

여러 가지 도판트에 의해 도핑된 전도성 폴리아닐린 LB 박막의 제조 및 전기적 성질

오 세 용 · 오 병 근 · 최 정 우 · 김 형 수* · 이 희 우 · 이 원 흥

서강대학교 공과대학 화학공학과, *단국대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 8월 7일 접수, 1997년 2월 24일 채택)

Preparation and Electrical Properties of Conductive Polyaniline Langmuir-Blodgett Thin Films Doped by Various Dopants

Se Young Oh, Byung Keun Oh, Jeong Woo Choi, Hyung Su Kim*, Hee-Woo Rhee, and Won Hong Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Sogang Univ., Seoul 100-611, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received August 7, 1996, Accepted February 24, 1997)

요 약 : 폴리아닐린(PANI)-stearic acid(SA) 복합물의 단분자막이 공기-물 계면에서 형성되었으며, 계면활성제인 stearic acid는 PANI 단분자막의 형성을 증진시키는데 사용되었다. Langmuir-Blodgett(LB) 기법을 사용하여 약 1의 전이비와 Y형태를 갖는 균일한 PANI-SA의 다층막을 제조하였다. HCl 또는 I₂의 도핑에 의해 10⁻¹~10⁻²S/cm의 높은 전기 전도도를 갖는 PANI-SA 복합막의 LB 필름을 얻었고, 그 값은 전형적인 PANI-HCl 착제와 비슷한 전도도를 나타냈다. 특히 I₂는 전자수용체/감광체/전자공여체로 구성된 MIM 분자 device에서 고분자 전극으로 사용하는데 뛰어난 안정성을 제공해 주기 때문에 가장 적합한 도판트로 밝혀졌다. PANI-SA LB 필름의 구조와 물리적 성질은 near-ir UV, FT-IR과 Cyclic voltammetry를 통해 조사하였다.

Abstract : Polyaniline(PANI)-stearic acid(SA) composite monolayer was formed at the air-water interface. The stearic acid as a surfactant was used to promote PANI monolayer formation. Uniform PANI-SA monolayer assemblies with Y type and transfer ratio of ca. 1 were fabricated using the Langmuir-Blodgett(LB) technique. The PANI-SA composite LB films with high electrical conductivity of 10⁻¹~10⁻²S/cm were obtained by doping of HCl or I₂, and their conductivity revealed essentially close value as that of conventional PANI-HCl complex. Especially, iodine is found to be the most promising dopant, since it gives a remarkable stability for the application as a polymer electrode in the MIM molecular device consisted of acceptor, sensitizer, and donor. The structure and physical properties of PANI-SA LB films were investigated through the near-ir UV, FT-IR, and Cyclic voltammetry.

1. 서 론

지금까지 종래의 고분자를 금속과 구별짓는 중요한 특성중의 하나는 전기가 통하지 않는다는 점이었으나, 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리티오펜, 폴리파라페닐렌 등과 같은 전도성 고분자(conducting

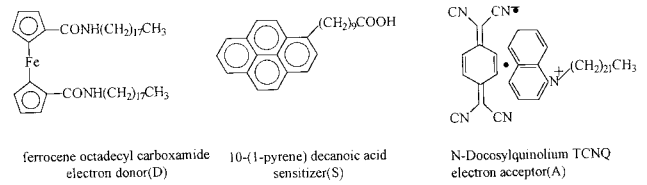
polymer)가 개발되면서 이와 같은 개념은 달라지게 되었다[1-4]. 전도성 고분자는 고분자 골격을 따라 넓게 펼쳐진 공액결합(conjugated bond)과 도판트(dopant)에 의해 도핑(doping)된 경우 비편재화된 구조(delocalized structure)를 가지며 금속의 전기적, 자기적, 광학적 특성과 고분자의 기계적 성질을 동시에 가지므로 배터리, 축

전기, 트랜지스터, 광전소자, 전자파 차폐제 등 플라스틱 전자소재로의 실용성으로 인해 산업체에서도 높은 관심의 대상이 되어 왔다[5-8]. 그러나 전도성 고분자 대부분이 열적, 대기 안정성이 떨어지며 비편재화된 π 전자의 강한 Van der Waals 상호작용때문에 유기용매에 녹지 않는 단점을 가지고 있다[9]. 전도성 고분자중 PANI은 다른 고분자에 비해 안정성이 뛰어나며 가격이 저렴하고, 특히 dodecyl benzenesulfonic acid(DBSA)와 같은 유기산으로 도핑된 PANI은 일반적인 유기용매에 녹고 캐스팅 필름의 제조가 가능하여 전도성 고분자 박막으로의 응용에 많은 관심을 모으고 있다[10-12].

