

가용성 전도성 고분자 Poly(3,4-ethylenedioxothiophene)의 제조 및 물성

이영관[†] · 박석용 · 이정희

성균관대학교 화학공학과

(1998년 8월 26일 접수)

Synthesis and Characterization of a Soluble Conducting Polymer, Poly(3,4-ethylenedioxothiophene)

Youngkwan Lee[†], Seokyong Park, and Junghee Lee

Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University,

300 Chunchun-Dong, Jangan-Ku, Suwon 440-746, Korea

[†]e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr

(Received August 26, 1998)

요약: 가용성 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxothiophene) (PEDOT)을 다양한 중합 조건에서 제조하였다. 중합시 사용된 용매와 개시제 및 중합시간의 변화에 따른 PEDOT의 분자량, 전기 전도도, 용해도 및 광학성질 등을 관찰하였다. 중합시간이 길어질수록 분자량이 증가하였으며, 메탄올과 ferric toluenesulfonate를 용매와 개시제로 사용할 경우 가장 높은 용해도와 전기 전도도를 나타내었다. PEDOT의 용해시에는 chloroform을 용매로 사용할 경우에 가장 좋은 물성을 얻을 수 있었다. 이때, 용해도는 90% 이상을 나타내었으며, 용액 주조한 필름의 전기 전도도는 1.85 S/cm의 값을 나타내었다.

ABSTRACT: A soluble conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxothiophene) (PEDOT), has been prepared in various synthetic conditions. The physical properties of a resulting polymer, such as molecular weight, electrical conductivity, solubility, and optical property, were monitored with the variation of polymerization solvent, oxidant and reaction time. An increase in the molecular weight with reaction time was observed and the best results in the solubility and conductivity was obtained using methanol and ferric toluenesulfonate as a solvent and an oxidant, respectively. In the case that PEDOT was in chloroform solution, the optimum physical properties were obtained: The solubility reached up to >90% and the conductivity of the cast film was 1.85 S/cm.

Keywords: soluble conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxothiophene).

서 론

전도성 고분자는 전기적 성질은 우수한데 반해, 기존의 범용 고분자와 비교하여 기계적 성질이나 가공성 등의 물리적인 성질이 떨어진다는 단점을 가지고 있어 응용하기에는 아직도 많은 제약을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 여러 가지 방법들이 제안되었다. 전도성 고분자의 불용성을 개선하여

가공성을 향상시키기 위한 방법으로는, 단량체의 구조를 변형하거나,^{1,2} 가용성이 있는 전구체를 합성하는 방법³ 등이 소개된 바 있으며, 최근에는 특수한 도판트를 이용하여 가공성을 부여하는 방법이 소개된 바 있다.⁴⁻⁹ 단량체의 구조 변형이나 전구체 합성 방법은 주로 전도성 고분자를 환원상태에서 가공성을 부여하는 방법이지만, 특수 도판트를 이용하는 방법은 전도성 고분자가 산화되었을 때, 즉 도핑되어 전

기 전도도를 나타낼 수 있을 때에 가용성을 부여하는 점에서 차이가 있다. 전도성 고분자에 가용성을 부여 하게 되면 성형 가공성이 향상되어 용융분야가 더욱 광범위해지며, 또한 이는 일반 범용고분자와의 볼엔딩이 가능하여 전도성 고분자의 기계적 성질의 보완도 가능하게 된다.¹⁰ 특수한 유기산 도판트를 이용하여 전도성 고분자에 가용성을 부여할 수 있는 방법들을 살펴보면, polyaniline (PANI)과 polypyrrole (PPy) 등을 dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 또는 camphorsulfonic acid (CSA)와 같은 구조가 크고 긴 알킬기를 갖는 기능성 유기산으로 도핑하면 분자간의 인력이 감소되어 *m*-cresol, chloroform 등과 같은 일반적인 유기용매에 용해될 수 있음이 보고된 바 있다.⁴⁻⁹ DBSA의 경우 긴 알킬사슬의 무극성 부분과 슬픈산(SO_3^-)기의 극성 부분의 상호작용으로 가용성이 증가한다고 알려져 있다.

