

# 도전성고분자의 성질

박 대 회

(금성전선연구소 선임연구원)

## 1. 서 론

최근 고분자이면서 도전율이 대단히 높고 그 값을 임의로 제어가능한 물질이 개발되기 시작되어 우수한 성능 기능을 발휘하는 신소재의 하나로서 도전성 고분자가 주목되어지고 있다.

도전성고분자는 공역(Conjugated)계가 고도로 발달되어 있으며,  $\pi$ 전자가 대단히 움직이기 쉬운 물질로, 그의 성질은 분자구조에 따라 크게 변화한다. 또, 고차 구조, 결합 등에 큰 영향을 받으며, 불순물에 대해서는 현저한 의존성을 나타내며, 이것을 doping이라고 한다. 도전성고분자에 doping을 하면 절연체-금속전이를 일으켜, 도전율이 현저하게 변화를 하며, 광학적, 자기적 성질 등도 변화를 일으킨다. 이와같은 변화는 도전성고분자가 신기능 소재로서 주목되어지는 부분이다.

도전성고분자가 절연성고분자와 다른것은 후자는  $\sigma$ 전자가 중요한 역할을 하며, 전자는  $\pi$ 전자가 크게 기여하는 것에 있다. 많은 도전성고분자는 1차원적 특징이 반영되어 전자와 격자가 강하게 상호작용함으로써, 전자계에 변화를 일으켜 격자계의 비틀림, 원자위치의 움직임 등에 특징적인 성질을 갖게하는 원인이 된다.

본 보고에서는 도전성고분자와 절연성 고분자의 성질적인 차이점에 대하여 설명하고, 최근에 연구되어지고 있는 도전성고분자의 전기적, 광학적, 자기적, 기계적성질 등에 대하여 기술을 한다.

## 2. 도전성고분자의 분자구조와 성질

도전성고분자는 높은 도전율을 갖는다. 이것은  $\pi$ 전자가 대단히 움직이기 쉽기 때문이다. 여기에서 도전성고분자와 절연성고분자의 기본적인 차이에 대하여 간단히 설명한다.

기본적으로 물질의 도전율(electrical conductivity)는 캐리어밀도(carrier density)와 이동도(mobility)로 결정된다. 이 관계로 부터 물질이 절연체인가 반도체인가, 금속인가를 결정하는 것은 캐리어밀도에 달려 있다. 폴리에틸렌과 같은 절연체가 도전율이 대단히 작은 것은 캐리어밀도와 이동도가 아주 작기 때문이다.

실제 폴리에틸렌중의 각 탄소원자에는 1S궤도에 2개, 2S궤도에 2개, 2P궤도에 2개로 합계 6개의 전자가 있으며, 이들의 전자는 원자내부에 강하게 속박되어 자유롭게 움직일 수 없는 것이 원인이 되어 낮은 저항율을 나타낸다. 이와같이 2S궤도와 2P궤도로 혼성되어진  $SP^3$ 궤도에 눌러워진 4개의 전자로 형성되어 있는 결합을 포화결합 혹은  $\sigma$ 결합이라 하며, 이것에 관여하는 전자를  $\sigma$ 전자라 한다.

절연성고분자에는 대량의 전자가 있어도  $\sigma$ 전자로 결합되어져 대단히 큰 에너지를 가하지 않으면 전자를 움직이게 할 수 없다. 따라서, 실온에서는 전자가 움직이지 않으므로 전기적으로 절연체이며, 또 가시영역 정도의 광에너지에서는 전자를 튀어나오게 할 수 없다. [1]

한편, 벤젠(Benzene)은 6원환의 구조로, 하나 걸러 2중결합(double bond)을 갖는 형으로, 탄소의 2S, 2P궤도는 2P<sup>2</sup>혼성궤도를 형성하고, 여기에 3개의 전자가 있으며, 하나의 전자는 2P궤에 남는다. 즉, SP<sup>2</sup>혼성궤도의 전자가  $\sigma$ 결합을 형성하고, 2P궤도에서  $\pi$ 결합을 형성하는 것이 되는데 이 전자를  $\pi$ 전자라고 한다.  $\pi$ 전자는 자유로이 결합(bond)를 따라서 움직이기 쉬운 것으로 설명할 수 있다.

도전성고분자는 결합이 직선적으로 2중결합과 단결합이 교대로 길게 늘어져 있는 구조를 갖고, 공역계가 고도로 발달되어 있는 물질을 말한다. 이와같은 경우,  $\pi$ 전자는 비교적 작은 에너지에서 용이하게 결합(bond)부로부터 자유롭게 튀어나올 수 있다. 이것은 가전자대(valence band)와 전도대(conduction band)의 간격(금지대폭  $E_g$ )이 작다고 말한다. 양자화학(quantum chemical)에서는 HOMO(highest occupied molecular orbital)과 LUMO(lowest unoccupied molecular orbital)의 에너지간격이 좁다고 표현한다.