한편 Langmuir-Blodgett(LB) 기법은 분자배열 및 두께의 제어가 가능한 초박막 제작 기술로 잘 알려져 있다[13-14]. LB 기법에 의해 제조된 기능성 유기 초박막은 광학소재, 전자소자 및 바이오 센서로의 잠재적인 응용 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 생체물질의 전자전달(electron transfer) 기능을 모방한 인공적 분자소자에 대한 논문들이 최근 발표되고 있다[15-16]. 생체 전자전달계중 광합성의 초기 단계에서는 광전자 전이(photoelectron transition)가 일어나고, 분자간 전자전달은 생체분자를 통해서 한 방향으로 매우 효과적으로 진행된다[17-18]. 전자 기능성 유기 분자간의 전달현상은 물질의 산화-환원 전위의 차이를 토대로 한 에너지 준위 차이와 전자수용체(acceptor), 감광체(sensitizer), 전자공여체(donor)로 구성된 기능성 분자들에 의해 방향성을 가지게 된다.

본 연구실에서는 ITO glass에 Scheme 1과 같은 전자수용체(TCNQ derivative), 감광체(pyrene derivative), 전자공여체(ferrocene derivative)의 기능성 유기 분자들을 LB 기법으로 일렬로 정렬시킨 후 그 위에 Al 전극을 증착시켜 제조한 유기 분자소자의 광다이오드(photodiode) 특성에 대해 이전에 보고하였다[19-20]. 하지만 이러한 분자소자는 무기물인 Al 전극과 유기물 사이에서 발생하는 Schottky barrier의 영향과 LB 유기 박막의 안정성 등이 문제점으로 제기되고 있다.

이와 같은 문제점을 개선하기 위해 무기물인 Al 전극 대신 전도성 고분자의 LB 박막을 전극으로 사용하는 전도성 고분자/전자공여체/감광체/전자수용체/ITO로 구성된 신개념의 유기 분자소자를 개발하고자 연구를 진행 중에 있다. 특히 본 논문에서는 LB 기법에 의해 제조한 PANI-stearic acid(SA) 복합물의 LB 박막에 무기산(HCl, I_2) 또는 DBSA와 같은 유기산으로 도핑시킨 후 그에 따른 전기적 특성 및 구조의 변화를 조사하여 분자소자 전극으로의 응용가능성에 대해 논하였다.



Scheme 1. Structure of donor, sensitizer and acceptor materials.

2. 실험

2.1. 시약

중합에 사용된 ammoniumpersulfate(APS) 산화제는 Kanto Chem. Co.의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 아닐린 단량체는 Tokyo Kasei Co.의 1급 시약을 감압 증류한 후 사용하였다. 기능성 유기산과 무기산 도판트로 사용한 camphorsulfonic acid(CSA), toluenesulfonic acid(TSA), I_2 는 Aldrich Chem. Co.에서 구입하였고, benzenesulfonic acid(BSA)와 dodecylbenzenesulfonic acid(DBSA)는 Kanto Chem. Co.에서 구입하여 사용하였다. N-methyl-2-pyrrolidone(NMP), 클로로포름, 메탄올과 같은 유기용매는 Junsei Chem. Co.의 1급 시약을 사용하였다.

2.2. PANI base 제조

PANI base는 다음과 같은 두 단계의 반응을 통해 제조하였다. 정제한 아닐린 단량체(13.9g)와 HCl 수용액(1.0N, 250ml)을 둥근 플라스크에 넣고 이 용액에 ammoniumpersulfate가 34.2g 포함된 HCl 수용액(250ml)을 0°C에서 40분 동안 적하시켰다. 6시간 동안 중합시킨 후 석출된 PANI-HCl 착체를 증류수와 메탄올로 세척하고, 여과 및 진공 건조시켰다(8.36g, yield: 60%). 생성된 어두운 녹색 분말을 암모니아 수용액(3wt.%)에 넣고 12시간 동안 환원시켜 중성 PANI를 얻었다.

