

화학적 및 전기화학적 방법으로 합성한 연신성 폴리피롤 필름의 특성

장관식[†] · 문봉진 · 오응주* · 홍장후**

서강대학교 화학과, *명지대학교 화학과, **서울산업대학교 정밀화학과

(2002년 12월 7일 접수, 2003년 5월 23일 채택)

Characterization of Stretchable Polypyrrole Films Prepared by Chemical and Electrochemical Method

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

Department of Chemistry, Sogang University, 1 Shinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-472, Korea

*Department of Chemistry, Myongji University, 48-2 Nam-dong, Yongin 449-728, Korea

**Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology,

172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

[†]e-mail : ksjang@mju.ac.kr

(Received December 7, 2002; accepted May 23, 2003)

초록 : 기능성 도핑제인 di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (NaDEHS)을 사용하여 화학적, 전기화학적 방법에 의한 연신성 폴리피롤을 합성하였다. 화학적, 전기화학적 방법에 의해 제조된 폴리피롤 필름은 구역 연신 방법을 사용하여 1.0~2.5배 연신시킬 수 있었으며, 연신된 폴리피롤 필름의 전기 전도도를 측정하였다. 연신율이 증가함에 따라 필름의 전기 전도도는 증가함을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 연신율에 따른 결정성 증가로 설명할 수 있었다. 온도변화에 따른 전하 이동 경로는 1.0~2.0배 연신된 폴리피롤의 경우 3차원 variable range hopping 모델, 2.5배 연신된 폴리피롤의 경우 1차원 VRH 모델에 적합함을 볼 수 있었다.

ABSTRACT : Stretchable polypyrrole films using functionalized doping agent, di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (NaDEHS), were synthesized by chemical and electrochemical method. Chemically and electrochemically prepared polypyrrole films were stretch-oriented ($L/L_0 = 1.0 \sim 2.5$) by zone drawing method and the electrical conductivities were measured. As the draw ratio was increased, the electrical conductivities were increased. This result was confirmed by the increase in crystallinity through the increase in draw ratio. The temperature dependence of electrical conductivity showed that 3D-variable range hopping model ($L/L_0 = 1.0 \sim 2.0$) and 1D-VRH model ($L/L_0 = 2.5$) gave the best fit to the data for stretched Ppy-DEHS films.

Keywords : stretchable polypyrrole, draw ratio, electrical conductivity, di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt, zone drawing method.

1. 서론

폴리피롤은 1968년 Dall'olio 등에¹ 의해 황산수용액내에서 피롤의 양극산화에 의해 부서지기 쉬운 필름의 형태(전기 전도도 : 8 S/cm)로 얻어졌으며 pyrrole black이라 불리웠다.² 그후 hexafluoro phosphate salt, toluenesulfonic acid 등 여러 도핑시약을 사용하여 좋은 물성과 높은

전기 전도도를 가지는 폴리피롤 필름이 제조되었다.^{3,4} 전기화학적으로 합성된 폴리피롤의 전기 전도도는 합성시 사용된 지지 전해질의 음이온 종류에 따라 영향을 크게 받는다.^{5,7} 폴리피롤 합성시 도핑에 따라 바이폴라론이 생성되므로 전기적 중성조건을 만족하기 위하여 음이온이 결합하게 되는데 이때 반응에 참여하는 음이온에 따라서 폴리피롤 필름의 특성은 매우 달라지게 된다.^{3,7}

화학적으로 합성된 폴리피롤의 특성은 합성시 사용된 도핑제와 산화제의 종류, 합성온도, 합성시간에 영향을 많이 받지만 특히 도핑제와 산화제의 종류에 따라 영향을 크

[†] Current address : Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology.

게 받는다.⁸⁻¹¹

폴리피롤은 열적안정성 및 대기안정성이 우수하고, 높은 전기 전도도를 가지고 있으나 사슬간, 또는 사슬내의 강한 인력과 결합때문에 일반적인 유기용매에 잘 용해되지 않아 오랫동안 전기화학적으로 합성된 시료에 대한 연구가 주로 연구되어왔다.^{12,13} 전기화학적으로 합성된 폴리피롤의 경우 양질의 필름을 형성할 수 있으나 가공성에 문제점을 갖고 있어 많은 연구진에 의해 가용성 폴리피롤의 화학적인 합성이 시도되어 왔다.¹⁴

