



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I659430 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：104115221

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*H01B1/12 (2006.01)**C08L79/02 (2006.01)**C09K3/16 (2006.01)**B32B27/28 (2006.01)**B32B37/00 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2014/05/14 日本

2014-100686

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：山嵯明 YAMAZAKI, AKIRA (JP)；鵜澤正志 UZAWA, MASASHI (JP)；福田紘也 FUKUDA, HIROYA (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

TW 201349331A

CN 101696351A

EP 0662694A2

JP 2003-213148A

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 60 頁

(54)名稱

導電性組成物、帶電防止膜、積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法

(57)摘要

本發明的導電性組成物包含：具有磺酸基及/或羧基的導電性聚合物 (a)、具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物 (b)、具有羥基的水溶性聚合物 (c) (其中，所述導電性聚合物 (a) 除外)、親水性有機溶劑 (d)、及水 (e)。

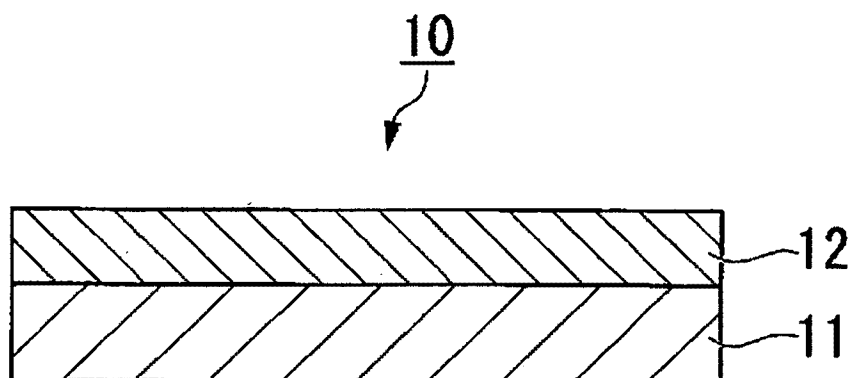
指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 積層體

11 . . . 基材

12 . . . 帶電防止膜



【圖1】



公告本

I659430

【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電性組成物、帶電防止膜、積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法

【中文】

本發明的導電性組成物包含：具有磺酸基及/或羧基的導電性聚合物（a）、具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物（b）、具有羥基的水溶性聚合物（c）（其中，所述導電性聚合物（a）除外）、親水性有機溶劑（d）、及水（e）。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

10：積層體

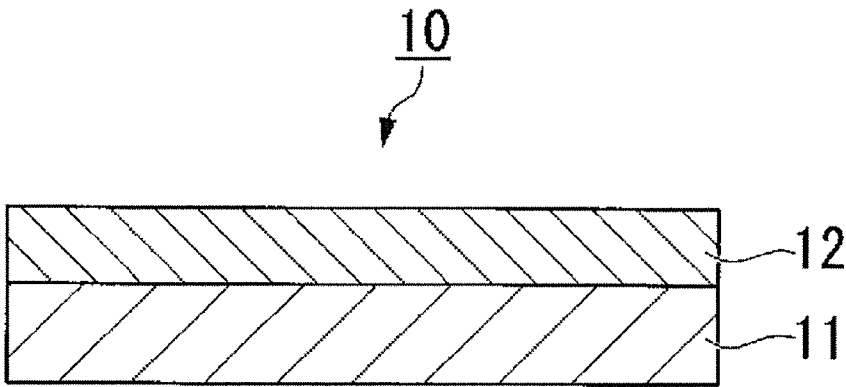
11：基材

12：帶電防止膜

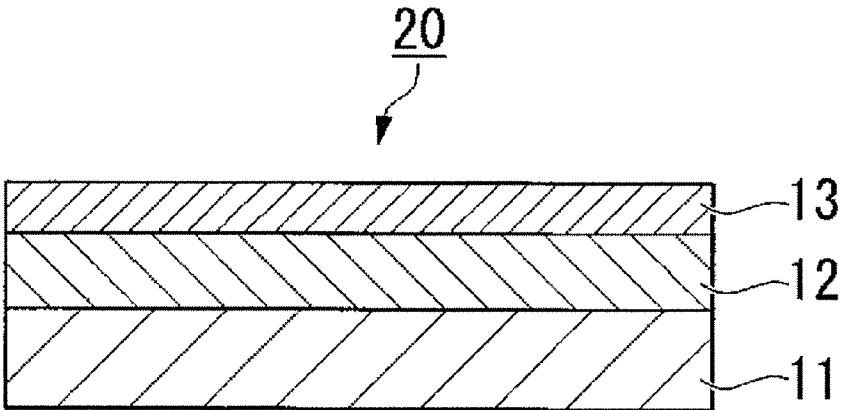
【特徵化學式】

無

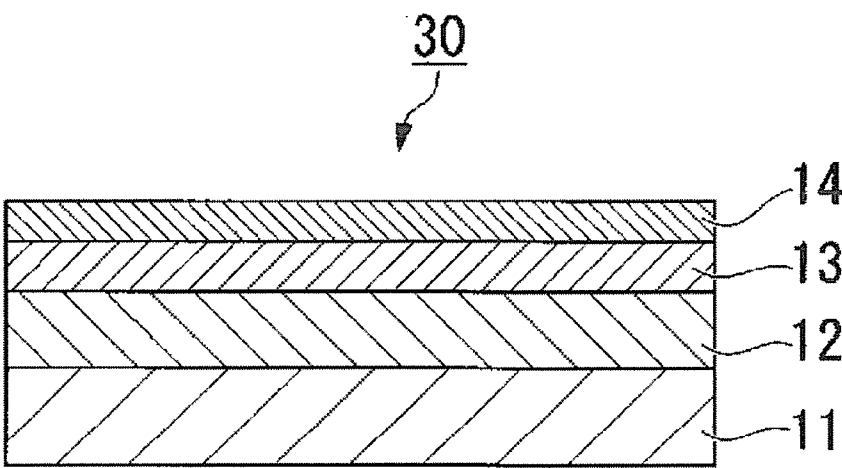
【發明圖式】



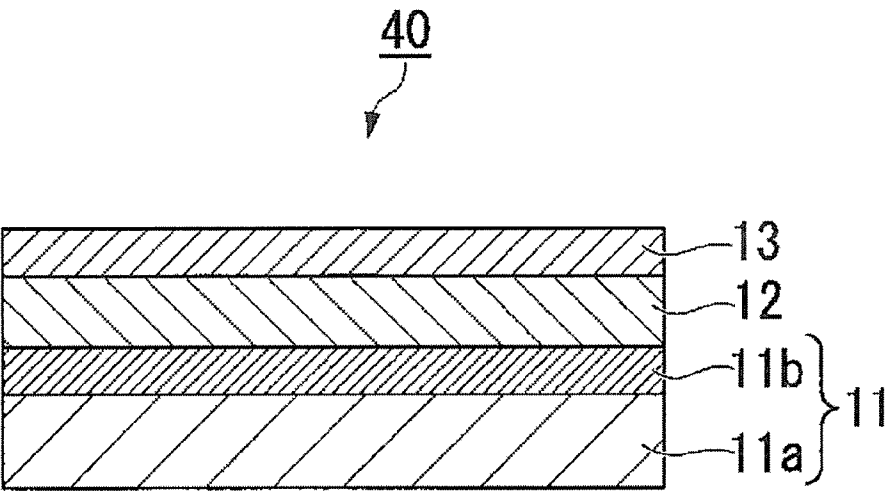
【圖1】



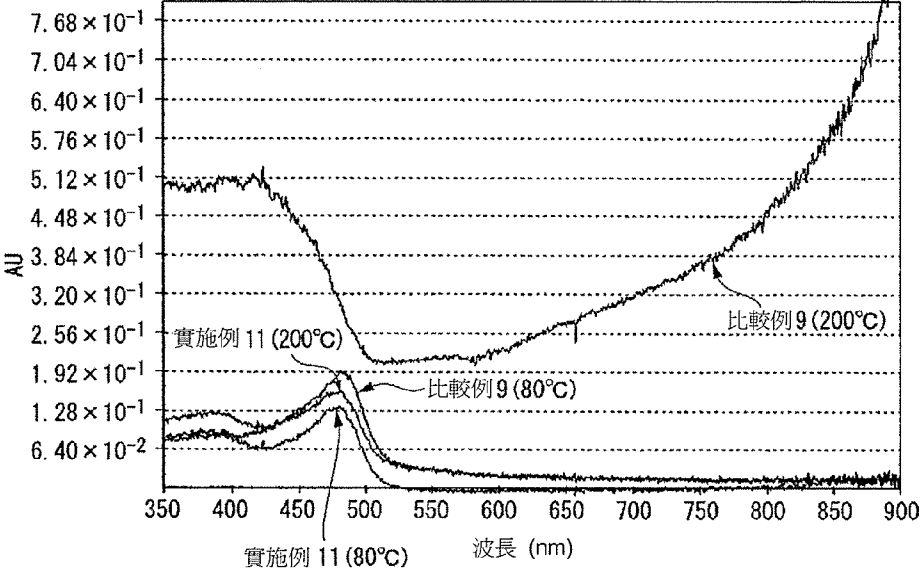
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性組成物、帶電防止膜、積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種導電性組成物、帶電防止膜、積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法。

本申請案基於 2014 年 5 月 14 日在日本提出申請的日本專利特願 2014-100686 號而主張優先權，並將其內容引用至本申請案。

【先前技術】

【0002】 具有磺酸基或羧基等酸性基的水溶性導電性聚合物，由於藉由其酸性基的親水性作用而對水或有機溶劑表現出優異的溶解性，因此研究了各種合成法。例如提出了不添加摻雜劑而可表現出導電性的自摻雜性的酸性基取代聚苯胺。作為其合成方法，提出了在鹼性反應助劑的存在下藉由氧化劑將磺酸基取代苯胺或羧基取代苯胺等酸性基取代苯胺聚合的方法。

【0003】 另外，報告了大量的具備以具有酸性基的水溶性導電性聚合物為主成分的帶電防止膜等導電性聚合物膜的導電體或其製造方法（例如參照專利文獻 1）。

但是，具有酸性基的水溶性導電性聚合物對水具有溶解性，因此由其形成的帶電防止膜等導電性聚合物膜的耐水性不充分。

因此，存在具備所述帶電防止膜的導電體不適於必需耐水性的用途的用途上的制約。為了對帶電防止膜賦予耐水性，亦提出了在具有酸性基的水溶性導電性聚合物中調配高分子化合物的方法，但未必滿足所期望的耐水性。

【0004】 作為解決關於耐水性的課題的方法，提出了包含如下成分的導電性組成物：具有磺酸基及/或羧酸基的水溶性導電性聚合物、具有至少兩個可與水溶性導電性聚合物的磺酸基及/或羧酸基反應的官能基的化合物（有時稱為交聯性化合物）（例如參照專利文獻 2）。根據所述導電性組成物，藉由在 100℃ 以上的溫度下對添加了聚乙烯醇等交聯性化合物的組成物進行加熱，而可形成表現出耐水性、耐丙酮性的導電體。

另外，提出了藉由在 150℃ 以上的高溫下對具有磺酸基及/或羧酸基的水溶性導電性聚合物進行加熱，而使其不溶化的方法（例如參照專利文獻 3）。

另外，提出了如下的導電性組成物，其除了具有磺酸基及/或羧酸基的水溶性導電性聚合物、及具有至少兩個可與水溶性導電性聚合物的磺酸基及/或羧酸基反應的官能基的化合物外，還包含增黏劑、將水溶性導電性聚合物溶解或分散的有機溶劑、及水（例如參照專利文獻 4）。根據所述導電性組成物，難以產生在基材上的流掛，可形成乾燥性優異的導電性組成物層。而且，藉由調配界面活性劑，而可形成提高在基材上的塗佈性，並且防止在基材上的斥液的導電體。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]日本專利特開平 7-196791 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 97/07167 號小冊子

[專利文獻 3]日本專利特開 2001-98069 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2003-213148 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 專利文獻 1～專利文獻 4 所記載的以水溶性導電性聚合物為主成分的帶電防止膜等導電性聚合物膜，對特定溶劑的耐性或對特定基材的密接性優異。