최근 독일의 Bayer사에서 thiophene의 구조에 ethylenedioxy그룹을 ring의 형태로 갖고 있는 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT)이라는 전도성 고분자 단량체를 소개한 바 있다. 이 단량체는 ethylenedioxy기에 의한 전자 공여 효과에 의하여 thiophene보다 낮은 광학 밴드갭 (760~780 nm 또는 1.6~1.7 eV)을 갖고 있으며, 이는 방전성 코팅 물질에 응용이 가능하고 전기적으로 산화/환원의 가역 반응에 의하여 새로운 발색단을 나타내는 전기변색 물질 등에 응용이 가능한 것으로 알려져 있다. 또한 다른 전도성 고분자에 비해 산화상태의 고분자 흡수 밴드가 적외선 영역에 존재함으로 인해 투명한 성질을 갖는 특성이 있다.¹¹⁻¹⁴

본 연구에서는 위에서 기술한 바와 같이 전도성 고분자로서 우수한 물성을 가지고 있는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)을 이용하여 유기 용매에 가용성을 부여하기 위한 최적의 중합 조건 및 가용화 방법을 찾고자 하였다. 이를 위하여 산화제의 종류, 중합용매, 중합온도, 중합시간 등을 변화시켜 가며 PEDOT을 중합하였으며, 이를 다양한 유기용매 (chloroform, *m*-cresol, NMP, DMSO)에 유기산 도판트로서 DBSA를 선택하여 이들의 함량을 변화시켜가며 용해시켰다. 각각의 반응조건에 따른 분자량의 변화, 용해도, 용액의 광학특성 및 용액주조한 필름의 전기 전도도를 측정하여 최적의 전기 전

도도와 용해도를 나타내는 중합조건 및 용매를 찾기 위한 연구를 수행하였다.

실험

시약. 단량체인 EDOT는 독일 Bayer사의 시약을 구입하여 감압 증류하여 사용하였다. 산화제인 ferric toluenesulfonate (FTS)는 Bayer사의 시약을 정제없이 사용하였으며 FeCl_3 와 ammonium persulfate (APS)는 Aldrich사의 시약을 정제없이 사용하였다. 용매로 사용한 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)과 dimethylsulfoxide (DMSO), *m*-cresol, chloroform은 시판되는 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. PEDOT의 정제시 사용한 중류수는 2차 중류수를 사용하였다.

PEDOT의 제조. PEDOT은 가용성 polypyrrole의 제조와 동일한 방법으로 합성하였다.⁶ 교반기, 가열기, 환류냉각기가 장치된 500 mL 삼구 플라스크에 EDOT 단량체와 중합용매를 첨가한 후, 도판트와 산화제를 동일한 용매에 녹여 반응기에 서서히 첨가하며 교반시켰다. 도판트는 DBSA를 사용하였고, 용매의 종류는 물, chloroform, acetonitrile, benzonitrile, 메탄을 등을 사용하였다. 산화제로는 FeCl_3 , FTS, APS 등을 이용하였다. 반응후 과량의 중류수와 메탄올을 첨가하여 반응을 종결하였다. 침전된 PEDOT는 중류수와 메탄올로 수회 세척하여 미반응된 개시제와 도판트를 제거하였으며, 여과하여 25 °C 진공 건조기에서 24시간 건조하여 분말 형태의 PEDOT을 제조하였다.

PEDOT의 가용화 및 필름의 제조. 분말 형태로 얻어진 PEDOT을 chloroform, *m*-cresol, DMSO, NMP 등의 일반 유기용매에 용해시켰다. 용해 방법은, PEDOT의 농도를 2 wt%로 고정하고 DBSA를 동일한 무게 분율로 첨가하여 초음파 세척기에서 30분동안 교반후 1 μm Teflon syringe filter로 여과하였으며, 용해도는 syringe filter에서 걸려진 PEDOT의 무게를 측정하여 계산하였다. 여과된 용액은 용액주조 방법을 이용하여 유리판 위에서 필름으로 제조하였다. 필름 제조시 용매의 종류에 따라 chloroform은 25 °C 1일간, *m*-cresol 110 °C 3일간, DMSO 70 °C 2일간, NMP 70 °C 2일간 진공

건조기에서 건조하였다.

분석장치. 전기 전도도 측정은 Keithley사의 236 source/measure unit를 사용하여 four probe method로 상온에서 측정하였다. PEDOT의 광학적 특성은 회전 도포법으로 얻은 필름을 ATI사의 UV2 를 사용하여 UV/Vis 스펙트럼을 측정하였다. 용액의 UV/Vis 스펙트럼의 측정은 Hewlett Packard사의 8453 분광 광도계를 이용하였다. 분자량 측정은 Waters사의 GPC 500 (515 HPLC pump, 717 plus autosampler, 2487 dual λ absorbance detector 장착)을 이용하였다.

