

# 전도성 고분자

이 회 우 · 김 정 업

## 서 론

전기 전도성 고분자는 전하이동체의 종류에 따라 이온 전도성 고분자와 전자 전도성 고분자로 구분할 수 있으며(Table 1), 이온 전도성 고분자는 이온에 의해, 전자 전도성 고분자는 전자나 정공(hole)에 의해 전기가 흐른다.<sup>1</sup>

이온 전도성 고분자는 이온기가 고분자에 공유결합되어 있는 고분자염의 형태와 액체 전해질처럼 염을 해리시킬 수 있는 고분자 고체전해질로 나뉜다. 고분자염은 건조상태에서는 counter ion들이 고분자 이온기와의 강한 정전기적 인력으로 인하여 부도체이지만 용매가 존재할 경우에는 전기가 흐르게 된다.<sup>2</sup> 고분자고체전해질은 1973년 Wright<sup>3</sup>에 의해 발견된 polyethylene oxide(PEO)가 시초로서, 고분자의 에테르기의 산소가 알카리금속염과 착체(complex)를 형성함으로써 이온의 이동이 가능하게 된다. 이러한 PEO 착체를 고체리튬배터리에 사용할 수 있다는 것이 알려진 후<sup>4</sup> 본격적인 연구가 이루어져 상온에서 최대이온 전도도가  $10^{-4}$  S/cm(Fig. 1)에 이르게 되었으며,<sup>5-8</sup> 최근에는 고체박막 평판배터리의 개발이 시도되고 있다.<sup>9,10</sup>

전자 전도성고분자에는 절연체인 고분자에 전도체인 카본블랙, 금속분말 또는 섬유등을 혼합하여 전도성을 부여하는 방법(전도성복합체)과 본질적으로 전도성을 갖는 고분자로 나뉜다.<sup>11</sup> 전도성 복합체는

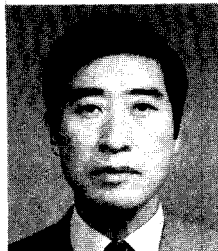
방법이 간단하여 이미 전기·전자산업에 많이 사용되고 있으며, 일정한 전도도를 유지하면서 가공성 향상과 염가의 제품을 얻기 위한 연구가 진행되고 있다.

본질적 전도성 고분자는 고분자가 절연체라는 통설을 뒤엎는 새로운 형태의 고분자로서 고분자 주쇄를 따라서 단일결합과 이중결합이 순차적으로 연결된 공액구조를 가지며 합성금속(synthetic metal)으



이회우

- 1978 서울대 화학공학과 (공학사)
- 1980 한국과학원 화학공학과 (공학석사)
- 1980~ 한국과학기술원
- 1983 고온공정연구실(연구원)
- 1987 미국 Connecticut대학 화학공학과 (공학박사)
- 1987~ 한국과학기술연구원
- 현재 고분자재료실(선임연구원)



김정업

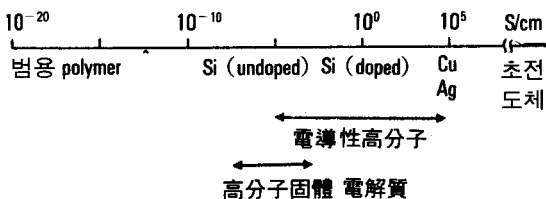
- 1961 서울대 화학공학과 (공학사)
- 1966 서울대 대학원 (공학석사)
- 1970 캐나다 McGill대학교 대학원 (이학박사)
- 1973~ 인하대 고분자공학과
- 1981 교수
- 1981~ 한국과학기술연구원
- 현재 고분자재료연구단 부장

## Conductive Polymers

한국과학기술연구원 고분자재료연구실(Hee-Woo Rhee and Chung Yup Kim, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Materials Lab., P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

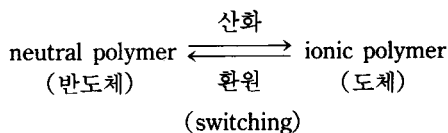
**Table 1. Classification of Conductive Polymers**

- 이온전도성고분자  
고분자염(salt) : polyelectrolyte(soluble)  
ionomer(insoluble)  
고분자고체 전해질(polymer electrolyte)
- 전자전도성고분자  
전도성 복합체 :  
전도성 페이스트  
전도성 고무  
전도성 필름  
전도성 수지
- 본질적 전도성 고분자(공액이중결합)  
아세틸렌계  
방향족계  
복소환계  
래더(ladder)계