然而，所述帶電防止膜對於在用作抗蝕劑層的下層膜時所要求的對鹼性溶液的耐性、或對廣泛用於電子學領域等中的玻璃基材或鈹基材等基材的密接性，未必滿足。

【0007】 本發明鑒於所述情況而成，目的是提供一種可形成對水或鹼性溶液等溶劑的耐性、及對玻璃基材或鈹基材等基材的密接性優異的帶電防止膜的導電性組成物、由所述導電性組成物形成的帶電防止膜、具備所述帶電防止膜的積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法。

[解決課題之手段]

【0008】 本發明具有以下的形態。

[1]一種導電性組成物，其包含：具有磺酸基及/或羧基的導電

性聚合物 (a)、具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物 (b)、具有羥基的水溶性聚合物 (c) (其中，所述導電性聚合物 (a) 除外)、親水性有機溶劑 (d)、及水 (e)。

[2]如[1]所記載的導電性組成物，其中所述鹼性化合物 (b) 具有共軛結構。

[3]如[1]或[2]所記載的導電性組成物，其中所述含氮雜環為吡啶環。

[4]如[1]至[3]中任一項所記載的導電性組成物，其中所述水溶性聚合物 (c) 為聚乙烯醇。

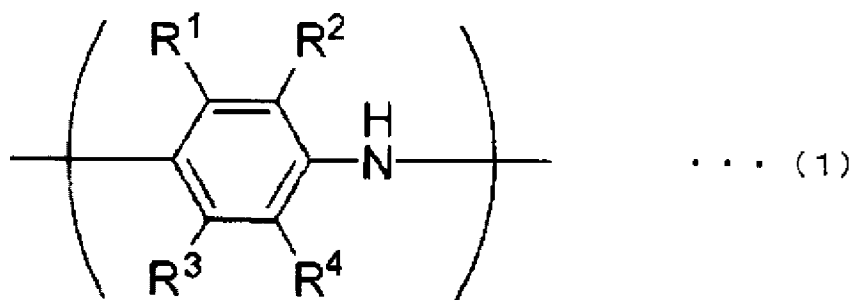
[5]如[4]所記載的導電性組成物，其中所述聚乙烯醇的皂化度為 85% 以上。

[6]如[1]至[5]中任一項所記載的導電性組成物，其中所述親水性有機溶劑 (d) 為碳數 1~3 的一元醇。

[7]如[1]至[6]中任一項所記載的導電性組成物，其中相對於所述導電性組成物的總質量，所述親水性有機溶劑 (d) 的含量為 1 質量%~15 質量%。

[8]如[1]至[7]中任一項所記載的導電性組成物，其中所述導電性聚合物 (a) 具有下述通式 (1) 所示的單元。

【0009】 [化 1]



【0010】 式（1）中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分別獨立地為氫原子、碳數 1～24 的直鏈或支鏈烷基、碳數 1～24 的直鏈或支鏈烷氧基、酸性基、羥基、硝基、或鹵素原子， $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 中的至少一個為酸性基，所述酸性基為磺酸基或羧基。

【0011】 [9]一種帶電防止膜，其由如[1]至[8]中任一項所記載的導電性組成物形成，且在 350 nm～900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm～500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

[10]一種積層體，其具備：基材、及在所述基材的至少一個面上由如[1]至[8]中任一項所記載的導電性組成物形成的帶電防止膜，且所述帶電防止膜在 350 nm～900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm～500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

[11]如[10]所記載的積層體，其中在所述帶電防止膜上進一步具備抗蝕劑層。

[12]如[11]所記載的積層體，其中在所述抗蝕劑層上進一步具備導電性層。

[13]如[10]至[12]中任一項所記載的積層體，其中所述帶電防

止膜側的最表層的表面粗糙度（Ra）為 1.5 nm 以下。

[14]一種積層體的製造方法，其包括：在使如[1]至[8]中任一項所記載的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜。

[15]如[14]所記載的積層體的製造方法，其進一步包括：在所述帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟。

[16]如[15]所記載的積層體的製造方法，其進一步包括：在所述抗蝕劑層上形成導電性層的步驟。

【0012】 [17]一種光罩的製造方法，其包括：在使如[1]至[8]中任一項所記載的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜的步驟；在帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟；對抗蝕劑層的表面照射游離輻射而進行圖案描繪的步驟；在圖案描繪後對抗蝕劑層進行顯影而形成抗蝕劑圖案的步驟；將所述抗蝕劑圖案作為遮罩對帶電防止膜進行蝕刻的步驟；在蝕刻後將殘存在基材上的抗蝕劑圖案除去的步驟。

[18]一種光罩的製造方法，其包括：在使如[1]至[8]中任一項所記載的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜的步驟；在帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟；在抗蝕劑層上形成導電性層的步驟；自導電性層側對抗蝕劑層的表面照射游離輻射而進行圖案描繪的步驟；在圖案描繪後將導電性層除去，對抗蝕劑層進行顯

影而形成抗蝕劑圖案的步驟；將所述抗蝕劑圖案作為遮罩而對帶電防止膜進行蝕刻的步驟；在蝕刻後將殘存在基材上的抗蝕劑圖案除去之步驟。

[19]如[17]或[18]所記載的光罩的製造方法，其中所述基材在所述基材與所述帶電防止膜的界面側具有遮光層，在所述進行蝕刻的步驟中進一步包括對遮光層進行蝕刻。

[發明的效果]

【0013】 根據本發明，可提供一種能形成對水或鹼性溶液等溶劑的耐性、及對玻璃基材或鈹基材等基材的密接性優異的帶電防止膜的導電性組成物、由所述導電性組成物形成的帶電防止膜、具備所述帶電防止膜的積層體及其製造方法、以及光罩的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖 1 是表示本發明的第一形態的積層體的一例的剖面圖。

圖 2 是表示本發明的第二形態的積層體的一例的剖面圖。

圖 3 是表示本發明的第二形態的積層體的其他例的剖面圖。

圖 4 是表示本發明的第二形態的積層體的其他例的剖面圖。

圖 5 是實施例 11 及比較例 9 中所得的導電性組成物的紫外-可見吸收光譜。

【實施方式】

【0015】 以下，對本發明進行詳細地說明。

另外，在本發明中，所謂「導電性」，是指具有 $10^{10} \Omega$ 以下

的表面電阻值。表面電阻值使用電阻率計，藉由二端子法（端子間距離為 20 mm）進行測定。

另外，在本發明中所謂「水溶性」及「可溶性」，是指在（i）水、（ii）包含鹼及/或鹼性鹽的水、（iii）包含酸的水、或（iv）水與水溶性有機溶劑的混合物 10 g（液溫為 25℃）的任一者中，均勻地溶解 0.1 g 以上。

另外，將由本發明的導電性組成物形成的塗膜亦稱為「帶電防止膜」。

【0016】 「導電性組成物」

本發明的導電性組成物包含：具有磺酸基及/或羧基的導電性聚合物（a）、具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物（b）、具有羥基的水溶性聚合物（c）（其中，所述導電性聚合物（a）除外）、親水性有機溶劑（d）、及水（e）。

【0017】 <導電性聚合物（a）>

導電性聚合物（a）具有磺酸基及/或羧基（以下，亦將磺酸基及/或羧基統稱為「酸性基」）。此處，所謂磺酸基及/或羧基，是指磺酸基及羧基的至少一者。

作為導電性聚合物（a），若為具有磺酸基及/或羧基的高分子化合物，則並無特別限定，可使用公知的導電性聚合物。

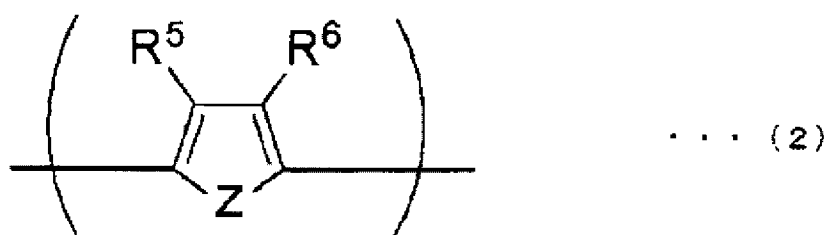
具體可列舉：在選自由未經取代或具有取代基的聚苯乙炔（polyphenylene vinylene）、聚乙炔、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚異噻蒞（polyisothianaphthene）、聚呋喃、聚吡啶、聚二胺基蒽

醌、及聚吡咯所組成的組群中的至少一種 π 共軛系導電性聚合物中的骨架或所述 π 共軛系導電性聚合物中的氮原子上，具有磺酸基及/或羧基、或被磺酸基及/或羧基取代的烷基或包含醚鍵的烷基的導電性聚合物、所述的鹼金屬鹽、銨鹽、取代銨鹽。

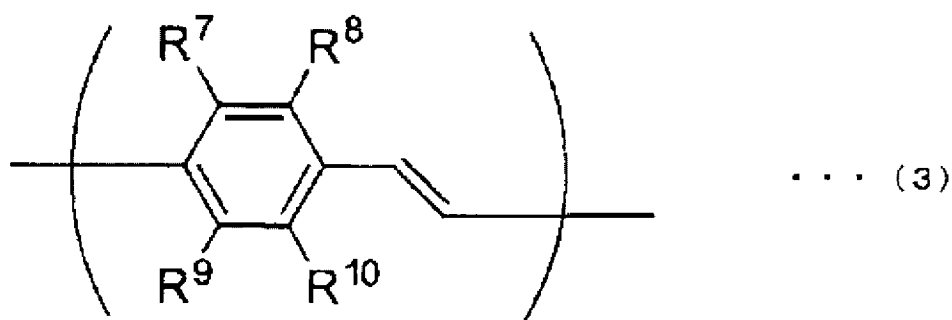
【0018】 所述中，就導電性優異的觀點而言，較佳為包含聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚苯乙炔、聚異噻茛骨架的任一者的導電性聚合物。

特別是就可表現出高的導電性的觀點而言，較佳為相對於構成導電性聚合物的全部單元的莫耳（mol）數（100 mol%），而含有 20 mol%～100 mol%的選自由下述通式（2）～通式（4）所示的單元所組成的組群中的一種以上單元的導電性聚合物。

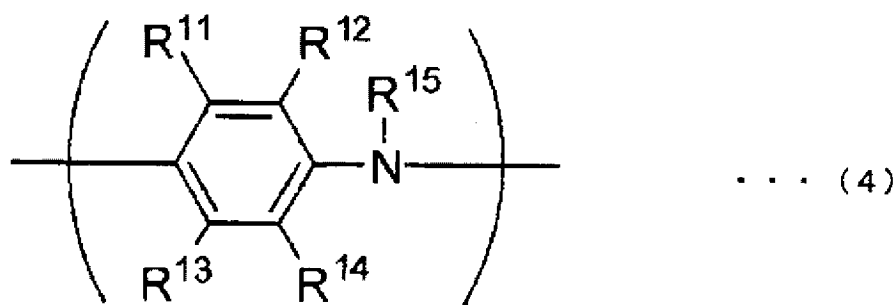
【0019】 [化 2]



【0020】 [化 3]



【0021】 [化 4]



【0022】 式 (2) ~ 式 (4) 中，Z 為硫原子或氮原子， $R^5 \sim R^{15}$ 分別獨立地為氫原子、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷氧基、酸性基、羥基、硝基、鹵素原子、 $-N(R^{16})_2$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-SR^{16}$ 、 $-OCOR^{16}$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-COR^{16}$ 、 $-CHO$ 、或 $-CN$ ，所述 R^{16} 表示碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷基、芳基或芳烷基。

其中，式 (2) 的 $R^5 \sim R^6$ 中的至少一個、式 (3) 的 $R^7 \sim R^{10}$ 中的至少一個、式 (4) 的 $R^{11} \sim R^{15}$ 中的至少一個分別為酸性基。