동일의 도전성고분자에 있어서도 분자구조에 따라 크게 다른 성질을 나타낸다. 일반적으로는 1차원적

으로 공역계가 성장되어진 쇠상(chain)도전성고분자와 2차원적으로 면상도전성고분자로 구분된다. 대표적인 polyacetylene(PA) 도전율의 온도의존성을 그림1에 나타냈다. 이 그림에서 trans형의 도전율은 cis형보다 크며, 금지대폭도 trans형이 1.5eV, cis형이 2.1eV로서 trans형이 작은 것을 나타낸다.[2] 특히 trans형 PA의 경우, 이상적인 구조라면 대부분의 C-C간의 거리가 동일하게 되어 금속이 될 것이나, 실제에는 반도체적인 특성을 나타낸다. 이것은 1차원적인 물질의 특징으로서 Peierls전이[3](transition)를 일으키고 결합교체가 일어나기 때문이다. 즉, 결과적으로는 대부분의 C는 등가가 아니고, 탄소간의 거리가 변화하고, 격자의 주기가 원래의 2배로 되고, 금지대폭이 생기고 절연체 구조로 된다.

한편, cis형 PA은 대부분의 탄소(C)가 등가가 아니고, 어느 정도의 금지대폭을 갖고 절연체구조로 되어 있다. 즉, trans형보다 2중결합부(double bond)에 전자는 편재하는 것으로 되고, cis형의 쪽이 큰 금지대폭으로 된다. 이와같은 사실때문에, 열적으로 cis→trans의 전이가 일어나, 도전율은 상승하게 된다.

trans형 PA에 치환기(substituent)를 도입한 경우도 금지대폭은 크게 되며 도전율도 저하한다. 또, trans형 PA은 가시광을 거의 흡수하기 때문에 흑색.

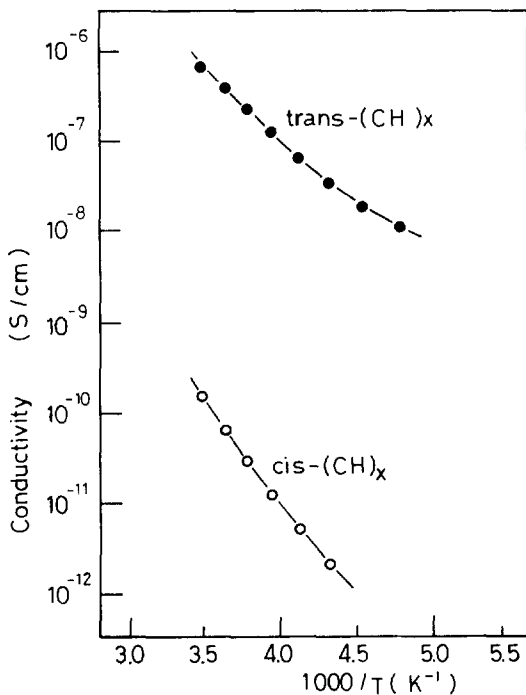


그림1. trans형과 cis형 PA의 도전율의 온도의존성

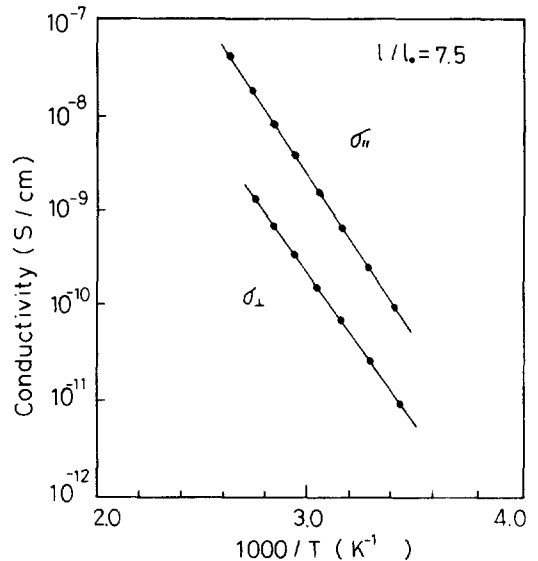


그림2. 연신한 PPV의 도전율의 이방성과 온도의존성

으로 되는 것에 반해서, poly phenylacetylene(PPA)은 빨간색으로 2.2 eV의 금지대폭을 갖으며, poly chloro phenyl acetylene(PCPA)는 황색으로 더 큰 3.1 eV의 금지대폭을 갖는다.

