



(21)申請案號：108105715

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C08L39/06 (2006.01)

C08L29/04 (2006.01)

C08L101/14 (2006.01)

C08K5/01 (2006.01)

C08K5/06 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

B32B27/18 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/01 日本

2018-036639

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：增田誠也 MASUDA, SEIYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 75 頁

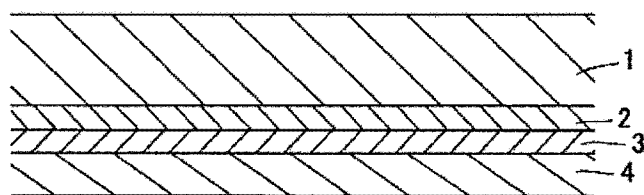
(54)名稱

積層體、水溶性樹脂組成物、試劑盒

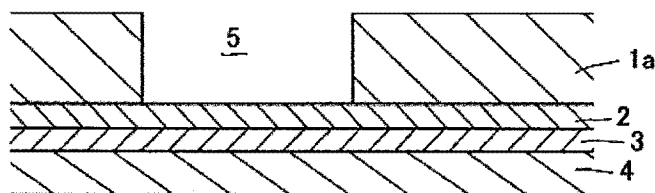
(57)摘要

本發明提供一種積層體、水溶性樹脂組成物及試劑盒，該積層體具有構件和構件表面的水溶性樹脂層，該積層體中，水溶性樹脂層為在浸漬於 25℃ 的水中時以 0.1 ~ 3.0μm/秒的速度進行溶解之層，水溶性樹脂層由包含水溶性樹脂及含有乙炔基之界面活性劑之水溶性樹脂組成物形成，水溶性樹脂組成物與構件的靜態接觸角為 69° 以下。

指定代表圖：



【圖1(a)】



【圖1(b)】

符號簡單說明：

1 . . . 感光層

1a . . . 經曝光顯影之感光層

2 . . . 水溶性樹脂層

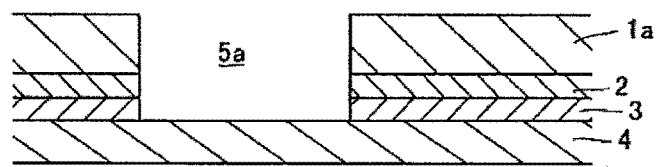
3 . . . 有機半導體層

3a . . . 加工後的有機半導體層

4 . . . 基板

5 . . . 去除部

5a . . . 蝕刻後的去除部



【圖1(c)】



【圖1(d)】

【發明說明書】

【中文發明名稱】積層體、水溶性樹脂組成物、試劑盒

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種積層體、水溶性樹脂組成物、試劑盒。

【先前技術】

【0002】 近年來，廣泛利用使用了有機半導體之半導體器件。與習知之使用了矽等的無機半導體之器件相比，有機半導體具有能夠藉由簡單的製程來製造之優點。進而，能夠藉由改變分子結構來輕易地改變材料特性。又，材料的變化豐富，認為能夠實現如藉由無機半導體無法實現之功能或元件。有機半導體具有例如可應用於有機太陽電池、有機電致發光顯示器、有機光檢測器、有機場效電晶體、有機電致發光元件、氣體感測器、有機整流元件、有機反相器、資訊記錄元件等電子設備之可能性。

【0003】 目前為止，藉由印刷技術來進行了有機半導體的圖案形成。但是，基於印刷技術之圖案形成中微細加工存在極限。又，還具有有機半導體容易受由用於圖案形成之藥液等引起之損傷之問題。

【0004】 因此，正在檢討將水溶性樹脂用作保護膜之半導體的圖案形成方法。例如，專利文獻 1 中提出了使用親水性組成物，該親水性組成物包括包含特定結構之親水性聚合物（I）及相對於親水性組成物的總固體成分超過 10% 之量的具有抗菌或抗真菌作用之添加劑。並記載有：藉此，能夠提供一種具有高親水性，耐久性優異，且抗真菌效果高的親水性組成物及親水性構件。又，專利文獻 2 中揭示了一種包含感光性樹脂組成物之積層體，該感光性樹脂組成物包含：有機半導體膜；有機半導體膜上的保護膜；光酸產生劑

(A)，具有保護膜上的阻劑膜，且阻劑膜產生產生酸的 pKa 為-1 以下的有機酸；及樹脂 (B)，與由光酸產生劑產生之酸進行反應而使相對於包含有機溶劑之顯影液之溶解速度下降。藉此，記載為能夠在有機半導體上形成良好的圖案。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2010-095655 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2015-087609 號公報

【0006】 在利用在有機半導體等構件上形成有水溶性樹脂層之積層體之情形下，為了獲得良好的塗佈面狀，期望確保水溶性樹脂組成物對有機半導體層等構件的潤濕性。為此，期望組成物中的固體成分為更加疏水性。然而，若將固體成分設為疏水性，則對水系溶劑的溶解性差，去除水溶性樹脂層之步驟中無法完全去除，有時殘渣殘留於表面上。

本發明的目的為兼顧塗佈面狀的改善和殘渣的抑制，且目的為提供一種在構件表面具有水溶性樹脂層之積層體中改善了水溶性樹脂層的塗佈面狀之積層體、水溶性樹脂組成物及試劑盒。

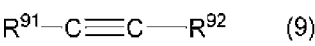
【發明內容】

【0007】 基於上述問題，本發明人進行研究之結果，發現了藉由將水溶性樹脂層的溶解速度設在特定的範圍內，使用包含乙炔基之界面活性劑，進而，將形成水溶性樹脂層之水溶性樹脂組成物的靜態接觸角設為既定的範圍以下，能夠解決上述問題。具體而言，藉由下述方式<1>、較佳為藉由<2>至<15>，解決了上述問題。

<1>一種積層體，其具有構件及與上述構件的表面接觸之水溶性樹脂層，該積層體中上述水溶性樹脂層為在浸漬於 25℃ 的水中時以 0.1～3.0μm/秒的速度進行溶解之層，上述水溶性樹脂層由水溶性樹脂組成物形成，該水溶性樹脂組成物包含水溶性樹脂及含有乙炔基之界面活性劑，上述水溶性樹脂組成物與上述構件的靜態接觸角為 69°以下。

<2>如<1>所述之積層體，其中上述界面活性劑包含由下述式（9）表示的化合物，

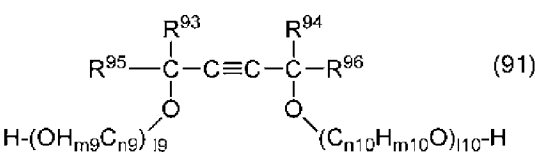
[化學式 1]



式中，R⁹¹ 及 R⁹² 分別獨立地表示碳數 3～15 的烷基、碳數 6～15 的芳香族烴基、或碳數 4～15 的芳香族雜環基。

<3>如<1>所述之積層體，其中上述界面活性劑包含由下述式（91）表示的化合物，

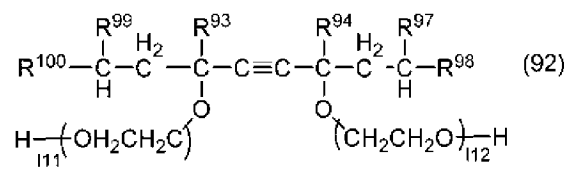
[化學式 2]



R⁹³～R⁹⁶ 分別獨立地為碳數 1～24 的烴基，n₉ 為 1～6 的整數，m₉ 為 n₉ 的 2 倍的整數，n₁₀ 為 1～6 的整數，m₁₀ 為 n₁₀ 的 2 倍的整數，19 及 110 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。

<4>如<1>所述之積層體，其中上述界面活性劑包含由下述式（92）表示的化合物，

[化學式 3]



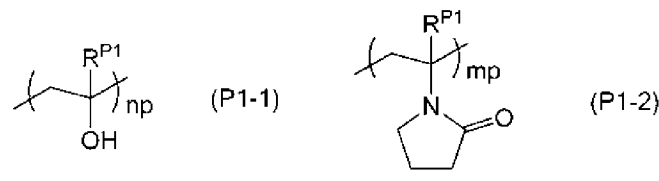
R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁷~R¹⁰⁰ 分別獨立地為碳數 1~24 的烴基，111 及 112 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。

<5> 如<1>至<4>中任一項所述之積層體，其中上述界面活性劑的 23℃的條件下的、0.1 質量%水溶液的表面張力為 45mN/m 以下。

<6> 如<1>至<5>中任一項所述之積層體，其中上述水溶性樹脂層的膜厚面內均勻性為 5%以下。

<7> 如<1>至<6>中任一項所述之積層體，其中構成上述水溶性樹脂層之水溶性樹脂包含由下述式 (P1-1) 表示的構成單元及由式 (P1-2) 表示的構成單元中的至少 1 種構成單元，

[化學式 4]



式 (P1-1) 及 (P1-2) 中，R^{P1} 分別獨立地為氫原子或甲基，np 及 mp 為正整數。

<8> 如<1>至<7>中任一項所述之積層體，其中在上述水溶性樹脂層上具有感光層。

<9> 如<8>所述之積層體，其中在上述水溶性樹脂層表面具有上述感光層。

<10> 如<8>或<9>所述之積層體，其中藉由對上述感光層進行曝

光，並使用包含有機溶劑之顯影液進行顯影，在感光層上形成了圖案。

<11>如<8>至<10>中任一項所述之積層體，其中上述感光層包含光酸產生劑和感光性樹脂。

<12>如<1>至<11>中任一項所述之積層體，其中上述構件為有機半導體層。

<13>一種水溶性樹脂組成物，其用於形成<1>至<12>中任一項所述之積層體所具有之水溶性樹脂層，該水溶性樹脂組成物包含含有乙炔基之界面活性劑、水溶性樹脂及水系溶劑。

<14>如<13>所述之水溶性樹脂組成物，其中由上述水溶性樹脂組成物形成之水溶性樹脂層在浸漬於 25°C 的水中時以 0.1~3.0 μ m/秒的速度進行溶解。

<15>一種試劑盒，其為用於製作積層體之樹脂組成物的試劑盒，該積層體依序具有構件、水溶性樹脂層及感光層，該試劑盒包含<13>或<14>所述之水溶性樹脂組成物和感光性樹脂組成物。

[發明效果]

【0008】 依本發明，能夠提供一種在構件表面具有水溶性樹脂層之積層體中改善了水溶性樹脂層的塗佈面狀之積層體、水溶性樹脂組成物及試劑盒。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1(a)~圖 1(d) 係示意性地表示本發明的較佳的實施形態之積層體的加工過程之剖面圖。

圖 2 係示意性地表示靜態接觸角的測量狀態之側視圖。

【實施方式】

【0010】 關於以下所記載之本發明中的構成要素的說明，有時基於本發明的代表性實施態樣來進行，但是本發明並不限定於該種實施態樣。

本說明書中的基團（原子團）的標記中，未標註取代及未取代之標記包含不具有取代基之基團及具有取代基之基團。例如，所謂“烷基”不僅包含不具有取代基之烷基（未取代之烷基），而且還包含具有取代基之烷基（取代之烷基）。

又，本說明書中的“光化射線”係指例如以水銀燈的明線光譜、準分子雷射為代表之遠紫外線、極紫外線（EUV 光）、X 射線、電子束等。並且，本發明中，所謂“光”係指光化射線或放射線。本說明書中，所謂“曝光”，只要無特別說明，則不僅包含基於以水銀燈、準分子雷射為代表之遠紫外線、X 射線、EUV 光等之曝光，還包含基於電子束、離子束等粒子束之繪製。

在本說明書中，使用“～”表示之數值範圍係指將記載於“～”的前後之數值作為下限值及上限值而包含之範圍。

又，本說明書中，“（甲基）丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及丙烯酸甲酯這兩者或任一者，“（甲基）丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸這兩者或任一者，“（甲基）丙烯醯基”表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基這兩者或任一者。

本說明書中，“步驟”這一用語，不僅係指獨立之步驟，若即使在無法與其他步驟明確地進行區分之情形下，亦發揮該步驟的所期待的作用，則該步驟亦包含於本用語中。

本說明書中，固體成分濃度係指除溶劑以外的其他成分的質量相對於組成物的總質量的百分比。

本說明書中，記載為“上”、“下”時，可以係其結構的上側或下側。亦即，可以插入其他結構，無需接觸。另外，只要無特別說明，則將感光層側稱為上且將構件（基板或有機半導體層側）稱為下。

【0011】 本發明的積層體的特徵為，其具有構件及與上述構件的表面接觸之水溶性樹脂層，水溶性樹脂層為在浸漬於 25℃ 的水中時能夠以 0.1~3.0 μ m/秒的速度進行溶解之層，水溶性樹脂層的形成用組成物包含水溶性樹脂及含有乙炔基之界面活性劑，水溶性樹脂層的形成用組成物與構件的靜態接觸角為 69° 以下。

推斷為能夠藉由上述構成解決本發明的問題係基於以下理由。亦即，通常，為了確保相對於以有機半導體為代表之疏水性構件之潤濕性，要求上述組成物中的固體成分為疏水性。然而，若將組成物中的固體成分設為疏水性，則在利用水性溶劑溶解去除水溶性樹脂層時無法完全充分地溶解水溶性樹脂層，作為殘渣而殘留於構件上。本發明中，藉由使用具有乙炔基者作為界面活性劑，且調節水溶性樹脂層的溶解速度，成功兼顧了水溶性樹脂層的塗佈面狀的改善和殘渣的抑制。亦即，藉由將溶解速度設為 0.1 μ m/秒以上，在利用水性溶劑溶解去除水溶性樹脂層時，水溶性樹脂能夠夾帶界面活性劑而進行沖洗。藉由將溶解速度設為 3.0 μ m/秒以下，能夠提高組成物的親水性，並且保持與疏水性成分之間的親和性。其結果，可獲得具有塗佈面狀和溶解去除性優異的水溶性樹脂層之積層體。

【0012】 圖 1 (a) ~ 圖 1 (d) 係示意性地表示本發明的較佳的實施形態之積層體的加工過程之剖面圖。本發明的一實施形態中，如圖 1 (a) 所示之例子那樣，在基板 4 上配置有有機半導體層 3。進而，以與保護有機半導體

層 3 之水溶性樹脂層 2 接觸之形式配置於其表面。然而，可以在有機半導體層 3 與水溶性樹脂層 2 之間設置有其他層。接著，在該水溶性樹脂層上、較佳為在水溶性樹脂層的表面配置有感光層 1。圖 1 (b) 所示之例子中，示出了對感光層 1 進行了曝光顯影之狀態。亦即，形成有利用既定的遮罩對感光層 1 進行曝光並利用有機溶劑進行顯影而去除了去除部 5 的樹脂之曝光顯影後的感光層 1a。此時，水溶性樹脂層 2 不溶於有機溶劑且直接殘留，不會損傷有機半導體層 3 而予以保護。接著，藉由乾式蝕刻處理去除無顯影後的感光層（阻劑）1a 的去除部 5 的部分的水溶性樹脂層 2 及有機半導體層 3（圖 1 (c)）。藉此，能夠進行在蝕刻後的去除部 5a 中去除有機半導體層 3 之圖案形成。圖案形成之後，利用水系去除液清洗不需要的顯影後的感光層 1a 及水溶性樹脂層 2（圖 1 (d)）。如上所述，依本發明的較佳的實施形態，能夠在有機半導體層 3 上形成所期望的圖案，穩定且精確地去除成為阻劑之感光層 1 及成為保護膜之水溶性樹脂層 2。對於該等的步驟的詳細內容，將在後面進行敘述。

【0013】 <構件>

本發明中所使用之構件並無特別限制，能夠廣泛地採用公知的構件。例如，可例示在表面具有半導體層之層等。關於本發明的較佳的實施形態中的構件，可舉出在基板上具有有機半導體層之構件。但是，本發明並不限定於此來解釋。

【0014】 <<有機半導體層>>

有機半導體層為包含顯示半導體的特性之有機材料之層。與包含無機材料之半導體的情形同樣地，在有機半導體中具有傳導作為載子之正孔之 p

型有機半導體、及傳導作為載子之電子之 n 型有機半導體。有機半導體層中的載子的流動容易度由載子遷移率 μ 表示。雖然亦取決於用途，但是通常遷移率高為較佳， $10^{-7}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上為較佳， $10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上為更佳， $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上為進一步較佳。遷移率能夠藉由製作場效電晶體（FET）元件時的特性或飛行時間測量（TOF）法來求出。

【0015】 如上所述，有機半導體層在基板上製膜來使用為較佳。亦即，在有機半導體層的遠離水溶性樹脂層的側的面包含基板為較佳。作為基板，例如能夠舉出矽、石英、陶瓷、玻璃、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）、聚對酞酸乙二酯（PET）等的聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜等各種材料，可以依據用途選擇任何基板。例如，在用於可撓性元件之情形下，能夠使用可撓性基板。又，基板的厚度並無特別限定。