결과 및 고찰

종합 방법에 따른 전기 전도도 및 용해도. 가용성 PEDOT를 제조하는데 있어서 최적의 용매와 산화제를 선정하기 위하여 다양한 중합조건으로 중합하였다. PEDOT의 일반적인 중합방법은 실험편에 기술한 바와 같으며 단량체, 개시제 그리고 도판트의 함량은 1/2.33/0.5의 몰비로 일률적으로 고정하였다. PEDOT의 중합시에는 용해도를 높이기 위하여 폴리피롤의 경우에서와 같이 전도성 고분자간의 인력을 최소화할 수 있도록 긴 알킬 사슬을 보유하는 DBSA를 도판트로 첨가하였다.⁶ 중합 조건에 따른 전기 전도도와 용해도를 Table 1에 나타내었다. 전기 전도도는 중합후 메탄올과 물로 세척한 후 24시간 건조한 후 얻어진 PEDOT 분말을 압축하여 필름으로 제조한 것과 chloroform 용매에 용해후 syringe filter로 여과한 용액을 필름으로 주조한 시편의 전기 전도도를 비교하여 나타내었다. 일반적으로 여과후의 시편의 전기 전도도가 여과전의 시편보다 낮게 나타났다. 이는 여과후에는 높은 전기 전도도를 나타내는 고분자량의 PEDOT의 용해도가 낮기 때문에 여과시에 제거되기 때문인 것으로 사료된다. 중합시 용매의 선택에 따른 물성의 변화를 조사하였으며 이는 다음과 같다. 물을 용매로 하여 중합할 경우, 단량체인 EDOT의 용해도가 아주 낮기 때문에 과량의 용매가 사용되어야 하는 문제점이 관찰되었다. 또한 이렇게 하여 얻어진 PEDOT는 유기용매에 전혀 용해되지 않는 것으로 관찰되었다. Chloroform 용매에서 개시제로 FeCl_3 를 사용하여 중합한 경우에

Table 1. Solubility and Conductivity for Various Polymerization Conditions with the Ratio of Monomer/Oxidant/Dopant = 1/2.33/0.5

solvent	oxidant	polymer- ization time(hr)	conductivity(S/cm)		
			before membrane	after membrane filtration	solvability (%) (in CHCl_3) (0.45 μm)
water	FeCl_3	24	0.86	-	×
	APS	24	0.0018	-	×
CHCl_3	FeCl_3	24	0.32	0.008	>80
	FTS	24	0.56	-	×
acetonitrile	FeCl_3	24	0.62	0.00069	38
	FTS	24	0.36	0.063	48
CH_3OH	FeCl_3	60	11.6	0.37	40<
	FTS	40	0.0132	0.0132	100
	FTS	60	3.03	1.85	>90

는, 용해도는 80% 이상이지만 전기 전도도는 비교적 낮은 0.32 S/cm를 나타내었다. 이는 chloroform의 극성도가 비교적 낮아 효율적인 도핑이 일어나지 않기 때문인 것으로 사료된다. 또한 acetonitrile을 중합용매로 사용한 경우에는 용해도나 전기 전도도가 매우 낮게 나타났다. 본 연구에서 수행된 실험의 범위에서는 메탄올을 중합 용매로 사용하고 FTS를 개시제로 사용하여 중합하였을 때 전기 전도도와 용해도가 가장 높게 나타났으며, 동일한 시스템에서는 반응시간이 길어짐에 따라 전기 전도도는 증가하였으며 용해도는 약간 감소하였다. 이는 중합시간이 길어짐에 따라 분자량이 증가하며 일정 분자량 이상의 고분자는 용해도가 낮아져 여과시에 제거되기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 중합시간에 따른 분자량의 변화는 추후에 자세히 논하고자 한다. 중합 수율은 PEDOT/(EDOT+DBSA)를 중량비로 계산하였을 경우 약 60%를 나타내었으며, 이를 chloroform에 용해하면 푸른색의 투명한 용액이 얻어진다.

