

전기 전도성 고분자의 전망

김 정 엽

1977년 유기고분자인 polyacetylene(PAC)을 I_2 로 도핑하면 전기전도성이 10^3 S/cm 정도가 된다는 획기적인 발견이래¹ 전기전도성 고분자에 대한 연구가 활발하게 진행되어 오고 있으며 전기전도성고분자를 이용한 제품으로써 1987년 일본의 Bridgestone 社와 Seiko Electronic Component 社가 공동연구 개발한 polyaniline-Li-Al 배터리가 시판되게 되었다.² 이로써 고분자 물질로 유기 금속을 만들 수 있다는 가능성이 증명된 후 만 10년 만에 상품이 개발되었다.

전기전도성 고분자에 대한 총설은 본 학회지에 두번씩이나 소개되었고^{3,4} 한국화학공학회와 “화학공업과 기술” 지에도 소개되었을 뿐 만 아니라⁵ 외국에서도 많은 예를 볼 수 있다.⁶⁻⁸ 따라서 여기에서는 전기전도성 고분자물질이 가지는 특성과 장.단점에 관한 문제 및 새로이 개발되고 있는 전기전도성 고분자물질을 소개하고 응용개발의 가능성과 이 물질에 대한 앞으로의 전망을 소개하려고 한다.

분자간의 전자 이동

고분자물질이 공액이중결합을 가지게 되면 π 결합을 하고 있는 전자들이 delocalization을 하게 되고 그 결과 분자내 전하이동이 가능할 것이라 예측된다. 그러나 고분자 물질의 분자량은 무한한 것이 아니고 따라서 고분자물질이 전기전도성을 가지려면 분자간의 전하이동이 가능해야 할

것이다.

분자간의 전하이동은 Fig. 1에서와 같이 폴리아세틸렌과 같은 공액이중결합의 구조를 가진 분

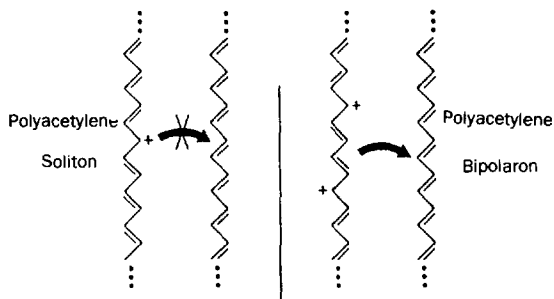


Fig. 1. Interchain transport of solitons and bipolarons.

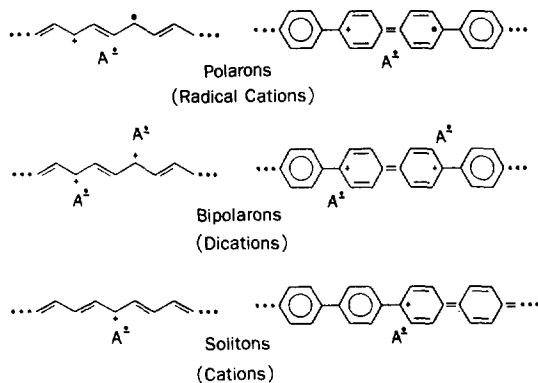


Fig. 2. Defect structures on polyacetylene (left) and poly(*p*-phenylene) (right). An acceptor radical anion is also shown.

Trends in Electrical Conducing Polymers

한국과학기술원 고분자재료연구실(Chung Yup Kim, Polymer Materials Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 131-650, Korea).

자가 soliton상태가 아니고 bipolaron상태가 되었을 때 일어난다고 한다.⁹ soliton은 Fig. 2에서와 같이 공액이중결합구조를 가진 고분자에 음이온이 결합하여 cation을 형성 했을 때를 뜻하며 radical cation일 때를 polaron이라 하고 이 polaron 두개가 결합하여 dication이 되면 bipolaron이라 한다.¹⁰ 전기전도성 고분자를 합성할 때 또는, 합성후에 doping 하는 이유는 bipolaron, 즉 dication을 만들기 위한 수단이다

따라서 전기전도성 고분자는 공액이중결합을 가지는 고분자 자체도 중요하지만 dopant의 역할도 크게 주목을 끌게 된다. 공액 이중결합의 구조는 Fig. 3에서와 같이 폴리아세틸렌계, 방향족계, 복소환계 및 ladder형 계로 크게 나눌수 있고¹¹ dopant로서는 acceptor형과 donor형이 있다.⁴