【0023】 此處，所謂「酸性基」，是磺酸基 ($-SO_3H$) 或羧基 ($-COOH$)。

另外，磺酸基亦包括具有磺酸基的取代基（ $-\text{R}^{17}\text{SO}_3\text{H}$ ），可與鹼金屬、銨、或取代銨等形成鹽。

另一方面，羧基亦包括具有羧基的取代基（ $-\text{R}^{17}\text{COOH}$ ），可與鹼金屬、銨、或取代銨等形成鹽。

所述 R^{17} 表示碳數 1~24 的直鏈或支鏈伸烷基、伸芳基或伸芳烷基。

【0024】 作為烷基，例如可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、十二烷基、二十四烷基等。

作為烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、庚氧基、己氧基、辛氧基、十二烷氧基、二十四烷氧基等。

作為鹵素原子，可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

作為芳基，例如可列舉：苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基等。

作為芳烷基，例如可列舉：苄基、苯乙基等。

作為伸烷基，例如可列舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸異丙基、伸正丁基、伸異丁基、伸第二丁基、伸第三丁基等。

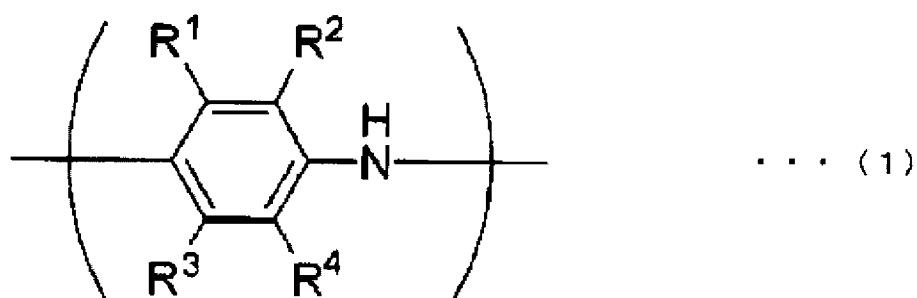
作為伸芳基，例如可列舉：伸苯基、伸萘基等。

作為伸芳烷基，例如可列舉：伸苄基、伸苯乙基等。

【0025】 作為導電性聚合物（a），就可表現出高的導電性的觀點而言，較佳為具有所述通式（4）所示的單元的化合物，其中，特

別是就溶解性亦優異的觀點而言，較佳為具有下述通式（1）所示的單元的化合物。

【0026】 [化 5]



【0027】 式（1）中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地為氫原子、碳數 1～24 的直鏈或支鏈烷基、碳數 1～24 的直鏈或支鏈烷氧基、酸性基、羥基、硝基、或鹵素原子， $R^1 \sim R^4$ 中的至少一個為酸性基。就可表現出更高的導電性的觀點而言，作為酸性基，較佳為磺酸基。

【0028】 作為所述通式（1）所示的單元，就製造容易的方面而言，較佳為 $R^1 \sim R^4$ 中任一個為碳數 1～4 的直鏈或支鏈烷氧基，其他的任一個為磺酸基，其餘為氫原子。

【0029】 就與 pH 無關地在水及有機溶劑中的溶解性優異的觀點而言，相對於構成所述導電性聚合物（a）的全部單元的莫耳（mol）數（100 mol%），導電性聚合物（a）較佳為含有 10 mol%～100 mol% 的所述通式（1）所示的單元，更佳為含有 50 mol%～100 mol%，特佳為含有 100 mol%。

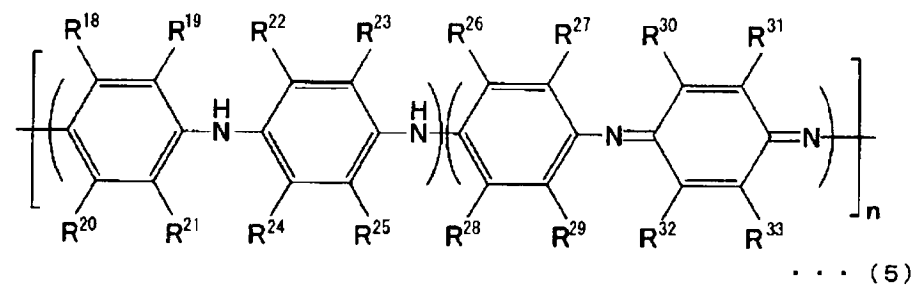
另外，就導電性優異的觀點而言，導電性聚合物（a）較佳為在一分子中含有 10 個以上所述通式（1）所示的單元。

【0030】 另外，就可溶性提高的觀點而言，相對於全部芳香環的莫耳(mol)數，導電性聚合物(a)較佳為酸性基的含有率為 70 mol% 以上者，更佳為 80 mol%以上者，特佳為 90 mol%以上者。另外，酸性基的含有率較佳為 100 mol%以下。

【0031】 而且，作為所述通式（1）所示的單元以外的結構單元，只要不對可溶性、導電性等造成影響，則導電性聚合物（a）可包含選自由經取代或未經取代的苯胺二基、噻吩二基、吡咯二基、伸苯基、伸乙烯基、二價的不飽和基、二價的飽和基所組成的組群中的一種以上的單元。

【0032】 作為導電性聚合物（a），就可表現出高的導電性與溶解性的觀點而言，較佳為具有下述通式（5）所示的結構的化合物。

【0033】 [化 6]



【0034】 式（5）中，R¹⁸~R³³ 分別獨立地為氫原子、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷氧基、酸性基、

羥基、硝基、或鹵素原子， $R^{18} \sim R^{33}$ 中至少一個為酸性基。另外， n 表示聚合度，為 5 以上的整數。

【0035】 具有所述通式（5）所示的結構的化合物中，就溶解性優異的方面而言，特佳為聚(2-磺基-5-甲氧基-1,4-亞胺基伸苯)。

【0036】 就導電性的觀點而言，導電性聚合物（a）的質量平均分子量較佳為 3000～1000000，更佳為 5000～80000，特佳為 5000～70000。

此處，導電性聚合物（a）的質量平均分子量是藉由凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography，GPC）測定的質量平均分子量（聚苯乙烯磺酸鈉換算）。

【0037】 相對於導電性組成物的總質量，導電性聚合物（a）的含量較佳為 0.01 質量%～15 質量%，更佳為 0.1 質量%～10 質量%。若導電性聚合物（a）的含量為 0.01 質量%以上，則可表現出充分的導電性。另一方面，若導電性聚合物（a）的含量為 15 質量%以下，則可形成平滑性良好的塗膜。

【0038】 （導電性聚合物（a）的製造方法）

導電性聚合物（a）可藉由公知的方法製造。例如藉由在鹼性反應助劑的存在下，使用氧化劑將酸性基取代苯胺或其鹼金屬鹽、銨鹽或取代銨鹽進行聚合而得。

【0039】 作為酸性基取代苯胺，例如可列舉：具有磺酸基作為酸性基的磺酸基取代苯胺。

作為磺酸基取代苯胺，代表性的是胺基苯磺酸類，具體而言，

較佳為使用：鄰胺基苯磺酸、間胺基苯磺酸或對胺基苯磺酸、苯胺-2,6-二磺酸、苯胺-2,5-二磺酸、苯胺-3,5-二磺酸、苯胺-2,4-二磺酸、苯胺-3,4-二磺酸等。

【0040】 作為胺基苯磺酸類以外的磺酸基取代苯胺，例如可列舉：甲基(胺基)苯磺酸、乙基(胺基)苯磺酸、正丙基(胺基)苯磺酸、異丙基(胺基)苯磺酸、正丁基(胺基)苯磺酸、第二丁基(胺基)苯磺酸、第三丁基(胺基)苯磺酸等烷基取代胺基苯磺酸類；甲氧基(胺基)苯磺酸、乙氧基(胺基)苯磺酸、丙氧基(胺基)苯磺酸等烷氧基取代胺基苯磺酸類；羥基取代胺基苯磺酸類；硝基取代胺基苯磺酸類；氟胺基苯磺酸、氯胺基苯磺酸、溴胺基苯磺酸等鹵素取代胺基苯磺酸類等。

所述中，就獲得導電性或溶解性特別優異的導電性聚合物(a)的方面而言，較佳為烷基取代胺基苯磺酸類、烷氧基取代胺基苯磺酸類、羥基取代胺基苯磺酸類、或鹵素取代胺基苯磺酸類，就製造容易的方面而言，更佳為烷氧基取代胺基苯磺酸類、其鹼金屬鹽、銨鹽或取代銨鹽，特佳為 2-胺基-4-甲氧基苯磺酸、3-胺基-4-甲氧基苯磺酸。

所述磺酸基取代苯胺分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0041】 作為用於製造導電性聚合物(a)的鹼性反應助劑，例如可使用：無機鹼、氨、脂式胺類、環式飽和胺類、環式不飽和胺類等。

作為鹼性反應助劑，較佳為無機鹼，具體可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等。

另外，除了無機鹼以外，甲基胺、二甲基胺、三甲基胺、乙基胺、二乙基胺、三乙基胺、乙基甲基胺、乙基二甲基胺、二乙基甲基胺等脂式胺類；吡啶、 α -甲基吡啶、 β -甲基吡啶、 γ -甲基吡啶等環式不飽和胺類，可較佳地用作鹼性反應助劑。

所述鹼性反應助劑分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0042】 作為用於製造導電性聚合物（a）的氧化劑，若是標準電極電位為 0.6 V 以上的氧化劑，則並無限定，例如較佳為使用：過氧二硫酸、過氧二硫酸銨、過氧二硫酸鈉、過氧二硫酸鉀等過氧二硫酸類；過氧化氫等。

所述氧化劑分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0043】 作為聚合的方法，例如可列舉：在氧化劑溶液中滴加單體與鹼性反應助劑的混合溶液的方法；在單體與鹼性反應助劑的混合溶液中滴加氧化劑溶液的方法；在反應容器等中同時滴加單體與鹼性反應助劑的混合溶液、及氧化劑溶液的方法等。

反應時間較佳為 1 分鐘～5 小時。

反應溫度較佳為 $-15^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

【0044】 作為用於聚合的溶媒，可列舉：水、或水與水溶性有機溶媒的混合溶媒。作為水溶性有機溶媒，若為與水混合者，則並

無限定，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、2-丁醇、3-丁醇、第三丁醇、1-戊醇、3-甲基-1-丁醇、2-戊醇、正己醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、苜醇、糠醇、四氫糠醇等醇類、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲氧基甲氧基乙醇、丙二醇單乙醚、單乙酸甘油酯等多元醇衍生物、丙酮、乙腈、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。

另外，在使用混合溶媒作為溶媒時，水與水溶性有機溶媒的混合比為任意，較佳為水：水溶性有機溶媒=1：100～100：1。

【0045】 聚合後通常藉由離心分離器等將溶媒過濾分離。繼而，根據需要藉由清洗液將過濾物清洗後使其乾燥，而獲得聚合物（導電性聚合物（a））。

【0046】 如此而得的導電性聚合物（a）有時包含：伴隨著副反應的寡聚物、酸性物質（殘存單體、或作為氧化劑的分解物的硫酸根離子等）、鹼性物質（鹼性反應助劑、或作為氧化劑的分解物的銨離子等）等，所述成分成為阻礙導電性的主要原因。

【0047】 因此，較佳為將導電性聚合物（a）純化而除去寡聚物、酸性物質、鹼性物質等。藉由將所述成分除去而導電性進一步提高。

【0048】 作為導電性聚合物（a）的純化方法，並無特別限定，可使用：離子交換法、質子酸溶液中的酸清洗、藉由加熱處理的除去、中和析出等所有的方法，特別有效的是離子交換法。

藉由使用離子交換法，而可有效地除去以與導電性聚合物的

酸性基形成鹽的狀態存在的鹼性物質、或酸性物質等，並可獲得純度高的導電性聚合物（a）。

【0049】 作為離子交換法，可列舉：使用陽離子交換樹脂或陰離子交換樹脂等離子交換樹脂的管柱式、分批式的處理；電透析法等。

另外，在藉由離子交換法除去酸性物質或鹼性物質等時，以成為所期望的濃度的方式使藉由聚合而得的反應混合物溶解於水性介質中，製成反應混合物溶液後將酸性物質或鹼性物質等除去。

