장 310nm에서의 각 경화막의 투과율을 「투과율(%)」로 하고, 사용한 감방사선성 수지 조성물의 종류와 함께 표 2에 정리하여 나타냈다.

[0447] <액정 패널의 제조와 VHR의 평가>

[0448] 실시예 12

[0449] [전압 보존유지율(VHR)의 평가]

[0450] 표면에 나트륨 이온의 용출을 방지하는 SiO_2 막이 형성되고, 추가로 ITO 전극을 소정 형상으로 증착한 유리 기판 상에, 실시예 1~실시예 10 및 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물((S-1)~(S-10) 및 (s-1)~(s-2))을 각각 스핀 코팅한 후, 90℃의 클린 오븐 내에서 10분간 프리베이킹을 행하여, 유리 기판 상에 막 두께 2.0 μm 의 도막을 각각 형성했다. 다음으로, 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하여 포토마스크를 통하지 않고, 각 도막의 전체면에 500J/ m^2 의 노광량으로 노광을 행했다. 그 후, 230℃에서 30분간 포스트베이킹을 행하여 각 도막을 경화시켜, 경화막을 각각 제조했다.

[0451] 다음으로, 전술의 경화막이 형성된 ITO 전극 부착 유리 기판을 각각 이용하여, 5.5 μm 의 글래스 비즈를 혼합한 시일재를 이용하여, ITO 전극만을 소정 형상으로 증착한 유리 기판과 접합하여, 빈 패널을 각각 제조했다. 이어서, 각 빈 패널에 부(負)의 유전율 이방성을 갖는 네마틱 액정을 주입하여, 각각 액정 패널을 제조했다.

[0452] 다음으로, 상기에서 제조한 각 액정 패널을 이용하여, 각각 경화막이 형성된 ITO 전극 부착의 유리 기판측으로부터, 캐논(주) 제조 PLA-501F 노광기(초고압 수은 램프)를 이용하여 각 액정 패널의 전면에 1000J/ m^2 의 조사량으로 자외선의 조사를 행했다.

[0453] 다음으로, 자외선 조사 후의 각 액정 패널을 항온조 중에 두고, 70℃에서 5V의 전압을 60마이크로초의 인가 시간, 167밀리초의 스펜으로 인가한 후, 인가 해제로부터 167밀리초 후의 전압 보존유지율을, 토요테크니커사 제조의 「VHR-1」에 의해 측정했다. 이때의 수치를 각 액정 패널의 전압 보존유지율(VHR)로 했다. 평가의 결과, VHR가 93% 이상인 경우에 액정 패널은 양호한 전압 유지 특성을 갖는다고 평가하고, 96% 이상인 경우에 가장 양호하다고 평가했다. 평가 결과에 대해서는, 사용한 감방사선성 수지 조성물의 종류와 함께 표 2에 정리하여 나타냈다.

[0454] <액정 표시 소자의 제조와 발포의 평가>

[0455] 실시예 13

[0456] [발포의 평가]

[0457] 본 실시예에서는, 적절히 공지의 방법을 이용하여, 전술한 도 1의 본 발명의 제1 실시 형태의 일 예인 액정 표시 소자(1)와 동일한 구조를 갖는 액티브 매트릭스형의 VA 모드의 컬러 액정 표시 소자를 제조했다.

[0458] 처음에, 액정 표시 소자를 구성하는 어레이 기판의 제조를 행했다. 제조되는 어레이 기판이 전술한 도 1의 TFT(29)와 동일한 TFT를 갖도록, 우선은, 공지의 방법에 따라, 무알칼리 유리로 이루어지는 절연성의 유리 기판 상에, p-Si로 이루어지는 반도체층을 갖는 TFT, 전극이나 배선 등 및, SiN 으로 이루어지는 무기 절연막을 배치하고, TFT를 갖는 기판을 준비했다. 따라서, 본 실시예에 있어서, 어레이 기판의 TFT는, 유리 기판 상에서, 통상의 반도체막 성막 및 공지의 절연층 형성 등과, 포토리소그래피법에 의한 에칭을 반복하는 등으로 하여, 공지의 방법에 따라 형성된 것이다.

[0459] 이어서, 실시예 1에서 조제한 감방사선성 수지 조성물(S-1)을 사용하여, 준비된 TFT를 갖는 기판 상에 슬릿 다이크터로 도포했다. 이어서, 핫 플레이트 상에서, 90℃에서 100초간 프리베이킹하여, 유기 용매 등을 증발시켜 도막을 형성했다.

