

전기화학적 방법에 의한 DBSA와 혼합도판트로 도핑된 연신성 폴리피롤 필름의 특성

장관식[†] · 문봉진 · 오응주* · 홍장후**

서강대학교 화학과

*명지대학교 화학과

**서울산업대학교 정밀화학과

(2002년 12월 11일 접수 : 2003년 1월 22일 채택)

Characterization of DBSA and Mixed Dopant Doped Stretchable Polypyrrole Films by Electrochemical Method

Kwan Sik Jang[†], Bongjin Moon, Eung Ju Oh*, and Jang-Hoo Hong**

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121-472, Korea

*Department of Chemistry, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

**Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received December 11, 2002 : Accepted January 22, 2003)

초 록

기능성 도판트인 dodecylbenzensulfonic acid(DBSA)와 혼합도판트{DBSA와 LiClO₄, NSA(2-naphthalenesulfonic acid), DEHSA[di(2-ethylhexyl)sulfosuccinic acid]}를 사용하여 전기화학적방법에 의한 연신성 폴리피롤(Ppy-DBSA, Ppy-mixed dopants) 필름을 제조하였다. 전기화학적 방법에 의해 제조된 폴리피롤 필름은 zone drawing 방법을 사용하여 1.0~2.5배 연신시킬 수 있었으며, 연신된 폴리피롤 필름의 전기전도도를 측정하였다. 연신율이 증가함에 따라 필름의 전기전도도가 증가함을 볼 수 있었다. 이 현상은 연신율에 따른 결정성 증가로 설명 할 수 있었다. 1.0~2.5배 연신된 폴리피롤 필름(Ppy-DBSA, Ppy-mixed dopants)의 온도변화에 따른 전하 이동 경로는 모두 power law에 적합함을 볼 수 있었다.

Abstract: Stretchable polypyrrole films(Ppy-DBSA, Ppy-mixed dopants) using functionalized doping agents dodecylbenzensulfonic acid (DBSA) and mixed dopants{DBSA with LiClO₄, NSA (2-naphthalenesulfonic acid), DEHSA [di(2-ethylhexyl)sulfosuccinic acid]}, were synthesized by electrochemical method. Electrochemically prepared polypyrrole films were stretch-oriented ($L/L_0 = 1.0 \sim 2.5$) by a zone drawing method and their electrical conductivities were measured. As the drawing ratio was increased, the electrical conductivities were increased. This results might be due to the increase in crystallinity through the increase in draw ratio. The results of temperature dependence of electrical conductivity showed that power law ($L/L_0 = 1.0 \sim 2.5$) gave the best fit to the data for stretched Ppy-DBSA and Ppy-mixed dopants films.

Key words : Stretchable polypyrrole, Zone drawing method, Draw ratio, Electrical conductivity, Functionalized doping agent

1. 서 론

최근까지 연구되어진 전도성고분자중 전기화학적 방법에 의해 얻어진 최초의 물질은 폴리피롤(Polypyrrole, Ppy)이다^{1,2)}. 폴리피롤의 합성은 크게 화학적 방법과 전기화학적 방법으로 나누어지는데 전기화학적 방법은 적당한 전위나 전류를 가하여 전극표면에서 합성하는 방법으로 합성이 매우 간편한 것이 특징

이다^{3,4)}. 화학적 방법은 대량생산이 가능하다는 장점으로 오랜 기간 연구되어 왔으나 지금까지 화학적으로 중합된 폴리피롤은 용매에 대한 불용성으로 인하여 그 응용성이 매우 제한되어 왔다⁵⁻⁷⁾. 최근에는 여러 가지 도판트와 중합방법을 이용한 가용성 폴리피롤이 보고되어 상업적 응용가능성을 제시하였다⁸⁻¹²⁾. 그러나 이러한 가용성 폴리피롤은 낮은 전기전도도, 낮은 용해도 및 용매의 제한성 등을 갖는데 반해, 전기화학적 방법에 의해 제조된 폴리피롤은 합성시 합성전위, 사용용매, 지지전해질이나 전류밀도 등의 합성조건에 따라 도핑정도나 표면형태 등 필름의

[†]E-mail: ksjang@mju.ac.kr

성질이 쉽게 조절되고, 높은 전기전도도와 우수한 기계적강도의 필름상태로 손쉽게 얻어지는 장점을 가지고 있다¹³⁻¹⁷⁾. 일반적으로 전기화학적 합성방법에 의해 제조된 폴리피롤의 경우 양질의 필름을 형성할 수 있었으나 고분자 사슬간, 또는 사슬내의 강한 인력과 결합 때문에 연신성 필름을 제조할 수 없었다¹⁸⁻¹⁹⁾.