가용성 방법으로는 단량체인 피롤에 치환기를 도입하여 사슬간의 인력을 약화시켜 폴리피롤에 용해성을 부여한 것으로, Collard 등에¹⁵ 의한 피롤 단량체의 β -탄소에 alkyl sulfonate를 치환시켜 폴리피롤을 제조하거나, Audebert 등에 의해 피롤 단량체의 질소에 alkyl sulfonate를 치환시켜 폴리피롤을 제조하는 방식이었다.¹⁶

1995년에 단량체 피롤에 치환기를 도입하지 않고 다양한 유기용매에 가용성인 폴리피롤이 화학적인 방법에 의해 합성되어지기 시작하였다.^{17,18} 긴 알킬 사슬의 작용기를 가지는 dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA)을 도핑제로 사용하여 제조된 폴리피롤의 경우 일부 한정적인 유기용매에 용해성을 보여주었으나 필름제조시 부서지는 (brittle) 성질을 보여 주었다.

최근 들어 극성 작용기와 비극성 작용기를 동시에 가지는 di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (NaDEHS)을 도핑제로 사용하여 다양한 유기용매에 높은 가용성을 갖는 폴리피롤 (Ppy-DEHS)이 보고되어 졌다.^{19,21} 도핑제로 사용된 NaDEHS는 가소제의 기능을 갖고 있을 뿐 아니라 다양한 유기용매에 높은 용해성을 갖고 있어 Ppy-DEHS 필름 제조시 유연성 있는 필름을 제조할 수 있었다.

본 연구에서는 화학적, 전기화학적 방법에 의한 폴리피롤 제조시 가소제의 기능을 갖는 NaDEHS를 도핑제로 사용하여 유연성 있는 Ppy-DEHS 필름을 제조할 수 있었다. 제조된 필름을 구역 연신법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 또한 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름의 전기적 물리적 성질을 측정하여 보았다.

2. 실험

화학적 합성. 단량체인 피롤 (TCI Co.)은 진공증류를 통하여 정제한 후 사용하였으며, di(2-ethylhexyl) sulfosuccinate sodium salt (NaDEHS)는 TCI 제품을 구입하여 사용하였다. 0.4 mol의 피롤과 0.2 mol의 NaDEHS를 900 mL 증류수에 넣어 자석젓개로 세계 저어 0 °C에서 보관하였다. 별도로 0.1 mol (NH₄)₂S₂O₈를 100 mL 증류수

에 넣어 자석젓개로 세계 저어 0 °C에서 보관하였다. 0.1 mol (NH₄)₂S₂O₈ 100 mL 용액을 0.4 mol의 피롤과 0.2 mol의 NaDEHS가 녹아있는 900 mL 혼합용액에 5분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 0 °C에서 24시간 동안 방치하였다. 반응이 끝난 후 Büchner funnel 내에서 여과하였으며 증류수, 메탄올로 세척하고 여과한 후 얻어진 조각을 진공라인과 연결된 건조튜브 (drying tube)내에 넣어 24시간 동안 동적진공 [dynamic vacuum (10⁻³ torr)] 하에서 건조하였다.

전기화학적 합성. 아세토나이트릴 50 mL와 증류수 50 mL를 섞은 용매에 NaDEHS 13.3 g (~3.0 mol)을 녹인 용액에 2 g (~3.0 mol)의 피롤 단량체를 첨가하여 정전위법 (potentiostat method)을 이용하여 0 °C에서 1.2 V에서 2시간 동안 합성하여 폴리피롤 (Ppy-DEHS) 필름을 제조하였다.

아세토나이트릴 50 mL와 증류수 50 mL를 섞은 용매에 NaDEHS 6.7 g (~1.5 mol)과 dodecylbenzenesulfonic acid 5.2 g (~1.5 mol) 각각을 함께 녹인 용액을 제조하여 전해질로 사용하고, 2 g (~3.0 mol)의 피롤 단량체를 첨가한 후 정전위법을 이용하여 0 °C에서 각각 1.2 V에서 2시간동안 각각 합성하여 혼합도핑제가 도핑된 폴리피롤 필름을 제조하였다.

폴리피롤 유연성 필름의 연신. 화학적으로 합성된 Ppy-DEHS 분말 1 g을 약수저로 NMP 용매 30 mL에 자석젓개로 저어주며 서서히 첨가하였다. 약 30여분간 자석젓개로 더 저어준 후 각각 얻어진 용액을 필터로 유리솜이 채워진 주사기내에 넣고 압축을 시켜 녹지않은 부분을 제거하여 균일한 용액을 제조한 후 건조시켜 유연성 필름을 형성하였다.