作為水性介質，可列舉：水、水溶性有機溶劑、水與水溶性有機溶劑的混合溶劑。水溶性有機溶劑為可溶於水的有機溶劑，例如可列舉：甲醇、乙醇、異丙醇、正丙醇、1-丁醇等醇類；丙酮、甲基乙基酮、乙基異丁基酮、甲基異丁基酮等酮類；乙二醇、乙二醇甲醚、乙二醇單正丙醚等乙二醇類；丙二醇、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、丙二醇丙醚等丙二醇類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類；N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮等吡咯啉酮類；乳酸甲酯、乳酸乙酯、 β -甲氧基異丁酸甲酯、 α -羥基異丁酸甲酯等羥基酯類等。

【0050】 在為使用離子交換樹脂的離子交換法時，在試樣液相對於離子交換樹脂的量例如為濃度 5 質量%的反應混合物溶液時，相對於離子交換樹脂，較佳為至 10 倍的體積為止，更佳為至 5 倍的體積為止。作為陽離子交換樹脂，例如可列舉：奧璐佳瑠（ORGANO）股份有限公司製造的「Amber Light IR-120B」等。

作為陰離子交換樹脂，例如可列舉：奧璐佳瑙股份有限公司製造的「Amber Light IRA410」等。

【0051】 在為電透析法時，電透析法的離子交換膜並無特別限定，為了進一步抑制因雜質的擴散引起的滲透，較佳為使用實施了選擇性透過一價離子的處理、且分餾分子量為 300 以下的離子交換膜。作為此種離子交換膜，例如適合為亞斯通（ASTOM）股份有限公司製造的「NEOSEPTA CMK（陽離子交換膜、分餾分子量為 300）」、「NEOSEPTA AMX（陰離子交換膜、分餾分子量為 300）」等。另外，作為電透析法所用的離子交換膜，可使用雙極性膜，所述雙極性膜是具有將陰離子交換層、陽離子交換層貼合的結構的離子交換膜。作為此種雙極性膜，例如適合為亞斯通股份有限公司製造的「PB-1E/CMB」等。電透析中的電流密度較佳為極限電流密度以下。雙極性膜的施加電壓較佳為 10 V～50 V，更佳為 25 V～35 V。

【0052】 如此進行純化的導電性聚合物（a）可將寡聚物、酸性物質（特別是殘存單體、或作為氧化劑的分解物的硫酸根離子等）、鹼性物質（鹼性反應助劑、或作為氧化劑的分解物的銨離子等）等充分地除去，因此表現出更優異的導電性。此外，例如在使用本實施形態的導電性組成物而在抗蝕劑層的下層形成帶電防止膜時，酸性物質或鹼性物質向抗蝕劑層側的轉移變得容易被抑制，可進一步減輕對抗蝕劑層的影響。

另外，純化後的導電性聚合物（a）為分散或溶解於水等水性

介質中的狀態。因此，若藉由蒸發器等將水性介質全部除去，則可獲得固體狀導電性聚合物（a），但導電性聚合物（a）亦可在分散或溶解於溶劑中的狀態下用於導電性組成物的製造。

【0053】 < 鹼性化合物（b） >

鹼性化合物（b）具有至少一個含氮雜環及胺基。若使用鹼性化合物（b），則認為藉由分子中的多個鹼點效率佳地作用於導電性聚合物（a）中的酸性基而形成交聯狀態，其結果是對水或鹼性溶液等溶劑的耐性（以下稱為「耐溶劑性」）提高。且，對玻璃基材或鈹基材等基材的密接性（以下稱為「基材密接性」）亦提高。

【0054】 作為鹼性化合物（b），更佳為具有共軛結構的化合物。若鹼性化合物（b）為具有共軛結構的化合物，則可與導電性聚合物（a）效率佳地相互作用。作為鹼性化合物（b），較佳為具有至少一個吡啶環及胺基者，就鹼性化合物（b）的擴散性的觀點而言，更佳為具有 120℃ 以上的沸點者，特佳為吡啶環的氫原子的至少一個被胺基取代者。

【0055】 作為鹼性化合物（b），具體可列舉：2-胺基吡啶、4-胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基甲基吡啶、3,4-二甲基胺基吡啶、2-胺基吡嗪、三聚氰酸一醯胺（ammelide）等具有一個胺基的雜環式化合物；2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、3,4-雙(二甲基胺基)吡啶、2,3-二胺基吡嗪、三聚氰酸二醯胺（ammeline）等具有兩個胺基的雜環式化合物；3,4,5-三胺基吡啶、4,5,6-三胺基吡啶、三聚氰胺等具有三個胺基的雜環式化合物等。所述中，較

佳為 2-胺基吡啶、4-胺基吡啶、4-二甲基胺基吡啶、4-二甲基胺基甲基吡啶、3,4-二甲基胺基吡啶、3,4-雙(二甲基胺基)吡啶、2,6-二胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶、3,4,5-三胺基吡啶、4,5,6-三胺基吡啶等胺基經取代的吡啶衍生物，特佳為 4-胺基吡啶、3,4-二胺基吡啶。

所述鹼性化合物 (b) 分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0056】 相對於導電性聚合物 (a) 的溶液中的導電性聚合物 (a) 1 mol，鹼性化合物 (b) 的含量較佳為 0.01 mol~1 mol，更佳為 0.1 mol~0.7 mol，特佳為 0.2 mol~0.6 mol。若鹼性化合物 (b) 的含量為所述範圍內，則在導電性聚合物 (a) 的溶液中與酸性基效率佳地相互作用。特別是若鹼性化合物 (b) 的含量為 0.1 mol 以上，則在使用導電性組成物形成帶電防止膜時，可充分地提高耐溶劑性。另一方面，若鹼性化合物 (b) 的含量為 0.7 mol 以下，則可保持作為帶電防止膜的性能 (導電性等)。

【0057】 <水溶性聚合物 (c)>

水溶性聚合物 (c) 具有羥基。

若使用水溶性聚合物 (c)，則認為分子中的羥基與導電性聚合物 (a) 中的酸性基反應而形成酯鍵，其結果是導電性聚合物 (a) 不溶化，帶電防止膜的耐溶劑性提高。此外，基材密接性亦提高。

【0058】 作為水溶性聚合物 (c) 的具體例，可列舉：聚乙烯醇、聚乙烯甲醛等聚乙烯醇類、水溶性醇酸樹脂、水溶性三聚氰胺樹

脂、水溶性脲樹脂、水溶性酚樹脂、水溶性環氧樹脂、水溶性聚丁二烯樹脂、水溶性丙烯酸系樹脂、水溶性胺基甲酸酯樹脂、水溶性丙烯酸系/苯乙烯樹脂、水溶性乙酸乙烯酯/丙烯酸系共聚合樹脂、水溶性聚酯樹脂、水溶性苯乙烯/順丁烯二酸共聚合樹脂、水溶性氟樹脂、及所述的共聚物等。所述中較佳為聚乙烯醇。另外，聚乙烯醇的羥基有時藉由乙醯基而酯化。因此，在聚乙烯醇中，特佳為皂化度為 85% 以上的聚乙烯醇。聚乙烯醇水解後生成乙酸。若使用導電性組成物在抗蝕劑層的下層形成帶電防止膜，則所述乙酸轉移至抗蝕劑層而使抗蝕劑層劣化。若聚乙烯醇的皂化度為 85% 以上，則在導電性組成物中難以水解，而抑制乙酸的生成，因此可減輕對抗蝕劑層的影響。皂化度較佳為 100% 以下。

所述水溶性聚合物 (c) 分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0059】 水溶性聚合物 (c) 的聚合度較佳為 2~100000，更佳為 5~10000，特佳為 10~1000。在聚合度過大時，有對後述的親水性有機溶劑 (d) 的溶解性降低的傾向。

【0060】 相對於導電性聚合物 (a) 100 質量份，水溶性聚合物 (c) 的含量較佳為 0.01 質量份~100 質量份，更佳為 0.1 質量份~60 質量份。若水溶性聚合物 (c) 的含量為 0.01 質量份以上，則可充分獲得提高耐溶劑性、基材密接性的效果。另一方面，若水溶性聚合物 (c) 的含量為 100 質量份以下，則可保持作為帶電防止膜的性能 (導電性等)。

【0061】 <親水性有機溶劑 (d)>

作為親水性有機溶劑 (d)，若為可溶解導電性聚合物 (a)、鹼性化合物 (b)、及水溶性聚合物 (c) 的有機溶劑，只要具有本發明的效果，則並無特別限定，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、丁醇等醇類；丙酮、乙基異丁基酮等酮類；乙二醇、乙二醇甲醚等乙二醇類；丙二醇、丙二醇甲醚、丙二醇乙醚、丙二醇丁醚、丙二醇丙醚等丙二醇類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類；N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮等吡咯啉酮類等。所述中，就帶電防止膜、或在所述帶電防止膜上形成有抗蝕劑層的積層體的表面平滑性提高的方面而言，更佳為碳數 1~3 的一元醇、例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇，特佳為甲醇、乙醇、異丙醇。

所述親水性有機溶劑 (d) 分別可單獨使用一種，亦能以任意的比例混合兩種以上而使用。

【0062】 相對於導電性組成物的總質量，親水性有機溶劑 (d) 的含量較佳為 0.1 質量%~80 質量%，更佳為 1 質量%~15 質量%。若親水性有機溶劑 (d) 的含量為所述範圍內，則導電性聚合物 (a) 特別良好地溶解，而獲得表面平滑性優異的塗膜。

【0063】 <水 (e)>

導電性組成物中的水 (e) 與親水性有機溶劑 (d) 的質量比較佳為水 (e) / 親水性有機溶劑 (d) = 1/100~100/1，更佳為 2/100~100/2。

【0064】 <其他成分>

導電性組成物若為不損害本發明的效果的範圍內，則可進一步包含添加劑。

作為添加劑，可列舉：任意的公知的塗料中所用的添加劑，例如可列舉：顏料、消泡劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐熱性提高劑、調平劑、防流掛劑、消光劑、防腐劑等。

【0065】 <導電性組成物的製造方法>

導電性組成物可將所述導電性聚合物(a)、鹼性化合物(b)、水溶性聚合物(c)、親水性有機溶劑(d)、及水(e)混合而製造。

混合時的溫度較佳為 0℃～100℃，更佳為 10℃～90℃。若混合時的溫度為所述範圍內，則導電性聚合物(a)、鹼性化合物(b)及水溶性聚合物(c)容易溶解於親水性有機溶劑(d)及水(e)中。另外，水溶性聚合物(c)有容易產生微凝膠的傾向。若產生微凝膠，則有帶電防止膜的平滑性降低的傾向。若混合時的溫度為所述範圍內，則亦可在導電性組成物中難以產生微凝膠。

【0066】 <作用效果>

以上所說明的本發明的導電性組成物由於包含所述導電性聚合物(a)、鹼性化合物(b)、水溶性聚合物(c)、親水性有機溶劑(d)、及水(e)，因此可形成耐溶劑性及基材密接性優異的帶電防止膜。可形成耐溶劑性及基材密接性優異的帶電防止膜的理由認為如以下所述。

若併用導電性聚合物(a)、鹼性化合物(b)、水溶性聚合物

(c)，則導電性聚合物(a)中的酸性基與鹼性化合物(b)的鹼點(含有氮的雜環及胺基)交聯，並且導電性聚合物(a)中的酸性基與水溶性聚合物(c)中的羥基形成酯鍵，其結果認為帶電防止膜的耐溶劑性及基材密接性提高。

另外，親水性有機溶劑(d)及水(e)發揮出抑制因導電性組成物中的導電性聚合物(a)、鹼性化合物(b)、及水溶性聚合物(c)引起的所述交聯反應或酯反應的作用。因此，在導電性組成物的狀態下，難以引起交聯反應或酯反應，可維持穩定的狀態。若使導電性組成物塗佈或含浸在後述的基材上，並進行加熱處理而除去親水性有機溶劑(d)及水(e)，則交聯反應或酯反應進行，而獲得耐溶劑性及基材密接性優異的帶電防止膜。