Polyparaphenylene은 AsF₅로 doping하면 Fig. 4와 같은 구조변화를 나타내게 되고 전기전도성은 50 S/cm을 나타낸다.¹² polyparaphenylene sulfide, polyparaphenylene selenide 및 polyparaphenylene oxide는 이 구조 자체가 공액 이중결합을 가지

고 있지는 않지만 doping을 하면 Fig. 5에서와 같이 dibenzothiophene의 구조를 가지게 된다.¹³

특 성

전기전도성 고분자의 가장 큰 특성은 탄소, 수소, 질소, 유황 등 몇가지의 원소로부터 전기전도성을 나타 낼 수 있는 물질을 설계해서 합성해 낼 수 있다는 것이다. 따라서 고분자의 전기전도성에 대한 이론이 지금보다 더 발달되어 가장 적합한 분자구조를 알게되면 분자 설계를 하여 새로운 물질을 만들 수 있게 된다. 금속 또는 비금속은 그 자체가 전기전도체나 반도체이며 화학적 반응에 의해 새로운 물질을 만들수 없다는 사실과 비교하면 전기전도성 유기고분자는 무한한 생산이 가능하다.

전기전도성 고분자의 특성중에서 전도체로서 크게 다른것은 전기전도도의 온도 의존성이다. 물질의 전기전도도는 식(1)과 같이 나타내며 여기에서 σ 는 전기전도도, n 은 전하의 밀도, q 는 전하의 크기 그리고 μ 는 이동도이다.

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

전하물질에는 전자, 정공 및 이온이 있으며 때



Fig. 5. The structure change of polyparaphenylene sulfide.

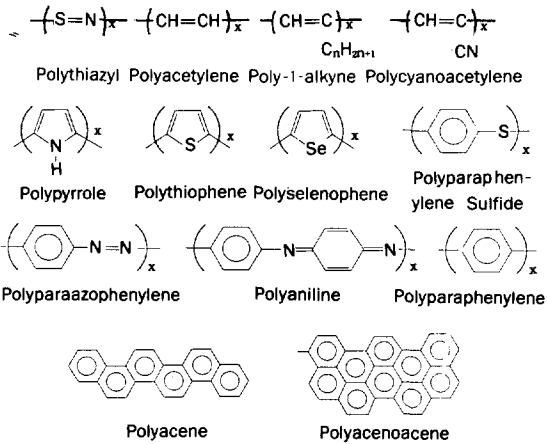


Fig. 3. Molecular structure of representative electroconductive polymers.



Fig. 4. The structure change of polyparaphenylene by doping.

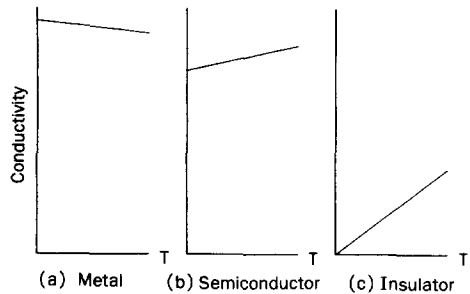


Fig. 6. Effect of temperature on conductivity : (a) metal, (b) semiconductor, and (c) insulator.

로는 이들이 공존 하기도 한다. 전자의 이동에 의한 높은 전기전도성을 가진 금속은 Fig. 6-a에서와 같이 온도가 상승하면 반드시 전기전도도가 떨어진다.¹⁴

즉, 전기전도도가 전자의 이동도에 비례하여 증가하며 따라서 온도상승에 의한 결정구조의 변화로 빠른 속도로 움직이는 전자가 굴절이나 산란을 하게 되면 이동도가 떨어지게 된다.