복소5원환계(heterocyclic) 도전성고분자에 있어서 polypyrrole(PPy), Polythiophene(PT) 등의 경우도 절연체의 구조를 갖으며, 도전율은  $10^{-12} \sim 10^{-8}$  (s/cm) 정도의 낮은 값을 나타낸다. [4] 이 경우, 특히 S, Se, O, Te, NH 등의 hetero atom의 영향도 있다. 금지대폭이 trans형의 Pierle 전이에 의한 기여와 hetero atom의 존재에 의한 기여로 나누어서 고찰한 보고도 있다. [5] Poly(P-phenylene) (PPP)도 절연체의 구조를 갖으나, 서로 옆의 벤젠환(benzene ring)의 면상에 동일평면성을 잃으면 금지대폭을 크게 하고(3eV), 낮은도전율을 나타낸다. [6] 즉,  $\pi$  전자계의 물질 가운데 벤젠환을 갖는 경우는 그의 평면성이 대단히 중요하다. [7]. 또 PPP와 PA의 중간적 구조를 갖는 Poly(p-phenylene vinylene) (PPV)의 금지대폭은 약 2.6eV로 [8] 이 값은 양자의 중간이 되는 것으로 대단히 흥미가 있다.

또, PPP, PT와 같이 벤젠환 혹은 복소환(heterocyclic ring)을 지니는 것은, quinone구조를 없앴에 따라 금지대폭은 감소하고, 도전율이 증가하는 것은 잘 알려져 있다. [9]

도전성 고분자의 성질은 분자구조만이 아니고 분자의 배향(orientation), morphology 등에 크게 영향을 받는다. 배향의 효과는 대부분의 도전성고분자에서 나타나는 것으로, 그림2는 PPV의 도전율의 이방성(anisotropy)의 예이다. 도전율은 배향의 평행방향과 수직방향에 따라 이방성을 나타내며, 이와같은 것은 광전도(photoconductivity)에도 반영이 되어진다. [10]

쇄(chain)간의 상호작용이 강한(SN)<sub>x</sub>와 같은 고분자는 1차원성을 잃음으로서 금속적특성을 나타낸다. 실제 예로서 그림3에 PA계의 고분자에 대하여 도전율의 온도의존성을 나타냈다. 이와같은 종류의 물질은 열처리에 의해 작성되어지며 그의 열처리온도, 조건에 따라 성질은 대단히 크게 변한다. 열처리온도의 상승과 함께 서서히 2차원성이 강하게 나타나고, graphite 유사구조로 되어진다. 또한, 도전율도 상승하고, 활성화에너지는 작게 되어 결국 금속성을 나타내게 된다. [11~13] 열처리에 따라 2차원

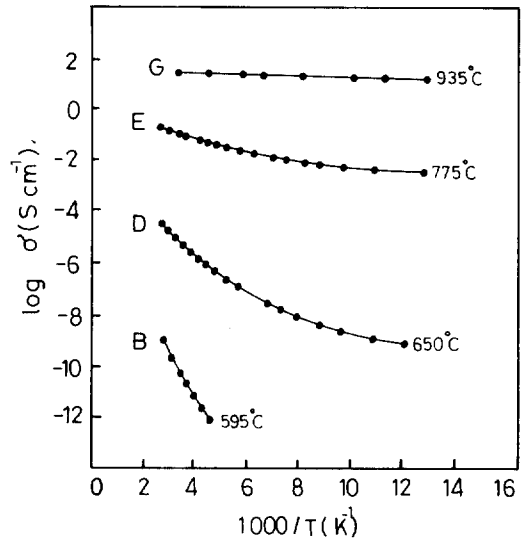


그림3. PA계 고분자의 도전율의 열처리온도와 온도 의존성

적으로 공약계가 발달되어도 이와같이 활성화형의 도전율을 나타내는 것은 열처리전의 고분자의 배향, 고차구조의 흐트러짐이 그대로 반영되어 있기 때문이다.

### 3. 도전성고분자의 doping효과

도전성고분자에 있어서 특징적인 효과는 doping효과이고, 쇠간의 상호작용이 강한 물질도 doping 효과는 있으며, [14] 특히 상호작용이 약한 1차원성물질의 경우에는 그의 효과가 현저하게 나타난다. [15]

그림4에 나타낸 바와 같이 미량의 doping에서 도전율은 10승이상 증가하고 절연체에서 금속으로 전이한다. 또 도전율의 변화와 함께 활성화에너지도 크게 변화를 한다. [16] 즉 dopant양과 함께 활성화에너지는 크게 감소하고, 높은 도전율의 부분에서는 거의 0으로 된다.