본 연구에서는 가소제와 도판트의 역할을 동시에 할 수 있을 것으로 기대되는 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)을 도판트로 사용하여 고분자 사슬간의 강한 상호작용을 약화시키고, 고분자 자체의 유연성을 증가시켜 연신성 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 또한 LiClO_4 나 2-naphthalenesulfonic acid(NSA) 또는 di(2-ethylhexyl) sulfosuccinic acid(DEHSA) 등을 DBSA와 혼합사용하여 전기전도도가 우수한 연신된 폴리피롤 필름[Ppy-DBSA, Ppy-(DBSA · LiClO_4), Ppy-(DBSA · NSA), Ppy-(DBSA · DEHS)]을 제조할 수 있었다. 각각의 조건에서 제조된 폴리피롤 필름의 전기적, 물리적 특성을 측정하여 보았다.

2. 실험

2.1. 전기화학적 합성

아세토나이트릴(acetonitrile)과 증류수 (50 mL/50 mL) 혼합 용액에 DBSA 10.4 g (~3.0 mol)을 용해시킨 용액에 2 g(~3.0 mol)의 피롤 단량체를 첨가하여 중합용액으로 제조하였다. 이때 중합액의 온도는 0°C로 고정하였고, 일정전위 1.2 V(vs. SCE)를 이용하여 2시간동안 중합을 시도하여 폴리피롤(Ppy-DBSA) 필름을 제조하였다.

같은 혼합 용매에 DBSA 5.2 g(~1.5 mol)을 용해시킨 후 LiClO_4 , 2-naphthalenesulfonic acid(NSA), di(2-ethylhexyl) sulfosuccinic acid(DEHSA)(~1.5 mol) 각각을 함께 용해시킨 용액을 제조하여 전해질로 사용하고, 이 전해질에(~3.0 mol) 피롤 단량체를 첨가한 후 위와 같은 방법으로 중합하여 혼합도판트가 도핑된 폴리피롤 필름[Ppy-DBSA (T = 0.05 mm), Ppy-(DBSA · LiClO_4 (T = 0.02 mm), Ppy-(DBSA · NSA) (T = 0.09 mm), Ppy-(DBSA · DEHS) (T = 0.06 mm)]을 제조하였다.

2.2. 폴리피롤 free standing 필름의 연신

다양한 조건에서 전기화학적으로 제조된 free standing 필름을 zone drawing 방법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 free standing 필름을 제조하였다. Zone drawing 방법에 의한 폴리피롤 필름 연신은 전압계를 사용하여 구리전선에 80°C의 일정한 열을 가한후 폴리피롤 필름을 구리전선 1 mm 위에서 적당한 힘으로 잡아 당기면서 연신하였다. Fig. 1에 zone drawing 방법의 구조를 나타내었다.

2.3. 측 정

다양한 조건에서 제조된 폴리피롤 필름의 결정성(crystallinity) 정도를 조사하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행하였다. 사용된 기기는 Philips PW 1825/00 X-선 회절기이며, 1.5418 Å의 파장을 주사하며 $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 의 구간에서 0.05°/sec의 주사속도로 X-선 회절 패턴을 얻었다. UV-Vis./NIR 스펙트럼 측정을 위하여 작업전극으로 Indium Tin Oxide (ITO)가 코팅된 유리 기판(삼성 코닝, $7\Omega/\square$)을 사용하였고, 이 ITO 전극에 정전위법(potentiostatic method)으로 1.2 V에서 30초간 폴리피롤을 중합한 후 이 전극을 UV-Vis./NIR spectrometer (Shimadzu 3100)에 넣어 스펙트럼을 측정하였다.

폴리피롤 free standing 필름의 전기전도도는 백금전극과 시

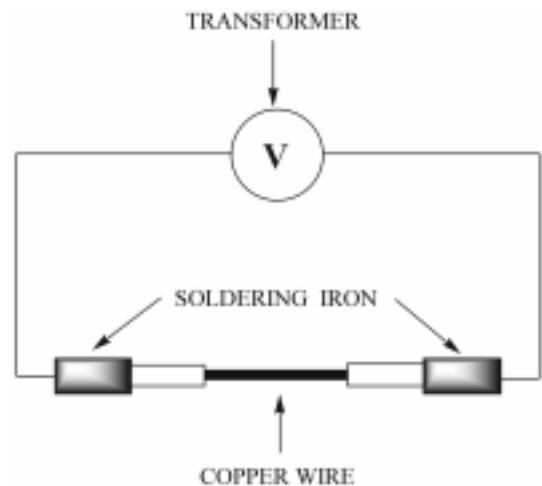


Fig. 1. Zone-drawing apparatus.

료와의 접촉저항을 제거하기 위하여 4단자법을 이용하여 일정 전류를 인가하고 전위를 독립적으로 측정하였다. 전류와 전압은 Keithley Model 236 Source Measurement unit을 이용하여 측정하였다. 온도에 따른 전기전도도의 변화는 연구실내에서 자체적으로 제작한 IBM-PC용 소프트웨어로 PC, Source Measurement Unit 및 Janis Model CCS-150와 연결하여 온도와 전기전도도를 동시에 그래프로 그려내도록 하였다.