반도체일 때에는 온도상승에 의한 전자의 이동속도가 떨어지기는 하지만 동시에 전하물질의 밀도증가의 영향이 더 크기 때문에 Fig. 6-b에서와 같이 온도증가와 함께 전기전도도가 상승한다. 전하물질의 밀도는 식(2)와 같이 나타낼 수 있으며 여기에서 K는 상수, E_q 는

$$\ln n \cong K - E_q / 2kT \quad (2)$$

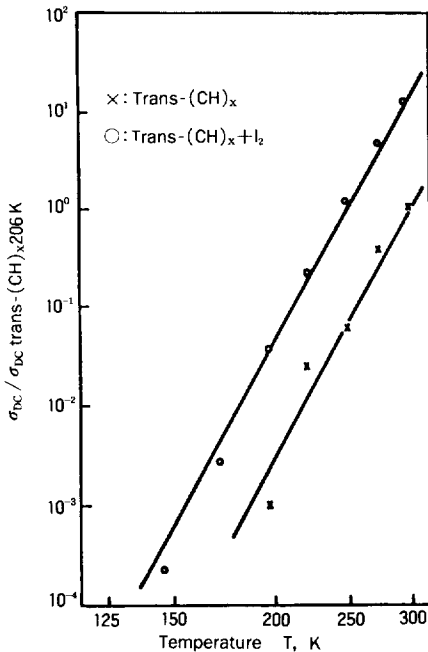


Fig. 7. Plot of the log of the conductivity versus log T for undoped trans-(CH)_x(X) and the same sample after doping with a small amount of iodine(O). The conductivity data are normalized to the value of the conductivity of the undoped trans-(CH)_x at 296K. The solid lines have the same slope with $\sigma_{DC} \sim T^{14}$.

Energy gap, k는 기체상수이며 T는 절대온도이다.

부도체에서는 valence band와 conduction band 사이의 energy gap이 너무 크기 때문에 열에 의해 여기된 전자가 그 gap을 뛰어 넘기는 어려우므로 전기전도도는 Fig. 6-c에서와 같이 여전히 낮다.

전기전도성 고분자인 PAC은 온도상승에 따라 Fig. 7에서와 같이 전기전도도가 상승하며 따라서 반도체와 같은 성질을 가지고 있다.¹⁵

공액 이중결합을 가진 고분자 물질 자체는 분자내에서는 전하이동이 가능하지만 분자간 전자 이동은 쉽지가 않다. 따라서 도핑을 하여 분자간 전자 이동을 가능하게 하는 데 도핑량은 Fig. 8에서와 같이 초기에는 전기전도도에 급격한 상승을 가져오지만, 도핑량이 많아짐에 따라 전기전도도의 상승은 둔화된다.

전기전도성 고분자가 가지는 장점은 합성에 의

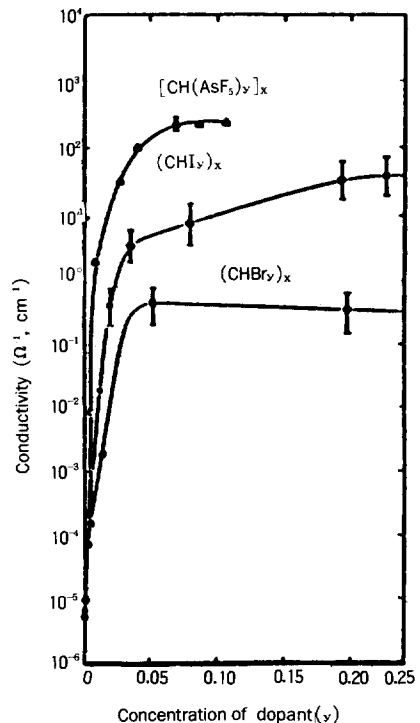


Fig. 8. Conductivity change with dopant concentration.

하여 여러가지 종류의 물질을 쉽게 필름이나 분말상태로 만들 수 있고 도핑에 따라 전도도의 크기를 바꿀 수 있다. 또한 밀도가 금속에 비해 훨씬 낮고 대량생산이 가능하므로 적당한 용도가 개발되면 상품화 하기는 어렵지 않다. 고분자가 가지는 장점인 경량이며 내식성이 뛰어나고 가공성이 좋다는 것은 전기전도성 고분자에는 완전히 적용되지는 않고 있다. 밀도는 금속에 비해 훨씬 작지만, 내식성은 반드시 좋은 것이 아니며 가공성은 중합에 의한 필름 생산이 가능하지만 일반적인 고분자와 같이 사출이나 압출을 할 수 있는 전기전도성 고분자는 아직 개발되지 않고 있다.