2.3. PANI-stearic acid(SA) 복합 LB 박막 제조

PANI-SA LB 박막은 circular langmuir trough(Nima Tech. 2022)를 사용하여 제조하였다. LB 박막 제조에 사용한 용액은 NMP(10ml)에 중성 PANI(7.5mg)를 넣어 1시간 동안 교반시킨 후 12시간 동안 sonication 시키고 여기에 SA 4.7mg(40mol %)이 포함된 클로로포름 용액 10ml를 서서히 첨가시켜 혼합시킨 후 여과하여 사용하였다. Subphase는 Milli-Q ultra water system으로 정제한 deionized water(18M Ω)를 사용하였으며, 침적 조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Dipping Conditions

Surfactant (mole ratio)	Subphase	Temp. (°C)	Solvent	Surface pressure (mN/m)	Waiting time(s)	Dipping speed (mm/min)
PANI-SA (5:2)	ultrapure water (18M Ω)	20	NMP- chloroform	20	900(7200) ^a	20(10) ^a

^a first layer

2.4. PANI-SA LB 박막의 물리적 특성

복합 LB 박막을 다층 누적시킨 후 층수의 변화에 따른 UV-Visible(JASCO V-550) 흡수 강도의 변화로부터 막의 누적도를 조사하였으며, 막의 두께는 Ellipsometer(Rudolph S-2000)를 사용하여 측정하였다. 무기산(HCl, I₂) 또는 유기산(DBSA, CSA, TSA, BSA)으로 도핑된 PANI-SA 복합 LB 박막의 구조는 near-ir UV(SHIMADZU, UV-3101PC)와 FT-IR(MIDAC Co., model PRS) 분광학 장치로 분석하였다. 또한 복합 LB 박막의 산화-환원 전위는 Cyclic voltammeter(EG & G Scanning photentiostat model 362)를 사용하여 조사하였다. 전해질로 KI 수용액(0.1M)과 Ag/AgCl 기준전극, Pt 상대전극을 사용하여 질소 분위기하에서 20mV/s의 주사 속도로 측정하였다.

2.5. 전기 전도도

PANI 캐스팅 필름과 PANI-SA 복합 LB 박막의 도핑은 무기산인 HCl과 유기산인 CSA, TSA, BSA, DBSA의 경우 용액하에서 행하였고, I₂의 경우 진공라인을 사용하여 기상으로 행하였다. PANI 캐스팅 필름의 전기 전도도는 전류계(Yokogawa 2553 BC Voltage Current Standard)와 전압계(Keithley 196 System DMM)로 4단자(백금단자) 방법에 의해 체적저항을 측정하여 계산하였다. PANI-SA 복합 LB 박막의 전기 전도도는 유리기판 위에 단자로서 Al을 증착시킨 후 PANI-SA 복합막을 구성시켜 2단자 방법으로 측정하였고, 복합막의 두께는 Ellipsometer로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PANI-SA 복합 LB 박막의 특성

중성 PANI를 LB 기법에 의해 기판위에 안정하게 증착시키기 위해 stearic acid(SA)를 계면활성제(surfactant)로 사용하였다. Fig. 1은 PANI base와 SA 혼합물의 π -A isotherm 곡선을 나타낸 것이다. 표면압(surface

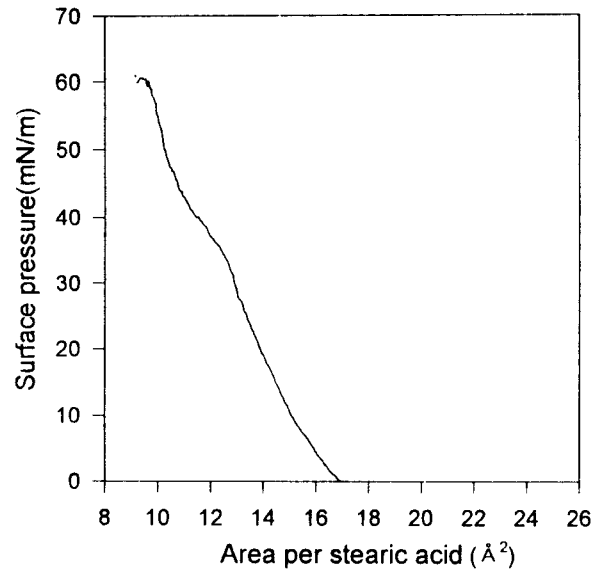


Fig. 1. π -A isotherm of PANI-SA composite.

pressure)의 급격한 증가는 17Å² 근처의 표면적에서 나타났고, 기판위에 형성된 단분자층은 60mN/m까지 안정한 상태를 유지하지만 명백한 solidlike 영역과 liquidlike 영역은 보이지 않았다.