XPS 스펙트럼 측정은 다양한 조건에서 제조된 폴리피롤을 ITO glass(1 cm × 1 cm) 위에 얇게 코팅 시킨 후 60°C, 6시간 건조 시키고 10^{-6} torr 이상의 진공도를 유지하면서 VG ESCALAB MK spectrometer를 사용하였다. 주사전자현미경(SEM)은 전기화학방법에 의해 제조된 free standing 필름위에 금을 증착시킨 후 JEOL JSM-5410 모델을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리피롤은 전기화학적 합성방법에 의해 높은 전기전도도와 양질의 필름을 형성할 수 있었다. 그러나 고분자 사슬간, 또는 사슬내의 강한 인력과 결합 때문에 연신성 필름을 제조할 수 없었다^{19,20)}. 본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한 폴리피롤 제조시 가소제의 기능을 갖는 DBSA와 혼합도판트(DBSA · LiClO_4 , DEHSA, NSA)를 사용하여 유연성을 갖는 폴리피롤 필름을 제조 하였으며, 제조된 필름을 zone drawing법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 제조하였고 이들의 전기적 성질과 물리적 특성을 측정하였다. 아세토나이트릴과 증류수를 섞은 용매(50:50 wt%)에 DBSA, 혼합도판트(DBSA · LiClO_4 , DEHSA, NSA)을 용해시켜 전해질로 사용하고, 0°C에서 정전위법을 이용하여 DBSA, 혼합도판트가 도핑된 폴리피롤[Ppy-DBSA, Ppy-(DBSA · LiClO_4), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA)] 필름을 제조하였다.

폴리피롤의 사슬간, 또는 사슬내의 결합상태는 Pfluger 등이¹⁸⁾ 수행한 XPS 실험 결과에 잘 나타나 있다. 이들에 의하면 전기화학적으로 합성된 Ppy-PF6 필름은 XPS 실험결과 C_{1s} level 스펙트럼에서 2,3-coupling & side chain 존재비율이 33%로 알려져 있고, N_{1s} level 스펙트럼에서 중성의 피크보다 질소 1s 궤도에서 전하를 잃어서 나타나는 피크를 볼 수 있어 정전기적

효과(electrostatic effect)가 있음이 알려져 있다¹⁹⁾.

반면에 화학적으로 합성된 Ppy-DBSA 필름은 C_{1s} level 스펙트럼에서의 2,3-coupling & side chain 존재비율이 22%로 알려져 있고, N_{1s} level 스펙트럼에서 정전기적 효과(electrostatic effect)가 없는 걸로 알려져 있다²⁰⁾.

본 연구에 의해 전기화학적으로 제조된 Ppy-DBSA 필름의 사슬간, 또는 사슬내의 결합상태를 살펴보기 위하여 XPS를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 전기화학적으로 합성된 Ppy-DBSA 필름의 C_{1s} level 스펙트럼 측정결과 결합의 종류가 4가지로 나뉘어짐을 볼 수 있었다. 이것은 탄소가 4가지 형태로 결합하고 있음을 의미한다. 가장 낮은 에너지인 284.7 eV에서의 피크는 도판트로 사용된 DBSA내의 탄소결합에 의한 것이고, 285.4 eV에서의 피크와 286.4 eV에서의 피크는 폴리피롤 주사슬내의 탄소결합 β carbon과 α carbon 결합을 나타낸다. 287.2 eV에서의 피크는 Ppy-DEHS의 1차원적인 구조에서 나타나지 않은 결합상태로서 시료의 합성방법과 도판트의 종류에 따라 결합모양이 변하는 폴리피롤 주사슬내의 2,3-coupling & side chain에 해당한다^{19,20)}. 측정결과 도판트에 있는 탄소의 결합을 제외하고 폴리피롤 주사슬내의 2,3-coupling & side chain의 비율은 전체 폴리피롤 주사슬의 29%를 나타내었다. N_{1s} level 스펙트럼의 측정결과에서는 도판트에 질소가 들어있지 않기 때

문에 순수한 폴리피롤 주사슬에 존재하는 질소의 효과를 볼 수 있었다. Ppy-DBSA 필름의 N_{1s} level 스펙트럼에서 높은에너지(401.39 eV, 400.88 eV)의 피크가 중성의 질소 피크(400.23 eV)보다 대략 1.16 eV, 0.65 eV 이동해 있는것으로 보아 질소 1s 궤도에서 $0.2e^-$, $0.11e^-$ ($1e^- = 5.8$ eV)의 전하를 잃은 것을 확인할 수 있었다.

Ppy-DBSA 필름의 구조적 결합상태는 C_{1s} 의 XPS 측정결과 2,3-coupling & side chain 비율이 전기화학적으로 합성된 Ppy-PF6 필름의 33%에 비해 감소함을 보여주었으나¹⁹⁾, 화학적으로 합성된 Ppy-DBSA 필름보다는 증가함을 볼 수있었다²⁰⁾. 전기화학적으로 제조된 Ppy-DBSA 필름은 전기화학적으로 제조된 Ppy-PF6 필름과 비교시, 고분자 사슬의 상호작용 역할을 하는 2,3-coupling & side chain의 비율과 도판트 음이온에 의한 정전기적 효과가 큰 차이를 보이지 않음에도 높은 연신성을 볼 수 있었다.