**Fig. 1. Conductivities( $\sigma$ ) of materials.<sup>8</sup>**

로도 불린다. 이러한 고분자는 금속이나 이온으로 도핑을 하면 산화 또는 환원 상태가 되어 분자내 또는 분자간에 전자가 쉽게 이동할 수 있으며 그에 따라 전기전도도를 반도체영역에서 금속도체의 영역까지 변화시킬 수 있다(Fig. 1). 산화·환원상태는 열역학적으로 가역적이어서 이론적으로는 계속해서 순환(*switching*)이 가능한 전기적활성(*electroactivity*)을 유지할 수 있으며 전기변색현상(*electrochromic*)도 나타난다.<sup>12,13</sup> 따라서 본질적 전도성고분자는 고분자 특유의 장점과 결합되어 단순히 금속을 대체하는 전도체로서가 아니라 전기 및 전기화학적 활성 그리고 변색등의 기능을 이용하는 새로운 고분자 신소재로서 무한한 잠재력을 가지고 있다.



본고에서는 이미 일부 상업화되어 있는 본질적 전도성 고분자(이하 전도성고분자)의 종류와 이의 상용화에 있어서 문제점으로 지적되고 있는 가공성 및 전도도를 향상하기 위한 연구현황을 소개하고 앞으로 전도성 고분자의 응용가능성을 설명하고자 한다.

### 전도성고분자의 종류

1970년대초 무기고분자인 polysulfurnitride를 할로겐으로 도핑하면 높은 전기전도성을 나타낸다는 사실이 알려졌으며<sup>14</sup> 유기 전도성 고분자로서는 Shirakawa에<sup>15</sup> 의해 합성된 polyacetylene 필름이 반도체에 가까운 전도도( $10^{-9}$  S/cm)를 나타내지만 이를 할로겐으로 도핑하면 전기전도도가  $10^3$  S/cm로 된다는 획기적인 실험<sup>16</sup>에 의해 최초의 유기 전도성 고분자가 알려졌고 이후 전도성 고분자에 대한 연구가 본격적으로 시작되었다.




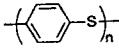
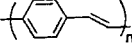
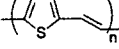




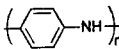
이와 같이 고분자 반도체를 산화 또는 환원시키면서 금속이나 이온으로 안정화시켜 도체를 만드는 과정을 도핑(*doping*)이라고 부른다.<sup>17~19</sup>

Naarmann<sup>20</sup>에 의해 구리에 맞먹는 전도도( $> 100,000$  S/cm)를 가진 polyacetylene이 합성되었으며 일차원적인 간단한 구조로 인하여 유기고분자의 전기전도성 연구에는 아주 적합한 것으로 현재도 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>21</sup> 그러나 polyacetylene은 공기중에서 쉽게 산화하여 물성이 열화되므로 상업화에는 문제점이 따르고 있다.

Polyacetylene 이후 여러가지 전도성 고분자가 발견되었는데 Table 2에는 현재 많은 연구가 진행중인 전도성 고분자의 분자구조와 도판트(*dopant*)에 따른 전기전도도를 나타내었다.

이중 polyphenylene은 열적안정성이 아주 우수할 뿐만 아니라, 분말야금기술을 이용하여 가공을 할 수

**Table 2.** Conductivities of Intrinsically Conductive Polymers

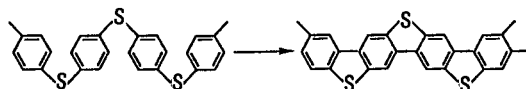
Polymer	Structure	Doping Materials	Approximate Conductivity (S/cm)
Polyacetylene	$(CH)_n$	$I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5$	10,000 <sup>a</sup>
Polypyrrole		$BF_4^-, ClO_4^-, tosylate^b$	500-7500
Polythiophene		$BF_4^-, ClO_4^-, tosylate^b, FeCl_4^-$	100
Poly(3-alkylthiophene)		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4^-$	1000-10,000 <sup>a</sup>
Polyphenylene sulfide		$AsF_5$	500
Polyphenylenevinylene		$AsF_5$	10,000 <sup>a</sup>
Polythienylenevinylene		$AsF_5$	2700 <sup>a</sup>
Polyphenylene		$AsF_5, Li, K$	1000
Polyisothianaphthene		$BF_4^-, ClO_4^-$	50
Polyazulene		$BF_4^-, ClO_4^-$	1
Polyfuran		$BF_4^-, ClO_4^-$	100
Polyaniline		$HCl$	200 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Conductivity of oriented polymer

<sup>b</sup> *p*-Methylphenylsulfonated

있는 장점이 있다.<sup>22</sup> 그리고, polyphenylene sulfide는 엔지니어링 플라스틱으로 생산이 되고 있으며 공액이중결합을 갖지는 않지만 도핑하면 Fig. 2와 같은 구조적인 변화를 일으켜 전도성을 띄게 된다.<sup>23</sup> 도판트는 전기적 성질 뿐만 아니라 기계적·전기화학적 물성에도 많은 영향을 주게 되며 때로는 전도성 고분자의 안정성에도 영향을 미친다.