LB 박막 제조에 있어서 첫번째 층의 waiting time은 2시간으로 하였고 그 다음 층부터는 15분으로 하였으며 침적 속도에도 약간의 변화를 주었다. 이와 같이 첫번째 층과 다음 층과의 침적 조건을 다르게 한 이유는 첫번째 막을 뜰때 균일하고 안정한 단분자층을 얻기 위해 충분한 waiting time이 필요하고 그 이후에는 짧은 간격을 주어도 LB 박막의 전이비(transfer ratio)에 큰 영향을 미치지 않기 때문이다. 증착된 LB 박막의 형태는 Y 형태를 나타냈고, 비교적 안정하며 1에 가까운 전이비를 갖는 다층막(multilayer)을 얻을 수 있었다. Ellipsometry로 측정된 단층막(monolayer)의 두께는 21Å이고 다층막의 두께는 층수 증가에 따라 단층막 두께에 거의 비례하며 증가하였다. 또한 PANI-SA LB박막의 UV-Visible 스펙트럼은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 전형적인 PANI의 형태를 나타냈으며 Ellipsometer로 구한 LB 박막 층의 증가에 따라 흡수 강도가 거의 정량적으로 증가하였다. 이와 같은 결과들로부터 위에서 제조한 PANI-SA LB 박막은 PANI base와 SA 분자들이 비교적 일렬로 잘 배열되어 증착된 누적막인 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

3.2. PANI-SA LB 박막의 전기 전도도

PANI-SA 복합 LB 박막의 전기 전도도를 검토하기

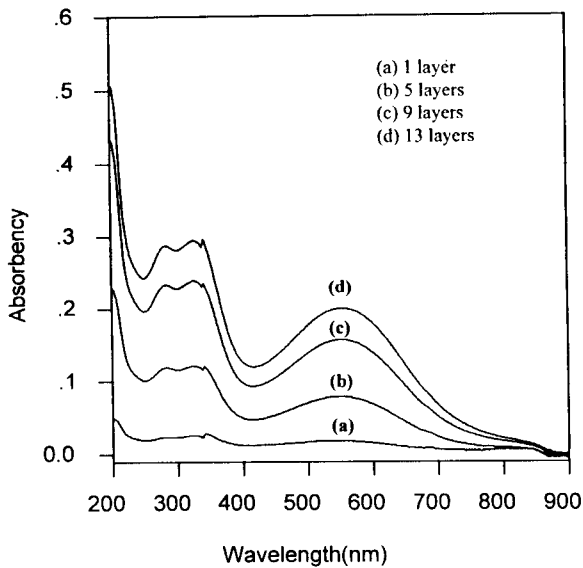


Fig. 2. UV-Visible Spectra of PANI-SA LB multilayers.

전에 캐스팅한 중성 PANI 필름에 무기산(HCl, I₂)과 유기산(CSA, TSA, BSA, DBSA)으로 용액하에서 도핑시킨 후 전기 전도도를 측정하여 도판트 분자의 크기에 따라 전기 전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 이 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 유기산으로 도핑한 PANI의 전도도는 도판트의 산도가 낮기 때문에 일반적인 PANI-HCl 착체보다 낮은 값을 보였고, 그 값은 도판트의 농도와 도핑 온도의 증가에 따라 약간 향상되었다. 특히 분자 크기가 큰 DBSA 또는 CSA로 도핑된 PANI는 10⁻⁴~10⁻⁵ S/cm의 매우 낮은 전도도를 나타냈다. 이러한 결과는 도판트 분자가 PANI 필름내에 확산되는 속도 차이에 기인한다고 사료되며 결과적으로 분자 크기가 큰 도판트일수록 PANI 필름내로 도핑되기 어렵기 때문에 생성된 PANI 착체의 전도도는 낮은 값을 나타냈다[21]. 한편 무기산인 HCl에 의해 도핑된 PANI 필름은 10¹S/cm의 높은 전도도를 나타내지만 전자공여체/감광체/전자수용체/ITO로 구성된 분자소자에 있어서 전도성 고분자를 고분자 전극으로 활용하기 위해 중성 PANI에 HCl를 도핑시키는 경우 기관위에 증착된 Al의 전극 단자 및 기능성 유기물질이 손상되어 전기 전도도의 측정이 불가능하였다. 하지만 I₂의 경우 기상도핑에 의해 분자소자의 Al 전극 단자와 유기물을 손상시키지 않아 전도성이 부여된 PANI 전극을 얻을 수 있었다. 따라서 I₂는 유기층으로 구성된 분자소자의 PANI 박막에 전도성을 부여할 수 있는 HCl보다 더 적절한 도판트라고 사료된다.

