

투명 대전방지 필름 제조 및 특성

논문
13-1-9

Preparation and Characteristics of Transparent Anti-static Films

김종은*, 심재훈**, 서광석**, 윤호규**, 김명화***, 황공현***

(Jong Eun Kim*, Jae Hoon Shim**, Kwang S. Suh**, Ho Gyu Yoon**, Myung Wha Kim***, Kong Hyun Hwang***)

Abstract

In order to develop the transparent anti-static film with higher than 80% transparency to visible light, organic conductive compounds, N-methyl phenazinium 7,7,8,8-tetracyanoquinonedimethane (TCNQ) complex salts was synthesized and bar-coated on the polyethylene terephthalate (PET) film using polymer binders. The best surface properties were obtained when acrylic binder was used. A single layer of TCNQ made of a acrylic binder showed a surface resistance of $10^5 \Omega/\square$, a conductivity of $10^{-2} S/cm$, and a transparency of 75%. An optical microscopic examination revealed that the binder was first solidified on the surface of PET film over which the needle-shaped TCNQ crystals were grown. An acrylic polyol coating over the TCNQ layer improved the transparency to 87%, because the acrylic polyol covers the surface of TCNQ crystals to reduce the surface roughness. This conductive material has thermal stability at room temperature and 40°C over 4,000 h.

Key Words(중요용어) : TCNQ complex salts, conductivity, surface resistivity, transparency

1. 서 론

물체간의 접촉과 분리에 의해 계면에서는 흐르지 않는 대전된 전하가 발생하는데 전하의 대부분은 복귀하지만 일부가 표면에 남아 정전기가 된다. 이렇게 발생된 정전기 자체보다는 순간적 방전에 의한 전류의 상승과 감쇠작용에 의하여 발생하는 전자 노이즈에 의한 피해가 더욱 심각한데 인체에 미치는 영향 뿐 아니라 산업의 모든 분야에서 심각한 문제로 대두되고 있으며 특히 반도체 산업과 의료기기, 컴퓨터 분야 등에 많은 장·해해가 된다[1]. 이 정전기의 발생을 방지 또는 감소 시키기 위하여 접지, 표면 대전방지 처리, 가습처리 등의 여러 가지 방법이 사용되고 있는데 금속, 금속 산화물, 카본블랙등을 사용한

대전방지 처리를 하여 표면저항을 감소시키는 방법이 싸고 성능이 우수하기 때문에 가장 많이 사용되고 있다[2]. 그러나 이러한 재료들로 표면 처리를 하였을 경우 금속산화물인 ITO(Indium Tin Oxide)를 제외하고는 투명성이 없어서 다양한 분야에 적용할 수 없으며 ITO의 경우에도 진공증착 또는 졸겔법에 의한 방법은 제조 공정이 복잡하고 코팅을 할 경우에도 높은 온도에서 열처리를 해야하는 단점이 있다. 특히 졸겔법을 이용하는 방법은 코팅물을 열처리해야 하므로 피코팅물의 종류에 따라 사용이 크게 제한된다. 그밖에 전도성 고분자를 얇은 박막으로 제조하면 어느 정도의 투명성을 유지할 수 있기 때문에 많은 연구가 수행중이며 유기전도성 화합물을 이용한 대전방지 재료 또는 필름도 적용가능성을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 유기전도성 화합물을 이용한 투명 대전방지제를 개발하려고 한다.

유기 전도성 화합물인 TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinonedimethane) ion radical complex salts는 문헌상으로 200 S/cm의 높은 전도도를 가진다[3~4]. TCNQ는 강하게 전자를 끌어당기는 힘을 가지고 있어 ion radical salts외에도 charge transfer complex 또는 전하를 가지는 고분자를

* : 고려대학교 공학기술 연구소

** : 고려대학교 재료공학과

(서울특별시 성북구 안암동 5-1, E-mail : suhkwang@kuccnx.korea.ac.kr)