화학적, 전기화학적으로 제조된 유연성 필름을 구역 연신 방법을 사용하여 일정한 열과 힘을 가하여 잡아 늘렸다. Figure 1에 구역 연신 방법의 구조를 나타내었다.

측정. 다양한 조건에서 제조된 폴리피롤 필름의 결정성 정도를 조사하기 위하여 X-선 회절 실험을 수행하였다. 사용된 기기는 Philips PW 1825/00 X-선 회절기이며, 1.5418 Å의 파장을 주사하며 5° < 2θ < 35°의 구간에서 0.05°/sec의 주사속도로 X-선 회절 패턴을 얻었다.

UV-Vis./NIR 스펙트럼 측정은 작업전극으로 indium tin oxide (ITO)가 코팅된 유리기판 (삼성 코닝, 7Ω/□)을 사용하였고, 정전위법으로 1.2 V에서 30초간 중합한 후 폴리피롤이 코팅된 ITO 전극을 UV-Vis./NIR 분광계 (Shimadzu 3100)에 넣어 스펙트럼을 측정하였다.

폴리피롤 필름의 전기 전도도 측정시 백금전극과 시료와의 접촉저항을 제거하기 위하여 4 단자법을 이용하여 전위차와 전류를 각각 독립적으로 측정하였다. 전류와

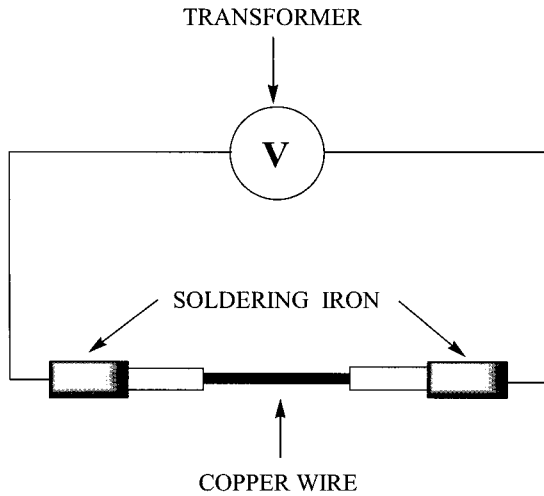


Figure 1. Zone-drawing apparatus.

전압은 Keithley Model 236 Source Measurement unit을 이용하여 측정하였다.

XPS 스펙트럼 측정은 다양한 조건에서 제조된 폴리피롤을 ITO glass (1 cm×1 cm) 위에 얇게 코팅시킨 후 60 °C, 6시간 건조시키고 10⁻⁶ torr 이상의 진공도를 유지하면서 VG ESCALAB MK 분광계를 사용하였다.

온도에 따른 전기 전도도의 변화는 연구실내에서 자체적으로 제작한 IBM-PC용 소프트웨어로 PC, Source Measurement Unit 및 Janis Model CCS-150와 연결하여 온도와 전기 전도도를 동시에 그래프로 그려내도록 하였다.

전기화학방법에 의해 제조된 유연성 필름위에 금을 증착시킨 후 SEM (model : JEOL JSM-5410)을 측정하였으며, SPM (model : PSIA AutoProbe CP)을 측정하여 표면상태를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

화학적 방법에 의해 제조된 연신성 Ppy-DEHS 필름의 특성. 가소제의 기능을 갖는 NaDEHS를 도핑제로 사용하여 화학적 방법에 의해 유연성을 갖는 Ppy-DEHS 필름을 제조할 수 있었으며, 제조된 필름을 구역 연신법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 또한 1~2.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름의 전기적 물리적 특성을 측정하였다.

Ppy-DEHS 분말을 다양한 유기용매 (NMP, *m*-cresol, chloroform)에 녹여 양질의 필름을 제조한 후 각각 필름의 온도변화에 따른 전기 전도도를 측정하였다 (Figure 2). 다양한 유기 용매내에서 제조된 Ppy-DEHS 필름은 모두 온도가 감소함에 따라 전기 전도도가 감소하는 전하

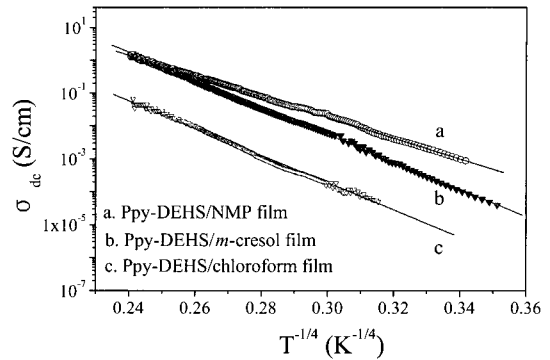


Figure 2. Temperature dependence of the electrical conductivity for chemically synthesized Ppy-DEHS films.