Doping에 따라 도전율이 어느 정도까지 증가하는가에 대하여는 분자의 종류에 따라 크게 다르다. 예를들면 동일산소(oxygen)족의 복소5원환계 도전성고분자에 있어서도 hetero원자 S가 O, Se, Te로 변한 poly furan(PF), polyselenophene(PSe), polytellurophene(PTe)의 doping후의 도전율은 PT보다 작다. [5] 이것은 S, O, Se, Te 등의 전자 친화력

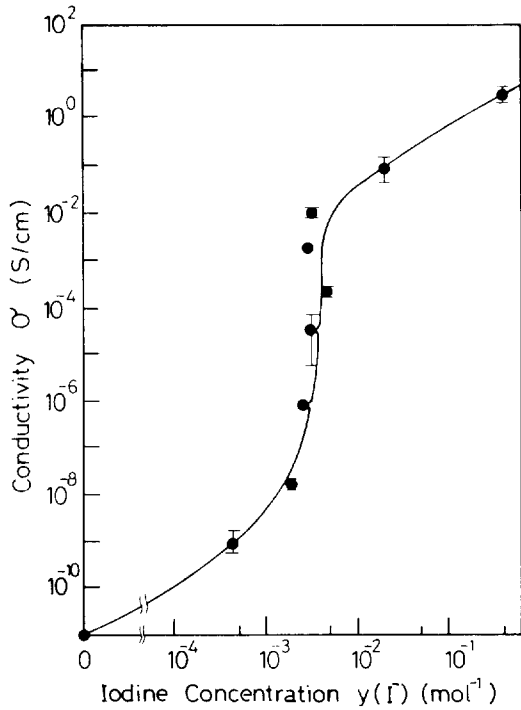


그림4. PT의 도전율의 요소농도의존성

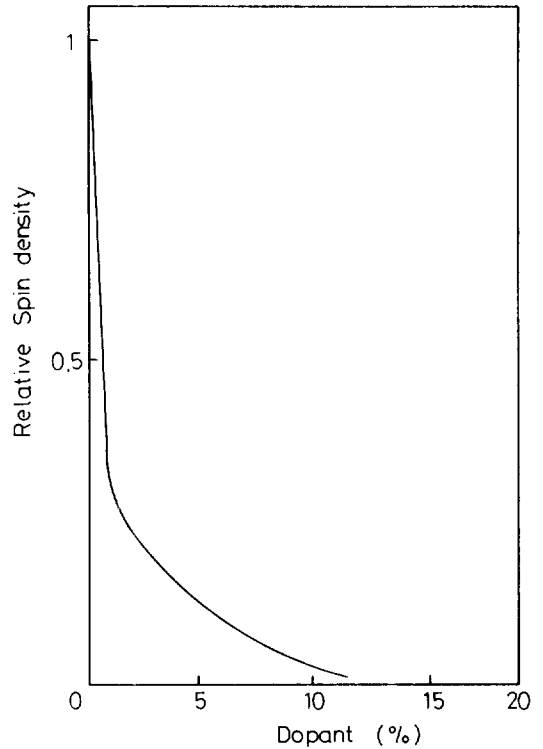


그림5. PA의 ESR Spin 밀도의 AsF<sub>5</sub>농도의존성

(electron offinity), 이온화 potential, 혹은 그의 원자의 크기 등에 관련이 있다.

한편, 도전율은 도전성고분자의 고차구조, 결합 등에 따라 크게 영향을 받는다. 즉 공역계가 완전하게 있어도 충분히 배향시켜 결합, 불순물등을 적게하면 도전율은 대단히 높은 값을 나타낸다.

실제 PPP, PPV, PT 등의 고분자에 doping을 하면 도전율은  $10^8 \sim 10^4$  (s/cm) 이상을 나타내며, 고배향PA에서는 Cu를 능가하는 값이 보고되어지고 있다. 배향가능한 고분자의 경우, 배향방향에 따라 도전율의 차가 나타난다. [17] 이것은 Carrier 밀도만이 아니고, 이동과정도 도전율을 결정하는데 큰 요인이 있는 것을 의미한다. 또, fibril 구조를 갖고 있는 경우 이방성 이외에도 fibril의 효과 즉 fibril간을 캐리어가 건너가는 과정이 반영된 결과가 있다. 1본의 fibril中을 그대로 캐리어가 이동하는 쪽이 용이하고 망상구조로 되어있는 경우, 연신에 따라 망상(network)의 형태가 변화하여, 실효적으로 도전로 길이에 이방성이 나타나, 도전율의 이방성이 보여진다.

절연체-금속전이에 따라, ESR(Electron-Spin Resonance)의 측정결과 등에서 보여지는 자기적(magnetic)성질도 크게 변화하고, 도전성고분자의 종류에 따라 크게 다르다.