*** : (주) Uray 연구소

1999년 9월 15일 접수, 1999년 11월 25일 심사완료

salts 형태를 만들어 전도성을 나타낸다. 그러나 이 두 가지 방법은 각각 결합 안정성이 떨어지며 고분자와 salts 형태를 만들면 용해도가 매우 적어 가공성이 떨어지는 단점을 가지고 있다[5~7]. TCNQ ion radical salts 중에서 양이온과 음이온이 1:1로 결합한 경우가 simple salts 이고 여기에 TCNQ 한 분자를 더 결합시키면 TCNQ complex salts가 된다. TCNQ complex salts가 합성율이 낮고 반응을 한 단계 더 진행해야 하는 번거로움이 있으나 전도도나 안정성은 TCNQ simple salts보다 우수하기 때문에 많은 연구자들이 TCNQ complex salts를 이용하는 것으로 알려져 있다[8~9].

TCNQ complex salts는 파우더 형태로 존재하기 때문에 직접 사용이 불가능하다. 따라서 적정 바인더에 혼합하여 코팅하여 사용해야 하는데 이때 기존 전도성 고분자의 단점인 용해도와 가공성을 극복할 수 있으며 바인더로 사용된 고분자의 물성을 유지하기 때문에 코팅면의 물성조절이 용이하다. 또한 얇은 두께로 코팅 할 수 있기 때문에 투명성이 우수하고 간단한 코팅을 한 후 용매를 제거할 수 있어 제조공정이 간편하여 여러 분야에 쉽게 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 TCNQ complex salts를 이용하여 고분자 바인더와 혼합하여 일정 기판위에 코팅을 실시하여 코팅성을 관찰하였고 연필심 경도, 접착력, 투명도 등의 물성과 전기전도도, 표면저항 등을 측정하였다.

2. 실험

2.1. TCNQ complex salts의 합성 및 분석

N-methyl phenazinium 7,7,8,8-tetracyanoquinonedimethane (TCNQ) complex salts(이하 TCNQ complex salts)는 TCNQ로 시작하여 Li⁺TCNQ⁻ salts를 합성하고 phenazine으로 phenazine methosulfate(이하 PMS)를 만들어 이 두 화합물로 N-methyl phenazinium TCNQ simple salts(이하 TCNQ simple salts)를 합성한 후 다시 한 분자의 neutral TCNQ를 첨가하여 N-methyl phenazinium TCNQ complex salts를 합성하였고 그림 1에 합성경로가 나와 있다[10~12].

분석은 각 화합물에 대하여 재결정을 실시한 후 60 °C 진공오븐에서 48시간 건조시켜 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectrophotometer-Nicolet 800, Nicplan)과 EA(Elemental

Analysis-Heraeus Vario EL)를 이용하여 반응의 진행여부를 확인하였다.

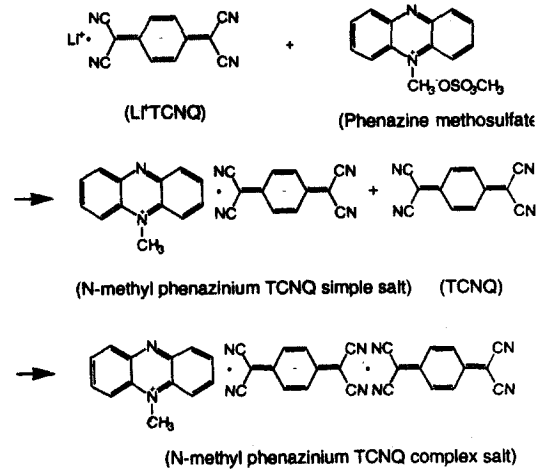


그림 1. N-methyl phenazinium TCNQ complex salts의 합성경로

Fig. 1. Synthetic scheme of N-methyl phenazinium TCNQ complex salts

2.2. 코팅

TCNQ complex salts와 고분자 바인더를 일정 용매에 녹인 후 PET(Polyethylene terephthalate) 필름위에 Bar coating을 실시하였다. 대상 기판이 코팅성에 큰 영향을 미치나 투명도 측정, 두께 측정 등이 용이하며 쉽게 구할 수 있기 때문에 PET 필름을 선택하였고, PET 필름은 코팅 전 MeOH로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 또한 CRT등에 적용하기 위하여 유리 위에도 코팅을 실시하였으며 유기산 용액을 이용하여 세척한 후 건조하여 사용하였다.