기능성 도판트로 도핑된 폴리피롤 필름[Ppy-DBSA, Ppy-(DBSA · $LiClO_4$), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA)]은 모두 UV/Vis.-NIR 측정결과 근적외선 영역에서 free carrier tail 현상을 볼 수 있었으며, X-ray 패턴 측정결과 무정형 형태를 볼 수 있었다. Fig. 3에 기능성 도판트로 도핑된 폴리피롤의

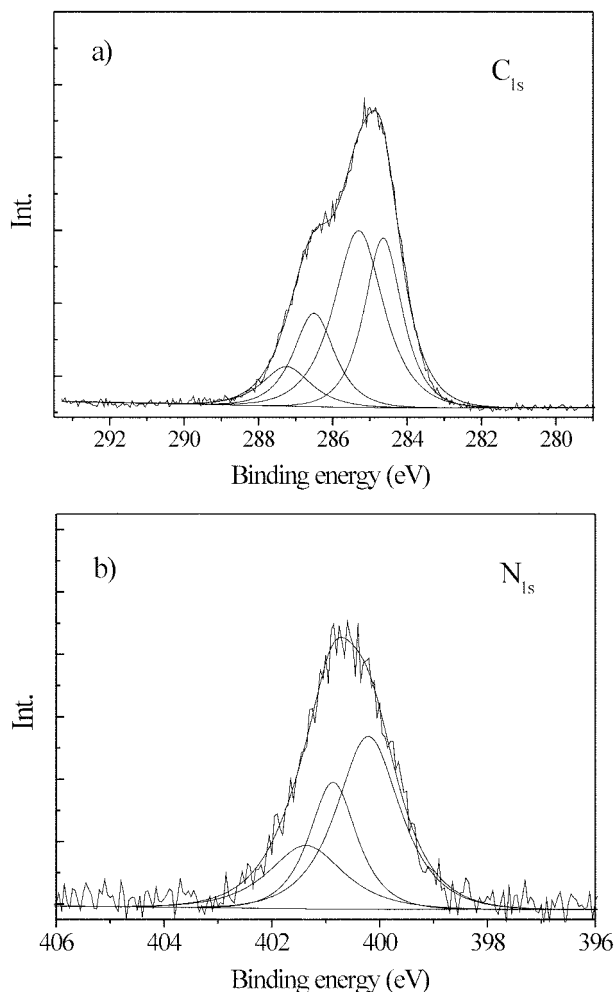


Fig. 2. C_{1s} (a) and N_{1s} (b) level spectra of electrochemically synthesized Ppy-DBSA film.

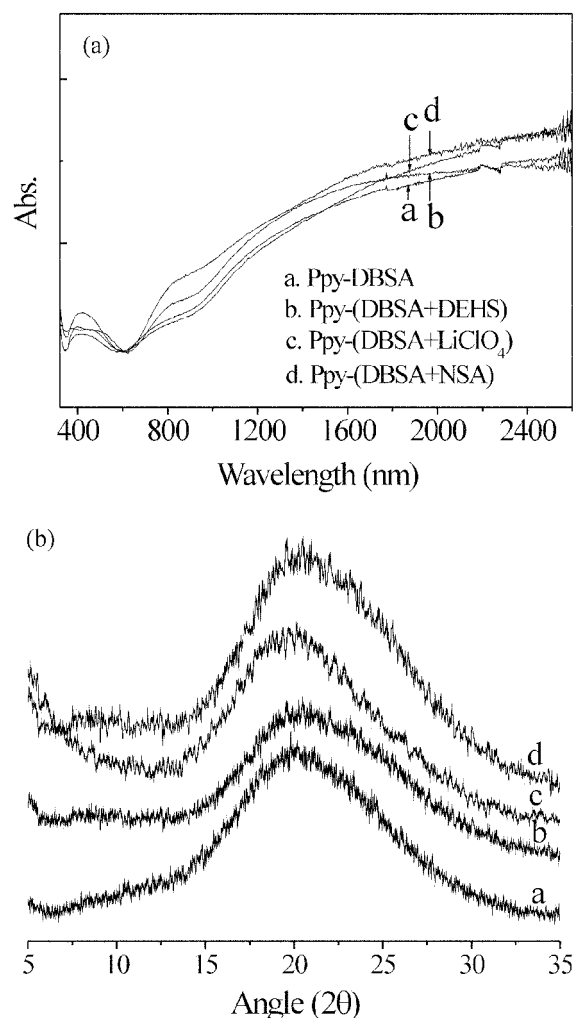


Fig. 3. UV/Vis.-NIR spectra (a) and X-ray patterns (b) for electrochemically synthesized Ppy films. [a. Ppy-DBSA, b. Ppy-(DBSA · $LiClO_4$), c. Ppy-(DBSA · DEHS), d. Ppy-(DBSA · NSA)]

Table 1. Electrical conductivities(S/cm) of various Ppy films as a function of synthetic temperature and draw ratios.

