

明 細 書

発明の名称：

水溶性組成物及びその製造方法と、導電性組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性組成物及びその製造方法と、導電性組成物及びその製造方法に関する。

本願は、2023年6月14日に、日本に出願された特願2023-097824号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電子線やイオン線等の荷電粒子線を用いたパターン形成技術は、光リソグラフィの次世代技術として期待されている。荷電粒子線を用いる場合、生産性向上には、レジスト層の感度向上が重要である。

従って、露光部分又は荷電粒子線が照射された部分に酸を発生させ、続いてポストエクスポージャーバーク（PEB）処理と呼ばれる加熱処理により架橋反応又は分解反応を促進させる、高感度な化学増幅型レジストの使用が主流となっている。

また、近年、半導体デバイスの微細化の流れに伴い、数nmオーダーでのレジスト形状の管理も要求されるようになってきている。

[0003] ところで、荷電粒子線を用いるパターン形成方法においては、特に基板が絶縁性の場合、基板の帯電（チャージアップ）によって発生する電界が原因で、荷電粒子線の軌道が曲げられ、所望のパターンが得られにくいという課題がある。

この課題を解決する手段として、導電性ポリマーを含む導電性組成物をレジスト層の表面に塗布して塗膜を形成し、前記塗膜でレジスト層の表面を被覆してレジスト層に帯電防止機能を付与する技術が有効であることが既に知られている。

[0004] 一般に、導電性組成物には、塗布性向上を目的として界面活性剤が添加さ

れる。

例えば、特許文献1には、塗布性等に優れる導電性組成物として、導電性ポリマーに加えて、含窒素官能基及び末端疎水性基を有する水溶性ポリマーを含む導電性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-226721号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、導電性組成物にディフェクトの要因となる成分（ディフェクト要因成分）が含まれていると、成膜時にその成分が凝集して異物として塗膜に現れることがある。異物が発生した塗膜では、電子線による描画後にラインの断線等の問題が生じてしまう。

特許文献1に記載の導電性組成物においては、ディフェクト要因成分の低減には未だ改善の余地がある。

[0007] 本発明は、塗布性が良好であり、かつ、塗膜にした際に異物が発生しにくい導電性組成物及びその製造方法と、前記導電性組成物に用いられる水溶性組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 水溶性ポリマーを含み、下記条件（A1）及び（A2）を満たす水溶性組成物。

（A1）前記水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

（A2）前記水溶性組成物の1.0質量%水溶液の25℃における表面張力が34.0～50.0である。

[2] さらに下記条件（A3）を満たす、前記[1]の水溶性組成物。

（A3）前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を0質量ppm

超、1.3質量ppm以下含む。

<測定方法>

メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg/Lとなるように溶解した溶液(I)と、水とメタノールとの体積比率(水/メタノール)が2/8である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が0.2質量%となるように溶解した溶液(II)とを、体積比率(溶液(I)/溶液(II))が1/10となるように混合した試料(S1)についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料(S1)をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃/分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

[3] さらに下記条件(A4)を満たす、前記[1]又は[2]の水溶性組成物。

(A4) 前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を0質量ppm超、1.0質量ppm未満含む。

<測定方法>

メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg/Lとなるように溶解した溶液(I)と、水とメタノールとの体積比率(水/メタノール)が2/8である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が0.2質量%となるように溶解した溶液(II)とを、体積比率(溶液(I)/溶液(II))が1/10となるように混合した試料(S1)についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料(S1)をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃/分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合

して定量する。

[4] 水溶性ポリマーを含み、下記条件 (B 1) ~ (B 3) を満たす水溶性組成物。

(B 1) 前記水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

(B 2) 前記水溶性組成物の 1.0 質量%水溶液の 25℃における表面張力が 10.0 ~ 50.0 である。

(B 3) 前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を 0 質量 ppm 超、1.3 質量 ppm 以下含む。

<測定方法>

メタノールに n-カプロン酸エチルを濃度が 5 mg/L となるように溶解した溶液 (I) と、水とメタノールとの体積比率 (水/メタノール) が 2/8 である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が 0.2 質量%となるように溶解した溶液 (II) とを、体積比率 (溶液 (I) / 溶液 (II)) が 1/10 となるように混合した試料 (S 1) についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料 (S 1) をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを 50℃まで昇温した時点を 0 分とし、10℃/分で 300℃まで昇温し、300℃で 10 分保持する 35 分の分析において、25 ~ 35 分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

[5] 下記条件 (B 4) をさらに満たす、前記 [4] の水溶性組成物。

(B 4) 前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を 0 質量 ppm 超、1.0 質量 ppm 未満含む。

<測定方法>

メタノールに n-カプロン酸エチルを濃度が 5 mg/L となるように溶解した溶液 (I) と、水とメタノールとの体積比率 (水/メタノール) が 2/8 である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が 0.2 質量%となるように溶解した溶液 (II) とを、体積比率 (溶液 (I) / 溶液 (II)) が 1/10 と

なるように混合した試料（Ｓ１）についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料（Ｓ１）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを５０℃まで昇温した時点を０分とし、１０℃／分で３００℃まで昇温し、３００℃で１０分保持する３５分の分析において、２５～３５分の間に得られるピーク面積を、ｎ－ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

〔６〕 前記水溶性ポリマーの質量平均分子量が６００～２０，０００である、前記〔４〕～〔５〕のいずれかの水溶性組成物。

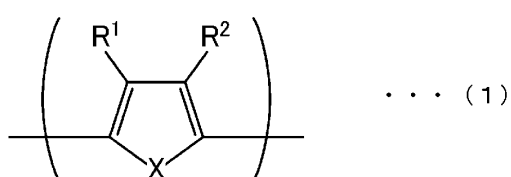
〔７〕 前記水溶性ポリマーが含窒素官能基を有する、前記〔１〕～〔６〕のいずれかの水溶性組成物。

〔８〕 前記水溶性ポリマーがピロリドン構造を含む、前記〔１〕～〔７〕のいずれかの水溶性組成物。

〔９〕 前記〔１〕～〔８〕のいずれかの水溶性組成物と、導電性ポリマーとを含む、導電性組成物。

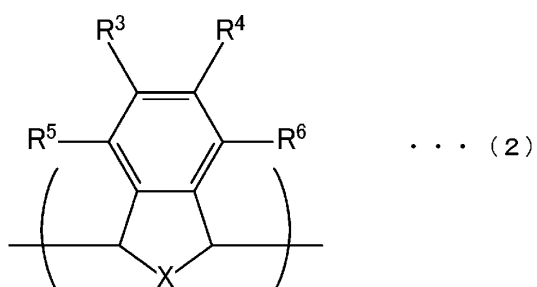
〔１０〕 前記導電性ポリマーが、下記一般式（１）～（４）で表される単位から選択される少なくとも１種の単位を有する導電性ポリマーを含む、前記〔９〕の導電性組成物。

[0009] [化1]

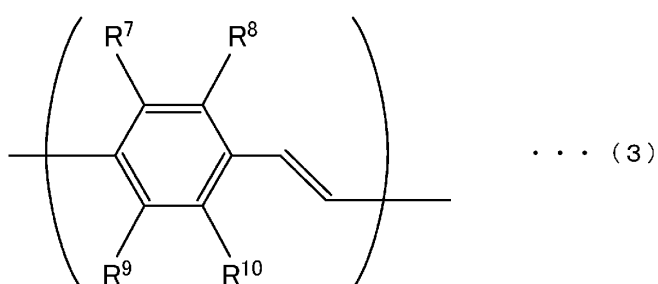


[0010]

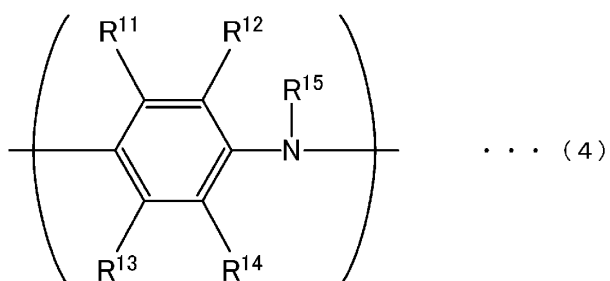
[化2]



[0011] [化3]



[0012] [化4]



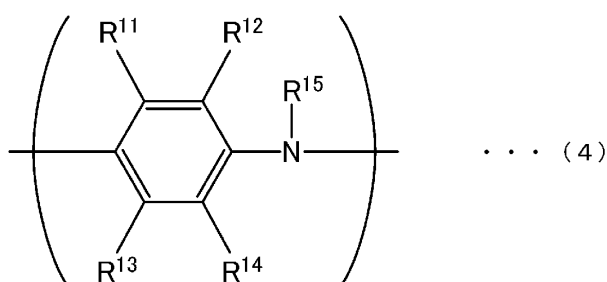
[0013] 一般式(1)～(4)中、Xは硫黄原子、又は窒素原子を表し、 $R^1 \sim R^{15}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-N(R^{16})_2$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-SR^{16}$ 、 $-OCOR^{16}$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-COR^{16}$ 、 $-CHO$ 、又は $-CN$ を表す。 R^{16} は炭素数1～24のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、又は炭素数7～24のアラルキル基を表す。

ただし、一般式(1)の R^1 、 R^2 のうちの少なくとも1つ、一般式(2)

の $R^3 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つ、一般式(3)の $R^7 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも1つ、一般式(4)の $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つは、それぞれ酸性基若しくはその塩である。

[11] 前記導電性ポリマーが、下記一般式(4)で表される単位を有する導電性ポリマーを含む、前記[9]又は[10]の導電性組成物。

[0014] [化5]



[0015] 一般式(4)中、 $R^{11} \sim R^{15}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-N(R^{16})_2$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-SR^{16}$ 、 $-OCOR^{16}$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-COR^{16}$ 、 $-CHO$ 、又は $-CN$ を表す。 R^{16} は炭素数1～24のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、又は炭素数7～24のアラルキル基を表す。

[12] 塩基性化合物をさらに含む、前記[9]～[11]のいずれかの導電性組成物。

[13] 前記塩基性化合物が第4級アンモニウム化合物を含む、前記[12]の導電性組成物。

[14] 前記[1]～[8]のいずれかの水溶性組成物の製造方法であって、

前記水溶性ポリマー及び前記水溶性ポリマーの良溶媒を含む良溶媒溶液と、前記水溶性ポリマーの貧溶媒とを混合する再沈工程を含み、前記貧溶媒がエーテルを含む、水溶性組成物の製造方法。

[15] 前記水溶性ポリマーの合成工程をさらに含み、
前記合成工程の後に前記再沈工程を有し、
前記合成工程における反応溶液を前記再沈工程の良溶媒溶液として使用する、前記[14]の水溶性組成物の製造方法。

[16] 前記貧溶媒の混合量が、前記良溶媒溶液100質量部に対し、100質量部以上である、前記[14]又は[15]の水溶性組成物の製造方法。

[17] 前記貧溶媒がアルカンをさらに含む、前記[14]～[16]のいずれかの水溶性組成物の製造方法。

[18] 前記アルカンと前記エーテルの質量比（アルカン／エーテル）が0.5～2.0である、前記[17]の水溶性組成物の製造方法。

[19] 前記[14]～[18]のいずれかの水溶性組成物の製造方法により水溶性組成物を製造する工程と、

前記水溶性組成物を製造する工程で得られた水溶性組成物と、導電性ポリマーとを混合する工程と、

を含む、導電性組成物の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、塗布性が良好であり、かつ、塗膜にした際に異物が発生しにくい導電性組成物及びその製造方法と、前記導電性組成物に用いられる水溶性組成物及びその製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。以下の実施の形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施の形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、様々な態様で実施することが可能である。

[0018] なお、本発明において「導電性」とは、 $1 \times 10^{11} \Omega / \square$ 以下の表面抵抗率を有することである。表面抵抗率は、試験物の単位面積（ 1 cm^2 ）当たりの表面抵抗値である。表面抵抗値は、一定の電流を流した場合の電極間の電

位差より求められる。

本明細書において「溶解性」とは、単なる水、塩基及び塩基性塩の少なくとも一方を含む水、酸を含む水、水と水溶性有機溶媒との混合物のうちの1つ以上の溶媒10g（液温25℃）に、0.1g以上均一に溶解することを意味する。また、「水溶性」とは、前記溶解性に関して、水に対する溶解性のことを意味する。

本明細書において、「末端疎水性基」の「末端」とは、ポリマーを構成する繰り返し単位以外の部位を意味する。

本明細書において「質量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定される質量平均分子量（ポリスチレンスルホン酸ナトリウム換算又はポリエチレングリコール換算）である。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0019] [水溶性ポリマーを含む水溶性組成物]

本発明の一実施形態は、水溶性ポリマーを含み、下記条件（A1）及び（A2）を満たす水溶性組成物（以下、「水溶性組成物（i）」ともいう。）である。

（A1）水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

（A2）水溶性組成物（i）の1.0質量％水溶液の25℃における表面張力が34.0～50.0である。

[0020] 条件（A2）における前記表面張力は、以下の方法で測定する。

前記1.0質量％水溶液の表面張力は、水溶性組成物を濃度が1.0質量％になるように水に溶解させ、得られた水溶液（1.0質量％水溶液）を25℃に調整し、自動表面張力計を用い、プレート法（ウィルヘルミ法）により測定される値である。具体的には、測定子（白金プレート）を25℃に調整した1.0質量％水溶液に浸漬させ、測定子が1.0質量％水溶液に引っ張られる力（表面張力）と、測定子を固定しているバネの力が釣り合ったときの、測定子が1.0質量％水溶液に沈んだ変位から、表面張力を求める。

[0021] 水溶性組成物 (i) は、以下の態様 1 であってもよく、態様 2 であってもよい。

態様 1 : 条件 (A 1) 及び条件 (A 2) を満たす、界面活性能を有する水溶性ポリマーを含む水溶性組成物。

態様 2 : 条件 (A 1) を満たす水溶性ポリマーと条件 (A 2) を満たす界面活性剤とを含む水溶性組成物。

[0022] 本実施形態の水溶性組成物 (i) は、さらに条件 (A 3) を満たすことが好ましく、さらに条件 (A 4) を満たすことがより好ましい。

(A 3) 前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分 (以下、「成分 (X)」ともいう。) を 0 質量 ppm 超、1.3 質量 ppm 以下含む。

(A 4) 前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を 0 質量 ppm 超、1.0 質量 ppm 未満含む。

すなわち、水溶性組成物 (i) は、下記測定方法で定量される成分 (X) の含有量が、水溶性組成物 (i) の総質量に対して 0 質量 ppm 超、1.3 質量 ppm 以下であることが好ましく、0 質量 ppm 超、1.0 質量 ppm 未満であることがより好ましい。