【0067】 導電性組成物較佳為包含：作為導電性聚合物(a)的具有 3-胺基苯甲醚-4-磺酸單元的化合物，作為鹼性化合物(b)的 4-胺基吡啶或 3,4-二胺基吡啶，作為水溶性聚合物(c)的聚乙烯醇、特別是皂化度為 85%以上的聚乙烯醇，作為親水性有機溶劑(d)的碳數 1~3 的一元醇、特別是甲醇、乙醇或異丙醇，及水(e)。

相對於所述導電性組成物的總質量，導電性組成物較佳為包含 0.01 質量%~15 質量%的導電性聚合物(a)、1 質量%~15 質量%的親水性有機溶劑(d)，相對於所述導電性聚合物(A) 1 mol，較佳為包含 0.01 mol~1 mol 的鹼性化合物(b)，相對於導電性聚合物(a) 100 質量份，較佳為包含 0.01 質量份~100 質量份的水

溶性聚合物 (c)，並包含成為水 (e) / 親水性有機溶劑 (d) = 1/100 ~ 100/1 的量的水 (e)。

【0068】 <用途>

作為本發明的導電性組成物的用途，可列舉：用作抗蝕劑層的下層膜的帶電防止膜、電容器、透明電極、半導體材料等。本發明的導電性組成物特別適合用於帶電防止膜、或具備所述帶電防止膜的積層體。

【0069】 「帶電防止膜」

本發明的帶電防止膜由所述本發明的導電性組成物形成。具體而言，使導電性組成物塗佈或含浸在基材上，進行加熱而得。

帶電防止膜在 350 nm ~ 900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm ~ 500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

【0070】 帶電防止膜的厚度較佳為 5 nm ~ 1000 nm，更佳為 5 nm ~ 500 nm。

帶電防止膜的厚度是使用階差計對任意的五個部位進行測定，並將所述的值進行平均而得的值。

【0071】 本發明的帶電防止膜由於由本發明的導電性組成物形成，因此對水或鹼性溶液等溶劑的耐性優異。例如即便使帶電防止膜在水、丙酮、氫氧化四甲基銨水溶液等溶劑中浸漬 10 分鐘，亦未發現溶出至溶劑。

此外，本發明的帶電防止膜與基材、更佳為玻璃基材、鈹基材等基材的密接性亦優異。

特別是若導電性組成物包含碳數 1~3 的一元醇作為親水性有機溶劑（d），則帶電防止膜的表面平滑性亦提高，具體而言，帶電防止膜的表面粗糙度（Ra）容易成為 1.5 nm 以下。帶電防止膜的表面粗糙度（Ra）較佳為 1.0 nm 以下。另外，作為帶電防止膜的表面粗糙度（Ra）的一個側面，為 0.3 nm 以上。

【0072】 「積層體」

< 第一形態 >

圖 1 表示本發明的第一形態的積層體的一例。

所述例的積層體 10 具備：基材 11、及形成於所述基材 11 的一個面的帶電防止膜 12。

【0073】 作為基材 11，只要具有本發明的效果，則並無特別限定，可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯（Polyethylene Terephthalate，PET）、聚對苯二甲酸丁二酯（Polybutylene Terephthalate，PBT）等聚酯樹脂、以聚乙烯、聚丙烯為代表的聚烯烴樹脂、氯乙烯、尼龍、聚苯乙烯、聚碳酸酯、環氧樹脂、氟樹脂、聚砒、聚醯亞胺、聚胺基甲酸酯、酚樹脂、矽樹脂、合成紙等各種高分子化合物的成型品、及膜、紙、鐵、玻璃、石英玻璃、鹼石灰玻璃、各種晶圓、鋁、銅、鋅、鎳、鈹、不鏽鋼等。

另外，可使用在所述玻璃、石英玻璃、鹼石灰玻璃等基材本體的表面形成有包含鉻等金屬等的遮光層者作為基材。另外，亦可在所述基材的表面塗佈各種塗料或感光性樹脂、抗蝕劑等。

【0074】 帶電防止膜 12 由所述本發明的導電性組成物形成，在

350 nm～900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm～500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

帶電防止膜 12 的厚度較佳為 5 nm～1000 nm，更佳為 5 nm～500 nm。

帶電防止膜 12 的厚度是使用階差計對任意的五個部位進行測定，並將所述的值進行平均而得的值。

【0075】 圖 1 所示的積層體 10 藉由以下方式而得：使本發明的導電性組成物塗佈或含浸在基材 11 的一個面上後，進行加熱處理，而在基材 11 上形成帶電防止膜 12。

【0076】 作為導電性組成物在基材上的塗佈方法或含浸方法，只要具有本發明的效果，則並無特別限定，可列舉：旋塗法、噴霧塗佈法、浸塗法、輥塗法、凹版塗佈法、反向塗佈法、輥式刷塗法、氣刀塗佈法、簾幕式塗佈法等方法。

【0077】 在所述基材上塗佈或含浸導電性組成物的步驟，可在所述基材的製造步驟、例如單軸延伸法、雙軸延伸法、成形加工、或壓花加工等步驟前、或步驟中進行，亦可對所述處理步驟完畢的基材進行。

另外，本發明的導電性組成物由於耐溶劑性、塗佈性良好，因此亦可於在所述基材上塗佈了各種塗料或感光性材料者上，重塗導電性組成物而形成塗膜；或者於在所述基材上塗佈導電性組成物，而形成塗膜（帶電防止膜）者上，塗佈各種塗料、或感光性材料。

【0078】 在使導電性組成物塗佈或含浸在基材 11 的一個面上後，進行加熱處理而自基材 11 上的導電性組成物中除去親水性有機溶劑（d）及水（e），而形成塗膜（帶電防止膜）。

加熱處理溫度較佳為 80℃ 以上，更佳為 100℃ 以上，尤佳為 130℃ 以上，特佳為 200℃ 以上。加熱處理溫度越變高，則存在以下傾向：促進導電性聚合物（a）中的酸性基與水溶性聚合物（c）中的羥基的反應而越容易形成酯鍵，越容易形成不溶性塗膜（帶電防止膜）。藉此，具有可實現在永久帶電防止膜、及製程上的暫時的帶電防止膜的兩面上的應用的優點。特別是若加熱處理溫度為 130℃ 以上，則帶電防止膜的耐溶劑性進一步提高。加熱處理溫度較佳為 400℃ 以下。

加熱處理時間較佳為 2 分鐘以上。

加熱處理可分兩個階段以上進行。例如可在 80℃ 以上、小於 130℃ 的溫度下進行加熱處理（第一加熱處理）後，在 130℃ 以上的溫度下進行加熱處理（第二加熱處理）。

【0079】 另外，圖 1 所示的積層體 10 在基材 11 的一個面上形成帶電防止膜 12，但亦可在基材 11 的另一個面上形成帶電防止膜 12。

【0080】 本發明的第一形態的積層體由於具備由本發明的導電性組成物形成的帶電防止膜，因此對水或鹼性溶液等溶劑的耐性優異。例如即便使積層體在水、丙酮、氫氧化四甲基銨水溶液等溶劑中浸漬 10 分鐘，亦未發現帶電防止膜溶出至溶劑。

此外，積層體中基材、更佳為玻璃基材、鈹基材等基材與帶電防止膜的密接性亦優異。

特別是若導電性組成物包含碳數 1~3 的一元醇作為親水性有機溶劑（d），則積層體的表面平滑性亦提高，具體而言，帶電防止膜側的最表層的表面粗糙度（Ra）容易成為 1.5 nm 以下。所述最表層的表面粗糙度（Ra）較佳為 1.0 nm 以下。另外，作為所述最表層的表面粗糙度（Ra）的一個側面，為 0.3 nm 以上。

【0081】 本發明的第一形態的積層體由於具備帶電防止膜，因此可用作導電體。本發明的第一形態的積層體適合於要求帶電防止性能的用途、例如電子零件、帶電防止膜、使用帶電粒子束的微細加工等用途。

【0082】 <第二形態>

圖 2 表示本發明的第二形態的積層體的一例。

所述例的積層體 20 具備：基材 11、形成於所述基材 11 的至少一個面的帶電防止膜 12、及形成於所述帶電防止膜 12 上的抗蝕劑層 13。

另外，在圖 2 及後述的圖 3、圖 4 中，對與圖 1 相同的構成要素賦予相同的符號而省略其說明。

【0083】 作為構成抗蝕劑層 13 的抗蝕劑，若為對游離輻射具有感度的化合物，則並無特別限定，可使用其本身公知者，例如可列舉：包含酸產生劑與具有藉由酸而分解從而使抗蝕劑的鹼溶解速度發生變化的基團的黏合劑的化學增幅型抗蝕劑，包含鹼可溶

性黏合劑與酸產生劑及藉由酸而分解從而使抗蝕劑的鹼溶解速度發生變化的低分子化合物的化學增幅型抗蝕劑，包含酸產生劑與具有藉由酸而分解從而使抗蝕劑的鹼溶解速度發生變化的基團的黏合劑、及藉由酸而分解從而使抗蝕劑的鹼溶解速度發生變化的低分子化合物的化學增幅型抗蝕劑等化學增幅型抗蝕劑；包含具有藉由電子束而分解從而使抗蝕劑的鹼溶解速度發生變化的基團的黏合劑的非化學增幅型抗蝕劑，包含具有藉由電子束而被切割從而使抗蝕劑的鹼溶解速度變化的部位的黏合劑的非化學增幅型抗蝕劑等非化學增幅型抗蝕劑等。

抗蝕劑層 13 的厚度較佳為 10 nm～10000 nm，更佳為 10 nm～5000 nm。

抗蝕劑層 13 的厚度是使用階差計對任意的三個部位進行測定，並將所述的值進行平均而得的值。

【0084】 抗蝕劑層 13 可藉由其自身公知的方法而形成。例如在帶電防止膜 12 上塗佈抗蝕劑溶液，根據需要進行加熱（預烘烤），藉此可形成抗蝕劑層 13。

【0085】 本發明的第二形態的積層體 20 並不限定於圖 2 所示者。例如如圖 3 所示的積層體 30 般，可在抗蝕劑層 13 上進一步形成導電性層 14。另外，若使用在表面具有遮光層者作為基材，則例如如圖 4 所示般，亦可製成具備如下構件的積層體 40：具備基材本體 11a 與遮光層 11b 的基材 11、形成於所述基材 11 的遮光層 11b 上的帶電防止膜 12、及形成於所述帶電防止膜 12 上的抗蝕

劑層 13。

另外，圖 2 所示的積層體 20、圖 3 所示的積層體 30、圖 4 所示的積層體 40 在基材 11 的一個面上形成有帶電防止膜 12，但亦可在基材 11 的另一個面上形成帶電防止膜 12。

【0086】 作為構成導電性層 14 的材料，並無特別限定，較佳為溶解於水、有機溶劑、後述的顯影液者，作為此種材料，例如可列舉：聚吡咯衍生物、聚噻吩衍生物、聚苯胺衍生物等導電性高分子；離子性液體、陽離子性高分子、陰離子性高分子、界面活性劑等具有離子性導電性的化合物等。另外，作為構成導電性層 14 的材料，亦可使用鋁、銅等金屬。

【0087】 導電性層 14 的厚度較佳為 5 nm～1000 nm，更佳為 5 nm～500 nm。

導電性層 14 的厚度是使用階差計對任意的三個部位進行測定，並將所述的值進行平均而得的值。

【0088】 導電性層 14 可藉由其自身公知的方法而形成。例如可藉由在抗蝕劑層 13 上塗佈導電性高分子的溶液或具有離子性導電性的化合物的溶液，根據需要進行加熱（預烘烤），而形成導電性層 14。另外，亦可藉由在抗蝕劑層 13 上蒸鍍構成導電性層 14 的金屬而形成導電性層 14。

【0089】 作為構成遮光層 11b 的材料，可列舉：鉻、矽化鉬等金屬。

【0090】 遮光層 11b 可藉由其自身公知的方法而形成。例如可藉

由在基材本體 11a 的一個面上蒸鍍構成遮光層 11b 的金屬而形成遮光層 11b。

【0091】 本發明的第二形態的積層體由於具備由本發明的導電性組成物形成的帶電防止膜，因此對水或鹼性溶液等溶劑的耐性優異。例如即便使積層體在水、丙酮、氫氧化四甲基銨水溶液等溶劑中浸漬 10 分鐘，亦未發現帶電防止膜溶出至溶劑。因此，即便在帶電防止膜上塗佈抗蝕劑溶液，帶電防止膜亦難以溶出。另外，詳細內容於下文闡述，在對抗蝕劑層照射游離輻射後，進行顯影而形成抗蝕劑圖案時，即便使積層體浸漬於顯影液，帶電防止膜亦難以溶出至顯影液中。