Dopants		DBSA	DBSA · LiClO ₄	DBSA · DEHS	DBSA · NSA
L/L ₀ ^b	Temp. ^a	0°C	0°C	0°C	0°C
1		35	90	35	80
1.5		90	240	120	145
2.0		145		170	195
2.5		250		255	275

a: synthetic temperature,

b: L : length after stretching, L₀ : length before stretching

UV/Vis.-NIR, X-ray 패턴 측정결과를 나타내었다.

기능성 도판트로 도핑된 폴리피롤 필름의 상온 전기전도도 측정결과 Ppy-(DBSA · LiClO₄), Ppy-(DBSA · NSA) 필름이 Ppy-DBSA, Ppy-(DBSA · DEHS) 필름보다 우수한 전기전도도를 보여주었다(Table 1). 이러한 현상은 DBSA에 혼합도판트로 사용된 LiClO₄, NSA가 첨가됨에 따라 입자특성과 packing effect의 영향으로 폴리머 주사슬 내에서 전하 이동이 용이해지기 때문이다²¹⁾.

기능성 도판트로 도핑된 폴리피롤 필름은 zone drawing 법을 사용하여 연신된 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. Ppy-DBSA, Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA) 필름은 모두 1~2.5배 연신된 필름을 제조할 수 있었으며, Ppy-(DBSA · LiClO₄) 필름만은 1~1.5배 연신된 필름을 제조할 수 있었다.

Ppy-(DBSA · LiClO₄) 필름은 Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA) 필름에 비해 연신성이 떨어짐을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 DBSA에 혼합도판트로 사용된 DEHS, NSA보다 상대적으로 입자 크기가 작은 LiClO₄가 혼합된 폴리피롤 필름의 경우 LiClO₄에 의해 조밀한 형태(morphology)의 폴리머 구조를 갖기 때문이다. 조밀한 형태의 폴리머 구조는 고분자 사슬간, 또는 사슬내의 인력과 결합이 상대적으로 강하게 작용하여 필름의 연신성을 떨어뜨릴 수 있기 때문이다. Fig. 4에 혼합도판트로 도핑된 폴리피롤 필름의 SEM 사진을 측정하여 나타내었다.

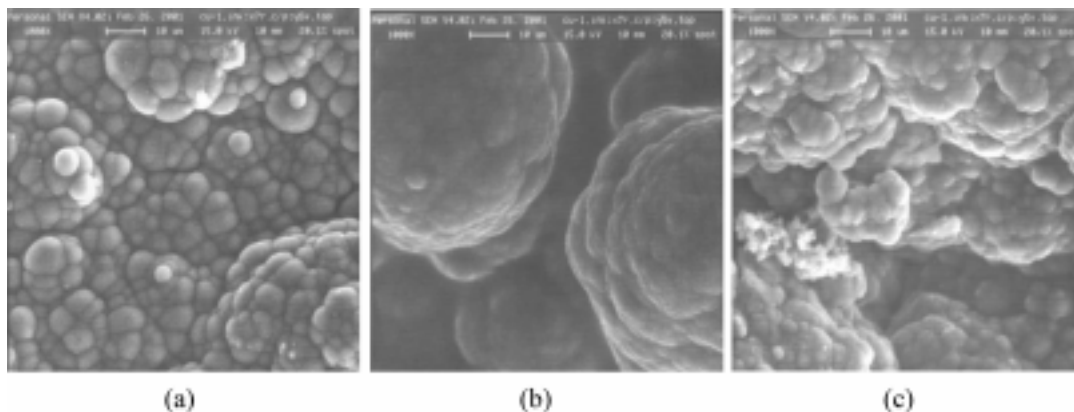
Fig. 5에 전기화학적방법에의해 Ppy-DBSA 필름을 제조한 후 zone drawing 법을 사용하여 1~2.5배 연신된 Ppy-DBSA 필름을 각각 제조하여 X-ray 패턴과 온도변화에 따른 전기전도도를 나타내었다. 연신되지 않은 Ppy-DBSA 필름의 X-ray 패턴은 18°에 중심피크를 둔 무정형 패턴을 나타내었으나 연신율이

증가함에 따라 Ppy-DBSA 필름은 18°, 25°에서 부분적인 결정성 증가 경향을 보여 주었다. 또한 2.5배 연신된 Ppy-DBSA 필름은 연신되지 않은 Ppy-DBSA 필름에 비해 연신성 방향에 기인한 결정성의 증가로 높은 전기전도도를 나타내었다. 1~2.5배 연신된 Ppy-DBSA 필름의 온도변화에 따른 전도도의 변화는 모두 power law에 잘 따른다고 볼 수 있었다.

도판트로 DBSA와 혼합도판트인 LiClO₄, DEHS, NSA를 사용하여 폴리피롤[Ppy-(DBSA · LiClO₄), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA)]필름을 제조한 후 zone drawing 법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 각각 제조하였다. 1~2.5배 연신된 Ppy-(DBSA · LiClO₄), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA) 필름의 X-ray 패턴과 온도변화에 따른 전기전도도를 측정하여 Fig. 6, 7, 8에 나타내었다. 연신되지 않은 혼합도판트로 도핑된 폴리피롤 필름의 X-ray 패턴은 모두 18°에 중심피크를 둔 무정형의 패턴을 나타내었으나 연신율이 증가함에 따라 18°, 25°에서 부분적인 결정성 증가 경향을 보여 주었다. 또한 연신된 필름일수록 연신성 방향에 기인한 결정성의 증가로 높은 전기전도도를 볼 수 있었다.