【0016】 作為有機半導體層中能夠使用之 p 型半導體材料，只要係顯示孔（正孔）輸送性之材料，則可以使用有機半導體材料中的任何材料，但是較佳為 p 型 π 共軛高分子（例如，取代或未取代的聚噻吩（例如，聚（3-己基噻吩）（P3HT，Sigma-Aldrich Co. LLC 製造）等）、聚噻吩、聚吡咯、聚對伸苯基、聚對伸苯基伸乙烯、聚噻吩伸乙烯、聚苯胺等）、稠合多環化合物（例如，取代或未取代的蒽、并四苯、并五苯、蒽二噻吩（anthradithiophene）、六苯并蔻等（hexabenzocoronene）、三芳胺化合物（例如，m-MTDAT A（4,4',4''-三[（3-甲基苯基）苯胺基]三苯胺（4,4',4''-Tris[（3-methylphenyl）phenylamino]triphenylamine））、2-TNATA（4,4',4''-三[2-萘基（苯基）胺基]三苯胺（4,4',4''-Tris[2-naphthyl（phenyl）amino]triphenylamine））、NPD（N,N'-二[（1-萘基）-N,N'-二苯基]-1,1'-聯苯基）-4,4'-二胺（N,N'-Di[（1-

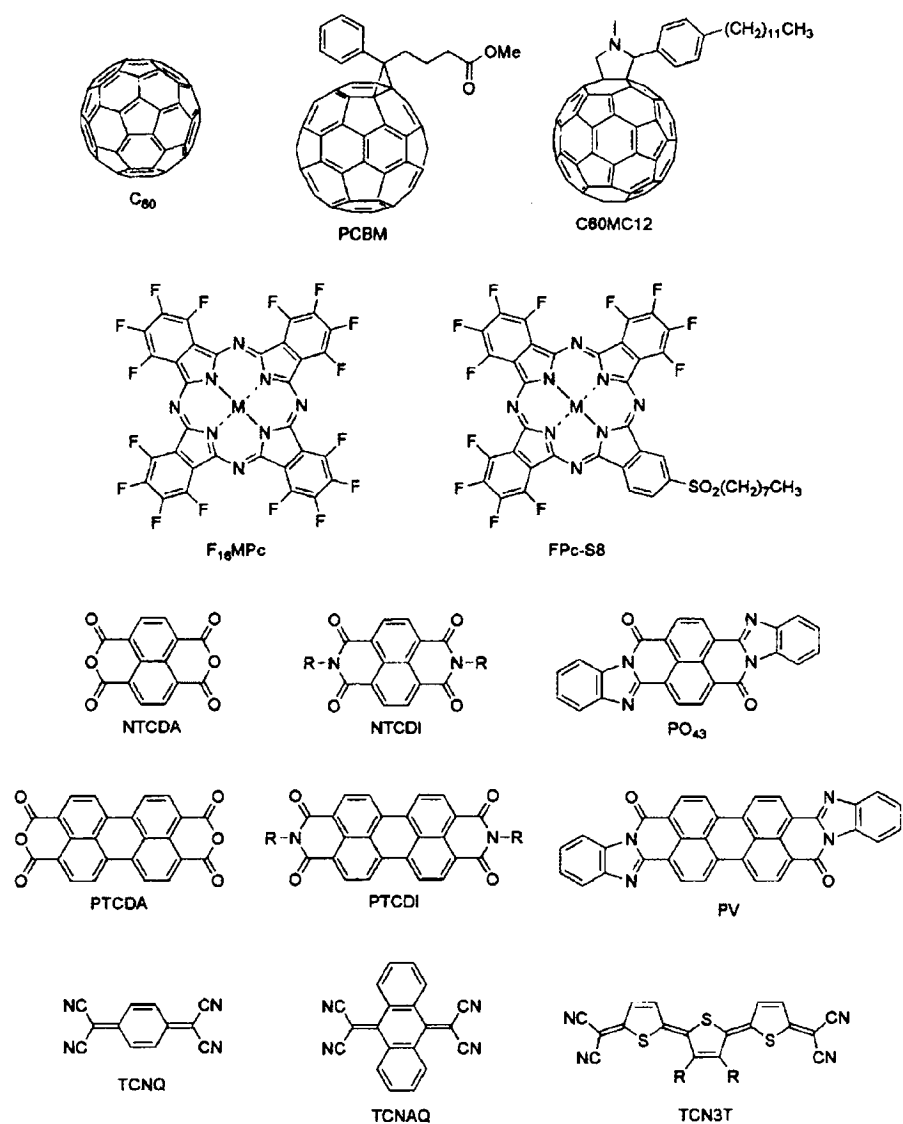
naphthyl)-N,N'-diphenyl]-1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine))、TPD (N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺 (N,N'-Diphenyl-N,N'-di (m-tolyl) benzidine))、mCP (1,3-雙(9-咔唑基)苯 (1,3-bis (9-carbazolyl) benzene))、CBP (4,4'-雙(9-咔唑基)-2,2'-聯苯基 (4,4'-bis (9-carbazolyl) -2,2'-biphenyl))等)、雜 5 員環化合物(例如,取代或未取代的寡聚噻吩、TTF (Tetrathiafulvalene: 四硫富瓦烯)等)、酞青化合物(取代或未取代的各種中心金屬的酞青、萘酞青、蔥酞青、四吡啶并四氮雜卟啉)、卟啉化合物(取代或未取代的各種中心金屬的卟啉)、奈米碳管、將半導體聚合物進行了改質之奈米碳管、石墨烯中的任一個,更佳為 p 型 π 共軛高分子、稠合多環化合物、三芳胺化合物、雜 5 員環化合物、酞青化合物、卟啉化合物中的任一個,進一步較佳為 p 型 π 共軛高分子。

【0017】 作為有機半導體層中能夠使用之 n 型半導體材料,只要係包含電子輸送性者,則可以係任何有機半導體材料,但是較佳為富勒烯化合物、電子缺乏性酞青化合物、萘四羰基化合物、蒽四羰基化合物、TCNQ 化合物(四氰基對苯二醌二甲烷化合物)、n 型 π 共軛高分子,更佳為富勒烯化合物、電子缺乏性酞青化合物、萘四羰基化合物、蒽四羰基化合物、n 型 π 共軛高分子,特佳為富勒烯化合物、n 型 π 共軛高分子。本發明中,富勒烯化合物係指取代或未取代的富勒烯,作為富勒烯,可以係 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{96} 、 C_{116} 、 C_{180} 、 C_{240} 、 C_{540} 富勒烯等中的任一個,但是較佳為取代或未取代的 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{86} 富勒烯,特佳為 PCBM ([6,6]-苯基-C61-丁酸甲酯, Sigma-Aldrich Co. LLC 製造等)及其類似物(將 C_{60} 部分取代為 C_{70} 、 C_{86} 等而得者、將取代基的苯環取代為其他芳香環

或雜環而得者、將甲酯取代為正丁酯、異丁酯等而得者)。電子缺乏性酞青類係指鍵結有 4 個以上拉電子基之各種中心金屬的酞青 ($F_{16}MPc$ 、 $FPc-S8$ 等, 其中, M 表示中心金屬, Pc 表示酞青, $S8$ 表示 (正辛基磺醯基))、萘酞青、蔥酞青、取代或未取代的四吡啶并四氮雜卟啉 (tetrapyrzino porphyr azine) 等。作為萘四羰基化合物, 可以係任何者, 但是較佳為萘四羧酸二酐 (NTCDA)、萘雙醯亞胺化合物 (NTCDI)、紫環酮顏料 (顏料橙 (Pigmen t Orange) 43、顏料紅 (Pigment Red) 194 等)。作為蒽四羰基化合物, 可以係任何者, 但是較佳為蒽四羧酸酐 (PTCDA)、蒽雙醯亞胺化合物 (PTC DI)、苯并咪唑稠環物 (PV)。TCNQ 化合物係指取代或未取代的 TCNQ、及將 TCNQ 的苯環部分取代為另一個芳香環或雜環而得者, 例如為 TCNQ (四氰基對苯二醯二甲烷)、TCNAQ (四氰蔥醯)、TCN3T (2,2'-((2E,2'' E)-3',4'-烷基經取代-5H,5''H-[2,2':5',2''-三噻吩]-5,5''-二亞基)二丙二腈衍生物 (2,2'-((2E, 2''E)-3',4'-Alkyl substituted-5H, 5''H-[2,2':5',2''-terthi ophene]-5,5''-diylidene) dimalononitrile derivatives)) 等。還可舉出石墨烯。以下示出 n 型有機半導體材料的特佳例。

【0018】 另外, 作為式中的 R , 可以係任何者, 但是氫原子、取代或未取代且支鏈或直鏈的烷基 (較佳為碳數 1~18 者, 更佳為碳數 1~12 者, 進一步較佳為碳數 1~8 者)、取代或未取代的芳基 (較佳為碳數 6~30 者, 更佳為碳數 6~20 者, 進一步較佳為碳數 6~14 者) 中的任一個為較佳。 M e 為甲基。

【0019】 [化學式 5]



有機半導體層中所含之顯示半導體的特性之有機材料可以係 1 種，亦可以係 2 種以上。

【0020】 通常，將上述材料摻合於溶劑中，以層狀應用並進行乾燥而製膜。作為應用方法，能夠參閱後述之水溶性樹脂層的記載。

作為溶劑，例如可舉出己烷、辛烷、癸烷、甲苯、二甲苯、乙基苯、1-甲基萘等烴系溶劑；例如，丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；例如，二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、四氯乙烷、氯苯、二氯苯、氯甲苯等鹵化烴系溶劑；例如，乙酸乙酯、乙酸丁酯、醋酸戊酯（amyl acetate）等酯系溶劑；例如，甲醇、丙醇、丁醇、戊醇、

己醇、環己醇、甲基纖維溶劑、乙基纖維溶劑、乙二醇等醇系溶劑；例如，二丁醚、四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚等醚系溶劑；例如，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、1-甲基-2-吡咯啉酮、1-甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亞碲等極性溶劑等。該等溶劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

形成有機半導體層之組成物(有機半導體形成用組成物)中的有機半導體的比例較佳為 0.1~80 質量%，更佳為 0.1~30 質量%，藉此能夠形成任意厚度的膜。

【0021】 又，可以在有機半導體形成用組成物中摻合樹脂黏合劑。在該情形下，能夠將形成膜之材料和黏合劑樹脂溶解或分散於前述適當的溶劑中以製成塗佈液並藉由各種塗佈法來形成薄膜。作為樹脂黏合劑，能夠舉出聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳酯、聚酯、聚醯胺、聚醯亞胺、聚胺酯、聚矽氧烷、聚碲、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酯、纖維素、聚乙烯，聚丙烯等絕緣性聚合物、及該等共聚物、聚乙烯吡啶、聚矽烷等光電導性聚合物、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚對伸苯基伸乙烯等導電性聚合物等。樹脂黏合劑可以單獨使用，或可以併用複數種。若考慮薄膜的機械性強度，則玻璃轉移溫度高的樹脂黏合劑為較佳，若考慮電荷遷移率，則包含不含極性基團之結構的光電導性聚合物或導電性聚合物之樹脂黏合劑為較佳。

【0022】 在摻合樹脂黏合劑之情形下，其摻合量在有機半導體層中以 0.1~30 質量%使用為較佳。樹脂黏合劑可以使用 1 種，亦可以使用複數種。在使用複數種之情形下，其總量在上述範圍內。

依據用途，可以單獨及添加有各種半導體材料、添加劑之混合溶液塗佈於基板等上，以製成包含複數種材料種類之混合膜。例如，在製作光電轉換

層之情形下，能夠使用與另一種半導體材料的混合溶液等。

又，製膜時，可以對基板進行加熱或冷卻，且藉由改變基板的溫度而能夠控制膜質或膜中的分子的堆積。作為基板的溫度，並無特別限制，但是較佳為 $-200^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $0^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

所形成之有機半導體層能夠藉由後處理來調節特性。例如，藉由暴露經加熱處理或蒸汽化之溶劑，改變膜的形態或膜中的分子的堆積，藉此能夠提高特性。又，藉由暴露於氧化性或還原性氣體或溶劑、物質等、或將它們進行混合，引起氧化或還原反應，能夠調節膜中的載子密度。

關於有機半導體層的膜厚，並無特別限制，依據所使用之器件的種類等不同，但是較佳為 $5\text{nm}\sim 50\mu\text{m}$ ，更佳為 $10\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ ，進一步較佳為 $20\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

【0023】 <水溶性樹脂層（水溶性樹脂組成物）>

水溶性樹脂層包含水溶性樹脂。水溶性樹脂係指 23°C 的條件下的相對於水 100g 溶解之樹脂的量為 1g 以上之樹脂， 5g 以上之樹脂為較佳， 10g 以上為更佳， 30g 以上為進一步較佳。雖然沒有上限，但是 100g 為符合實際。

【0024】 又，本發明中，作為水溶性樹脂，還能夠使用醇溶解性樹脂。作為醇溶解性樹脂，能夠舉出聚乙烯縮醛。作為能夠用作溶劑之醇，可以選擇通常使用者，但是例如可舉出異丙醇。醇溶解性樹脂係指 23°C 的條件下的相對於醇（例如） 100g 之溶解度為 1g 以上之樹脂， 10g 以上之樹脂為較佳， 20g 以上為更佳。雖然沒有上限，但是 30g 以下為符合實際。另外，只要無特別說明，則本發明中，將醇溶解性樹脂定義為包含在水溶性樹脂中。

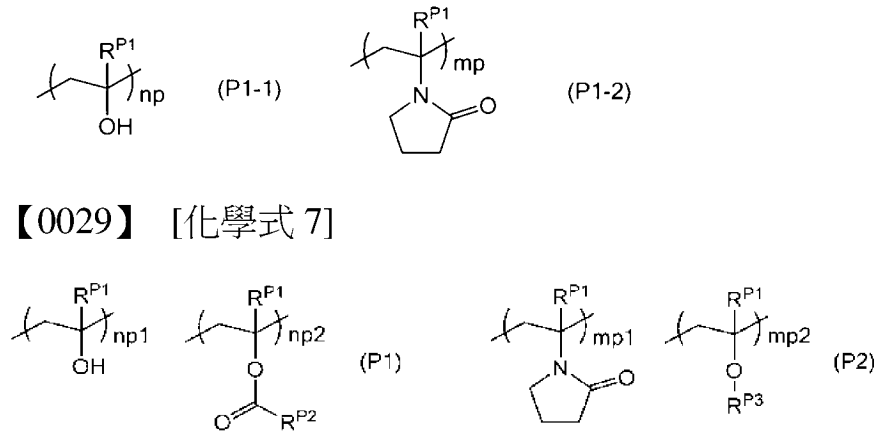
【0025】 水溶性樹脂係包含親水性基團之樹脂為較佳，作為親水性基團，

可例示羥基、羧基、磺酸基、磷酸基、醯胺基、醯亞胺基等。

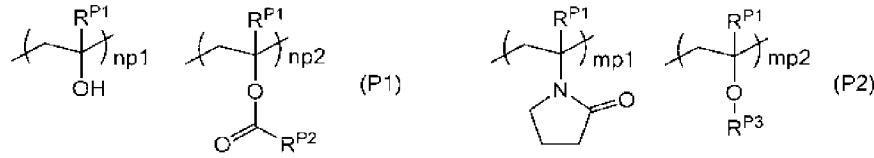
【0026】 作為水溶性樹脂，具體而言，能夠舉出聚乙烯吡咯啉酮（PVP）、聚乙烯醇（PVA）、水溶性多糖類（水溶性纖維素（甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素等）、普魯蘭多醣或普魯蘭多醣衍生物、澱粉、羥丙基澱粉、羧甲基澱粉、幾丁聚糖、環糊精）、聚環氧乙烷、聚乙基嘮唑啉等。又，可以從其中選擇 2 種以上來使用，亦可以用作共聚物。

【0027】 具體而言，本發明中，水溶性樹脂包含由式（P1-1）表示的構成單元及由式（P1-2）表示的構成單元中的至少 1 種構成單元為較佳，包含由下述式（P1）表示的構成單元或由式（P2）表示的構成單元之水溶性樹脂為更佳。

【0028】 [化學式 6]



【0029】 [化學式 7]



【0030】 式（P1-1）及（P1-2）中， R^{P1} 分別獨立地表示氫原子或甲基。 n 、 p 及 mp 為正整數。聚合物可以僅由該等構成單元構成，但是亦可以係由式（P1-1）或（P1-2）表示的構成單元與其他構成單元的共聚物。

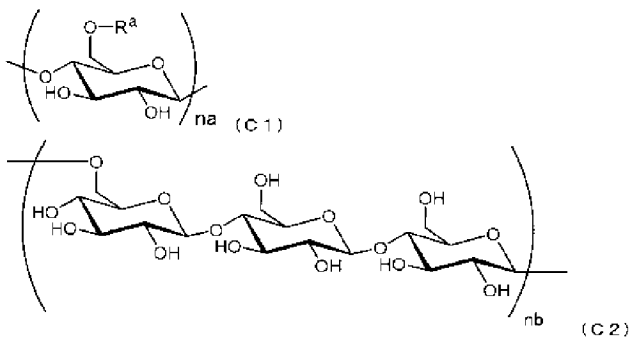
【0031】 關於由式（P1）及（P2）表示的構成單元，作為考慮到成為共聚物者而示出。該等式中的 R^{P1} 與式（P1-1）及（P1-2）中的 R^P 含義相同。