새로운 방법에 의한 전기전도성 고분자 합성

결합이 거의 없는 polydiacetylene 결정체로 부터 실험적으로 구한 전자이동속도와 Li으로 30% 도핑시켰다고 가정했을 때 PAC의 주쇄의 최고 전기전도도는 계산에 의하면 1.7×10^7 S/cm이며 이것은 실온에서 구리보다도 한단위 높은 값을 나타낸다.⁶ 액정의 분자배열 성질을 이용하여 자장하에서 합성한 PAC는 1.2×10^4 S/cm 의 높은 전기전도성을 나타내고¹⁶ 이 PAC를 연신하여 I₂로 도핑하면 1.7×10^4 S/cm가 된다고 한다.¹⁷ 또한 최근에는 I₂로 도핑한 PAC의 전기전도도가 1.5×10^5 에 도달한다는 보고가 나왔다.¹⁸ 이와같이 PAC이 높은 전기전도성을 나타내는 것은 SP₃ 결합 즉 가교결합을 최소한으로 줄이고 동시에 고분자의 연신에 의한 분자배열의 향상때문이라 한다.¹⁹ 그러나 구리와 거의 비슷한 전기전도성을 나타내는 PAC도 온도에 대한 영향은 금속과 다르게 나타난다. 이 현상은 전자이동에서 불순물에 의한 산란현상이 심하고 고분자 분자들의 엉킴 때문에 미세섬유상의 접촉저항이 크기 때문일 것이다.

공액이중결합을 가진 고분자는 분자간의 강한 인력 때문에 용매에 녹지 않는다. 다만 치환된 PAC이나 N위치에 알킬기나 페닐기를 치환한 피롤은 중합했을 때 용매에 녹는다. 그러나 치환기의 입체장해 때문에 도핑이 어렵고 전기전도성이 향상되지 않는다.

최근 유기용매나 물에 녹으며 도핑이 가능한 전기전도성 고분자가 전기화학적 또는 화학적으로 합성되고 있다. 3-alkyl thiophene을 중합했을 때 알킬기가 hexyl기 보다 크면 클로로포름, 벤젠, tetrahydronaphthalene등에 녹는다.^{20,21} 이 고분자는 적외선 분광법에 의하면 2와 5의 위치에서 결합이 일어나며 전기화학적 중합에 의한 polypyrrole (PPY)이나 polythiophene(PTH)에서 머리-꼬리 이외에 머리-머리 또는 꼬리-꼬리 결합을 확인할 수 없었지만 화학중합법에 의하면 이와 같은 결합이 생길 수 있으며 증명할 수 있다고 한다.²²

화학적으로 만들어진 이 고분자는 acceptor형 도핑을 하면 100 S/cm까지의 높은 전기전도도를 나타낸다. 물론 용매에 녹는 이 고분자는 분자량 측정이 가능하며 중합도는 90~230으로 알려져 있다.^{20,23}

수용성인 poly(3-thiophene- β -ethane sulfonic acid) (PTES)와 poly(3-thiophene- δ -butane sulfonic acid) (PTBS)의 Na염이나 이의 공역산이 합성되었다.²⁴ PTBS는 산화에 의해 양성자를 잃고 주쇄의 π 전자가 2쪽으로 가면서 측쇄에 있는 설포기가 주쇄에 자기 도핑하는 형태가 되며 아주 흥미있는 구조가 된다.

PTES의 Na염을 용액으로 부터 주조법으로 만든 박막의 전기전도도는 온도에 따라 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ S/cm 범위에서 변하고 I₂로 도핑하면 10 S/cm로 증가한다. 도핑이 완전하지 않으면 녹색을 나타내는 이 고분자는 충분한 도핑을 하면 청색을 나타내며 불안정해 진다.

가용성 전기전도성 고분자의 출현은 지금까지 불가능한 것으로 알려진 전기전도성 고분자의 용액상태에서의 성질을 해명하는 데 큰 역할을 할 뿐 만 아니라 새로운 분야에 대한 응용개발에 큰 기대가 모아지고 있다.