1, 1.5, 2.0, 2.5배 연신된 Ppy-(DBSA · LiClO₄), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA) 필름의 전도도의 변화는 모두 power law에 잘 따른다고 볼 수 있었다.

Ppy-DBSA 필름, Ppy-(DBSA · LiClO₄), Ppy-(DBSA · DEHS), Ppy-(DBSA · NSA) 필름의 전기전도도 실험결과로부터 분석한 활성화 에너지[reduced activation energy(W)]의 온도의존성 결과와 Ppy-(DBSA · NSA) 필름의 연신률 증가에 따른 활성화 에너지 온도의존성 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 활성화 에너지 W(T)는 다음과 같은 식으로 정의 된다.

**Fig. 4. SEM photograph for electrochemically synthesized Ppy films. [a. Ppy-(DBSA · LiClO₄), b. Ppy-(DBSA · DEHS), c. Ppy-(DBSA · NSA)]**

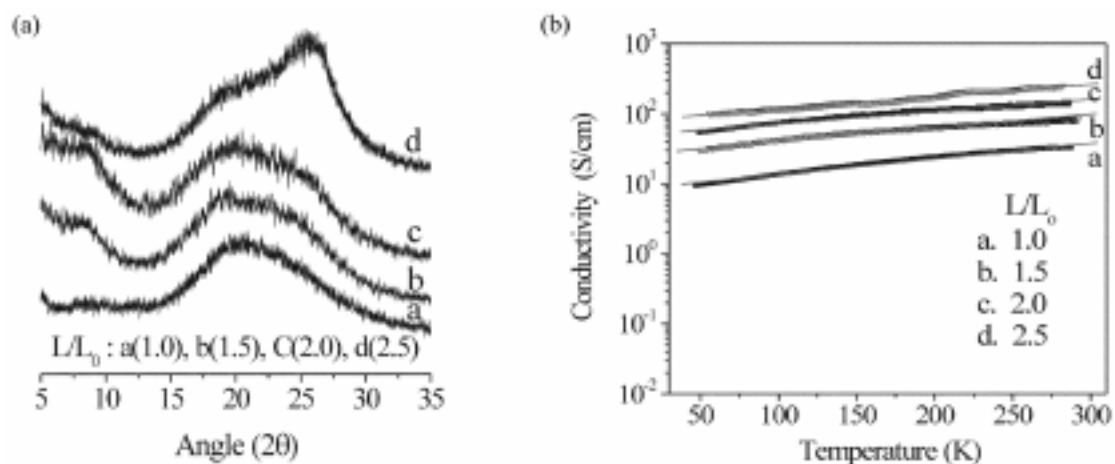


Fig. 5. X-ray patterns (a) and temperature dependence of dc conductivity (b) of electrochemically synthesized Ppy-DBSA films elongated with various draw ratios.

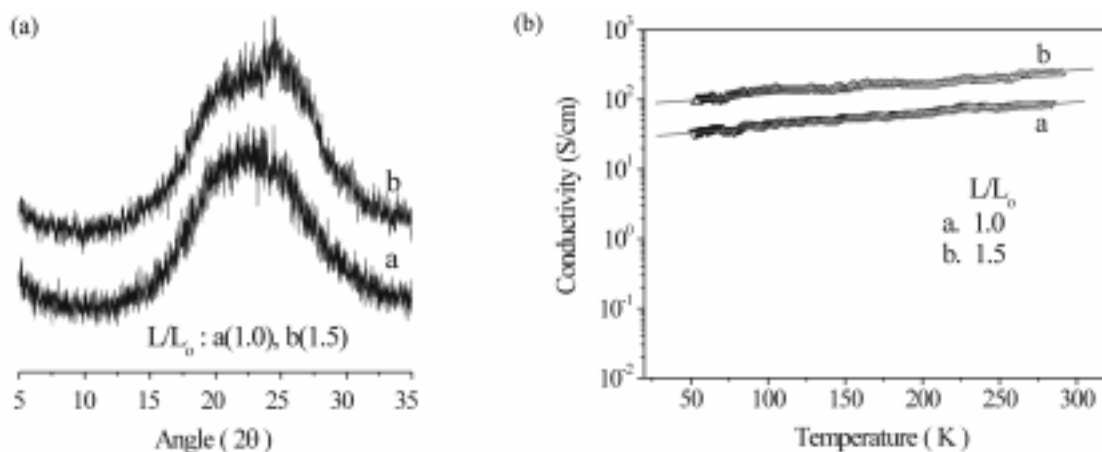


Fig. 6. X-ray patterns (a) and temperature dependence of dc conductivity (b) of electrochemically synthesized Ppy-(DBSA · LiClO₄) films elongated with various draw ratios.