국소화 현상을 볼 수 있었으며, 전하운반체 경로는 모두 3차원 variable range hopping (VRH) 모델인 $\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ 로 fitting이 잘 적용됨을 볼 수 있었다.²⁴

본 연구에 의해 합성된 연신성, 가용성 Ppy-DEHS의 사슬간, 또는 사슬내의 결합상태를 살펴보기 위하여 XPS를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 가용성 Ppy-DEHS의 C_{1s} level 스펙트럼 측정결과 결합 종류가 5가지로 나뉘어짐을 볼 수 있었다. 이것은 탄소가 5가지 형태로 결합하고 있음을 의미한다. 가장 낮은 에너지인 285.1 eV에서의 피크와 289.75 eV에서의 피크는 도핑제로 사용된 DEHSNa 내의 탄소결합에 의한 것이고 285.5 eV에서의 피크와 286.3 eV에서의 피크는 폴리피롤 주사슬내의 탄소결합 β 탄소와 α 탄소결합을 나타낸다. 287 eV에서의 피크는 Ppy-DEHS의 1차원적인 구조에서 나타나지 않은 결합상태로서 시료의 합성방법과 도핑제의 종류에 따라 결합모양이 변하는 폴리피롤 주사슬내의 2,3-결합에 해당한다.^{22,23} Ppy-DEHS의 XPS 측정결과 도핑제에 있는 탄소의 결합을 제외하고 폴리피롤 주사슬 내의 2,3-결합의 비율은 전체 폴리피롤 주사슬의 29.4%를 나타내었다. N_{1s} level 스펙트럼의 측정결과에서는 도핑제에 질소가 들어있지 않기 때문에 순수한 폴리피롤 주사슬에 존재하는 질소의 효과를 볼 수 있었다. Ppy-DEHS의 N_{1s} level 스펙트럼에서 높은 에너지 (401.55 eV, 400.8 eV)의 피크가 중성의 질소 피크 (400.25 eV)보다 대략 1.30 eV, 0.55 eV 이동해 있는것으로 보아 질소 1s 궤도에서 0.22 e⁻, 0.09 e⁻ (1e⁻ = 5.8 eV)의 전하를 잃은 것을 확인할 수 있었다.

Ppy-DEHS 필름의 구조적 결합상태는 C_{1s}의 XPS 측정결과 2,3-결합의 비율이 전기화학적으로 합성된 Ppy-PF6의 33%에 비해 감소함을 보여주었으나,²³ 화학적으로 합성된 Ppy-DBSA 필름의 22.8% 보다는 증가함을 볼

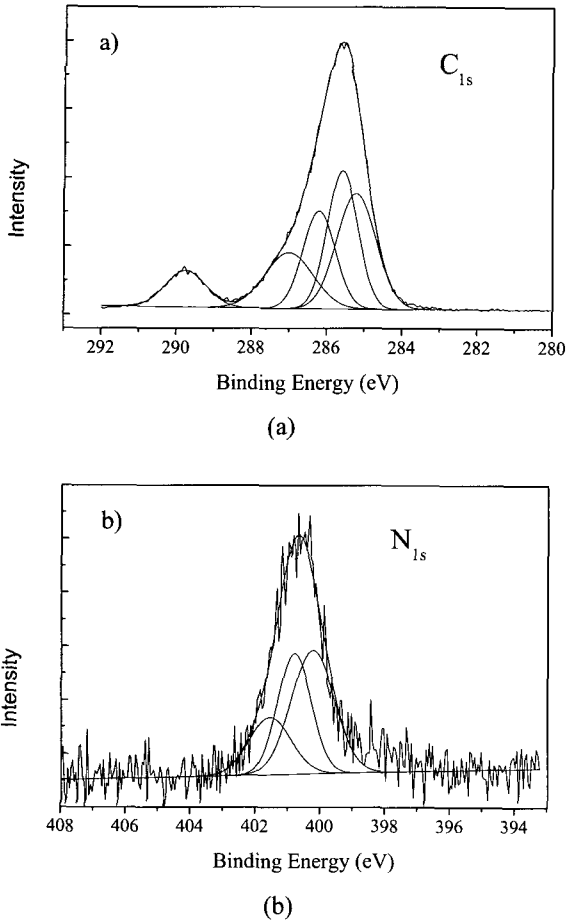


Figure 3. C_{1s} (a) and N_{1s} (b) level spectra of chemically synthesized Ppy-DEHS film.

