(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09K 3/16

(45) 공고일자 2001년10월22일
(11) 등록번호 10-0299599
(24) 등록일자 2001년06월11일

(21) 출원번호 10-1994-0704683
(22) 출원일자 1994년12월22일
번역문 제출일자 1994년12월22일
(86) 국제출원번호 PCT/JP1994/00848
(86) 국제출원출원일자 1994년05월27일

(65) 공개번호 특1995-0702227
(43) 공개일자 1995년06월19일

(87) 국제공개번호 WO 1994/28083
(87) 국제공개일자 1994년12월08일

(81) 지정국 국내특허 : 대한민국, 미국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장
93-127315 1993년05월28일 일본(JP)
94-111410 1994년05월25일 일본(JP)

(73) 특허권자
쇼와 덴코 가부시키가이샤
오하시 미츠오
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쵸메 13반 9고

(72) 발명자
도모자와히데키
일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1초메1반1고
사이다요시히로
일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1초메1반1고
가토준야
일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1초메1반1고
아카카베유키에
일본국됴쿄미나코쿠시바다이몬1쵸메13반9고
이케노우에요시아키
일본국치바켄치바시미도리쿠오노다이1초메1반1고
이치카와레이코
일본국오사카후기시와다시이케지리초118반3고

(74) 대리인
이병호

심사관 : 최성근

(54) 대전방지제및대전억제방법

요약

설포 그룹-함유 이소티아나프테닐렌 구조를 갖는 1개 이상의 반복 단위를 포함하는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 대전 방지제; 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품상에 형성시킴으로써 제품의 제조 또는 사용시에 제품의 대전을 억제하는 방법; 제품상에 수용성 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 갖음으로써 대전이 억제된 제품; 및 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품상에 형성시킴으로써 대전이 억제된 제품을 하전된 입자빔으로 조사하여 관찰하거나 검사하는 방법.

대표도

도 1

명세서

[발명의 명칭]

대전방지제 및 대전 억제방법

[기술 분야]

본 발명은 전자 소자, 전자 부품 또는 전자장치, 정기 부품 또는 전기장치, 분석 기기 등의 분야에서 제품을 제조하거나, 사용하거나, 분석하는 동안에 이들 제품의 대전을 억제하는 데 사용할 수 있는 대전방지제; 당해 대전방지제 또는 이의 조성물을 사용하여 이들 제품의 대전을 억제하는 방법; 당해 대전방지제를 사용하여 이들 제품을 관찰하거나 검사하는 방법; 및 당해 대전방지제 또는 이의 조성물을 사용하는 대전 억제된 제품에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 하전 입자 빔(charged particle beam)으로 조사하는 동안 전하의 축적으로 인한 제품의 대전을 억제하기 위해 사용할 수 있는 대전방지제 또는 이의 조성물; 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시켜 제품의 대전을 억제하는 방법; 제품의 대전을 억제하면서 하전 입자 빔에 의한 조사하에 제품을 관찰하거나 검사하는 방법; 및 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 갖는 제품 자체에 관한 것이다.

[배경 기술]

전자 소자, 전자부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치, 분석 기기 등은 제조하거나 사용(분석 포함)하는 도중에 전기적으로 하전되기 쉽다. 예를 들면, 이들 제품, 특히 절연성 제품이 하전 입자 빔(예: 전자 빔 및 이온 빔)으로 조사되는 경우, 제품 내에 전하가 축적되어 대전 현상이 발생한다. 하전 입자 빔을 사용함으로써 미세 패턴이 형성되는 반도체, IC, LSI, 포토마스크 등과 같은 제품의 제조시에 대전 현상이 발생하는 경우, 이러한 하전 입자 입사 빔은 전하가 축적된 전기장에 의해 영향을 받아 이들 트랙으로부터 이탈할 것이다. 이러한 현상은 패턴 형성의 위치 정확도가 나빠져서 패턴의 변형 또는 위치 이탈을 야기하여 배열 정확도를 저하시킬 것이다.

하전 입자 빔을 사용하는 분석 기기(예: 전자 현미경 및 전자 시험기)를 사용하여 관찰하거나 분석하는 경우, 이러한 대전 현상이 발생하게 되면, 관찰된 영상이 변형되거나, 가시화될 수 없거나, 시험기의 정확도가 뒤떨어진다.

전자 소자, 전자 부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치 및 분석 기기와 같은 제품을 제조하거나 사용할 때, 예를 들면, 하전 입자 빔에 의한 조사단계에서 제조하거나 사용할 때 발생하는, 위에서 언급한 각종 문제점들은 이하에서 대전 현상에 포함되어 언급될 것이며, 이러한 현상을 제거하는 방법이 이하에서 대전 억제방법으로서 언급될 것이다.

위에서 언급한 제품, 전자 소자, 전자 부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치 및 분석 기기를 제조하거나 사용하는 동안에 이들 제품의 대전을 억제하는 다수의 방법이 제안된 바 있다. 예를 들면, 하전 입자 빔으로 조사하고자 하는 제품의 표면 위에 또는 표면 아래에 전도성 필름을 제공하는 방법이 제안된 바 있다. 이러한 효과에 대해 제안된 바 있는 전도성 필름에는 알루미늄 증착 필름[참조: JP-A 제63-226926호. 본원에 사용된 용어 "JP-A"는 "미심사된 일본국 공개 특허공보를 의미한다], 클로로메틸화 폴리스티렌 필름[참조: JP-A 제63-129622호], 암모늄 폴리스티렌설포네이트 필름[참조: JP-A 제64-37015호] 및 이온 전도성 수용성 물질 필름[참조: JP-A 제1-132122호]이 포함된다.

그러나, 알루미늄 증착은 진공 증발의 복잡한 단계를 수반하며, 반도체 소자와 같은 제품에 적용하는 경우, 제품이 금속성 소자로 오염된다. 클로로메틸화 폴리스티렌은 조사된 영역에서만 전도성을 나타내기 때문에, 조사될 제품의 적어도 일부에 접지용 전도성 필름(전도 경로)을 제공하여야 한다. 암모늄 폴리스티렌설포네이트와 JP-A 제1-132122호에 기재되어 있는 물질은 캐리어로서 이온을 사용하기 때문에, 대전 억제를 이루는 데 한계가 있으므로, 고속 전자 빔 석판 시스템이 추가된다[참조: KOGYO ZAIRYO (Industrial Materials), Vol. 40, No. 5, p. 49(1992)].

최근, 측쇄에 설포 그룹을 갖는 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 전기 전도성, 수용성 중합체(예: 폴리티오펜 유도체, 폴리푸란 유도체, 폴리피롤 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 유도체 및 폴리아닐린 유도체)의 전도성 필름을 형성시킴을 포함하는 방법[참조: JP-A 제4-32848호]과 측쇄에 설포 그룹을 갖는 폴리아닐린 유도체의 암모늄 염의 전도성 필름을 형성시킴을 포함하는 방법[참조: JP-A 제4-349614호]이 제안된 바 있다.

이들 중합체는 수용성이기 때문에, 수용액 형태로 도포될 수 있고, 이로 인해 전기전도성 필름의 형성과 제거가 용이해진다. 또한, 주쇄를 따라 전자가 전도되어 두께가 얇은 경우에 조차도 충분한 전도성을 나타내어 상당한 대전 역제 효과를 제공한다. 특히, JP-A 제4-349614호에 따르는 화합물은 강산이 아니므로, 내식막에 나쁜 영향을 주지 않는 수용액을 제공하는 것을 특징으로 한다.

그럼에도 불구하고, JP-A 제4-32848호에 따르는 화합물은 다음의 단점을 갖는 것으로 밝혀졌다: 이들 화합물의 수용액은 다음의 비교실시예 1에서 나타나는 바와 같이 중화 도중에 이의 전도성이 감소된다. 몇몇 경우에는, 예를 들면, JP-A 제3-221520호의 실시예에서 언급된 바와 같이, 100℃ 이상의 열처리에 적용시키는 경우, 용해도가 감소되어 몇몇 경우에 사용이 제한된다. 또한, 제품 위에 형성된 전도성 필름은 시간 경과에 따라 전도성이 상당히 변화되어 일반적인 사용 조건하에서 장기간 동안 안정한 전도성을 유지하지 못한다. 즉, 이들 화합물은 피복 및 저장 조건에 있어서 제한을 받는다. 상세한 세부사항을 위해서는 문헌을 참조할 수 있다[참조: Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics의 52회 추계 회의에서, 1991, No. 2, p. 598, 12p-ZE-10].

JP-A 제4-349614호에 따르는 폴리아닐린 유도체는 다음의 문제점들을 수반한다: 폴리아닐린 유도체는 불용성 및 불융성 폴리아닐린을 발연 황산으로 설폰화하여 제조한다 .따라서, 설폰화도는 조절이 어려워서 재현성이 양호한 생성물을 수득하기가 어렵다. 폴리아닐린 유도체의 전도성 필름은 다음에서 설명할 비교실시예 2에서 증명되는 바와 같이 제거 가능성이 열등하여 물로 세척하는 경우에 조차도 완전히 제거할 수가 없다. JP-A 제4-349614호의 폴리아닐린 유도체를 출발 물질로 하여 폴리아닐린을 제조하는 방법은 벤지딘 부산물을 수반하는 것으로 보고되어 있다[참조: J. Electroanal. Chem., Vol. 339(1-2), p. 423 (1992)/CA118(4); 29104c]. 겔 투과 크로마토 그래피(GPC)에 의하면 이러한 벤지딘 부산물의 존재가 확인된다[참조: Polym. Mater. Sci., Vol. 61, p. 911(1989)/CA112(14); 119752t]. 또한, 폴리아닐린 골격을 포함하는 화합물은 산화-환원 전위가 높고 밴드 갭이 크기 때문에, 공기 속에 방치하는 경우, 전도성 필름의 전도성이 감소되고, 이들 화합물을 장기간 동안 용액 형태로 보존하는 경우, 비교실시예 2에서 증명되는 바와 같이, 대전 역제 효과가 충분한 전도성 필름을 제공하지 못한다.

위에서 논의한 바와 같이 전자 소자, 전자 부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치 및 분석 기기와 같은 제품의 대전 억제를 위한 공지된 방법은 해결해야 할 다양한 문제점이 있다. 따라서, 필름 형성 조건 또는 사용 조건의 제한이 적고 열처리하거나 장기간 방치하는 경우에 조차도 전도성 필름의 제거 가능성, 전도성 또는 대전 억제 효과가 안정하게 유지되며 공정 설계가 상당히 자유로운, 전도성 필름 형성을 포함하는 제품의 대전 억제방법의 확립의 요구되어 왔다. 또한, 위에서 언급한 전도성 필름을 형성하기 위해 저장 안전성이 우수한 대전방지제 및 이의 조성물의 개발이 요구되어 왔다.

[발명의 기술]

본 발명의 첫 번째 목적은, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전 억제를 위해 사용할 수 있는 대전방지제를 제공하는 것이다.

본 발명의 두 번째 목적은, 위에서 언급한 대전방지제를 사용하여 제품의 대전을 실질적으로 억제하는 방법을 제공하는 것이다.

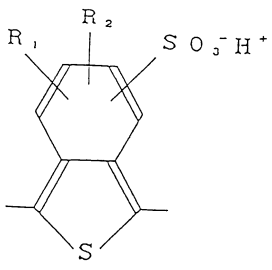
예를 들면, 위의 첫 번째 목적과 두 번째 목적은 제품을 제조하거나 사용하는 동안 하전 입자 빔의 조사단계를 포함하여 제품의 대전을 억제하기 위해 사용할 수 있는 우수한 대전방지제를 제공하고, 이를 사용하여 대전 현상을 억제하는 방법을 제공하기 위한 것이며, 보다상세하게는, 제품에 대한 하전 입자 빔의 조사단계에서 제품의 대전을 억제하기 위해 전자-전도성의 전기전도성 필름을 형성시키는 데 사용할 수 있고 산성 내지 염기성의 어떠한 pH에서도 유효하며 저장 안정성이 탁원한 대전방지제를 제공하고 하전 입자 빔에 의한 조사시 제품의 대전을 억제하는 방법을 제공하는 것이고, 이때 전도성 필름은 형성 및 제거가 용이하며 우수한 대전 억제 효과가 적합한 방법으로 수득될 수 있다.

본 발명의 세 번째 목적은, 위에서 언급한 대전방지제를 함유하는 전기전도성 필름을 포함함으로써 제품을 제조하거나 사용하는 동안에 대전이 실제로 억제되는 제품을 제공하는 것이다.