TCNQ complex salts의 결정 크기를 조절하기 위하여 기백제로 fumed silica를 TCNQ complex salts에 대하여 2.5, 5, 10의 wt%로 첨가한 후 코팅을 실시하였다.





2.3. 물성측정

광학현미경을 이용하여 코팅면의 TCNQ complex salts와 바인더의 배향을 관찰하였으며 좀더 정확한

형상을 관찰하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope-JEOL 4200) 분석을 실시하였다.

투명도는 UV/VIS(UV/Visible Spectrophotometer-MPDS 1024)로 투과도를 측정한 후 가시광선 영역인 380~800 nm 영역에서 적분하여 계산하였다. ASTM D 3363-92a의 방법을 이용하여 코팅면의 연필심 경도를 측정하였고 대상 기판과 코팅면의 접착력을 테스트하였다[13, 15]. 코팅면을 면도칼로 2×2mm의 격자 크기로 자른 후 3M사의 Scotch Magic Tape를 이용하여 격자면을 덮을 수 있도록 견고하게 붙여 상온에서 약 1분간 방치한 후 강하게 한번에 떼어내고 테이프에 붙어있는 코팅면의 형태를 관찰하였다. 표 1에 접착력 테스트 결과 판단기준이 나와 있다.

표 1. 접착력 시험 판단 기준
Table 1. Classification of adhesion test results

등급	떼어낸 테이프의 표면형상
5B	None
4B	
3B	
2B	
1B	
0B	> 65%

2.4. 전기 전도도 및 표면저항 측정

전기 전도도는 4단자법(Keithley 236 source-measure unit)을 이용하여 상온에서 대상 시료에 전류를 가한 후 전압을 측정하여 표면 전기전도도를 구하였으며 표면 비저항측정기(PINION SRM-110)를 이용하여 표면저항을 측정하였다.

2.5. 열 안정성 평가

TCNQ complex salts로 코팅한 후 일정 시간동안 오븐에서 열을 가한 후 각 온도별로 시간에 따른 전도도의 변화를 측정하여 코팅의 열안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 및 분석

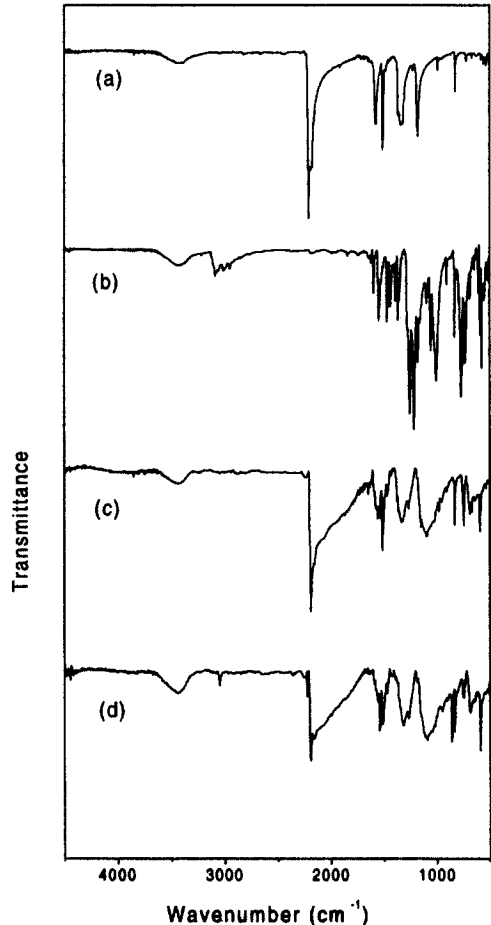


그림 2. FTIR 스펙트럼 : (a) Li⁺TCNQ⁻, (b) Phenazine methosulfate, (c) N-methyl phenazinium TCNQ simple salt, (d) N-methyl phenazinium TCNQ complex salt

Fig. 2. FTIR spectra : (a) Li⁺TCNQ⁻, (b) Phenazine methosulfate, (c) N-methyl phenazinium TCNQ simple salt, (d) N-methyl phenazinium TCNQ complex salt

그림 2의 (c)에 해당하는 TCNQ simple salts는 Li⁺TCNQ⁻와 PMS의 간단한 치환반응으로 얻어지는

화합물로서 그림 2의 (a)와 (b)의 Li⁺TCNQ⁻와 PMS의 스펙트럼이 중첩되는 것으로 반응이 잘 진행되었는지를 확인하였으며 그림 2의 (d) TCNQ complex salts는 2150 cm⁻¹, 1600 cm⁻¹등 각 wave number에서 TCNQ complex salts가 갖는 cyano group, double bond등의 피크가 관찰되었다.