중합시간에 따른 PEDOT의 전기 전도도와 용해도 및 분자량. 가용성 PEDOT를 제조하는데 있어서, 가장 우수한 용해도와 전기 전도도를 나타내었던 메탄올/FTS 반응조건에서 중합시간에 따른 chloroform에 대한 용해도와 전기 전도도를 측정하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. 이때, 용해도를 보다 정확하게 측정하기 위하여, 용액 제조후 용해되지 않은 부분을 여과하기 위하여 0.45 μm syringe filter를 이용하였

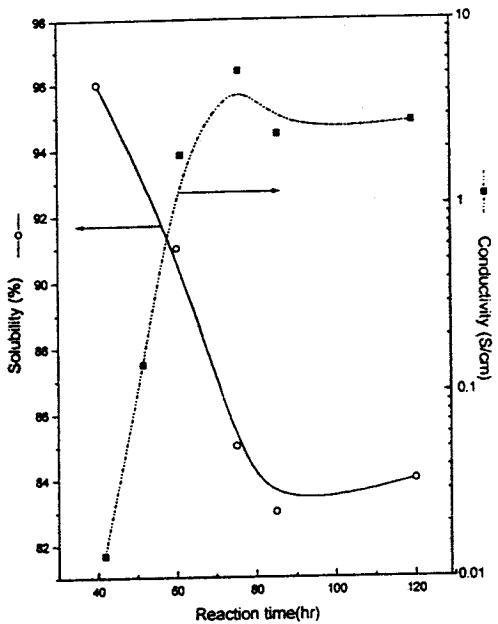


Figure 1. Solubility and conductivity vs. reaction time (Polymerization condition : methanol/FTS/25 °C / 60 h).

으며 전기 전도도는 여과후의 용액주조한 필름의 전기 전도도를 측정하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 중합시간이 길어질수록 용해도는 감소하며 전기 전도도는 증가하는 것을 알 수 있다. 중합시간에 따른 용해도의 감소폭은 비교적 적은 것으로 나타났으며 약 80시간의 반응후에도 약 80% 이상의 일정한 용해도를 나타낸다. 용해도가 감소하는 원인은 아마도 반응 시간의 증가에 따라 PEDOT의 분자량이 증가하기 때문으로 유추할 수 있다. PEDOT의 경우 일정 분자량 이상의 고분자는 chloroform에 용해도가 감소하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 전기 전도도는 60시간의 반응 후에는 거의 일정하며 약 3 S/cm 정도를 나타내었다. 일반적으로 공액이중결합의 수가 증가함에 따라 밴드갭은 감소하며, 따라서 전기 전도도는 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 따라서 전기 전도도의 증가와 용해도의 감소 원인은 전체적인 분자량의 증가와 관련이 있는 것으로 사료되며, 중합시간에 따른 분자량의 변화를 자세히 관찰하기 위하여 GPC를 이용하였다. 이때 이동상의 용매로는 chroloform을 사용하였고 얻어진 chromatogram을

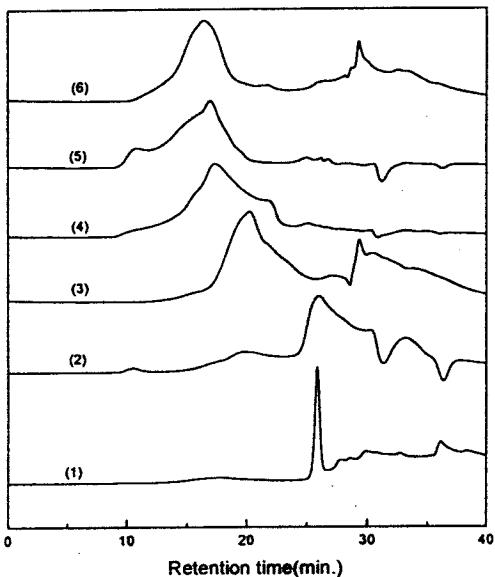


Figure 2. GPC chromatograms for various reaction time (Polymerization condition : methanol/FTS/25 °C / 60 h). (1) DBSA, (2) 40 h, (3) 50 h, (4) 60 h, (5) 75 h, and (6) 120 h.