<測定方法>

メタノールに *n*-カプロン酸エチルを濃度が 5 mg/L となるように溶解した溶液 (I) と、水とメタノールとの体積比率 (水/メタノール) が 2/8 である混合溶媒に水溶性組成物 (i) を濃度が 0.2 質量% となるように溶解した溶液 (II) とを、体積比率 (溶液 (I)/溶液 (II)) が 1/10 となるように混合した試料 (S 1) についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料 (S 1) をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを 50℃ まで昇温した時点を 0 分とし、10℃/分で 300℃ まで昇温し、300℃ で 10 分保持する 35 分の分析において、25~35 分の間に得られるピーク面積を、*n*-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

すなわち、カラムオーブンが300℃に到達してから、300℃で10分保持している間に検出されるピークの面積を、*n*-ドデシルメルカプタンを標準試料とし、*n*-カプロン酸エチルを内部標準物質とする内部標準法で定量し、その値を界面活性剤中の成分(X)の含有量(濃度)とする。

なお、ピーク面積とは、ピークの立ち上がり点(ピークのスタート点)とピークが終了する点(ピークのエンド点)を直線で結んだベースラインと、ピークにより囲まれた部分の面積のことである。

[0023] 検量線は、以下のようにして作成する。

まず、水とメタノールとの体積比率(水/メタノール)が2/8である混合溶媒に、*n*-ドデシルメルカプタンを濃度が500mg/L、100mg/L、50mg/L、10mg/Lとなるようにそれぞれ溶解した溶液(III-1)～(III-4)(以下、これらを総称して「溶液(III)」ともいう。)を調製する。溶液(III-1)～(III-4)のそれぞれと、前記溶液(I)とを体積比率(溶液(I)/溶液(III))が1/10となるように混合した各試料(S2)～(S5)についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

各試料(S2)～(S5)のそれぞれをガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃/分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られる各ピーク面積を求め、*n*-ドデシルメルカプタンと内部標準物質である*n*-カプロン酸エチルの濃度比とピーク面積比との関係を表す検量線を作成する。

[0024] 成分(X)は、ディフェクト要因成分であり、主に、水溶性ポリマーを製造する際に用いた、水溶性ポリマーに残存する連鎖移動剤と考えられる。成分(X)の含有量が前記上限値以下であれば、水溶性組成物(i)に含まれるディフェクト要因成分の割合が少ないので、本実施形態の水溶性組成物(i)を含む導電性組成物より形成される塗膜に異物が発生しにくい。

成分(X)の含有量が少ないほど、水溶性組成物(i)に含まれるディフェクト要因成分の割合が少ない。従って、成分(X)の含有量は小さくなる

ほど好ましく、具体的には、水溶性組成物（i）の総質量に対して0質量ppm超、1.3質量ppm以下であり、0質量ppm超、1.2質量ppm以下が好ましく、0質量ppm超、1.0質量ppm以下がより好ましく、0質量ppm超、0.8質量ppm以下がさらに好ましい。

[0025] 本発明の別の実施形態は、水溶性ポリマーを含み、下記（B1）～（B3）を満たす水溶性組成物（以下、「水溶性組成物（ii）」ともいう。）である。

（B1）水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

（B2）水溶性組成物（ii）の1.0質量%水溶液の25℃における表面張力が10.0～50.0である。

（B3）水溶性組成物（ii）が成分（X）を0質量ppm超、1.3質量ppm以下含む。

前記条件（B2）の表面張力の測定方法、及び前記条件（B3）の定量成分の含有量の測定方法は、測定対象が水溶性組成物（ii）である以外は、前記条件（A2）の表面張力の測定方法、及び前記条件（A3）の成分（X）の含有量の測定方法と同じである。

[0026] 水溶性組成物（ii）は、以下の態様1であってもよく、態様2であってもよい。

態様1：条件（B1）及び条件（B2）を満たす、界面活性能を有する水溶性ポリマーを含む水溶性組成物。

態様2：条件（B1）を満たす水溶性ポリマーと条件（B2）を満たす界面活性剤とを含む水溶性組成物。

[0027] 前記条件（B3）における成分（X）は、ディフェクト要因成分であり、主に、水溶性ポリマーを製造する際に用いた、水溶性ポリマーに残存する連鎖移動剤と考えられる。成分（X）の含有量が前記上限値以下であれば、水溶性組成物（ii）に含まれるディフェクト要因成分の割合が少ないので、本実施形態の水溶性組成物（ii）を含む導電性組成物より形成される塗膜に異物が発生しにくい。

成分（X）の含有量が少ないほど、水溶性組成物に含まれるディフェクト要因成分の割合が少ない。従って、成分（X）の含有量は小さくなるほど好ましく、具体的には、水溶性組成物（i i）の総質量に対して0質量ppm超、1.3質量ppm以下であり、0質量ppm超、1.2質量ppm以下が好ましく、0質量ppm超、1.0質量ppm以下がより好ましく、0質量ppm超、0.8質量ppm以下がさらに好ましい。

[0028] 水溶性ポリマーとしては、含窒素官能基を有するビニルモノマーのホモポリマー、又は含窒素官能基を有するビニルモノマーと、含窒素官能基を有さないビニルモノマー（その他のビニルモノマー）とのコポリマーを主鎖構造とし、かつ、ポリマーを構成する繰り返し単位以外の部位に疎水性基を有する化合物が好ましい。その中でも特に、ピロリドン構造を含む化合物、すなわち、ピロリドン由来の単位を含む化合物がより好ましい。

含窒素官能基としては、例えばアミド基、イミド基、アミノ基、芳香族複素環構造に由来する基、非芳香族複素環構造に由来する基、シアノ基などが挙げられる。これらの中でも、溶解性の観点から、アミド基が好ましい。アミド基は環状であってもよい。

[0029] 含窒素官能基を有するビニルモノマーとしては、アクリルアミド及びその誘導体、含窒素官能基を有する複素環状モノマー等が挙げられ、その中でもアミド結合を持つものが好ましい。具体的には、アクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N－イソプロピルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、t－ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N’－メチレンビスアクリルアミド、N－ビニル－N－メチルアクリルアミド、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらの中でも、溶解性の観点から、アクリルアミド、N－ビニルピロリドン、N－ビニルカプロラクタム等が好ましく、N－ビニルピロリドンが特に好ましい。

その他のビニルモノマーとしては、含窒素官能基を有するビニルモノマーを共重合可能であれば特に制限されないが、例えば、スチレン、アクリル酸

、酢酸ビニル、長鎖 α -オレフィンなどが挙げられる。

これらの水溶性ポリマーは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0030] 水溶性ポリマーの主鎖部分は水溶性であり、含窒素官能基を有する。主鎖部分の単位数（重合度）は、1分子中に2～1000が好ましく、2～100がより好ましく、2～50が特に好ましい。含窒素官能基を有する主鎖部分の単位数をこの範囲にすることで界面活性性能を制御しやすくなる。

[0031] 水溶性ポリマーの質量平均分子量は、GPCのポリエチレングリコール換算で、600以上が好ましく、1000以上がより好ましく、1500以上がさらに好ましく、また100万以下が好ましく、10万以下がより好ましく、20,000以下がさらに好ましく、10,000以下が殊更に好ましく、2000未満が特に好ましく、1800以下が最も好ましい。前記水溶性ポリマーの質量平均分子量の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば600～100万が好ましく、600～10万がより好ましく、600～20,000がさらに好ましく、600以上10,000以下が殊更に好ましく、600以上2000未満が特に好ましく、600～1800が最も好ましい。水溶性ポリマーの質量平均分子量が前記下限値以上であれば、導電性組成物の塗布性が高まる。一方、水溶性ポリマーの質量平均分子量が前記上限値以下であれば、導電性組成物の水溶性が高まる。特に、水溶性ポリマーの質量平均分子量が600以上10,000以下であれば、実用的な水への溶解性と塗布性のバランスに優れる。

[0032] 界面活性剤としては、水溶性組成物中の成分（X）の含有量が前記範囲内のものであれば特に限定されないが、例えば陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

界面活性剤の分子量は、2000以下が好ましく、1000以下がより好ましく、600未満がさらに好ましい。また界面活性剤の分子量は、50以上が好ましく、100以上がより好ましい。前記界面活性剤の分子量の下限

と上限は任意に組み合わせることができ、例えば50以上2000以下が好ましく、50以上1000以下がより好ましく、100以上600未満がさらに好ましい。

界面活性剤の1.0質量%水溶液の25℃における表面張力は、10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30以上がさらに好ましく、35以上が特に好ましい。また界面活性剤の1.0質量%水溶液の25℃における表面張力は、50以下が好ましく、45以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。前記界面活性剤の表面張力は任意に組み合わせることができ、例えば10～50が好ましく、20～50がより好ましく、30～45がさらに好ましく、35～40が特に好ましい。

これらの界面活性剤は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0033] 陰イオン系界面活性剤としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、オクタン酸ナトリウム、デカン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ペルフルオロノナン酸、N-ラウロイルサルコシナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、アルファスルホ脂肪酸メチルエステル塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェノールスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリルリン酸、ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウムなどが挙げられる。

[0034] 陽イオン系界面活性剤としては、例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ドデシルジメチルベンジルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化オクチルトリメチルアンモニウム、塩化デシルトリメチルアンモニウム、塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、塩化テトラデシルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、臭化アルキルトリメチルアンモニウム、臭化ヘキサデ

シルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、臭化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化ジデシルジメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、モノメチルアミン塩酸塩、ジメチルアミン塩酸塩、トリメチルアミン塩酸塩、塩化ブチルピリジニウム、塩化ドデシルピリジニウム、塩化セチルピリジニウムなどが挙げられる。

[0035] 両性界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ドデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン、オクタデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン、コカミドプロピルベタイン、コカミドプロピルヒドロキシスルタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸カリウム、ラウロイルメチル- β -アラニン、ラウリルジメチルアミン-N-オキシド、オレイルジメチルアミン-N-オキシドなどが挙げられる。

[0036] 非イオン系界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル、オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、オクチルフェノールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヘキサン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルポリエチレングリコール、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オクチルグルコシド、デシルグルコシド、ラウリルグルコシド、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどが挙げられる。

[0037] 非イオン系界面活性剤として、上述した以外にも、界面活性能を有する水溶性ポリマーを用いてもよい。

態様1のように、塗布性を高める観点で、界面活性能を有する水溶性ポリマーは、含窒素官能基を有し、さらに末端疎水性基を有することが好ましい。含窒素官能基及び末端疎水性基を有する水溶性ポリマーは、従来の界面活性剤とは異なり、含窒素官能基を有する主鎖部分（親水性部分）と、末端の疎水性基部分とによって界面活性能を有することができ、塗布性の向上効果が特に高い。

[0038] 末端疎水性基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基、一級又は二級のアルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、アリールアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基が好ましい。

末端疎水性基の炭素数は、7～100が好ましく、7～50がより好ましく、10～30が特に好ましい。

水溶性ポリマー中の末端疎水性基の数は特に制限されない。また、同一分子内に末端疎水性基を2つ以上有する場合、末端疎水性基は同じ種類であってもよいし、異なる種類であってもよい。

[0039] 水溶性ポリマーへの末端疎水性基の導入方法としては特に制限されないが、通常、ビニル重合時の連鎖移動剤を選択することにより導入するのが簡便で好ましい。この場合、連鎖移動剤としてはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基等の疎水性基を含む基が、得られる重合体の末端に導入されるものであれば特に限定はされない。例えば、末端疎水性基としてアルキルチオ基、アラルキルチオ基、又はアリールチオ基を有する水溶性ポリマーを得る場合は、これらの末端疎水性基に対応する疎水性基を有する連鎖移動剤、具体的にはチオール、ジスルフィド、チオエーテルなどを用いてビニル重合することが好ましい。このような連鎖移動剤としては、例えばn-ドデシルメルカプタン、t-ドデ

シルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2-エチルヘキシルメルカプタン、*n*-オクタデシルメルカプタン等が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] ビニル重合時に用いる重合開始剤としては、アゾビスメチルブチロニトリルや、末端疎水性基を有する重合開始剤を用いることができる。

末端疎水性基を有する重合開始剤としては、炭素数6～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基を有し、シアノ基及びヒドロキシ基を有さないものが挙げられ、具体的には、ジラウロイルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] 水溶性ポリマー中の主鎖部分と、末端疎水性基部分（例えばアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基などの部分）との分子量比（主鎖部分の質量平均分子量／末端疎水性基部分の質量平均分子量）は、0.3～170であることが好ましい。

[0042] 態様1における界面活性能を有する水溶性ポリマーを含む水溶性組成物及び態様2における水溶性ポリマー及び界面活性剤を含む水溶性組成物の1.0質量%水溶液の25℃における表面張力は、10以上が好ましく、20以上がより好ましく、30以上がさらに好ましく、35以上が特に好ましい。また界面活性能を有する水溶性ポリマーの1.0質量%水溶液の25℃における表面張力は、50以下が好ましく、45以下がより好ましく、40以下がさらに好ましい。前記表面張力の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば10～50が好ましく、20～50がより好ましく、30～45がさらに好ましく、35～40が特に好ましい。

[0043] 前記態様2のように、水溶性ポリマーと界面活性剤を併用する場合、当該水溶性ポリマーは、前記界面活性能を有する水溶性ポリマーであってもよく

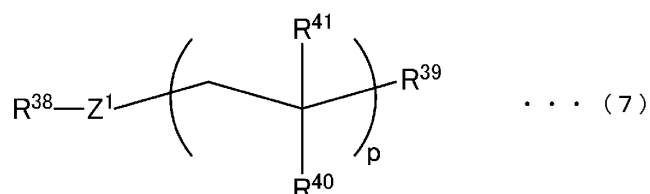
、 1.0質量%水溶液の25℃における表面張力が50より大きい水溶性ポリマーであってもよい。

1.0質量%水溶液の25℃における表面張力が50より大きい水溶性ポリマーとしては、例えば、含窒素官能基を有し、末端疎水性基を有しない水溶性ポリマーが挙げられる。

[0044] 界面活性剤としては、上述した中でもレジスト層への影響が少ない点で、非イオン系界面活性剤が好ましく、その中でも特に含窒素官能基を有する水溶性ポリマーが好ましく、含窒素官能基及び末端疎水性基を有する水溶性ポリマーがより好ましい。水溶性ポリマーの中でも特に、下記一般式(7)で表される化合物(以下、「化合物(7)」)ともいう。

)、下記一般式(8)で表される化合物(以下、「化合物(8)」)ともいう。)が好ましい。これら化合物は、いずれか1種を単独で用いてもよい、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

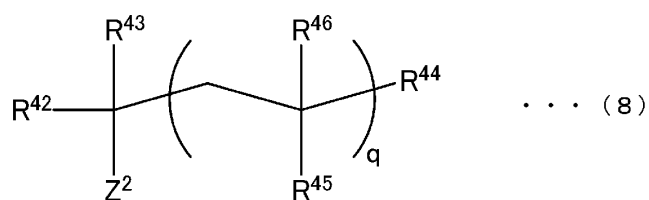
[0045] [化6]