[0460] 이어서, UV(자외) 노광기(TOPCON Deep-UV 노광기 TME-400 PRJ)를 이용하여, 소정의 패턴이 형성 가능한 패턴 마스크를 통하여, UV광을 100mJ 조사했다. 그 후, 2.38질량%의 농도의 테트라메틸암모늄하이드록사이드 수용액(현상액)을 이용하여, 퍼들법에 의해, 25℃에서 100초간의 현상 처리를 행했다. 현상 처리 후, 초순수에서 1분간, 도막의 유수 세정을 행하여, 건조시켜 기판 상에 패턴닝된 도막을 형성한 후, 오븐에서 230℃에서 30분간 가열(포스트 베이킹)하여 경화시키고, 기판 상에 경화막을 형성하여 층간 절연막으로 했다. 기판 상의 층간 절연막은, 패턴닝되어 콘택트 홀이 형성되어 있다.

[0461] 이어서, 층간 절연막 상에, ITO로 이루어지는 막을, 스퍼터링법을 이용하여 성막하고, 포토리소그래피법을 이용

한 패터닝에 의해 화소 전극을 형성했다. 형성된 화소 전극은, 콘택트 홀을 통하여, TFT에 접속한다.

- [0462] 이어서, 공지의 방법에 의해 제조된 컬러 필터 기판을 준비했다. 이 컬러 필터 기판은, 투명한 유리 기판 상에 적의 컬러 필터, 녹의 컬러 필터 및 청의 컬러 필터와 블랙 매트릭스가 격자 형상으로 배치되어 컬러 필터가 형성되고, 그 컬러 필터 상에는, 컬러 필터의 평탄화층이 되는 절연막이 형성되어 있다. 그리고 또한 그 절연막 상에는, ITO로 이루어지는 투명한 공통 전극이 형성되어 있다.
- [0463] 다음으로, 제조된 어레이 기판의 TFT의 배치면 및 컬러 필터 기판의 컬러 필터의 배치면에, 각각 액정 배향제(상품명 JALS2095-S2, JSR(주) 제조)를, 스핀너를 이용하여 도포하고, 80℃에서 1분간, 그 후 180℃에서 1시간 가열함으로써, 막두께 60nm의 배향막을 형성하여, 배향막 부착의 어레이 기판 및 배향막 부착의 컬러 필터 기판을 제조했다.
- [0464] 다음으로, 각 기판의 화소 영역의 외주에 자외선 경화형의 시일재를 도포한 후, 디스펜서를 이용하여, 시일재의 내측에, 부의 유전율 이방성을 갖는 네마틱 액정에 광 중합성을 갖는 중합성 성분을 첨가하여 조제된 중합성 액정 조성물을 적하했다.
- [0465] 그 후, 진공 중에서, 중합성 액정 조성물이 적하된 어레이 기판에 컬러 필터 기판을 접합했다. 다음으로, 시일재의 도포 영역을 따라서 UV(자외) 광원을 이동시키면서 UV(자외)광을 시일재에 조사하여, 시일재를 경화시켰다. 이와 같이 하여, 대향하는 어레이 기판과 컬러 필터 기판의 사이에 중합성 액정 조성물을 밀봉하여, 중합성 액정 조성물의 층을 형성했다.
- [0466] 다음으로, 어레이 기판의 TFT가 온이 되는 전압을 TFT의 게이트 전극에 인가한 상태에서 TFT의 소스 전극과 컬러 필터 기판 상의 공통 전극의 사이에 교류 전압을 인가하여, 중합성 액정 조성물의 층의 액정을 경사 배향시켰다. 이어서, 액정이 경사 배향하는 상태를 유지한 채로, 초고압 수은 램프를 이용하여 중합성 액정 조성물의 층에 어레이 기판의 측면으로부터 자외광을 조사하여, 액정이 소정의 방향으로 프리틸트각을 형성하여 거의 수직으로 배향하여 이루어지는 액정층을 형성했다. 이상과 같이 하여, VA 모드의 컬러 액정 표시 소자를 제조했다.
- [0467] 다음으로, 제조된 액정 표시 소자를 이용하여, 고온(80℃)의 상태에서 충격을 주어, 화소 중에서의 발포의 유무를 확인했다. 액정 표시 소자에의 충격은, 빠짱코 구슬을 액정 표시 소자 상방 30cm로부터 낙하시킴으로써 부여했다. 충격의 부여에 의해, 액정 표시 소자의 화소 중에, 발포가 전혀 발생하지 않는 것 및 발포하는 것의 기포의 밀도가 적은 것을 양호로, 기포의 밀도가 큰 것을 불량으로서 평가했다. 평가의 결과는, 양호를 ○표, 불량을 ×표로 하고, 표 2에, 사용한 감방사선성 수지 조성물의 종류와 함께 나타냈다.
- [0468] 다음으로 제조에 사용한 감방사선성 수지 조성물의 종류가 상이하고, 실시예 2~실시예 10 및 비교예 1~비교예 2에서 조제한 각 감방사선성 수지 조성물((S-2)~(S-10) 및 (s-1)~(s-2))로 한 이외, 전술과 같은 방법으로, VA 모드의 컬러 액정 표시 소자를 각각 제조했다.
- [0469] 그 후, 전술과 동일한 방법으로, 제조된 각 액정 표시 소자를 이용하여, 동일한 방법으로, 충격의 부여에 의한 화소 중에서의 발포의 유무를 확인하여, 그 평가를 행했다. 평가 결과에 대해서는, 사용한 감방사선성 수지 조성물의 종류와 함께 표 2에 정리하여 나타냈다.