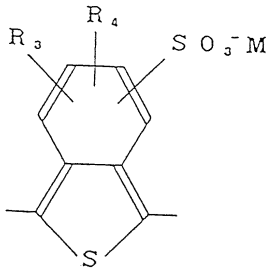
세 번째 목적은, 예를 들면, 위에서 언급한 대전방지제를 함유하는 전기전도성 필름을 포함함으로써 하전 입자 빔으로 조사하는 동안에 실제로 대전이 억제되는 제품을 제공하는 것이며, 보다 상세하게는 하전 입자 빔으로 조사하는 동안에 대전 억제 효과를 나타내며 필름을 열처리하거나 장기간 동안 저장하는 경우에 조차도 대전 억제 효과를 안정하게 유지하며, 열처리하거나 장기간 동안 저장한 후에 조차도 필름의 제거 가능성과 대전 억제 효과가 유지되는, 전도성 필름을 갖는 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 네 번째 목적은, 위에서 언급한 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시키고, 제품을 하전 입자 빔(예: 전자 또는 이온 빔)으로 조사한 다음, 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출함을 포함하여, 제품의 대전을 실제로 억제하면서 제품을 관찰하거나 검사하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 첫 번째 목적은, 일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 반복단위 하나 이상을 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하전 입자 빔(예: 전자 또는 이온 빔)으로 조사하는 동안 제품의 대전을 억제하기 위한 대전 방지제에 의해 달성된다:



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

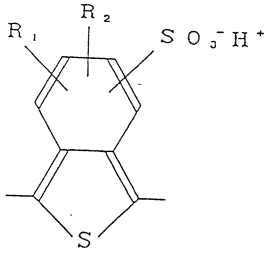
R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3^-M(여기서, M은, R^1 또는 R^2의 경우, H^+이다), 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 Na^+, Li^+ 또는 K^+와 같은 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹(여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹, 예를 들면, 알콕시 그룹, 하이드록시 그룹, 옥시알킬렌 그룹, 티오알킬렌 그룹, 아조 그룹, 아조벤젠 그룹 또는 p-디페닐렌옥시 그룹을 함유할 수 있다)이다}이며,

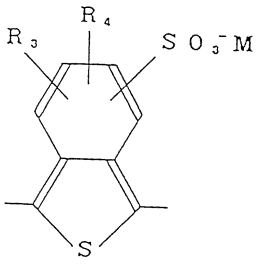
R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며;

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

또한, 본 발명의 첫 번째 목적은 일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복 단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하고, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하전 입자 빔(예: 전자 또는 이온 빔)으로 조사하는 동안 제품의 대전을 억제하기 위해 사용하는 대전방지제에 의해 달성된다.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 Na^+, Li^+ 또는 K^+와 같은 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클릭 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며;

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이사의 결합을 함유할 수 있다.

첫 번째 목적은, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하전 입자 빔을 제품에 조사함을 포함하는 단계 또는 하전 입자 빔을 제품에 조사하고 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출함을 포함하는 단계에서 제품의 대전을 실제로 억제하기 위해 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시키는 데 사용되고 일반식 (Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체(1a)와 물(2)을 포함하는 대전 방지 조성물에 의해 달성된다.

또한, 첫 번째 목적은, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하전 입자 빔을 제품에 조사함을 포함하는 단계 또는 하전 입자 빔을 제품에 조사하고 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출함을 포함하는 단계에서 제품의 대전을 실제로 억제하기 위해 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시키는 데 사용되고 일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복 단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체(1b)와 물(2)을 포함하는 대전 방지 조성물에 의해 달성된다.

위의 대전방지제 또는 이의 조성물의 바람직한 양태에 있어서, 수용성 전기 전도성 중합체의 분자량은 2000 이상이다.

본 발명에 따르는 대전방지제 또는 이의 조성물은 하전 입자 빔을 제품에 조사하는 단계에서 제품의 대전을 억제하기 위한 전기전도성 필름을 형성시키는 데 사용할 수 있으며, 산성 내지 염기성의 어떠한 pH에서도 유효하며 저장 안정성이 우수하다.

본 발명의 두 번째 목적은, 일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시킴을 포함하여, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하전 입자 빔을 조사하는 동안 제품의 대전을 억제하는 방법에 의해 달성된다.

또한, 본 발명의 두 번째 목적은, 일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 서택된 하나 이상의 반복단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시킴을 포함하여, 제품을 제조하거나 사용하는 동안, 예를 들면, 하천 입자 빔을 조사하는 동안 제품의 대전을 억제하는 방법에 의해 달성된다.

또한, 본 발명의 두 번째 목적은, 하전 입자 빔을 제품에 조사하는 단계에서 대전 현상을 억제하기 위해, 일반식(Ia)의 구조단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체 또는 일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하며 주쇄에 π-전자 공액 이중 결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 형성시킴을 포함하고, 수용성 전도성 중합체를 포함하는 대전방지제 또는 수용성 전도성 중합체와 물을 포함하는 대전 방지 조성물을 사용함으로써 제품의 대전을 억제하는 방법에 의해 달성된다.

이 방법에 따르면, 대전방지제 또는 이의 조성물은 산성 내지 염기성의 어떠한 pH에서도 사용할 수 있으며, 전기전도성 필름의 형성은, 예를 들면, 대전 방지 조성물로 제품을 피복시킴으로써 용이하게 수행할 수 있으며, 이렇게 하여 형성된 전기전도성 필름은 쉽게 제거될 수 있고, 상당한 대전 억제 효과가 적합한 방법으로 장기간에 걸쳐 수득될 수 있다.

위에서 언급한 방법의 바람직한 양태에 있어서, 수용성 전기전도성 중합체는 분자량이 2000 이상이다.

본 발명의 세 번째 목적은 위에서 언급한 대전방지제를 함유하는 전기전도성 필름을 포함함으로써 이의 제조 또는 사용도중에, 예를 들면, 하전 입자 빔의 조사를 포함하는 단계에서 이의 대전 현상이 실제로 억제되는 제품에 의해 달성된다. 당해 제품은 열처리하거나 장기간 동안 저장한 후에도 대전 억제 효과를 유지하며 열처리하거나 장기간 동안 저장한 후에도 전도성 필름의 제거 가능성이 탁월하다.

본 발명의 네 번째 목적은, 위에서 언급한 대전방지제를 포함하는 전도성 필름을 제품 위에 형성시키고, 하전 입자 빔을 제품에 조사하여 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출함을 포함하여, 제품의 대전 현상을 실제로 억제하면서 제품을 관찰하거나 검사하는 방법에 의해 달성된다.

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 합성 실시예 1에서 합성한 공중합체(R_3 및 R_4가 각각 수소원자이며 M이 Na^+ 인 일반식(IIa)의 구조 단위 또는 일반식(IIb)의 구조 단위와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함)의 투석된 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼이다.

제 2 도는 합성 실시예 1에서 합성한 무수 공중합체(R_3 및 R_4가 각각 수소원자이며 M이 Na^+ 인 일반식(IIa)의 구조 단위 또는 일반식(IIb)의 구조 단위와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함)의 적외선 흡수 스펙트럼이다.

제 3 도는 합성 실시예 1에서 합성한 공중합체(1)(R_1 및 R_2가 각각 수소원자이며(Ia)의 구조 단위 또는 일반식(Ib)의 구조 단위와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함)의 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼이다.

제 4 도는 합성 실시예 2에서 합성한 공중합체(2)(R_3 및 R_4가 각각 수소원자이며 M이 NH_4 인 일반식(IIa)의 구조 단위 또는 일반식(IIb)의 구조 단위와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함)의 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼이다.

제 5 도는 실시예 1에서 제조한 전기전도성 필름의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼이다.

제 6 도는 실시예 2에서 제조하고 열처리한 전기전도성 필름의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼이다.

[발명을 수행하기 위한 최선의 양태]

주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체는 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIb)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위와 구조 단위(Ib) 및 (IIb)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함한다. 당해 중합체에는 반복단위(Ia) 및 반복단위(IIa) 중의 하나 또는 반복단위(Ib) 및 반복단위(IIb) 중의 하나를 포함하는 단독중합체, (i) 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIa)또는 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위 5mol%(0.05의 몰 분율; 총 반복단위를 기준으로 함)와 (ii) 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIa)또는 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)또는 또다른 구조 단위로부터 선택된 또다른 반복 단위를 포함하는 공중합체 및 (i) 반복단위(Ia) 및 반복단위(IIa) 모두 또는 반복 단위(IIa) 및 반복단위(IIb) 모두와 (ii) 또다른 구조 단위를 포함하는 공중합체가 포함된다.

공중합체 중의 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIa)또는 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위의 몰 분율은 위에서 언급한 바와 같이 0.05 이상, 바람직하게는 0.10 이상, 보다 바람직하게는 0.25 이상이어야 한다. 이들 공중합체 중에서, 각각 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIa) 또는 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)로부터 선택된 하나의 반복단위를 0.50 이상의 몰 분율로 포함하는 단독중합체 및 공중합체와 총 단위 중의 몰 분율이 0.50 이상인 반복단위(Ia) 및 반복단위(IIa) 모두 또는 반복단위(Ib) 및 반복단위(IIb) 모두를 포함하는 공중합체가 특히 바람직하다.

일반식(Ia)와 일반식(IIa)에 있어서, R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3^-M(여기서, M은, R^1 또는 R^2의 경우, H^+이다), 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹(지방족 또는 방향족 아미노 그룹 포함), 트리할로메틸 그룹(예: 클로로메틸 그룹) 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이다.

일반식(Ia)와 일반식(IIa)에 있어서, R_1, R_2, R_3 및 R_4의 특히 유용한 예에는 수소원자, 알킬 그룹, 알콕시 그룹, 알킬 에스테르 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹이 포함된다. 알킬 그룹의 특정 예에는 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 이소프로필, 부틸, 1-부테닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 에톡시에틸, 메톡시에틸, 메톡시에톡시에틸, 아세토닐 및 펜아실 그룹이 포함된다. 알콕시 그룹의 특정 예에는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 도데실옥시, 메톡시 에톡시 및 메톡시에톡시에톡시 그룹이 포함된다. 알킬 에스테르 그룹의 특정 예에는 알콕시카보닐 그룹(예: 메톡시카보닐 그룹, 에톡시카보닐 그룹 및 부톡시카보닐 그룹)과 아실옥시 그룹(예: 아세톡시 및 부티로일옥시 그룹)이 포함된다. 치환된 페닐 그룹의 특정 예에는 플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 메틸페닐 및 메톡시페닐 그룹이 포함된다. R_1, R_2, R_3 또는 R_4의 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 주쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드 그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 결합을 하나 이상 함유할 수 있다.

일반식(Ib)와 일반식(IIb)에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹(지방족 또는 방향족 아미노 그룹을 포함), 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이다.

일반식(Ib)와 일반식(IIb)에서 R_1, R_2, R_3 및 R_4의 특히 유용한 예는 수소원자, 알킬 그룹, 알콕시 그룹, 또는 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹을 포함한다. 알킬 그룹의 특정 예는 메틸, 에틸, 프로필, 알릴, 이소프로필, 부틸, 1-부테닐, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 헥사데실, 에톡시에틸, 메톡시에틸, 메톡시에톡시에틸, 아세토닐 및 펜아실 그룹이 포함한다. 알콕시 그룹의 특정 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 도데실옥시, 메톡시 에톡시 및 메톡시에톡시에톡시 그룹을 포함한다. 치환된 페닐 그룹의 특정 예는 플루오로페닐, 클로로페닐, 브로모페닐, 메틸페닐 및 메톡시페닐 그룹을 포함한다. R_1, R_2, R_3 및 R_4로 나타낸 알킬 또는 알콕시 그룹은 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 결합을 하나 이상 함유할 수 있다.

일반식(Ia), 일반식(IIa), 일반식(Ib) 및 일반식(IIb)의 R_1, R_2, R_3 및 R_4 중에서, 보다 바람직하게는 R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄 알킬 또는 알콕시 그룹이고, 가장 바람직하게는 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄의 알콕시 그룹이다.

일반식(Ia) 또는 일반식(Ib)에서의 R_1과 R_2 또는 일반식(IIa) 또는 일반식(IIb)에서의 R_3과 R_4는 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 2개의 탄소원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조, 예를 들면, 탄화수소 환을 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성한다. R_1과 R_2 또는 R_3과 R_4에 의해 형성되는 2가 쇄의 예는 부틸렌 그룹, 펜틸렌 그룹, 헥실렌 그룹, 부타디에닐렌 그룹, 치환된 부타디에닐렌 그룹 및 메틸렌디옥시 그룹을 포함한다.

일반식(IIa)에서 M은 $NR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 4급 암모늄 양이온, $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸Vb족 원소의 4급 양이온, 또는 Na^+, Li^+ 또는 K^+와 같은 알칼리 금속 이온이며, 여기서 R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다. R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹, 예를 들면, 알콕시 그룹, 하이드록실 그룹, 옥시알킬렌 그룹, 티오알킬렌 그룹, 아조 그룹, 아조벤젠 그룹 또는 p-디페닐렌옥시 그룹을 함유할 수 있다.