Fig. 2에 나타내었다. 40시간동안의 중합에서는 저분자 영역이 대부분을 차지하며 DBSA의 함량이 비교적 많은 것으로 나타났다. 중합시간이 약 50시간을 지나면서부터 고분자량의 PEDOT가 생성되는 것이 관찰되었다. GPC를 이용하여 PEDOT의 정확한 분자량은 알 수 없지만, polystyrene을 표준으로 하여 예측하였을 때의 (3), (4), (5), (6)의 분자량은 약 9200, 33000, 126000, 106000 g/mol 정도로 계산된다. 일반적으로 중합시간이 길어질수록 분자량은 증가하다가 75시간 이후에는 거의 일정한 값을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 중합시간에 따른 용해도와 전기 전도도에서 나타난 바와 같이 약 75시간의 반응후에 일정한 값을 나타내는 결과와 유사함을 알 수 있다. 용해도와 전기 전도도를 고려해볼 때 중합시간은 60시간이 최적조건임을 알 수 있다.

용해시 첨가된 DBSA양에 따른 PEDOT 용액의 용해도와 전기 전도도 및 분자량. 중합된 PEDOT을 용해하는데 있어서 최적의 용해조건을 확인하기 위하여, 메탄올에서 개시제 FTS를 사용하여 실온에서 60시간동안 중합하여 얻은 분말 상태의 PEDOT에

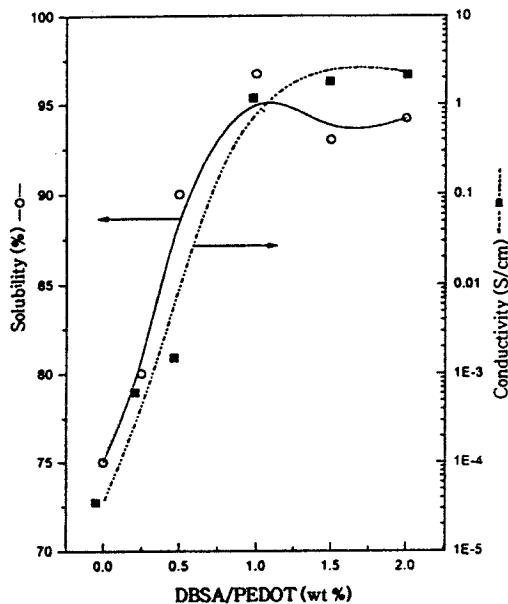


Figure 3. Solubility and conductivity for various DBSA content (Polymerization condition : methanol/FTS/25 °C/60 h).

다양한 비율로 DBSA를 첨가하여 chloroform에 용해하였으며, 이때의 용해도와 여과후에 필름으로 주조한 시편의 전기 전도도를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 용해도 측정은 $0.45 \mu\text{m}$ syringe filter를 사용하였다. 첨가된 DBSA의 함량이 PEDOT에 대한 무게 분율로 0.5 이상에서는 90% 이상의 높은 용해도를 나타내지만, 이보다 낮은 범위에서는 용해도가 감소하였다. DBSA의 함량이 낮은 경우에는 가용성을 부여하는데 필요한 유기산이 부족하기 때문인 것으로 유추된다. 그러나 DBSA의 함량이 보다 더 증가하는 경우에는 용해도에는 별 차이가 없는 것으로 나타났다. 그리고 첨가된 DBSA 양에 따른 전기 전도도의 변화를 살펴보면, DBSA 함량이 증가할수록 높은 전기 전도도를 나타내며, DBSA/PEDOT 무게 분율이 1 이상에서는 거의 비슷한 전기 전도도를 나타낸다. 따라서 최적의 전기 전도도와 용해도를 나타낼 수 있는 조건은 DBSA/PEDOT의 무게 분율은 1이었다. 이 결과는 가용성 polypyrrole과 유사한 것을 알 수 있다.⁶ Fig. 4에 용해시 첨가된 DBSA 양에 따른 GPC chromatogram을 나타내었다. 이동상의 GPC 칼럼 내의 보존 시간이 약 25분정도에서 DBSA가

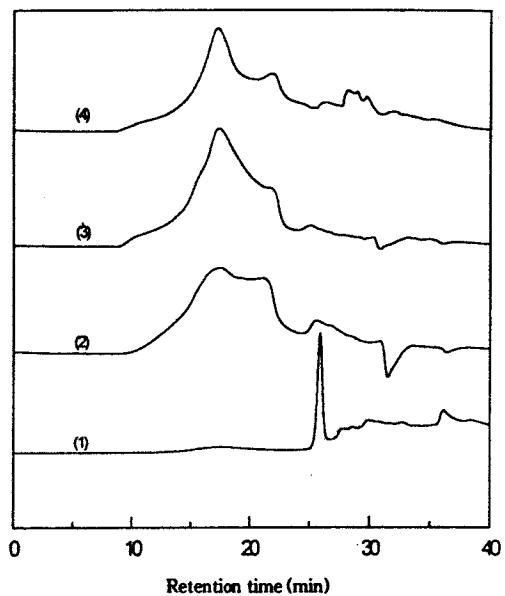


Figure 4. GPC chromatograms for various DBSA content (DBSA/PEDOT) : (1) DBSA, (2) 0.5/1, (3) 1/1, and (4) 2/1.

