



용매에 따른 폴리싸이오펜 치환체의 전기전도성에 미치는 영향

박나영* · 이성민* · 정대원†

수원대학교 공과대학 신소재공학과, *(주)에버캠텍

접수일(2011년 9월 21일), 수정일(1차: 2011년 10월 14일, 2차: 11월 14일), 게재확정일(2011년 11월 28일)

Study on the Solvent Effect in the Coating of Conductive Polythiophene Derivative

Na Young Pak*, Seong Min Lee*, and Dae-won Chung†

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Suwon University, Suwon 445-743, Korea

*EverChemTech Co., Ltd, Rooms 313 and 314, Human Sky Valley,

Gosaek-dong 959, Gwonseon-gu, Suwon 441-813, Korea

(Received September 21, 2011, Revised October 14, 2011, November 14, Accepted November 28, 2011)

요약 : 전도성 고분자로 주목을 받고 있는 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS)는 분산 용매에 따라서 전기적 특성이 변화한다. 본 논문에서는 고형으로 최근 시판되고 있는 PEDOT/PSS를 물, 에탄올 (EtOH), 에틸렌 글리콜 (EG) 및 디메틸설폭사이드 (DMSO)에 분산시킨 용액을 PET 필름 상에 코팅하여 표면 저항을 측정 한 결과, EG 및 DMSO를 사용하였을 경우에 약 100배 정도 더 낮은 표면 저항치를 나타내었다. 코팅된 필름의 열적 특성 및 화학적 특성을 TGA 및 XPS로 분석한 결과, 용매에 따른 차이는 발견되지 않았다. 그러나 분산액 자체의 입도를 분석한 결과, EG 및 DMSO 용액에서는 1-3 μm 정도의 입자로 존재하였으나, 물에서는 0.1 μm 이하의 미세 입자로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 전기적 특성의 차이는 분산 상태에서의 PEDOT/PSS 입자 크기에 영향을 받는 것으로 판단된다.

ABSTRACT : The surface resistance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrene sulfonate (PEDOT/PSS), which has appeared to be one of the most successful conductive polymers, is affected by the solvent. In this paper, pellet-type PEDOT/PSS was suspended in H₂O, ethanol (EtOH), ethylene glycol (EG) or dimethylsulfoxide (DMSO), and coated on PET film. The surface resistances of the films made from EG or DMSO suspension were observed to be lower, nearly by 2 orders of magnitude, than that made from H₂O suspension. No significant difference among four kinds of films was observed when the thermal properties and chemical structures were investigated by TGA and XPS, respectively. However, particle size of PEDOT/PSS was in the range of 1-3 μm in EG or DMSO, on the other hand, less than 0.1 μm in H₂O. It is considered that the particle size of PEDOT/PSS in the suspension plays an important role for the surface resistance.

Keywords : poly(3,4-ethylenedioxythiophene), polystyrene sulfonate, surface resistance; particle size

I. 서 론

일반적으로 절연체인 유기고분자화합물의 주쇄에 있는 sp² 혼성궤도의 탄소원자가 conjugated double bond를 갖는 polyene 화합물이 되면 전도성을 나타낼 수 있다는 이론적인 논문¹이 발표된 이후로, 가볍고 필름 형태로 성형이 가능한 전도성 고분자의 합성에 관한 많은 연구가 이루어져 최초의 전도성 고분자로 폴리아세틸렌에 관한 연구 결과가 발표되었다. 그 후로 폴리아닐린, 폴리피롤,^{3,4} 폴리파라페닐렌, 폴리싸이오펜⁵ 등도 적절한 도핑에 의해 전도성을 띠는 것이 확인되었으며, 금속 또는 반도체를 대체할 수 있는 신소재로서 다양한

연구가 수행되어 오고 있다.

이와 같은 전도성 고분자 중에서도, 폴리피롤 및 폴리싸이오펜은 주쇄에 생성되는 양전하를 질소 또는 황 원자가 안정화시키는 영향에 의해서 더욱 안정적으로 전도성을 나타낼 수 있는 것으로 알려졌다. 폴리싸이오펜 중에서도 Figure 1에 나타낸 바와 같이 3과 4 위치에 에틸렌옥사이드가 결합된 형태의 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT)은 3과 4 위치에 결합된 산소 원자에 의해 산화 상태에서 더욱 안정화된다는 사실⁶이 밝혀진 이후 이와 관련된 많은 연구가 이루어졌으며, 고분자 형태의 poly(styrene sulfonate)로 도핑된 poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonate) (PEDOT/PSS)은 전기적 특성이 매우 우수한 것으로 나타났다.⁷ 특히 PEDOT/PSS는 코팅 시에 투명한 필름을 제공한다는 관점에서 대전방지