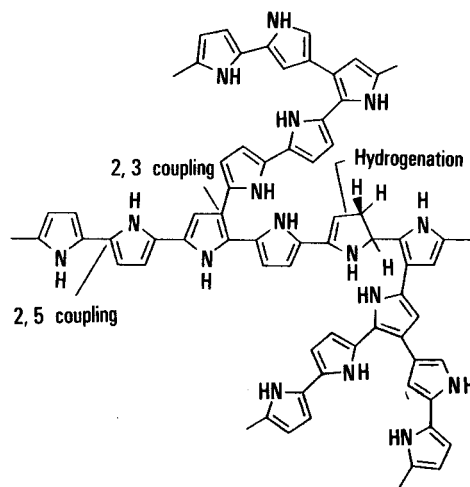
1980년대초 이후에는 polyacetylene과는 달리 공기중에서 안정한 polypyrrole,<sup>24~26</sup> polythiophene,



**Fig. 2.** Structural change of polyphenylene sulfide.

및<sup>27,28</sup> polyaniline<sup>29,30</sup>에 관해 집중적으로 연구가 이루어졌다. 이러한 전도성 고분자들은 화학적 중합에 의해 분말(powder)로 얻을 수 있고, 전기중합법으로는 필름상태로 얻을 수 있으며 항상 중합과 동시에 도핑이 이루어진다.

그러나 이들 전도성 고분자는 처음의 예상과는 달리 대부분 불용·불용이며 비정질 상태로 얻어져 분자량 또는 분자구조를 알기가 어려운데 이는 분자간의 인력이 너무 크기 때문이다. 또한 polypyrrole은 Fig. 3에서와 같이 이론적으로는 중합시 2,5 커플링(coupling)이 가장 쉽게 일어나나 2,3 커플링에 의한 가교반응으로 인하여 3차원 구조를 갖기 때문에 구조해석과 가공이 어렵게 된다. 그리고 가교반응과 아울러 수소화 반응이 일어나 conjugation length가 짧아지므로 전도도도 감소하게 된다.<sup>32</sup>



**Fig. 3.** Disordered structural model for polypyrrole.

앞에서 언급한 바와 같이 전도성 고분자중에는 전도성을 향상시키기 위하여 도핑을 하게 되면 고분자에 불순물을 주입시키는 결과가 되고 이로 인해 안

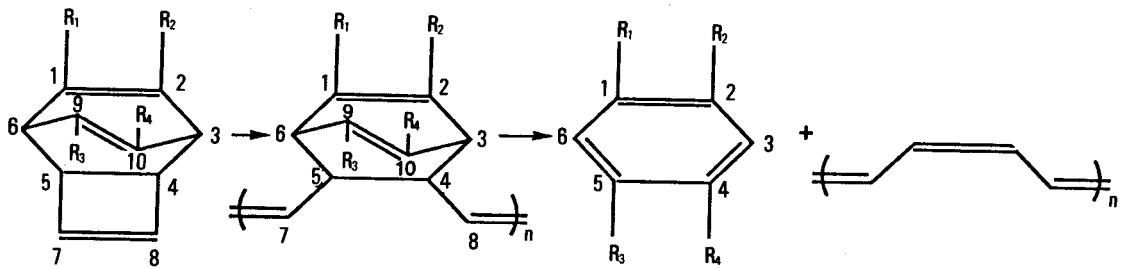


Fig. 4. Polyacetylene by ring-opening metathesis.

정성이 떨어지게 된다. 따라서 최근에 분자설계에 의해 도핑이 필요없는 즉 밴드갭(band gap)이 아주 작은 고분자들의 합성이 시도되었다. 이러한 고분자는 반도체와 같이 상온에서 열적여기에 의하여 전도성을 띄게 되며 도핑을 할 경우에는 금속영역의 전도도를 나타내게 된다. 이중 polyisothianaphthene<sup>33</sup>은 밴드갭이 1 eV로서 유기고분자중에서는 가장 작으며 화학 및 전기화학적으로 중합이 가능하다. 도핑되었을 때는 옅은 황색을 띄며 광학적으로 투명한 장점이 있어 새로운 투명전극으로의 응용이 기대된다.