[0046] 式(7)中、 R^{38} は水素原子、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表し、 R^{39} は水素原子、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基又は炭化水素基を表し、 R^{40} は親水性基を表し、 R^{41} は水素原子又はメチル基を表し、 Z^1 は単結合、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-$ を表し、 p は1~50の数である。ただし、 R^{38} 及び R^{39} が同時に水素原子であることはない。

[0047]

[化7]



[0048] 式(8)中、 R^{42} 及び R^{43} は各々独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R^{44} は水素原子、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基又は炭化水素基を表し、 R^{45} は親水性基を表し、 R^{46} は水素原子又はメチル基を表し、 Z^2 はシアノ基又はヒドロキシ基を表し、 q は1～50の数である。

[0049] R^{38} におけるアルキル基の炭素数は6～20が好ましい。

R^{38} におけるアラルキル基の炭素数は7～20が好ましい。

R^{38} におけるアリール基の炭素数は6～20が好ましい。

R^{39} 、 R^{44} におけるアルキルチオ基をとっては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基に硫黄原子が結合した基が挙げられる。

R^{39} 、 R^{44} におけるアラルキルチオ基をとっては、炭素数7～20の直鎖若しくは分岐鎖のアラルキル基に硫黄原子が結合した基が挙げられる。

R^{39} 、 R^{44} におけるアリール基をとっては、炭素数6～20の直鎖若しくは分岐鎖のアリール基に硫黄原子が結合した基が挙げられる。

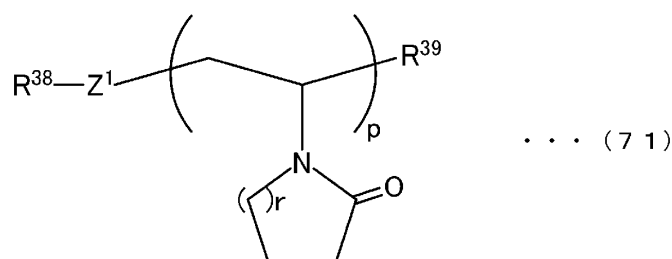
R^{39} 、 R^{44} における炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキニル基が挙げられる。

R^{40} 、 R^{45} における親水性基は、水溶性ポリマーの原料モノマーである水溶性ビニルモノマー由来である。ここで、水溶性ビニルモノマーとは、水と任意の割合で混合可能なビニル単量体を示す。このような水溶性ビニルモノマーとしては、 N -ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、 N -ビニルホルムアミド等が挙げられる。

[0050] 化合物(7)としては、例えば下記一般式(71)で表される化合物(以

下、「化合物（７１）」ともいう。）などが挙げられる。

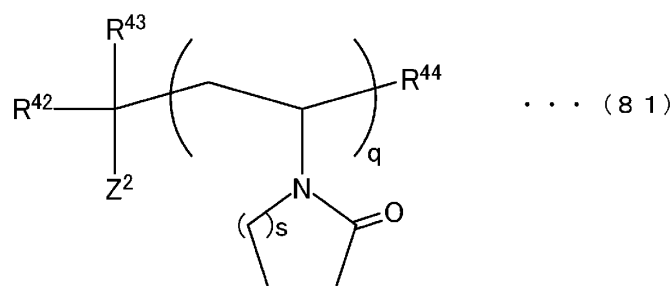
[0051] [化8]



[0052] 式（７１）中、 R^{38} は水素原子、直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、アラルキル基又はアリール基を表し、 R^{39} は水素原子、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基又は炭化水素基を表し、 Z^1 は単結合、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 又は $-O-$ を表し、 p は１～５０の数であり、 r は１～５の数である。ただし、 R^{38} 及び R^{39} が同時に水素原子であることはない。

[0053] 化合物（８）としては、例えば下記一般式（８１）で表される化合物（以下、「化合物（８１）」ともいう。）などが挙げられる。

[0054] [化9]



[0055] 式（８１）中、 R^{42} 及び R^{43} は各々独立に、メチル基又はエチル基を表し、 R^{44} は水素原子、アルキルチオ基、アラルキルチオ基、アリールチオ基又は炭化水素基を表し、 Z^2 はシアノ基又はヒドロキシ基を表し、 q は１～５０の数であり、 s は１～５の数である。

[0056] <水溶性組成物の製造方法>

本発明の一実施形態は、水溶性組成物の製造方法である。

後述する製造方法は、含窒素官能基を有する水溶性ポリマーを含む水溶性組成物の製造に使用することが好ましい。

成分（X）の含有量が前記範囲内である水溶性組成物は、水溶性ポリマーを精製することで得られる。

水溶性ポリマーを精製する方法としては、再沈殿法、フィルターによる膜濾過法、イオン交換法、溶媒による洗浄、再結晶、分液抽出などが挙げられる。これらの中でも特に、再沈殿法により界面活性剤を精製することが好ましい。再沈殿法は、精製対象の溶解性が高い良溶媒に精製対象を溶解させて良溶媒溶液を調製し、この良溶媒溶液と、精製対象の溶解性が低い貧溶媒とを混合して、精製対象を精製する方法である。

また、これらの方法の2つ以上を組み合わせ水溶性ポリマーを精製してもよい。

以下、再沈殿法による水溶性ポリマーの製造方法の一例を説明する。

[0057] 本実施形態の水溶性組成物の製造方法は、水溶性ポリマーを含む良溶媒溶液とエーテルとを混合する再沈工程を含む。

具体的には、良溶媒に水溶性ポリマーを溶解させて良溶媒溶液を調製し、この良溶媒溶液と、貧溶媒とを混合して水溶性ポリマーを精製する。

良溶媒溶液に用いる良溶媒としては、水溶性ポリマーの溶解性が高い溶媒であれば特に限定されない。例えば、水溶性ポリマーの良溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトニトリル等のニトリル類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化アルキル類；トルエン、ベンゼン等の芳香類；ジメチルホルムアミド、N-メチル-2ピロリドン等の含窒素類；ジメチルスルホキシド等の含硫黄類などが挙げられる。これらの中でも、極性の高さと低沸点由来の除去の容易さの観点で、アルコール類が好ましい。

これらの良溶媒は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

なお、「水溶性ポリマーの溶解性が高い」とは、溶媒10g（液温25℃）に、0.1g以上均一に溶解することを意味する。

[0058] 貧溶媒としては、水溶性ポリマーの溶解性が低い溶媒であれば特に限定されない。水溶性ポリマーの貧溶媒としては、精製効率が高まる観点から、エーテルが好ましく、エーテル及びアルカンを併用することがより好ましい。すなわち、再沈工程において良溶媒溶液とエーテルとを混合することが好ましく、良溶媒溶液とエーテル及びアルカンとを混合することがより好ましい。

なお、「水溶性ポリマーの溶解性が低い」とは、溶媒10g（液温25℃）に対する溶解量が0.1g未満であることを意味する。

[0059] エーテルは、1つの酸素原子に対して2つの炭素原子が結合された溶媒である。

エーテルとしては、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、メトキシシクロペンタエン、ジブチルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも極性の低さと低沸点による除去の容易さの観点で、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル好ましい。

これらのエーテルは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0060] アルカンは、直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素からなる溶媒である。

アルカンとしては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカンなどが挙げられる。これらの中でも精製効率を高める観点で、炭素数1～20のアルカンが好ましく、その中でも特に、極性の低さと低沸点による除去の容易さの観点から、炭素数5～10のアルカンがより好ましく、ヘキサンがさらに好ましい。

これらのアルカンは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0061] 良溶媒溶液の総質量に対する水溶性ポリマーの含有量は、40～80質量%が好ましく、50～75質量%がより好ましく、55～70質量%がさらに好ましい。

貧溶媒の混合量は、良溶媒溶液100質量部に対し、100質量部以上が好ましく、500質量部以上がより好ましく、1000質量部以上がさらに好ましく、また10000質量部以下が好ましく、8000質量部以下がより好ましく、7000質量部以下がさらに好ましい。前記貧溶媒の混合量の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば100～10000質量部がより好ましく、500～8000質量部がさらに好ましく、1000～7000質量部が最も好ましい。貧溶媒の混合量が前記下限値以上であれば、水溶性ポリマーの収率が高まる。貧溶媒の混合量が前記上限値以下であれば、精製効率がより高まる。

[0062] 貧溶媒としてエーテルとアルカンとを併用する場合、アルカンとエーテルの質量比（アルカン／エーテル）は、0.5以上が好ましく、0.7以上がより好ましく、0.8以上がさらに好ましく、また2.0以下が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.4以下がさらに好ましい。前記アルカン／エーテルの下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば0.5～2.0が好ましく、0.7～1.6がより好ましく、0.8～1.4がさらに好ましい。アルカン／エーテルが前記下限値以上であれば、収率を向上させやすい。アルカン／エーテルが前記上限値以下であれば、ディフェクト要因成分を除去しやすい。

[0063] 良溶媒溶液と貧溶媒とを混合することで、良溶媒溶液中の水溶性ポリマーが析出する。析出物を濾別することにより、界面活性剤が湿粉の状態で得られる。湿粉を乾燥させることにより、水溶性ポリマーの乾燥粉末が得られる。

こうして、成分（X）等の不純物が十分に取り除かれた水溶性ポリマーが

得られる。

- [0064] 再沈工程は、1回でもよいし、2回以上行ってもよい。特に、1回の再沈工程では成分(X)を十分に除去しきれない場合は、水溶性ポリマー中の成分(X)の含有量が前記範囲内となるまで、再沈工程を繰り返す。

再沈工程を2回以上行う場合は、直前の再沈工程で得られた湿粉を再び良溶媒に溶解させて良溶媒溶液を調製し、この良溶媒溶液と貧溶媒とを混合し、得られた析出物を濾別する操作を繰り返す。

- [0065] 本実施形態の水溶性組成物の製造方法は、再沈工程の前に、水溶性ポリマーの合成工程をさらに含み、前記合成工程で得た反応溶液を再沈工程の良溶媒溶液として使用してもよい。すなわち、前述の良溶媒として例示した溶媒を用いて重合を行って水溶性ポリマーを合成し、再沈工程において、水溶性ポリマー合成後の反応溶液に貧溶媒を混合して再沈殿精製を行ってもよい。

- [0066] <作用効果>

以上説明した本実施形態の水溶性ポリマーを含む水溶性組成物は、条件(A 1)及び(A 2)を満たすか、又は条件(B 1)～(B 3)を満たすため、ディフェクト要因成分が十分に低減されている。

よって、本実施形態の水溶性組成物を用いれば、塗布性が良好であり、かつ、塗膜にした際に異物が発生しにくい導電性組成物が得られる。

- [0067] [導電性組成物]

本発明の一実施形態は、導電性組成物である。

本実施形態の導電性組成物は、以下に示す導電性ポリマー(A)と、上述した本発明の水溶性組成物(以下、「水溶性組成物(C)」ともいう。))とを含む組成物である。

導電性組成物は、導電性ポリマー(A)及び水溶性組成物(C)に加えて、以下に示す塩基性化合物(B)及び溶剤(D)から選択される少なくとも1種をさらに含んでもよい。また、導電性組成物は、導電性ポリマー(A)、塩基性化合物(B)、水溶性組成物(C)及び溶剤(D)以外の成分(任意成分)をさらに含んでもよい。

本実施形態においては、前記水溶性組成物の満たす条件（A 2）及び（B 2）の1.0質量％水溶液の25℃における表面張力は、導電性組成物の満たす条件として適用する。

本実施形態においては、前記水溶性組成物の満たす条件（A 3）、（A 4）、（B 3）及び（B 4）の特定成分の含有量は、導電性組成物の満たす条件として適用する。

[0068] ＜導電性ポリマー（A）＞

導電性ポリマー（A）としては公知のものを使用でき、例えば、ポリチオフェン、ポリチオフェンビニレン、ポリ（3-アルキルチオフェン）、ポリ（3,4-エチレンジオキシ）チオフェン（PEDOT）、ポリ3,4エチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸（PEDOT-PSS）、ポリアニリン、ポリピロール、ポリテルロフェン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリアセチレンなどが挙げられる。

[0069] 導電性ポリマー（A）は、水溶性又は水分散性を有することが好ましい。導電性ポリマー（A）が水溶性又は水分散性を有すると、導電性組成物の塗布性が高まり、均一な厚さの導電膜が得られやすい。

導電性ポリマー（A）は、酸性基若しくはその塩を有することが好ましい。導電性ポリマー（A）が酸性基若しくはその塩を有することで、導電性ポリマー（A）の水溶性が高まる。

導電性ポリマー（A）は、一分子中に2種の酸性基を有してもよい。酸性基の一部又は全部が塩を形成していてもよい。

[0070] 酸性基若しくはその塩を有する導電性ポリマー（A）としては、例えば特開昭61-197633号公報、特開昭63-39916号公報、特開平1-301714号公報、特開平5-504153号公報、特開平5-503953号公報、特開平4-32848号公報、特開平4-328181号公報、特開平6-145386号公報、特開平6-56987号公報、特開平5-226238号公報、特開平5-178989号公報、特開平6-29

3828号公報、特開平7-118524号公報、特開平6-32845号公報、特開平6-87949号公報、特開平6-256516号公報、特開平7-41756号公報、特開平7-48436号公報、特開平4-268331号公報、特開2014-65898号公報等に示された導電性ポリマーなどが、溶解性の観点から好ましい。

[0071] 導電性ポリマー（A）としては、具体的には、 α 位若しくは β 位が、スルホン酸基、及びカルボキシ基からなる群より選択される少なくとも1つの基で置換されたフェニレンビニレン、ビニレン、チエニレン、ピロリレン、フェニレン、イミノフェニレン、イソチアナフテン、フリレン、及びカルバゾリレンからなる群から選ばれた少なくとも1種を繰り返し単位として含む、 π 共役系導電性ポリマーが挙げられる。

また、前記 π 共役系導電性ポリマーがイミノフェニレン、及びカルバゾリレンからなる群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し単位を含む場合は、前記繰り返し単位の窒素原子上に酸性基若しくはその塩を有する導電性ポリマー、或いは、酸性基又はその塩で置換されたアルキル基若しくはエーテル結合を含むアルキル基を前記窒素原子上に有する導電性ポリマーが挙げられる。

これらの中でも、導電性や溶解性の観点から、 β 位が酸性基若しくはその塩で置換されたチエニレン、ピロリレン、イミノフェニレン、フェニレンビニレン、カルバゾリレン、及びイソチアナフテンからなる群から選ばれた少なくとも1種をモノマーユニット（単位）として有する導電性ポリマーが好ましく用いられる。