$NR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 4급 암모늄 양인온은 NH_4^+, $NH(CH_3)_3^+$, $NH(C_6H_5)_3^+$, $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ [여기서, Z는 식량(formula weight)이 600 이하인 치환체, 예를 들면, 페녹시 그룹, p-디페닐렌옥시 그룹, p-알콕시디페닐렌옥시 그룹 또는 p-알콕시 페닐아조페녹시 그룹이다]등의 치환되지 않거나 알킬 또는 아릴로 치환된 양이온을 포함한다. $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 Vb족 원소의 4급 양이온은 PH_4^+, $PH(CH_3)_3^+$, $PH(C_6H_5)_3^+$, AsH_4^+, $AsH(CH_3)_3^+$ 및 $AsH(C_6H_5)_3^+$ 등의 치환되지 않거나 알킬 또는 아릴로 치환된 양이온을 포함한다. 일반적인 이온 교환 수지를 특정 양이온으로 전환시키는 데 사용할 수 있다.

R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성한다. R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹은 이의 알킬 쇄에 카보닐, 에테르, 에스테르, 아미도, 설파이드, 설피닐, 설포닐 또는 이미노 그룹과 같은 결합을 하나 이상 함유할 수 있다.

일반식(IIb)에서 M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 4급 암모늄 양이온, $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 Na^+, Li^+ 또는 K^+와 같은 알칼리 금속 이온이며, 여기서 R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다.

$NR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 4급 암모늄 양이온은 NH_4^+, $NH(CH_3)_3^+$, $NH(C_6H_5)_3^+$, $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ (여기서, Z는 임의의 치환체이다)등의 치환되지 않거나 알킬 또는 아릴로 치환된 양이온을 포함한다. $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$로 나타낸 Vb족 원소의 4급 양이온은 PH_4^+, $PH(CH_3)_3^+$, $PH(C_6H_5)_3^+$, AsH_4^+, $AsH(CH_3)_3^+$ 및 $AsH(C_6H_5)_3^+$ 등의 치환되지 않거나 알킬 또는 아릴로 치환된 양이온을 포함한다. 일반적인 이온 교환 수지를 특정 양이온으로 전환시키는 데 사용할 수 있다.

R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 포화 또는 불포화 헤테로사이클릭 구조를 형성하는 2가 쇄를 형성한다. R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹은 이의 알킬 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 아미도 그룹과 같은 결합을 하나 이상 함유할 수 있다.

R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상에 의해 형성된 2가 쇄의 예는 부틸렌 그룹, 펜틸렌 그룹, 헥실렌 그룹, 부타디에닐렌 그룹, 치환된 부타디에닐렌 그룹 및 메틸렌디옥시 그룹을 포함한다.

일반식(IIa) 또는 일반식(IIb)에서 M은 바람직하게는 4급 암모늄 양이온($NR_5R_6R_7R_8^+$) 또는 알칼리 금속 이온(예: Na^+, Li^+ 또는 K^+)이고, 4급 암모늄 양이온이 특히 바람직하다.

일반식(IIa)에서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 바람직하게는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 30의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹이다. 일반식(IIb)에서 R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 바람직하게는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 6의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹이다.

본 발명의 수용성 전기전도성 공중합체를 구성하는 구조 단위(Ia), 구조 단위(IIa), 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb) 이외의 반복단위는 비닐렌, 티에닐렌, 피롤릴렌, 페닐렌, 이미노페닐렌, 이소티아나프테닐렌, 푸릴렌, 카바졸릴렌 및 이들 단위의 치환된 유도체를 포함한다. 이들 중에서 특히 바람직한 것은 이소티아나프테닐렌 단위 및 이의 치환된 유도체이다.

공중합체 중의 단위(Ia) 및 단위(IIa) 또는 단위(Ib) 및 단위 (IIb) 이외의 이들 단위의 함량은 95몰% 미만(몰 분율로는 0.95 미만)이어야 한다. 95몰%를 초과하는 경우, 공중합체 조성물에 따르긴 하지만 공중합체의 수용성이 상실되는 경향이 있다. 수용성의 관점에서 공중합체 중의 이들 단위의 몰 분율은 바람직하게는 0.90미만, 보다 바람직하게는 0.75 미만, 가장 바람직하게는 0.50 미만이다.

본 발명에서 사용할 수 있는 수용성 전기전도성 중합체는 본 발명의 목적에 부합되도록 충분한 대전 억제 효과를 유발하는 한 분자량에 특별히 제한되지는 않는다. 바람직한 분자량은 2,000 이상이다. 대전을 억제시킨 후에 전기전도성 필름을 제품으로부터 제거하는 경우, 중합체는 제품으로부터의 제거를 만족스럽게 하는 분자량, 예를 들면, 약 1,000,000 이하의 분자량을 가져야 한다. 2000 미만의 분자량을 갖는 저분자량 중합체는 필름 형성 특성이 열등하거나 전도성이 열등하다. 분자량이 1,000,000을 초과하는 고분자량 중합체는 용해성 또는 제거 가능성이 열등하다.

단위(Ia) 및 단위(IIa)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위 또는 단위(Ib) 및 단위(IIb)로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하고 중합체 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전도성 중합체는 본 발명에 따르는 대전방지제로서 사용된다.

본 발명에 따르는 수용성 전기전도성 중합체를 기타 성분, 예를 들면, 물 및/또는 하나 이상의 계면활성제와 혼합 사용하여 대전 방지 조성물을 제공할 수 있다. 계면활성제의 예는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 실리콘 함유 계면활성제 및 불소 함유 계면활성제를 포함한다. 이온성 계면활성제의 예는 라우릴설페이트, 디옥틸석신설페이트, 미리스틸설페이트 및 스테아릴설페이트 등의 알킬설페이트; 라우릴설포네이트, 미스틸설포네이트, 알릴벤젠설포네이트 및 스테아릴설포네이트 등의 알킬설포네이트 또는 아릴설포네이트; 이들의 염; N-에틸알칸아미도 암모늄염; 및 알킬트리메틸암모늄염을 포함한다. 비이온성 계면활성제의 예는 폴리옥시에틸렌 알킬페놀 에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르, 지방산 다가 알콜 에스테르 및 지방산 수크로오스 에스테르를 포함한다. 실리콘 함유형 계면활성제의 예는 ω-트리에틸실릴 지방족 카복실산 또는 이의 염과 같은 음이온성 실리콘 함유 계면활성제 및 양이온성 또는 비이온성 실리콘 함유 계면활성제를 포함한다. 불소 함유 계면활성제의 예는 알킬 그룹의 수소원자가 불소원자로 치환된, 위에서 열거한 일반적인 탄화수소형 계면활성제를 포함하고, 예를 들면, 3-(퍼플루오로옥틸설포아미노)프로필 트리메틸암모늄 요오다이드 및 퍼플루오로카프릴산 또는 이의 염과 같은 퍼플루오로알킬 치환된 계면활성제를 포함한다.

계면활성제를, 수용성 전기전도성 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.001 내지 20, 바람직하게는 0.005 내지 5, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1의 중량비가 되는 양으로 사용할 수 있다. 0.001 미만의 중량비로 계면활성제를 함유하는 대전방지제는 때때로 중합체 및 제품의 유형에 따라서 제품 위에 균일한 피복 필름을 형성하지 못한다. 이온성 계면활성제가 20 초과의 중량비로 존재하는 경우, 생성된 피복 필름의 도전율은 반응이 보다 느린 이온성 전도에 의해 지배된다.

위에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 대전방지제는 물을 함유하여 수성 대전 방지 조성물을 제공할 수 있다. 물을 함유하는 대전 방지 조성물은 필수 성분으로서의 수용성 전기전도성 중합체와 주요 부분으로서의 물을 포함하는 고형 성분으로 이루어진 시스템(예: 수용액)일 수 있다. 대전 방지 조성물 중의 고형 성분의 총함량은 바람직하게는 0.001중량% 이상 50중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.01 내지 20중량%, 가장 바람직하게는 0.1 내지 5중량%이다. 고형 성분의 총 함량이 50중량% 이상인 대전 방지 조성물은 불균일해지는 경향이 있다. 대전 방지 조성물은 고형 성분과 부수적인 부분으로서의 물로 이루어진 시스템(예: 제조된 바와 같은 또는 사용하기 위한 또는 제품에 적용된 바와 같은 실질적인 고형 시스템 또는 습윤 고형 시스템의 필름)일 수 있다. 고형 또는 습윤 고형 시스템 중의 수분 함량은 건조 고형 성분 100중량부당 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 50 이하, 가장 바람직하게는 25 이하이다. 100을 초과하는 경우, 시스템은 고형 또는 습윤 고형으로 용이하게 취급되지 않는다.

본 발명에 따르는 방법은 전자 소자, 전자 부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치, 분석 기기 또는 이의 부품과 같은 제품을 제조하거나 사용하는 동안 이의 대전을 억제하는 것이다. 대전 억제는 대전방지제 또는 대전 방지 조성물을 사용하는 수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시킴으로써 달성된다. 전기전도성 필름은, 예를 들면, 하전 입자 빔으로 조사되는 제품을 성형하기 전에 또는 성형한 후에 형성시킬 수 있다.

제품의 대전을 실질적으로 억제하면서 제품을 관찰하거나 검사하는 방법에 있어서, 당해 방법은 대전방지제 또는 대전 방지 조성물을 제품 위에 적용하여 수용성 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 형성시키고, 하전 입자 빔을 제품에 조사한 다음, 전자 빔 또는 이온 빔과 같은 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검사함을 포함한다.

제품의 제조 또는 사용이, 위에서 설명한 바와 같이, 하전 입자 빔을 제품에 조사하는 단계를 포함하는 경우, 필요에 따라, 조사단계 후에 전기전도성 필름을 처리(예: 건조 및/또는 열처리)할 수 있다. 필요한 경우, 대전을 억제한 후에 전도성 필름을 열처리하고/하거나 물로 세척하여 제거할 수 있다.

수용성 전기전도성 중합체를 함유하는 수용액 형태의 대전 방지 조성물은 구조 단위(Ia) 및 구조 다위(IIa) 또는 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)의 함량을 변화시킴으로써 산성에서 염기성으로 변하는 pH 값을 가질 수 있다. 즉, 단위(Ia) 또는 단위(Ib)의 함량이 증가함에 따라 산도가 증가하는 반면, 단위(IIa) 또는 단위(IIb)의 함량이 증가함에 따라 염기도가 증가한다. 또한, 수용액의 pH는 산 또는 염기를 가하여 조정할 수 있다.

수용액 형태의 대전 방지 조성물은 장기간 동안 보존하는 경우에도 겔화 또는 응집과 같은 변화가 일어나지 않으며, 장기간 동안 저장한 후의 용액은 여전히 제조 직후의 대전 방지 조성물로부터 제조된 전기전도성 필름으로 수득되는 것과 대등한 전도성과 대전 억제 효과를 나타내는 전기전도성 필름을 제공할 수 있다.

수용성 전기전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름은 제품 또는 제품의 최종 용도에 따르는 어떠한 방법으로도 제품 위에 형성시킬 수 있다. 예를 들면, 제품은 본 발명의 대전방지제 또는 대전 방지 조성물의 수용액으로 스핀 피복하거나 수용액 속에서 침지 피복하거나, 고형 또는 수용액 형태의 대전방지제(또는 조성물)로 그 자체로 또는 용해, 분쇄 등으로 적절하게 처리한 후에 분무 피복할 수 있다. 예를 들면, 대전방지제 또는 대전 방지 조성물의 수용액으로 제품을 용이하게 피복할 수 있다. 대전방지제 또는 대전 방지 조성물의 수용액의 필름 형성 특성, 예를 들면, 피복 특성은 혼합물 속에서 하나 이상의 계면활성제를 사용하여 개선할 수 있다. 동일한 효과에 대하여, 필수적인 수용성 전기전도성 중합체 이외에 계며활성제와 물을 포함하는 본 발명에 따르는 대전 방지 조성물이 효과적으로 사용된다.

이렇게 하여 형성된 전기전도성 필름은 구조 단위(Ia) 및 구조 단위(IIa) 또는 하나 이상의 구조 단위(Ib) 및 구조 단위(IIb)를 포함한다. 측쇄 중의 설포 그룹이 주쇄 중의 π-전자 공액 시스템에 캐리어를 제공하는 도판트(dopant)로서 작용하기 때문에, 필름은 외부 첨가물(외부적으로 공급되는 도판트)의 도움 없이 자동적으로 전도성을 나타낸다. 이러한 작용 메카니즘을 자가 도핑 메카니즘(self-doping mechanism)이라고 한다. 또한, 필름이 일반식(Ia), 일반식(IIa), 일반식(Ib) 및 일반식(IIb)에서와 같이 반복단위로서 이소티아나프테닐렌 주쇄를 함유하기 때문에, π-전자 공

액 시스템의 산화 전위가 낮고 밴드 갭이 좁다. 그 결과, 필름은 매우 안정한 방법으로 전도성을 나타낸다. 또한, 필름을 열처리하거나 연장된 기간 동안 보존한 후에도 물을 사용하여 만족스럽게 제거할 수 있다.

본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 전도성 필름은 M이 4급 암모늄 양이온($NR_5R_6R_7R_8$)인 구조 단위(IIa) 또는 구조 단위(IIb)를 포함하고, 필름의 전기전도성은 필름을 열처리하여 아민(예: 암모니아)을 암모니아 염으로부터 분리시킴으로써 단위)(IIa) 또는 단위(IIb)의 함량을 변화시켜 추가로 개선한다.