### 전도성 고분자의 가공성 향상 연구

앞에서 나타낸 대부분의 전도성 고분자는 일반적으로 사용되는 고분자 가공기술을 적용하기가 거의 불가능하였다. 그러나 프리커서(precursor)방법이나 화학적 개질에 의해 전도성 고분자를 용해 또는 용융시킬 수 있으므로 가공성이 향상되어 casting 또는 성형(molding)이 부분적으로 가능하며, 전도성 고분자를 필름 또는 섬유로 얻을 수 있으므로 새로운 응용가능성을 넓히고 있다.

#### 프리커서법

이 방법은 가용성 프리커서를 제조하여 필름상으로 casting한 후 열처리에 의해 부도체인 공액고분자를 얻고 이를 도핑하여 높은 전도도를 얻는 것으로서 열처리에 연신을 하면 전도도가 현저히 향상된다. 예를들면 Fig. 4와 같이 메타세시스(metathesis)에 의해 얻어진 가용성 프리커서를 casting한 후 열처리

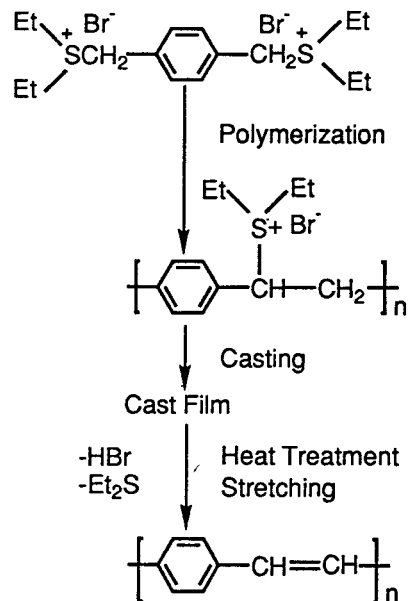


Fig. 5. Preparation of stretched polyphenylenevinylene films.

하여 polyacetylene을 얻을 수 있으며 이는 Durham polyacetylene<sup>34~37</sup>으로도 알려져 있는데 Shirakawa의 것에 비해 더욱 치밀한 구조를 갖는다고 알려져 있다. 또 다른 예는 polyphenylenevinylene 및 그 유도체로서 Fig. 5에 나타낸바와 같은 과정을 거쳐서 얻어지며 연신을 할 경우  $10^4$  S/cm의 전도도가 얻어진다고 보고되었다.<sup>37</sup>

#### 화학적개질

일반적으로 전도성 고분자는 주쇄에 있는 수소를 다른 관능기로 치환을 할 경우 고분자사슬의 coplanarity가 깨어져 전도도가 감소하게 되는데 polythio-

phene의 경우에는 사실이 아님이 밝혀졌다. 그리하여 polythiophene의 3 또는 5의 위치에 있는 수소를 긴 alkyl 또는 alkylsulfonate로 치환함에 의해 전도도를 유지하면서 여러 용매에 녹는 고분자가 등장하게 되었다.

이중 poly(3-alkylthiophene)은 용매와 열에 의해 쉽게 녹을 뿐만 아니라 전도도가 10~200 S/cm에 이르며, 분자량도 100,000~200,000 정도로 상당히 높은 것이 확인되었다.<sup>38,39</sup>

특히 Yoshino등<sup>40</sup>은 poly(3-dodecylthiophene)을 용융방사하여 최초의 유연한 섬유를 제조하였으며 요오드로 도핑하였을 때 전도도가 55 S/cm에 이르렀으며, 최근에는 poly(3-alkylthiophene)으로부터 전도성 물체를 성형하는 공정을 특허화하였다. 또한 절연체인 고분자와 혼합하여 기계적·전기적성질이 우수한 분자복합재료가 연구되고 있다.<sup>41</sup>

가공성이 있는 또다른 형태의 polythiophene은 수용성으로서 1987년에 합성되었는데 극성이 강한 알킬설포네이트를 치환함으로써 이루어 졌다. 이것은 음이온이 분자에 공유결합되어 도핑이 필요없기 때문에 "self-doped polymer"<sup>42</sup> (Fig. 6)로도 불린다. 전도도는 약 10 S/cm에 이르렀다.

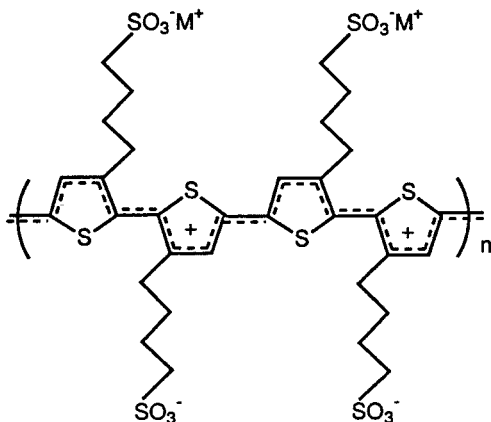


Fig. 6. Self-doped conductive polymer.