作為 R^{P2} ，可舉出 $-L^P-T^P$ 的基團。 L^P 為單鍵或下述連結基 L 。 T^P 為取代基，可舉出下述取代基 T 的例子。其中，烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、炔基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、或芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳）等的烴基為較佳。在發揮本發明的效果之範圍內，該等烷基、烯基、炔基、芳基、芳烷基還可以具有在取代基 T 中規定之基團。

式 (P1) 及 (P2) 表示共聚物。式中的 $np1$ 及 $np2$ 以及 $mp1$ 及 $mp2$ 為質量基準下的分子中的構成比例，且分別獨立地為 10 質量%以上且小於 100 質量%。但是， $np1+np2$ 、 $mp1+mp2$ 分別無法超過 100 質量%。在 $np1+np2$ 、 $mp1+mp2$ 分別小於 100 質量%之情形下，係指包含其他構成單元之共聚物。

【0032】 作為水溶性樹脂，可例示包含由下述式 (C1) 表示的結構之纖維素、包含由式 (C2) 表示的結構之普魯蘭多醣。

[化學式 8]



【0033】 na 、 nb 為正整數。 R^a 為 $(CH_2CH_2O)_{ma}H$ 、 CH_2COONa 或氫原子。 ma 為 1~2 的整數。式 (C1)、(C2) 的羟基可以適當地被取代基 T 或將其

和連結基 L 組合而得之基團取代。取代基 T 在存在複數個時可以相互鍵結、或者經由連結基 L 或不經由該連結基 L 而與式中的環鍵結以形成環。

【0034】 作為取代基 T，可舉出烷基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，1~6 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~21 為較佳，7~15 為更佳，7~11 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~24 為較佳，2~12 為更佳，2~6 為進一步較佳）、炔基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、羥基、胺基（碳數 0~24 為較佳，0~12 為更佳，0~6 為進一步較佳）、硫醇基、羧基、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、烷氧基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、芳氧基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、醯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、醯氧基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳醯基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳）、芳醯氧基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳）、胺甲醯基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、胺磺醯基（碳數 0~12 為較佳，0~6 為更佳，0~3 為進一步較佳）、磺基、烷基磺醯基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、芳基磺醯基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、雜環基（碳數 1~12 為較佳，1~8 為更佳，2~5 為進一步較佳，包含 5 員環或 6 員環為較佳）、（甲基）丙烯醯基、（甲基）丙烯醯氧基、鹵素原子（例如，氟原子、氯原子、溴原子、碘原子）、氧代基（=O）、亞胺基（=NR^N）、亞烷基（=C（R^N）₂）等。R^N 為氫原子或烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳），氫原子、甲基、乙基

或丙基為較佳。各取代基中所含之烷基部位、烯基部位及炔基部位可以係鏈狀，亦可以係環狀，亦可以係直鏈，還可以係支鏈。在上述取代基 T 為能夠使用取代基之基團之情形下，還可以具有取代基 T。例如，烷基可以成為鹵化烷基，亦可以成為（甲基）丙烯醯氧基烷基、胺基烷基、羧基烷基。在取代基為羧基、胺基等能夠形成鹽之基團之情形下，該基團可以形成鹽。

【0035】 作為連結基 L，可舉出伸烷基（碳數 1~24 為較佳，1~12 為更佳，1~6 為進一步較佳）、伸烯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、伸炔基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、（寡聚）伸烷氧基（1 個構成單元中的伸烷基的碳數係 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳；重複次數係 1~50 為較佳，1~40 為更佳，1~30 為進一步較佳）、伸芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、氧原子、硫原子、磺醯基、羰基、硫羰基、-N^{R^N}-及該等的組合之連結基。伸烷基可以具有下述取代基 T。例如，伸烷基可以具有羥基。關於連結基 L 中所含之原子數，除氫原子以外係 1~50 為較佳，1~40 為更佳，1~30 為進一步較佳。連結原子數係指與連結相關之位於原子團中最短路徑之原子數。例如，若為-CH₂-(C=O)-O-，則與連結相關之原子係 6 個，即使除氫原子以外，亦係 4 個。另一方面，與連結相關之最短原子為-C-C-O-，成為 3 個。作為該連結原子數，1~24 為較佳，1~12 為更佳，1~6 為進一步較佳。另外，上述伸烷基、伸烯基、伸炔基、（寡聚）伸烷氧基可以係鏈狀，亦可以係環狀，亦可以係直鏈，還可以係支鏈。在連結基為能夠形成-NR^N-等鹽之基團之情形下，該基團可以形成鹽。

【0036】 關於水溶性樹脂，引用國際公開第 2016/175220 號中所記載之樹

脂，並編入本說明書中。

【0037】 關於水溶性樹脂的重量平均分子量，在聚乙烯吡咯啉酮之情形下，係 50,000~400,000 為較佳，在聚乙烯醇之情形下，係 15000~100,000 為較佳，在其他樹脂之情形下，在 10,000~300,000 的範圍內為較佳。

又，本發明中所使用之水溶性樹脂的分子量分散度係 1.0~5.0 為較佳，2.0~4.0 為更佳。

【0038】 水溶性樹脂組成物中的水溶性樹脂的含量，可以依需要適當地調節，但是在固體成分中，係 30 質量%以下為較佳，25 質量%以下為更佳，20 質量%以下為進一步較佳。作為下限，1 質量%以上為較佳，2 質量%以上為更佳，4 質量%以上為進一步較佳。

水溶性樹脂組成物可以僅包含 1 種水溶性樹脂，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情形下，總量在上述範圍為較佳。

【0039】 關於溶解水溶性樹脂之溶劑，典型地係水，但是亦可以係醇等水溶性溶劑與水的混合溶劑。本說明書中，有時將該種溶劑稱為水系溶劑。在水系溶劑為混合溶劑之情形下，23℃的條件下的對水的溶解度係 1g 以上的有機溶劑與水的混合溶劑為較佳。有機溶劑 23℃的條件下的對水的溶解度係 10g 以上為更佳，30g 以上為進一步較佳。

水溶性樹脂組成物可以僅包含 1 種溶劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0040】 <<包含乙炔基之界面活性劑>>

本發明中，在水溶性樹脂組成物中含有包含乙炔基之界面活性劑。

不會在通常係疏水性的有機半導體層上產生氣泡並能夠維持適當的潤

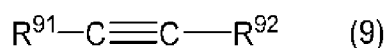
濕性之界面活性劑中需要一定程度的疏水性。另一方面，在疏水性強的情形下，清洗時，界面活性劑殘留於有機半導體層上。為了避免該情形，一邊利用水溶性樹脂夾帶界面活性劑一邊清洗之形態為較佳。另一方面，若夾帶側的水溶性樹脂的水溶性過強，則容易凝聚，例如在旋塗的塗佈旋轉中容易產生條紋不均。亦即，存在界面活性劑的疏水性與水溶性樹脂的親水性的平衡良好的區域。通過該種機制，理解為發揮藉由將包含乙炔基之界面活性劑與將溶解速度規定在特定的範圍內之水溶性樹脂層進行組合而採用之相互作用，並發揮本發明的效果。

包含乙炔基之界面活性劑可以在分子內包含乙炔基。乙炔基在分子內的數量並無特別限制，但是 1~10 為較佳，1~5 為更佳，1~3 為進一步較佳，1~2 為更進一步較佳。

【0041】 包含乙炔基之界面活性劑的分子量相對較小為較佳，2000 以下為較佳，1500 以下為更佳，1000 以下為進一步較佳。雖然並無特別下限值，但是 200 以上為符合實際。

【0042】 包含乙炔基之界面活性劑係由下述式(9)表示的化合物為較佳。

[化學式 9]



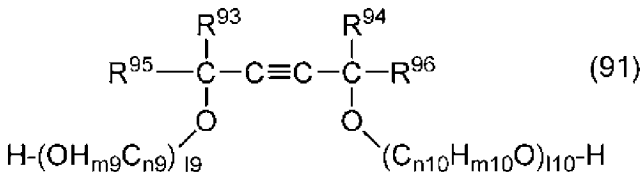
式中， R^{91} 及 R^{92} 分別獨立地為碳數 3~15 的烷基、碳數 6~15 的芳香族烴基、或碳數 4~15 的芳香族雜環基。芳香族雜環基的碳數係 1~12 為較佳，2~6 為更佳，2~4 為進一步較佳。芳香族雜環係 5 員環或 6 員環為較佳。芳香族雜環所包含之雜原子係氮原子、氧原子或硫原子為較佳。

R^{91} 及 R^{92} 可以分別獨立地具有取代基，作為取代基，可舉出上述取代

基 T 的例子。

【0043】 式 (9) 的化合物由下述式 (91) 表示為較佳。

[化學式 10]



【0044】 $\text{R}^{93}\sim\text{R}^{96}$ 分別獨立地為碳數 1~24 的烴基， n_9 為 1~6 的整數， m_9 為 n_9 的 2 倍的整數， n_{10} 為 1~6 的整數， m_{10} 為 n_{10} 的 2 倍的整數， l_9 及 l_{10} 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。 $\text{R}^{93}\sim\text{R}^{96}$ 為烴基，但是其中，烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、烯基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、炔基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳基（碳數 6~22 為較佳，6~18 為更佳，6~10 為進一步較佳）、芳烷基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳）為較佳。烷基、烯基、炔基可以係鏈狀，亦可以係環狀，亦可以係直鏈，還可以係支鏈。在發揮本發明的效果之範圍內， $\text{R}^{93}\sim\text{R}^{96}$ 可以具有取代基 T。又， $\text{R}^{93}\sim\text{R}^{96}$ 可以相互鍵結或經由連結基 L 而形成環。取代基 T 在存在複數個時可以相互鍵結、或者經由連結基 L 或不經由該連結基 L 而與式中的烴基鍵結以形成環。

R^{93} 、 R^{94} 係烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）為較佳。其中，甲基為較佳。

R^{95} 、 R^{96} 係烷基（碳數 1~12 為較佳，2~6 為更佳，3~6 為進一步較佳）為較佳。其中， $-(\text{C}_{n11}\text{R}^{98}_{m11})-\text{R}^{97}$ 為較佳。其中， R^{97} 及 R^{98} 分別獨立

地係氫原子或烷基(碳數 1~12 為較佳,1~6 為更佳,1~3 為進一步較佳)為較佳。n11 為 1~6 的整數,1~3 的整數為較佳。m11 為 n11 的 2 倍的數。

R⁹⁵、R⁹⁶ 係異丁基為特佳。

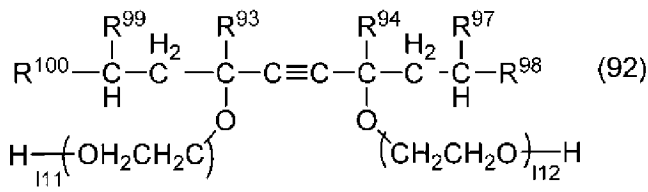
n9 為 1~6 的整數,1~3 的整數為較佳。m9 為 n9 的 2 倍的整數。

n10 為 1~6 的整數,1~3 的整數為較佳。m10 為 n10 的 2 倍的整數。

19 及 110 分別獨立地為 0~12 的數。其中,19+110 係 0~12 的數為較佳,0~8 的數為更佳,0~6 的數為進一步較佳,超過 0 且小於 6 的數為更進一步較佳,超過 0 且 3 以下的數為更進一步較佳。另外,對於 19、110,有時式(91)的化合物成為其數不同的化合物的混合物,此時,19 及 110 的數、或者 19+110 可以係包含小數點以下之數。

【0045】 由式(91)表示的界面活性劑係由下述式(92)表示的界面活性劑為較佳。

[化學式 11]



R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁷~R¹⁰⁰ 分別獨立地為碳數 1~24 的烴基,111 及 112 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁷~R¹⁰⁰ 中,烷基(碳數 1~12 為較佳,1~6 為更佳,1~3 為進一步較佳)、烯基(碳數 2~12 為較佳,2~6 為更佳,2~3 為進一步較佳)、炔基(碳數 2~12 為較佳,2~6 為更佳,2~3 為進一步較佳)、芳基(碳數 6~22 為較佳,6~18 為更佳,6~10 為進一步較佳)、芳烷基(碳數 7~23 為較佳,7~19 為更佳,7~11 為進

一步較佳) 為較佳。烷基、烯基、炔基可以係鏈狀，亦可以係環狀，亦可以係直鏈，還可以係支鏈。在發揮本發明的效果之範圍內， R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ 可以具有取代基 T。又， R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ 可以相互鍵結或經由連結基 L 而形成環。取代基 T 在存在複數個時可以相互鍵結、或者經由連結基 L 或不經由該連結基 L 而與式中的烴基鍵結以形成環。

R^{93} 、 R^{94} 、 $R^{97} \sim R^{100}$ 分別獨立地表示烷基(碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳) 為較佳。其中，甲基為較佳。

111+112 係 0~12 的數為較佳，0~8 的數為更佳，0~6 的數為進一步較佳，超過 0 且小於 6 的數為進一步較佳，超過 0 且 5 以下的數為更進一步較佳，超過 0 且 4 以下的數為更進一步較佳，可以係超過 0 且 3 以下的數，亦可以係超過 0 且 1 以下的數。另外，對於 111、112，有時式(92)的化合物成為其數不同的化合物的混合物，此時，111 及 112 的數、或者 111+112 可以係包含小數點以下之數。

【0046】 作為包含乙炔基之界面活性劑，可舉出下述薩非諾爾(Surfynol) 104 系列(商品名稱，Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.)、下述 Acetyrenol 1 E00、Acetyrenol E40、Acetyrenol E13T、Acetyrenol 60(均為商品名稱，Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.製造)，其中，薩非諾爾 104 系列、Acetyrenol E00、Acetyrenol E40、Acetyrenol E13T 為較佳，Acetyrenol E40、Acetyrenol E13T 為更佳。另外，薩非諾爾 104 系列與 Acetyrenol E00 為相同結構的界面活性劑。

【0047】 水溶性樹脂組成物中，在固體成分中，包含乙炔基之界面活性劑的含量較佳為 0.05 質量%以上，更佳為 0.07 質量%以上，進一步較佳為 0.

1 質量%以上。又，上限值較佳為 20 質量%以下，更佳為 15 質量%以下，進一步較佳為 10 質量%以下。包含乙炔基之界面活性劑可以使用 1 種，亦可以使用複數種。在使用複數種之情形下，其總量在上述範圍內。

【0048】 包含乙炔基之界面活性劑的、23℃的條件下的 0.1 質量%水溶液的表面張力係 45mN/m 以下為較佳，40mN/m 以下為更佳，35mN/m 以下為進一步較佳。作為下限，5mN/m 以上為較佳，10mN/m 以上為更佳，15mN/m 以上為進一步較佳。包含乙炔基之界面活性劑的表面張力可以依據所選擇之界面活性劑的種類適當地選擇。

【0049】 <<其他界面活性劑>>

在水溶性樹脂組成物中還可以包含其他用於提高塗佈性之界面活性劑。

作為界面活性劑，只要係降低表面張力者，則可以係非離子系、陰離子系、兩性氟系等任一種。作為界面活性劑，例如能夠使用聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯鯨蠟基醚、聚氧乙烯硬脂基醚等聚氧乙烷基醚類、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚等聚氧乙烷基芳基醚類、聚氧乙烯硬質酸酯等聚氧乙烷基酯類、去水山梨糖醇單月桂酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨糖醇二硬脂酸酯、去水山梨糖醇單油酸酯、去水山梨糖醇油酸酯、去水山梨糖醇三油酸酯等去水山梨糖醇烷基酯類、甘油單硬脂酸酯、甘油單油酸酯等單甘油烷基酯等包含氟或矽之寡聚物等非離子系界面活性劑；十二烷基苯磺酸鈉等烷基苯磺酸鹽類、丁基萘磺酸鈉、戊基萘磺酸鈉、己基萘磺酸鈉、辛基萘磺酸鈉等烷基萘磺酸鹽類、月桂基硫酸鈉等烷基硫酸鹽類、十二烷基磺酸鈉等烷基磺酸鹽類、二月桂基磺基琥珀酸鈉等磺基琥珀酸酯鹽類等陰離子系界面活性劑；月桂基甜菜鹼、硬脂甜菜鹼等烷基甜菜鹼類、

胺基酸類等兩性界面活性劑。

【0050】 在水溶性樹脂組成物包含其他界面活性劑之情形下，以包含乙炔基之界面活性劑與其他界面活性劑的總量計，在固體成分中，界面活性劑的添加量係以較佳為 0.05～20 質量%、更佳為 0.07～15 質量%、進一步較佳為 0.1～10 質量%的比例包含之量。該等界面活性劑可以使用 1 種，亦可以使用複數種。在使用複數種之情形下，其總量在上述範圍內。