표 2에 각 화합물에 대한 원소분석 결과가 나와 있는데 이론치의 오차범위에서 크게 벗어나지 않아 반응이 잘 진행된 것을 확인 할 수 있었다.

표 2. 화합물의 원소분석 결과
Table 2. Elemental analysis results

시료		원소				
		C	N	S	H	O
이론값	Li ⁺ TCNQ ⁻	68.0	26.5	0	1.91	0
	PMS	54.9	9.2	10.5	4.6	20.9
	TCNQ S. S.	75.2	21.0	0	3.8	0
	TCNQ C. S.	73.6	23.2	0	3.2	0
측정값	Li ⁺ TCNQ ⁻	68.8	27.1	0	2.0	0
	PMS	53.5	8.4	10.3	4.9	21.0
	TCNQ S. S.	74.5	21.2	0	3.6	0
	TCNQ C. S.	72.8	24.8	0	3.1	0

TCNQ S. S. : TCNQ simple salts
TCNQ C. S. : TCNQ complex salts

3.2 코팅 및 물성 측정

코팅방법으로는 일정한 크기의 흡을 가지고 있어 코팅면의 두께 조절이 용이하고 용액의 손실이 적은 bar 코팅을 실시하였다. 이 방법은 spin 코팅은 넓은 면에 균일한 두께로 코팅하기 어렵고, spray 코팅 또한 두께 조절이 어렵고 용액의 손실이 많으며 먼지 등의 불순물의 유입이 쉽다는 단점을 보완 할 수 있는 코팅 방법이다.

TCNQ complex salts 자체는 분말이라 서로 응집력이 없어 표면에 코팅할 수 없는 재료이기 때문에 코팅면의 물성이 좋고 TCNQ complex salts와 함께 용해 될 수 있는 아크릴계 고분자 바인더를 주로 이용하였고 범용 고분자를 이용하여 비교하였으며 각각 Binder 1, 2, 3이라 명명하였다. 또한 유리면에

대한 코팅성을 평가하기 위하여 아크릴계-실리카 공중합 고분자를 이용하였다[13].

TCNQ complex salts는 ion radical salts이므로 양전하와 음전하는 서로 상쇄되었어도 분자내에 dipole을 가지고 있기 때문에 이를 녹이려면 용매는 극성을 가져야 하며 코팅 후 휘발성이 좋아야 하기 때문에 NMP(N-methyl pyrrolidone), CH₃CN (acetonitrile), MEK(methyl ethyl ketone), IPA(isopropyl alcohol), DMF(N,N-dimethyl formamide)등을 일정비율로 혼합하여 사용하였으며 40℃의 열풍으로 약 3분간 건조하면 깨끗한 코팅면을 얻을 수 있었다.

TCNQ complex salts는 합성한 후 재결정 시키면 실온에서 회색빛 침상 결정 모양을 하고 있는데 바인더와 섞어 용매에 녹이면 초록빛을 띠고 코팅을 실시하면 회색빛의 작고 투명한 결정이 코팅면 전체를 덮고 있는 형상이 관찰되었다[14]. 그림 3의 (a)는 아크릴계 바인더에 해당하는 Binder 1 코팅면의 광학현미경 관찰 결과인데 결정의 크기는 수 μm에서 크게는 100μm에 이르며 이들이 서로 연결되어 전기 전도도를 나타낸다. 이를 좀 더 자세히 관찰한 SEM image가 그림 3의 (b)에 나와 있는데, 결정의 일부는 고분자 안쪽으로 일부는 표면에 돌출된 형상이 관찰되었다. 그림 4와 5에는 Binder 2와 3의 코팅면이 있는데 Binder 2는 Binder 1과 비슷한 형상을 하고 있으나 Binder 3의 경우는 고분자가 뭉쳐있는 형상을 볼 수 있는데 이는 열풍 세기에 의한 영향으로 예상되어 같은 온도의 오븐에서 건조시켜 보았다. Binder 1과 2의 경우는 오븐에서 건조시킬 경우 결정이 성장되지 않았으나 Binder 3은 그림 6에 나와 있는 바와 같이 오븐에서 서서히 건조시킬 경우 dendrite 형태의 결정이 성장되었다.