## 전도도 향상연구

물질의 전도도( $\sigma$ )는 식 (1)에서와 같이 전하밀도( $n$ ), 전하 이동도( $\mu$ ) 및 전하량( $e$ )에 의해 결정되는데<sup>43</sup> 전도성 고분자에서의 전하밀도는  $10^{21} \sim 10^{23}/\text{cc}$ 로서 무기반도체에 비해 만~십만배가 높으나 이동도는  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로서 아주 낮다.<sup>32</sup>

$$\sigma = n \cdot \mu \cdot e \quad (1)$$

일반적으로 전하의 이동도는 결정화도, 배향도가 높을수록 커지며, 결점이 없는 물질일 수록 더 높다. 전도성 고분자의 경우는 polyacetylene을 제외하고는 대개 비결정질이므로 중합조건을 최적화하여 결점이 적게 하거나 분자의 배향을 시키는 것이 전도성을 증가시킬 수 있는 방법이라고 생각된다.

Polyacetylene의 경우 액정(용매)의 분자배열을 이용하여 중합하면 분자가 잘 배향되어 전도도  $10^4 \text{ S/cm}$ 를 얻었으며<sup>45</sup> 또한 수용성 polythiophene 용액을 자장하에서 얻은 필름의 전도도가  $10^4 \text{ S/cm}$ 에 이르렀음을 보고하였는데 이는 모두 높은 분자 배향에 의한 것이다.

전도도를 높이기 위해 분자를 배향시키는 다른 방법은 전도성 고분자(필름 또는 섬유)를 연신시키는 것이다. 1986년 Ogasawara등<sup>45</sup>은  $-20^\circ\text{C}$ 에서 중합한 polypyrrole을 2배까지 연신시켜 전도도를 20배 가량 증가시켰다. 이는 상온에서 중합한 경우와는 달리 주로 2,5 커플링이 일어나 결점이 훨씬 적은 고분자가 연신에 의해 쉽게 배향되기 때문으로 생각된다. MacDiarmid등은<sup>46</sup> 부도체상태의 emeraldine polyaniline을 연신시켜 필름을 400%까지 신장시켰으며, 섬유의 경우 연신방향으로 전도도가 35배가량 증가하였을 뿐만 아니라 기계적 물성도 현저히 향상되어 나일론 6,6의 인장강도와 비슷하였다.

Polyphenylenevinylene<sup>47</sup>과 polythienylenevinylene은<sup>48,49</sup> 연신에 의해 분자 배향을 시킬 수 있는 전도성 고분자로서 앞에서 말한 가용성 프리커서를 이용하면 연신하기 전의 것에 비해 전도도가 1000배 이상 증가한  $10^4 \text{ S/cm}$ 를 얻을 수 있으며 인장강도도

고성능 고분자에 버금가는 것을 얻을 수 있다.

분자의 배향을 높이는 세번째 방법으로는 결정성 무기질 재료내에서 in-situ 중합에 의해 전도성 고분자를 encapsulation<sup>50~52</sup>하는 방법이 고안되었다. Martin 등<sup>51</sup>은 전기화학적으로 미세다공성막내에서 polypyrrole이나 polythiophene을 각각 중합하였을 때, 전도도는 일반적인 것들에 비해 훨씬 높은 7500 S/cm까지 보고가 되고 있으며 모폴로지도 비결정질 형태가 아닌 피브릴 구조를 보이고 있다(Fig. 7).

또한 전도성 고분자의 체인 1개만이 들어갈 수 있

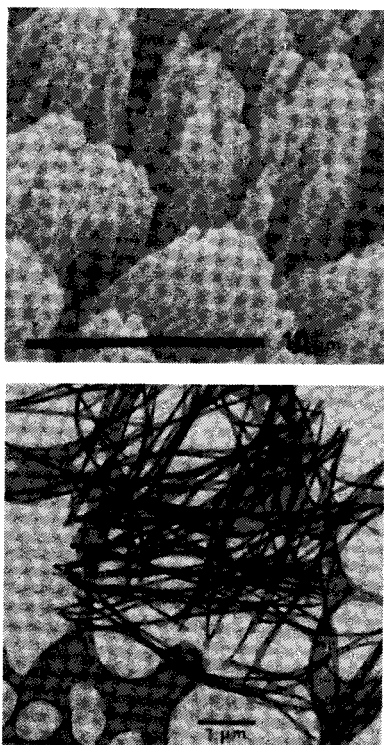


Fig. 7. Polypyrrole fibrils were prepared electrochemically by using porous membranes. Scanning electron micrograph(top) shows 2000 Å diameter filaments polymerized in an Anopore filtration membrane. Transmission electron micrograph(above) shows polypyrrole fibrils synthesized in a 300 Å Nucleopore membrane.