공액이중결합을 가지는 고분자의 전기전도성을 향상시키기 위하여 도핑을 하게 되는데 이는 불순물을 고분자에 주입시키는 결과가 되고 따라서 안정성이 떨어지는 결합을 수반하게 된다. 이와

같은 단점을 없애기 위해 분자설계를 하여 얻어진 전기전도성 고분자가 polyisothianaphthene (PITN)이며 도핑을 하지 않은 상태에서 높은 전기전도성을 나타낸다.²⁵

Isothianaphthene 단량체는 thiophene 환에 benzene 환이 연결된 구조를 가진 것으로 화학중합에 의해 얻어진 고분자는 분말상으로서 성형성이 없으나 전해중합법에 의하면 전극위에 박막상의 시료가 얻어지고 여러가지 물성측정을 가능하게 한다. PITN은 PTH 또는 PPY와는 달리 구핵성의 높은 음이온을 가진 전해질을 사용할 수 있다.

수용성 전기전도성 고분자의 또 다른 예는 Fig. 9와 같은 구조를 가진 3'-propylpotassiumsulfonate-2,2'-5,5"-terthienyl(PST) (9-a)과 3-butylsodiumsulfonate-pyrrole(BSP) (9-b)을 전해중합하여 얻게되며, 도핑하지 않고도 전기전도도가 각각 10^{-2} S/cm 및 10^{-1} S/cm에 달한다.²⁶

Acetonitrile에 부분적으로 녹는 BSP를 용매 중에서 전해질을 사용하지 않고 전해중합을 시키

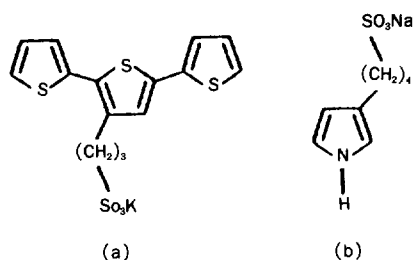


Fig. 9. Monomers of self-doped conducting polymers.

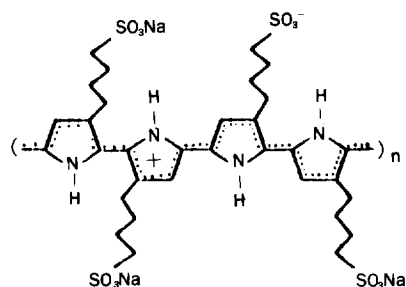


Fig. 10. Sketch of the self-doped conducting polymer.

면 반응 중에 BSP가 acetonitrile에 서서히 녹고 푸른 색의 불용성 고분자가 생기면서 그 색이 차차 검은 색으로 변하고 Pt 양 전극에 퇴적이 된다. 이 고분자는 도판트가 없이 얻어진 것은 분명하며 따라서 Fig. 10과 같이 고분자 주쇄에 공유결합을 하고 있는 황산기가 도판트로 작용하며 zwitter-ion을 형성하게 된다.

도핑한 전기전도성 고분자는 도판트 때문에 안정성이 떨어지므로 이것을 극복하기 위하여 만들어진 또 다른 전기 전도성 고분자 예는 Fig. 11에서와 같은 구조를 가진 단량체들을 성형하여 가열함으로써 전기전도성을 가지는 pyropolymer를 얻게 된다.²⁷

이 고분자는 원통형 금형에서 제조하여 특수한 조건하에서 공기 순환을 하면서 가열로에서 처리한다. 800 °C까지 열처리하여 얻은 고분자는 25 °C에서 $0.55 \sim 2 \times 10^{-1}$ S/cm 전기전도도를 나타내고 실온에서의 안정성이 높으며 또한 시편생산에 재

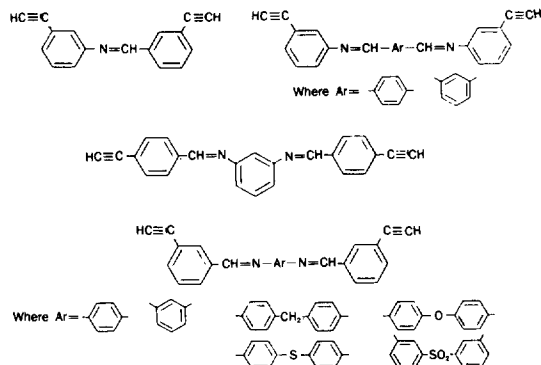


Fig. 11. Four types of monomers for pyropolymers.