그림 3. Binder 1을 이용한 코팅면(40℃, air flow)

Fig. 3. Image of coating layer using Binder 1(40℃, air flow)

acrylic polyol과 경화제인 isocynurate를 혼합한 열경화성 코팅제로 2차 코팅을 실시한 코팅면의 형상이 그림 7에 나와 있는데 1차 코팅 시 표면에 돌출되어 있던 TCNQ complex salts가 자연경화제에 묻혀 있는 모습이 관찰되었다.

그림 4. Binder 2를 이용한 코팅면(40℃, air flow)

Fig. 4. Image of coating layer using Binder 2(40℃, air flow)

그림 7. 자연경화제를 이용한 2차 코팅면

Fig. 7. Image of second coating layer using acrylic polyol

그림 5. Binder 3을 이용한 코팅면(40℃, air flow)

Fig. 5. Image of coating layer using Binder 3(40℃, air flow)

기액제로 fumed silica를 TCNQ complex salts에 대하여 2.5, 5, 10 wt% 첨가한 코팅면의 관찰 결과가 그림 8에 나와 있다. 실리카를 첨가하지 않은 0%와 비교하면 silica를 첨가하지 않을 때에 비하여 결정의 크기가 비교적 많이 감소한 것을 관찰할 수 있으나 5% 이상에서는 크게 변화하지 않았다.

그림 6. Binder 3을 이용한 코팅면(40℃, oven)

Fig. 6. Image of coating layer using Binder 3(40℃, oven)

그림 9에 투명도를 측정한 결과가 나와 있다. 코팅을 실시하면 처음 코팅면은 초록색을 나타내나 일정 시간이 경과하면 초록색이 사라지며 TCNQ complex salts의 원래 색인 옅은 회색으로 변화한다. TCNQ 화합물이 회색빛 불투명한 결정인데도 불구하고 가시광선 투명도가 75%로서 투명성이 매우 좋은 이유는 결정이 서로 완전히 중첩되지 않아 가시광선이 결정 사이를 관통하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 TCNQ 결정이 표면을 덮는 비율이 높을수록 투명성이 떨어질 것으로 예측된다. 또한 한가지 특이한 사항은 TCNQ complex salts 층으로 코팅을 실시하면 투명도가 75% 정도이나 acrylic polyol과 경화제인 isocynurate를 혼합하여 자연경화성 코팅을 실시한 후 투명도가 87%로 증가하였다. 이는 그림 7에서 볼 수 있듯이 바인더 고분자 위의 비어있는 TCNQ complex salts 사이를 2차 코팅 시 메워 주기 때문에 고르지 못했던 코팅면의 표면의 평활도가 증가하여 가시광선 영역의 투과도를 증가시켰기 때문인 것이다.

이는 Binder 3이 사용 바인더 중 극성이 가장 작아 극성을 가지는 TCNQ complex salts, 용매와 상용성이 적은데, 강한 열풍이 가해졌을 경우 바인더의 segregation이 촉진된 것으로 사료된다.

1차로 Binder 1을 이용한 코팅을 실시하고

α -step surface profiler를 이용하여 측정한 코팅면의 두께 측정 결과가 그림 10과 11에 나와 있다.