수 있었다.^{17,18} N_{1s}의 XPS 측정결과에서도 정전기적 인력에 기인한 폴리피롤내에서 질소의 수소화 정도가 Ppy-DEHS 필름이 Ppy-DBSA 필름 (0.09 e를 잃음)보다 증가함을 볼 수 있었다. 고분자 사슬의 상호작용 역할을 하는 2,3-결합의 비율과 도핑제 음이온에 의한 정전기적 효과가 Ppy-DBSA보다 Ppy-DEHS가 증가되었음에도 불구하고 다양한 유기용매에서 Ppy-DEHS 분말은 Ppy-DBSA 분말 (용해도 ≤ 2 wt%/vol)보다 높은 용해도를 볼 수 있었다.

연신성 Ppy-DEHS 필름을 제조하기 위하여 점성을 갖는 NMP 용매에 Ppy-DEHS 분말 3 wt%를 녹여 양질의 필름 (Ppy-DEHS/NMP)을 제조하였다. 이 필름을 구역 연신법을 사용하여 1~2.5배 연신시킨 후 연신율의 증가에 따른 Ppy-DEHS/NMP 필름의 전기 전도도를 측정한 결과를 Figure 4에 나타내었다.

1.5, 2, 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름 [$L/L_0 = 1.5$

(5 S/cm), $L/L_0 = 2.0$ (23 S/cm), $L/L_0 = 2.5$ (77 S/cm)]은 연신되지 않은 필름 (7×10^{-1} S/cm)에 비해 전기 전도도가 증가함을 볼 수 있었다. 또한 연신되지 않은 Ppy-DEHS/NMP 필름은 X-선 패턴 측정 결과 20°에 중심피크를 둔 무정형의 패턴을 나타내고 있으나, 1.5, 2, 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름은 20°에 중심피크와 함께 미세한 결정성 증가 경향을 볼 수 있었다 (Figure 5). 이러한 현상은 연신된 필름일수록 연신된 방향에 기인한 부분적인 규칙성의 증가로 인하여 결정성 증가와 함께 전하의 이동이 용이해지기 때문이다.

온도변화에 따른 연신된 Ppy-DEHS 필름의 전하운반체 경로를 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 1, 1.5 및 2.0 배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름의 전하운반체 경로는

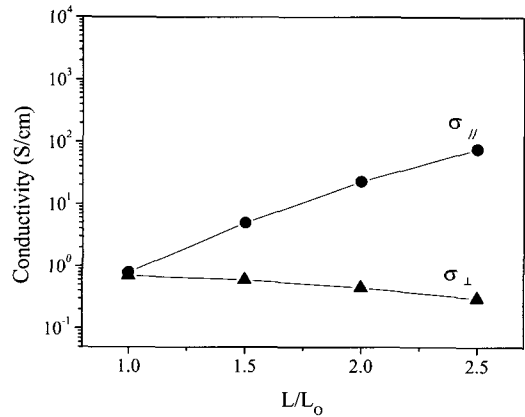


Figure 4. Electrical conductivity of stretched chemically synthesized Ppy-DEHS/NMP films.

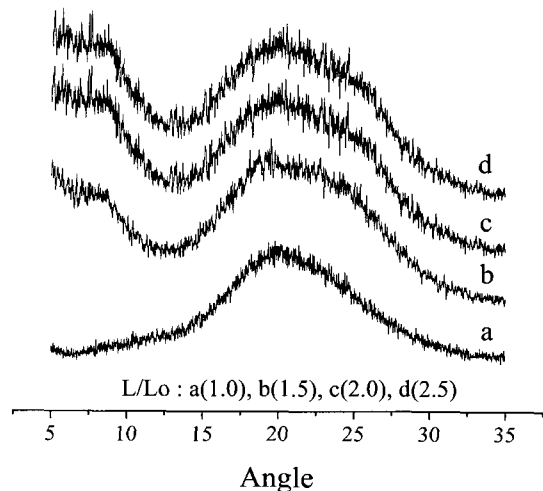


Figure 5. X-ray patterns of stretched chemically synthesized Ppy-DEHS/NMP films.