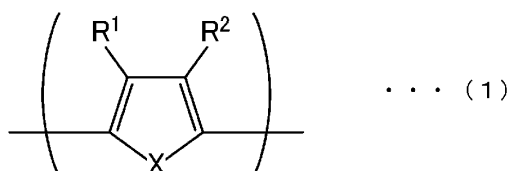
[0072] 導電性ポリマー（A）としては、上述した中でも、導電性に優れる観点で、酸性基又はその塩を有するポリアニリン、PEDOT、PEDOT-SS、ポリピロール、ポリチオフェンが好ましい。その中でも特に、酸性基若しくはその塩を有するポリアニリンは水に対する溶解性に優れる化合物であることから、導電性ポリマーとして特に好適である。

[0073] 酸性基若しくはその塩を有するポリアニリンとしては、例えば無置換又は

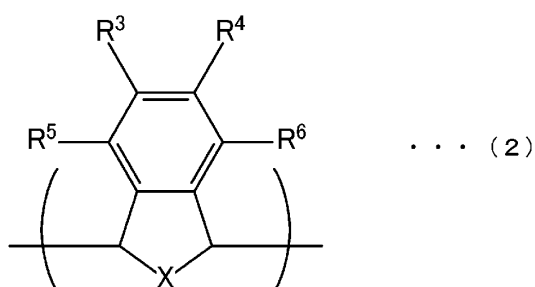
置換基を有するポリアニリン、ポリジアミノアントラキノン等の π 共役系ポリマー中の骨格又は該 π 共役系ポリマー中の窒素原子上に、酸性基又はその塩を有しているポリマーが挙げられる。

これらの中でも、高い導電性や溶解性を発現できる観点から、下記一般式（１）～（４）で表される単位から選択される少なくとも１種の単位を有する導電性ポリマーが好ましく、この単位を導電性ポリマーを構成する全単位（１００ｍｏｌ％）中に２０～１００ｍｏｌ％含有する導電性ポリマーがより好ましい。

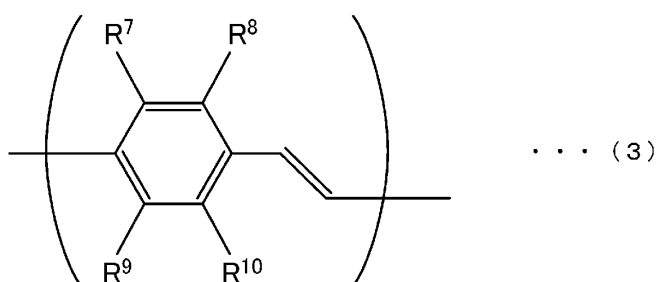
[0074] [化10]



[0075] [化11]

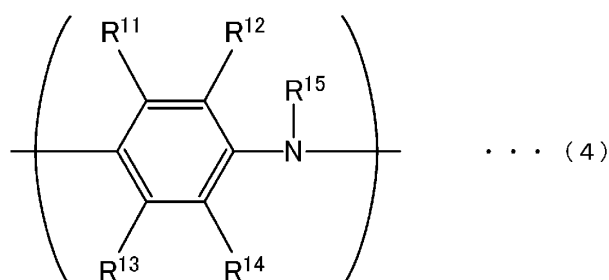


[0076] [化12]



[0077]

[化13]



[0078] 一般式(1)～(4)中、Xは硫黄原子、又は窒素原子を表し、 $R^1 \sim R^{15}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子(—F、—Cl、—Br若しくは—I)、—N(R^{16})₂、—NHCOR¹⁶、—SR¹⁶、—OCOR¹⁶、—COOR¹⁶、—COR¹⁶、—CHO、又は—CNを表す。 R^{16} は炭素数1～24のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、又は炭素数7～24のアラルキル基を表す。

水溶性を制御する観点で、前記一般式で表される化合物のうち、一般式(1)の R^1 、 R^2 のうちの少なくとも1つ、一般式(2)の $R^3 \sim R^6$ のうちの少なくとも1つ、一般式(3)の $R^7 \sim R^{10}$ のうちの少なくとも1つ、一般式(4)の $R^{11} \sim R^{15}$ のうちの少なくとも1つは、それぞれ酸性基若しくはその塩であることが好ましい。

[0079] ここで、「酸性基」とは、スルホン酸基(スルホ基)又はカルボン酸基(カルボキシ基)を意味する。

スルホン酸基は、酸の状態(—SO₃H)で含まれていてもよく、イオンの状態(—SO₃—)で含まれていてもよい。さらに、スルホン酸基には、スルホン酸基を有する置換基(—R¹⁷SO₃H)も含まれる。

一方、カルボン酸基は、酸の状態(—COOH)で含まれていてもよく、イオンの状態(—COO—)で含まれていてもよい。さらに、カルボン酸基には、カルボン酸基を有する置換基(—R¹⁷COOH)も含まれる。

前記 R¹⁷ は炭素数 1 ～ 24 の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基、炭素数 6 ～ 24 の直鎖若しくは分岐鎖のアリーレン基、又は炭素数 7 ～ 24 の直鎖若しくは分岐鎖のアラルキレン基を表す。

酸性基としてはスルホン酸基が好ましい。

[0080] 酸性基の塩としては、スルホン酸基又はカルボン酸基のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、又は置換アンモニウム塩などが挙げられる。

アルカリ金属塩としては、例えば、硫酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが挙げられる。

アルカリ土類金属塩としては、例えばマグネシウム塩、カルシウム塩などが挙げられる。

置換アンモニウム塩としては、例えば脂肪族アンモニウム塩、飽和脂環式アンモニウム塩、不飽和脂環式アンモニウム塩などが挙げられる。

脂肪族アンモニウム塩としては、例えば、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルエチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、ジメチルエチルアンモニウム、プロピルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム、ブチルアンモニウム、ジブチルアンモニウム、メチルプロピルアンモニウム、エチルプロピルアンモニウム、メチルイソプロピルアンモニウム、エチルイソプロピルアンモニウム、メチルブチルアンモニウム、エチルブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラメチロールアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ n-ブチルアンモニウム、テトラ sec-ブチルアンモニウム、テトラ t-ブチルアンモニウムなどが挙げられる。

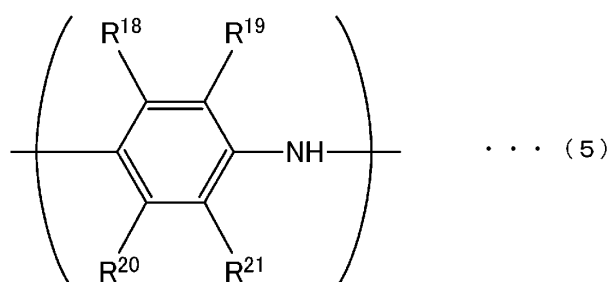
飽和脂環式アンモニウム塩としては、例えば、ピペリジニウム、ピロリジ

ニウム、モルホリニウム、ピペラジニウム及びこれらの骨格を有する誘導体などが挙げられる。

不飽和脂環式アンモニウム塩としては、例えば、ピリジニウム、 α -ピコリニウム、 β -ピコリニウム、 γ -ピコリニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、ピロリニウム、及びこれらの骨格を有する誘導体などが挙げられる。

[0081] 導電性ポリマー（A）としては、高い導電性を発現できる観点から、前記一般式（4）で表される単位を有することが好ましく、その中でも特に、溶解性にも優れる観点から、下記一般式（5）で表される単位を有することがより好ましい。

[0082] [化14]



[0083] 一般式（5）中、 $R^{18} \sim R^{21}$ は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子（ $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 若しくは $-I$ ）を表す。また、 $R^{18} \sim R^{21}$ のうちの少なくとも1つは酸性基若しくはその塩である。

[0084] 前記一般式（5）で表される単位としては、製造が容易な点で、 $R^{18} \sim R^{21}$ のうち、いずれか1つが炭素数1～4の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基であり、他のいずれか1つがスルホン酸基若しくはその塩であり、残りが水素原子であるものが好ましい。

[0085] 導電性ポリマー（A）は、pHに関係なく水及び有機溶媒への溶解性に優れる観点から、該導電性ポリマー（A）を構成する全単位（100mol%）

）のうち、前記一般式（５）で表される単位を１０～１００ｍｏｌ％含有することが好ましく、５０～１００ｍｏｌ％含有することがより好ましく、１００ｍｏｌ％含有することが特に好ましい。

また、導電性ポリマー（Ａ）は、導電性に優れる観点で、前記一般式（５）で表される単位を１分子中に１０以上含有することが好ましい。

[0086] また、導電性ポリマー（Ａ）において、溶解性がより向上する観点から、ポリマー中の芳香環の総数に対する、酸性基若しくはその塩が結合した芳香環の数は、５０％以上であることが好ましく、７０％以上がより好ましく、８０％以上がさらに好ましく、９０％以上が特に好ましく、１００％が最も好ましい。

ポリマー中の芳香環の総数に対する、酸性基若しくはその塩が結合した芳香環の数は、導電性ポリマー（Ａ）製造時の、モノマーの仕込み比から算出した値のことを指す。

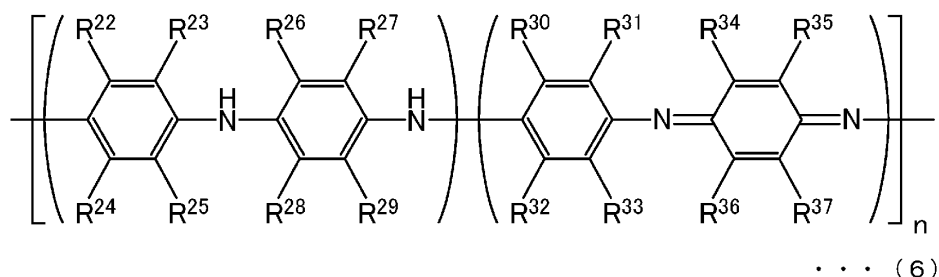
[0087] また、導電性ポリマー（Ａ）において、モノマーユニットの芳香環上の酸性基若しくはその塩以外の置換基は、モノマーへの反応性付与の観点から電子供与性基が好ましく、具体的には、炭素数１～２４のアルキル基、炭素数１～２４のアルコキシ基、ハロゲン基（－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ若しくは－Ｉ）等が好ましく、このうち、電子供与性の観点から、炭素数１～２４のアルコキシ基であることが最も好ましい。

[0088] さらに、導電性ポリマー（Ａ）は、前記一般式（５）で表される単位以外の構成単位として、溶解性、導電性及び性状に影響を及ぼさない限り、置換又は無置換のアニリン、チオフェン、ピロール、フェニレン、ビニレン、二価の不飽和基、二価の飽和基からなる群より選ばれる１種以上の単位を含んでいてもよい。

[0089] 導電性ポリマー（Ａ）としては、高い導電性と溶解性を発現できる観点から、下記一般式（６）で表される構造を有する化合物であることが好ましく、下記一般式（６）で表される構造を有する化合物の中でも、溶解性に特に優れる点で、ポリ（２－スルホ－５－メトキシ－１，４－イミノフェニレン

）、ポリ（２－メトキシアニリン－５－スルホン酸）が特に好ましい。

[0090] [化15]



[0091] 一般式（６）中、 $R^{22} \sim R^{37}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子（－Ｆ、－Ｃｌ、－Ｂｒ若しくは－Ｉ）を表す。また、 $R^{22} \sim R^{37}$ のうち少なくとも１つは酸性基若しくはその塩である。また、 n は重合度を示す。本発明においては、 n は５～２５００の整数であることが好ましい。

[0092] 前記一般式（６）で表される単位としては、製造が容易な点で、 $R^{22} \sim R^{25}$ のうち、いずれか１つが炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基であり、他のいずれか１つがスルホン酸基若しくはその塩であり、残りが水素原子であり、 $R^{26} \sim R^{29}$ のうち、いずれか１つが炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基であり、他のいずれか１つがスルホン酸基若しくはその塩であり、残りが水素原子であり、 $R^{30} \sim R^{33}$ のうち、いずれか１つが炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基であり、他のいずれか１つがスルホン酸基若しくはその塩であり、残りが水素原子であり、 $R^{34} \sim R^{37}$ のうち、いずれか１つが炭素数１～４の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基であり、他のいずれか１つがスルホン酸基若しくはその塩であり、残りが水素原子であるものが好ましい。

[0093] 導電性ポリマー（Ａ）に含有される酸性基は、導電性向上の観点から少なくともその一部が遊離酸型であることが望ましい。

[0094] 導電性ポリマー（Ａ）の質量平均分子量は、ＧＰＣのポリスチレンスルホ

ン酸ナトリウム換算で、導電性、溶解性及び成膜性の観点から、1000以上が好ましく、1500以上がより好ましく、2000以上がさらに好ましく、また100万以下が好ましく、80万以下がより好ましく、50万以下がさらに好ましく、10万以下が特に好ましい。前記導電性ポリマー（A）の質量平均分子量の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば1000～100万が好ましく、1500～80万がより好ましく、2000～50万がさらに好ましく、2000～10万が特に好ましい。導電性ポリマー（A）の質量平均分子量が1000未満の場合、溶解性には優れるものの、導電性及び成膜性が不足する場合がある。一方、質量平均分子量が100万を超える場合、導電性には優れるものの、溶解性が不十分な場合がある。

ここで、「成膜性」とは、ハジキ等が無い均一な膜となる性質のことを指し、ガラス上へのスピコート等の方法で評価することができる。

[0095] （導電性ポリマー（A）の製造方法）

導電性ポリマー（A）は、例えば重合溶媒及び酸化剤の存在下、導電性ポリマー（A）の原料モノマーを重合することで得られる。

以下に、導電性ポリマー（A）の製造方法の一例について説明する。

本実施形態の導電性ポリマー（A）の製造方法は、重合溶媒及び酸化剤の存在下、導電性ポリマー（A）の原料モノマーを重合する工程（重合工程）を含む。また本実施形態の導電性ポリマー（A）の製造方法は、重合工程で得られた反応生成物を精製する工程（精製工程）を含んでいてもよい。

[0096] 《重合工程》

重合工程は、重合溶媒及び酸化剤の存在下、導電性ポリマー（A）の原料モノマーを重合する工程である。

原料モノマーの具体例としては、上述したモノマーユニットの由来となる重合性単量体が挙げられ、具体的には酸性基置換アニリン、そのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

酸性基置換アニリンとしては、例えば酸性基としてスルホン酸基を有するスルホン酸基置換アニリンが挙げられる。

スルホン酸基置換アニリンとして代表的なものは、アミノベンゼンスルホン酸類であり、具体的には *o*-, *m*-, *p*-アミノベンゼンスルホン酸、アニリン-2, 6-ジスルホン酸、アニリン-2, 5-ジスルホン酸、アニリン-3, 5-ジスルホン酸、アニリン-2, 4-ジスルホン酸、アニリン-3, 4-ジスルホン酸などが好ましく用いられる。