PANI-SA 복합 LB 박막의 전기적 성질은 2-probe 방법을 사용하여 조사하였다. 전도도는 I-V 곡선에서 선

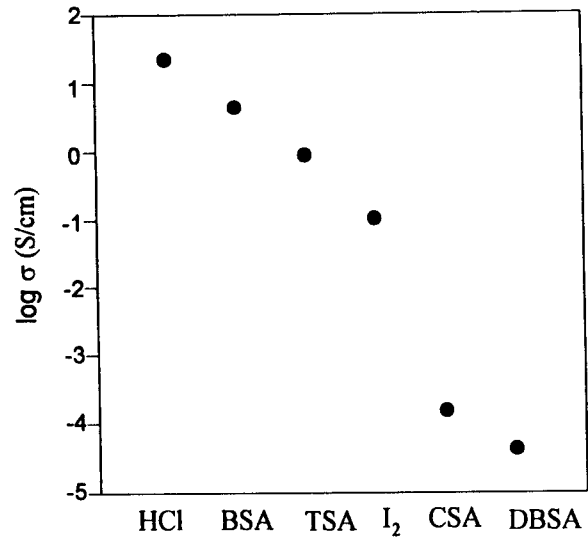


Fig. 3. Electrical conductivity of PANI casting films doped with various dopants.

형으로 증가하는 구간에서 기울기로부터 계산하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 HCl 또는 I₂에 의해 도핑되기 전의 PANI-SA 복합 LB 박막은 10⁻⁸ S/cm의 절연체 영역의 전도도를 나타내지만 도핑후 10⁶~10⁷ 배 증가한 급속적인 전도도를 가지는 것을 알 수 있었다. 한편 도핑된 PANI 캐스팅 필름의 전도도보다는 낮은 값을 나타냈는데 이것은 SA라는 절연물질의 첨가에 의한 구조결함때문이라고 생각된다. DBSA와 같은 유기산으로 도핑된 PANI-SA LB 박막의 전도도는 PANI 캐스팅 필름보다도 훨씬 더 낮은 값을 가지기 때문에 본 실험에서 정확하게 측정하기 곤란하였다.

3.3. LB 박막에서 도핑된 PANI의 구조

PANI-SA 복합물의 LB 박막에서 I₂에 의한 도핑 전과 후의 구조변화를 near-ir UV 분광학 장치로 조사하였다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 I₂로 도핑되기 전 PANI-SA LB 박막의 스펙트럼에서는 300~400nm에서 benzenoid와 quinoid 구조에 해당하는 π→π*전이의 밴드 피크가 나타나고, 637nm의 molecular excitation으로 알려져 있는 전형적인 PANI 밴드의 피크가 나타났다[22]. 여기서 637nm에 해당되는 molecular excitation의 흡수 피크는 두개의 benzenoid 고리로부터 전자가 결합된 quinoid 고리의 부분적인 전자전달에 의해 음전하로 하전된 quinoid 고리가 생성되기 때문에 나타난다고 사료된다. I₂로 도핑된 LB 박막에서는 quinoid 고리의 전자가 도핑에 따라 비편재화되기 때문에 benzenoid 고리와 quinoid 고리간의 상호작용이 사라지므로 637nm

Table 2. Thickness of PANI-SA LB Films

No. of Layers	1	5	9	13
thickness(Å)	21	96	189	252

Table 3. Electrical Conductivity of PANI-SA LB Films Doped with HCl or I₂

sample	before doping	HCl doping	I ₂ doping
conductivity (S/cm)	2.9×10^{-8}	1.7×10^{-1}	1.8×10^{-2}