그림 8. Silica를 첨가했을 때 코팅면
Fig. 8. Image of coating layer added silica

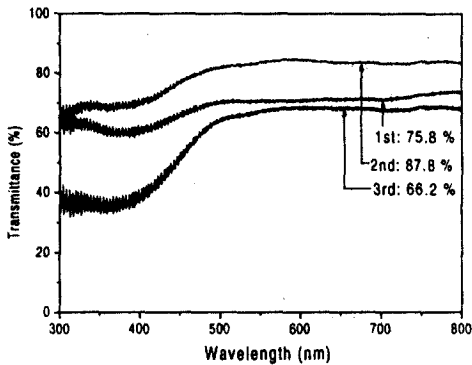


그림 9. UV/Vis을 이용한 투명도
Fig. 9. UV/Vis transmittance spectra

그림 10을 보면 고분자 자체의 코팅면의 두께는 대략 1 μm 이고 TCNQ complex salts 결정이 있는 부분은 대략 2~3 μm 인데 그림 11을 보면 자연경화제로 2차코팅을 실시하면 결정 사이의 빈 공간이 다 메워져 비교적 평활한 코팅면이 형성되었음을 알 수 있었다.

연필심 경도를 측정된 결과 Binder 1을 이용하여 1회 코팅한 코팅면의 경도는 3H이며 Binder 2는 2H였으나 Binder 3의 경우는 B로 측정되었다. Acrylic polyol과 경화제인 isocyanurate를 혼합하여 자연경화성 코팅을 실시한 후의 경도는 7H로 2차

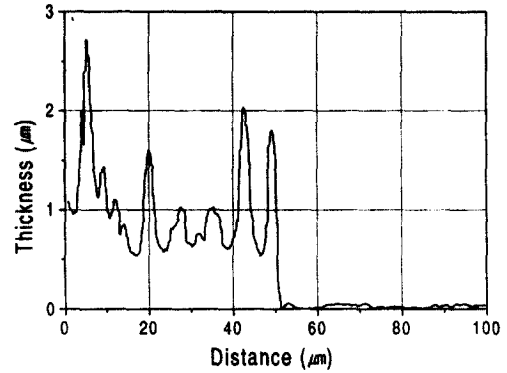


그림 10. Binder 1을 이용한 1차 코팅의 두께
Fig. 10. Thickness of first coating using Binder 1

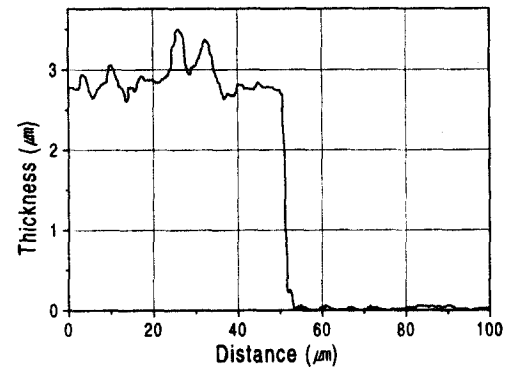


그림 11. 자연경화제로 2차 코팅한 두께
Fig. 11. Thickness of second coating using acrylic polyol

코팅을 실시할 경우 투명도뿐만 아니라 기계적 성질도 우수하게 증가하는 것을 알 수 있었다[15]. Binder 1과 2를 이용한 경우 접착력은 4B이며 acrylic polyol과 경화제인 isocyanurate를 혼합하여 자연경화성 코팅을 실시한 후에는 5B로 1, 2차 코팅 시 모두 비교적 강하게 접착되어 있는 것이 관찰되었다. 연필심 경도와 마찬가지로 Binder 3의 경우는 접착력이 거의 없는 상태, 즉 0B로 측정되었다. 유리표면에 대한 코팅성 평가를 위하여 사용한 아크릴계-실리카 공중합 고분자 바인더의 경우는 PET 필름 위에 코팅을 실시하면 0B로 접착력이 전혀 없었으며 유리 위에 코팅을 실시하였을 경우는 5B로 접착력이 아주 우수한 것으로 관찰되었다.