[0097] アミノベンゼンスルホン酸類以外のスルホン酸基置換アニリンとしては、例えばメチルアミノベンゼンスルホン酸、エチルアミノベンゼンスルホン酸、*n*-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、*i*so-プロピルアミノベンゼンスルホン酸、*n*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、*sec*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸、*tert*-ブチルアミノベンゼンスルホン酸等のアルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類；メトキシアミノベンゼンスルホン酸、エトキシアミノベンゼンスルホン酸、プロポキシアミノベンゼンスルホン酸等のアルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類；ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類；ニトロ基置換アミノベンゼンスルホン酸類；フルオロアミノベンゼンスルホン酸、クロロアミノベンゼンスルホン酸、ブロムアミノベンゼンスルホン酸等のハロゲン置換アミノベンゼンスルホン酸類などを挙げることができる。

これらの中では、導電性や溶解性に特に優れる導電性ポリマー（A）が得られる点で、アルキル基置換アミノベンゼンスルホン酸類、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、ヒドロキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、又はハロゲン置換アミノベンゼンスルホン酸類が好ましく、製造が容易な点で、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、そのアルカリ金属塩、アンモニウム塩及び置換アンモニウム塩が特に好ましい。

これらのスルホン酸基置換アニリンは、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0098] 重合溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合溶媒などが挙げ

られる。

水としては、水道水、イオン交換水、純水、蒸留水などが挙げられる。

有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、エチルイソブチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールメチルエーテル等のエチレングリコール類；プロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のプロピレングリコール類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類；N－メチルピロリドン、N－エチルピロリドン等のピロリドン類などが挙げられる。

重合溶媒としては、水、又は水と有機溶媒との混合溶媒が好ましい。

なお、重合溶媒として水と有機溶媒との混合溶媒を用いる場合、これらの質量比（水／有機溶媒）は1／100～100／1であることが好ましく、2／100～100／2であることがより好ましい。

[0099] 酸化剤としては、標準電極電位が0.6 V以上である酸化剤であれば限定はないが、例えばペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、ペルオキシ二硫酸カリウム等のペルオキシ二硫酸類；過酸化水素などが挙げられる。

これらの酸化剤は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0100] 重合工程は、重合溶媒及び酸化剤に加えて、塩基性反応助剤の存在下で原料モノマーを重合してもよい。

塩基性反応助剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の無機塩基；アンモニア；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチルメチルアミン、エチルジメチルアミン、ジエチルメチルアミン等の脂式アミン類；環式飽和アミン類；ピリジン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ

ーピコリン、キノリン等の環式不飽和アミン類などが挙げられる。

これらの中では、無機塩基、脂式アミン類、環式不飽和アミン類が好ましく、環式不飽和アミン類がより好ましい。

これらの塩基性反応助剤は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

[0101] 重合の方法としては、例えば、酸化剤溶液中に原料モノマー溶液を滴下する方法、原料モノマー溶液に酸化剤溶液を滴下する方法、反応容器等に原料モノマー溶液と、酸化剤溶液を同時に滴下する方法などが挙げられる。原料モノマー溶液には、必要に応じて塩基性反応助剤が含まれていてもよい。

酸化剤溶液及び原料モノマー溶液の溶媒としては、上述した重合溶媒を用いることができる。

[0102] 重合反応の反応温度は、50℃以下が好ましく、-15～30℃がより好ましく、-10～20℃がさらに好ましい。重合反応の反応温度が50℃以下、特に30℃以下であれば、副反応の進行や、生成する導電性ポリマー（A）の主鎖の酸化還元構造の変化による導電性の低下を抑止できる。重合反応の反応温度が-15℃以上であれば、十分な反応速度を維持し、反応時間を短縮できる。

[0103] 重合工程により、反応生成物である導電性ポリマー（A）が重合溶媒に溶解又は沈殿した状態で得られる。

反応生成物が重合溶媒に溶解している場合は、重合溶媒を留去して反応生成物を得る。

反応生成物が重合溶媒に沈殿している場合は、遠心分離器等の濾過器により重合溶媒を濾別して反応生成物を得る。

[0104] 反応生成物には、未反応の原料モノマー、副反応の併発に伴うオリゴマー、酸性物質（導電性ポリマー（A）から脱離した遊離の酸性基や、酸化剤の分解物である硫酸イオンなど）、塩基性物質（塩基性反応助剤や、酸化剤の分解物であるアンモニウムイオンなど）等の低分子量成分が含まれている場合がある。これら低分子量成分は不純物であり、導電性を阻害する要因とな

る。

よって、反応生成物を精製して低分子量成分を除去することが好ましい。

[0105] 《精製工程》

精製工程は、重合工程で得られた反応生成物を精製する工程である。

反応生成物を精製する方法としては、洗浄溶媒を用いた洗浄法、膜濾過法、イオン交換法、加熱処理による不純物の除去、中和析出などあらゆる方法を用いることができる。これらの中でも、純度の高い導電性ポリマー（A）を容易に得ることができる観点から、洗浄法、イオン交換法が有効である。特に、原料モノマー、オリゴマー、酸性物質などを効率よく除去できる観点では、洗浄法が好ましい。導電性ポリマー（A）の酸性基と塩を形成した状態で存在する塩基性物質などを効率よく除去できる観点では、イオン交換法が好ましい。精製工程では、洗浄法とイオン交換法とを組み合わせる用いてもよい。

[0106] 洗浄溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、3-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-ペンタノール、n-ヘキサノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブチノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシメトキシエタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、グリセリルモノアセテート等の多価アルコール誘導体；アセトン；アセトニトリル；N，N-ジメチルホルムアミド；N-メチルピロリドン；ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。これらの中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリルが効果的である。

[0107] 洗浄後の反応生成物、すなわち洗浄後の導電性ポリマー（A）を乾燥すれば、固体状の導電性ポリマー（A）が得られる。

[0108] イオン交換法としては、陽イオン交換樹脂や陰イオン交換樹脂等のイオン

交換樹脂を用いたカラム式、バッチ式の処理；電気透析法などが挙げられる。

なお、反応生成物が重合溶媒に溶解している場合は、溶解した状態のままイオン交換樹脂と接触させればよい。反応生成物の濃度が濃い場合は、水性媒体で希釈してもよい。

反応生成物が重合溶媒に沈殿している場合は、重合溶媒を濾別した後に、反応生成物を所望の固形分濃度になるように水性媒体に溶解させ、ポリマー溶液としてからイオン交換樹脂に接触させることが好ましい。

洗浄後の反応生成物をイオン交換処理する場合は、洗浄後の反応生成物を所望の固形分濃度になるように水性媒体に溶解させ、ポリマー溶液としてからイオン交換樹脂に接触させることが好ましい。

水性媒体としては、後述する溶剤（D）と同様のものが挙げられる。

ポリマー溶液中の導電性ポリマー（A）の濃度としては、工業性や精製効率の観点から、0.1～20質量%が好ましく、0.1～10質量%がより好ましい。

[0109] イオン交換樹脂を用いたイオン交換法の場合、イオン交換樹脂に対する試料液の量は、例えば固形分濃度5質量%のポリマー溶液の場合、イオン交換樹脂に対して10倍の容積までが好ましく、5倍の容積までがより好ましい。陽イオン交換樹脂としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーライトIR-120B」などが挙げられる。陰イオン交換樹脂としては、例えばオルガノ株式会社製の「アンバーライトIRA410」などが挙げられる。

[0110] イオン交換処理後の導電性ポリマー（A）は、重合溶媒又は水性媒体に溶解した状態である。従って、エバポレータなどで重合溶媒又は水性媒体を全て除去すれば固体状の導電性ポリマー（A）が得られるが、導電性ポリマー（A）は重合溶媒又は水性媒体に溶解した状態のまま導電性組成物の製造に用いてもよい。

[0111] <塩基性化合物（B）>

ある態様では、導電性組成物は塩基性化合物（B）を含むことが好ましい

。

導電性ポリマー（A）が酸性基を有する場合、導電性組成物が塩基性化合物（B）を含んでいれば、塩基性化合物（B）が導電性ポリマー（A）中の酸性基へ効率良く作用し、導電性ポリマー（A）の安定性を高めることが可能になると考えられる。ここで、導電性ポリマー（A）中の酸性基に効率よく作用するとは、導電性ポリマー（A）の安定した中和が可能となり、導電性ポリマー（A）の酸性基と塩基性化合物（B）とで安定した塩を形成することを意味する。すなわち、導電性ポリマー（A）は塩基性化合物（B）で中和されている。その結果、導電性組成物中での加水分解による導電性ポリマー（A）の酸性基の不安定化を抑制でき、酸性基が脱離しにくくなる。加えて、導電性ポリマー（A）の酸性基と塩基性化合物（B）とで安定した塩を形成することで、導電性ポリマー（A）自体の分解も抑制できる。また、塩基性化合物（B）は、導電性ポリマー（A）の製造に用いた酸化剤の分解物（例えば硫酸イオンなど）とも安定した塩を形成する。よって、導電性組成物中における導電性ポリマー（A）由来の酸性基や、酸化剤由来の硫酸イオンの発生を抑制できる。また、導電性組成物中の導電性ポリマー（A）の分解物の含有量も低減できる。

よって、特に化学増幅型レジストを用いた電離放射線によるパターン形成法においては、酸性物質などの導電膜からレジスト層側への移行が抑制され、レジスト層の膜減り等の影響を抑制できる。

[0112] 塩基性化合物（B）としては、塩基性を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば下記の第4級アンモニウム化合物（b-1）、塩基性化合物（b-2）、塩基性化合物（b-3）、塩基性化合物（b-4）などが挙げられる。

第4級アンモニウム化合物（b-1）：窒素原子に結合する4つの置換基のうちの少なくとも1つが炭素数1以上の炭化水素基である第4級アンモニウム化合物。

塩基性化合物（b-2）：1つ以上の窒素原子を有する塩基性化合物（た

だし、第4級アンモニウム化合物（b-1）及び塩基性化合物（b-3）を除く。）。

塩基性化合物（b-3）：同一分子内に塩基性基と2つ以上のヒドロキシ基とを有し、かつ30℃以上の融点を有する塩基性化合物。

塩基性化合物（b-4）：無機塩基。

[0113] 第4級アンモニウム化合物（b-1）において、4つの置換基が結合する窒素原子は、第4級アンモニウムイオンの窒素原子である。

第4級アンモニウム化合物（b-1）において、第4級アンモニウムイオンの窒素原子に結合する炭化水素基としては、アルキル基、アラルキル基、アリール基などが挙げられる。

第4級アンモニウム化合物（b-1）としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラペンチルアンモニウム、水酸化テトラヘキシルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムなどが挙げられる。

[0114] 塩基性化合物（b-2）としては、例えば、アンモニア、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノメチルピリジン、3,4-ビス（ジメチルアミノ）ピリジン、ピコリン、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノメチルピリジン、3,4-ビス（ジメチルアミノ）ピリジン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン（DBN）、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン（DBU）、1-（3-アミノプロピル）-2-ピロリドン、N-（3-アミノプロピル）-ε-カプロラクタム及びそれらの誘導体などが挙げられる。

[0115] 塩基性化合物（b-3）において、塩基性基としては、例えば、アレニウス塩基、ブレンステッド塩基、ルイス塩基等で定義される塩基性基が挙げられる。具体的には、アンモニア等が挙げられる。ヒドロキシ基は、-OHの状態であってもよいし、保護基で保護された状態であってもよい。保護基と

しては、例えば、アセチル基；トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基等のシリル基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基等のアセタール型保護基；ベンゾイル基；アルコキシド基などが挙げられる。

塩基性化合物（*b*-3）としては、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-〔*N*-トリス（ヒドロキシメチル）メチルアミノ〕-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、*N*-トリス（ヒドロキシメチル）メチル-2-アミノエタンスルホン酸などが挙げられる。

[0116] 塩基性化合物（*b*-4）としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。

[0117] これら塩基性化合物（*B*）は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。

ある態様では、導電性ポリマー（*A*）との相互作用の観点から、導電性組成物は第4級アンモニウム化合物（*b*-1）を含むことが好ましい。すなわち、塩基性化合物（*B*）は、第4級アンモニウム化合物（*b*-1）を含むことが好ましい。

[0118] <溶剤（*D*）>

溶剤（*D*）としては、少なくとも導電性ポリマー（*A*）及び界面活性剤（*C*）を溶解することができる溶剤であれば、本発明の効果を有する限り特に限定はされないが、水、有機溶剤、水と有機溶剤との混合溶剤が挙げられる。

水としては、導電性ポリマー（*A*）の製造方法の説明において先に例示した重合溶媒のうちの水が挙げられる。

有機溶剤としては、導電性ポリマー（*A*）の製造方法の説明において先に例示した重合溶媒のうちの有機溶媒、界面活性剤（*C*）の説明において先に例示した良溶媒などが挙げられる。

溶剤（D）として、水と有機溶剤との混合溶剤を用いる場合、これらの質量比（水／有機溶剤）は1／100～100／1であることが好ましく、2／100～100／2であることがより好ましい。

[0119]（任意成分）

任意成分としては、例えば高分子化合物（ただし、導電性ポリマー（A）、塩基性化合物（B）及び界面活性剤（C）を除く。）、添加剤などが挙げられる。

高分子化合物としては、例えばポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール等のポリビニルアルコール誘導体類及びその変性体、デンプン及びその変性体（酸化デンプン、リン酸エステル化デンプン、カチオン化デンプン等）、セルロース誘導体（カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びこれらの塩等）、ポリアクリルアミド、ポリ（N-ｔ-ブチルアクリルアミド）、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸等のポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレングリコール、水溶性アルキド樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリブタジエン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリルスチレン共重合体樹脂、水溶性酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性スチレンマレイン酸共重合樹脂、水溶性フッ素樹脂及びこれらの共重合体が挙げられる。

添加剤としては、例えば顔料、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、防腐剤などが挙げられる。

[0120]（含有量）

導電性ポリマー（A）の含有量は、導電性組成物の総質量に対して、0.1質量％以上が好ましく、0.2質量％以上がより好ましく、0.5質量％以上がさらに好ましく、また5質量％以下が好ましく、3質量％以下がより

好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。前記導電性ポリマー（A）の含有量の下限と上限は任意に組み合わせることができ、例えば0.1～5質量%が好ましく、0.2～3質量%がより好ましく、0.5～2質量%がさらに好ましい。

また、導電性ポリマー（A）の含有量は、導電性組成物の固形分の総質量に対して、50～99.9質量%が好ましく、80～99.9質量%がより好ましく、95～99.9質量%がさらに好ましい。なお、導電性組成物の固形分は、導電性組成物から溶剤（D）を除いた残分である。