본 발명의 또다른 바람직한 양태에 있어서, 전기전도성 필름의 전도성은 또한 외부적으로 공급되는 도판트를 사용한 도핑으로 개선할 수 있다. 도핑은 화학적 및/또는 전기화학적으로 수행할 수 있다. 수용성 전기전도성 중합체는 위에서 언급한 바와 같이 주쇄를 구성하는 반복단위로서 이소티아나프테닐렌 골격을 포함하기 때문에, π-전자 공액 시스템은 산화 전위가 낮고 밴드 갭이 좁다. 따라서, 도핑은 매우 용이하게 수행될 수 있으며, 이로써 수득되는 전도성은 안정하게 유지될 수 있다. 예를 들면, 전기전도성 필름을 공기 속에 방치하는 경우, 필름은 공기 속에서 산소로 도핑되어 전도성을 보다 안정화시킨다. 이러한 유리한 현상은 이소티아나프테닐렌 골격으로 특징적으로 관찰된다.

제품에 제공되는 전기전도성 필름의 전도성은 제품의 종류, 제품의 제조방법 및 제품의 사용방법에 좌우되기 때문에, 일반적으로 특정지울 수는 없다. 일반적으로, 표면 저항률이 스퀘어당 1×10^{13} Ω 미만인 전기전도성 필름을 사용할 수 있고, 바람직하게는 스퀘어당 1×10^{10} Ω 미만이다. 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔을 조사하는 단계를 포함하는 경우, 일반적으로 표면 저항률이 스퀘어당 2×10^{8} Ω 미만인 전기전도성 필름을 사용할 수 있고, 바람직하게는 스퀘어당 1×10^{8} Ω미만, 가장 바람직하게는 스퀘어당 5×10^{7} Ω 미만이다.

본 발명에 따르는 수용성 전기전도성 중합체 함유 대전방지제 또는 이의 수용액 또는 대전 방지 조성물은 전기전도성 필름이 형성되는 제품에 따라 최적 pH값으로 조정할 수 있고, 이로써 최종 용도에 적합한 대전 방지 조성물 및 이를 사용하는 방법을 제공한다. 용해 억제제, 산 생성제 및 부분적으로 t-부톡시카보닐화된 폴리비닐 페놀을 포함하는 화학적으로 증폭된 전자 빔 민감성 포지티브 내식막층을 갖는 기재(예: 규소 또는 갈륨/비소를 포함하는 반도체 기재, 유리 기재, 또는 크롬과 같은 금속 증착층을 갖는 반도체 또는 유리 기재)를 포함하는 제품을 예로 들면, pH가 낮은 산성 대전방지제 수용액을 사용하여 제품 위에(또는 표면 내식막 층 위 또는 아래에) 전기전도성 필름을 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 내식막 층의 표면 위에 거의 용해되지 않는 층이 형성되는 것을 억제할 수 있거나, 형성되는 경우, 거의 용해되지 않는 층은 제거할 수 있다. 이러한 효과는 문헌에 의해 위에서 언급한 내식막 층을 갖는 기재를 사용한 실험을 통해 확인한다[참조: Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies의 40회 춘계 회의에서, 1993, No. 2, p. 554, 30 p-k-4).

노볼락, 감광성 화합물 및 브로모메틸 그룹을 갖는 산 생성제를 포함하는 화학적으로 증폭된 전자 빔 민감성 네가티브 내식막 층(예: Shipley Company Inc.의 제품 "SAL 601")을 갖는 제품을 또 다른 예로 들면, 본 발명의 대전방지제 또는 대전 방지 조성물의 중성 내지 알칼리성 수용액을 사용하여 전기전도성 필름을 제품위에 형성하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 방법의 수정에 관한 어떠한 연구도 필요 없이 내식막 층이 이의 전체 표면 위에서 경화되는 것을 방지할 수 있다. 이러한 효과를 문헌에 의한 실험을 통해 내식막의 사전 열처리 온도와 무관하게 물로 세척한 후 황이 검출되지 않는 결과로 설명한다(참조: Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics의 53회 추계 회의에서, 1992, No. 2, p. 512, 18p-ZC-4). 또한, 필름 형성 용액은 물을 용매로서 사용하기 때문에, 표면을 부식시키지 않고 유기 용매 가용성 물질(예: 내식막)로 이루어진 표면을 갖는 제품에 직접 적용할 수 있다.

본 발명의 전기전도성 필름은 고에너지 전자 빔에 노출된 후 또는, 예를 들면, 약 120℃에서 열처리된 후에도 이의 수용성을 유지한다. 가열 후의 수용성의 보존은, 필름이, 예를 들면, 노출 후 열처리가 필요한 화학적으로 증폭된 내식막

층위에 형성되는 과정에서 이점을 제공한다. 이러한 경우, 필름을 열처리한 후에 물로 세척한다. 또한, 제품 위에 형성된 전기전도성 필름은 공기 속에서 장기간 동안 방치되는 경우에도 이의 대전 억제 효과를 유지하고, 이로써 제품을 연장된 기간 동안 저장할 수 있다. 또한, 전기전도성 필름은 장기간 동안 저장한 후에 만족할 만한 제거 가능성을 갖는다.

따라서, 본 발명은 필름 형성이 보다 제한적인 조건하에서 열처리되거나 연장된 기간 동안 방치되는 경우에도 대전 억제 효과와 제거 가능성을 안정적으로 유지하는 전기전도성 필름을 사용하여 대전을 억제하는 방법을 제공하며, 공정 설계에서 폭넓은 변화가 가능하다.

또한, 본 발명은 위에서 언급한 전기전도성 필름을 형성하기 위한, 저장 안정성이 우수한 대전방지제 또는 대전 방지 조성물을 제공한다. 또한, 본 발명은 위에서 언급한 전기전도성 필름을 함유하는 제품을 제공하고, 이로써 제품의 대전이 억제된다. 또한, 본 발명은 제품의 대전을 억제하기 위해, 위에서 언급한 전기 전도성 필름을 분석할 제품 위에 형성함을 포함하여, 제품을 관찰하거나 검사하는 방법을 제공한다.

보다 특정하게는, 본 발명은 피복 또는 유사한 방법으로 대전 방지 전기전도성 필름을 제품 위에 형성하는 것과 제품으로부터 필름의 제거가 용이하고 대전 억제 효과가 매우 안정적으로 수득될 수 있는, 하전 입자 빔으로 조사단계에서의 대전을 억제하는 방법 및 하전 입자 빔을 제품에 조사하고 반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출함을 포함하는, 관찰, 검사 또는 측정시에 대전을 억제하는 방법을 제공한다.

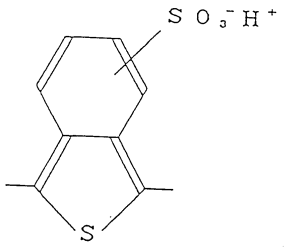
[실시예]

본 발명을 실시예로 보다 상세하게 설명하지만, 이로써 본 발명이 제한되어서는 안된다.

실시예에서 사용하는 수용성 전기전도성 중합체는 다음과 같다.

[중합체(1):]

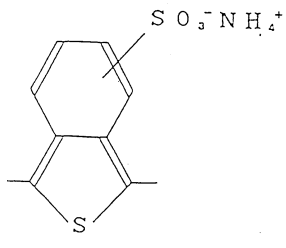
구조식(I-1)의 구조 단위[R_1 및 R_2가 각각 수소원자인 일반식(Ia) 또는 일반식(Ib)에 상응]와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 공중합체.



(I-1)

[중합체(2):]

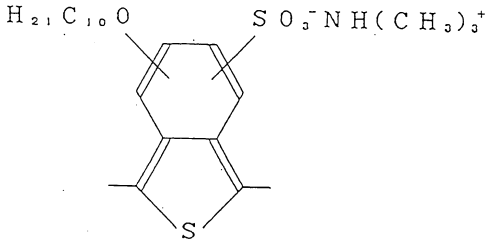
구조식(II-1)의 구조 단위[R_3 및 R_4가 각각 수소원자이고 M이 NH_4인 일반식(IIa) 또는 일반식(IIb)에 상응함]와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 공중합체.



(II-1)

[중합체(3):]

구조식(II-2)의 구조 단위[R_3 및 R_4 중의 하나가 데실옥시 그룹이고 다른 하나가 수소원자이며 M이 $NH(CH_3)_3$ 인 일반식(IIa) 또는 일반식(IIb)에 상응함]와 5-데실옥시이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 공중합체.



(II-2)

[중합체(4):]

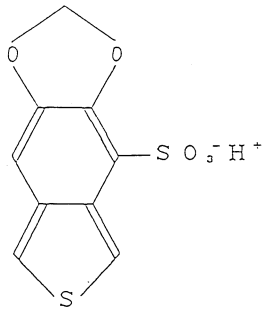
구조식(I-1)의 구조 단위를 포함하는 단독중합체.

[중합체(5):]

구조식(I-1)의 구조 단위와 구조식(II-1)의 구조 단위를 포함하는 공중합체.

[중합체(6):]

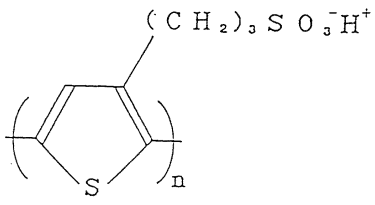
구조식(I-2)의 구조 단위[R_1 및 R_2 가 서로 결합하여 디옥시메틸렌 그룹을 형성하는 일반식(Ia) 또는 일반식(Ib)에 상응함]와 5,6-이독시메틸렌이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 공중합체.



(I-2)

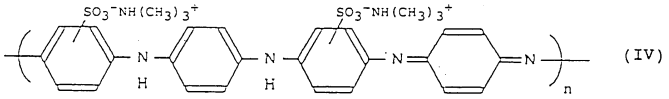
비교실시예에서 사용하는 수용성 전기전도성 중합체는 다음과 같다.

[화합물 A:]



(III)

[화합물 B:]



(IV)

여기서 n은 중합도를 나타내는 정수이다.

비교화합물 A와 비교화합물 B는 각각 JP-A 제4-32848호 및 JP-A 제4-349614호에 기재되어 있는 방법에 따라 제조한다.

[합성 실시예 1]

[중합체(1)의 합성]

1,3-디하이드로이소티아나프텐 825mg을 10℃로 유지된 발연 황산(20% SO_3)1.5g에 교반하면서 가한다. 혼합물을 1시간 동안 교반하면서 실온으로 가온하고, 이때 반응 혼합물은 적자색을 띤다. 70℃까지 가열하면, 반응 혼합물은 짙은 청색으로 변하고, 30분 후에 고화된다. 반응 혼합물을 교반하면서 메탄올 중의 0.1N 수산화나트륨 용액 100ml에 넣고, 침전된 중합체를 원심분리로 수집한다. 생성된 중합체를 물 100ml에 용해시키고, 용액을 투석하여 황상나트륨을 제거한다. 물을 투석물(수용액)로부터 증류해내고, 잔류물을 진공하게 건조시켜, R_3 및 R_4가 각각 수소원자이고 M이 Na^+ 인 일반식(IIa) 또는 일반식(IIb)의 구조 단위와 이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 짙은 청색 공중합체를 430mg 수득한다. 생성된 공중합체를 함유하는 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼을 제1도에 나타내었고, 투석되고 건조된 공중합체의 적외선 흡수 스펙트럼을 제2도에 나타내었다.

위에서 제조한 공중합체 200ml을 물 100ml에 용해시키고, 용액을 산 유형의 이온 교환 수지인 앰버라이트(Amberlite) IR-120B로 이온 교환 처리하여 공중합체(1)의 수용액을 수득한다. 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼을 제3도에 나타내었다.

공중합체(1)중의 설포 그룹을 중화 적정으로 정량적으로 측정하여 구조식(I-1)의 단위의 함량을 계산한다. 그 결과, 단위(I-1)의 함량은 84몰%(몰 분율로는 0.84)인 것으로 밝혀졌다. 공중합체(1)의 중량 평균 분자량은 GPC로 15,000인 것으로 밝혀졌다. 물을 수용액으로부터 증발시키고 흑색 잔류물인 공중합(1)의 전기 전도율을 4개 탐침법(four probe method)으로 측정한다. 그 결과, 전두율은 1S/cm인 것으로 밝혀졌다.

[합성 실시예 2]

[중합체(2)의 합성]

합성 실시예 1에서 제조한 흑색 공중합체(1) 100mg을 물 10ml에 용해시키고, 1N 수산화암모늄 수용액 4ml를 사용하여 pH 9.4로 조정한다. 이러한 pH 조정으로 공중합체 주의 설포 그룹의 H^+ 이온을 NH_4 이온으로 용이하게 전환시키며, 즉 구조식(I-1)의 구조 단위를 구조식(II-1)의 구조 단위로 전환시켜 공중합체(2)의 수용액을 수득한다. 생성된 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼을 제4도에 나타내었다.