표 2

감방사선성 수지 조성물		실시예 11	실시예 12	실시예 13
실시예	종류	투과율	VHR	발포의 평가
		%	%	
실시예 1	S-1	73	94.1	○
실시예 2	S-2	81	99.3	○
실시예 3	S-3	75	95.9	○
실시예 4	S-4	92	99.4	○
실시예 5	S-5	74	93.9	○
실시예 6	S-6	78	97.8	○
실시예 7	S-7	77	95.2	○
실시예 8	S-8	94	98.3	○
실시예 9	S-9	95	95.5	○
실시예 10	S-10	96	95.9	○
비교예 1	s-1	64	90.9	×
비교예 2	s-2	66	91.7	×

[0470]

[0471]

실시예 1~실시예 10에서 조제한 감방사선성 수지 조성물((S-1)~(S-10))을 이용하여 제조된 액정 표시 소자는, 충격의 부여에 대하여 발포가 없고, 발포가 억제되어 있었다. 한편, 비교예 1~비교예 2에서 조제한 감방사선성 수지 조성물((s-1)~(s-2))을 이용하여 제조된 액정 표시 소자는, 충격의 부여에 대하여 현저한 발포를 볼 수 있었다.

[0472]

또한, 본 발명은 상기한 각 실시의 형태에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서, 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

산업상 이용가능성

[0473]

본 발명의 액정 표시 소자는, 본 발명의 감방사선성 수지 조성물을 이용하여 중간 절연막이 형성되고, 고화질의 표시를 가능하게 함과 함께, 높은 신뢰성을 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명의 액정 표시 소자는, 대형 액정 TV 등의 용도 외, 최근, 저소비 전력화 및 고화질화가 강하게 요구되고 있는 스마트폰 등의 휴대 정보 기기의 표시 소자의 용도에도 적합하다.

부호의 설명

[0474]