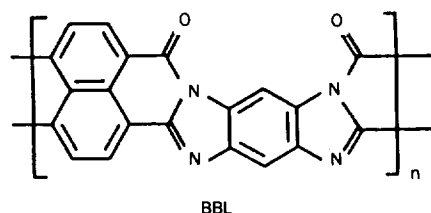


Fig. 12. A polymer (BBL) suitable for ion implantation.

현상이 있다고 한다.

이온 주입법은 집적회로 제작에 사용되는 반도체에 불순물을 첨가하는 방법으로 널리 사용되고 있다. 최근에는 공액이중결합을 가진 고분자에 이 방법을 사용하여 도판트를 주입하는 방법으로 이용되고 있으며 PAC이나 polysulfurnitride 또는 polyquinoline등을 반도체로 만들고 있다. 이 방법으로 얻어진 전기전도성 고분자는 안정성 때문에 큰 용도를 발견하지 못하고 있다. 그러나 이와 같은 목적으로 사용할 수 있는 고분자로 고온 사다리형 고분자가 이용될 가능성이 있다. 고온에서 안정하며 치밀해서 핵심적인 분자구조와 물리적 성질을 잘 유지할 수 있는 고분자로 Fig. 12와 같은 구조식을 가진 poly[(7-oxo-7H, 10H-benz[d, e]imidazo[4,5':5,6] benzimidazo[2,1-a] iso-quinoline-3,4,10,11-tetrayl)-10 carbonyl] (BBL)이 예이다.²⁸ BBL은 공기 중에서는 600 °C 이상 그리고 무반응 기체 속에서는 700 °C 이상 까지 열적 안정성을 가지고 있고 필름의 강도는

16,000 psi이며 화학적 또는 전기화학적으로 충전하면 전기전도도가 2 S/cm 이상이 된다. 전류-전압시험에 의하면 -69~149 °C 범위에서는 금속성을 나타낸다.

이온 주입 BBL은 실온에서의 전기전도도가 화학적 또는 전기화학적 도핑 때 보다 한자리가 높게 나타난다. 높은 전자 밀도에 의한 이온 주입을 하면 더 높은 전기전도도를 얻을 수 있다고 한다. 즉 이 방법으로 얻을 수 있는 최고의 전기전도도는 10^4 S/cm로 예측하고 있다. 500 keV 이상의 높은 에너지를 가진 이온을 사용하면 낮은 에너지 이온으로 사용했을 때 보다 포화 전기전도도가 $10^4 \sim 10^6$ 배 향상된다고 한다.

이온 주입 밀도가 4×10^{16} ion/cm² 이상일 때 도 BBL필름의 기계적 강도는 여전히 뛰어나다고 한다. 부도체인 BBL에 25 μ m~3mm 넓이로 이온 주입을 선택적으로 할 수 있으며 감광성 수지를 사용하면 그 값을 1 μ m까지 낮출 수 있어서 우수한 고집적회로 제작이 가능하게 되었다.