는 zeolite내에서 encapsulation시킨 전도성 고분자는 미래에 molecular electronics나 컴퓨터의 분자레벨의 전선(molecular wire)으로도 사용이 기대된다.<sup>52</sup>

### 전도성 고분자의 응용

고분자 이차전지는 전도성 고분자의 응용에 있어서 가장 촉망받는 분야로서 Table 3에 나타난 바와 같이 기존의 니켈/카드니움 전지 및 납축전지에 비해 훨씬 가볍고 전압이 높으며 에너지 밀도가 높은 장점이 있다. 이미 1987년에 Bridgestone사<sup>53</sup>에서는 polyaniline으로 부터 버턴형의 이차전지(Fig. 8a)를 개발하여 시판중에 있고, Varta사는 BASF와 공동으로 polypyrrole을 사용하여 3V 이차전지를 개발하였으며<sup>54</sup> 1989년 Kanebo사에서는 polyacene을 이용한 이차전지를 개발하였다. 최근에는 전지설계상의 관점에서 고분자고체 전해질을 이용한 전고체형 박막전지(Fig. 8b)의 개발이 진행되고 있으며, 1990년 일본 Yuasa(湯淺) 전지에서는 세계 최초로 두께 0.1 mm의 초박형 전지를 개발하였다.

이러한 전지는 전류밀도는 낮으나 신뢰성이 요구되는 back-up전원 또는 소형 전자기기의 전원으로 사용이 가능하다. 그러나 출력이 높은 전지의 개발은 앞에서 언급한 전도성 고분자의 안정성과 가공성이

Table 3. Characteristics of Polymer Lithium Battery

Battery System	Open Circuit Voltage, V	Energy Density, Wh kg <sup>-1</sup>
PA/LiClO <sub>4</sub> · PC/Li	3.7	290
PPP/LiClO <sub>4</sub> · PC/Li	4.4	320
PPy/LiBF <sub>4</sub> · PC/Li	3.2~3.5	290~360
PTh/LiBF <sub>4</sub> · PC/Li	3.9	280
PAn/LiBF <sub>4</sub> · PC/Li-Al	3.5~3.7	370~400
MnO <sub>2</sub> /LiClO <sub>4</sub> · PC/Li	3.5	450
PbO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O/Pb	2.1	175
Ni/KOH · H <sub>2</sub> O/Cd	1.3	210
PA : polyacetylene	PPP : polyparaphenylene	
PPy : polypyrrole	PTh : polythiophene	
PAn : polyaniline	PC : propylene carbonate	

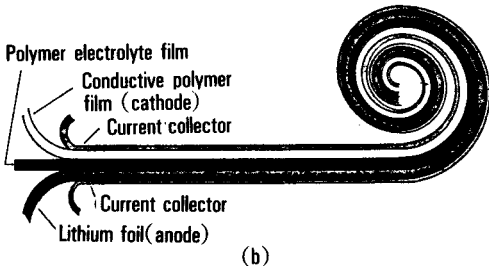
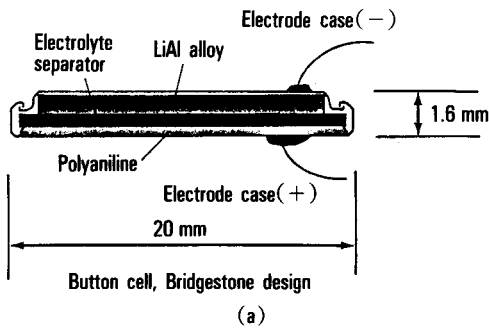


Fig. 8. Polymer battery<sup>11,32</sup>; (a) button type and (b) solid flat laminated type.

Table 4. Electrochromism of Conductive Polymers

Polymer	Color, undoped	Color, doped
Polythiophene	red	blue
Polypyrrole	yellow-green	blue-black
Polyaniline	yellow	green or blue
Polyisothianaphthene	blue	light yellow
WO <sub>3</sub> *	white	blue
Prussion Blue*	blue	transparent

\* inorganic materials

해결되면 무한한 가능성을 가지고 있다.