PA의 경우는 그림5에 나타난 바와 같이 doping의 진행과 함께 ESR선폭이 현저하게 감소하고, 동시에 그의 강도도 크게 저하한다. [18] 보통의 도전체에서는 캐리어인 전자는 1/2의 spin을 지니고 있는 것으로 캐리어수의 증가는 어느 정도까지 ESR강도의 증가로서 평가되어진다. PA의 경우 도전율이 증가하는데 Spin밀도가 감소하는 것은 전혀 다른 종류의 캐리어가 있다고 생각할 수 있다.

PA과같이 기저상태가 축퇴한(degenerate ground state) 계에서는 doping전에 상당히 큰 Spin 밀도를 가해주는 것을 soliton이라 한다. 이것은 결합교대의 고분자쇄상에서 나타나는 일종의 결합으로, 즉 1본의 PA쇄(chain)를 생각하면 좌우의 영역에서 2중결합(double bond)의 방향이 다르다면, 그 점점에 하나의 부대전자(extra electron)로서 남는다. 이것이

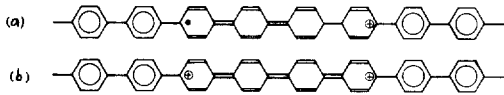


그림6. PPP의 polaron(a) 및 bi-polaron(b)

대량의 Spin의 원인이 되는 soliton이라 하는 것이다.

한편, 기저상태가 축적되지 않은(nondegenerate ground state) PT, PPV는 전혀 다른 특성을 나타낸다. 단 ESR선폭의 doping에 의한 감소는, PA와 동일한 형태를 나타내며[19] polaron, bi-polaron의 개념이 도입되어진다. [20, 21] 이 경우에는, soliton은 존재하나 얻어지지 않는 것으로 PA와 같이 본질적인 부대전자, radical은 없다. 그러나, accepter를 doping한 경우에는, 전자가 dopant에 이동하고, 그것과 함께 C원자의 위치가 변화하고, polaron을 형성하는 것이 실험적, 이론적으로 확인이 되었다.

예를들면, PPV의 경우 그림 6(a)(b)의 구조를 갖고 있으나 실제에는 안정화된(a)의 구조를 가지고 있다. 그런데 전자가 한개 튀어나가게 되면 국소적으로 격자C의 원자위치가 변화하고 quinone형의 구조로 되며 안정화된다. 이것이 polaron이고 전하와 spin을 갖고 있다. 즉, doping에 따라 도전율의 증가와 함께 ESR신호도 크게 된다는 뜻이다. 이 polaron은 벤젠환 3~4개에 펼쳐져 있다. 더욱이 doping을 하면 1개의 전자도 없어서 (b)의 형으로 된다. 이것을 bi-polaron이라 하며, polaron보다 안정하다. 이 경우 전하는 가져지나 spin은 갖지 않아, ESR의 감소를 설명하게 된다. 또, 고농도로 doping되어지면 bi-polaron이 겹치기 시작되어 polaron이 형성되어지고, pauli대자성적인 물성이 나타나게 된다. 기저상태가 축적하고 있지 않는 PT, PPy 등의 고분자에도 polaron, hi-polaron을 형성한다.

#### 4. 도전성고분자의 광학적성질

절연성고분자와 같이 주쇄(main chain)가  $\sigma$ 전자로 되어있는 것은 금지대폭은 8.5eV 이상이며, 측쇄(side chain)에 벤젠환등의  $\pi$ 전자를 지니는 것을 도입하면 약간의 금지대폭은 감소하나, 상당히 큰 값을 갖기 때문에 가시역의 광흡수는 없는 것으로 무색을 나타낸다. 이것에 대하여,  $\pi$ 전자를 가지는 공

역계 고분자인 도전성고분자의 금지대폭은 2~3 eV 정도이다. 이것은 공약계가 어느 정도 연결되어 있는가, 치환기가 있는가, heteroatom를 가지고 있는가, 및 벤젠환의 평면성등에 의존을 한다. 예를들면, PT은 흡수단(금지대폭 Eg)는 2.0 eV이나, PP는 2.5 eV이고, 또 PPP는 평면성의 결여로 3.0 eV가 된다. 그러나 PPV의 경우에는 입체장해가 줄어들기 때문에 평면성이 증가하여 금지대폭은 2.6 eV 정도로 된다. 도전성고분자는 금지대폭에 대응하는 각각의 특유의 색을 지니고 있다. 예를들면 PT은 적색, PPy, PPV는 황색을 나타낸다. 또 금지대폭 1.5 eV 이하가 되면 가시역의 광은 대부분 흡수되어지는 것으로 PA와 같이 검정색으로 된다.