又，本發明中還能夠設為實質上不含其他界面活性劑之構成。所謂實質上不含，係指其他界面活性劑的含量為包含乙炔基之界面活性劑的含量的 5 質量%以下，3 質量%以下為較佳，1 質量%以下為進一步較佳。

【0051】 <<防腐劑/抗真菌劑（防腐劑等）>>

在水溶性樹脂組成物中含有防腐劑或抗真菌劑亦為較佳。

作為防腐劑/抗真菌劑（以下，防腐劑等），包含抗菌或抗真菌作用之添加劑包含選自水溶性或水分散性有機化合物中之至少 1 個為較佳。作為防腐劑等包含抗菌或抗真菌作用之添加劑，能夠舉出有機系抗菌/抗真菌劑、無機系抗菌/抗真菌劑、天然系抗菌/抗真菌劑等。例如，抗菌或抗真菌劑能夠使用（株）Toray Research Center, Inc.發佈的“抗菌/抗真菌技術”中所記載者。

本發明中，藉由在水溶性樹脂層中摻合防腐劑等，可更加有效地發揮抑制由長期在室溫下保管之後的溶液內部的菌增殖引起之塗佈缺陷增加之效果。

【0052】 作為防腐劑等，可舉出酚醚系化合物、咪唑系化合物、砒系化合物、N-鹵代烷硫基化合物、苯胺系化合物、吡咯系化合物、四級銨鹽、胂系

化合物、吡啶系化合物、三吡啶系化合物、苯并異噻唑啉系化合物、異噻唑啉系化合物等。具體而言，例如可舉出 2-（4-硫氰酸甲基）苯并咪唑、1,2-苯并噻唑啉酮、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、N-氟二氯甲硫基-鄰苯二甲醯亞胺、2,3,5,6-四氯間苯二睛、N-三氯甲硫基-4-環己烯-1,2-二甲醯亞胺、8-喹啉酸酮、氧化雙（三丁基錫）、2-（4-噻唑基）苯并咪唑、2-苯并咪唑胺甲酸甲酯、10，10'-氧代雙吩噁砒、2,3,5,6-四氯-4-（甲基磺）吡啶、雙（2-吡啶基硫-1-氧化物）鋅、N,N-二甲基-N'-（氟二氯甲硫基）-N'-苯磺醯胺、聚-（六亞甲基縮二胍）鹽酸鹽、二硫-2-2'-雙、2-甲基-4,5-三亞甲基-4-異噻唑啉-3-酮、2-溴-2-硝基-1,3-丙二醇、六氫-1,3-三-（2-羥乙基）-S-三吡、對氯-間二甲苯酚、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、甲基苯酚等。

【0053】 作為天然系抗菌/抗真菌劑，具有將蟹、蝦的甲殼等所含之殼質水解而獲得之鹼性多糖類幾丁聚醣。包含在胺基酸的兩側複合有金屬之胺基金屬之 Nikko 公司的“商品名稱為 Holon Killer Beads Celler”為較佳。

【0054】 在總固體成分中，水溶性樹脂組成物中的防腐劑等的含量係 0.005～5 質量%為較佳，0.01～3 質量%為更佳，0.05～2 質量%為進一步較佳，0.1～1 質量%為更進一步較佳。所謂防腐劑等，可以使用 1 種，亦可以使用複數種。在使用複數種之情形下，其總量在上述範圍內。

防腐劑等的抗菌效果的評價能夠遵照 JIS Z 2801（抗菌加工產品-抗菌性試驗方法·抗菌效果）來進行。又，抗真菌效果的評價能夠遵照 JIS Z 2911（霉抵抗性試驗）來進行。

【0055】 <<遮光劑>>

水溶性樹脂組成物包含遮光劑為較佳。藉由摻合遮光劑，能夠進一步抑

制由光引起之對有機半導體層等的損傷。

在水溶性樹脂組成物的固體成分中，遮光劑的摻合量較佳為 1~50 質量%，更佳為 3~40 質量%，進一步較佳為 5~25 質量%。遮光劑可以使用 1 種，亦可以使用複數種。在使用複數種之情形下，其總量在上述範圍內。

【0056】 水溶性樹脂層較佳為由水溶性樹脂組成物形成。

作為水溶性樹脂組成物的應用方法，塗佈為較佳。作為應用方法的例子，能夠舉出狹縫塗佈法、流延法、刮刀塗佈法、線棒塗佈法、噴塗法、浸漬（Dipping）塗佈法、液珠塗佈法、氣刀塗佈法、簾塗佈法、噴墨法、旋塗法、朗繆爾-布洛傑特（Langmuir-Blodgett）（LB）法等。利用流延法、旋塗法及噴墨法為進一步較佳。藉由該種製程，能夠以低成本生產表面平滑且大面積的水溶性樹脂層。

【0057】 水溶性樹脂層的厚度係 0.1 μm 以上為較佳，0.5 μm 以上為更佳，1.0 μm 以上為進一步較佳，2.0 μm 以上為更進一步較佳。作為水溶性樹脂層的厚度的上限值，10 μm 以下為較佳，5.0 μm 以下為更佳，3.0 μm 以下為進一步較佳。

水溶性樹脂層例如能夠藉由將上述水溶性樹脂組成物應用於有機半導體層上並使其乾燥來形成。

水溶性樹脂層的膜厚的膜厚面內均勻性係 5%以下為較佳，3%以下為較佳，1%以下為更佳，0.5%以下為進一步較佳。作為下限值，0.1%以上為符合實際。對於膜厚的膜厚面內均勻性，採用依據後述之實施例中所記載之方法測量之值。

【0058】 水溶性樹脂組成物的固體成分濃度係 0.5~30 質量%為較佳，1.0

~20 質量%為更佳，2.0~14 質量%為進一步較佳。藉由將固體成分濃度設在上述範圍內，能夠進一步均勻地進行塗佈。

【0059】 本發明中，水溶性樹脂層設定成在浸漬於 25°C 的水中時能夠以 0.1~3.0 μm /秒的速度進行溶解。藉由設為該種溶解速度，與界面活性劑相互作用或者補充界面活性劑的功能，實現有機半導體層等的良好的保護，並且實現塗膜時的優異的塗佈面狀，且能夠賦予清洗時的迅速且確實的清洗性。上述溶解速度的上限值如上所述，但是進而係 2.5 μm /秒以下為較佳，2.2 μm /秒以下為更佳，2 μm /秒以下為進一步較佳。作為下限，0.05 μm /秒以上為較佳，0.1 μm /秒以上為更佳，0.2 μm /秒以上為進一步較佳。水溶性樹脂層的溶解速度的測量方法基於後述之實施例中採用之方法。水溶性樹脂層的溶解速度的調節方法可以依據本技術領域的常規方法。例如，能夠藉由增加或減少水溶性樹脂組成物的分子量、或者調節低分子量的樹脂與高分子量的樹脂之混合比來進行調節。

【0060】 水溶性樹脂組成物與構件的靜態接觸角係 69°以下為較佳，50°以下為更佳，40°以下為進一步較佳。作為下限，可以係 0°，但是 2°以上為符合實際。藉由將該靜態接觸角設為上述上限值以下，可抑制塗佈不均，可獲得良好的塗佈均勻性之效果。靜態接觸角的測量方法基於後述之實施例中採用之方法。水溶性樹脂組成物的靜態接觸角的調節方法可以依據本技術領域的常規方法。例如，藉由調節水溶性樹脂組成物中的水溶性樹脂與包含乙炔基之界面活性劑的混合比、或者進一步混合不含乙炔基之界面活性劑、或者增加界面活性劑側鏈的烷氧基鏈長，接觸角會增加。

【0061】 <感光層（感光性樹脂組成物）>

感光層包含感光性樹脂，其材料能夠適當地利用本技術領域中常用者。
感光層係由還包含產酸劑之感光性樹脂組成物形成之層為較佳。亦即，可例示感光層包含光酸產生劑和感光性樹脂之態樣。

【0062】 感光性樹脂的重量平均分子量係 10,000 以上為較佳，20,000 以上為更佳，35,000 以上為進一步較佳。作為上限值，雖然並無特別規定，但是係 100,000 以下為較佳，可以設為 70,000 以下，亦可以設為 50,000 以下。

又，感光性樹脂中所含之重量平均分子量 1,000 以下的成分的量係所有感光性樹脂成分的 10 質量%以下為較佳，5 質量%以下為更佳。

感光性樹脂的分子量分散度（重量平均分子量/數平均分子量）係 1.0～4.0 為較佳，1.1～2.5 為更佳。

【0063】 形成感光層之感光性樹脂組成物可以包含溶劑。可例示感光性樹脂組成物中所含之溶劑量為 1～10 質量%之態樣。感光層較佳為化學增幅型感光層。藉由感光層為化學增幅型，能夠實現高保存穩定性和微細圖案形成性。

【0064】 感光層中的感光性樹脂的含量係 20～99.9 質量%為較佳，40～99 質量%為更佳，70～99 質量%為進一步較佳。可以包含 1 種或 2 種以上的感光性樹脂。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0065】 關於感光層，其曝光部難溶於包含有機溶劑之顯影液為較佳。難溶係指曝光部難以溶解於顯影液，具體而言，藉由在波長 365nm（i 射線）、波長 248nm（KrF 射線）及波長 193nm（ArF 射線）中的至少 1 個下以 50mJ/cm² 以上的照射量進行曝光，極性發生變化，難溶於 sp 值（溶解參數值）小於 19（MPa）^{1/2} 之溶劑為較佳，難溶於 18.5（MPa）^{1/2} 以下的溶劑為更

佳，難溶於 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的溶劑為進一步較佳。進而，藉由在波長 365nm (i 射線)、波長 248nm (KrF 射線) 及波長 193nm (ArF 射線) 中的至少 1 個下以 $50 \sim 250 \text{ mJ/cm}^2$ 的照射量進行曝光，如上所述那樣極性發生變化為更佳。

【0066】 感光層可以係負型感光層，亦可以係正型感光層。

就提高解析力的觀點而言，感光層的厚度係 $0.1 \mu\text{m}$ 以上為較佳， $0.5 \mu\text{m}$ 以上為更佳， $0.75 \mu\text{m}$ 以上為進一步較佳， $0.8 \mu\text{m}$ 以上為特佳。作為感光層的厚度的上限值， $10 \mu\text{m}$ 以下為較佳， $5.0 \mu\text{m}$ 以下為更佳， $2.0 \mu\text{m}$ 以下為進一步較佳。

進而，感光層與水溶性樹脂層的厚度總計係 $0.2 \mu\text{m}$ 以上為較佳， $1.0 \mu\text{m}$ 以上為更佳， $2.0 \mu\text{m}$ 以上為進一步較佳。作為上限值， $20.0 \mu\text{m}$ 以下為較佳， $10.0 \mu\text{m}$ 以下為更佳， $5.0 \mu\text{m}$ 以下為進一步較佳。

【0067】 感光層相對於 i 射線的照射具有感光能力為較佳。感光能力係指藉由光化射線及放射線中的至少 1 者的照射(在相對於 i 射線的照射具有感光能力之情形下，為 i 射線的照射)相對於有機溶劑(較佳為乙酸丁酯)之溶解速度發生變化。

【0068】 感光層通常使用感光性樹脂組成物來形成。感光性樹脂組成物係至少包含感光性樹脂及光酸產生劑之化學增幅型感光性樹脂組成物為較佳。

【0069】 感光性樹脂係藉由光化射線及放射線中的至少 1 者的照射而產生酸之化合物，且藉由酸的作用相對於顯影液之溶解速度發生變化為較佳。

本發明中的感光性樹脂通常係包含含有藉由酸而解離之基團之構成單元之樹脂，可以包含其他構成單元。

【0070】 本發明中，感光性樹脂係藉由酸的作用相對於顯影液（較佳為乙酸丁酯）之溶解速度發生變化之樹脂，該變化係溶解速度的下降為更佳。

感光性樹脂對 sp 值為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑之溶解速度係 40 nm/秒 以上為更佳。又，當感光性樹脂的酸可分解性基分解時，對 sp 值為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑的溶解速度小於 1 nm/秒 為更佳。

又，感光性樹脂亦係可溶於 sp 值（溶解參數值）為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑，且當由式（1）表示之構成單元中的四氫呋喃基分解或解離時難溶於 sp 值為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑之樹脂為較佳。

在此，“可溶於 sp 值（溶解參數值）為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑”，係指藉由將化合物（樹脂）的溶液塗佈於基板上並在 100°C 的條件下加熱 1 分鐘而形成之化合物（樹脂）的塗膜（厚度為 $1 \mu\text{m}$ ） 23°C 的條件下的相對於顯影液之溶解速度為 20 nm/秒 以上，“難溶於 sp 值為 $18.0 \text{ (MPa)}^{1/2}$ 以下的有機溶劑”，係指藉由將化合物（樹脂）的溶液塗佈於基板上並在 100°C 的條件下加熱 1 分鐘而形成之化合物（樹脂）的塗膜（厚度為 $1 \mu\text{m}$ ） 23°C 的條件下的相對於顯影液之溶解速度小於 10 nm/秒 。

【0071】 <<丙烯酸系聚合物>>

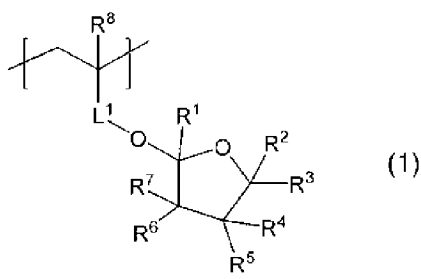
感光性樹脂係丙烯酸系聚合物為較佳。

“丙烯酸系聚合物”為加成聚合型樹脂，且為包含源自（甲基）丙烯酸或其酯之構成單元之聚合物，可以包含除了源自（甲基）丙烯酸或其酯之構成單元以外的構成單元、例如源自苯乙烯類之構成單元或源自乙烯基化合物之構成單元等。丙烯酸系聚合物中，相對於聚合物中的所有構成單元包含 50 莫耳%以上的源自（甲基）丙烯酸或其酯之構成單元為較佳，包含 80 莫

耳%以上為更佳，僅包含源自（甲基）丙烯酸或其酯之構成單元之聚合物為特佳。

【0072】 丙烯酸系聚合物包含環狀醚酯結構為較佳，包含由下述式（1）表示之構成單元為更佳。

[化學式 12]



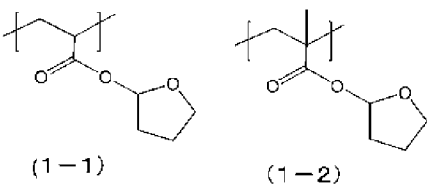
式中，R⁸表示氫原子或烷基（碳數 1～12 為較佳，1～6 為更佳，1～3 為進一步較佳），L¹表示羰基或伸苯基，R¹～R⁷分別獨立地表示氫原子或烷基。R⁸係氫原子或甲基為較佳，甲基為更佳。

L¹表示羰基或伸苯基，羰基為較佳。

R¹～R⁷分別獨立地表示氫原子或烷基。R¹～R⁷中的烷基與 R⁸含義相同，較佳的態樣亦相同。又，R¹～R⁷中的 1 個以上係氫原子為較佳，R¹～R⁷全部係氫原子為更佳。

【0073】 作為構成單元（1），尤其係（1-1）及（1-2）為較佳。

[化學式 13]

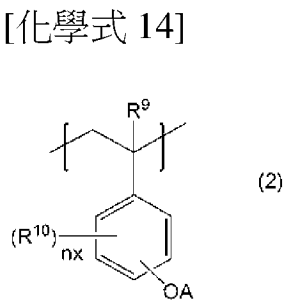


用於形成構成單元（1）之自由基聚合性單體可以使用市售品，還能夠

使用藉由公知的方法合成者。例如，能夠藉由在酸觸媒的存在下使（甲基）丙烯酸與二氫呋喃化合物進行反應來進行合成。或者，還能夠藉由與前驅物單體進行聚合之後，使羧基或酚性羥基與二氫呋喃化合物進行反應來形成。

【0074】 丙烯酸系聚合物係含有包含被保護之羧基或被保護之酚性羥基之構成單元者亦為較佳。作為能夠形成本構成單元之羧酸單體，能夠使用藉由保護羧基而能夠成為構成單元者，例如能夠舉出丙烯酸、甲基丙烯酸。又，作為構成單元，能夠舉出源自保護該等羧基之羧酸之構成單元作為較佳者。作為包含酚性羥基之單體，能夠舉出對羥基苯乙烯、 α -甲基-對羥基苯乙烯等羥基苯乙烯類等作為較佳者。其中， α -甲基-對羥基苯乙烯為更佳。

【0075】 作為包含被保護之羧基或被保護之酚性羥基之構成單元，可舉出下述式（2）的構成單元。



A 表示藉由氫原子或酸的作用而脫離之基團。作為藉由酸的作用而脫離之基團，烷基（碳數 1~12 為較佳，1~6 為更佳，1~3 為進一步較佳）、烷氧基烷基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳氧基烷基（總碳數 7~40 為較佳，7~30 為更佳，7~20 為進一步較佳）、烷氧基羰基（碳數 2~12 為較佳，2~6 為更佳，2~3 為進一步較佳）、芳氧基羰基（碳數 7~23 為較佳，7~19 為更佳，7~11 為進一步較佳）為較佳。A 還可以具有取代基，作為取代基，可舉出上述取代基 T 的例子。R¹⁰ 表示取