전도성 고분자는 Table 4에서와 같이 산화·환원에 따른 전기변색을 이용하여 표시소자 또는 에너지를 절약할 수 있는 스마트유리로서 응용이 가능하며, 액정표시소자와는 달리 대면적이 가능하며 시각(visual angle)이 제한되지 않는 장점이 있다.<sup>55</sup> 응답속도는 ~100 msec 정도로 다소 느리나 대부분의 응용에는 별 문제가 없으며, polyisothianaphthene은 전도성 고분자중 가장 짧은 응답속도(~10 msec)를 가지고 있다.<sup>32</sup>

Matsushita 전기에서는 전기화학적으로 중합한

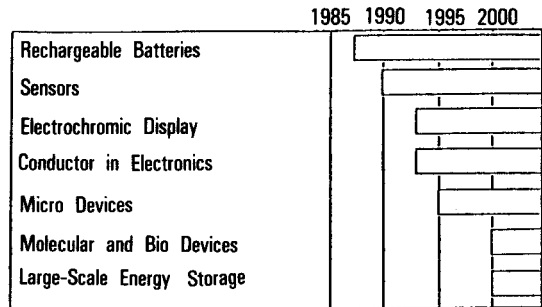


Fig. 9. Timing of emerging markets for conductive polymers.<sup>60</sup>

polypyrrole을 이용하여 고체알루미늄콘덴서를 개발하여 비데오카메라에 사용하고 있으며 열적·수분안정성이 우수한 것으로 평가되고 있다.<sup>56,57</sup>

이 외에도 전도성 고분자 콜로이드를 포함한 라텍스를 이용한 도료가 개발되어 전자파 차폐와 아울러 수송선박의 금속부위의 부식방지에도 응용이 되고 있으며,<sup>58</sup> 이의 상용화를 목적으로 1990년에 VHS사(미국)가 설립되었다.<sup>59</sup>

## 결론

1980년대 후반의 가공성 및 전도성 향상연구에 힘입어 polythiophene 계통의 전도성 고분자는 일반 고분자처럼 성형, 주형 및 방사가 가능하게 되었지만 아직도 대부분의 전도성 고분자에 대해서는 가공성 향상이 뒤따라야 할 것이다. 그리고 응용분야를 더욱 확대하기 위해서는 전하 이동도와 전류밀도가 더 높은 전도성 고분자재료의 개발이 요구되고 있다.

이러한 문제점들은 기존 물질의 개량 뿐만 아니라, 전도성 고분자의 구조분석과 전도기구를 토대로 한 분자설계에 의해 새로운 물질의 합성으로도 해결할 수 있다. 이와 같은 노력에 의해 조만간 전도성 고분자의 응용에 있어서 획기적인 전환점이 나타날 것으로 확신하며 Fig. 9에서 나타낸바와 같이 새로운 전도성 고분자의 시장이 전개될 것이다.

## 참 고 문 헌

1. R. J. Latham and R. G. Linford, "Electrochemical Science and Technology of Polymers-1", ed. by R. G. Linford, p. 1, Elsevier, London, 1987.
2. J. R. Owen, *ibid.*, p. 45, 1987.
3. D. E. Fenton, J. E. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
4. M. E. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot, "Fast Ion Transport in Solids", ed. by P. Vashita, J. N. Mundy and G. E. Shenoy, p. 131, North-Holland, Amsterdam, 1979.
5. D. M. Blonsky and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
6. R. Spindler and D. F. Shriver, "Conducting Polymers: Special Applications", ed. by L. Alcacer, p. 151, D. Reidel, Dordrecht, 1987.
7. J. R. MacCallum and C. A. Vincent (eds.), "Polymer Electrolyte Reviews", Elsevier, London, 1987.
8. 山本隆一/松永孜, ポリマーバッテリー, p. 58, 共立出版, 東京, 1990.
9. J. R. MacCallum and C. A. Vincent (eds.), "Polymer Electrolyte Reviews 2", Elsevier, London, 1989.
10. 緒方直哉, ベーバー電池, 冬樹社, 東京, 1990.
11. KRI International, Inc., Japanese R & D Trend Analysis: Advanced Materials, Report No. 1: Electroconductive Polymers, April 1987.
12. A. F. Diaz, J. F. Robinson, and H. B. Mark, Jr., "Adv. in Polymer Science", **84**, p. 113, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
13. T. A. Skotheim (ed.), "Handbook of Conducting Polymers", Vol. 1 & 2, Marcel Dekker, N. Y., 1986.
14. W. V. Walaka, Jr., M. M. Labes, and J. H. Pelstein, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1139 (1973).
15. T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
16. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977).
17. R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, and L. W. Shacklette, *Chem. Rev.*, **82**, 209 (1982).
18. J. L. Bredas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985).
19. D. O. Cowan and F. M. Wiygul, C & EN, p. 28, July 21, 1986.
20. H. Naarmann and N. Theophilou, *Synth. Met.*, **22**, 1 (1987).
21. R. H. Baughman, Contemporary Topics in Polymer Science, **5**, 321 (1984).
22. D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, and R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1506 (1979).
23. H. Sasabe, Electroconductive Polymer Materials, p. 63, CMC, 1983.
24. G. B. Street, T. C. Clarke, M. Krounbi, K. K. Kanazawa, V. Lee, P. Pfluger, J. C. Scott, and G. Weiser, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **83**, 253 (1982).
25. M. Salmon, K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, and M. Krounbi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 187 (1982).
26. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
27. G. Tourillon and F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **135**, 173 (1982).
28. A. F. Diaz and J. A. Bargon, "Handbook of Conducting Polymers", ed. by T. A. Skotheim, p. 81, Marcel Dekker, N. Y., 1986.
29. A. F. Diaz and J. A. Bargon, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111 (1980).
30. E. Genies, M. Lapkowski, C. Santier, and E. Vieil, *Synth. Met.*, **18**, 631 (1987).
31. P. Pfluger and G. B. Street, *J. Chem. Phys.*, **80**, 544 (1984).
32. M. G. Kanatzidis, C & EN, p. 36, Dec. 3, 1990.