1 : 액정 표시 소자

10 : 액정층

15, 115 : 어레이 기판

21, 91, 121 : 기판

22, 122 : 베이스 코팅막

23, 123 : 반도체층

24, 124 : 게이트 절연막

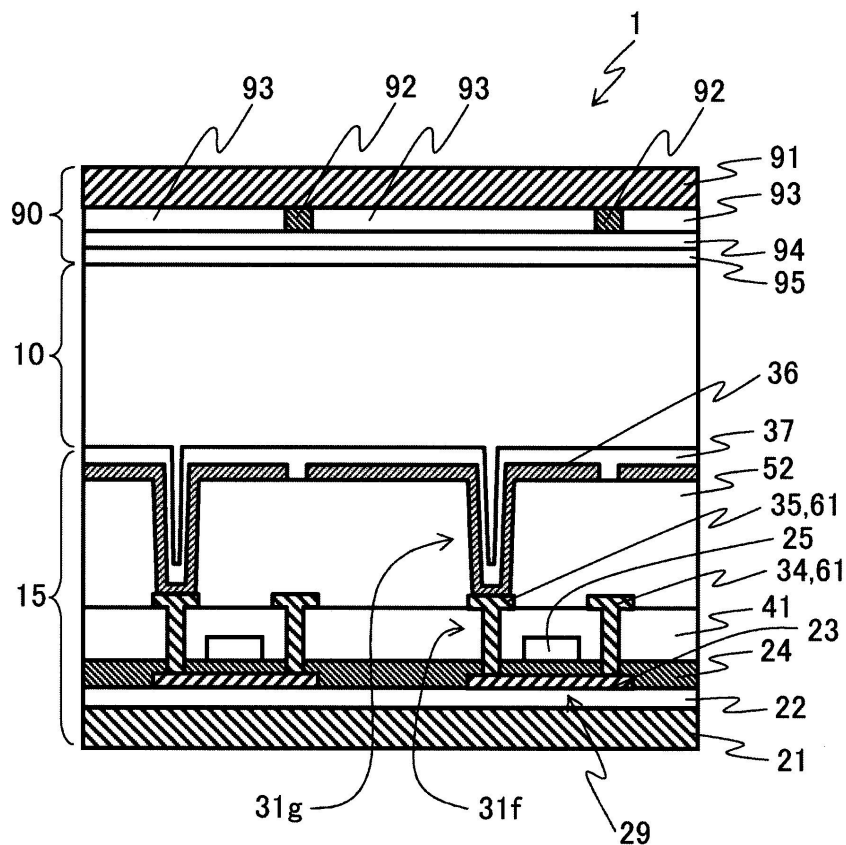
25, 125 : 게이트 전극

29, 129 : TFT

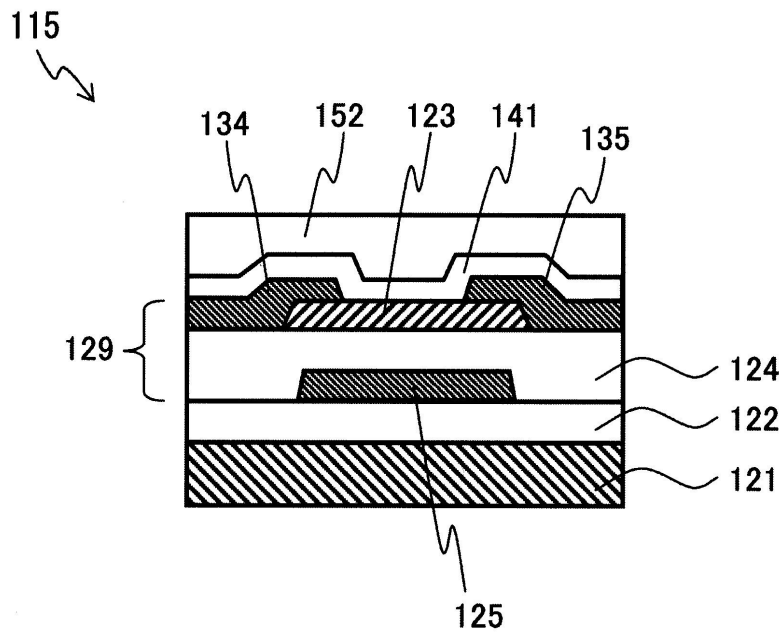
- 31f, 31g : 콘택트 홀
 34, 134 : 소스 전극
 35, 135 : 드레인 전극
 36 : 화소 전극
 37, 95 : 배향막
 41, 141 : 무기 절연막
 52, 152 : 층간 절연막
 61 : 제1 배선층
 90 : 컬러 필터 기판
 92 : 블랙 매트릭스
 93 : 컬러 필터
 94 : 공통 전극

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	标题：液晶显示元件，辐射敏感树脂组合物，层间绝缘膜，制备层间绝缘膜的方法和液晶显示器		
公开(公告)号	KR1020160121426A	公开(公告)日	2016-10-19
申请号	KR1020160042239	申请日	2016-04-06
[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	ISHIKAWA SATORU 이시카와사토루 KUSUMOTO HIROKI 구스모토희로키		
发明人	이시카와사토루 구스모토희로키		
IPC分类号	G02F1/1362 G02F1/1333 G02F1/1335 G03F7/004 G03F7/027 G03F7/028		
CPC分类号	G02F1/136227 G02F1/133345 G02F1/133514 G03F7/004 G03F7/027 G03F7/028 G02F1/133512 G02F1/133711 G02F1/1339 G02F1/134309 G02F1/13439 G02F1/1368 G02F2001/133357 G02F2001/133742 G02F2201/121 G02F2201/123		
代理人(译)	李澈		
优先权	2015080271 2015-04-09 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种液晶显示元件，其具有易于抑制发泡的层间绝缘膜，提供用于形成层间绝缘膜的辐射敏感性树脂组合物，提供层间绝缘膜及其制造方法，并提供一种制造液晶显示元件的方法的。液晶显示元件1包括彼此面对布置的一对阵列基板15和滤色器基板90以及由可聚合液晶组合物形成并布置在阵列基板15和滤色器基板90之间的液晶显示面板。并且，层叠在阵列基板15的液晶层10侧的层间绝缘膜52。层间绝缘膜52由包含聚合物[A]和光敏剂[B]的辐射敏感树脂组合物制成，并且在310nm的波长下，在膜厚度为2μm时具有70%或更高的透光率。