도전성고분자에 doping을 하면, 스펙트럼의 변화가 현저하게 나타나며[22] 특히 높은 doping의 경우에는 플라즈마 반사로서의 특징이 나타난다. 이같은 특성의 변화는 doping에 따라 절연체-금속전이를 나타내는 쇠상(chain) 도전성고분자에 있어서 현저하게 드러난다. 또 공역계가 면상으로 발달된 금속성의 물질에 있어서도 doping, intercalation에 의해 크게 변화가 보여진다. [23]

예를들면, 그림7은 PPV를 열처리하여 의해 작성한 graphite film의 반사스펙트럼이다. 이 결과는 intercalation에 의해 현저하게 반사스펙트럼이 변하는 것과 stage에 따라 크게 다른 것이 밝혀져 있다. [24] 이것은 플라즈마 반사에 특징적인 스펙트럼이나 stage 1의 intercalation시료는 황금색으로 된다.

한편, 쇠상도전성고분자 PT을 doping하면서 스펙트럼을 측정하면 대단히 흥미있는 특성을 나타낸다.

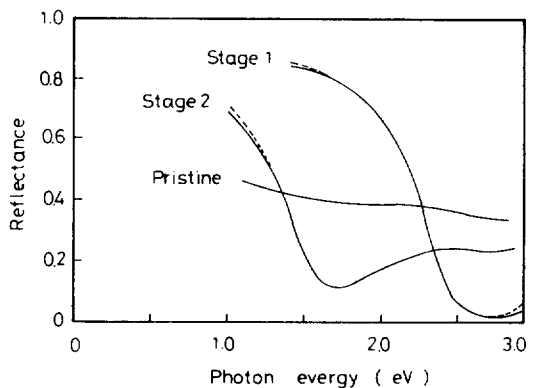


그림7. 열처리한 PPV의 반사 스펙트럼

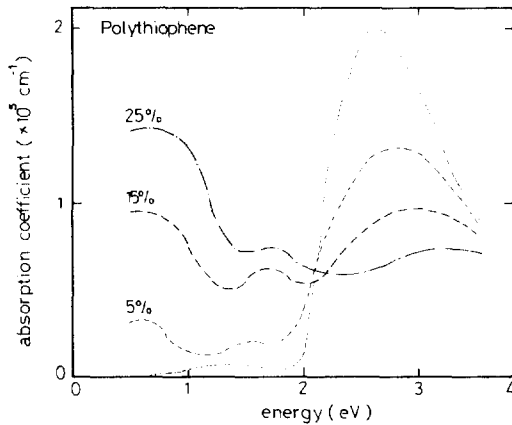


그림8. PT의 *n*형 doping에 의한 스펙트럼 변화

그림8은 PT를 전기화학적으로 doping을 한 경우의 흡수스펙트럼 변화의 예이다. 특징으로서 doping의 진행과 함께 가전자대에서 전도대로 여기(exiton)에 상당하는 대간(band)흡수의 peak가 현저하게 저하하고, 대신에 장파장역에서 새로운 흡수peak가 나타난다. 또한, peak는 doping과 함께 강도만이 아니고, 흡수단(금지대폭)도 변한다. 이와같이 doping역에서 특성의 변화는 polaron, bi-polaron의 형성에 의한 것으로 해석을 하고 있다.

### 5. 도전성고분자의 열적 기계적성질

도전성고분자의 전기적성질, 광학적성질, 자기적 성질에 대해서 열적, 기계적 성질에 관한 연구는 적으나 일부 보고되어진 특성에 대하여 소개를 한다.

열적성질의 대표적인 예로서 열전도로 PPy는 0.0280(cm/sec), PPP는 0.0202(cm/sec), PT은 0.0190(cm/sec)의 대단히 큰 열확산율을 나타낸다. [25] 이 값은 절연성고분자에 비해서 10배 이상 크고, 고분자로서는 대단히 좋은 열전도체인 것으로 밝혀져 있다. 그러나, doping에 의해 도전율이 10승 이상 변해도 열전도도는 그 정도 이상은 상승하지 않는다. 이것은 2중결합에 의해 공역계를 형성하고 있기 때문에 대단히 큰 열전도를 갖는다.

도전성고분자는 일반적으로 높은 내열성을 나타내는 것이 많다. 예를들면, PT은 진공중에서 약 400°C, 공기중에서 200~300°C로 가열하여도 그의 성질은 거의 변하지 않는다. 또, PPP의 경우도 내