3.3 전기전도도 측정

TCNQ complex salts의 농도를 변화시키고 코팅면에서의 결정의 형상을 관찰하면서 전도도 및 표면저항을 측정한 결과, TCNQ complex salts의 결정이 서로 연결되었을 때 전도도가 나타나며 그림 3과 같은 경우 가장 좋은 값을 보이는데 전기 전도도는 10^{-2} S/cm 이며 표면저항은 $10^5 \Omega/\square$ 로 나타났다. 코팅면의 TCNQ complex salts의 밀도를 증가시키면 전도도가 향상될 것으로 예상하여 용액의 TCNQ complex salts 농도를 증가시켜 코팅을 실시하였으나 결정의 밀도와 전도도는 크게 변화하지 않았다. 또한 TCNQ complex salts 코팅면 위에 자연경화제로 코팅을 실시할 때 두 번째 코팅면의 두께를 얇게 하여 전체 코팅면의 두께를 3~4 μm 로 하면 표면저항이 $10^6 \Omega/\square$ 로 관찰되었다.

기해제로 silica를 사용한 경우의 전기전도도가 그림 12에 나와 있는데 silica의 함량에 따라 큰 변화를 나타내지 않았다.

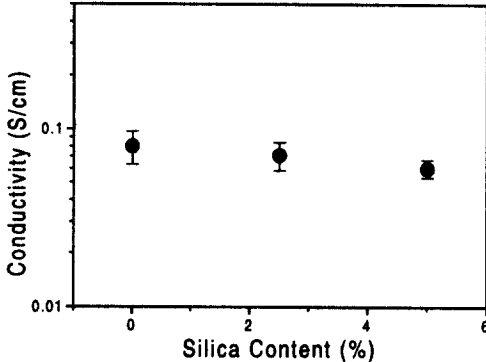


그림 12. Silica 함량에 따른 전기전도도 변화
Fig. 12. Conductivity as a function of silica contents

3.4 열 안정성 평가

상온과 40, 60, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 일정시간 열처리 한 후 측정된 전도도가 그림 13에 나와 있다. 60 $^{\circ}\text{C}$ 와 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우 약 100시간 경과 후 전기전도도가 초기 10^{-2} S/cm에서 10^{-3} S/cm로 감소하다가 300시간 경과 후에는 크게 감소하여 전기전도특성이 나타나지 않았으며 표면저항도 초기 $10^5 \Omega/\square$ 에서 100시간 경과 후

$10^7 \Omega/\square$ 로 점차적으로 증가하다가 300시간 경과 후에는 $10^{12} \Omega/\square$ 이상으로 크게 증가하였다. 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우는 오히려 약 1200시간 경과 후 전기전도도가 약간 증가하였으며 시간이 지나도 증가된 값은 유지되는 것을 관찰할 수 있었으며 표면저항은 변화하지 않았다. 실온의 경우는 시간이 지남에 따라 전도도가 미세하게 감소하였으며 표면 저항은 4,000시간 경과 후에도 $10^5 \Omega/\square$ 에서 변화하지 않았다.

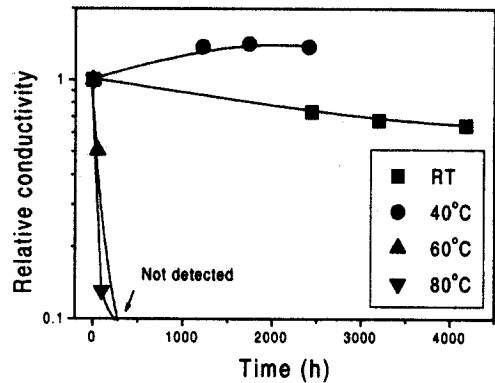


그림 13. 시간에 따른 전기전도도의 변화
Fig. 13. Relative conductivity as a function of time

4. 결 론

(1) 전도성 유기 화합물인 N-methyl phenazinium TCNQ complex salt를 고분자 바인더를 이용하여 bar 코팅을 실시한 결과, 바인더, 용매, TCNQ complex salts등의 성분이 일정 함량이 되었을 때 가장 좋은 전도도와 물성을 나타내었으며 아크릴계 바인더를 사용하였을 경우 경도, 접착력 등의 코팅성이 가장 좋은 것으로 나타났다.

(2) 아크릴계 바인더와 TCNQ complex salts를 이용한 1차 코팅의 두께는 대략 2 μm 이며 전기 전도도는 10^{-2} S/cm, 표면저항은 $10^5 \Omega/\square$, 투명도는 75%로 나타났으며 여기에 acrylic polyol과 경화제인 isocyanurate를 혼합한 자연경화제로 2차 코팅을 실시한 후에는 투명도가 87%로 증가하였으며 이 보호 코팅층의 두께를 얇게 조절하였을 경우 표면 저항이 $10^6 \Omega/\square$ 로 관찰되었다.