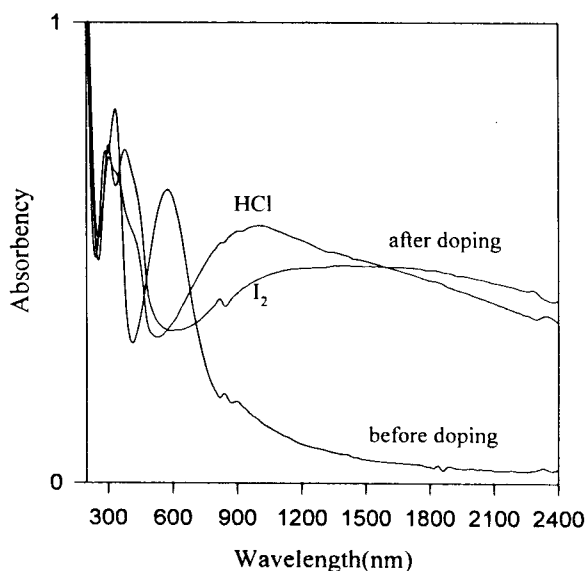


Fig. 4. UV/near-ir Spectra of PANI-SA LB films doped with iodine and HCl.

의 피크가 사라지고, free carrier tail에 해당되는 흡수 피크가 PANI-HCl 착체물과 마찬가지로 900nm 이상의 장파장에서 나타나는 것으로 보아 도핑이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. 또한 도핑전에 비해 benzenoid 고리의 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전위가 바로 옆의 quinoid 고리의 비편재화 때문에 약간 장파장으로 이동되었다.

I₂에 의해 도핑된 PANI-SA 복합 LB 박막의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 5에 나타냈다. 도핑전의 PANI-SA LB 박막의 스펙트럼에서 PANI에 해당되는 1564, 1475cm⁻¹의 quinoid 또는 benzenoid 고리의 변형(deformation)진동, 1303cm⁻¹의 C-N 신축(stretching)진동이 보이는 것으로 보아 PANI 분자가 복합 LB 박막에 누적되어 있는 것을 알 수 있었다. I₂에 의한 도핑후에는 Fig. 6에 나타

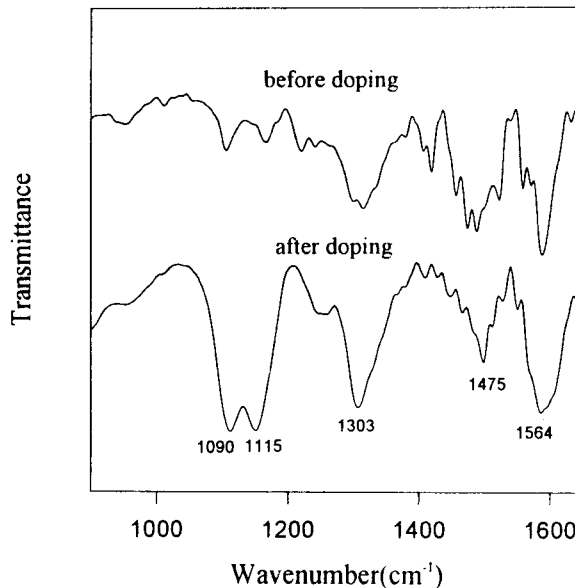


Fig. 5. FT-IR Spectra of PANI-SA LB film before and after doping by iodine.

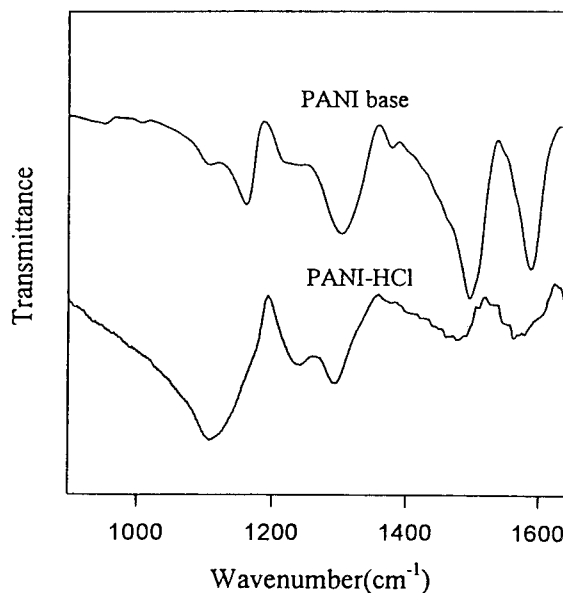


Fig. 6. FT-IR Spectra of PANI base and PANI-HCl complex.