† 대표저자 E-mail: dwchung@suwon.ac.kr

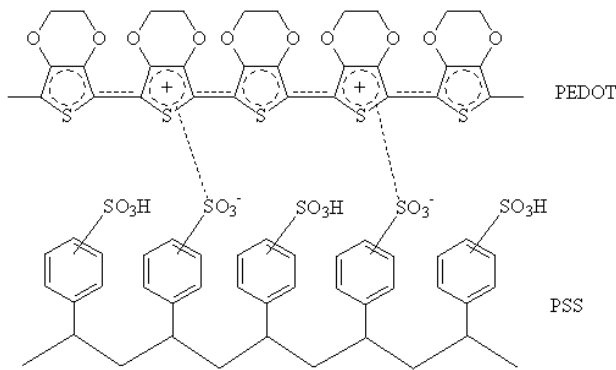


Figure 1. Chemical structure of PEDOT/PSS.

코팅을 비롯한 광학용 기기에 적용하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁸

PEDOT/PSS의 상업적인 측면에서의 성공은 Bayer와 Agfa에 의해서 이루어졌으며, PEDOT/PSS의 공급 역시 이 2개의 회사에 의해서 주도적으로 이루어지고 있다. PEDOT/PSS는 물에 분산된 형태로 공급되며 분산 정도에 따라 다양한 형태로 상업화 되어 있으며, 대전 방지 기능의 고분자 필름을 제조하기 위한 많은 연구들이 이를 이용하여 진행되고 있으며, 이와 관련된 내용은 총설로서 잘 정리되어 있다.⁹ 최근 Bayer사의 PEDOT/PSS 수분산 제품인 Baytron P를 이용하여 유기용매와의 혼합에 의한 전도도 변화를 연구한 바에 따르면 Baytron P에 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO)를 혼합한 용액으로부터 얻어진 필름의 전도도는, Baytron P 그 자체로부터 얻은 필름보다 100배 정도 높은 것으로 나타났으며, 이와 같은 현상의 원인을 구체적으로 설명하지는 못했으나, “screen effect” 때문으로 추론하였다.¹⁰ 기본적으로 Baytron P를 포함하는 기존의 제품은 수분산 형태이므로 어떤 용매를 첨가하더라도 기본적으로 물을 포함하게 되므로, 유기 용매에 의한 영향을 규명하기에는 한계가 있었다.

최근 수분산 형태의 PEDOT/PSS에 대항하여 pellet 형태의 PEDOT/PSS (Orgacon pellet, 이하 Orgacon으로 약함)가 시제품 형태로 출시되어, 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 Orgacon을 물 및 에탄올(EtOH), 에틸렌 글리콜(EG), DMSO 등의 유기용매에 분산시킨 용액을 PET 필름에 캐스팅하여 얻어진 전도성 필름의 전기저항, 물리화학적 특성 및 표면 특성을 비교하여 용매의 차이에 따른 전기 저항의 차이를 규명하고자 하였다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

고체 형태의 PEDOT/PSS인 Orgacon은 Agfa로부터 구입하

였으며, 기타 시약 및 용매는 Aldrich사로부터 구입하였다.

표면 저항 측정을 위해서는 LCR-9073A를 사용하였으며, 전극 사이의 거리는 2.5 cm를 기준으로 하여 표면 저항을 측정하였다. Orgacon 그 자체 및 PEDOT/PSS의 분산액으로부터 얻어지는 필름의 열적 특성은 TGA (Thermogravimetry)를 이용하여 분석하였으며, TGA는 Netzsch사의 STA409를 사용하여 질소 기류 하에서 30 °C에서 10 °C/min의 속도로 승온하면서 600 °C까지 측정하였다. 필름 표면의 화학구조 특성을 분석하기 위한 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)는 Thermo Electron사의 K-Alpha를, 광원으로는 Al-K_α monochromated X-ray를 사용하여 측정하였다.

Orgacon을 물 및 유기용매에 분산시킨 용액의 입도 분석을 위한 입도분석기 (particle size analyzer)로는 테플론 튜브로 연결된 Malvern instruments의 Mastersizer 2000을 사용하였다.