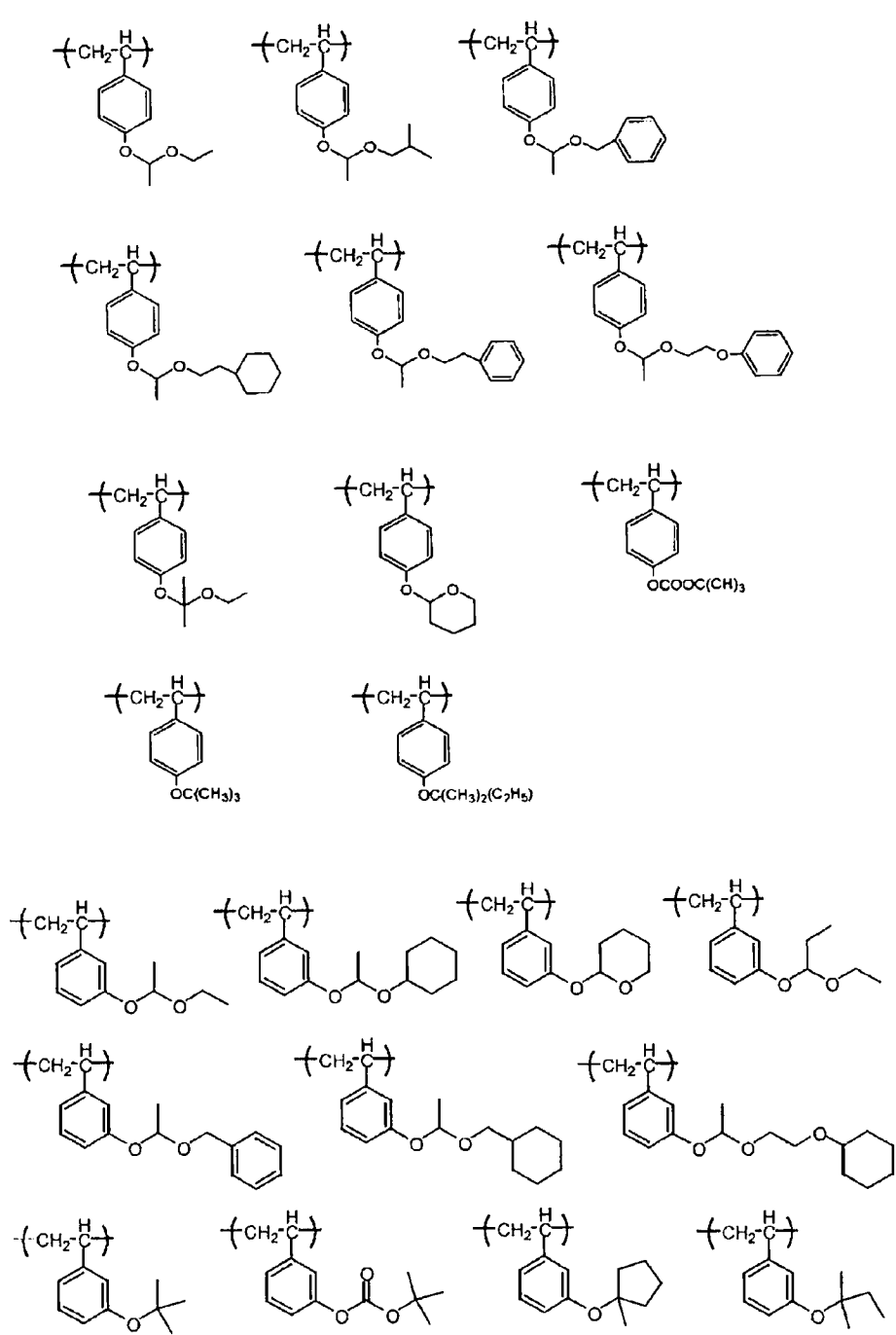
代基，可舉出取代基 T 的例子。 R^9 表示與式 (1) 中的 R^8 含義相同的基團。

n_x 表示 0~3 的整數。

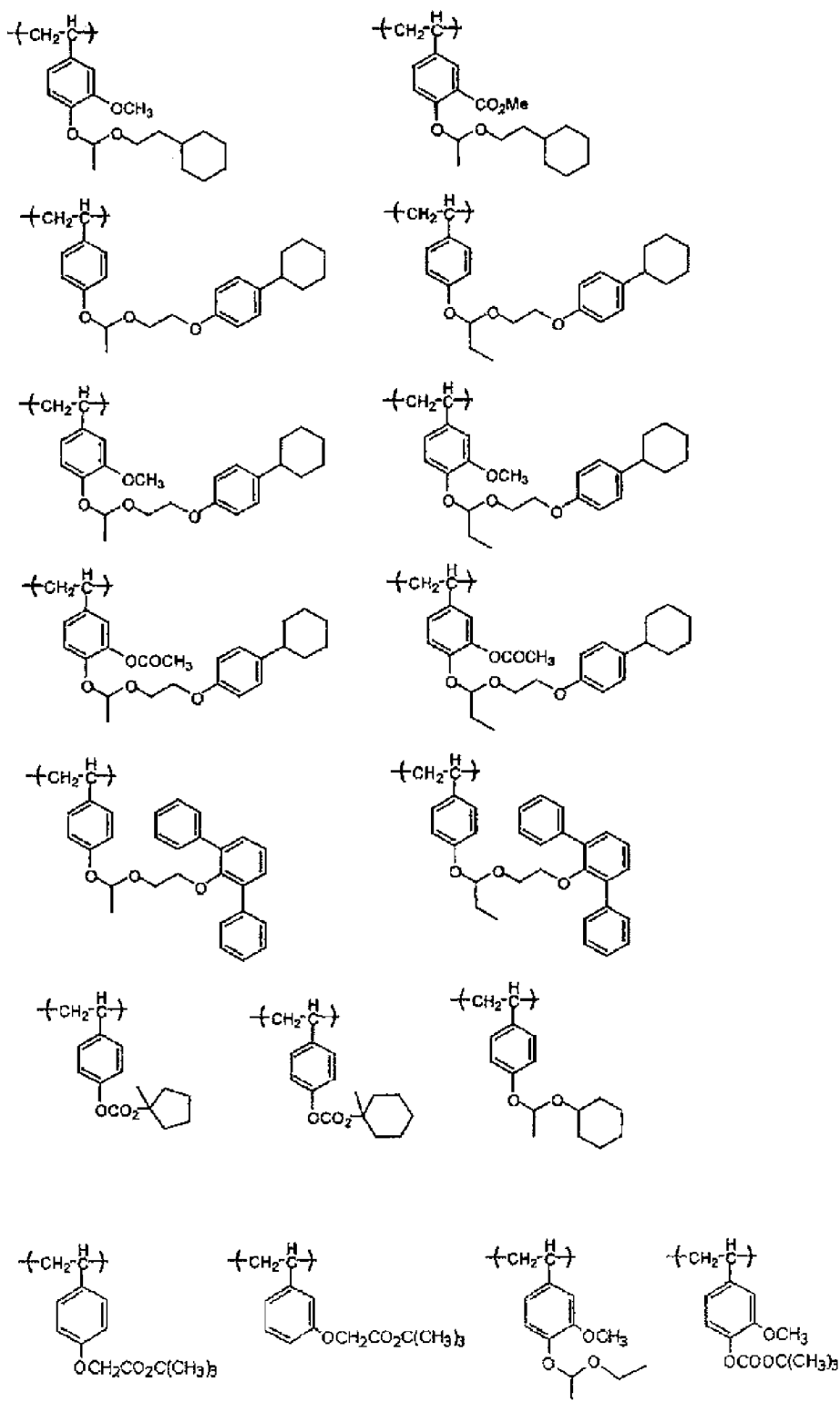
【0076】 作為藉由酸而解離之基團，日本特開 2008-197480 號公報的段落號 0039~0049 中所記載的化合物中包含藉由酸而解離之基團之構成單元亦為較佳，且日本特開 2012-159830 號公報（日本專利第 5191567 號）的段落號 0052~0056 中所記載的化合物亦為較佳，且該等內容被編入本說明書中。

【0077】 雖然以下示出構成單元 (2) 的具體例，但是本發明並不係限定於其而解釋者

[化學式 15]



[化學式 16]



【0078】 丙烯酸系聚合物中，構成單元（1）或構成單元（2）的比例係 5～80 莫耳%為較佳，10～70 莫耳%為更佳，10～60 莫耳%為進一步較佳。丙烯酸系聚合物可以僅包含 1 種構成單元（1）或構成單元（2），亦可以包含 2 種以上。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0079】 丙烯酸系聚合物可以含有包含交聯性基團之構成單元。關於交聯性基團的詳細內容，能夠參閱日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0032～0046 的記載，且該等內容被編入本說明書中。

感光性樹脂含有包含交聯性基團之構成單元（構成單元（3））之態樣亦為較佳，但是設為實質上不含包含交聯性基團之構成單元（3）之構成為較佳。藉由設為該種構成，能夠在圖案形成之後，更加有效地去除感光層。在此，實質上不含係指例如感光性樹脂的所有構成單元的 3 莫耳%以下，較佳為 1 莫耳%以下。

【0080】 感光性樹脂可以含有其他構成單元（構成單元（4））。作為用於形成構成單元（4）之自由基聚合性單體，例如能夠舉出日本特開 2004-264623 號公報的段落號 0021～0024 中所記載的化合物。作為構成單元（4）的較佳例，可舉出源自選自包含含羥基之不飽和羧酸酯、含脂環結構之不飽和羧酸酯、苯乙烯及 N 取代順丁烯二醯亞胺的組群中之至少 1 種之構成單元。其中，如（甲基）丙烯酸苄酯、（甲基）丙烯酸三環[5.2.1.02,6]癸烷-8-基、（甲基）丙烯酸三環[5.2.1.02,6]癸烷-8-基氧基乙酯、（甲基）丙烯酸異冰片酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸 2-甲基環己酯之含脂環結構之（甲基）丙烯酸酯類、或如苯乙烯之疏水性單體為較佳。

構成單元（4）能夠使用 1 種，或能夠組合 2 種以上來使用。構成丙烯酸系聚合物之所有單體單元中，含有構成單元（4）時之形成構成單元（4）之單體單元的含有率係 1～60 莫耳%為較佳，5～50 莫耳%為更佳，5～40 莫耳%為進一步較佳。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0081】 關於丙烯酸系聚合物的合成法，已知有各種方法，但是若舉一例，則能夠藉由在有機溶劑中，使用自由基聚合起始劑使包含用於至少形成構成單元（1）、構成單元（2）等之自由基聚合性單體之自由基聚合性單體混合物聚合來進行合成。

作為感光性樹脂，藉由在沒有酸觸媒的情形下，在室溫（25℃）～100℃左右的溫度下，將 2,3-二氫呋喃加成到使不飽和多元羧酸酐類共聚而得之前驅共聚物中的酸酐基而獲得之共聚物亦為較佳。

作為感光性樹脂的較佳例，還可舉出以下樹脂。

BzMA/THFMA/t-BuMA（莫耳比：20～60：35～65：5～30）

BzMA/THFAA/t-BuMA（莫耳比：20～60：35～65：5～30）

BzMA/THPMA/t-BuMA（莫耳比：20～60：35～65：5～30）

BzMA/PEES/t-BuMA（莫耳比：20～60：35～65：5～30）

BzMA 為甲基丙烯酸苄酯，THFMA 為四氫呋喃-2-基甲基丙烯酸酯，BuMA 為甲基丙烯酸丁酯，THFAA 為四氫呋喃-2-基丙烯酸酯，THPMA 為四氫-2H-吡喃-2-基甲基丙烯酸酯，PEES 為對乙氧基乙氧基苯乙烯。

【0082】 作為用於正型顯影之感光性樹脂，可例示日本特開 2013-011678 號公報中所記載者，且該等內容被編入本說明書中。

【0083】 相對於感光性樹脂組成物的總固體成分，感光性樹脂組成物中的感光性樹脂的含量係 20～99 質量%為較佳，40～99 質量%為更佳，70～99 質量%為進一步較佳。若含量在該範圍內，則顯影時的圖案形成性變得良好。感光性樹脂可以僅包含 1 種，亦可以包含 2 種以上。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。又，酸反應性樹脂佔感光性樹脂組成物中

所含之樹脂成分的 10 質量%以上為較佳，佔 50 質量%以上為更佳，佔 90 質量%以上為進一步較佳。

【0084】 <<光酸產生劑>>

感光性樹脂組成物可以包含光酸產生劑。光酸產生劑係若在波長 365nm 下曝光 100mJ/cm² 以上則分解 80 莫耳%以上之光酸產生劑為較佳。

光酸產生劑的分解度能夠藉由以下方法來求出。

在矽晶圓上形成膜厚為 700nm 的化學增幅型感光性樹脂組成物，並在 100℃的條件下加熱 1 分鐘，然後，在 365nm 下曝光 100mJ/cm²，將在 100℃的條件下加熱了 1 分鐘的基板在超音波處理下浸漬於甲醇/THF=50/50 溶液 10 分鐘。藉由利用 HPLC（高效液相色譜法）分析提取物，由以下式算出光酸產生劑的分解率。

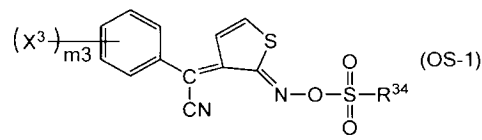
分解率（%）=分解物量（mol）/進料量（mol）×100

作為光酸產生劑，在波長 365nm 下曝光 100～250mJ/cm² 時分解 85 莫耳%以上者為較佳。

光酸產生劑係包含𠵿磺酸酯基之化合物（以下，還簡稱為𠵿磺酸鹽化合物）為較佳。

【0085】 關於𠵿磺酸鹽化合物，只要具有𠵿磺酸酯基，則並無特別限制，但是由下述式（OS-1）、後述之式（OS-103）、式（OS-104）、或式（OS-105）表示之𠵿磺酸鹽化合物為較佳。

[化學式 17]



X^3 表示烷基、烷氧基或鹵素原子。在存在複數個 X^3 之情形下，可以各自相同，亦可以不同。上述 X^3 中的烷基及烷氧基可以具有取代基。作為上述 X^3 中的烷基，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。作為上述 X^3 中的烷氧基，碳數 1~4 的直鏈狀或支鏈狀烷氧基為較佳。作為上述 X^3 中的鹵素原子，氯原子或氟原子為較佳。

m_3 表示 0~3 的整數，0 或 1 為較佳。當 m_3 為 2 或 3 時，複數個 X^3 可以相同，亦可以不同。

R^{34} 表示烷基或芳基，碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~5 的鹵化烷基、碳數 1~5 的鹵化烷氧基、可以被 W 取代之苯基、可以被 W 取代之萘基或可以被 W 取代之苯甲醯亞胺酸基為較佳。W 表示鹵素原子、氰基、硝基、碳數 1~10 的烷基、碳數 1~10 的烷氧基、碳數 1~5 的鹵化烷基或碳數 1~5 的鹵化烷氧基、碳數 6~20 的芳基、碳數 6~20 的鹵化芳基。

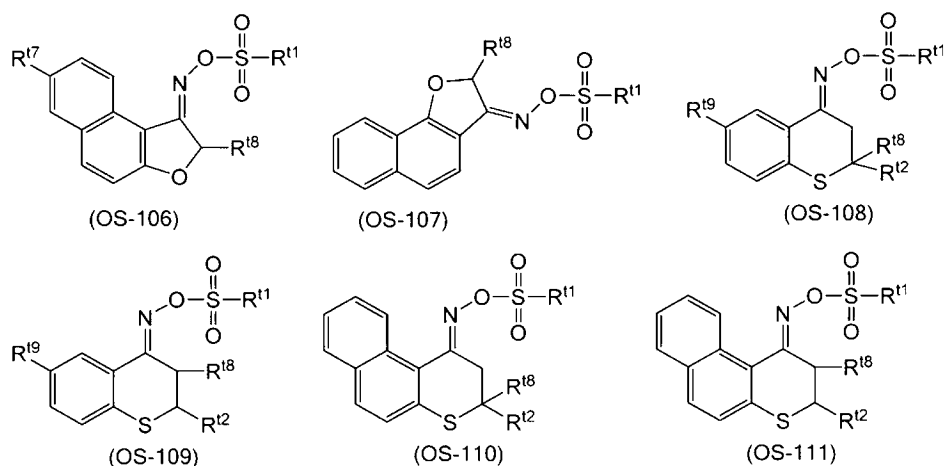
【0086】 式中， m_3 為 3， X^3 為甲基， X^3 的取代位置為鄰位， R^{34} 係碳數 1~10 的直鏈狀烷基、7,7-二甲基-2-氧代降莖甲基或對甲苯甲醯基之化合物為特佳。