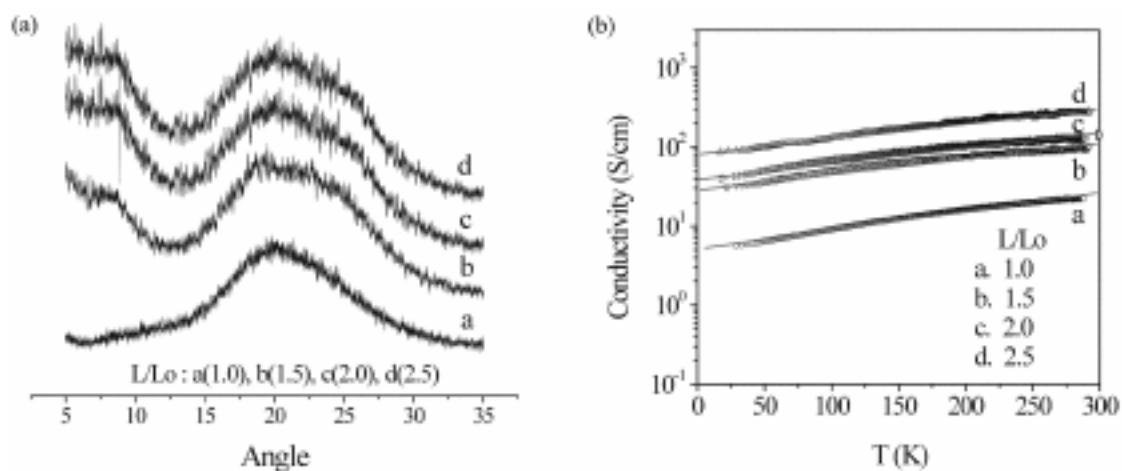


Fig. 7. X-ray patterns (a) and temperature dependence of dc conductivity (b) of electrochemically synthesized Ppy-(DBSA · DEHS) films elongated with various draw ratios.

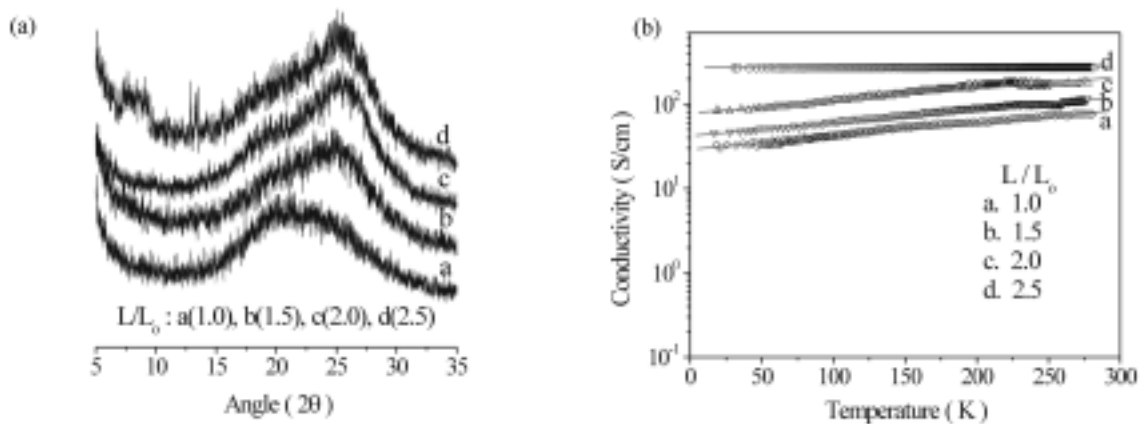


Fig. 8. X-ray patterns (a) and temperature dependence of dc conductivity (b) of electrochemically synthesized Ppy-(DBSA·NSA) films elongated with various draw ratios.

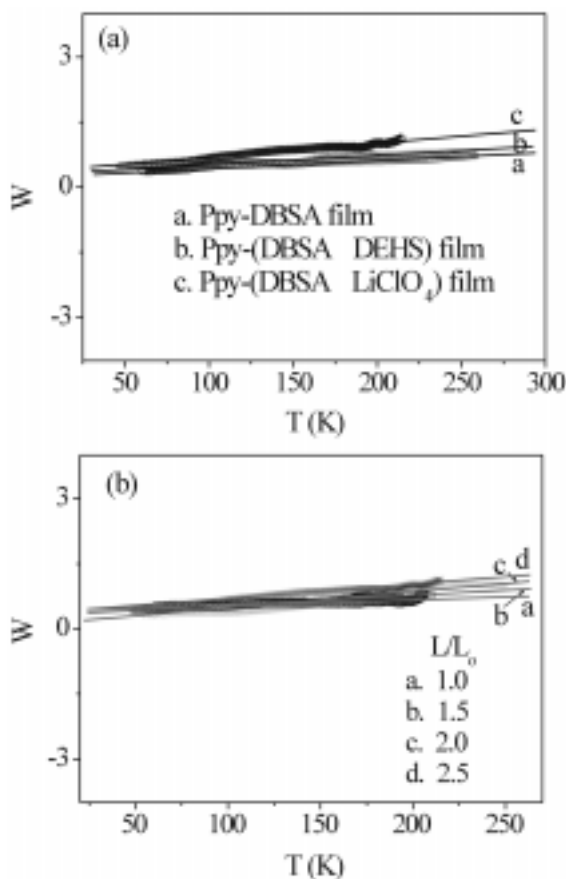


Fig. 9. W-plot of the electrical conductivity for electrochemically synthesized Ppy films (a) and stretched Ppy-(DBSA·NSA) films (b).