導電性ポリマー（A）の含有量が前記範囲内であれば、導電性組成物の塗布性と、導電性組成物より形成される導電膜の導電性のバランスに優れる。

[0121] 塩基性化合物（B）の含有量は、導電性ポリマー（A）100質量部に対して5～80質量部が好ましく、5～50質量部がより好ましく、5～30質量部がさらに好ましい。

塩基性化合物（B）の含有量が前記下限値以上であれば、導電性ポリマー（A）が酸性基を含んでいても、導電性ポリマー（A）の酸性基や酸化剤と十分に塩を形成でき、酸性基が脱離しにくくなる。また、塩基性化合物（B）が酸化剤の分解物とも十分に塩を形成する。よって、レジスト層への酸性基や酸化剤の分解物の移行が抑制され、レジスト層の膜減りを抑制できる。塩基性化合物（B）の含有量が前記上限値以下であれば、導電性組成物中での導電性ポリマー（A）の含有量を十分に確保できるので、導電性が良好な導電膜を形成できる。また、導電性ポリマー（A）が酸性基を含む場合、この酸性基が導電膜中で塩基性化合物（B）と塩を形成せずにフリーな状態で適度に存在するので、導電性を良好に維持できる。

特に、導電性ポリマー（A）が酸性基若しくはその塩を有する場合、塩基性化合物（B）の含有量は、導電性組成物の塗布性がより向上する観点から、導電性ポリマー（A）を構成する単位のうち、酸性基を有する単位1molに対して、0.1～1mol当量が好ましく、0.1～0.9mol当量がより好ましい。さらに、導電膜としての性能の保持性に優れ、導電性ポリ

マー（Ａ）中の酸性基をより安定にできる観点から、０．２５～０．８５ｍ
ｏｌ当量が特に好ましい。

[0122] 界面活性剤（Ｃ）の含有量は、導電性ポリマー（Ａ）１００質量部に対して５～２００質量部が好ましく、１０～１００質量部がより好ましい。界面活性剤（Ｃ）の含有量が前記範囲内であれば、導電性組成物のレジスト層への塗布性がより向上する。

[0123] 溶剤（Ｄ）の含有量は、導電性組成物の総質量に対して、１～９９質量％が好ましく、１０～９９質量％がより好ましく、５０～９９質量％がさらに好ましい。溶剤（Ｄ）の含有量が前記範囲内であれば、塗布性がより向上する。

なお、導電性ポリマー（Ａ）を、精製などして水性媒体に分散又は溶解した状態（以下、この状態の導電性ポリマー（Ａ）を「導電性ポリマー溶液」ともいう。）で用いる場合、導電性ポリマー溶液由来の水性媒体も導電性組成物中の溶剤（Ｄ）の含有量に含まれる。

また、導電性組成物を構成する全ての成分の合計量は、１００質量％を超えない。

[0124] ＜導電性組成物の製造方法＞

本発明の一実施形態は、導電性組成物の製造方法である。

本実施形態の導電性組成物の製造方法は、上述した本発明の界面活性剤の製造方法により水溶性組成物（Ｃ）を製造する工程（以下、「水溶性組成物製造工程」ともいう。）と、水溶性組成物製造工程で得られた水溶性組成物と、導電性ポリマー（Ａ）とを混合する工程（以下、「混合工程」ともいう。）とを含む。

[0125] 水溶性組成物製造工程において、例えば水溶性組成物（Ｃ）を再沈殿法により精製する場合、上述したように、水溶性組成物（Ｃ）は湿粉の状態で得られる。湿粉を乾燥させた後に混合工程に供してもよいし、湿粉のまま混合工程に供してもよい。

[0126] 混合工程では、上述した導電性ポリマー（Ａ）と、水溶性組成物（Ｃ）と

を混合する。

混合工程は、導電性ポリマー（Ａ）及び水溶性組成物（Ｃ）と、必要に応じて塩基性化合物（Ｂ）、溶剤（Ｄ）及び任意成分の１つ以上とを混合することが好ましい。

例えば、上述した導電性ポリマー（Ａ）の製造方法により製造した、洗浄後の導電性ポリマー（Ａ）は固体状であることから、固体状の導電性ポリマー（Ａ）及び水溶性組成物（Ｃ）と、必要に応じて塩基性化合物（Ｂ）、溶剤（Ｄ）及び任意成分の１つ以上とを混合して、導電性組成物とすればよい。

なお、洗浄後にイオン交換法によりさらに精製した導電性ポリマー（Ａ）を用いる場合、イオン交換処理後の導電性ポリマー（Ａ）は、上述したように導電性ポリマー溶液の状態で得られる。そのため、この導電性ポリマー溶液と水溶性組成物（Ｃ）とを混合して導電性組成物としてもよいし、必要に応じて塩基性化合物（Ｂ）及び任意成分の１つ以上をさらに添加してもよいし、溶剤（Ｄ）でさらに希釈してもよい。

[0127] ＜作用効果＞

以上説明した本実施形態の導電性組成物は、上述した本発明の水溶性組成物を含むので、塗布性が良好であり、かつ、塗膜にした際に異物が発生しにくい。

[0128] ＜用途＞

本実施形態の導電性組成物は、荷電粒子線描画時の帯電防止用として好適である。具体的には、本実施形態の導電性組成物を、化学増幅型レジスト又は非化学増幅型レジストを用いた荷電粒子線によるパターン形成法のレジスト層の表面に塗布して導電膜を形成する。こうして形成された導電膜がレジスト層の帯電防止膜となる。

また、上述した以外にも、本実施形態の導電性組成物は、例えばコンデンサ、透明電極、半導体等の材料として使用することもできる。

[0129] [導電膜及びその製造方法]

本発明の導電性組成物より形成される導電膜及びその製造方法の一実施形態について説明する。

本実施形態の導電膜は、上述した本発明の導電性組成物より形成される膜であり、上述した導電性ポリマー（Ａ）と、本発明の水溶性組成物（Ｃ）とを含む。

導電膜は、導電性ポリマー（Ａ）及び水溶性組成物（Ｃ）に加えて、上述した塩基性化合物（Ｂ）をさらに含んでもよい。また、導電膜は、導電性ポリマー（Ａ）、塩基性化合物（Ｂ）及び水溶性組成物（Ｃ）に加えて、上述した任意成分をさらに含んでもよい。

[0130] 本実施形態の導電膜の製造方法は、以下に示す膜形成工程を含む。

本実施形態の導電膜の製造方法は、膜形成工程の前に、以下に示す基材準備工程及びレジスト層形成工程をさらに含んでもよい。

[0131] ＜基材準備工程＞

基材としては、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンに代表されるポリオレフィン樹脂、塩化ビニル、ナイロン、ポリスチレン、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリスルホン、ポリイミド、ポリウレタン、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、合成紙等の各種高分子化合物の成型品、及びフィルム、紙、鉄、ガラス、石英ガラス、各種ウエハ、各種マスクブランクス、アルミニウム、銅、亜鉛、ニッケル、ステンレス鋼等、及びこれらの基材表面に各種塗料や感光性樹脂等がコーティングされているものなどが挙げられる。

基材の形状は特に限定されず、板状であってもよいし、板状以外の形状であってもよい。

[0132] ＜レジスト層形成工程＞

レジスト層形成工程は、基材上にレジスト層を形成する工程である。

なお、本明細書において、レジスト層が形成された基材を「レジスト層付き基材」ともいう。

[0133] レジスト層は、レジストを基材上に塗布することで得られる。

レジストとしては、ポジ型のレジスト、ネガ型のレジストなどが挙げられる。

ポジ型のレジストとしては、電離放射線に感度を有するものであれば特に限定されず、公知のものを使用できる。典型的には、電離放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、酸分解性基を有する構成単位を含む重合体とを含有する化学増幅型レジストが挙げられる。

ネガ型のレジストとしては、電離放射線に感度を有するものであれば特に限定されず、公知のものを使用できる。典型的には、電離放射線の照射により酸を発生する酸発生剤と、現像液に可溶性の重合体と、架橋剤とを含有する化学増幅型レジストが挙げられる。

[0134] レジスト層は、公知の方法により形成できる。例えば基材の片面上にポジ型又はネガ型のレジストの有機溶剤溶液を塗布し、必要に応じて加熱（プリベーク）を行うことにより、ポジ型又はネガ型のレジスト層を形成する。

レジストの塗布方法は、後述の導電性組成物の塗布方法と同様である。

レジスト層の膜厚は特に制限されないが、例えば50～200nmが好ましく、70～150nmがより好ましい。

[0135] <膜形成工程>

膜形成工程は、基材上に導電膜を形成する工程である。

前記膜形成工程は、導電膜を形成する工程である。

導電膜は、導電性組成物を基材上に塗布し、乾燥することで得られる。必要に応じて乾燥後に加熱処理してもよい。

基材上にレジスト層が形成されている場合は、レジスト層付き基材のレジスト層上に導電膜を形成する。

基材上にレジスト層が形成されていない場合は、基材の表面に直接、導電膜を形成する。

導電膜は、基材上に形成された導電膜、又はレジスト層付き基材のレジスト層上に形成された導電膜であることが好ましい。

[0136] 導電性組成物の塗布方法としては、例えばスピコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、グラビアコート法、リバースコート法、ロールブラッシュ法、エアナイフコート法、カーテンコート法等の手法が挙げられる。

乾燥温度は、40℃未満が好ましい。乾燥時間は1時間以内が好ましい。

加熱処理温度は、導電性の観点から、40℃～250℃の温度範囲が好ましく、60℃～200℃の温度範囲がより好ましい。処理時間は、安定性の観点から、1時間以内が好ましく、30分以内がより好ましい。

導電膜の膜厚は、1～100nmが好ましく、5～50nmがより好ましく、5～30nmがさらに好ましい。

[0137] <作用効果>

以上説明した本実施形態の導電膜は、本発明の導電性組成物より形成されるので、異物の発生が抑制されている。

[0138] <用途>

本実施形態の導電膜の製造方法は、例えば導電膜付きマスクブランクスの製造方法、マスクの製造方法、半導体デバイスの製造方法に適用できる。

[0139] [導電膜付きマスクブランクスの製造方法]

導電膜付きマスクブランクスの製造方法の一実施形態について説明する。

本実施形態の導電膜付きマスクブランクスの製造方法は、上述した本発明の導電膜の製造方法を用いて、マスクブランクス上に導電膜を形成する工程を含む。

具体的には、以下の通りである。

[0140] 基材としてマスクブランクスを用い、マスクブランクス上に導電膜を形成し、導電膜付きマスクブランクスを得る。導電膜の形成方法は、上述した膜形成工程と同様である。

なお、マスクブランクス上に導電膜を形成する前に、マスクブランクス上にレジスト層を形成しておくことが好ましい。すなわち、レジスト層が形成されたマスクブランクスのレジスト層上に導電膜を形成することが好ましい。

。レジスト層の形成方法は、上述したレジスト層形成工程と同様である。

[0141] マスクブランクスとしては、公知のものを使用でき、目的とするマスクの構成に応じたものを用いればよい。マスクブランクの具体例としては、光透過性基板と、光透過性基板上に設けられた薄膜とを備えたものが挙げられる。

光透過性基板としては、例えばソーダ石灰ガラス、低膨張ガラス、石英ガラスなどが挙げられる。

薄膜としては、例えば遮光膜、反射防止膜、位相シフト膜、酸化防止膜などが挙げられる。薄膜は単層構造であってもよいし、多層構造であってもよい。

[0142] [マスクの製造方法]

マスクの製造方法の一実施形態について説明する。

本実施形態のマスクの製造方法は、導電膜付きマスクブランクスを製造する工程と、得られた導電膜付きマスクブランクスを用いてマスクを製造する工程とを含む。

具体的には、以下の通りである。

[0143] まず、導電膜付きマスクブランクスを製造する。例えば、上述した導電膜の製造方法により、マスクブランクス上に導電膜を形成して導電膜付きマスクブランクスを製造してもよいし、上述した導電膜付きマスクブランクの製造方法を用いて導電膜付きマスクブランクスを製造してもよい。

なお、マスクブランクス上に導電膜を形成する前に、マスクブランクス上にレジスト層を形成しておくことが好ましい。すなわち、マスクブランクス上にレジスト層及び導電膜がこの順に形成された導電膜付きマスクブランクスを用いてマスクを製造することが好ましい。

[0144] 次いで、導電膜付きマスクブランクスを用いてマスクを製造する。マスクの製造工程は、例えば以下に示す電離放射線照射工程と、水洗・現像工程と、エッチング工程と、レジスト層除去工程とを含む。

[0145] 電離放射線照射工程は、導電膜付きマスクブランクのレジスト層に対し

て電離放射線をパターン状に照射する工程である。具体的には、導電膜付きマスクブランクスに対して、導電膜の側から電離放射線を照射する。

電離放射線としては、電子線、イオン線等の荷電粒子線；X線、ガンマ線等の電磁波などが挙げられる。

電離放射線照射工程により、マスクブランクスと導電膜との間のレジスト層に潜像が形成される。レジスト層が化学増幅型レジストからなる場合は、電離放射線照射部において酸発生剤から酸が発生する。

このとき、レジスト層の表面に導電膜が設けられているため、導電膜からアースをとることができ、導電膜付きマスクブランクス全体の帯電を防止できる。そのため、帯電の影響でレジスト層に入射する電子の位置がずれることを抑制でき、目的とするレジストパターンに対応する潜像を精度良く形成できる。

[0146] 水洗・現像工程は、水洗により導電膜を除去し、レジスト層を現像してレジストパターンを形成する工程である。

導電膜は水溶性であるため、水洗を行うと、導電膜が溶解除去される。

水洗は、水性液に接触させることを示す。水性液としては、単なる水、塩基及び塩基性塩の少なくとも一方を含む水、酸を含む水、水と水溶性有機溶媒との混合物等が挙げられる。

[0147] ポジ型のレジスト層を現像すると、ポジ型のレジスト層の電離放射線照射部が溶解除去され、ポジ型のレジスト層の電離放射線未照射部からなるレジストパターンが形成される。

一方、ネガ型のレジスト層を現像すると、ポジ型のレジスト層の場合とは逆に、電離放射線未照射部が溶解除去され、ネガ型のレジスト層の電離放射線照射部からなるレジストパターンが形成される。

[0148] 水洗・現像工程は、例えば以下の（ α ）又は（ β ）の方法により行うことができる。

方法（ α ）：水洗にアルカリ現像液を用い、導電膜の除去と共にレジスト層の現像を行う。

方法（ β ）：水洗により導電膜のみを除去し、次いで、現像液によりレジスト層を現像する。

- [0149] 方法（ α ）で用いるアルカリ現像液（アルカリ水溶液）としては、特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等が挙げられる。