【0087】 作為由式 (OS-1) 表示之膦酸鹽化合物的具體例，可例示日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0064~0068、日本特開 2015-194674 號公報的段落號 0158~0167 中所記載之以下化合物，且該等內容被編入本說明書中。

[化學式 18]

【0090】 又，由上述式（OS-103）表示之化合物係由下述式（OS-106）、（OS-110）或（OS-111）表示之化合物為特佳，由上述式（OS-104）表示之化合物係由下述式（OS-107）表示之化合物為特佳，由上述式（OS-105）表示之化合物係由下述式（OS-108）或（OS-109）表示之化合物為特佳。

[化學式 19]



R^{11} 表示烷基、芳基或雜芳基， R^{17} 表示氫原子或溴原子， R^{18} 表示氫原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基， R^{19} 表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基， R^{12} 表示氫原子或甲基。

R^{17} 表示氫原子或溴原子，氫原子為較佳。

R^{18} 表示氫原子、碳數 1~8 的烷基、鹵素原子、氯甲基、溴甲基、溴乙基、甲氧基甲基、苯基或氯苯基，碳數 1~8 的烷基、鹵素原子或苯基為較佳，碳數 1~8 的烷基為更佳，碳數 1~6 的烷基為進一步較佳，甲基為特佳。

R^{19} 表示氫原子、鹵素原子、甲基或甲氧基，氫原子為較佳。

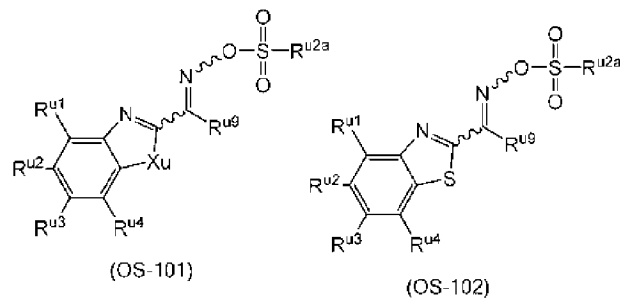
R^{12} 表示氫原子或甲基，氫原子為較佳。

又，上述𧄸磺酸鹽化合物中，關於𧄸的立體結構（E，Z），可以是任一
種，亦可以係混合物。

作為由上述式（OS-103）～（OS-105）表示之𧄸磺酸鹽化合物的具體
例，可例示日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0088～0095、日本特開
2015-194674 號公報的段落號 0168～0194 中所記載的化合物，且該等內容
被編入本說明書中。

【0091】 作為包含至少 1 個𧄸磺酸酯基之𧄸磺酸鹽化合物的其他較佳態樣，
可舉出由下述式（OS-101）、（OS-102）表示之化合物。

[化學式 20]



R^{u9} 表示氫原子、烷基、烯基、烷氧基、烷氧基羰基、醯基、胺甲醯基、
胺磺醯基、磺基、氰基、芳基或雜芳基。 R^{u9} 係氰基或芳基之態樣為更佳，
 R^{u9} 係氰基、苯基或萘基之態樣為進一步較佳。

R^{u2a} 表示烷基或芳基。

Xu 表示-O-、-S-、-NH-、-NR^{u5}-、-CH₂-、-CR^{u6}H-或-CR^{u6}R^{u7}-， $R^{u5} \sim R^{u7}$ 分別獨立地表示烷基或芳基。

$R^{u1} \sim R^{u4}$ 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、烷基、烯基、烷氧基、胺
基、烷氧基羰基、烷基羰基、芳基羰基、醯胺基、磺基、氰基或芳基。 R^{u1}
 $\sim R^{u4}$ 中的 2 個可以各自相互鍵結而形成環。此時，環可以稠合而與苯環一

起形成稠合環。

作為 $R^{u1} \sim R^{u4}$ ，氫原子、鹵素原子或烷基為較佳，又， $R^{u1} \sim R^{u4}$ 中的至少 2 個相互鍵結而形成芳基之態樣亦為較佳。其中， $R^{u1} \sim R^{u4}$ 均係氫原子之態樣為較佳。

上述之取代基均還可以具有取代基。

由上述式 (OS-101) 表示之化合物係由式 (OS-102) 表示之化合物為更佳。

又，上述𠵼磺酸鹽化合物中，關於𠵼或苯并噻唑環的立體結構 (E, Z 等)，各自可以係任一種，亦可以係混合物。

作為由式 (OS-101) 表示之化合物的具體例，可例示日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0102~0106、日本特開 2015-194674 號公報的段落號 0195~0207 中所記載的化合物，且該等內容被編入本說明書中。

上述化合物中，b-9、b-16、b-31、b-33 為較佳。

作為市售品，能夠舉出 WPAG-336 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造)、WPAG-443 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造)、MBZ-101 (Midori Kagaku Co., Ltd.製造) 等。

【0092】 作為感應光化射線之光酸產生劑，不含 1,2-醌二疊氮化物者為較佳。其理由係因為：1,2-醌二疊氮化物雖然藉由逐步型光化學反應而生成羧基，但是其量子產率係 1 以下，靈敏度低於𠵼磺酸鹽化合物。

相對於此，𠵼磺酸鹽化合物相對於由於感應光化射線而生成之酸被保護之酸基的脫保護發揮觸媒作用，因此藉由 1 個光量子的作用生成之酸有助於複數個脫保護反應，量子產率超過 1，例如，成為如 10 的數平方那樣

大的值，作為所謂的化學增幅的結果，推測可獲得高靈敏度。

又，𧰨磺酸鹽化合物由於含有具有廣度的 π 共軛系，因此直至長波長側具有吸收，不僅在遠紫外線（DUV）、ArF 射線、KrF 射線、i 射線，在 g 射線亦顯示非常高的靈敏度。

藉由使用四氫呋喃基來作為上述感光性樹脂中的酸可分解性基，能夠獲得與縮醛或縮酮相等或其以上的酸分解性。藉此，能夠藉由更短時間的後烘烤可靠地消耗酸可分解性基。進而，藉由組合使用作為光酸產生劑之𧰨磺酸鹽化合物，磺酸產生速度得到提高，因此促進酸的生成，且促進樹脂的酸可分解性基的分解。又，藉由𧰨磺酸鹽化合物分解而獲得之酸由於為分子小的磺酸，因此硬化膜中的擴散性亦高，能夠實現更加高靈敏度化。

關於光酸產生劑，相對於感光性樹脂組成物的總固體成分，使用 0.1～20 質量%為較佳，使用 0.5～18 質量%為更佳，使用 0.5～10 質量%為進一步較佳，使用 0.5～3 質量%為更進一步較佳，使用 0.5～1.2 質量%為更進一步較佳。

光酸產生劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0093】 <<其他成分>>

感光性樹脂組成物還可以包含其他成分。

<<有機溶劑>>

感光性樹脂組成物包含有機溶劑為較佳。

除了感光性樹脂以外，可製備光酸產生劑及各種添加劑的任意成分作為溶解於有機溶劑之溶液為較佳。

作為感光性樹脂組成物中使用之有機溶劑，能夠使用公知的有機溶劑，能夠例示乙二醇單烷基醚類、乙二醇二烷基醚類、乙二醇單烷基醚乙酸酯類、丙二醇單烷基醚類、丙二醇二烷基醚類、丙二醇單烷基醚乙酸酯類、二乙二醇二烷基醚類、二乙二醇單烷基醚乙酸酯類、二丙二醇單烷基醚類、二丙二醇二烷基醚類、二丙二醇單烷基醚乙酸酯類、酯類、酮類、醯胺類、內酯類等。

作為有機溶劑，例如能夠舉出(1)乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、乙二醇單丁基醚等乙二醇單烷基醚類；(2)乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丙基醚等乙二醇二烷基醚類；(3)乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙二醇單丙基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯等乙二醇單烷基醚乙酸酯類；(4)丙二醇單甲醚、丙二醇單乙基醚、丙二醇單丙基醚、丙二醇單丁基醚等丙二醇單烷基醚類；(5)丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚等丙二醇二烷基醚類；(6)丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單丙基醚乙酸酯、丙二醇單丁基醚乙酸酯等丙二醇單烷基醚乙酸酯類；(7)二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇乙基甲基醚等二乙二醇二烷基醚類；(8)二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯等二乙二醇單烷基醚乙酸酯類；(9)二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單丙基醚、二丙二醇單丁基醚等二丙二醇單烷基醚類；(10)二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二丙二醇乙基甲基醚等二丙二醇二烷基醚類；(11)二丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單乙基醚乙酸酯、二丙二醇單丙基醚乙酸酯、二丙二醇單丁基醚乙酸酯等二丙二醇單烷基醚乙酸

酯類；(12) 乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸正丙酯、乳酸異丙酯、乳酸正丁酯、
乳酸異丁酯、乳酸正戊酯、乳酸異戊酯等乳酸酯類；(13) 乙酸正丁酯、乙
酸異丁酯、乙酸正戊酯、乙酸異戊酯、乙酸正己基、乙酸 2-乙基己酯、丙酸
乙酯、丙酸正丙酯、丙酸異丙酯、丙酸正丁酯、丙酸異丁酯、丁酸甲酯、丁
酸乙酯、丁酸正丙酯、丁酸異丙酯、丁酸正丁酯、丁酸異丁酯等脂肪族羧酸
酯類；(14) 羥基乙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸乙
酯、甲氧基乙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸
乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲
基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁
基丁酸酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯等其他
酯類；(15) 甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基-正丁基酮、甲基異丁基酮、2-
庚酮、3-庚酮、4-庚酮、環己酮等酮類；(16) N-庚酮醯胺、N,N-二甲基甲
醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等醯胺類；(17)
 γ -丁內酯等內酯類等。

又，依需要，還能夠在該等有機溶劑中添加苧基乙基醚、二己基醚、乙
二醇單苧基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、異佛爾酮、
己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、苯甲醚、乙酸苧酯、苯甲酸乙酯、
草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、碳酸乙二酯，碳酸丙二酯等有機溶劑。

上述之有機溶劑中，丙二醇單烷基醚乙酸酯類或二乙二醇二烷基醚類
為較佳，二乙二醇乙基甲基醚或丙二醇單甲醚乙酸酯為特佳。

在感光性樹脂組成物包含有機溶劑之情形下，每 100 質量份的感光性
樹脂，有機溶劑的含量係 1~3,000 質量份為較佳，5~2,000 質量份為更佳，

10~1,500 質量份為進一步較佳。

該等有機溶劑能夠單獨使用 1 種，或能夠混合使用 2 種以上。

在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

進而，就溶液保存穩定性的觀點而言，感光性樹脂組成物包含鹼性化合物為較佳，就塗佈性的觀點而言，包含界面活性劑為較佳。

【0094】 <<鹼性化合物>>

感光性樹脂組成物包含鹼性化合物為較佳。

作為鹼性化合物，能夠從化學增幅阻劑中使用之化合物中任意地選擇而使用。例如可舉出脂肪族胺、芳香族胺、雜環式胺、四級氫氧化銨及羧酸的四級銨鹽等。

作為脂肪族胺，例如可舉出三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二-正丙基胺、三-正丙基胺、二-正戊基胺、三-正戊基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二環己基胺、二環己基甲基胺等。

作為芳香族胺，例如可舉出苯胺、苄基胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺等。

作為雜環式胺，例如可舉出吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、咪唑、苯并咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯并咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼鹽胺、喹啉、8-氧基喹啉、吡啶、吡啶、噻吩、噻吩、吡咯啉、吡啶、環己基嗎啉基乙基硫脲、哌啶、嗎啉、4-甲基嗎啉、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環[5.3.0]-7-十一碳烯等。

作為四級氫氧化銨，例如可舉出四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、四

-正丁基氫氧化銨、四-正己基氫氧化銨等。

作為羧酸的四級銨鹽，例如可舉出四甲基銨乙酸酯、四甲基銨苯甲酸酯、四-正丁基銨乙酸酯、四-正丁基銨苯甲酸酯等。

在感光性樹脂組成物包含鹼性化合物之情形下，相對於感光性樹脂 100 質量份，鹼性化合物的含量係 0.001~1 質量份為較佳，0.002~0.5 質量份為更佳。

鹼性化合物可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上，但是併用 2 種以上為較佳，併用 2 種為更佳，併用 2 種雜環式胺為進一步較佳。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0095】 <<界面活性劑>>

感光性樹脂組成物包含界面活性劑為較佳。

作為界面活性劑，能夠使用陰離子系、陽離子系、非離子系或兩性中的任一種，但是較佳的界面活性劑為非離子系界面活性劑。

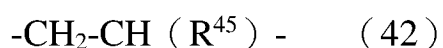
作為非離子系界面活性劑的例子，能夠舉出聚氧乙烯高級烷基醚類、聚氧乙烯高級烷基苯基醚類、聚氧乙二醇的高級脂肪酸二酯類、氟系、矽系界面活性劑。

作為界面活性劑，包含氟系界面活性劑或矽系界面活性劑為更佳。

作為該等氟系界面活性劑或矽系界面活性劑，例如能夠舉出日本特開昭 62-036663 號、日本特開昭 61-226746 號、日本特開昭 61-226745 號、日本特開昭 62-170950 號、日本特開昭 63-034540 號、日本特開平 07-230165 號、日本特開平 08-062834 號、日本特開平 09-054432 號、日本特開平 09-005988 號、日本特開 2001-330953 號的各公報中所記載之界面活性劑，還

0 質量%以下的數值， r_4 表示 1 以上且 18 以下的整數， n_4 表示 1 以上且 10 以下的整數。）

上述 L^4 係由下述式 (42) 表示之支鏈伸烷基為較佳。式 (42) 中的 R^{45} 表示碳數 1 以上且 4 以下的烷基，就對被塗佈面之潤濕性的觀點而言，碳數 1 以上且 3 以下的烷基為較佳，碳數 2 或 3 的烷基為更佳。



上述共聚物的重量平均分子量係 1,500 以上且 5,000 以下為更佳。

在包含界面活性劑之情形下，相對於感光性樹脂 100 質量份，界面活性劑的添加量係 10 質量份以下為較佳，0.01~10 質量份為更佳，0.01~1 質量份為進一步較佳。

界面活性劑能夠單獨使用 1 種，或者能夠混合使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情形下，總量在上述範圍內為較佳。

【0097】 <<其他>>

進而，依需要，能夠分別添加 1 種或 2 種以上的抗氧化劑、可塑劑、熱自由基產生劑、熱酸產生劑、酸增殖劑、紫外線吸收劑、增稠劑及有機或無機的沉澱抑制劑等公知的添加劑。該等的詳細內容能夠參閱日本特開 2011-209692 號公報的段落號 0143~0148 的記載，且該等內容被編入本說明書中。

【0098】 <試劑盒>

感光性樹脂組成物可以與包含水溶性樹脂之水溶性樹脂組成物組合而製成試劑盒。水溶性樹脂層及感光層依次形成於有機半導體層等構件的表面上為較佳。進而，用作有機半導體層加工用試劑盒為較佳。此時，作為具

體態樣，應用上述之感光性樹脂組成物的各成分及水溶性樹脂組成物的各成分為較佳。本發明中，還可以設為組合有機半導體形成用組成物而得之試劑盒。作為組成物的具體態樣，應用上述之有機半導體及其組成物的各成分為較佳。

【0099】 <有機半導體層的圖案形成方法>

作為在本發明中能夠較佳地採用之圖案形成方法，能夠舉出下述形態。以下示出有機半導體層的加工（圖案形成）作為例子，但是還能夠用於除有機半導體層以外的層的圖案形成。

本實施形態的有機半導體層的圖案形成方法包含：

- （1）在有機半導體層上形成水溶性樹脂層之步驟；
- （2）在水溶性樹脂層的與有機半導體層相反的一側上形成感光層之步驟；
- （3）對感光層進行曝光之步驟；
- （4）使用包含有機溶劑之顯影液進行顯影以製作遮罩圖案之步驟；
- （5）藉由乾式蝕刻處理至少去除非遮罩部的水溶性樹脂層及有機半導體層之步驟；及
- （6）利用水溶解去除水溶性樹脂層之步驟。

【0100】 <<（1）在有機半導體層上形成水溶性樹脂層之步驟>>

本實施形態的有機半導體層的圖案形成方法包含在有機半導體層上形成水溶性樹脂層之步驟。通常，在基板上形成有機半導體層之後，進行本步驟。在該情形下，水溶性樹脂層形成於有機半導體的與基板側的面相反的一側的面。關於水溶性樹脂層，通常，設置於有機半導體層的表面，但是在不

脫離本發明的宗旨之範圍內可以設置其他層。具體而言，可舉出水溶性底塗層等。又，水溶性樹脂層可以僅設置 1 層，亦可以設置 2 層以上。如上所述，水溶性樹脂層使用水溶性樹脂組成物來形成為較佳。

【0101】 <<(2)在水溶性樹脂層的與有機半導體層相反的一側上形成感光層之步驟>>

上述(1)的步驟之後，在水溶性樹脂層的與有機半導體層側的面相反的一側上(較佳為在表面上)，使用感光性樹脂組成物來形成感光層。如上所述，感光層使用感光性樹脂組成物來形成為較佳，使用包含感光性樹脂和光酸產生劑之化學增幅型感光性樹脂組成物來形成為更佳。