관찰되며 PEDOT의 형성은 약 10~22분 정도에서 관찰된다. DBSA가 0.5와 1의 비율로 첨가된 (2)와 (3)을 관찰하여 보면 DBSA 함량이 증가함에 따라서 고분자량의 PEDOT의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 DBSA의 함량이 증가함에 따라 약 22분의 보유시간 (retention time)에 나타나는 분율은 감소하고 약 17분에서의 유출되는 함량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 DBSA의 함량의 증가에 따라 보다 높은 분자량의 분율이 증가하는 것으로 해석될 수 있다. 그러나 DBSA의 함량이 1 이상이 되면 별 다른 차이점을 발견할 수 없었다. 따라서 용해시 첨가되는 DBSA의 함량은 PEDOT과 동일한 무게 분율일 경우가 최적 조건임을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에서의 결과와 유사함을 알 수 있다.

다양한 유기 용매에 따른 용해도 및 용액물성. 위에서와 같이 동일한 방법으로 제조한 PEDOT를 여러 가지 유기 용매(chloroform, *m*-cresol, DMSO, NMP)를 사용하여 용해시켰을 때의 용해도와 전기 전도도를 Table 2에 나타내었다. 도표에 나타난 바와 같이 chloroform을 이용하여 용해시켰을 때 가장 우수한 결과를 나타내었다. 이는 DBSA를 도판트로

Table 2. Solubility and Conductivity of PEDOT in Various Solutions

solvent	conductivity(S/cm)	solubility(%)
CHCl ₃	1.85	>90
<i>m</i> -cresol	1.3×10^{-4}	72
DMSO	1.2×10^{-5}	60
NMP	3.5×10^{-4}	58

Polymerization condition : methanol/FTS/25 °C/60 h.

하여 제조한 PEDOT의 경우에는 DBSA에 존재하는 긴 alkyl 사슬이 비교적 극성이 낮은 chloroform과 친화력이 좋아 용해도가 가장 우수한 것으로 사료된다.⁷ 또한 용해도와 전기 전도도를 동시에 비교하여 보면, 높은 용해도를 나타내는 chloroform에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내고 있다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 용해도가 떨어지는 경우에는 분자량이 큰 PEDOT이 syringe filter를 통과하지 못하며 분자량이 낮은 경우에는 공액이 중결합의 사슬길이가 짧아 전기 전도도가 낮게 나타나는 것으로 사료된다. Fig. 5에 유기 용매의 변화에 따른 PEDOT 용액의 UV/Vis 스펙트럼을 나타내었다. 보다 정확한 판독을 위해서는 근적외선 영역까지 흡수 스펙트럼을 관찰하는 것이 바람직하지만, 본 연구에서 사용된 기기의 특성상 1100 nm까지의 스펙트럼만을 관찰할 수 있었다. *m*-Cresole 용액의 경우에는 약 400~1000 nm 영역에서 흡수 밴드가 꾸준히 증가하다가 약 1050 nm부터 흡수가 감소하는 것이 관찰되었으며, chloroform 용액의 경우에는 1000 nm 이상까지도 꾸준히 증가하는 것이 관찰되었다. 일반적으로 도핑에 의하여 전하를 이동할 수 있는 종이 생성이 되면 이들은 보다 낮은 밴드갭을 형성하여 높은 파장의 영역에서 흡수가 일어난다. 따라서 *m*-cresol보다 chloroform 용액에서 전하를 이동할 수 있는 종이 비교적 많이 형성되는 것으로 유추되며 따라서 전기 전도도도 높은 것으로 예측할 수 있다. DMSO와 NMP에서는 약 650 nm에서 흡수 밴드가 보이고 그 이상에서는 전혀 흡수가 일어나지 않았으며 이들 용액에서는 도핑율이 아주 낮으며 전기 전도도 또한 낮을 것으로 생각할 수 있다. 이는 또한 용매의 극성에 따른 PEDOT 고분자 사슬의 입체형태 (conformation)에 의한 영향으로도 해석될 수 있다. 비교적 극성이 낮은 chloroform의 경우에는 전하 수송이 보다