方法（ β ）の水洗は、現像液に該当しない水性液、例えば水等を用いて行うことができる。現像には、方法（ α ）と同様、アルカリ現像液を用いて行うことができる。

- [0150] また、水洗・現像工程の後に、必要に応じて、基板を純水等でリンス処理してもよい。

水洗・現像工程の後、又はリンス処理後に、必要に応じて、レジストパターンが形成された基板を加熱（ポストバーク）してもよい。

- [0151] エッチング工程は、レジストパターンをマスクとしてマスクブランクスの薄膜をエッチングする工程である。エッチングにより、レジストパターンでマスクされていない部分（すなわち、露出している部分）の薄膜が除去される。

エッチングの方法としてはそれ自体公知の方法を採用できるが、例えばドライエッチング、ウェットエッチングなどが挙げられる。

- [0152] レジスト除去工程は、エッチング後にマスクブランクス上に残存するレジストパターンを除去する工程である。レジストパターンを除去することで、パターンが形成されたマスク（フォトマスク）が得られる。

レジストパターンの除去には、それ自体公知の剥離剤を用いることができる。

- [0153] [半導体デバイスの製造方法]

半導体デバイスの製造方法の一実施形態について説明する。

本実施形態の半導体デバイスの製造方法は、上述した導電膜の製造方法を用いて、基材上に導電膜を形成して積層体を得る工程と、積層体を用いて半導体デバイスを製造する工程とを含む。

具体的には、以下の通りである。

- [0154] まず、基材上に導電膜を形成し、積層体を得る。導電膜の形成方法は、上述した膜形成工程と同様である。

なお、基材上に導電膜を形成する前に、基材上にレジスト層を形成しておくことが好ましい。すなわち、レジスト層付き基材を用いて、レジスト層付き基材のレジスト層上に導電膜を形成し、基材上にレジスト層及び導電膜がこの順に形成された積層体を用いて半導体デバイスを製造することが好ましい。レジスト層の形成方法は、上述したレジスト層形成工程と同様である。

基材としては、半導体デバイスの基材として用いられる公知のものを使用できる。例えば、シリコンウエハなどが挙げられる。

- [0155] 次いで、積層体を用いて半導体デバイスを製造する。半導体デバイスの製造工程は、例えば以下に示す電離放射線照射工程を含む。また、必要に応じて以下に示す水洗工程と、現像工程と、エッチング工程と、レジスト層除去工程とをさらに含む。

- [0156] 電離放射線照射工程は、電子線やイオン線等の電離放射線を積層体上に照射し、配線パターンを形成する工程である。

このとき、基材又はレジスト層の表面に導電膜が設けられているため、導電膜からアースをとることができ、積層体全体の帯電を防止できる。そのため、帯電の影響で基材又はレジスト層に入射する電子の位置がずれることを抑制でき、転写されたパターンに対応する潜像を精度良く形成できる。

- [0157] 水洗工程及び現像工程は、上述したマスクの製造方法の水洗・現像工程と同様である。

水洗工程及び現像工程は同時に行ってもよい（前記方法（ α ））、水洗工程の後に現像工程を行ってもよい（前記方法（ β ））。

エッチング工程は、上述したマスクの製造方法のエッチング工程と同様である。

レジスト層除去工程は、上述したマスクの製造方法のレジスト層除去工程と同様である。

実施例

[0158] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0159] [導電性ポリマー (A) の製造]

2-アミノアニソール-4-スルホン酸 100 mmol に、ピリジン 100 mmol と水 100 mL を添加して、モノマー溶液を得た。

得られたモノマー溶液に、ペルオキシ二硫酸アンモニウム 100 mmol の水溶液 (酸化剤溶液) を 10℃ で滴下した。滴下終了後、25℃ で 15 時間さらに攪拌した後、35℃ まで昇温してさらに 2 時間攪拌して、反応生成物が沈殿した反応液を得た (重合工程)。

得られた反応液を遠心濾過器にて濾過し、沈殿物 (反応生成物) を回収して、1 L のメタノールにて反応生成物を洗浄した後に乾燥させた。乾燥後の反応生成物 20 g を、純水 980 g に溶解させ、固形分濃度 2 質量% の導電性ポリマー溶液 (A1-1) を 1000 g 得た。

超純水により洗浄した陽イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト IR-120B」) 500 mL をカラムに充填した。

このカラムに、導電性ポリマー溶液 (A1-1) 1000 g を、50 mL / 分 (SV = 6) の速度で通過させて、塩基性物質等が除去された導電性ポリマー溶液 (A1-2) を 900 g 得た。

次に、超純水により洗浄した陰イオン交換樹脂 (オルガノ株式会社製、「アンバーライト IRA410」) 500 mL をカラムに充填した。

このカラムに、導電性ポリマー溶液 (A1-2) 900 g を、50 mL / 分 (SV = 6) の速度で通過させて、塩基性物質等が除去された導電性ポリマー溶液 (A1-3) を 800 g 得た。

この導電性ポリマー溶液 (A1-3) について加熱残分を測定した結果、2.0 質量% であった。すなわち、導電性ポリマー溶液 (A1-3) の固形分濃度は 2.0 質量% である。

なお、1 スベルドロップ (SV) は $1 \times 10^6 \text{ m}^3 / \text{s}$ (1 GL / s) と定

義される。

[0160] [測定・評価方法]

<成分(X)の定量>

水溶性組成物(C)中の成分(X)の含有量を以下の測定方法により定量した。

(測定方法)

《検量線の作成》

水とメタノールとの体積比率(水/メタノール)が2/8である混合溶媒に、水溶性組成物(C)を製造する際に用いた連鎖移動剤であるn-ドデシルメルカプタンを濃度が500mg/L、100mg/L、50mg/L、10mg/Lとなるようにそれぞれ溶解し、各溶液(III-1)～(III-4)を調製した。

別途、メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg/Lとなるように溶解し、溶液(I)を調製した。

溶液(III-1)～(III-4)のそれぞれと、前記溶液(I)とを体積比率(溶液(I)/溶液(III))が1/10となるように混合して各試料(S2)～(S5)を調製し、以下に示す条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。

各試料(S2)～(S5)のそれぞれをガスクロマトグラフに注入後、コラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃/分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られる各ピーク面積を求め、n-ドデシルメルカプタン及び内部標準物質であるn-カプロン酸エチルの濃度比とピーク面積比との関係を表す検量線を作成した。

[0161] 《成分(X)の定量》

メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg/Lとなるように溶解し、溶液(I)を調製した。

別途、水とメタノールとの体積比率(水/メタノール)が2/8である混

合溶媒に、水溶性組成物（C）を濃度が0.2質量%となるように溶解し、溶液（II）を調製した。

溶液（I）と溶液（II）とを、体積比率（溶液（I）／溶液（II））が1／10となるように混合して試料（S1）を調製し、以下に示す条件にてガスクロマトグラフィー分析を行った。

試料（S1）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃／分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を予め作成した検量線に照合して定量し、その値を水溶性組成物（C）中の成分（X）の含有量（濃度）とした。

ここで、定量は内部標準物質であるn-カプロン酸エチルとの相対値から絶対値に換算することによって行った。

[0162] 《ガスクロマトグラフィー分析条件》

- ・装置：7890ガスクロマトグラフ（Agilent Technologies社製）。
- ・カラム：DB-5（30m×0.53mmφ×1.5μm）カラムNo. E11（Agilent Technologies社製）。
- ・注入口温度：200℃。
- ・検出器：FID。
- ・検出器温度：300℃。
- ・注入方法：スプリットレス。
- ・キャリアガス：He。
- ・圧力：35kPa（コンスタントプレッシャー）。
- ・カラム初期流量：7mL／分。
- ・注入量：1μL。

[0163] <水溶性ポリマー（B）の分子量の測定>

水溶性ポリマー（B）の0.1質量%水溶液を、0.45μmのメンブレンフィルターにて濾過し、サンプル調整を行なった。前記サンプルのGPC

測定を以下の条件で行い、水溶性ポリマー（B）の質量平均分子量を測定した。

《GPC測定条件》

- ・測定機：TOSOHGPC-8020（東ソー株式会社製）
- ・溶離液：0.2M NaNO₃-DIW／アセトニトリル＝80／20（v／v）
- ・カラム温度：30℃
- ・検量線：EasiViaITMポリエチレングリコール／オキシド（PolymerLab社製）を用いて作成

[0164] ＜外観評価＞

水溶性組成物（C）を濃度が1.0質量％又は0.5質量％となるように水に溶解して調製した水溶液の外観を目視にて観察し、下記の評価基準にて外観を評価した。Aを合格とする。

A：濃度1.0質量％の水溶液でも濁りが認められない。

B：濃度1.0質量％の水溶液では濁りが生じるが、濃度0.5質量％の水溶液では濁りが認められない。

C：濃度0.5質量％の水溶液で濁りが生じる。

[0165] ＜導電性の評価＞

基材として8インチのシリコンウエハ上に、導電性組成物をスピンコート塗布（1000rpm×180sec）し、ホットプレート上で80℃×2分間加熱し、基材上に導電膜（膜厚20nm）が形成された試験片を得た。

ハイレスタUX-MCP-HT800（日東精工アナリティック株式会社製）を用い2端子法（電極間距離20mm）にて、導電膜の表面抵抗率〔Ω／□〕を測定した。

[0166] ＜pHの測定＞

pH計（株式会社堀場製作所製、製品名「F-55」）を用いて、導電性組成物の25℃におけるpHを測定した。

[0167] ＜塗布性の評価＞

基材として8インチのシリコンウエハ上に導電性組成物を1 mL滴下し、スピンコーターにて塗布した。目視で塗布状態を観察し、下記の評価基準にて塗布性を判定した。Aを合格とする。

A：ウエハにムラなく塗布できている。

B：ウエハに塗布できているが、ムラがある。

[0168] <異物発生の評価>

基材として8インチのシリコンウエハ上に、導電性組成物をスピンコート塗布（1000 rpm×180 sec）し、ホットプレート上で80℃×2分間加熱し、基材上に導電膜（膜厚20 nm）が形成された試験片を得た。

得られた試験片を光学式ウエハ外観検査装置（株式会社日立ハイテック製、製品名「SR-7300」）と連動するSEMを用いて、顕微鏡（倍率：1000倍）にて観察し、導電膜1 mm²あたりに発生した異物の数（ α ）を計測した。なお、異物としては、最長径が0.3 μ m以上のものを計測した。

予め、導電性組成物を塗布する前の8インチのシリコンウエハについても同様に、基材1 mm²あたりに存在する、最長径が0.3 μ m以上の異物の数（ β ）を計測しておき、導電性組成物由来の異物の数（ $\alpha - \beta$ ）を求め、下記の評価基準にて異物発生を評価した。Aを合格とする。

AA：導電性組成物由来の異物の数が30個以下である。

A：導電性組成物由来の異物の数が31～50個である。

B：導電性組成物由来の異物の数が51～100個である。

C：導電性組成物由来の異物の数が101個以上である。

[0169] [実施例1]

<水溶性組成物（C）の製造>

N-ビニルピロリドン55 g（0.49 mol）、重合開始剤としてアゾビスメチルブチロニトリル3 g（15.60 mmol）、連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタン1 g（4.94 mmol）を、イソプロピルアルコール100 mLに攪拌溶解して反応溶液を得た。

その後、予め80℃に加熱しておいたイソプロピルアルコール100 mL

中に、前記反応溶液を $1\text{ mL}/\text{min}$ の滴下速度で滴下し、滴下重合を行った。滴下重合は、イソプロピルアルコールの温度を 80°C に保ちながら行われた。滴下終了後、 80°C でさらに2時間熟成して重合を完了した（重合工程）。

その後、放冷し、さらに減圧濃縮を行い、水溶性ポリマー溶液を得た。この水溶性ポリマー溶液について加熱残分を測定した結果、 60.0 質量%であった。すなわち、水溶性ポリマー溶液の固形分濃度は 60.0 質量%である。

次いで、貧溶媒としてジエチルエーテル 50 g 及びヘキサン 50 g を攪拌しつつ、貧溶媒中に水溶性ポリマー溶液 10 g を滴下した。水溶性ポリマー溶液の全量を滴下した後、30分間攪拌した（再沈工程）。なお、表1中の「貧溶媒の量」は、良溶媒溶液である水溶性ポリマー溶液 100 質量部に対する、再沈工程で用いた貧溶媒の量（混合量）（質量部）である。

次いで、貧溶媒中に生じた析出物をデカンテーションにより回収し、 70°C にて減圧乾燥を3時間行い、界面活性能を有する水溶性ポリマーを含む水溶性組成物（C1）の粉末を得た。

得られた水溶性組成物（C1）について成分（X）を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表1に示す。

前記水溶性ポリマーの質量平均分子量は 1200 であった。

前記水溶性組成物（C1）の 1.0% 水溶液の表面張力は 35.3 であった。

[0170] <導電性組成物の製造>

導電性ポリマー溶液（A1-3） 30 質量部（固形分換算で 0.6 質量部）と、塩基性化合物（B）として水酸化テトラブチルアンモニウム 0.3 質量部と、水溶性組成物（C1） 0.1 質量部と、溶剤（D）としてイソプロピルアルコール 5 質量部及び水 64.6 質量部とを混合し、導電性組成物を得た。

導電性組成物の総質量に対する、導電性ポリマー（A）、塩基性化合物（

B)、水溶性組成物(C)及び溶剤(D)の含有量を表2に示す。なお、表2中の導電性ポリマー(A)の含有量は固形分換算量(純分量)である。また、水の含有量には、導電性ポリマー溶液(A1-3)由来の水の量(29.4質量部)も含まれている。

得られた導電性組成物について、pHを測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表2に示す。

[0171] [実施例2、3]

表1に示す種類の貧溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして水溶性組成物(C2)、(C3)を製造した。得られた水溶性組成物(C2)、(C3)について成分(X)を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表1に示す。

また、得られた水溶性組成物(C2)、(C3)を用いた以外は、実施例1と同様にして導電性組成物を製造した。得られた導電性組成物について、pHを測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表2に示す。

前記水溶性組成物(C2)の1.0%水溶液の表面張力は35.1であった。

[0172] [実施例4]

重合開始剤としてアゾビスメチルブチロニトリル3gの代わりにジラウロイルパーオキサイド3gを用い、溶剤としてイソプロピルアルコールの代わりに同量の酢酸エチルを用いた以外は、実施例1と同様にして固形分濃度が60.0質量%の水溶性ポリマー溶液を製造した。次いで、表1に示す種類の貧溶媒を用いた以外は、実施例1と同様にして再沈工程を行い、水溶性組成物(C4)を製造した。得られた水溶性組成物(C4)について成分(X)を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表1に示す。

また、得られた水溶性組成物(C4)を用いた以外は、実施例1と同様にして導電性組成物を製造した。得られた導電性組成物について、pHを測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表2に示す。

前記水溶性組成物（C 4）の 1. 0 %水溶液の表面張力は 3 4. 3 であつた。

[0173] [比較例 1]