此外，積層體中基材、更佳為玻璃基材、鈹基材等基材與帶電防止膜的密接性優異。

特別是若導電性組成物包含碳數 1~3 的一元醇作為親水性有機溶劑（d），則積層體的表面平滑性亦提高，具體而言，帶電防止膜側的最表層的表面粗糙度（Ra）容易成為 1.5 nm 以下。所述最表層的表面粗糙度（Ra）較佳為 1.0 nm 以下。另外，作為所述最表層的表面粗糙度（Ra）的一個側面，為 0.3 nm 以上。

【0092】 另外，本發明的第二形態的積層體由於在抗蝕劑層的下層具備由本發明的導電性組成物形成的帶電防止膜，因此例如在將所述積層體用於光罩的製造時，帶電防止膜發揮出地線的作用。具體而言，藉由對抗蝕劑層照射游離輻射而可使通過抗蝕劑層的電子透過所述帶電防止膜而逃逸。因此，可抑制因充電而入

射至抗蝕劑層的電子的位置錯開而圖案描繪的精度降低。在基材與帶電防止膜之間形成遮光層時，亦可藉由帶電防止膜而防止遮光層的靜電破壞等。另一方面，即便無遮光層，藉由具有所述帶電防止膜，而亦可表現出充分的導電性。

然而存在以下情況：若藉由對抗蝕劑層照射游離輻射而電子累積在抗蝕劑層上，則因斥力而游離輻射彎曲，入射至抗蝕劑層的電子的位置錯開。若在抗蝕劑層上形成導電性層，則可防止抗蝕劑層上的帶電，因此可進一步抑制圖案描繪的精度的降低，並可精度更佳地形成與目標抗蝕劑圖案對應的潛像。

因此，本發明的第二形態的積層體適合作為光罩用材料（遮罩坯）。

【0093】 「光罩的製造方法」

< 第三形態 >

本發明的第三形態的光罩的製造方法包括：帶電防止膜形成步驟、抗蝕劑層形成步驟、曝光步驟、顯影步驟、蝕刻步驟、及抗蝕劑除去步驟。

【0094】 帶電防止膜形成步驟是使所述本發明的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜的步驟。

作為基材，可使用在積層體的說明中已例示的各種基材。所述中，適合為玻璃、石英玻璃等，更適合為石英玻璃、或包含鉻等金屬等的遮光層形成於表面的石英玻璃。

作為導電性組成物在基材上的塗佈方法或含浸方法，可列舉：在本發明的第一形態的積層體的說明中已例示的導電性組成物在基材上的塗佈方法或含浸方法。

加熱處理溫度較佳為 80℃ 以上，更佳為 100℃ 以上，尤佳為 130℃ 以上，特佳為 200℃ 以上。加熱處理溫度較佳為 400℃ 以下。

另外，在帶電防止膜形成步驟中，在使導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，可將加熱處理分成兩個階段以上進行。例如在 80℃ 以上、小於 130℃ 的溫度下進行加熱處理（第一加熱處理）後，在 130℃ 以上的溫度下進行加熱處理（第二加熱處理）。

【0095】 抗蝕劑層形成步驟是在帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟。

作為構成抗蝕劑層的抗蝕劑、及形成抗蝕劑層的方法，可列舉：在本發明的第二形態的積層體的說明中已例示的抗蝕劑、及抗蝕劑層的形成方法。

【0096】 曝光步驟是對抗蝕劑層的表面照射游離輻射進行圖案描繪的步驟。藉此，在抗蝕劑層上形成與目標抗蝕劑圖案對應的潛像。

作為游離輻射，可列舉：電子束、X 射線、 γ 射線等。

作為游離輻射的照射的方法，可採用其自身公知的方法。

【0097】 顯影步驟是在圖案描繪後對抗蝕劑層進行顯影而形成抗蝕劑圖案的步驟。對抗蝕劑層進行顯影後，例如可藉由顯影液

溶解除去抗蝕劑層的游離輻射照射部（曝光部），而形成包含抗蝕劑層的游離輻射未照射部（未曝光部）的抗蝕劑圖案。

作為顯影液，可使用在抗蝕劑層的顯影中所用的公知的顯影液，例如若構成抗蝕劑層的抗蝕劑為化學增幅型抗蝕劑，則可列舉：氫氧化四甲基銨水溶液等鹼性顯影液等，若為非化學增幅型抗蝕劑，則可列舉：乙酸戊酯或甲基乙基酮等有機顯影液等。

在顯影後，根據需要可進行沖洗處理。

【0098】 蝕刻步驟是將抗蝕劑圖案作為遮罩而對帶電防止膜進行蝕刻的步驟。藉由蝕刻而將未被抗蝕劑圖案遮住的部分（即露出的部分）的帶電防止膜除去。

作為蝕刻的方法，可採用其自身公知的方法，例如可列舉：乾式蝕刻、濕式蝕刻等。

在使用於形成有帶電防止膜之側的面上形成遮光層者作為基材時，藉由蝕刻而將未被抗蝕劑圖案遮住的部分的帶電防止膜及遮光層除去。

【0099】 抗蝕劑除去步驟是在蝕刻後將殘存在基材上的抗蝕劑圖案除去的步驟。藉由除去抗蝕劑圖案，而獲得形成有圖案的基材（光罩）。

抗蝕劑圖案的除去可使用其自身公知的剝離劑。

【0100】 在本發明的第三形態的光罩的製造方法中，由於使用本發明的導電性組成物在基材上形成帶電防止膜，因此即便在所述帶電防止膜上塗佈抗蝕劑溶液、或在對抗蝕劑層進行顯影時浸漬

於顯影液中，帶電防止膜亦難以溶出。

另外，藉由在抗蝕劑層的下層形成帶電防止膜，而可自帶電防止膜取得地線。因此，可抑制因充電而入射至抗蝕劑層的電子的位置錯開而圖案描繪的精度降低。在基材與帶電防止膜之間形成遮光層時，亦可藉由帶電防止膜而防止遮光層的靜電破壞等。另一方面，即便無遮光層，亦可藉由具有所述帶電防止膜，而表現出充分的導電性。

因此，根據本發明的第三形態的光罩的製造方法，可製造形成有高精度的圖案的光罩。

【0101】 < 第四形態 >

本發明的第四形態的光罩的製造方法包括：帶電防止膜形成步驟、抗蝕劑層形成步驟、導電性層形成步驟、曝光步驟、除去·顯影步驟、蝕刻步驟、及抗蝕劑除去步驟。

在本發明的第四形態的光罩的製造方法中，除了導電性層形成步驟及除去·顯影步驟以外，與本發明的第三形態的光罩的製造方法相同。另外，在曝光步驟中，自導電性層側對抗蝕劑層的表面照射游離輻射。

【0102】 導電性層形成步驟是在抗蝕劑層上形成導電性層的步驟。

作為構成導電性層的材料、及形成導電性層的方法，可列舉：在本發明的第二形態的積層體的說明中已例示的構成導電性層的材料、及導電性層的形成方法。

【0103】 除去·顯影步驟是在圖案描繪後除去導電性層，對抗蝕劑層進行顯影而形成抗蝕劑圖案的步驟。

在構成導電性層的材料為導電性高分子的溶液、具有離子性導電性的化合物時，由於所述材料為水溶性，因此可藉由水洗而溶解除去導電性層。水洗表示與水性液接觸。作為水性液，可列舉：水、包含鹼及/或鹼性鹽的水、包含酸的水、水與水溶性有機溶媒的混合物等。另一方面，在構成導電性層的材料為金屬時，可藉由蝕刻除去導電性層。

抗蝕劑層的顯影只要進行與在本發明的第一形態的光罩的製造方法的說明中已例示的顯影步驟相同的操作即可。

【0104】 除去·顯影步驟例如可根據以下方法 (i) 或方法 (ii) 而進行。

方法 (i)：同時進行導電性層的除去、與抗蝕劑層的顯影。

方法 (ii)：在除去導電性層後，進行抗蝕劑層的顯影。

【0105】 在為方法 (i) 時，藉由使用可溶解導電性層及抗蝕劑層者作為顯影液，而除去導電性層，且對抗蝕劑層進行顯影。作為此種顯影液，例如可列舉：氫氧化四甲基銨水溶液等鹼性顯影液等。

在為方法 (ii) 時，藉由所述方法除去導電性層後，對抗蝕劑層進行顯影。在藉由水洗除去導電性層時，水洗時使用不與顯影液相當的水性液、例如水等將導電性層除去。

【0106】 在本發明的第四形態的光罩的製造方法中，由於使用本

發明的導電性組成物在基材上形成帶電防止膜，因此即便在所述帶電防止膜上塗佈抗蝕劑溶液、或在對抗蝕劑層進行顯影時浸漬於顯影液中，帶電防止膜亦難以溶出。

另外，藉由在抗蝕劑層的下層形成帶電防止膜，而可自帶電防止膜取得地線。因此，可抑制因充電而入射至抗蝕劑層的電子的位置錯開而圖案描繪的精度降低。在基材與帶電防止膜之間形成遮光層時，亦可藉由帶電防止膜防止遮光層的靜電破壞等。另一方面，即便無遮光層，亦可藉由具有所述帶電防止膜，而表現出充分的導電性。

另外，由於在抗蝕劑層上形成導電性層，因此可防止抗蝕劑層上的帶電。因此，可進一步抑制圖案描繪的精度的降低，並可精度更佳地形成與目標抗蝕劑圖案對應的潛像。

因此，根據本發明的第四形態的光罩的製造方法，可製造形成有高精度的圖案的光罩。

[實施例]

【0107】 以下，藉由實施例對本發明進行更詳細地說明，但以下的實施例並不限定本發明的範圍。

另外，實施例及比較例中的各種測定・評價方法如以下所述。

【0108】 <測定・評價方法>

（分子量的測定）

藉由 0.45 μm 的薄膜過濾器將水溶性聚合物（c）的 0.1 質量 % 水溶液過濾，進行樣品製備。在以下條件下進行所述樣品的凝膠

滲透層析法（GPC）測定，而測定水溶性聚合物（c）的質量平均分子量。

測定機：TOSOH GPC-8020（東曹（Tosoh）股份有限公司製造）

溶離液：0.2 M- NaNO_3 -DIW/乙腈=80/20（v/v）

管柱溫度：30℃

校準曲線：使用 EasiVial™ 聚乙二醇/氧化物（聚合物實驗室（PolymerLab）公司製造）而製作

【0109】（調配穩定性的評價）

藉由目視來觀察導電性組成物，根據以下的評價基準對調配穩定性進行評價。

○：未發現凝聚物。

×：發現凝聚物。

【0110】（導電性的評價）

在玻璃基材上旋塗塗佈（2000 rpm×60 秒鐘）導電性組成物後，藉由加熱板在 80℃ 的溫度下進行 2 分鐘加熱處理、在 150℃ 的溫度下進行 30 分鐘加熱處理、或在 200℃ 的溫度下進行 30 分鐘加熱處理，而製作在玻璃基材上形成有膜厚約 50 nm 的塗膜的導電體（積層體）。

使用電阻率計（三菱化學股份有限公司製造、「Hiresta MCP-HT260」），藉由二端子法（端子間距離為 20 mm），測定所得的導電體的表面電阻值[Ω]。

【0111】（塗膜穩定性試驗）

在玻璃基材上旋塗塗佈（2000 rpm×60 秒鐘）導電性組成物後，藉由加熱板在 80℃ 的溫度下進行 2 分鐘加熱處理，然後，在 200℃ 的溫度下進一步進行 30 分鐘加熱處理，而製作在玻璃基材上形成有膜厚約 50 nm 的塗膜的導電體（積層體）。藉由目視來觀察塗膜表面的狀態，根據以下的評價基準對塗膜穩定性進行評價。