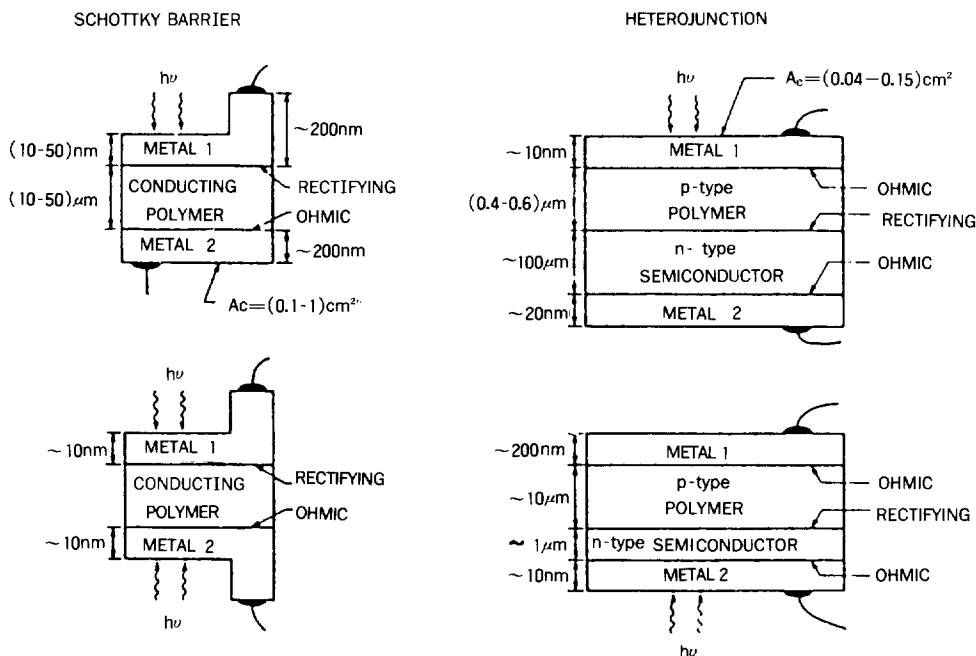


Fig. 13. Sandwich configuration used for investigation of the electrical and photovoltaic properties of photovoltaic devices incorporating the conducting polymers.

응용개발의 가능성

Polyaniline으로 부터 2차전지를 만들어 작년부터 시판하게 된 것은 1977년 전기전도성 PAC이 알려진 후 10년 만에 그 목표가 달성된 셈이다. 또한 PPY로 부터 배터리를 실험적으로 성공시켰으며 어떤 형태로도 제작이 가능한 가볍고 폐기하기 쉬운 이 배터리의 시판도 곧 실현될 것이다.²⁹

전기전도성 고분자의 Schottky barrier를 이용하여 태양에너지를 전기에너지로 바꾸는 연구가 수행되어 오고 있다. Fig. 13에서와 같이 투명금속필름 사이에 전기전도성 고분자를 삽입함으로써 투입된 태양에너지가 금속과 전기전도성고분자 사이에서 정류작용을 하고 전류를 발생케 한다.³⁰

현재는 PAC를 사용한 태양전지의 최고에너지의 변환효율은 1%에 불과하여 그 용도가 크게 주목을 끌지 않지만 양질의 전기전도성고분자가 개발되면 이 분야에 대한 기대도 충족될 것이다. PPY계의 전기전도성고분자를 사용한 Schottky형의 diode가 알려져 있으며 이것의 이상인자(n값)는 1.2로서 1에 가깝고 따라서 이 고분자가 우수한 반도체 재료라는 것을 나타낸다.³¹ 또한 최근 PTH를 사용하여 전계효과형 transistor의 실험제작도 성공하였다.³²

반도체 재료로서 응용을 생각할 수 있는 금후의 과제는 안정한 n형 전기전도성 고분자의 개발에 있다. 이러한 것으로부터 시작된 반도체소자의 특성은 종래 무기 반도체소자에 적용된 이론이 아닌 새로운 동작기구의 해명으로서 지금까지 알려지지 않은 새로운 기능을 가진 소자의 발전이 기대된다.

Thermist는 온도제어 센서로 이용되는 반도체로서 상온에서는 절연체지만 온도상승과 함께 전기가 통하는 금속이나 세라믹으로 부터 생산되어 왔다.

고분자 thermist는 유전성인 것과 이온성인 것이 있으며 직류와 교류에 모두 쓸 수 있는 것이 개발되고 있다. 용도로는 전기카펫, 전기모포이며 열을 직접 검지하도록 되어 있는 발열선을 개발

한다면 온도 조절이 훨씬 정확할 것이다.³³

Electrochromism은 전류 또는 전계에 의해 흡수 또는 발광의 spectrum변화가 가역적으로 일어나는 현상을 말한다. 최근 이런 현상을 표시소자에 응용하는 연구가 활발해지고 있다. 고분자 electrochromic 재료로서는 오랜지색과 암갈색사이를 변화하는 tetrathiapulvalene을 고분자쇄에 결합시킨 화합물 즉 광범위한 고분자금속착체가 연구되며, 다색화, 저전력화, 응답속도개선 등의 여러 가지 점에서의 중요한 역할이 기대된다.³⁴

전 망

전기전도성고분자는 합성할 수 있다는 가장 큰 장점을 계속 강조 함으로서 성능이나 용도에 맞는 물질을 분자설계에 의해 새로이 만들 수 있다. 또한 가볍고 아주 얇은 필름으로 생산할 수 있다는 것도 큰 장점이다. 그러나 성형성이나 안정성에 대한 연구는 더 필요하고 나아가 전기전도성 원리에 대한 확고한 이론 정립이 요망된다. 분자결합이 없는 고분자를 생산할 수 있는 중합방법의 개발도 이 분야발전에 큰 뜻을 가지고 있다.