낸 전형적인 PANI-HCl 착체물의 스펙트럼과 마찬가지로 Q=N⁺H-B 또는 B-N⁺H-B에 해당되는 도핑 밴드(band)의 피크가 1100cm⁻¹ 전후에서 완만하게 나타났고, 따라서 PANI-SA 복합 LB 박막의 전기 전도도가 I₂ 도핑후 향상되는 것을 간접적으로 증명할 수 있었다.

3.4. Cyclic voltammetry

전도성 고분자/전자공여체/감광체/전자수용체/ITO의 새로운 구성요소를 갖는 분자소자의 전자전달은 산화-환원 전위(redox potential)의 차이를 갖는 기능성 분자들에 의해 이루어진다. I₂ 도판트로 전도성을 부여시킨 PANI-SA 복합 LB 박막을 분자소자의 새로운 전극으로의 사용 가능성을 검토하기 위해 Cyclic voltammetry를 사용하여 물질의 산화-환원 전위를 조사하였다. 시작전위는 -0.4V이며, Cyclic voltammogram은 4번째 주사때부터 안정되기 시작하여 100번 주사하는 동안 안정한 형태를 나타냈다. Fig. 7에 그 결과를 나타냈다. PANI-SA 복합 LB 박막의 산화 전위는 0.9V이고 환원 전위는 0.1V에서 나타나며, 산화-환원 전위는 0.5V에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서 도핑된 PANI-SA 복합 LB 박막은 분자소자의 구성요소중 전자공여체인 ferrocene 유도체의 산화-환원 전위와 거의 같은 전위를 가지므로 Scheme 2에 나타낸 바와 같이 ferrocene 유도체에 전자를 쉽게 공급할 수가 있고 결과적으로 Al과 같은 금속을 대신하여 고분자 전극으로의 사용이 가능한 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

전도성 고분자인 PANI을 MIM 유기 분자소자의 전극으로 사용 가능성을 검토하기 위해 LB 기법에 의해 초박막 형태로 제조하여 여러가지 도판트에 의한 도핑후 전기적 성질과 구조변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LB 기법에 의해 높은 전이비를 갖는 PANI-SA 복합물의 다층막을 제조할 수 있었고, Ellipsometer와 FT-IR, UV-Visible 분광학 장치를 사용하여 분자배열이 비교적 잘 정렬된 누적막의 구조를 조사하였다.

2) 유기산인 BSA, TSA, DBSA, CSA와 무기산 HCl, 그리고 I₂로 도핑된 PANI 박막의 전기 전도도는 HCl > BSA > TSA > I₂ ≫ CSA > DBSA 순으로 큰 값을 갖는데, 이러한 결과는 도판트가 분자 크기에 따라 PANI 필름내로 확산되는 정도가 다르기 때문이라고 사료된다.

3) 유기산 및 무기산의 여러 도판트를 사용하여 PANI 박막에 도핑시 분자소자의 구성물질 다른 유기물과 기관에 대한 안정성 및 PANI 박막의 전도도를 검토한 결과 I₂가 가장 적합한 도판트인 것을 알 수 있었다.