[합성 실시예 3]

[중합체(3)의 합성]

폴리(5-데실옥시-1,3-디하이드로이소티아나프테닐렌) 500mg을 교반하면서 발연 황산(20% SO_3) 4ml에 서서히 가한다. 80℃로 가열하면, 반응 혼합물은 짙은 청색으로 된다. 반응 혼합물 200mg을 물 약 500ml에 용해시키고, 염산을 사용하여 수용액의 ph를 1.9로 조절한다. 혼합물을 한외여과로 정제한 후, 농축시킨다. 농축물을 증류시켜 용매를 제거시키고, 잔사를 진공하에서 건조시켜, R_1 및 R_2 중의 하나가 데실옥시 그룹이고 다른 하나가 수소원자인 일반식(Ia) 또는 일반식(Ib)의 구조 단위와 5-데실옥시이소티아나프테닐렌 단위를 포함하는 블록 공중합체를 150mg 수득한다. 생성된 공중합체 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제3도에 나타난 바와 같다.

생성된 공중합체 중의 설포 그룹을 중화 적정으로 정량적으로 측정한다. 그 결과, 공중합체 중의 구조식(II-2)의 단위의 함량은 51목%인 것으로 밝혀졌다. 공중합체의 중량 평균 분자량은 GPC로 측정하여 8,000이었다.

트리메틸아민을 사용하여, 생성된 공중합체의 수용액을 pH 9.5로 중화시켜 중합체(3)의 수용액을 수득한다. 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제4도에 나타난 바와 같다.

[합성 실시예 4]

[중합체(4)의 합성]

20℃ 이하로 유지시킨 발연 황산(20% SO_3) 4ml에 1,3-디하이드로이소티아나프텐 1.0g을 교반하면서 서서히 가한다. 혼합물을 실온으로 승온시킨 후, 4시간동안 교반하면, 반응 혼합물은 갈색이 된다. 반응 혼합물을 빙수 150ml에 용해시키고, 염화나트륨 20g을 가한다. 이 시스템을 가열하여 염화나트륨을 균일하게 용해시킨 후, 서서히 염석시키고, 침전물을 원심분리로 분리시킨다. 상등액을 분리시킨 후, 생성된 고체를 진공 건조시키고, 정제하여 나트륨 1,3-디하이드로-5-이소티아나프텐설포네이트를 백색 분말로서 350mg 수득한다.

위에서 설명한 바와 동일한 방법으로 제조된 나트륨 1,3-디하이드로-5-이소티아나프텐설포네이트 2g을 염화제2철 10g과 혼합하고, 물 4g을 가한 다음, 교반한다. 1시간 동안 교반한 후, 생성된 검은 반응 용액을 물 200ml에 이어서 아세톤 200ml로 철저히 세척하고, 건조시켜 검은색 분말을 0.9g 수득한다. 분말을 0.1N 수산화나트륨 수용액 50ml에 교반하면서 용해시키고, 불용성 물질을 제거한 다음, 수용액을 산성 이온 교환 수지로 이온 교환 처리하여 중합체(4)의 수용액을 수득한다. 중합체(4)를 포함하는 수용액의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제3도에 나타낸 바와 같다. 중합체(4)는, 합성 실시예 1에서 설명한 바와 동일한 방법으로 측정시, 중량 평균 분자량이 12,000이고 전기 전도도가 2S/cm인 구조식(I-1)의 구조 단위를 100몰% 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[합성 실시예 5]

[중합체(5)의 합성]

합성 실시예 4에서 제조한 중합체(4)를 포함하는 수용액을 1N 수산화암모늄 수용액으로 pH 5로 조절하고, 설포 그룹의 H^+ 이온 부분을 NH_4 이온으로 전환시킨다. 이로써 중합체(5)의 수용액을 수득한다.

[합성 실시예 6]

[중합체(6)의 합성]

문헌[참조: Synthetic Metals, Vol. 40, pp. 1-12(1990)]의 방법에 따라 1,3-디하이드로-5,6-디옥시메틸렌이소티아나프텐을 제조한다. 생성물을 발연 황산(20% SO_3)으로 설폰화하고, 합성 실시예 1에서와 동일한 방법으로 정제하여 중합체(6)을 포함하는 수용액을 수득한다. 중합체(60은, 합성 실시예 1에서와 동일한 방법으로 측정시, 중량 평균 분자량이 9,000이고 전기 전도도가 0.5S/cm인 구조식(I-2)의 구조 단위를 80mol% 포함하는 것으로 밝혀졌다.

[실시예 1]

중합체(1)을 포함하는 수용액(pH1.7)을 제조한다. 중합체 수용액을 1,500rpm의 스핀 피복으로 유리 기재 위에 적용시켜 두께가 0.02㎛인 전기전도성 필름을 형성시킨다. 전기전도성 필름을 시시도 세이덴키샤(Shishido Seidenkisha)가 제조한 " Megaresta" 로 측정시 표면 저항률이 스퀘어당 $1\times10^{6}\Omega$이다. 필름의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제5도에 나타낸 바와 같다.

중합체(1)의 수용액으로 구성된 대전 방지 조성물을 노볼락과 디아조나프토퀴논을 포함하는 전자 빔 민감성 포지티브 내식막에 스핀 피복으로 적용시킨다. 문헌[참조: J. Vac. Sci. Technol., B7(6), p. 1519 (Nov./Dec., 1989)]에 기재되어 있는 방법에 따라 내식막을 전자 빔에 노출시켜 내식막 패턴을 형성시킨다. 내식막상의 전기전도성 필름은 현상과 동시에 제거할 수 있다.

생성된 패턴의 원형으로부터의 위치 이탈은 0.5㎛ 이내이며, 이는 내식막이 대전의 역영향을 받지 않았다는 것을 나타낸다. 이와는 대조적으로, 전기전도성 필름을 사용하지 않은 경우에 관측한 위치 이탈은 1㎛ 이상이다.

[실시예 2]

실시예 1의 유리 기재 위에 형성된 전기전도성 필름을 120℃에서 열처리하고, 표면 저항률과 흡수 스펙트럼을 측정한다. 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $3\times10^{6}\Omega$이다. 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제5도에 나타낸 바와 같다.

실시예 1에서 제조한 바와 동일한 전기전도성 필름을 갖는 내식막을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 전자 빔에 노출시키되, 노출 전에 전기전도성 필름을 120℃에서 열처리한다. 생성된 내식막 패턴의 위치 이탈은 0.05㎛ 이내이며, 이는 열처리를 수행하지 않은 경우에 수득한 전기전도성 필름의 대전 억제 효과가 동일함을 나타낸다.

실시예 1에서 제조한 중합체(1)의 수용액으로 구성된 대전 방지 조성물을 사용하여 유리 기재 위에 형성된 전기전도성 필름을 10일 동안 공기 속에서 정치시키는 경우, 표면 저항률이 스웨어당 $5\times10^{6}\Omega$이고, 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제5도에 나타낸 바와 같다. 제1도에서와 동일한 내식막 위에 형성된 전기전도성 필름을 10일 동안 공기 속에서 정치시킨 후에 전자 빔에 노출시키는 경우, 패턴 형성에 있어서 위치 이탈이 관찰되지 않으며, 이는 공기 속에서 정치시 전기전도성 필름의 대전 억제 효과의 불변성을 나타낸다.

내식막 위에 형성된 전기전도성 필름을 10일 동안 질소 대기하에 보관하는 경우, 표면 저항률이 스퀘어당 $5\times10^{7}\Omega$로 약간 감소하는 것으로 관찰되지만, 전자빔을 사용한 패턴 형성에 있어서는 위치 이탈이 전혀 나타나지 않으며, 이는 전기 전도성 필름의 대전 억제 효과가 10일 동안의 저장 기간 동안에 변하지 않았다는 것을 나타낸다.

[실시예 3]

중합체(2)를 포함하는 수용액(pH9.4)으로 구성된 대전 방지 조성물을 제조한다. 이 조성물을 1500rpm의 스핀 피복으로 유리 기재 위에 적용시켜 두께가 0.02㎛인 전기전도성 필름을 형성시킨다. 생성된 전기전도성 필름을 120℃에서 열처리하는 경우, 표면 저항률은 스퀘어당 $1\times10^{7}\Omega$이다. 열처리된 필름의 가시광선 내지 근적외선 흡수 스펙트럼은 제6도에 나타낸 바와 같다.

중합체(2)의 수용액을 노볼락, 감광성 화합물 및 브로모메틸 그룹을 갖는 산생성제(SAL 601)를 포함하는 화학적으로 증폭된 전자 빔 민감성 네가티브 내식막에 실시예 1에서와 동일한 방법으로 적용한다. 내식막을 120℃에서 열처리하고, 전자빔에 노출시킨 다음, 실시예 1에서와 동일한 방법으로 현상한다. 생성된 내식막 패턴의 원형(original)으로부터 위치 이탈은 0.05㎛ 이내이며, 이는 열처리에 대한 전기전도성 필름의 대전 억제 효과의 불변성을 나타낸다. 전기전도성 필름을 제거하기 전에, 내식막 패턴에 대해 베이킹 처리를 한다. 전기전도성 필름을 물로 세척하여 완전히 제거하거나 현상시 현상 용액으로 제거할 수 있다.

중합체(2)의 수용액으로 구성된, 위에서 제조한 대전 방지 조성물을 1년 동안 정치시키고, 위에서 설명한 바와 동일한 방법으로 시험한다. 그 결과, 제조된 전기전도성 필름의 대전 억제 효과는 제조 직후의 용액으로 수득한 효과와 동일하다.

또한, 중합체(1)의 수용액을 다양한 양의 1N 수산화암모늄 용액을 가하여 pH 1.7 내지 9.4로 조절하는 것을 제외하고는 중합체(2)에 대한 방법과 동일한 방법으로 제조한 중합체의 수용액을 사용하는 것을 제외하고는 위에서 언급한 바와 동일한 방법으로 시험을 수행한다. 이들 용액으로부터 수득한 대전 억제 효과는 위의 시험에서 관찰한 바와 완전히 동일하다. 예를 들면, pH 7.6으로 조절된 대전 방지 조성물을 사용하여 수득한 전기전도성 필름을 120℃에서 열처리하는 경우, 표면 저항률은 스퀘어당 $6\times10^{6}\,\Omega$이며, 이는 열처리하지 않은 경우의 표면 저항률과 실질적으로 동일하다.

[실시예 4]

중합체(3)을 포함하는 대전 방지 조성물을 침지 피복으로 폴리에틸렌 필름위에 적용시켜 전기전도성 필름을 형성시킨다. 전기전도성 필름을 주사전자현미경(SEM)하에 관찰시 6kv의 가속 전압하에 25.000배 확대로 만족스런 영상이 얻어지며, 이는 대전에 의한 방해가 없음을 나타낸다.

[실시예 5]

전기전도성 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 형성하되, 중합체(4)의 수용액(pH 1.7)으로 구성된 대전 방지 조성물을 대전방지제로서 사용한다. 전기전도성 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $5\times10^{5}\,\Omega$이다. 실시예 1에서 사용한 바와 같은 내식막에 적용시, 대전방지제는, 내식막 패턴의 위치 이탈로 입증되는 바와 같이, 실시예 1에서 수득한 대전 억제 효과와 동일한 효과를 나타낸다.

[실시예 6]

전기전도성 필름을 실시예 3에서와 동일한 방법으로 형성하되, 중합체(5)의 수용액(pH5.0)으로 구성된 대전 방지 조성물을 대전방지제로서 사용한다. 전기전도성 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $1\times10^{6}\,\Omega$이다. 실시예 3에서 사용한 바와 같은 내식막에 적용시, 대전방지제는, 내식막 패턴의 위치 이탈로 입증되는 바와 같이, 실시예 3에서 수득한 대전 억제 효과와 동일한 효과를 나타낸다.

[실시예 7]

전기전도성 필름을 실시예 1에서와 동일한 방법으로 형성하되, 중합체(6)의 수용액(pH1.7)으로 구성된 대전 방지 조성물을 대전방지제로서 사용한다. 생성된 전기전도성 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $2\times10^{6}\,\Omega$이다. 실시예 1에서 사용한 바와 같은 내식막에 적용시, 대전방지제는, 내식막 패턴의 위치 이탈로 입증되는 바와 같이, 실시예 1에서 수득한 대전 억제 효과와 동일한 효과를 나타낸다.

전기전도성 필름을 공기 속에서 10일 동안 정치시키는 경우, 표면 저항률은 스퀘어당 $3\times10^{6}\,\Omega$이며, 이는 실질적으로 변화가 없음을 입증한다. 또한, 대전 억제효과도 변화가 없다.