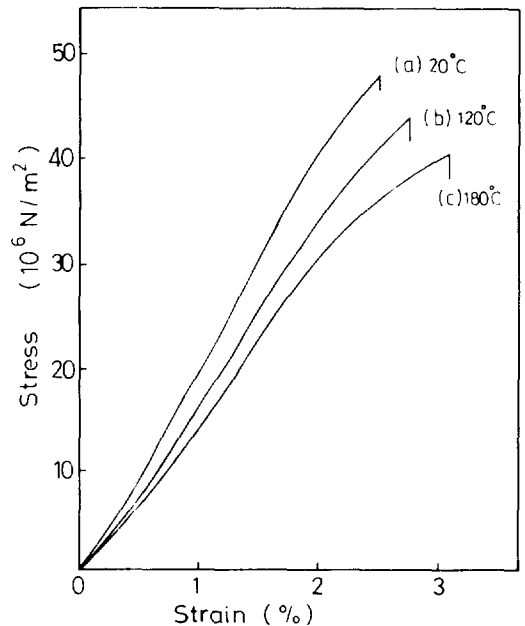


그림9. 전해 중합 PPy의 stress-strain곡선

열에 대하여 안정하다. 이와같이 높은 내열안정성은 강한 2중결합과 C와 H의 비(H/C)가 작은 것에 있다. 일반적으로 H가 적은것은 타기 어려운 것으로 3000°C 이상의 내열성을 지니는 graphite도 있다. 이 의미로는 공역계가 잘 발달되고 H/C비가 작은 도전성고분자는 원래 높은 내열성을 지니는 재료라고 말할 수 있다.

이와같이 높은 내열성을 갖고 있는 것으로부터 알 수 있는 바와 같이, 도전성고분자는 가열에 의해서도 용융되어지지 않고, 어떠한 용매에도 녹지 않으므로, 최근에는 가열에 의해 용이하게 용해 가능한 물질이 출현되었다. [26] 즉 용융이 어려운 것은 공역계 고분자에는 분자쇄간의 상호작용이 상당히 강하기 때문에, 측쇄로서 긴 알킬기(alkyl group) 등을 도입하므로, 분자간 힘이 약해지고 조금만 가열하여도 용융이 기대된다. 예를들면, 치환PA의 알킬기의 길이에 따라 용점은 크게 저하하는 것이 발견되었다. 이것은 측쇄로서 긴 분자쇄를 도입하므로 분자쇄간의 상호작용을 약하게 하면 도전성고분자도 충분히 용융 가능하다는 것을 알 수 있다. 이들의 결과에서 도전성고분자는 가열등에 의해 임의의 성형이 가능하며, 실용상에 대단히 중요한 의미를 갖는다.

도전성고분자는 대단히 높은 기계적 강도를 나타낸다. 그림9는 dope한 PPy의 인장시험에서 얻어진 stress-stain의 결과의 예이다. 기계적인 탄성율은  $2 \times 10^9$  (N/m<sup>2</sup>)로 대단히 높은 파단강도를 갖고 있는 것을 알 수 있다. [27] 이 결과는 폴리에틸렌에 비하여 도전성고분자가 대단히 우수한 특성을 가진다는 것을 보여주고 있다.

한편 PPy의 경우, 탈dope하면 강도가 현저하게 저하한다. 이것은 탈dope한 PPy이 산화에 대하여 불안정한 것이 원인이 되는데, 이 탈dope한 것을 진공중 혹은 회가스(noble gas)중에서 보존하며, 충분히 높은 기계적 강도를 갖는다. 공기중에서 안정된 PT등에서는 탈dope후에도 강한 강도를 갖으며, [28] 인장강도는 121(MPa)를 나타낸다. 또 PPP의 인장강도는 60(MPa)로서 폴리에틸렌의 4배에 상당하다.

도전성고분자의 합성법이 실용적인 수준에서 확립되었는가 하는 것은 아직 과제로 남아 있다. 예를 들면 전기화학적으로 종합하는 경우, 그의 종합조건에 따라 얻어지는 film의 도전율은 크게 다르며, 동시에 기계적 성질도 큰 차이가 있다. 물을 용매로 종합하는 PPy의 경우 어떤 특성의 농도 전위에서 높은 도전율의 film이 얻어지며, 또 기계적 특성도 우수하게 얻어진다.

## 7. 도전성고분자의 응용의 가능성

도전성고분자가 갖는 여러가지의 특성 doping에 의한 성질의 변화를 이용하는 응용이 다음과 같이 제안되어지고 있다. [29~32]

- (1) 도체(이방성도체, 투명도체)
- (2) 전자소자(diode, FET등)
- (3) 광기능소자(광스위치, 색스위치, 광기록등)
- (4) 태양전지
- (5) 2차전지
- (6) 전자차폐
- (7) 각종센서(gas, 방사능등)
- (8) 전계완화
- (9) 대전방지
- (10) 분리막
- (11) 흡착제

등의 많은 가능성을 갖고 있으며 일부의 경우는 실용화 단계에 이르고 있다. 또 도전성고분자는 장래

에 고분자 실은 초전도체 [33, 34] 분자전자 device [35~37]까지도 실현 가능할 것으로 보고되어지고 있다.