(3) 안정성 시험결과 상온과 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 시간이 지남에 따라 코팅면의 전도도는 미세하게 감소하거나 다소 증가하는 등 거의 변화가 없었으며 표면저항도

변화하지 않았다.

(4) TCNQ complex salts를 이용한 코팅재료는 표면 저항이 $10^5 \Omega/\square$ 이고 투명도가 75%로 높으며 자연경화제로 2차 코팅을 할 경우 표면을 안정하게 보호하고 투명도도 87%로 높으면서 표면저항이 $10^6 \Omega/\square$ 이므로 이 두 경우 모두 투명성을 필요로 하는 대전방지제로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 산·학·연 공동기술 개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌으며 기초과학 지원연구소 서울 분소의 연구 기기를 사용하였으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] M. Mitial and B. K. Guha, "Industrial Fires and Explosions due to Electrostatic Ignition", *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 16, pp. 325-329, (1993).

[2] Y. M. Chang, J. H. Jung, K. H. Lee, C. K. Chung and D. C. Lee, "A Study on the Electrostatic Characteristics of the Materials Treated by Antistatic Additives", *J. KIIS*, Vol. 10, pp. 20-27, (1996).

[3] C. D. Jaeger and A. J. Bard, "Electrochemical Behavior of Donor Tetracyanoquinodimethane Electrodes in Aqueous Media", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 102, No. 17, pp. 5435-5442, (1980).

[4] K. Takemoto, Y. Inaki and R. M. Ottenbrite, "Functional Monomers and Polymers", New York and Basel : Marcel Dekker, Inc. (1987).

[5] A. Rembaum, A. M. Hermann, F. E. Stewart and F. Gutmann, "Electronic Properties of Some TCNQ Complexes", *J. Phys. Chem.*, Vol. 73, No. 3, pp. 513-520, (1969).

[6] R. W. Day, H. Karimi, C. V. Francis, J. F. Kinstle and J. Q. Chambers, "Synthesis of Aliphatic Polyesters Containing Tetracyanoquinodimethane Units by Low-Temperature Polycondensation Reactions",

J. of Poly. Sci. : Part A : Polymer Chemistry, Vol. 24, pp. 645-654, (1986).

[7] L. R. Melby, "VII. Salts derived from the 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane anion-radical and benzologues of quaternary pyrazinium cations", *Can. J. Chem.*, Vol. 43, pp. 1448-1454, (1965).

[8] M. W. Forkner, L. L. Miller and S. F. Rak, *Synth. Met.* 36, 65 (1990).

[9] D. L. Trumbo, T. K. Chen, H. J. Harwood, "Synthesis and Electrical Conductivity of TCNQ Complex Salts with Polycations Containing Sulfur Atoms in the Main Chain", *Macromolecules*, Vol. 14, pp. 1139-1140, (1981).

[10] W. R. Hertler, H. D. Hartzler, D. S. Acker, R. E. Benson, "Substituted Quinodimethans. III. Displacement Reactions of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 84, pp. 3387-3393, (1962).

[11] A. Sugimoto, T. Kotani, J. Tsujimoto, S. Yoneda, "Preparation and Properties of Electron Donor Acceptor Complexes of the Compounds having Cpto-dative Substituents", *J. Heterocyclic Chem.*, Vol. 26, pp. 435-440, (1989).

[12] L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, "Substituted Quinodimethans. I. Anion Radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 84, pp. 3374, (1962).

[13] Y. Wei, J. M. Yeh, D. Jin, X. Jia, J. Wang, "Composites of Electronically Conductive Polyaniline with Polyacrylate-silica Hybrid Sol-Gel Materials", *Chem. Mater.* Vol. 7, pp. 969-974, (1995).

[14] N. Tomio, S. Shigeru, T. Kikuko, "Conducting Varnish Composition". US Patent No. US5009811.

[15] ASTM D 3363-92a : "Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test".