2. 필름 제조

Orgacon을 물 및 유기용매에 1 wt%의 농도가 되도록 용액을 제조한 후, 호모게나이저를 이용하여 9000-10000 rpm으로 30 분 동안 분산시켰다. DMSO를 사용하여 분산한 용액에서는 격렬하게 온도가 상승하여 분산 용액의 온도가 100 °C까지 상승하는 현상을 나타내었으며, EG에서도 역시 80 °C 정도까지 온도가 상승하였다. 이 분산액의 온도가 실온까지 돌아온 이후에, Mayer bar coater를 사용하여 습도막 두께 기준으로 5 - 25 μm가 되도록 PET 필름위에 코팅한 후, 120 °C 오븐 (Memmert model UFE 500)에서 2분간 건조시켰다. 사용하는 Mayer bar coater의 기준에 따라 습도막의 두께를 조절하고, 건조 도막의 경우에는 습도막과 코팅액의 고형분을 통해 계산하였다. 즉, 본 연구에서는 고형분 1%의 분산 용액을 사용하여 코팅을 하므로, 습도막 두께 대비 1%가 건조 후의 도막 두께에 해당한다.

입도분석기 측정은 상기의 분산 용액 상태로 측정하고, TGA 및 XPS 분석을 위해서는 PET 필름에 코팅된 필름을 떼어낸 상태로 사용하였다. 필름들의 TGA 분석결과와의 비교를 위해서 Orgacon도 함께 측정하였으며, 80 °C에서 4시간 진공 건조한 후에 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. PEDOT/PSS 필름의 표면 저항

Figure 2에는 PEDOT/PSS로부터 얻어진 필름의 표면 저항을, 건조시킨 후의 도막 두께의 변화에 따라서 나타내었다. 여기서, PEDOT/PSS-H₂O, PEDOT/PSS-EtOH, PEDOT/PSS-EG 및 PEDOT/PSS-DMSO 등은 각각의 용매에 분산한 용액으로부터 캐스팅하여 얻어진 필름을 의미한다. Figure 2에서 알

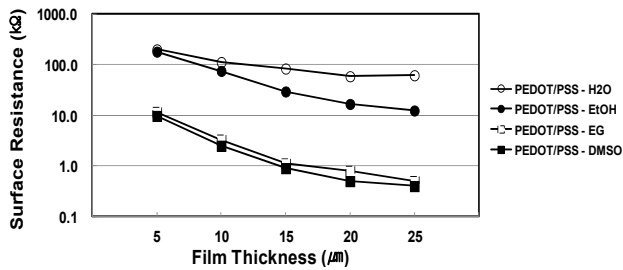


Figure 2. Surface resistance of films made from PEDOT/PSS suspensions in water, EtOH, EG and DMSO.

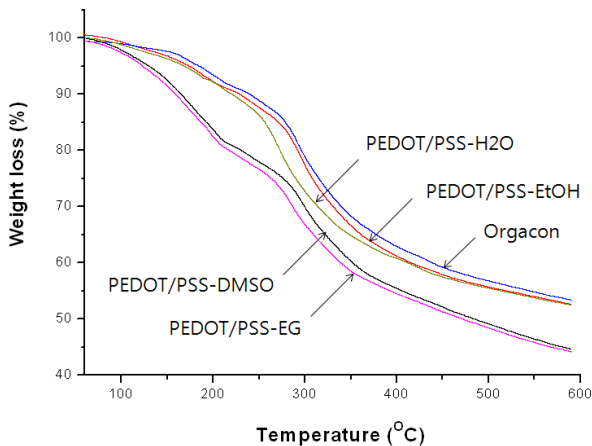


Figure 3. TGA analyses of Orgacon and films made from PEDOT/PSS suspensions in water, EtOH, EG and DMSO.

수 있듯이, PEDOT/PSS-H₂O에서보다 PEDOT/PSS-EG 및 -DMSO에서는 100배 이상의 낮은 표면저항치를 나타내었다. 이 현상은 수분산 PEDOT/PSS에 EG, DMF 및 DMSO 등의 유기용매를 첨가하였을 때 나타나는 현상과 동일하다.^{10,11} 또한 도막두께가 클수록 표면 저항이 낮아지는 현상은 일반적으로 나타나는 현상으로, 도막이 두꺼울수록 그만큼 도막 내에 전도성 물질의 존재가 많아지기 때문으로 이해된다. 실제로 도막 두께를 달리하여 제조한 전도성 폴리닐린에서도 동일한 경향이 나타났다.¹² 이와 같은 현상이 PEDOT/PSS-DMSO 및 -EG에서 더욱 현저하게 나타나는 현상은 정확하게 판단하기 어려우나, 유전율이 높은 용매인 DMSO 및 EG가 잔류하기 때문으로 판단되며, 실제적으로 후술하는 바와 같이 TGA의 분석에 의하면 용매가 잔류하고 있는 것으로 나타났다.