○：未發現裂紋。

×：發現裂紋。

【0112】（耐溶劑性的評價）

在玻璃基材上旋塗塗佈（2000 rpm×60 秒鐘）導電性組成物後，藉由加熱板在 80℃ 的溫度下進行 2 分鐘加熱處理，然後，在 200℃ 的溫度下進一步進行 30 分鐘加熱處理，而製作在玻璃基材上形成有膜厚約 50 nm 的塗膜的導電體（積層體）。繼而將所得的塗膜連同玻璃基材在各溶劑（水、丙酮、鹼性溶液）中浸漬 10 分鐘。然後進行水洗，繼而進行風乾，藉由目視來觀察塗膜的溶解（溶出）的情況，根據以下的評價基準評價對各溶劑的耐性（耐溶劑性）。另外，作為鹼性溶液，使用 2.38 質量%氫氧化四甲基銨（TMAH）水溶液。

○：未發現溶出。

△：塗膜的一部分溶出。

×：塗膜完全溶出。

【0113】（基材密接性的評價）

在各基材（玻璃、遮罩坯、鉍）上滴加導電性組成物 0.1 mL 後，藉由烘箱在 200℃ 的溫度下進行 10 分鐘加熱處理，而獲得塗膜。將所得的塗膜連同基材在水中浸漬 10 分鐘。然後進行風乾，藉由目視來觀察塗膜的剝離的情況，根據以下的評價基準評價對各基材的密接性（基材密接性）。另外，作為遮罩坯，使用在石英玻璃的一個面上形成有鉻薄膜者，在所述鉻薄膜上滴加導電性組成物而形成塗膜。

○：未發現剝離。

△：塗膜的一部分剝離。

×：塗膜完全剝離。

【0114】（表面平滑性的評價）

在 4 英吋矽晶圓上旋塗塗佈（2000 rpm×60 秒鐘）導電性組成物後，藉由烘箱在 200℃ 的溫度下進行 30 分鐘加熱處理，而形成膜厚約 50 nm 的塗膜。在所述塗膜上塗佈電子束抗蝕劑（富士軟片（Fujifilm）股份有限公司製造、「FEP-717」）使其乾燥，而製作在矽晶圓上依序形成有塗膜及抗蝕劑層的積層體。

藉由階差・表面粗糙度・微細形狀測定裝置（科磊（KLA-Tencor）股份有限公司製造、「輪廓分析儀 P-16」），測定所得的積層體的抗蝕劑層側的表面粗糙度（Ra），根據以下的評價基準對表面平滑性進行評價。Ra 越小，則表示表面平滑性越優異。

○：Ra 為 1.0 nm 以下。

○△：Ra 超過 1.0 nm、且 1.5 nm 以下。

×：Ra 超過 1.5 nm。

【0115】 <製造例 1>

（導電性聚合物（a）的水溶液（a-1）的製造）

在 0℃ 的溫度下將 3-胺基苯甲醚-4-磺酸 1 mol 溶解於濃度為 4 mol/L 的吡啶溶液（溶媒：水/乙腈=3/7）300 mL 中，而獲得單體溶液。另外，將過氧二硫酸銨 1 mol 溶解於水/乙腈=3/7 的溶液 1 L 中，而獲得氧化劑溶液。繼而，一邊將氧化劑溶液冷卻至 5℃，一邊滴加單體溶液。滴加結束後，在 25℃ 的溫度下進一步攪拌 12 小時，而獲得導電性聚合物。然後，藉由離心過濾將包含所得的導電性聚合物的反應混合物過濾分離。繼而，藉由甲醇進行清洗後使其乾燥，而獲得粉末狀導電性聚合物（a-1-1）185 g。

將所得的導電性聚合物（a-1-1）40 g 溶解於超純水 960 g 中，而獲得濃度為 4 質量%的導電性聚合物（a）的水溶液（a-1-2）1000 g。

將藉由超純水清洗的陽離子交換樹脂（奧璐佳璫股份有限公司製造、「Amber Light IR-120B（H）」）500 mL 填充至管柱中。

在所述管柱中，使導電性聚合物（a）的水溶液（a-1-2）1000 g 以 50 mL/分鐘（SV=6[1/h]）的速度通過，而獲得除去了鹼性物質等的導電性聚合物（a）的水溶液（a-1-3）900 g。

繼而，將藉由超純水清洗的陰離子交換樹脂（奧璐佳璫股份有限公司製造、「Amber Light IRA410」）500 mL 填充至管柱中。

在所述管柱中，使導電性聚合物（a）的水溶液（a-1-3）900

g 以 50 mL/分鐘 (SV=6) 的速度通過，而獲得除去了鹼性物質等的導電性聚合物 (a) 的水溶液 (a-1) 800 g。

藉由離子層析法對所述導電性聚合物 (a) 的水溶液 (a-1) 進行組成分析，結果，殘存單體除去了 60%、硫酸根離子除去了 99%、鹼性物質除去了 99% 以上。

另外，SV 定義為 $SV = (\text{在管柱中的通液流量}) / (\text{填充至管柱中的樹脂量})$ 。

【0116】 <製造例 2>

(水溶性聚合物 (c) 的水溶液 (c-1) 的製造)

將聚乙烯醇 (可樂麗 (Kuraray) 股份有限公司製造、「EXCEVAL RS-4104」、皂化度為 98%~99%) 20 g 溶解於超純水 980 g 中，在 95℃ 的溫度下進行 2 小時加熱攪拌，而獲得濃度為 2 質量%的水溶性聚合物 (c) 的水溶液 (c-1) 1000 g。

【0117】 <製造例 3>

(水溶性聚合物 (c) 的水溶液 (c-2) 的製造)

將作為乙烯系單體的 N-乙基-2-吡咯啉酮 55 g、作為聚合起始劑的偶氮雙異丁腈 1 g、作為用以導入末端疏水性基的鏈轉移劑的正十八烷基硫醇 0.16 g，攪拌溶解於作為溶劑的異丙醇 100 mL 中，而獲得反應溶液。然後，在預先加熱至 80℃ 的異丙醇中，以 1 mL/分鐘的滴加速度滴加所述反應溶液，進行滴加聚合。滴加聚合一邊將異丙醇的溫度保持為 80℃ 一邊進行。滴加結束後，在 80℃ 的溫度下進一步進行 2 小時老化後，放置冷卻。然後，進行減壓

濃縮，將所得的反應物再次溶解於少量的丙酮中。使藉由將所述反應物的丙酮溶液滴加至過量的正己烷中而得的白色沈澱過濾分離，藉由正己烷清洗後使其乾燥，而獲得 45 g 的水溶性聚合物（c-2-1）。所得的水溶性聚合物（c-2-1）的質量平均分子量為 4800。

將所得的水溶性聚合物（c-2-1）50 g 溶解於超純水 950 g 中，而獲得濃度為 5 質量%的水溶性聚合物（c）的水溶液（c-2）1000 g。

【0118】 「實施例 1～實施例 20、比較例 1～比較例 10」

藉由表 1～表 3 所示的調配組成，在 25℃ 的溫度下混合導電性聚合物（a）的水溶液、鹼性化合物（b）的溶液、水溶性聚合物（c）的水溶液、親水性有機溶劑（d）、以及水（e），而製備導電性組成物。另外，表 1～表 3 中的水（e）的量（質量份）不包括導電性聚合物（a）的水溶液、鹼性化合物（b）的溶液、及水溶性聚合物（c）的水溶液中的水的量。

使用所得的導電性組成物，對調配穩定性、導電性、塗膜穩定性、耐溶劑性、基材密接性、表面平滑性進行評價。將結果表示於表 1～表 3。

【0119】 另外，對於實施例 11 及比較例 9，在耐溶劑性的評價中，對在 80℃ 的溫度下進行 2 分鐘加熱處理後的塗膜、及其後在 200℃ 的溫度下進一步進行 30 分鐘加熱處理後的塗膜，分別測定紫外-可見吸收光譜。將結果表示於圖 5。另外，對在 80℃ 的溫度下進

行 2 分鐘加熱處理後的導電體（積層體）亦評價耐溶劑性。將結果表示於表 4。

【0120】 [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	實施例 8	實施例 9	實施例 10
導電性聚合物（a） 的水溶液[質量份]	a-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
鹼性化合物（b）的 溶液[質量份]	b-1	1.1	1.7	2.3	2.6	0	0	1.1	0.6	0	0
	b-2	0	0	0	0	1.6	2.4	0	0	1.6	0.8
水溶性聚合物（c） 的水溶液[質量份]	c-1	9.7	10.3	11	11.5	9.5	10.1	2.5	2.3	2.5	2.3
親水性有機溶劑（d） [質量份]	d-1	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.3	1.1	1	1.1	1.7
水（e）[質量份]		1	1.3	1.6	1.8	0	0.4	3.3	2.9	2.6	1.8
（d）相對於導電性組成物的總質 量的比例[質量%]		6	6	6	6	8	5	6	6	6	10
（b）相對於（a）1 mol 的比例[mol]		0.30	0.46	0.62	0.70	0.33	0.50	0.30	0.16	0.33	0.17
（c）相對於（a）100 質量份的比 例[質量份]		49	52	55	58	48	51	13	12	13	12
調配穩定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
導電性 （表面電阻值[Ω]	80℃	1.3×10^7	1.6×10^7	2.1×10^7	8.9×10^7	8.8×10^6	9.4×10^6	5.0×10^6	4.3×10^6	1.8×10^6	5.1×10^6
	150℃	3.5×10^7	4.3×10^7	6.4×10^7	1.1×10^8	9.7×10^6	1.1×10^7	9.0×10^6	6.1×10^6	5.6×10^6	4.2×10^6
	200℃	6.2×10^8	1.7×10^8	9.6×10^8	4.9×10^8	1.3×10^8	8.1×10^7	8.7×10^7	6.6×10^7	5.1×10^7	7.4×10^7
塗膜穩定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶劑性	水	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	丙酮	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	TMAH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基材密接性	玻璃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	坯	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Ta 板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面平滑性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0121】 [表 2]

		實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
導電性聚合物 (a) 的水溶液[質量份]	a-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
鹼性化合物 (b) 的 溶液[質量份]	b-1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
水溶性聚合物 (c) 的水溶液[質量份]	c-1	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9	10.9
親水性有機溶劑 (d) [質量份]	d-1	1.3	0	0	0	0	0	0	0	0.4	6
	d-2	0	1.3	0	0	0	0	0	0	0	0
	d-3	0	0	1.3	0	0	0	0	0	0	0
	d-4	0	0	0	1.3	0	0	0	0	0	0
	d-5	0	0	0	0	1.3	0	0	0	0	0
	d-6	0	0	0	0	0	1.3	0	0	0	0
	d-7	0	0	0	0	0	0	1.3	0	0	0
	d-8	0	0	0	0	0	0	0	1.3	0	0
水 (e) [質量份]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(d) 相對於導電性組成物 的總質量的比例[質量%]		4	4	4	4	4	4	4	4	1	16
(b) 相對於 (a) 1 mol 的 比例[mol]		0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
(c) 相對於 (a) 100 質量 份的比例[質量份]		55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
調配穩定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
導電性 (表面電阻值[Ω])	80℃	1.8×10 ⁷	1.6×10 ⁷	1.6×10 ⁷	5.0×10 ⁷	8.0×10 ⁷	7.0×10 ⁷	6.0×10 ⁷	6.0×10 ⁷	1.0×10 ⁷	1.0×10 ⁷
	150℃	4.5×10 ⁷	4.4×10 ⁷	4.3×10 ⁷	1.0×10 ⁸	3.0×10 ⁸	2.0×10 ⁸	2.0×10 ⁸	2.0×10 ⁸	2.0×10 ⁷	2.0×10 ⁷
	200℃	1.9×10 ⁸	1.7×10 ⁸	1.9×10 ⁸	6.0×10 ⁸	8.0×10 ⁸	7.0×10 ⁸	7.0×10 ⁸	7.0×10 ⁸	4.0×10 ⁷	4.0×10 ⁷
塗膜穩定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶劑性	水	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	丙酮	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	TMAH	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
基材密接性	玻璃	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	坯	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Ta 板	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
表面平滑性		○	○	○	○△	○△	○△	○△	○△	○	○△