33. H. Yashima, M. Kobayashi, K. B. Lee, D. Chung, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 46 (1987).
34. J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980).
35. J. H. Edwards, W. J. Feast, and D. C. Bott, *Polymer*, **25**, 395 (1984).
36. D. C. Bott, C. K. Chai, J. H. Edwards, W. J. Feast, R. H. Friend, and M. E. Horton, *J. Phys. Colloq. C3*, Suppl. 6, **44**, C3-143 (1983).
37. T. Doi, *Nikkei New Materials*, p. 80, April 11, 1988.
38. M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 837 (1986).
39. K.-Y. Jen, G. G. Miller, and R. Elsenbaumer, *ibid.*, 1346 (1986).
40. K. Yoshino, S. Nakajima, M. Onoda, and R. Sugimoto, *Synth. Met.*, **28**, C349 (1989).
41. J. E. Oesterholm, J. Laakso, P. Nyholm, H. Isotalo, H. Stubb, O. Inganaes, and W. R. Salaneck, *Synth. Met.*, **28**, C435 (1989).
42. A. O. Patil, Y. Ikenoue, N. Basescu, N. Colaneri, J. Chen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **20**, 151 (1987).
43. A. Holden, "The Nature of Solids", Chap. 10, Columbia Univ. Press, N. Y., 1965.
44. K. Agaki, S. Katayama, H. Shirakawa, K. Araya, A. Mukoh, and T. Narahara, *Synth. Met.*, **17**, 241 (1987).
45. M. Ogasawara, K. Funahashi, T. Demura, T. Hagiwara, and K. Iwata, *Synth. Met.*, **14**, 61 (1986).
46. F. Zuo, R. P. McCall, J. M. Ginder, M. G. Roe, J. M. Leng, A. J. Epstein, G. E. Asturias, S. P. Elmer, A. Ray, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **29**, 445 (1989).
47. D. R. Gagnon, J. D. Capistran, F. Z. Karasz, and R. W. Lenz, *Polym. Bull. (Berlin)*, **12**, 293 (1984).
48. S. Tokito, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **36**, 183 (1990).
49. C. M. Foster, Y. H. Kim, N. Uotani, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, **29**, E135 (1989).
50. W. Cahalane and M. M. Labes, *Chem. Mater.*, **1**, 519 (1989).
51. Z. Cai and C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4138 (1989).
52. T. Bein and P. Enzel, *Synth. Met.*, **29**, E163 (1989).
53. *Chem. Week*, p. 40, October 14, 1987.
54. *C & EN*, p. 34, May 19, 1986.
55. S. Nakagawa, Preprint of 20th Meeting of The Japanese Research Association for Organic Electronic Materials, p. 1, Sept. 1987.
56. Matsushita Electric Ind., Japan Kokai Tokkyo 61-240625, Oct. 25, 1986.
57. Matsushita Electric Ind., Japan Kokai Tokkyo 62-181415, Aug. 8, 1987.
58. *New Mater. World*, p. 4, Dec. 1990.
59. *Polym./Eng. Plast.*, p. 6, Oct. 1990.
60. KRI International, Inc., Japanese R & D Trend Analysis : Advanced Materials, Report No. 2 : Electroconductive Polymers, p. 17, Oct. 1988.