## 8. 결 론

이상, 도전성고분자의 기본적 성질과 개발의 현황, 응용의 가능성에 대하여 설명하였다. 이들의 재료가 실용화되기 위해서는 아직도 많은 문제가 많으나 새로운 기능을 갖는 재료의 출현 가능성도 많다고 본다. 도전성고분자의 연구분야는 물리, 화학, 전기·전자공학의 경계영역이기 때문에 앞으로 많은 연구자들의 공동연구가 필요하다고 생각된다.

## 참 고 문 헌

- [1] I. Kitani, K. Yoshino, Y. Inuishi : Jpn. J. Appl. Phys., 763. 1980
- [2] N. Suzuki, M. Ozaki, S. Etemad, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid : Phys. Rev. Letters, 45, 1209. 1980
- [3] P.E. Peierls ; "Quantum Theory of Solid"Clarendon Press, Oxford, 1955
- [4] 吉野 : 應用物理, 56, 1433. 1987
- [5] 吉野, 瀧口, 白石, 林, 金藤 : 電氣學會論文誌, A106, 171. 1986)
- [6] M. Tabata, M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino : J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1305. 1986
- [7] L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey ; Phys. Rev., 26, 5843. 1982
- [8] K. Yoshino, T. Takiguchi, S. Hayashi, D.H. Park, R. Sugimoto : Jpn. J. Appl. Phys.
- [9] J.L. Brédas, A.J. Heeger, F. Wudl : J. Chem. Phys., 85, 4673. 1986
- [10] T. Takiguchi, D.H. Park, H. Ueno, K. Yoshino, R. Sugimoto : Synthetic Metals, 17, 657. 1987
- [11] K. Tanaka, T. Yamabe, S. Yata, K. Yoshino, G. Ishii : Phys. Rev., B32, 6675. 1985
- [12] T. Ohnishi, I. Murase, T. Noguchi, M. Hirooka : Polym. Commun., 25, 327. 1984
- [13] H. Ueno, K. Yoshino : Phys. Rev., 1334, 7158. 1986

- 
- [14] K. Kaneto, S. Sasa, K. Yoshino, Y. Inuishi : J. Phys. Soc. Jpn., 49, 1902. 1980
- [15] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A. G. MacDiarmid : Phys. Rev. Letters, 39, 1098. 1977
- [16] S. Hayashi, K. Kaneto, K. Yoshino, R. Matsu-shita, T. Matsuyama : J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1971. 1986
- [17] H. Shirakawa, S. Ikeda : Synthetic Metals, 1, 175. 1979/80
- [18] I.B. Goldberg, R.H. Growse, P.R. Newman, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid : J. Chem. Phys., 70, 1132. 1979
- [19] K. Kaneto, S. Hayashi, S. Ura, K. Yoshino : J. Phys. Soc. Jpn., 54, 1146. 1985
- [20] J.C. Scott, P.Pfluger, M. Krounbi, G.B. Street : Phys. Rev., B28, 2140. 1983
- [21] K. Kaneto, F. Uesugi, K. Yoshino : J. Phys. Soc. Jpn., 57. 1988
- [22] K. Kaneto, K. Yoshino : Polym. Prep., 25, 256. 1984
- [23] H. Ueno, K. Yoshino : Phys. Rev., B35. 1987
- [24] H. Ueno, K. Nogami, K. Yoshino. : Phys. Rev., B35. 1987
- [25] M. Satoh, H. Yamasaki, S. Aoki, K. Yoshino. : Synthetic Metals. 1988
- [26] K. Yoshino, S. Nakajima, M. Fujii, R. Sugimoto : Polym. Commun., 26, LI038. 1987
- [27] M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino : Synth. Metals, 14, 289. 1986
- [28] M. Satoh, H. Yamasaki, S. Aoki, K. Yoshino : Polym. Commun., 28, 144. 1987
- [29] J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street : Phys. Rev., B28. 1983. 2140
- [30] P. Nigrey, D. MacInnes, D. Nairno, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger : J. Electrochem. Soc., 128. 1981. 1651.
- [31] H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando : Synth. Met., 18. 1987. 699.
- [32] T. Ohsawa, K. Kaneto, K. Yoshino : Jpn. J. Appl. Phys., 23. 1984. L 663
- [33] N.B. Hanney, T.H. Geballe, B.T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, P. MacNair : Phys. Rev. Lett., 14, 225. 1965
- [34] P. Lagrange, A. Bendriss-Rerhrhaye, J.F. Mareche, E. McRae : Synth. Metals, 12, 201. 1985
- [35] F.L. Carter : Molecular Electronics Devices, Marcel Dekker, New York and Basel. 1982
- [36] Proc. of the Molecular Electronic Devices workshop, Naval Res. Lab., Washington DC, p. 23. 1981
- [37] Proc. of 2nd Int. Workshop on Molecular Electronics Devices, Naval Res. Lab., Washington DC. p. 13. 1983
-