化學增幅型感光性樹脂組成物包含光酸產生劑，若進行曝光，則產生酸，阻劑中所含之感光性樹脂進行反應，能夠形成圖案並作為感光層而發揮功能。

感光性樹脂組成物的固體成分濃度通常係 1.0~40 質量%，較佳為 10~35 質量%，更佳為 16~28 質量%。藉由將固體成分濃度設在上述範圍內，能夠將感光性樹脂組成物均勻地塗佈於水溶性樹脂層上，進而能夠形成包含高解析度及矩形輪廓(profile)之阻劑圖案。固體成分濃度係指除有機溶劑之外的其他阻劑成分的質量相對於感光性樹脂組成物的總質量之百分比。

【0102】 <<(3)對感光層進行曝光之步驟>>

在(2)的步驟中形成感光層之後，對上述感光層進行曝光。具體而言，隔著包含既定的圖案之遮罩，對感光層照射光化射線。曝光可以僅進行 1 次，亦可以進行複數次。

具體而言，對設置有感光性樹脂組成物的乾燥塗膜之基板照射光化射

線，以成為既定的圖案。曝光可以隔著遮罩進行，亦可以直接繪製既定的圖案。對於光化射線，能夠使用具有較佳為 180nm 以上且 450nm 以下的波長，更佳為 365nm (i 射線)、248nm (KrF 射線) 或 193nm (ArF 射線) 的波長之光化射線。在該步驟之後，依需要，可以進行曝光後加熱步驟 (PEB)。

在基於光化射線之曝光中，能夠使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、化學燈、雷射產生裝置、發光二極體 (LED) 光源等。

在使用水銀燈之情形下，能夠較佳地使用具有 g 射線 (436nm)、i 射線 (365nm)、h 射線 (405nm) 等波長之光化射線。本發明中，使用 i 射線為較佳，這係因為可適當地發揮其效果。

在使用雷射之情形下，在固態 (YAG) 雷射中可較佳地使用 343nm、355nm 的波長，在準分子雷射中可較佳地使用 193nm (ArF 射線)、248nm (KrF 射線)、351nm (Xe 射線)，進而在半導體雷射中可較佳地使用 375nm、405nm。其中，就穩定性、成本等的觀點而言，355nm、405nm 為更佳。關於雷射，能夠以 1 次或分為複數次來對感光層進行照射。

曝光量係 40~120mJ 為較佳，60~100mJ 為更佳。

雷射的每 1 脈衝的能量密度係 0.1mJ/cm² 以上且 10,000mJ/cm² 以下為較佳。為了使塗膜充分地硬化，0.3mJ/cm² 以上為更佳，0.5mJ/cm² 以上為進一步較佳。為了不會因燒蝕 (ablation) 現象而使塗膜分解，1,000mJ/cm² 以下為更佳，100mJ/cm² 以下為進一步較佳。

又，脈衝寬度係 0.1 奈秒 (以下，稱為“nsec”) 以上且 30,000nsec 以下為較佳。為了不會因燒蝕現象而使彩色塗膜分解，0.5nsec 以上為更佳，1nsec 以上為進一步較佳。為了與掃描曝光時相應地提高精度，1,000nsec 以下

為更佳，50nsec 以下為進一步較佳。

雷射的頻率係 1Hz 以上且 50,000Hz 以下為較佳，10Hz 以上且 1,000Hz 以下為更佳。

進而，為了縮短曝光處理時間，雷射的頻率係 10Hz 以上為更佳，100Hz 以上為進一步較佳，為了與掃描曝光時相應地提高精度，10,000Hz 以下為更佳，1,000Hz 以下為進一步較佳。

關於雷射，與水銀燈相比，容易聚集交點，在無需曝光步驟中的圖案形成的遮罩且能夠減少成本之方面為較佳。

作為曝光裝置，並無特別限制，但是作為市售品，能夠使用 Callisto (V-Technology Co., Ltd.製造)、AEGIS (V-Technology Co., Ltd.製造)、DF2200G (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.製造) 等。又，還可較佳地使用除上述以外的裝置。

又，依需要，還能夠通過如長波長截止濾光片、短波長截止濾光片、帶通濾光片之光譜濾光片來調節照射光量。

【0103】 <<(4)使用包含有機溶劑之顯影液進行顯影以製作遮罩圖案之步驟>>

在(3)的步驟中隔著遮罩對感光層進行曝光之後，使用包含有機溶劑之顯影液(以下，還有時表示為有機顯影液)進行顯影。顯影係負型為較佳。顯影液所含之溶劑的 sp 值小於 $19\text{MPa}^{1/2}$ 為較佳， $18\text{MPa}^{1/2}$ 以下為更佳。

作為顯影液所含之有機溶劑，能夠使用酮系溶劑、酯系溶劑、醯胺系溶劑等極性溶劑及烴系溶劑。

作為酮系溶劑，例如能夠舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚

酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、1-己酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、乙醯丙酮、丙酮基丙酮、紫羅蘭酮（ionone）、二丙酮醇、乙醯甲醇、苯乙酮、甲基萘基酮、異佛爾酮、碳酸丙烯酯等。

作為酯系溶劑，例如能夠舉出乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸戊酯（pentyl acetate）、乙酸異戊酯、醋酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等。

作為醯胺系溶劑，例如能夠使用 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、六甲基磷酸三醯胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等。

作為烴系溶劑，例如可舉出甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；戊烷、己烷、辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

上述有機溶劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。又，還可以與除上述以外的有機溶劑混合使用。但是，作為顯影液整體的含水率係 10 質量%為較佳，實質上不含水分為更佳。在此，實質上例如係指作為顯影液整體的含水率係 3 質量%以下，更佳為測量極限以下。

亦即，相對於顯影液的總量，有機溶劑相對於有機顯影液之使用量係 90 質量%以上且 100 質量%以下為較佳，95 質量%以上且 100 質量%以下為更佳。

尤其，有機顯影液包含選自包含酮系溶劑、酯系溶劑及醯胺系溶劑的組

群中之至少 1 種有機溶劑為較佳。

又，依需要，有機顯影液可以含有適當量的鹼性化合物。作為鹼性化合物的例子，能夠舉出在上述鹼性化合物的項中敘述之化合物。

有機顯影液的蒸汽壓力在 23℃ 的條件下係 5kPa 以下為較佳，3kPa 以下為更佳，2kPa 以下為進一步較佳。藉由將有機顯影液的蒸汽壓力設為 5kPa 以下，可抑制顯影液的基板上或顯影杯內的蒸發，晶圓面內的溫度均勻性得到提高，其結果，晶圓面內的尺寸均勻性得到改善。

作為具有 5kPa 以下的蒸汽壓力之溶劑的具體例，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、2-庚酮（甲基戊基酮）、4-庚酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸異戊酯、醋酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、甲酸丁酯、甲酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶劑；N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑；甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

作為具有在特佳範圍內之 2kPa 以下的蒸汽壓力之溶劑的具體例，可舉出 1-辛酮、2-辛酮、1-壬酮、2-壬酮、4-庚酮、2-己酮、二異丁基酮、環己酮、甲基環己酮、苯基丙酮等酮系溶劑；乙酸丁酯、醋酸戊酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、乳酸丙酯等酯系溶劑；N-甲基-2-吡

咯啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑；二甲苯等芳香族烴系溶劑；辛烷、癸烷等脂肪族烴系溶劑。

在顯影液中，還能夠依需要添加適當量的 1 種或 2 種以上的界面活性劑。

作為界面活性劑，並無特別限定，但是可較佳地使用例如在上述水溶性樹脂組成物的項中敘述之界面活性劑。

在顯影液中摻合界面活性劑之情形下，相對於顯影液的總量，其摻含量通常係 0.001~5 質量%，較佳為 0.005~2 質量%，更佳為 0.01~0.5 質量%。

作為顯影方法，例如能夠應用如下方法：在填滿顯影液之槽中將基板浸漬一定時間之方法（浸漬法）、藉由利用表面張力使顯影液堆疊在基板表面並靜置一定時間來進行顯影之方法（覆液法（paddle method））、對基板表面噴射顯影液之方法（噴塗法）、在以恆定速度旋轉之基板上以恆定速度掃描顯影液噴射噴嘴一邊持續噴射顯影液之方法（動態分配法）等。

在上述各種的顯影方法包含從顯影裝置的顯影噴嘴朝向感光層噴射顯影液之步驟之情形下，所噴射之顯影液的噴射壓力（所噴射之顯影液的每單位面積的流速）較佳為 2mL/秒/mm² 以下，更佳為 1.5mL/秒/mm² 以下，進一步較佳為 1mL/秒/mm² 以下。噴射壓力並無特別下限，但是若考慮通過量，則係 0.2mL/秒/mm² 以上為較佳。藉由將所噴射之顯影液的噴射壓力設在上述範圍內，能夠顯著降低由顯影後的阻劑殘渣引起之圖案的缺陷。

雖然該機理的詳細內容尚不明確，但是大概認為這係因為：藉由將噴射壓力設在上述範圍內，顯影液施加於感光層之壓力減小，可抑制感光層上的

阻劑圖案不經意被削除或破壞。

另外，顯影液的噴射壓力（ mL/秒/mm^2 ）為顯影裝置中的顯影噴嘴出口中的值。

作為調節顯影液的噴射壓力之方法，例如能夠舉出藉由泵等調節噴射壓力之方法、藉由利用來自加壓罐之供給調節壓力而改變之方法等。

又，在使用包含有機溶劑之顯影液進行顯影之步驟之後，可以實施一邊替換為其他有機溶劑一邊停止顯影之步驟。

【0104】 << (5) 藉由乾式蝕刻處理至少去除非遮罩部的水溶性樹脂層及有機半導體層之步驟 >>

對感光層進行顯影以製作遮罩圖案之後，藉由蝕刻處理至少去除非遮罩部的上述水溶性樹脂層及上述有機半導體層。非遮罩部表示對感光層進行曝光而製作遮罩圖案時藉由遮罩未曝光之部位。

具體而言，乾式蝕刻中，將阻劑圖案作為蝕刻遮罩，至少對水溶性樹脂層及有機半導體層進行乾式蝕刻。作為乾式蝕刻的代表性例，具有日本特開昭 59-126506 號公報、日本特開昭 59-046628 號公報、日本特開昭 58-009108 號公報、日本特開昭 58-002809 號公報、日本特開昭 57-148706 號公報、日本特開昭 61-041102 號公報中所記載的方法。

作為乾式蝕刻，就形成為圖案截面更加接近矩形之觀點、進一步降低對有機半導體層的損傷之觀點而言，以下述形態進行為較佳。

包含如下蝕刻之形態為較佳：第 1 階段的蝕刻，使用氟系氣體和氧氣（ O_2 ）的混合氣體蝕刻至有機半導體層未暴露之區域（深度）；第 2 階段的蝕刻，在該第 1 階段的蝕刻之後，使用氮氣（ N_2 ）和氧氣（ O_2 ）的混合氣體

蝕刻至有機半導體層暴露之區域（深度）附近為較佳；及過度蝕刻，在有機半導體層暴露之後進行。以下，對乾式蝕刻的具體方法、以及第 1 階段的蝕刻、第 2 階段的蝕刻及過度蝕刻進行說明。

關於乾式蝕刻，預先藉由下述方法求出蝕刻條件來進行。

（1）分別算出第 1 階段的蝕刻中的蝕刻速率（nm/分）、第 2 階段的蝕刻中的蝕刻速率（nm/分）。（2）分別算出藉由第 1 階段的蝕刻來蝕刻所期望的厚度之時間、及藉由第 2 階段的蝕刻來蝕刻所期望的厚度之時間。（3）依據在上述（2）中算出之蝕刻時間實施第 1 階段的蝕刻。（4）依據在上述（2）中算出之蝕刻時間實施第 2 階段的蝕刻。或者可以藉由終點檢測來確定蝕刻時間，並依據所確定之蝕刻時間實施第 2 階段的蝕刻。（5）相對於上述（3）、（4）的總計時間，算出過度蝕刻時間，並實施過度蝕刻。

作為上述第 1 階段的蝕刻步驟中使用之混合氣體，就將作為被蝕刻膜之有機材料加工成矩形之觀點而言，包含氟系氣體及氧氣（ O_2 ）為較佳。又，第 1 階段的蝕刻步驟中，藉由蝕刻至有機半導體層未暴露之區域，能夠避免有機半導體層的損傷。又，上述第 2 階段的蝕刻步驟及上述過度蝕刻步驟中，在第 1 階段的蝕刻步驟中藉由氟系氣體及氧氣的混合氣體實施蝕刻至有機半導體層未暴露之區域，然後，就避免有機半導體層的損傷之觀點而言，使用氮氣及氧氣的混合氣體進行蝕刻處理為較佳。

重要的是以不損害基於第 1 階段的蝕刻步驟中的蝕刻處理之矩形性之方式確定第 1 階段的蝕刻步驟中的蝕刻量與第 2 階段的蝕刻步驟中的蝕刻量之比例。另外，總蝕刻量（第 1 階段的蝕刻步驟中的蝕刻量與第 2 階段的蝕刻步驟中的蝕刻量的總和）中的後者的比例在大於 0% 且 50% 以下之範

圍內為較佳，10～20%為更佳。蝕刻量係指依據被蝕刻膜的殘留之膜厚與蝕刻前的膜厚之差算出之量。

又，蝕刻包含過度蝕刻處理為較佳。關於過度蝕刻處理，設定過度蝕刻比例來進行為較佳。又，過度蝕刻比例依據第一次進行之蝕刻處理時間算出為較佳。過度蝕刻比例能夠任意地設定，但是就維持光阻劑的耐蝕刻性和被蝕刻圖案的矩形性之觀點而言，蝕刻步驟中的蝕刻處理時間的 30%以下為較佳，5～25%為更佳，10～15%為特佳。

【0105】 <<（6）使用水等溶解去除水溶性樹脂層之步驟>>

蝕刻之後，使用溶劑（通常為水）去除水溶性樹脂層。

作為使用水去除水溶性樹脂層之方法，例如能夠舉出從噴霧式或噴淋式噴射噴嘴向阻劑圖案噴射清洗水，以去除水溶性樹脂層之方法。作為清洗水，能夠較佳地使用純水。又，作為噴射噴嘴，能夠舉出在其噴射範圍內包含整個基板之噴射噴嘴、為可動式噴射噴嘴且其可動範圍包含整個基板之噴射噴嘴。又，作為另一態樣，可舉出機械性地剝離水溶性樹脂層之後，溶解去除殘留於有機半導體上之水溶性樹脂層的殘渣之態樣。

在噴射噴嘴為可動式之情形下，藉由在去除水溶性樹脂層之步驟中在基板中心部至基板端部中移動 2 次以上並噴射清洗水，能夠更加有效地去除阻劑圖案。

去除水之後，進行乾燥等的步驟亦為較佳。作為乾燥溫度，設為 80～120℃為較佳。

【0106】 <用途>

本發明的積層體能夠用於利用了有機半導體之電子器件的製造。在此，

電子器件係指含有半導體，且具有 2 個以上的電極，並藉由電、光、磁、化學物質等控制在該電極之間流動之電流或產生之電壓之器件、或藉由所施加之電壓、電流產生光、電場、磁場等之器件。作為例，可舉出有機光電轉換元件、有機場效電晶體、有機電致發光元件、氣體感測器、有機整流元件、有機反相器、資訊記錄元件等。有機光電轉換元件還能夠用於光感測用途、能量轉換用途（太陽電池）中的任一個。其中，作為用途，較佳為有機場效電晶體、有機光電轉換元件、有機電致發光元件，更佳為有機場效電晶體、有機光電轉換元件，特佳為有機場效電晶體。

[實施例]

【0107】 以下，藉由實施例對本發明進行進一步具體的說明，但是只要不超出其宗旨，則本發明並不限定於以下實施例。另外，只要無特別說明，則“%”及“份”為質量基準。

【0108】 <水溶性樹脂組成物>

以表 1 所示之比例（質量份）摻合表 1 所示之水溶性樹脂（下述）、界面活性劑、防腐劑，並將水溶性樹脂摻合成固體成分濃度成為 15 質量%，將各成分進行混合而製成均勻的 2L 溶液之後，利用 3M ZetaPlusEC8PI-15 0GN 深度過濾器（相當於 0.8 μ m）進行過濾而製備了水溶性樹脂組成物。

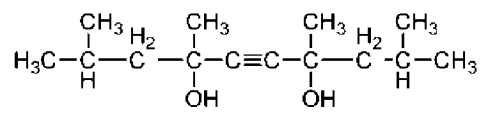
聚乙烯醇（PVA）：製造商為 KURARAY CO., LTD., 產品編號為 PVA-203，聚合度為 300

聚乙烯吡咯啉酮（PVP）：Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. 聚乙烯吡咯啉酮 K90，Mw 360,000