모두 3차원 VRH 모델에 잘 적합됨을 볼 수 있었으나 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름은 1차원 VRH 모델에 잘 적합됨을 볼 수 있었다. Ppy-DEHS/NMP 필름의 경우 폴리피롤 주사슬내의 2,3-결합이 차지하는 비율에 의해 3차원 VRH 모델이 잘 적합됨을 볼 수 있었으나, 필름이 연신될수록 폴리피롤 주사슬의 전하 이동도가 연신된 방향에 기인한 결정성에 의해 1차원 VRH 모델에 의존함을 알 수 있었다.

Figure 7에 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름의 전기 전도도 실험결과로부터 분석한 활성화 에너지 (W)의 온도의존성을 나타내었다. 활성화 에너지 $W(T)$ 는 다음과 같은 식으로 정의된다.²³

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

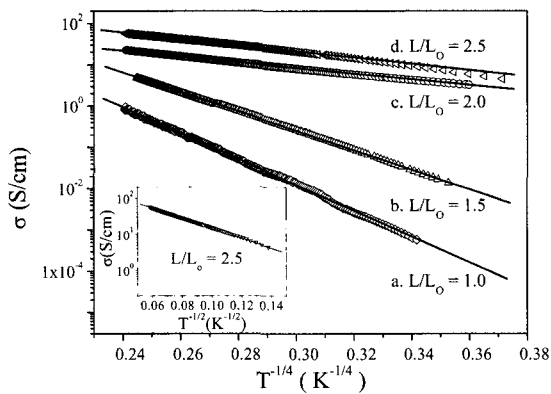


Figure 6. Temperature dependence of the electrical conductivity for stretched chemically synthesized Ppy-DEHS/NMP films.

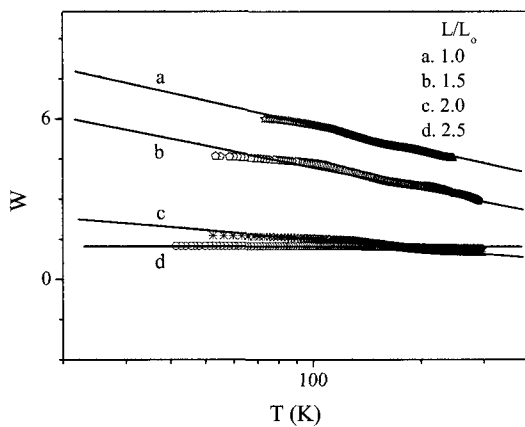


Figure 7. W-plot of the electrical conductivity for stretched chemically synthesized Ppy-DEHS/NMP films.

W-plot의 기울기 부호로써 시료가 금속적 상태에 있는지, 혹은 절연체적 상태에 있는지 알 수 있다. W-plot의 기울기가 온도변화에 대하여 양수이면 금속적 상태, 음수이면 절연체적 상태를 의미하고, 온도변화에 무관함을 보이면 절연체에서 도체로 옮겨가는 경계 (critical regime)에 있음을 의미한다.²³

연신되지 않은 Ppy-DEHS/NMP 필름의 $W(T)$ 를 도시한 결과 W-plot의 기울기가 음수이므로 시료의 상태가 절연체적인 성질을 볼 수 있었다.²³ 그러나 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름의 경우 $W(T)$ 의 기울기가 온도에 무관한 특성을 갖는 것을 볼 수 있었다. 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름은 전기화학적 합성에 의해 제조된 Ppy-PF₆ 시료의 경우와 비슷한 결과를 나타내었다.²³

활성화 에너지 (W) 측정결과 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름은 전기 전도도의 기울기가 온도에 무관함을 보임으로써 절연체에서 도체로 옮겨가는 경계에 있음을 알 수 있었다.²³

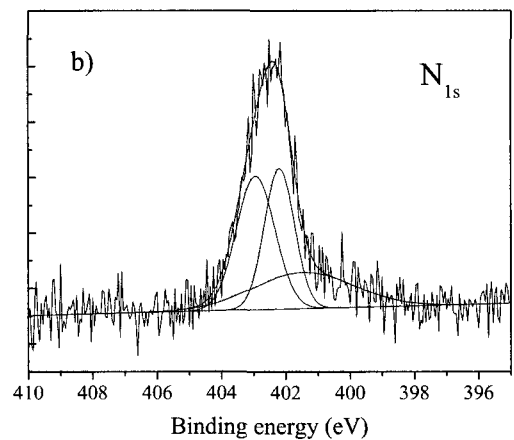
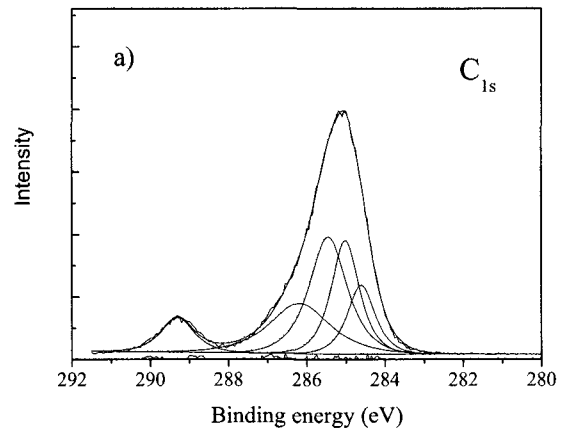