4) I₂ 도판트에 의해 도핑된 PANI-SA 복합 LB 박막은 10⁻²S/cm의 전도도를 나타냈고, near-ir UV와

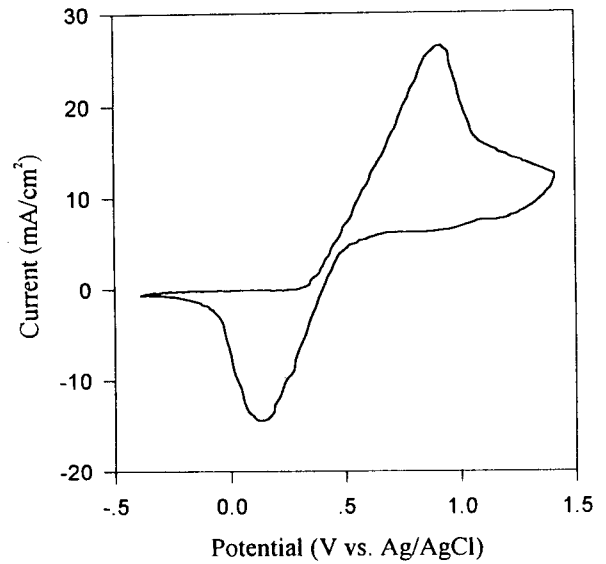
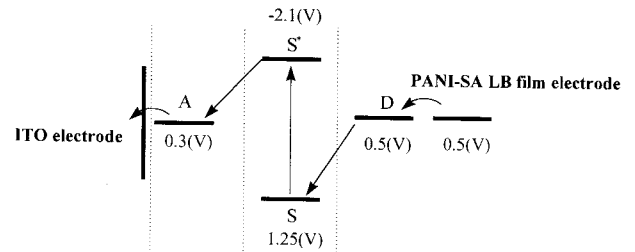


Fig. 7. Cyclic voltammogram of PANI-SA LB film doped with iodine.



Scheme 2. Energy diagram of MIM device consisted of PANI-SA LB film/ferrocene derivative (D) pyrene derivative(S)/TCNQ derivative (A)/ITO glass.

FT-IR로 도핑후의 구조변화를 조사하여 도핑이 잘 진행된 것을 입증할 수 있었다.

5) 전도성 PANI-SA 복합 LB 박막의 산화-환원 전위는 유기 분자소자의 구성요소중 전자공여체인 ferrocene 유도체(0.5V)와 같은 0.5V를 나타냈고, 따라서 전자공여체/감광체/전자수용체로 구성된 MIM 분자소자의 전극으로 사용 가능성을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1996년도 서강대학교 산업기술연구소 교내 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. M. Genies, and C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 109(1985).
2. S. Y. Oh, K. Akagi, and H. Shirakawa, *Synth. Met.*, **32**, 245(1989).
3. Z. Cai and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4138(1989).
4. E. M. Geneies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36**, 135(1990).
5. G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Trevedi, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger, *Nature*, **357**, 447 (1992).
6. S. K. Dhawan and D. C. Trivedi, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 563(1992).
7. S. Y. Oh, K. Akagi, H. Shirakawa, and K. Araya, *Macromolecules*, **26**, 6203(1993).
8. H. Shirakawa, Y. Kadokura, H. Goto, S. Y. Oh, K. Akagi, and K. Araya, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **255**, 213(1993).
9. H. Goto, K. Akagi, H. Shirakawa, S. Y. Oh, and K. Araya, *Synth. Met.*, **71** 1899(1995).
10. Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **48**, 91(1992).
11. H. C. Koh and S. Y. Oh, *화학공학의 이론과 응용*, **1**, 1413(1995).
12. S. Y. Oh and H. C. Koh, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **6**, 1108(1995).
13. K. Kudo, K. Itadera, S. Kuniyoshi and K. Tanak, *Thin Solid Films*, **92**, 248(1994).
14. G. Roberts, Langmuir-Blodgett Films, Plenum, New York (1990).
15. S. Isoda, S. Nishikawa, S. Ueyama, Y. Hanazato, H. Kawakobo and M. Maeda, *Thin Solid Films*, **210**, 290(1992).
16. S. Isoda, S. Ueyama, S. Nishikawa, M. Miyamoto, K. Akiyama, Y. Hanazato, O. Wada and M. Maeda, *Symposium on Future Electron Devices*, **12**, 107(1993).
17. J. Deisenhofer, *Nature*, **318**, 618(1985).
18. H. Kuhn, Molecular Electronics : Biosensors and Biocomputers(ed. by F. T. Hong), Plenum, New York (1989).
19. J. W. Choi, S. Y. Oh, W. H. Lee, G. Y. Jung and D. M. Shin, *Molecular Electronics and Devices*, **359** (1995).
20. S. Y. Oh, G. Y. Jung, J. W. Choi, D. M. Shin and W. H. Lee, *J. of Ind. & Eng. Chemistry*, **2**, 1 (1996).
21. K. G. Neoh, M. Y. Pun, E. T. Kang, K. L. Tan, *Synth. Met.*, **73**, 209(1995).
22. M. G. Roc, J. M. Ginder, P. E. Wigen, A. J. Epstein, M. Angelopoulos, A. G. MiacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, 789(1988).