【0122】 [表 3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
導電性聚合物 (a) 的水溶液[質量份]	a-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
鹼性化合物 (b) 的溶液[質量份]	b-1	0	0	0	0	0	1.1	1.1	1.1	0	0
	b-3	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	b-4	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0
	b-5	0	0	3	0	0	0	0	0	0	0
	b-6	0	0	0	1.3	0	0	0	0	0	0
	b-7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.7
水溶性聚合物 (c) 的水溶液[質量份]	c-1	9.5	9.3	11.5	9.8	9.3	9.7	0	0	0	10.9
	c-2	0	0	0	0	0	0	0	3.9	0	0
親水性有機溶劑 (d) [質量份]	d-1	1.4	1.3	1.7	1.4	1.2	0	1	1.4	0.8	0
	d-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3
水 (e) [質量份]		0.9	0.9	1.8	1.1	0.5	2.4	4.1	6.8	3.2	10
(d) 相對於導電性組成物的總質 量的比例[質量%]		6	6	6	6	6	0	6	6	6	4
(b)相對於(a)1 mol 的比例[mol]		0.31	0.29	0.29	0.27	0	0.30	0.30	0.30	0	0.37
(c) 相對於 (a) 100 質量份的比 例[質量份]		48	47	58	49	47	49	0	49	0	55
調配穩定性		○	○	○	○	○	×	○	○	○	×
導電性 (表面電阻值 [Ω])	80℃	6.6×10 ⁷	2.7×10 ⁷	4.1×10 ⁸	6.5×10 ⁷	1.6×10 ⁷	-	1.4×10 ⁶	1.2×10 ⁷	1.0×10 ⁶	-
	150℃	2.6×10 ⁸	4.7×10 ⁷	2.1×10 ⁸	1.5×10 ⁸	3.3×10 ⁷	-	1.7×10 ⁶	2.3×10 ⁷	9.0×10 ⁵	-
	200℃	9.4×10 ⁹	9.4×10 ⁹	3.7×10 ¹¹	5.6×10 ¹⁰	2.3×10 ¹⁰	-	6.6×10 ⁶	6.9×10 ⁷	9.0×10 ¹¹	-
塗膜穩定性		○	○	○	○	○	-	×	×	×	-
耐溶劑性	水	×	×	×	×	×	-	×	×	○	-
	丙酮	○	○	○	○	○	-	○	○	○	-
	TMAH	×	×	×	×	×	-	×	×	△	-
基材密接性	玻璃	△	△	△	△	△	-	○	×	×	-
	坯	△	△	△	△	△	-	○	×	×	-
	Ta 板	△	△	△	△	△	-	○	×	×	-
表面平滑性		○	○	○	○	○	-	×	○	○	-

【0123】 [表 4]

		實施例 11		比較例 9	
		80℃	200℃	80℃	200℃
耐溶劑性	水	△	○	×	○
	丙酮	△	○	△	○
	TMAH	△	○	×	△

【0124】 另外，表 1～表 3 中的縮寫符號如以下所述。

- b-1：4-胺基吡啶的 5 質量%水溶液、
- b-2：3,4-二胺基吡啶的 3 質量%異丙醇溶液、
- b-3：氫氧化四乙基銨的 5 質量%水溶液、
- b-4：吡啶的 5 質量%水溶液、
- b-5：氫氧化四丁基銨的 5 質量%水溶液、
- b-6：三(羥基甲基)胺基甲烷的 5 質量%水溶液、
- b-7：二胺基己烷的 5 質量%水溶液、
- d-1：異丙醇、
- d-2：甲醇、
- d-3：乙醇、
- d-4：丁醇、
- d-5：丙酮、
- d-6：甘油、
- d-7：二乙二醇、
- d-8：丙二醇單甲醚乙酸酯、

坯：鉻薄膜形成於石英玻璃上的遮罩坯、

Ta 板：純度為 99.95%的鉭板。

【0125】 根據表 1～表 3 可明瞭，各實施例中所得的導電性組成物的耐溶劑性及基材密接性優異，且調配穩定性、導電性、及塗膜穩定性亦良好。特別是由包含 1 質量%～15 質量%的碳數 1～3 的一元醇作為親水性有機溶劑（d）的實施例 1～實施例 13、實施例 19 的導電性組成物，獲得表面平滑性亦優異的積層體。

【0126】 相對於此，使用不具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物的溶液（b-3～b-6）的比較例 1～比較例 4 的導電性組成物，對水及鹼性溶液的耐性差，對各種基材的密接性亦欠佳。

不使用鹼性化合物（b）的溶液的比較例 5 的導電性組成物，對水及鹼性溶液的耐性差，對各種基材的密接性亦欠佳。

不使用親水性有機溶劑（d）的比較例 6 的導電性組成物，在剛調配後凝聚物析出，而無法形成塗膜。

不使用水溶性聚合物（c）的水溶液的比較例 7 的導電性組成物，加熱處理後的膜表面粗糙，對水及鹼性溶液的耐性差。另外，表面平滑性亦差。

使用不具有羥基的水溶性聚合物的水溶液（c-2）的比較例 8 的導電性組成物，加熱處理後的膜表面粗糙，對水及鹼性溶液的耐性差。另外，對各種基材的密接性亦欠佳。

不使用鹼性化合物（b）的溶液及水溶性聚合物（c）的水溶液的比較例 9 的導電性組成物，加熱後的膜表面粗糙。另外，對

各種基材的密接性亦欠佳。

使用二胺基己烷的 5 質量%水溶液 (b-7) 的比較例 10 的導電性組成物，在剛調配後凝聚物析出，而無法形成塗膜。

【0127】 另外，根據圖 5 可明瞭，由實施例 11 的導電性組成物形成的塗膜(帶電防止膜)，不論加熱處理溫度為 80℃ 還是 200℃，在 350 nm~900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm~500 nm 的波長區域均具有吸收的極大值。另外，根據表 4 可明瞭，與加熱處理溫度為 80℃ 時相比，加熱處理溫度為 200℃ 時的耐溶劑性優異。

另一方面，由比較例 9 的導電性組成物形成的塗膜在加熱處理溫度為 80℃ 時，在 350 nm~900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm~500 nm 的波長區域具有吸收的極大值，但若加熱處理溫度上升至 200℃，則吸收的極大值消失。另外，在加熱處理溫度為 80℃ 時，對水及鹼性溶液的耐性差。

[產業上之可利用性]

【0128】 本發明的導電性組成物可形成耐溶劑性及基材密接性優異的帶電防止膜。

【符號說明】

【0129】

10：積層體

11：基材

11a：基材本體

11b：遮光層

12：帶電防止膜

13：抗蝕劑層

14：導電性層

20：積層體

30：積層體

40：積層體

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種導電性組成物，其包含：具有磺酸基及/或羧基的導電性聚合物（a）、具有至少一個含氮雜環及胺基的鹼性化合物（b）、具有羥基的水溶性聚合物（c）（其中，所述導電性聚合物（a）除外）、親水性有機溶劑（d）、及水（e），其中，

相對於所述導電性組成物的總質量，所述導電性聚合物（a）的含量為 0.01～15 質量%，且所述親水性有機溶劑（d）的含量為 0.1～80 質量%，

相對於所述導電性聚合物（a）1 mol，所述鹼性化合物（b）的含量為 0.01～1 mol，且

相對於所述導電性聚合物（a）100 質量份，所述水溶性聚合物（c）的含量為 0.01～100 質量份。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的導電性組成物，其中所述鹼性化合物（b）具有共軛結構。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的導電性組成物，其中所述含氮雜環為吡啶環。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的導電性組成物，其中所述水溶性聚合物（c）為聚乙烯醇。

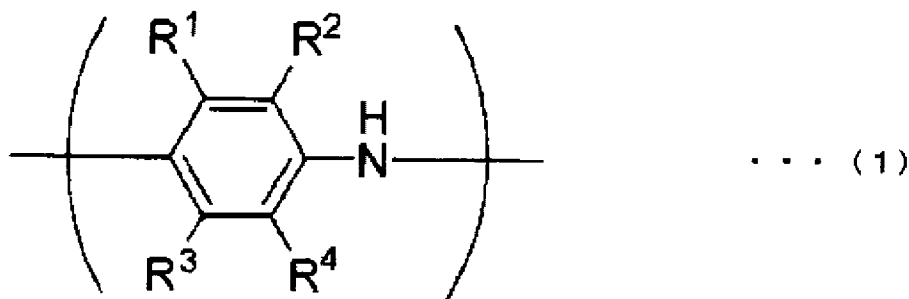
【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的導電性組成物，其中所述聚乙烯醇的皂化度為 85%以上。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的導電性組成物，其中所述親水性有機溶劑（d）為碳數 1～3 的一元醇。

【第 7 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的導電性組成物，其中相對於所述導電性組成物的總質量，所述親水性有機溶劑(d)的含量為 1 質量%~15 質量%。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的導電性組成物，其中所述導電性聚合物(a)具有下述通式(1)所示的單元：

[化 1]



式(1)中， $R^1 \sim R^4$ 分別獨立地為氫原子、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷基、碳數 1~24 的直鏈或支鏈烷氧基、酸性基、羥基、硝基、或鹵素原子， $R^1 \sim R^4$ 中的至少一個為酸性基，所述酸性基為磺酸基或羧基。

【第 9 項】一種帶電防止膜，其由如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的導電性組成物形成，並且

在 350 nm~900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm~500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

【第 10 項】一種積層體，其具備：基材、及在所述基材的至少一

個面上由如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的導電性組成物形成的帶電防止膜，並且

所述帶電防止膜在 350 nm～900 nm 的紫外-可見吸收光譜中，在 450 nm～500 nm 的波長區域具有吸收的極大值。

【第 11 項】如申請專利範圍第 10 項所述的積層體，其中在所述帶電防止膜上進一步具備抗蝕劑層。

【第 12 項】如申請專利範圍第 11 項所述的積層體，其中在所述抗蝕劑層上進一步具備導電性層。

【第 13 項】如申請專利範圍第 10 項至第 12 項中任一項所述的積層體，其中所述帶電防止膜側的最表層的表面粗糙度（Ra）為 1.5 nm 以下。

【第 14 項】一種積層體的製造方法，其包括：在使如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜。

【第 15 項】如申請專利範圍第 14 項所述的積層體的製造方法，其進一步包括：在所述帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟。

【第 16 項】如申請專利範圍第 15 項所述的積層體的製造方法，其進一步包括：在所述抗蝕劑層上形成導電性層的步驟。

【第 17 項】一種光罩的製造方法，其包括：在使如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶

電防止膜的步驟；在所述帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟；對所述抗蝕劑層的表面照射游離輻射而進行圖案描繪的步驟；在所述圖案描繪後對所述抗蝕劑層進行顯影而形成抗蝕劑圖案的步驟；將所述抗蝕劑圖案作為遮罩對所述帶電防止膜進行蝕刻的步驟；在蝕刻後將殘存在所述基材上的所述抗蝕劑圖案除去的步驟。

【第 18 項】一種光罩的製造方法，其包括：在使如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的導電性組成物塗佈或含浸在基材的至少一個面上後，在 80℃ 以上的溫度下進行加熱處理而形成帶電防止膜的步驟；在所述帶電防止膜上形成抗蝕劑層的步驟；在所述抗蝕劑層上形成導電性層的步驟；自導電性層側對所述抗蝕劑層的表面照射游離輻射而進行圖案描繪的步驟；在所述圖案描繪後將所述導電性層除去，對所述抗蝕劑層進行顯影而形成抗蝕劑圖案的步驟；將所述抗蝕劑圖案作為遮罩對所述帶電防止膜進行蝕刻的步驟；在蝕刻後將殘存在所述基材上的所述抗蝕劑圖案除去的步驟。

【第 19 項】如申請專利範圍第 17 項或第 18 項所述的光罩的製造方法，其中所述基材在所述基材與所述帶電防止膜的界面側具有遮光層，在所述進行蝕刻的步驟中進一步包括對所述遮光層進行蝕刻。