Figure 8. C_{1s} (a) and N_{1s} (b) level spectra of electrochemically synthesized Ppy-DEHS films.

전기화학적 방법에 의해 제조된 연신성 Ppy-DEHS 필름의 특성. 전기화학적 방법에 의해 제조된 Ppy-DEHS의 사슬간, 또는 사슬내의 결합상태를 살펴보기 위하여 XPS를 측정하여 Figure 8에 나타내었다. C_{1s} level 스펙트럼 측정결과 284.6 eV, 289.3 eV에 의한 DEHS (도핑제)내의 탄소결합, 285 eV (β 탄소), 285.7 eV (α 탄소)의 폴리피롤 주사슬내의 탄소결합, 286.4 eV의 폴리피롤 주사슬내의 2,3-결합의 탄소결합을 확인할 수 있었다.²³ 도핑제에 있는 탄소의 결합을 제외하고 폴리피롤 주사슬내의 2,3-결합의 비율은 전체 폴리피롤 주사슬의 30.2%를 나타내었다. Ppy-DEHS의 N_{1s} level 스펙트럼에서는 높은 에너지 (402.9 eV, 402.1 eV)의 피크가 중성의 질소 피크 (401.3 eV) 보다 대략 1.60 eV, 0.8 eV 이동해 있는 것으로 보아 질소 1s 궤도에서 0.27 e⁻, 0.13 e⁻ (1 e⁻ = 5.8 eV)의 전하를 잃은 것을 확인할 수 있었다.

전기화학적 방법에 의해 Ppy-DEHS 필름을 제조한 후 구역 연신법을 사용하여 1~1.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름을 제조할 수 있었다. 1.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름은 연신되지 않은 Ppy-DEHS 필름에 비해 높은 전기전도도 [$L/L_0=1$ (10 S/cm), $L/L_0=1.3$ (28 S/cm), $L/L_0=1.5$ (50 S/cm)]를 나타내었다.

Figure 9에 연신된 Ppy-DEHS 필름과 연신되지 않은 Ppy-DEHS 필름의 X-선 회절 (X-ray diffraction ; XRD) 패턴을 비교하였다. 연신되지 않은 Ppy-DEHS 필름은 20°에 중심피크를 둔 무정형의 패턴을 나타내었으며, 1.3, 1.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름은 같은 중심피크를 가지고 있으나 8°, 26° 부근에서 미세한 결정성 증가 경향을 볼 수 있었다.

온도변화에 따른 연신된 Ppy-DEHS 필름의 전하운반체 경로를 측정하여 Figure 9에 나타내었다. 1, 1.3, 1.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름의 전하운반체 경로는 모두 준 3차원 VRH 모델에 적합됨을 볼 수 있었다.

4. 결론

화학적, 전기화학적 방법에 의한 폴리피롤 제조시 가소제의 기능을 갖는 NaDEHS를 도핑제로 사용하여 유연성 있는 Ppy-DEHS 필름을 제조할 수 있었다. 화학적, 전기화학적으로 합성된 Ppy-DEHS의 경우 주사슬내의 2,3-결합 비율이 전체 폴리피롤 주사슬의 29.4, 31.2%를 보여주었음에도 불구하고, 구역 연신법을 사용하여 1~2.5배 연신된 폴리피롤 필름을 제조할 수 있었다. 화학적 합성에 의한 1, 1.5 및 2.0배 연신된 Ppy-DEHS/NMP 필름의 전하운반체 경로는 모두 3차원 VRH 모델에 잘 적합됨을 볼 수 있었으나 2.5배 연신된 Ppy-DEHS/