[비교실시예 1]

실시예 2에서와 동일한 시험을 수행하되, 일반식(Ⅲ)의 비교화합물 A를 수용성 전기전도성 중합체로서 사용한다. 전기전도성 필름의 표면 저항률은, 형성직후 측정시에는 스퀘어당 $5\times10^{6}\,\Omega$이지만, 120℃에서 열처리하는 경우에는 스퀘어당 $3\times10^{8}\,\Omega$으로 증가한다. 내식막에 대한 열처리된 전기전도성 필름의 대전 억제 효과는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 평가한다. 그 결과, 위치 이탈은 2㎛ 이상이며, 이는 대전 억제 효과가 전자 빔 조사시 발휘되지 않는다는 것을 나타낸다.

전기전도성 필름을 1N 수산화암모늄 용액으로 pH 9.3으로 조절한 화합물 A의 용액을 사용하여 형성하는 경우, 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $6\times10^{8}\,\Omega$이고, 전자 빔 조사시 대전 억제 효과가 없다.

[비교실시예 2]

실시예 3에서와 동일한 시험을 수행하되, 일반식(Ⅳ)의 비교화합물 B를 수용성 전기전도성 중합체로서 사용한다. 전기전도성 필름의 표면 저항률은, 형성 직후 측정시 스퀘어당 $2\times10^{7}\,\Omega$이다. 그러나, 필름의 제거 가능성이 나쁘고 물로 세척시 완전히 제거되지 않는다. 필름을 10일 동안 공기 속에서 정치시키는 경우, 표면 저항률은 스퀘어당 $4\times10^{8}\,\Omega$으로 증가하고, 전자 빔 조사시 대전 억제 효과가 발휘되지 않는다.

전기전도성 필름을 2개월 동안 주위온도에서 정치시킨 후, 화합물 B의 수용액을 사용하여 형성시키는 경우, 필름의 표면 저항률은 스퀘어당 $1\times10^{9}\,\Omega$이고, 대전 억제 효과가 더 이상 없다.

[비교실시예 3]

비교화합물 B를 수용성 전기전도성 중합체로서 사용하는 점을 제외하고는 실시예 4에서와 동일한 시험을 수행한다. 배율 25,000 및 가속 전압 6kV에서 SEM하에서 측정하였을 때, 기재 위의 전기전도성 필름으로부터 전체적으로 백색 상만이 얻어진다(관찰 실패). 배율을 8,000으로 감소시켰을 때, 25,000의 배율에서 관찰되었던 영역은 대전의 영향으로 백색으로 보인다. 전기전도성 필름의 전도성은 고강도 전자 빔으로 조사함으로 인해 손실된 것으로 생각된다.

[산업상 이용 가능성]

위에서 설명하고 입증한 바와 같이, 본 발명에 따르는 대전방지제와 대전방지성 조성물은 탁월한 대전 억제 효과를 나타내고, 전자 소자, 전자 부품, 전자장치, 전기 부품, 전기장치, 기기 장치 및 이의 부품 등과 같은 제품을 제조하거나 사용하는 동안 이러한 제품의 대전을 억제하는 작용을 한다. 이러한 제품의 골치아픈 대전은 본 발명의 대전방지제와 대전방지성 조성물 또는 본 발명의 대전 억제 방법으로 효율적으로 억제할 수 있다.

예를 들면, 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔으로 조사하는 단계를 포함하는 경우, 본 발명으로 인해 전하의 축적으로 인한 다양한 문제, 예를 들면, 패턴 형성에 있어서 위치 이탈, 관찰하의 영상 변형 및 정확성의 저하로 인한 다양한 문제를 제거할 수 있다.

본 발명에 따라, 대전방지제는 대전이 억제된 제품의 특성에 따라 최적 값으로 조절된 pH를 갖는 수용액 또는 대전 방지 조성물로 제형화될 수 있다. 그러므로, 다양한 제품의 대전은 상기한 수용액 또는 대전 방지 조성물을 사용하여 제품에 전기전도성 필름을 형성시킴으로써 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 대전방지제 또는 대전 방지 조성물은 수용액 형태로 장시간 동안 보관될 수 있다.

전기전도성 필름을 피복, 침지, 분무 등의 기술로 제품 위에 형성시키는 경우, 필름 형성에 대한 제한은 통상적인 기술에 비해 작다. 전기전도성 필름을 열처리하거나 장시간 동안 방치하는 경우, 이는 대전 억제 효과와 제거 가능성을 지니며 실질적인 사용시에 많은 이점을 부여한다.

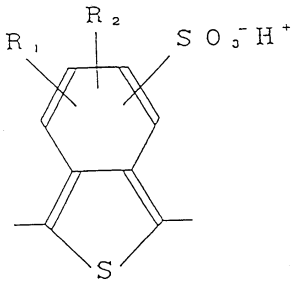
본 발명의 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 갖는 제품의 대전은 실질적으로 억제되고, 제품은 고온에서 열처리하거나 장시간 보관한 후에도 대전 억제 효과를 보유한다. 제품의 전기전도성 필름을 원형 형성을 위한 고에너지 전자빔에 노출시키거나, 고온에서 열처리하거나 장시간 동안 공기 속에서 방치하는 경우, 이는 수용성을 보유하고, 예를 들면, 물로 세척하여 용이하게 제거할 수 있다.

본 발명의 제품을 관찰하거나 검사하는 방법(여기서, 본 발명의 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름은 하전 입자 빔으로 조사하여 관찰하거나 검사하기전에 관찰되거나 검사될 제품 위에 형성된다)에 따라, 조사 도중에 일어날 수 있는 전하의 축적으로 인한 바람직하지 않은 대전 현상, 예를 들면, 위치 이탈, 관찰하의 영상 변형 및 정확성에서의 저하를 제거할 수 있다.

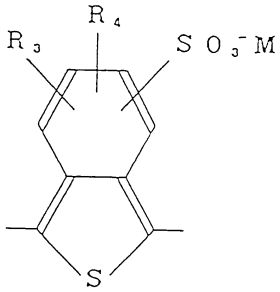
(57) 청구의 범위

청구항 1.

일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 억제하기 위한 대전방지제.



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3M(여기서, M은, R^1 또는 R^2의 경우, H^+이다), 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

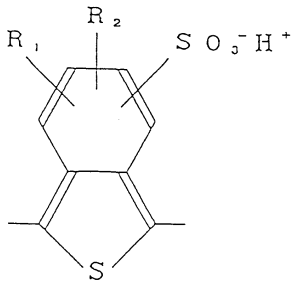
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹(여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹을 함유할 수 있다)이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며;

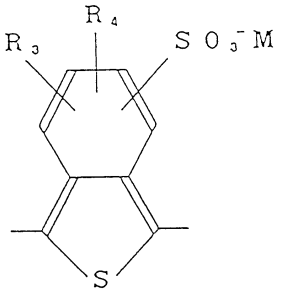
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 2.

일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 억제하기 위한 대전방지제.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

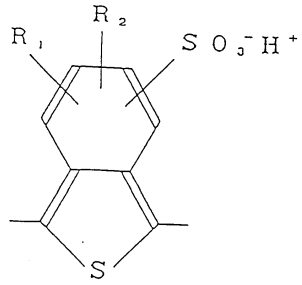
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M에서의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

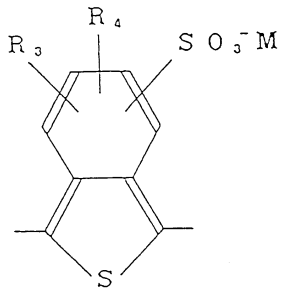
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 3.

일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주 쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기전도성 중합체(1a)와 물(2)을 포함하는, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 실질적으로 억제하기 위해 전기전도성 필름을 제품 위에 형성하기 위한 대전 방지 조성물.



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3M(여기서, M은, R^1 또는 R^2의 경우, H^+이다), 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

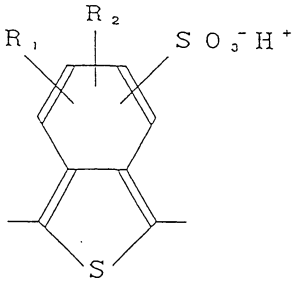
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹(여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹을 함유할 수 있다)이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며;

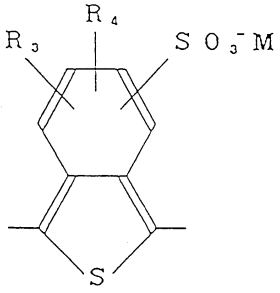
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 4.

일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체(1b) 물(2)을 포함하는, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 실질적으로 억제하기 위해 전기전도성 필름을 제품 위에 형성하기 위한 대전 방지 조성물.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$ 의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$ 의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1 과 R_2, R_3 과 R_4 또는 M에서의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8 로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 대전방지제.

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 대전방지제.

청구항 7.

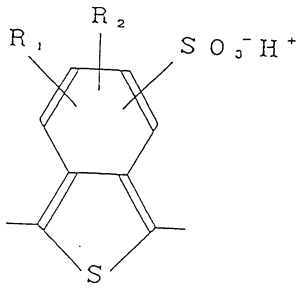
제 3 항에 있어서, 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 대전 방지 조성물.

청구항 8.

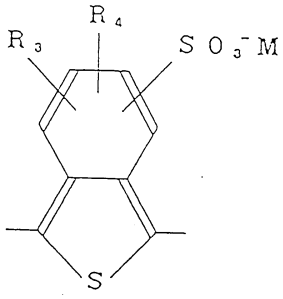
제 4 항에 있어서, 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 대전 방지 조성물.

청구항 9.

일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 가져서, 제조하거나 사용하는 동안 대전이 실질적으로 억제되는 제품.



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3M(여기서, M은, R^1 또는 R^2 의 경우, H^+ 이다),니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

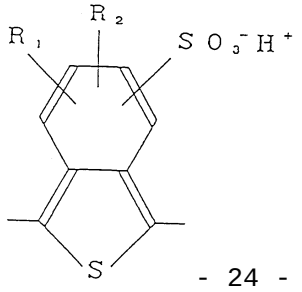
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$ 의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$ 의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹(여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹을 함유할 수 있다)이다}이며,

R_1 과 R_2, R_3 과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

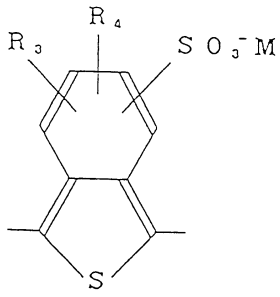
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8 로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드 그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 10.

일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 대전방지제를 포함하는 전기전도성 필름을 가져서, 제조하거나 사용하는 동안 대전이 실질적으로 억제되는 제품.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

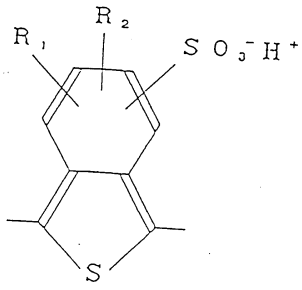
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M에서의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

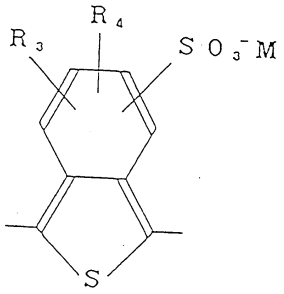
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 11.

일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시킴을 포함하여, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 억제하는 방법.



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3M(여기서, M은, R^1 또는 R^2 의 경우, H^+ 이다),니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

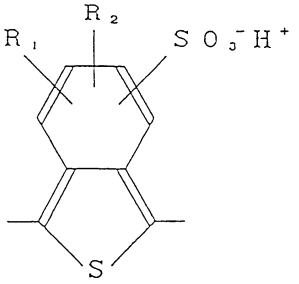
M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$ 의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$ 의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹(여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹을 함유할 수 있다)이다}이며,

R_1 과 R_2, R_3 과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

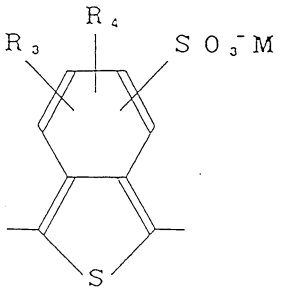
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8 로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드 그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 12.

일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시킴을 포함하여, 제품을 제조하거나 사용하는 동안 제품의 대전을 억제하는 방법.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔을 조사(irradiation)하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14.

제 12 항에 있어서, 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔을 조사하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔을 조사하는 단계를 포함하고, 수용성 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 방법.

청구항 16.

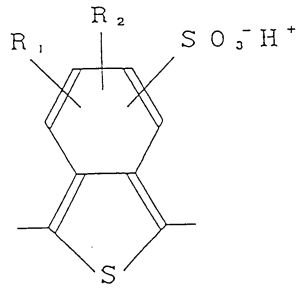
제 12 항에 있어서, 제품의 제조 또는 사용이 하전 입자 빔을 조사하는 단계를 포함하고, 수용성 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 방법.

청구항 17.

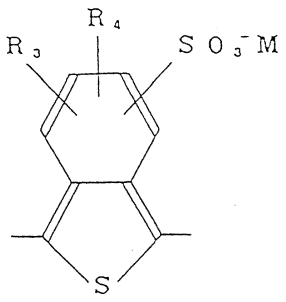
일반식(Ia)의 구조 단위 및 일반식(IIa)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시키는 단계,

하전 입자 빔을 제품에 조사하는 단계 및

반사된 하천 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출하는 단계를 포함하여, 실질적으로 대전이 억제된 제품을 관찰하거나 검사하는 방법.