$$W(T) = \log_{10} \left(\frac{d \ln \sigma_{dc}(T)}{d \ln T} \right)$$

W-plot의 기울기 부호로써 시료가 금속적 상태에 있는지, 혹은 절연체적 상태에 있는지 알 수 있다. W-plot의 기울기가 온도와 무관함을 보이면 절연체에서 도체로 옮겨가는 경계(critical regime)²⁰⁾ 있음을 의미하며, 양수이면 금속적 상태, 음수이면 절연체적 상태에 있음을 의미한다. Ppy-DBSA 필름, Ppy-

(DBSA·LiClO₄), Ppy-(DBSA·DEHS), Ppy-(DBSA·NSA) 필름의 활성화 에너지 온도의존성을 도시하면 기울기가 온도와 무관한 특성을 갖는 것을 볼 수 있었으며, Ppy-(DBSA·NSA) 필름의 연신율 증가에 따른 활성화 에너지 온도의존성에서도 기울기가 온도와 무관한 특성을 갖는 것을 볼 수 있었다.

활성화 에너지(W) 측정결과 Ppy-DBSA 필름, Ppy-(DBSA·LiClO₄), Ppy-(DBSA·DEHS), Ppy-(DBSA·NSA) 필름, 연신된 Ppy-(DBSA·NSA) 필름 모두 전기전도도의 기울기가 온도와 무관함을 보임으로써 절연체에서 도체로 옮겨가는 경계(critical regime)²⁰⁾ 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

전기화학적 방법에 의한 폴리피롤 제조시 가소제의 기능을 갖는 DBSA와 혼합도판트(DBSA·LiClO₄, DEHSA, NSA)를 사용하여 유연성 있는 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 제조된 필름을 zone drawing 법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 전기화학적 합성에 의한 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름의 전도도의 변화는 모두 power law에 잘 따른다고 볼 수 있었다. 연신율이 증가된 필름일수록 X-ray 측정결과 부분적인 결정성 증가를 보여 주었으며, 전기전도도 측정결과 전기전도도가 증가함을 볼 수 있었다. Ppy-DBSA 필름의 활성화 에너지(W) 측정결과 전기전도도의 기울기가 온도와 무관함을 보임으로써 절연체에서 도체로 옮겨가는 경계에 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의(KRF-2002-005-C00013) 재정 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc.*, **635** (1979).
2. M. A. Diaz, B. J. Schwartz, M. R. Anderson, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **84**, 455 (1997).
3. A. J. Nelson, S. Glenis, and A. J. Frank, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 954

- (1987).
4. A. J. Nelson, S. Glenis, and A. J. Frank, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 954 (1987).
 5. S. Machida, S. Miyata, and T. Techagumpuch, *Synth. Metals*, **31**, 311 (1989).
 6. Y. A. Bubitsky, B. A. Zhubanov, and G. G. Maresch, *Synth. Met.*, **41**, 373 (1991).
 7. S. Rapi, V. Bochi, and G. P. Gardini, *Synth. Met.*, **32**, 351 (1989).
 8. D. Y. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, E. T. Kang, and K.L. Tan, *Synth. Met.*, **72**, 243 (1995).
 9. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
 10. E. J. Oh and K. S. Jang, *Synth. Met.*, **119**, 107 (2001).
 11. K. S. Jang, S. S. Han, J. S. Suh, and E. J. Oh, *Synth. Met.*, **119**, 109 (2001).
 12. E. J. Oh, K. S. Jang, and A. G. Macdiarmid, *Synth. Met.*, **125**, 267 (2002).
 13. M. V. Zeller and S. J. Hahn, *SIC Surf. Interface Anal.*, **11**, 327 (1988).
 14. S. A. Chen and C. S. Liao, *Macromolecules*, **26**, 2810 (1993).
 15. S. Chao and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2197 (1987).
 16. A. Merz, A. Haimerl, and A. J. Owen, *Synth. Met.*, **25**, 89 (1988).
 17. P. Audebert, G. Bidan, and M. Lapkowski, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, 366 (1987).
 18. P. Pfluger and G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, **80**, 544 (1984).
 19. P. Pfluger, M. Krounbi, G. B. Street, and G. Weiser, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3212 (1983).
 20. J. Joo, J. K. Lee, and E. J. Oh, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **117**, 45 (2001).
 21. J. K. Lee, J. Joo, K. S. Jang, E. J. Oh, and S. G. Song, *Saemulli*, **38**, 6 (1998).