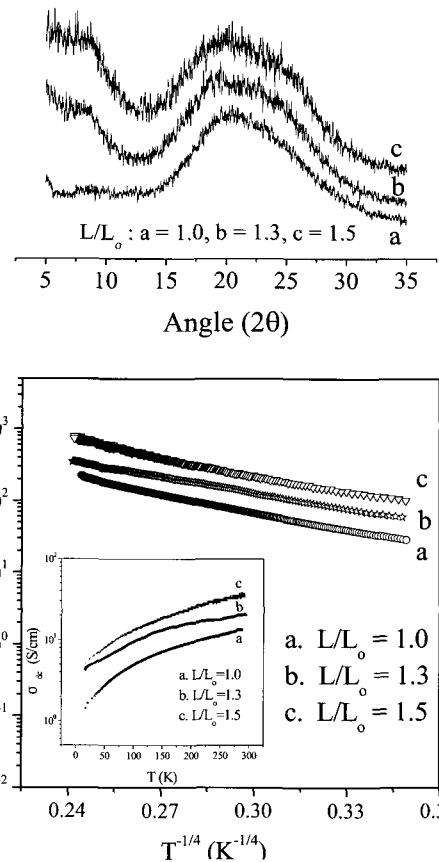


Figure 9. X-ray patterns and temperature dependence of dc conductivity of electrochemically synthesized Ppy-DEHS films elongated with various draw ratios.

NMP 필름은 1차원 VRH 모델에 잘 적합됨을 볼 수 있었다. 전기화학적 합성에 의한 Ppy-DEHS 필름의 경우 상대적으로 화학적 합성에 의해 제조된 필름보다 폴리피롤 주사슬의 상호 작용이 증가하여 연신성이 ($L/L_0=1\sim 1.5$) 감소함을 볼 수 있었다. 전기화학적 합성에 의한 1~1.5배 연신된 Ppy-DEHS 필름의 전하운반체 경로는 준 3차원 VRH 모델에 적합됨을 볼 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단 (과제번호 : KRF-2002-005-C00013)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. A. Dall'olio, Y. Dascola, and V. Varaca, *Comptes Rendus*, **C267**, 433 (1968).
2. S. Machida, S. Miyata, and T. Techagumpuch, *Synth. Met.*, **31**,

- 311 (1989).
3. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc.*, 635 (1979).
 4. M. A. Diaz, B. J. Schwartz, M. R. Anderson, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **84**, 455 (1997).
 5. P. Pfluger and G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, **80**, 544 (1984).
 6. A. J. Nelson, S. Glenis, and A. J. Frank, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 954 (1987).
 7. K. Yakushi, L. J. Lauchlan, T. C. Clake, and G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4774 (1983).
 8. A. J. Nelson, S. Glenis, and A. J. Frank, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 954 (1987).
 9. D. M. Collard and M. S. Stoakes, *Chem. Mater.*, **6**, 850 (1985).
 10. Y. A. Bubitsky, B. A. Zhubanov, and G. G. Maresch, *Synth. Met.*, **41**, 373 (1991).
 11. S. Rapi, V. Bochi, and G. P. Gardini, *Synth. Met.*, **32**, 351 (1989).
 12. M. V. Zeller and S. J. Hahn, *SIC Surf. Interface Anal.*, **11**, 327 (1988).
 13. S. A. Chen and C. S. Liao, *Macromolecules*, **26**, 2810 (1993).
 14. S. Chao and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2197 (1987).
 15. D. M. Collard and M.S. Stoakes, *Chem. Mater.*, **6**, 850 (1985).
 16. P. Audebert, G. Bidan, and M. Lapkowski, *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, D. A. Seanor, Academic Press, New York, p 366 (1987).
 17. D. Y. Kim, J. Y. Lee, C. Y. Kim, E. T. Kang, and K. L. Tan, *Synth. Met.*, **72**, 243 (1995).
 18. J. Y. Lee, D. Y. Kim, and C. Y. Kim, *Synth. Met.*, **74**, 103 (1995).
 19. E. J. Oh and K. S. Jang, *Synth. Met.*, **119**, 107 (2001).
 20. K. S. Jang, S. S. Han, J. S. Suh, and E. J. Oh, *Synth. Met.*, **119**, 109 (2001).
 21. E. J. Oh, K. S. Jang, and A. G. Macdiarmid, *Synth. Met.*, **125**, 267 (2002).
 22. P. Pfluger, M. Krounbi, G. B. Street, and G. Weiser, *J. Chem. Phys.*, **78**, 3212 (1983).
 23. J. Joo, J. K. Lee, E. J. Oh, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, **117**, 45 (2001).
 24. N. F. Mott and E. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Cardon Press, Oxford, 1979.