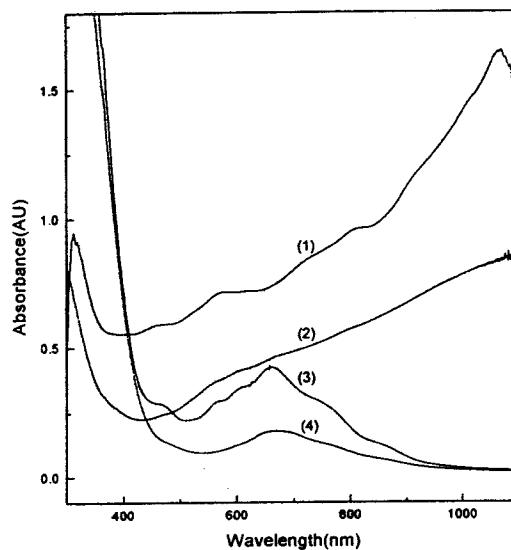


Figure 5. UV/Vis spectra of solution using various solvent (Polymerization condition : methanol / FTS / 25 °C/60 h). (1) *m*-cresol, (2) chloroform, (3) DMSO, and (4) NMP.

원활한 입체형태를 취할 수 있으며 DMSO와 같은 극성의 용매에서는 이와 반대되는 현상이 발생하는 것으로도 이해할 수 있다. 이를 규명할 수 있는 보다 자세한 연구는 현재 진행 중이다. 본 연구에서 수행된 연구 범위 내에서는, PEDOT에 가용성을 부여할 수 있는 유기 용매 중 chloroform이 가장 우수한 용액 물성을 나타내었으며 가공후의 필름의 전기적 성질도 가장 우수함을 알 수 있었다.

결 론

1. 전도성 고분자인 PEDOT에 가용성을 부여하기 위한 중합 조건은 메탄올에서 개시제로 FTS를 사용하였을 경우가 가장 높은 전기 전도성, 용해도 및 투명도를 나타내었다.
2. 메탄올에서 FTS를 개시제로 사용하여 PEDOT을 제조할 때 중합시간이 길어짐에 따라 용해도는 감소하였으며 70시간 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었고, 전기 전도도는 점차로 증가하다가 60시간 부터 거의 일정한 값을 나타내었다.
3. PEDOT의 용해시 첨가되는 도판트의 양은

PEDOT과 동일한 무게분율로 투입하였을 경우 가장 높은 용해도를 나타내었고, 전기 전도도는 도판트의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 도판트가 PEDOT과 같은 무게분율 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었다.

4. DBSA로 도핑된 PEDOT은 극성 유기 용매인 DMSO, NMP 및 *m*-cresol보다는 비교적 극성이 낮은 chloroform에서 높은 용해도와 전기 전도도를 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 1998년 과학재단의 핵심전문 연구지원비로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Jen, R. Oboddie, and R. L. Elsenbaumer, *Polym. Matl. Sci. Eng.*, **53**, 79 (1985).
2. A. Kumar and J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **29**(23), 7629 (1996).
3. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
4. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 5301 (1997).
5. E. K. Miller, K. Lee, A. J. Heeger, J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **84**, 821 (1997).
6. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
7. C. Lee, J. Y. Lee, and H. S. Lee, *Synth. Met.*, **84**, 149 (1997).
8. Y. Shen and M. Wan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.*, **35**, 3669 (1997).
9. J. Joo, C. Chung, J. K. Lee, J. K. Hong, W. P. Lee, S. M. Long, A. J. Epstein, H. S. Woo, K. S. Jang, and E. Oh, *Synth. Met.*, **84**, 831 (1997).
10. R. B. Bjorklund and B. Lidberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1293 (1986).
11. F. Yonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinz, and M. Dietrich, U. S. Patent 5,035,926 (1991).
12. G. Heywang and F. Jonas, *Adv. Matl.*, **4**, 116 (1992).
13. J. C. Gustafsson, B. Liedberg, and O. Inganäs, *Solid State Ionics*, **69**, 145 (1994).
14. J. C. Carlberg and O. Inganäs, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), L61 (1997).
15. H. Dennis, K. M. O'connell, R. A. Petersea, and M. J. Kelly, *R&D Report CMC*, **42**, 32 (1983).