(Ia)



(IIa)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 각각 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬, 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹, 할로겐 원자, SO_3M(여기서, M은, R^1 또는 R^2 의 경우, H^+ 이다), 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$ 의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$ 의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 탄소수 6 내지 30의 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹{여기서, 알킬 또는 아릴 그룹은 탄소 및 수소 이외의 원소를 함유하는 그룹을 함유할 수 있다)이며,

R_1 과 R_2, R_3 과 R_4 또는 R_5, R_6, R_7 및 R_8 중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 환 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며;

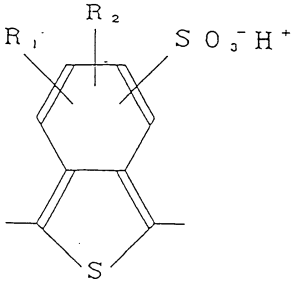
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8 로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4 로 나타낸 알콕시 또는 알킬 에스테르 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹, 에스테르 그룹, 아미도 그룹, 설파이드그룹, 설피닐 그룹, 설포닐 그룹 및 이미노 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 18.

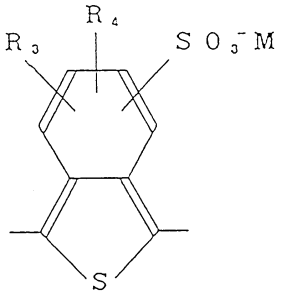
일반식(Ib)의 구조 단위 및 일반식(IIb)의 구조 단위로부터 선택된 1개 이상의 반복단위를 포함하고 주쇄에 π-전자 공액 이중결합을 갖는 수용성 전기 전도성 중합체를 포함하는 전기전도성 필름을 제품 위에 형성시키는 단계,

하전 입자 빔을 제품에 조사하는 단계 및

반사된 하전 입자 빔 또는 2차 방사선을 검출하는 단계를 포함하여, 실질적으로 대전이 억제된 제품을 관찰하거나 검사하는 방법.



(Ib)



(IIb)

상기식에서,

R_1, R_2, R_3 및 R_4는 각각 독립적으로 수소원자이거나, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄, 포화 또는 불포화 알킬 또는 알콕시 그룹, 할로겐 원자, 니트로 그룹, 시아노 그룹, 1급, 2급 또는 3급 아미노 그룹, 트리할로메틸 그룹 및 치환되거나 치환되지 않은 페닐 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1가 그룹이며,

M은 일반식 $NR_5R_6R_7R_8^+$의 4급 암모늄 양이온, 일반식 $PR_5R_6R_7R_8^+$ 또는 $AsR_5R_6R_7R_8^+$의 Vb족 원소의 4급 양이온 또는 알칼리 금속 이온{여기서, R_5, R_6, R_7 및 R_8은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 측쇄 알킬 그룹 또는 치환되거나 치환되지 않은 아릴 그룹이다}이며,

R_1과 R_2, R_3과 R_4 또는 M의 R_5, R_6, R_7 및 R_8중의 둘 이상은 임의의 위치에서 함께 결합하여, 치환된 환의 탄소원자 2개 또는 Vb족 원소의 치환된 원자와 함께, 하나 이상의 포화 또는 불포화 탄화수소 환 또는 헤테로사이클 구조를 형성하는 하나 이상의 2가 쇄를 형성하며,

R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7 또는 R_8로 나타낸 알킬 그룹 또는 R_1, R_2, R_3 또는 R_4로 나타낸 알콕시 그룹은 이의 쇄에 카보닐 그룹, 에테르 그룹 및 아미도 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 결합을 함유할 수 있다.

청구항 19.

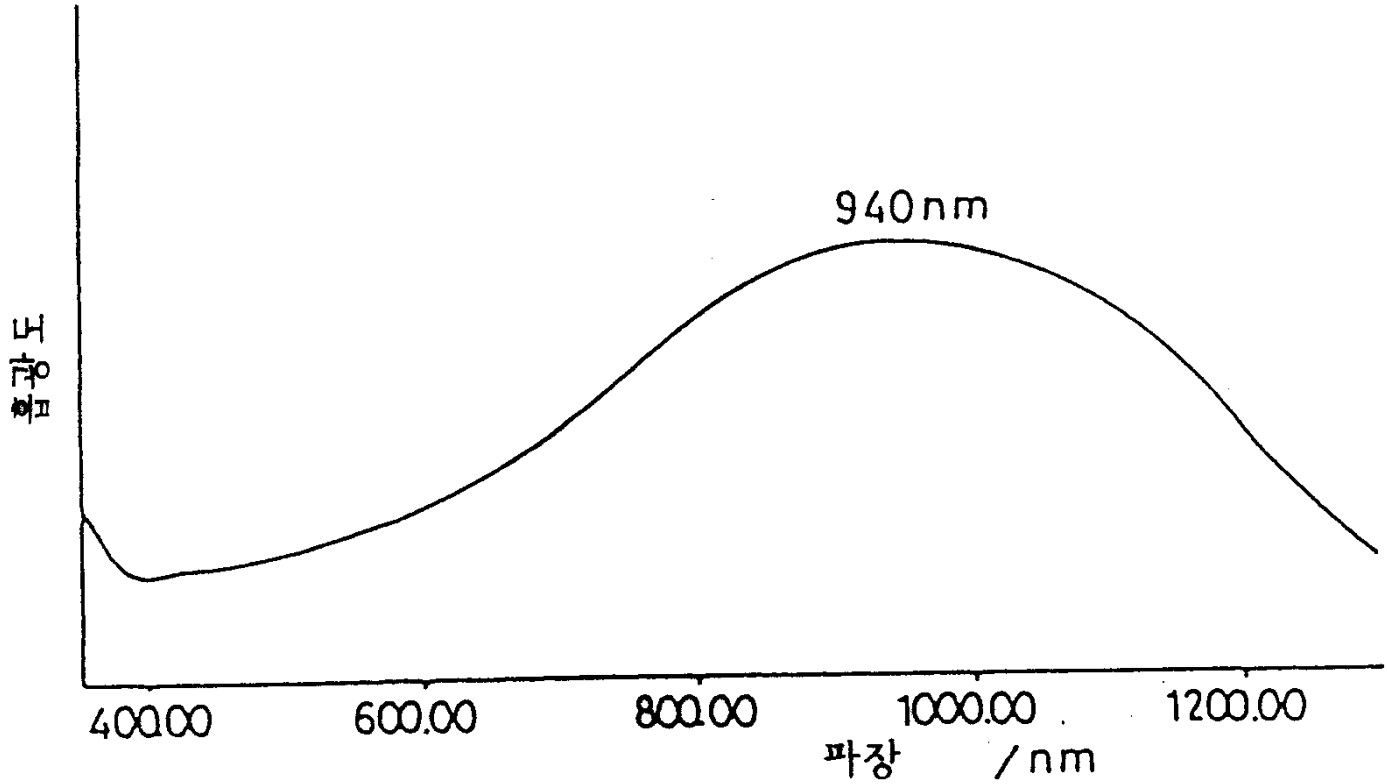
제 17 항에 있어서, 수용성 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 방법.

청구항 20.

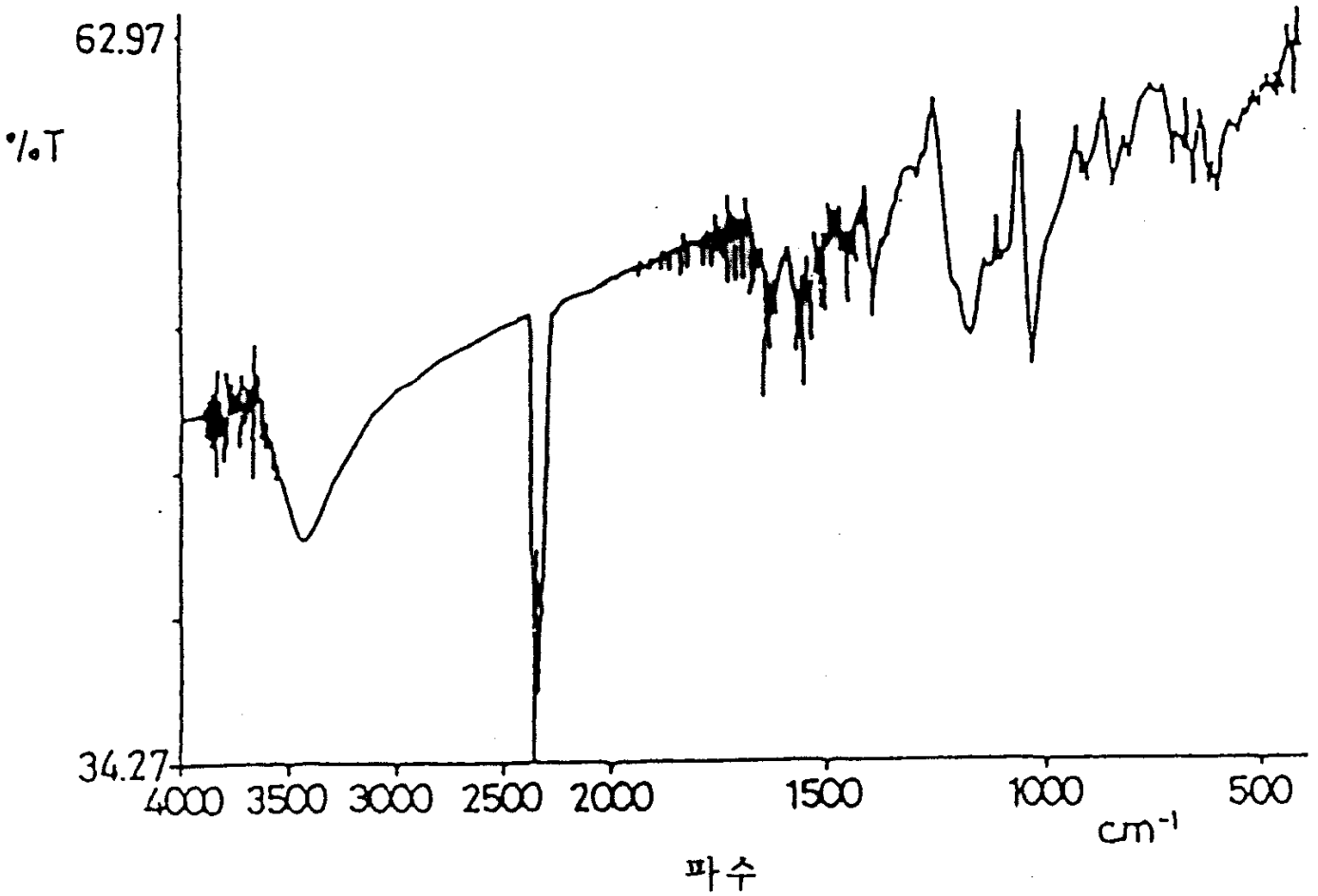
제 18 항에 있어서, 수용성 전기전도성 중합체의 분자량이 2,000 이상인 방법.