가볍고 수명이 긴 2차전지의 상품이 시판되었고 앞으로 태양전지의 실용화, 전기 도선으로의 사용, 전자파차폐용 재료의 개발에 대한 가능성도 크다. 분자의 산화 환원에 의한 변색원리를 이용한 변색 스위치의 실현도 가능하다.

전기전도성고분자를 반도체로 사용할 때의 가능성은 무한하다. Diode, 트랜지스트, thermist 나아가 기억소자로서의 개발도 멀지 않아 달성될 전망이다. 얇고 가벼우며 유연성이 큰 전자회로판의 출현이 예측된다. 그리고 몇가지 예가 벌써 확인되고 있지만 초전도 고분자 물질에 대한 연구도 현재 활발히 진행되고 있으며 반드시 실용화 될 것이 기대된다.

참 고 문 헌

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiamid,

- C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 578(1977).
2. *Chem Week*, October 14, 1987. p.40.
3. 안광덕, *폴리머*, 7, 267(1983).
4. 김정엽, *폴리머*, 11, 91(1987).
5. 김정엽, *화학공업과기술*, 5, 51(1987).
6. R. H. Baughman, *Contemporary Topics in Polymer Science*, 5, 321(1984).
7. H. Shirakawa, *Kobunshi*, 32, 431(1983).
8. D. O. Cowan and F. M. Wiygul, *C & EN*, July 21, 1986. p.28.
9. R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. -L. Brédas, and R. Silbey, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1986), Vol. 2, p.854.
10. *ibid*, p.852.
11. J.-I. Shimozato, Japanese R & D Trend Analysis, Advanced Materials, Report #1, KRI International, April 1987, p.21.
12. L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, R. R. Chance, H. Eckhardt, J. E. Froinmer, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 75, 1919 (1981).
13. H. Sasabe, "Electroconductive Polymer Materials", CMC, 1983. p.63.
14. A. J. Epstein, "Handbook of Conducting Polymers", Ed by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc, N. Y. (1986), Vol. 2, p.1041.
15. A. Nakajima and Y. T. Ikada, "High-Tech Polymer Materials", Agune, Tokyo, 1986, p. 91
16. K. Akagi, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Synth. Met.*, 17, 241(1987).
17. H. Naarmann, *Synth. Met.*, 17, 223(1987).
18. H. Naarmann, Symposium on Conducting Polymers, Am. Chem. Soc. Meeting. Denver, Colorado, April 8, 1987.
19. Y. W. Park, C. Park, Y. S. Lee, C. O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, and K. Akagi, *Soild State Commun.*, (in press)
20. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 837.
21. K.-Y. Jen, G. G. Miller, and R. Elsenbaumer, *ibid*, 1986, 1346.
22. R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, G. G. Miller, and L. W. Shacklette, *Synth. Met.*, 18, 277 (1987).
23. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *ibid.*, 18, 229(1987).
24. A. O. Patail, Y. Ikenoue, F. Wudl, and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1858(1987).
25. M. Kobayashi, *Kobunshi*, 36, 222(1987).
26. E. E. Havinga, L. W. van Horseen, W. ten Hoeve, H. Wynberg, and E. W. Meijer, *Polymer Bulletin*, 18, 277(1987).
27. *C & EN*, April 27, 1987, p.49.
28. *C & EN*, May 4, 1987, p.27.
29. *C & EN*, May 19, 1986, p.34.
30. J. Kanicki, "Handbook of Conducting Polymers", Ed. by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, Inc. N. Y. (1986). Vol. 1, p.543.
31. H. Koezuka, K. Hyodo, and A. G. MacDiamid, *J. Appl. Phys.*, 58, 1279(1985).
32. J. Tsukamoto, H. Ohigashi, K. Matsumura, and A. Takahashi, *Synth. Met.*, 4, 177(1982).
33. *Eng. Mat.*, 35, 2(1987).
34. *Kobunshi*, 35, 1049(1986).