実施例 1 と同様にして固形分濃度が 6 0. 0 質量%の水溶性ポリマー溶液を製造した。

得られた水溶性ポリマー溶液に対して温度 7 0 °C にて減圧乾燥を 3 時間行い、水溶性ポリマーである水溶性組成物（C 5）の粉末を得た。得られた水溶性組成物（C 5）について成分（X）を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表 1 に示す。

また、得られた水溶性組成物（C 5）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして導電性組成物を製造した。得られた導電性組成物について、p H を測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表 2 に示す。

[0174] [比較例 2]

表 1 に示す種類の貧溶媒を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水溶性組成物（C 6）、を製造した。得られた水溶性組成物（C 6）について成分（X）を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表 1 に示す。

また、得られた水溶性組成物（C 6）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして導電性組成物を製造した。得られた導電性組成物について、p H を測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表 2 に示す。

前記水溶性組成物（C 6）の 1. 0 %水溶液の表面張力は 3 3. 3 であつた。

[0175] [比較例 3 ～ 5]

重合開始剤としてアゾビスメチルブチロニトリル 3 g の代わりにジラウロイルパーオキサイド 3 g を用い、溶剤としてイソプロピルアルコールの代わりに同量の酢酸エチルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして固形分濃度が 6 0. 0 質量%の水溶性ポリマー溶液を製造した。次いで、表 1 に示す種類の貧溶媒を用いた以外は、実施例 1 と同様にして再沈工程を行い、水溶性組成物（C 7）～（C 9）を製造した。得られた水溶性組成物（C 7）～（C

9) について成分 (X) を定量し、水溶液の外観を評価した。結果を表 1 に示す。

前記水溶性ポリマーの質量平均分子量は 2 2 0 0 であった。

また、得られた水溶性組成物 (C 7) ~ (C 9) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして導電性組成物を製造した。得られた導電性組成物について、p H を測定し、導電性、塗布性及び異物発生を評価した。結果を表 2 に示す。

前記水溶性組成物 (C 7) の 1 . 0 % 水溶液の表面張力は 3 2 . 8 であった。

前記水溶性組成物 (C 8) の 1 . 0 % 水溶液の表面張力は 3 3 . 5 であった。

[0176]

[表1]

			実施例				比較例				
			1	2	3	4	1	2	3	4	5
水溶性組成物の種類			C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
重合工程	ビニルモノマー		NVP	NVP	NVP	NVP	NVP	NVP	NVP	NVP	NVP
	連鎖移動剤		nDM	nDM	nDM	nDM	nDM	nDM	nDM	nDM	nDM
	重合開始剤		AMBN	AMBN	AMBN	LP0	AMBN	AMBN	AMBN	AMBN	LP0
	溶剤		IPA	IPA	IPA	EtOAc	IPA	IPA	IPA	IPA	EtOAc
再沈工程	貧溶媒	種類	DEE/HEX	DIPE/HEX	TBME/HEX	DIPE/HEX	未精製	HEX	DIPE	TBME	HEX
		割合[質量%]	50/50	50/50	50/50	50/50	—	100	100	100	100
	水溶性 ポリマー溶液の濃度 [質量%]		60	60	60	60	—	60	60	60	60
	貧溶媒の量[質量部]		1000	1000	1000	1000	—	1000	1000	1000	1000
成分(X)の濃度[質量ppm]			0.1	1.0	0.9	1.2	3.3	1.4	1.8	1.7	1.5
評価	外観		A	A	A	A	C	B	C	C	B

[0177]

[表2]

			実施例					比較例				
			1	2	3	4		1	2	3	4	5
導電性組成物	導電性ポリマー (A)	種類	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3		A1-3	A1-3	A1-3	A1-3	A1-3
		量[質量部]	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	塩基性化合物 (B)	種類	TBAH	TBAH	TBAH	TBAH		TBAH	TBAH	TBAH	TBAH	TBAH
		量[質量部]	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	水溶性組成物 (C)	種類	C1	C2	C3	C4		C5	C6	C7	C8	C9
		量[質量部]	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	溶剤 (D)	種類	IPA/水	IPA/水	IPA/水	IPA/水		IPA/水	IPA/水	IPA/水	IPA/水	IPA/水
		量[質量部]	5/94	5/94	5/94	5/94		5/94	5/94	5/94	5/94	5/94
	合計[質量部]		100	100	100	100		100	100	100	100	100
	導電性(表面抵抗率[Ω/□])		2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸		2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸	2×10 ⁸
評価	pH		2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	塗布性		A	A	A	A		A	A	A	A	A
	異物発生		AA	A	A	A		C	B	B	B	B

[0178] 表1、2中の各略号はそれぞれ以下のものを意味する。

- ・NVP：N-ビニルピロリドン。
- ・nDM：n-ドデシルメルカプタン。

- ・ A M B N : アゾビスメチルブチロニトリル。
- ・ L P O : ジラウロイルパーオキサイド。
- ・ I P A : イソプロピルアルコール。
- ・ E t O A c : 酢酸エチル。
- ・ D E E : ジエチルエーテル。
- ・ D I P E : ジイソプロピルエーテル。
- ・ T M P E : t - ブチルメチルエーテル。
- ・ H E X : ヘキサン。
- ・ T B A H : 水酸化テトラブチルアンモニウム。

[0179] 表1から明らかなように、エーテルを含む貧溶媒、又はエーテル及びアルカンを含む貧溶媒を用いて再沈殿することで、水溶性ポリマー中のGC-FLIDで定量される不純物すなわち成分(X)を所定の濃度に制御できることが示された。

また、表2から明らかなように、不純物濃度が所定の濃度に制御された水溶性組成物を含む導電性組成物を用いることで、導電性及び塗布性を維持しつつ、導電膜の異物(ディフェクト)を低減できることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 水溶性ポリマーを含み、下記条件（A 1）及び（A 2）を満たす水溶性組成物。

（A 1）前記水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

（A 2）前記水溶性組成物の 1. 0 質量％水溶液の 25℃における表面張力が 34. 0～50. 0 である。

[請求項2] さらに下記条件（A 3）を満たす、請求項 1 に記載の水溶性組成物。

（A 3）前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を 0 質量 ppm 超、1. 3 質量 ppm 以下含む。

<測定方法>

メタノールに n-カプロン酸エチルを濃度が 5 mg/L となるように溶解した溶液（I）と、水とメタノールとの体積比率（水／メタノール）が 2／8 である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が 0. 2 質量％となるように溶解した溶液（II）とを、体積比率（溶液（I）／溶液（II））が 1／10 となるように混合した試料（S 1）についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料（S 1）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを 50℃まで昇温した時点をも 0 分とし、10℃／分で 300℃まで昇温し、300℃で 10 分保持する 35 分の分析において、25～35 分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

[請求項3] さらに下記条件（A 4）を満たす、請求項 1 に記載の水溶性組成物。

（A 4）前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を 0 質量 ppm 超、1. 0 質量 ppm 未満含む。

<測定方法>

メタノールに n-カプロン酸エチルを濃度が 5 mg/L となるよう

に溶解した溶液（I）と、水とメタノールとの体積比率（水／メタノール）が2／8である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が0.2質量％となるように溶解した溶液（II）とを、体積比率（溶液（I）／溶液（II））が1／10となるように混合した試料（S1）についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料（S1）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃／分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

〔請求項4〕

水溶性ポリマーを含み、下記条件（B1）～（B3）を満たす水溶性組成物。

（B1）前記水溶性ポリマーは含窒素官能基を含む。

（B2）前記水溶性組成物の1.0質量％水溶液の25℃における表面張力が10.0～50.0である。

（B3）前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を0質量ppm超、1.3質量ppm以下含む。

＜測定方法＞

メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg／Lとなるように溶解した溶液（I）と、水とメタノールとの体積比率（水／メタノール）が2／8である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が0.2質量％となるように溶解した溶液（II）とを、体積比率（溶液（I）／溶液（II））が1／10となるように混合した試料（S1）についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料（S1）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃／分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて

予め作成した検量線に照合して定量する。

[請求項5] 下記条件（B4）をさらに満たす、請求項4に記載の水溶性組成物。

（B4）前記水溶性組成物が下記測定方法で定量した成分を0質量ppm超、1.0質量ppm未満含む。

<測定方法>

メタノールにn-カプロン酸エチルを濃度が5mg/Lとなるように溶解した溶液（I）と、水とメタノールとの体積比率（水/メタノール）が2/8である混合溶媒に前記水溶性組成物を濃度が0.2質量%となるように溶解した溶液（II）とを、体積比率（溶液（I）/溶液（II））が1/10となるように混合した試料（S1）についてガスクロマトグラフィー分析を行う。

前記試料（S1）をガスクロマトグラフに注入後、カラムオーブンを50℃まで昇温した時点を0分とし、10℃/分で300℃まで昇温し、300℃で10分保持する35分の分析において、25～35分の間に得られるピーク面積を、n-ドデシルメルカプタンを用いて予め作成した検量線に照合して定量する。

[請求項6] 前記水溶性ポリマーの質量平均分子量が600～20,000である、請求項1又は4に記載の水溶性組成物。

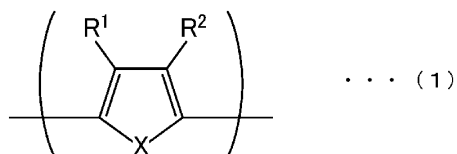
[請求項7] 前記水溶性ポリマーが含窒素官能基を有する、請求項1又は4に記載の水溶性組成物。

[請求項8] 前記水溶性ポリマーがピロリドン構造を含む、請求項1又は4に記載の水溶性組成物。

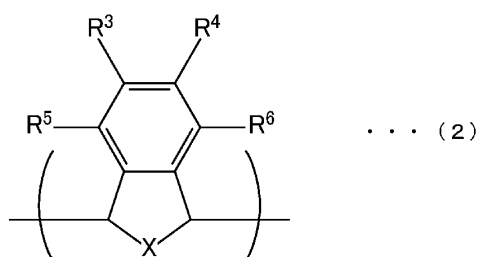
[請求項9] 請求項1又は4に記載の水溶性組成物と、導電性ポリマーとを含む、導電性組成物。

[請求項10] 前記導電性ポリマーが、下記一般式（1）～（4）で表される単位から選択される少なくとも1種の単位を有する導電性ポリマーを含む、請求項9に記載の導電性組成物。

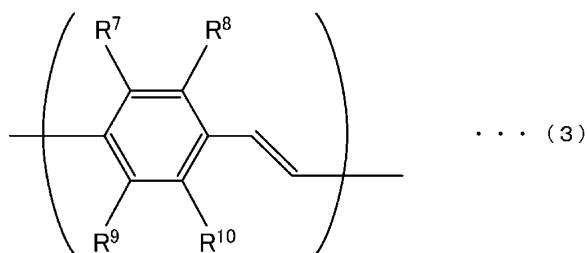
[化1]



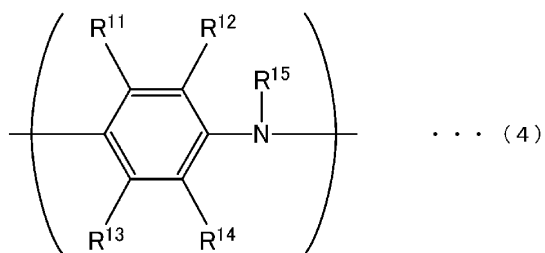
[化2]



[化3]



[化4]



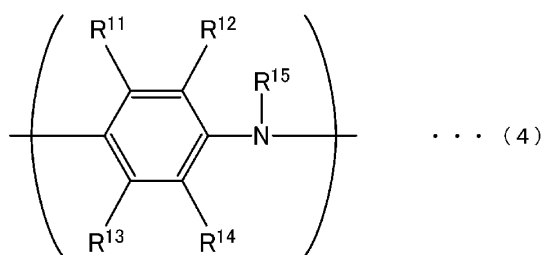
一般式(1)～(4)中、Xは硫黄原子、又は窒素原子を表し、R¹～R¹⁵は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-\text{N}(\text{R}^{16})_2$ 、 $-\text{NHCOR}^{16}$ 、 $-\text{SR}^{16}$ 、 $-\text{OCOR}^{16}$ 、

—COOR¹⁶、—COR¹⁶、—CHO、又は—CNを表す。R¹⁶は炭素数1～24のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、又は炭素数7～24のアラルキル基を表す。

ただし、一般式(1)のR¹、R²のうちの少なくとも1つ、一般式(2)のR³～R⁶のうちの少なくとも1つ、一般式(3)のR⁷～R¹⁰のうちの少なくとも1つ、一般式(4)のR¹¹～R¹⁵のうちの少なくとも1つは、それぞれ酸性基若しくはその塩である。

[請求項11] 前記導電性ポリマーが、下記一般式(4)で表される単位を有する導電性ポリマーを含む、請求項9に記載の導電性組成物。

[化5]



一般式(4)中、R¹¹～R¹⁵は各々独立に、水素原子、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基、酸性基若しくはその塩、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、—N(R¹⁶)₂、—NHCO R¹⁶、—SR¹⁶、—OCOR¹⁶、—COOR¹⁶、—COR¹⁶、—CHO、又は—CNを表す。R¹⁶は炭素数1～24のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、又は炭素数7～24のアラルキル基を表す。

[請求項12] 塩基性化合物をさらに含む、請求項9に記載の導電性組成物。

[請求項13] 前記塩基性化合物が第4級アンモニウム化合物を含む、請求項12に記載の導電性組成物。

[請求項14] 請求項1又は4に記載の水溶性組成物の製造方法であって、
前記水溶性ポリマー及び前記水溶性ポリマーの良溶媒を含む良溶媒溶液と、前記水溶性ポリマーの貧溶媒とを混合する再沈工程を含み、

- 前記貧溶媒がエーテルを含む、水溶性組成物の製造方法。
- [請求項15] 前記水溶性ポリマーの合成工程をさらに含み、
前記合成工程の後に前記再沈工程を有し、
前記合成工程における反応溶液を前記再沈工程の良溶媒溶液として使用する、請求項14に記載の水溶性組成物の製造方法。
- [請求項16] 前記貧溶媒の混合量が、前記良溶媒溶液100質量部に対し、100質量部以上である、請求項14に記載の水溶性組成物の製造方法。
- [請求項17] 前記貧溶媒がアルカンをさらに含む、請求項14に記載の水溶性組成物の製造方法。
- [請求項18] 前記アルカンと前記エーテルの質量比（アルカン／エーテル）が0.5～2.0である、請求項17に記載の水溶性組成物の製造方法。
- [請求項19] 請求項14に記載の水溶性組成物の製造方法により水溶性組成物を製造する工程と、
前記水溶性組成物を製造する工程で得られた水溶性組成物と、導電性ポリマーとを混合する工程と、
を含む、導電性組成物の製造方法。