도면

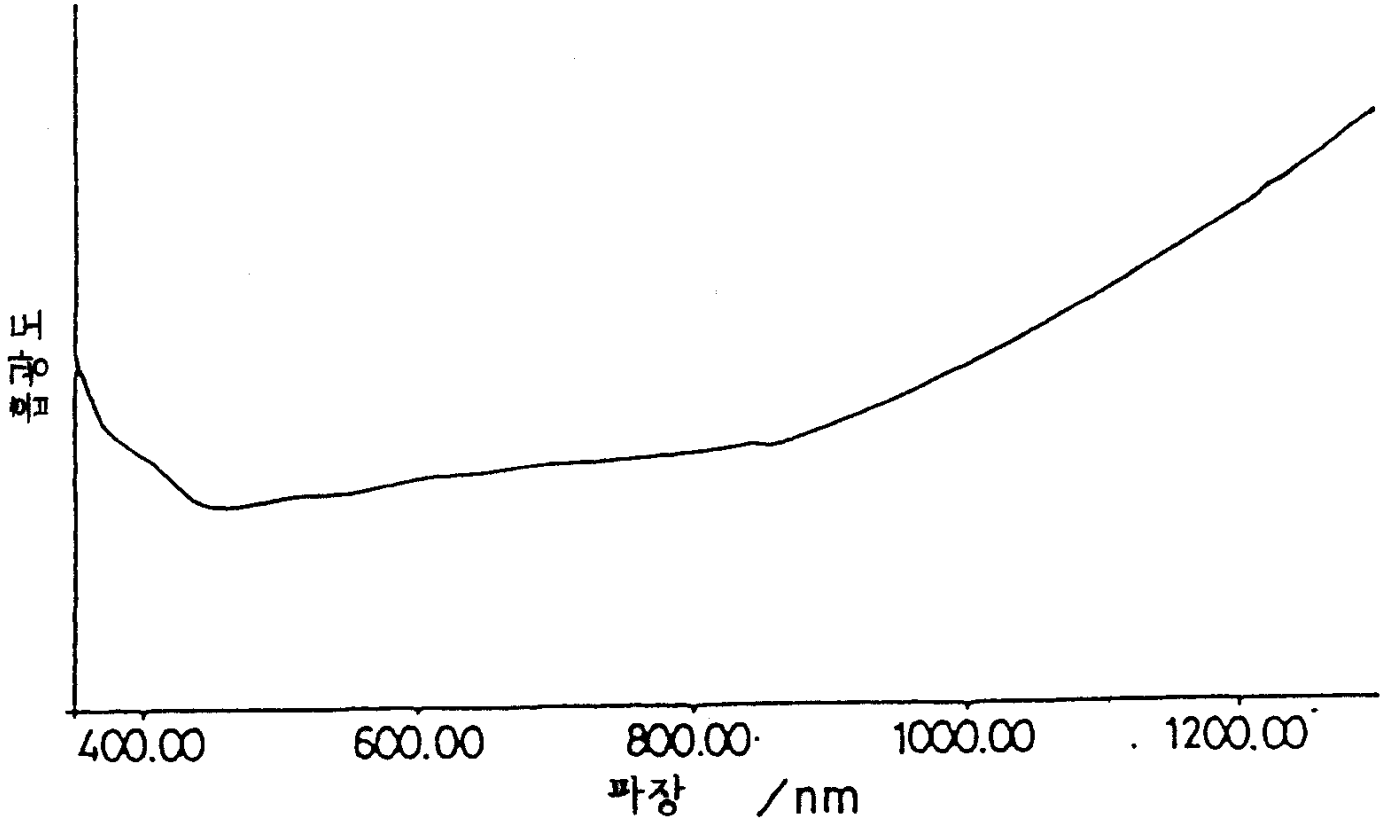
도면 1


940nm
흡광도
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
파장 /nm

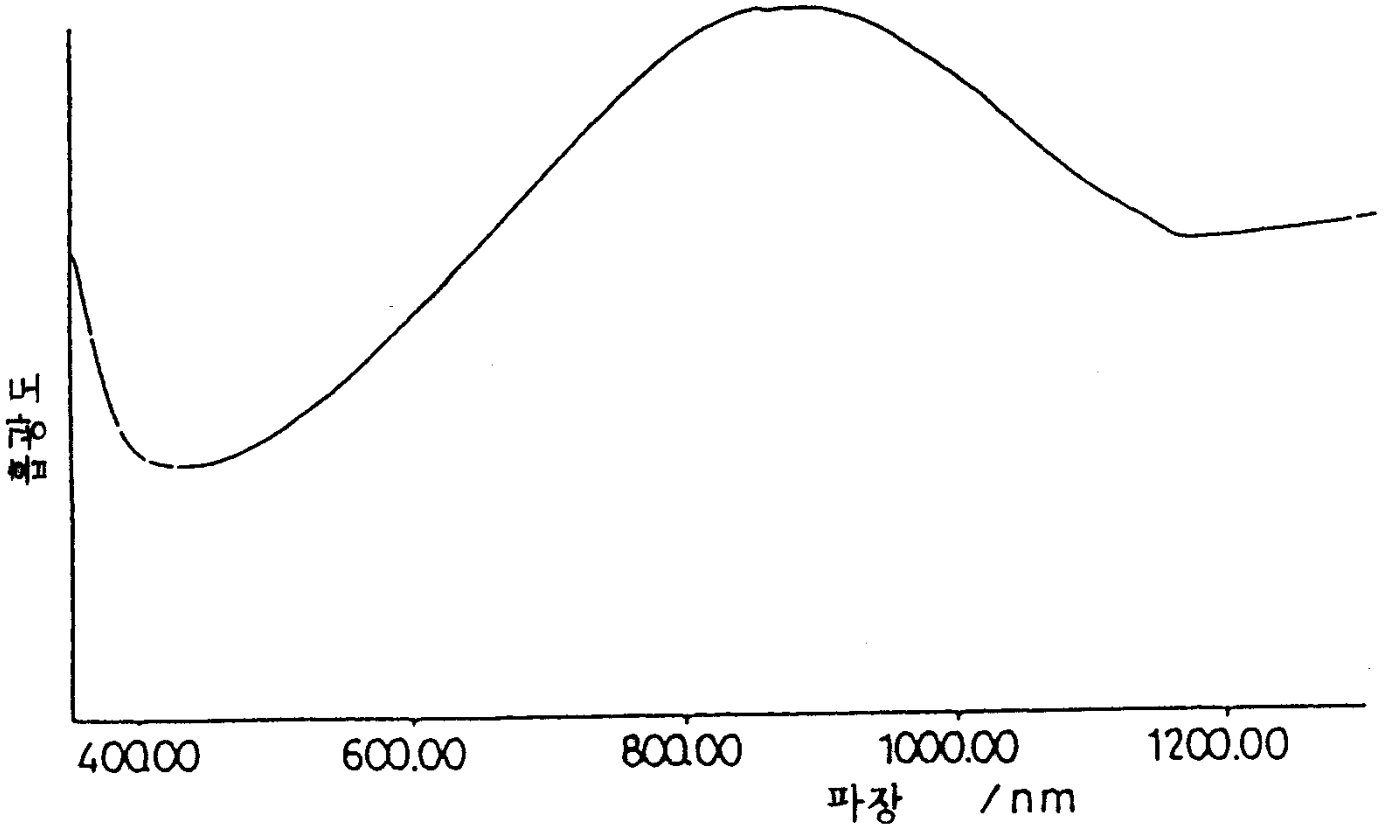
도면 2


62.97
%T
34.27
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
cm-1
파수

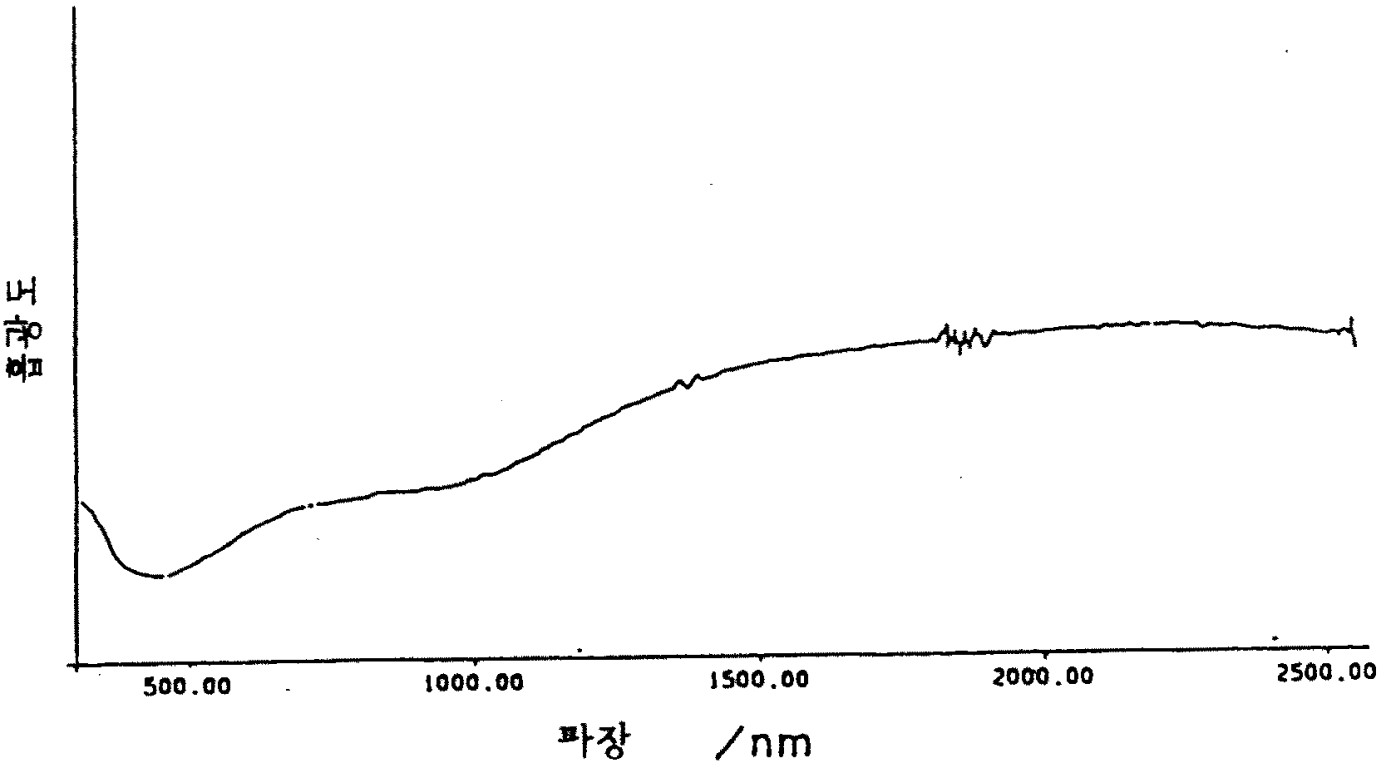
도면 3


흡광도
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
파장 /nm

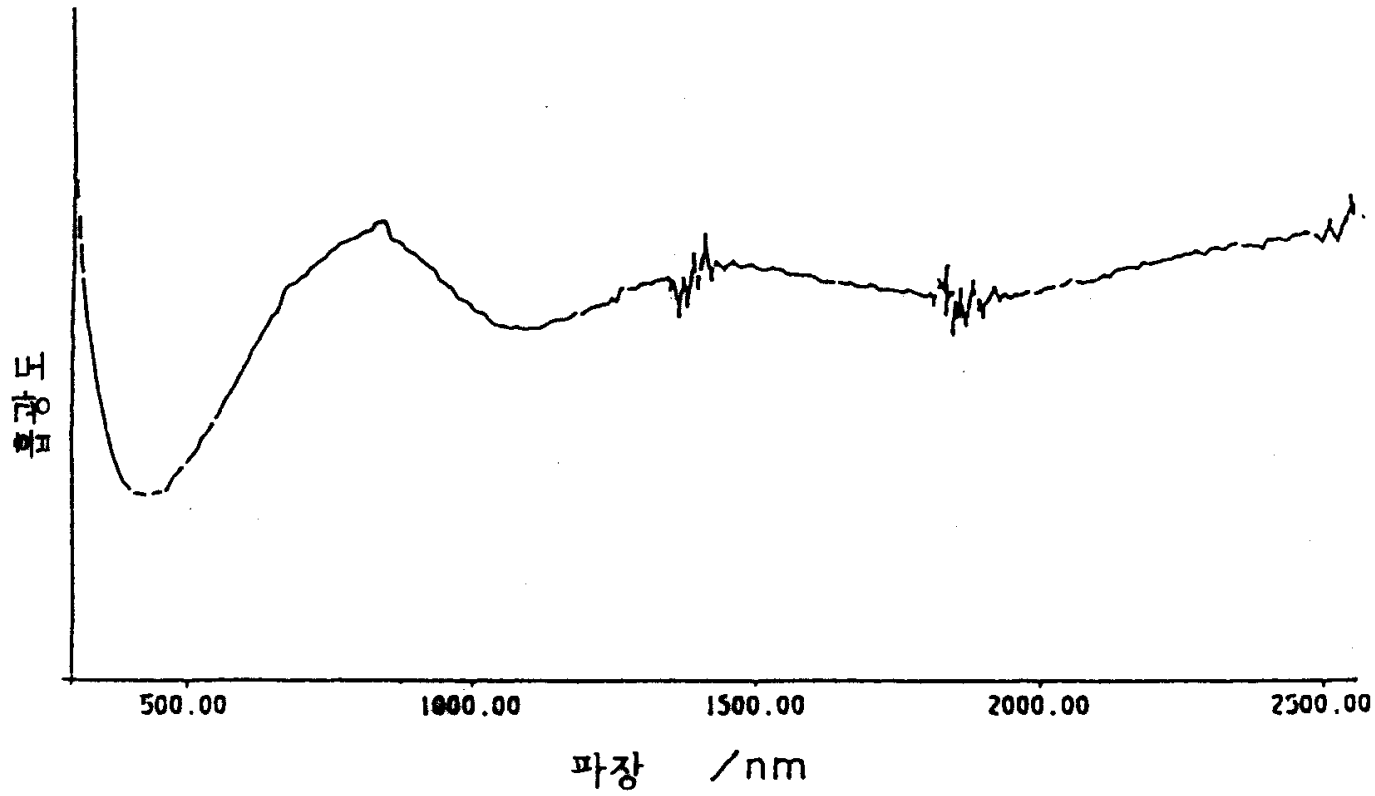
도면 4


흡광도
400.00
600.00
800.00
1000.00
1200.00
파장 /nm

도면 5


흡광도
500.00
1000.00
1500.00
2000.00
2500.00
파장 /nm

도면 6


흡광도
500.00
1000.00
1500.00
2000.00
2500.00
파장 /nm