【0109】 界面活性劑：

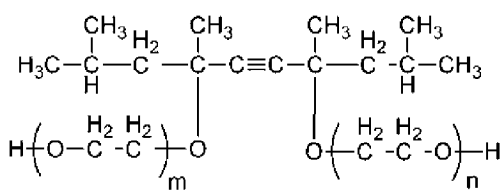
Acetyrenol E00 : Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.製造

[化學式 22]



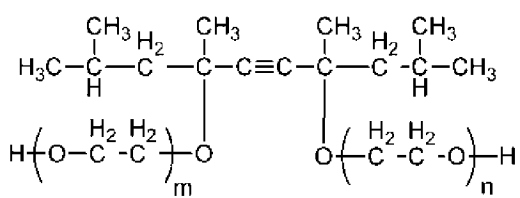
【0110】 Acetyrenol E13T : Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.製造 (m+n 為 4)

[化學式 23]



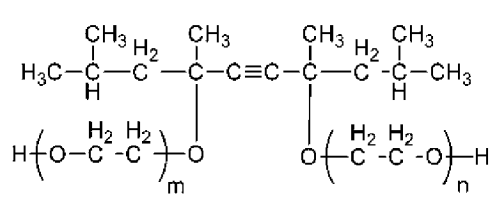
【0111】 Acetyrenol E60 : Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.製造 (m+n 為 6)

[化學式 24]



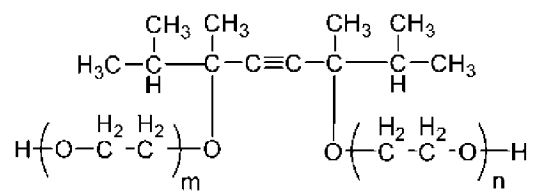
【0112】 薩非諾爾 440 : Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.製造 (m+n 為 3.5)

[化學式 25]



【0113】 薩非諾爾 82 : Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.製造 (m+n 為 4)

[化學式 26]



【0114】 MEGAFACE F-556：DIC CORPORATION 製造，含氟基/親水性基團/親油性基團之寡聚物 非離子系界面活性劑

【0115】 MEGAFACE F-444：DIC CORPORATION 製造，含氟基/親水性基團之寡聚物

Olefin E1020：Nissin Chemical Industry CO.,Ltd.製造

防腐劑 X-1：1,2-苯并異噻唑啉-3-酮

【0116】 <感光性樹脂組成物>

以如下方式合成了各感光性樹脂。

<<合成例 感光性樹脂 A-1 的合成>>

向安裝有氮導入管及冷卻管之 200mL 三口燒瓶中加入 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）（32.62g），並升溫至 86℃。經 2 小時向其中滴加了將 BzMA（16.65g）、THFMA（21.08g）、t-BuMA（5.76g）及 V-601（0.4663g）溶解於 PGMEA（32.62g）而得者。然後，將反應液攪拌 2 小時，而結束了反應。藉由過濾回收藉由使反應液再沉澱於庚烷中而產生之白色粉體，藉此獲得了酸反應性樹脂 A-2。重量平均分子量（Mw）為 45,000。

Mw 為 1,000 以下的成分的量係 3 質量%。

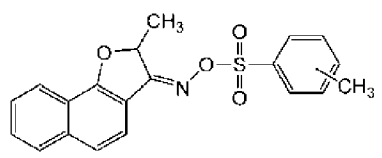
【0117】 以下述配方混合各成分而製成均勻的溶液之後，使用具有 0.45μm 的孔徑之尼龍製造的過濾器進行過濾以製備了感光性樹脂組成物。

<摻合>

感光性樹脂 A-1	25.091 質量份
產酸劑 B-1	0.255 質量份
產鹼劑 C-1	0.077 質量份
界面活性劑 D-1	0.077 質量份
溶劑 E-1	74.500 質量份

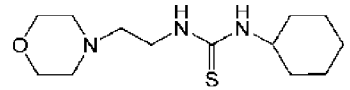
【0118】 產酸劑 B-1

[化學式 27]



【0119】 鹼性化合物 C-1

[化學式 28]



【0120】 界面活性劑 D-1： OMNOVA SOLUTIONS INC.製造，產品編號 PF6320

【0121】 溶劑 E-1： 丙二醇單甲醚乙酸酯

【0122】 <有機半導體基板的製作>

在直徑為 8 英寸（1 英寸為 2.54cm）的圓盤狀玻璃基板上旋塗包含以下組成之有機半導體塗佈液（有機半導體形成用組成物），並在 130℃的條件下乾燥 10 分鐘，藉此形成了有機半導體層。膜厚為 150nm。

有機半導體塗佈液的組成

P3HT（Sigma-Aldrich Co. LLC 製造） 10 質量%

PCBM (Sigma-Aldrich Co. LLC 製造) 10 質量%

氯仿 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.製造) 80 質量%

【0123】 <感光層的形成>

在所形成之水溶性樹脂層的表面旋塗感光性樹脂組成物，並在 100℃ 的條件下乾燥（預烘烤）1 分鐘，以形成了感光層。膜厚為 2μm。

【0124】 <溶解速度>

藉由在上述有機半導體層的表面旋塗水溶性樹脂組成物，並在 100℃ 的條件下乾燥 1 分鐘，形成了厚度為 2μm 的水溶性樹脂層。

關於水溶性樹脂層相對於水的溶解速度的測量，利用石英晶體微平衡（QCM）法，並依據膜厚為 2μm 的塗膜溶解之時間來算出。對各試樣進行 3 次測量，並採用了其算術平均值。

【0125】 <膜厚面內均勻性（面內偏差）>

水溶性樹脂層的膜厚面內均勻性（面內偏差）以如下方式進行了測量。

在上述有機半導體層的表面旋塗水溶性樹脂組成物，在 100℃ 的條件下乾燥 1 分鐘，藉此形成了厚度為 2μm 的水溶性樹脂層。利用 FILMETRIX 公司製造的 F-50 膜厚儀測量了基板整個表面的膜厚的面內 121 個點。在將面內 121 個點的膜厚的算術平均值設為 M ，且將標準偏差設為 σ 之情形下，將藉由下述式獲得之值設為膜厚面內均勻性。

$$\text{膜厚面內均勻性} = 3\sigma \div M \times 100[\%]$$

【0126】 <靜態接觸角的測量>

在上述有機半導體層的表面，使用靜態接觸角儀（Kyowa Interface Science Co., Ltd.製造），並藉由注射器，使液滴尺寸為 10μL 的水滴著落，

對於各水溶性樹脂組成物測量了液滴所形成之角度。對各試樣進行 3 次測量，並採用了其算術平均值。

其他條件遵照 JISR3257：1999。

【0127】 <表面張力的測量>

使用 Kyowa Interface Science Co.,Ltd.製造之表面張力計 SURFACE TENS-IOMETER CBVP-A3，並利用玻璃板在 23℃ 的條件下進行了表面張力的測量。單位以 mN/m 表示。關於包含乙炔基之界面活性劑的表面張力 (γ_{UL})，使用超純水作為溶劑，製成 0.1 質量%的稀釋液而進行了測量。對各試樣進行 3 次測量，並採用了其算術平均值。

【0128】 <塗佈面狀>

在上述有機半導體層的表面旋塗水溶性樹脂組成物，在 100℃ 的條件下乾燥 1 分鐘，藉此形成了厚度為 2 μ m 的水溶性樹脂層。藉由肉眼觀察了在有機半導體層上旋塗時的水溶性樹脂層的潤濕擴展、塗佈不均及塗佈缺陷。

【0129】 <塗佈面狀>

A：潤濕擴展良好，未觀察到塗佈不均或塗佈缺陷

B：存在潤濕擴展不充分的區域、潤濕擴展之部分中的塗佈不均、潤濕擴展之部分中的塗佈缺陷中的 1 個

C：存在潤濕擴展不充分的區域、潤濕擴展之部分中的塗佈不均、潤濕擴展之部分中的塗佈缺陷中的 2 個以上

【0130】 <圖案開口部的清洗性>

在上述有機半導體層的表面旋塗水溶性樹脂組成物，在 100℃ 的條件下乾燥 1 分鐘，藉此形成了厚度為 2 μ m 的水溶性樹脂層。在其上，使用旋塗

機塗佈了感光性樹脂組成物（阻劑），以厚度成為 $2\mu\text{m}$ 。使用 i 射線的平行曝光機，隔著既定的遮罩，以使成為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的方式照射 i 射線，並以曝光量成為 80mJ 的方式進行了曝光。然後，藉由在 80°C 、60 秒的條件下進行後烘烤（PEB），並利用乙酸丁酯顯影 80 秒，獲得了 5mm 見方的水溶性樹脂層暴露之矩形的孔開口部。

對於顯影後的基板，進而將超純水 30ml 浸液於基板上，並保持了 15 秒。僅去除開口部的水溶性樹脂，並實施了旋轉乾燥。使 5mm 見方的有機半導體層暴露，對於殘留在該部分之水溶性樹脂層，藉由光學顯微鏡計數了殘渣。採用了 3 次測量的算數平均值。

A：無殘渣

B：殘渣為 1 個

C：殘渣為 2 個以上

【0131】 [表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
水溶性樹脂	聚乙烯醇	93%		95%		95%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%
	聚乙烯吡咯啉酮		93%		93%								
界面活性劑	Acetyrenol E00	5%	5%	5%	5%								
	Acetyrenol E13T					5%							
	Acetyrenol E60						5%						
	薩非諾爾 440							5%					
	薩非諾爾 82									5%			
	MEGAFACE F553											5%	
	MEGAFACE F556										5%		
	MEGAFACE F444												5%
	Olefin E1020								5%				
防腐劑	X-1	2%	2%		2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%	2%
總計（質量％）		100%	100%	100%	100%	102%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
水溶性樹脂層的溶解速度（ $\mu\text{m}/\text{秒}$ ）		1.60	0.46	1.60	0.46	1.34	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
水溶性樹脂層的面內偏差（％）		1.10	1.10	1.00	1.20	1.00	1.20	1.10	1.30	1.30	1.20	1.30	1.20
水溶性樹脂組成物的接觸角（ $^{\circ}$ ）		54.3	55.3	59.8	55.1	56.2	58.2	68.3	70.2	79.2	80.9	75.2	78.6
所使用之界面活性劑的 0.1 質量％ 水溶液的表面張力（ mN/m ）		39.5	39.5	39.5	39.5	38.7	38.9	39.3	48.1	60.4	30.2	28.1	32.3
塗佈面狀		A	A	A	A	A	B	B	C	C	C	C	C
圖案開口部的清洗性		A	B	A	B	A	A	A	C	C	C	C	C

【0132】 由上述結果可知，依在水溶性樹脂層中含有包含乙炔基之界面活性劑，對於水溶性樹脂層，將相對於水之溶解速度設為 $0.1 \sim 3.0 \mu\text{m}/\text{秒}$ ，且將接觸角設為 69° 以下之實施例的積層體，能夠獲得有機半導體層上的水溶性樹脂層的良好塗佈面狀。另一方面，可知使用了接觸角超過 69° 的水溶性樹脂層之積層體（比較例 1～比較例 5）中，水溶性樹脂層的塗佈面狀及圖案開口部的清洗性差。進而，可知在實施例中，作為包含乙炔基之界面活性劑而使用了 Acetyrenol E00、Acetyrenol E13T（均為商品名稱）者中，可獲得特別良好的塗佈面狀（A 的評價）。

【符號說明】

【0133】

1：感光層

1a：經曝光顯影之感光層

2：水溶性樹脂層

3：有機半導體層

3a：加工後的有機半導體層

4：基板

5：去除部

5a：蝕刻後的去除部

22：被試驗體（基板）

21：試樣液滴

θ ：靜態接觸角



201936768

【發明摘要】

【中文發明名稱】積層體、水溶性樹脂組成物、試劑盒

【中文】本發明提供一種積層體、水溶性樹脂組成物及試劑盒，該積層體具有構件和構件表面的水溶性樹脂層，該積層體中，水溶性樹脂層為在浸漬於 25℃ 的水中時以 0.1~3.0 μm /秒的速度進行溶解之層，水溶性樹脂層由包含水溶性樹脂及含有乙炔基之界面活性劑之水溶性樹脂組成物形成，水溶性樹脂組成物與構件的靜態接觸角為 69°以下。

【指定代表圖】圖1（a）~圖1（d）。

【代表圖之符號簡單說明】

1：感光層

1a：經曝光顯影之感光層

2：水溶性樹脂層

3：有機半導體層

3a：加工後的有機半導體層

4：基板

5：去除部

5a：蝕刻後的去除部

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

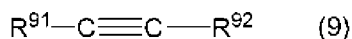
【第1項】 一種積層體，其具有構件及與該構件的表面接觸之水溶性樹脂層，該積層體中

該水溶性樹脂層為在浸漬於 25°C 的水中時以 0.1μm/秒～3.0μm/秒的速度進行溶解之層，該水溶性樹脂層由水溶性樹脂組成物形成，該水溶性樹脂組成物包含水溶性樹脂及含有乙炔基之界面活性劑，

該水溶性樹脂組成物與該構件的靜態接觸角為 69°以下。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之積層體，其中

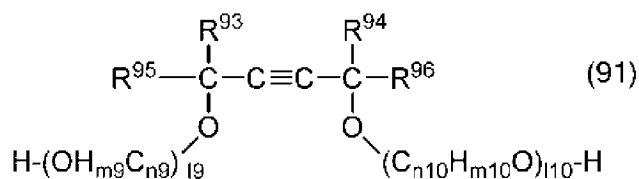
該界面活性劑包含由下述式（9）表示的化合物，



式中， R^{91} 及 R^{92} 分別獨立地表示碳數 3～15 的烷基、碳數 6～15 的芳香族烴基、或碳數 4～15 的芳香族雜環基。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述之積層體，其中

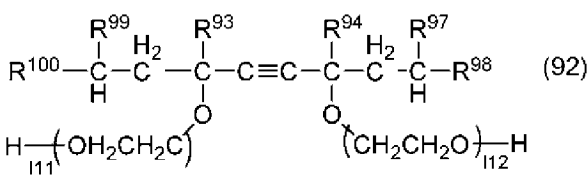
該界面活性劑包含由下述式（91）表示的化合物，



$R^{93} \sim R^{96}$ 分別獨立地為碳數 1～24 的烴基， $n9$ 為 1～6 的整數， $m9$ 為 $n9$ 的 2 倍的整數， $n10$ 為 1～6 的整數， $m10$ 為 $n10$ 的 2 倍的整數， $l9$ 及 $l10$ 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之積層體，其中

該界面活性劑包含由下述式（92）表示的化合物，

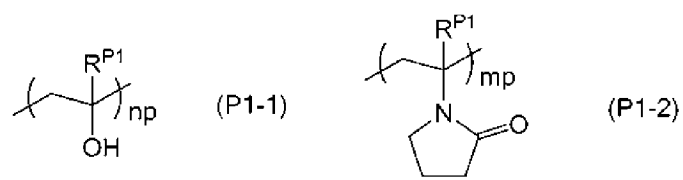


R⁹³、R⁹⁴、R⁹⁷~R¹⁰⁰ 分別獨立地為碳數 1~24 的烴基，111 及 112 分別獨立地為 0 以上且 12 以下的數。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層體，其中該界面活性劑的 23℃的條件下、0.1 質量%水溶液的表面張力為 45mN/m 以下。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層體，其中該水溶性樹脂層的膜厚面內均勻性為 5%以下。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層體，其中構成該水溶性樹脂層之水溶性樹脂包含由下述式 (P1-1) 表示的構成單元及由式 (P1-2) 表示的構成單元中的至少 1 種構成單元，



式 (P1-1) 及式 (P1-2) 中，R^{P1} 分別獨立地為氫原子或甲基，np 及 mp 為正整數。

【第8項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層體，其中在該水溶性樹脂層上具有感光層。

【第9項】 如申請專利範圍第 8 項所述之積層體，其中在該水溶性樹脂層表面具有該感光層。

【第10項】 如申請專利範圍第 8 項所述之積層體，其中

藉由對該感光層進行曝光，並使用包含有機溶劑之顯影液進行顯影，在感光層上形成了圖案。

【第11項】 如申請專利範圍第 8 項所述之積層體，其中

該感光層包含光酸產生劑和感光性樹脂。

【第12項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層體，其中

該構件為有機半導體層。

【第13項】 一種水溶性樹脂組成物，其用於形成申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項所述之積層體所具有之水溶性樹脂層，該水溶性樹脂組成物包含含有乙炔基之界面活性劑、水溶性樹脂及水系溶劑。

【第14項】 如申請專利範圍第 13 項所述之水溶性樹脂組成物，其中

由該水溶性樹脂組成物形成之水溶性樹脂層在浸漬於 25℃ 的水中時以 0.1 μ m/秒 $\sim$ 3.0 μ m/秒的速度進行溶解。

【第15項】 一種試劑盒，其為用於製作積層體之樹脂組成物的試劑盒，該積層體依序具有構件、水溶性樹脂層及感光層，該試劑盒包含申請專利範圍第 13 項或第 14 項所述之水溶性樹脂組成物和感光性樹脂組成物。