2. PEDOT/PSS 필름의 열적 특성

Orgacon 그 자체 및 PEDOT/PSS 필름의 열적 특성을 알아보기 위해서 TGA를 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 먼저 PEDOT/PSS-EG 및 -DMSO의 경우에는, 150 °C 이상에서부터 중량 감소가 관측되었으며, 이는 용매로 사용한 DMSO (비점,

189 °C) 및 EG (비점, 197 °C)가 미량 남아있기 때문에 판단된다. 그러나 250 °C 근처에서부터는 다섯 종류의 샘플 모두에서 현저한 중량 감소를 나타냈다. 이와 같은 중량 감소는 Baytron P를 유리판 위에 코팅하여 얻어진 필름에서도 동일하게 나타나는 현상¹⁰으로 PEDOT/PSS 고유의 열적특성으로 판단된다. 기존의 연구¹⁰에서는 300 °C 까지만 분석하였으므로 직접적인 비교는 어려우나, Figure 3에 나타난 바와 같이 PEDOT/PSS는 600 °C 까지 약 50% 정도의 질량 감소가 일어나는 것을 알 수 있다.

3. PEDOT/PSS 필름의 화학적 특성

일반적으로 폴리싸이오펜의 화학적 특성은 XPS를 통하여 분석한다. 본 연구에서 제조한 필름들의 survey peak에서는 C, O 및 S 만이 분석되었으며, 그 중에서 PEDOT/PSS-H₂O 및 PEDOT/PSS-DMSO의 C1s의 스펙트럼을 Figure 4 (A)에 나타내었다. PEDOT/PSS-H₂O에서는 기본적으로 2개의 피크만이 관측되었으며, 폴리싸이오펜의 경우 284.6 eV에 1개의 피크가 나온다는 점¹³을 고려하면 284.1 eV에 나타나는 피크는 폴리싸이오펜 기본골격에 의한 것이고, 283.9 eV에 나오는 피크는 PEDOT의 C-O-C에 기인하는 피크로 판단되며, PEDOT/PSS-DMSO의 경우에도 완전하게 동일한 결과가 얻어졌다. 한편, Figure 4(B)에 나타난 PEDOT/PSS-H₂O의 O1s의 피크는 에너지 준위가 유사한 여러 종류의 결합이 섞여있는 형태로 나타나므로 해석이 어려우나, PEDOT/PSS의 수분산 형태의 상용품으로부터 얻어지는 필름의 XPS 결과¹⁴와 동일하며, PEDOT/PSS-DMSO 역시 동일한 형태로 나타났다. Figure 4(C)에 나타난 PEDOT/PSS-H₂O의 S2p의 피크에서는 크게 2종류가 나타났으며, 폴리싸이오펜의 경우 164.3 eV에 1개의 피크가 나온다는 점¹³을 고려하면 163.6 eV에 나타나는 피크는 PEDOT에 의한 것이고, 167.7 eV에 나오는 피크는 PSS에 기인하는 피크로 판단되며, 실제적으로 PEDOT/PSS의 수분산 형태의 상용품으로부터 얻어지는 필름의 XPS 결과¹⁴와도 일치한다. 또한 S2p의 2개의 피크의 면적비에서부터 PEDOT와 PSS의 함량 비를 개략적으로 예측하기도 하는데, 수분산 형태의 상용품에서는 약 1:3 정도로 나타났으며,^{10,14} 본 연구에서는 1:2.8 정도가 나와서 거의 유사한 수준의 값이 나왔다. 일반적으로 PEDOT/PSS에서 2성분의 무게비는 1:2.5에서 1:3 정도이며, 본 연구에서 사용한 Orgacon 역시 비슷한 비율인 것으로 추측된다. Figure 4의 (A), (B) 및 (C)의 아래 부분에 해당하는 PEDOT/PSS-DMSO에서는 PEDOT/PSS-H₂O와 거의 동일한 피크 형태를 나타내는 것으로 나타났으며, DMSO에 용해 시에 급격한 발열 현상을 나타내기는 했지만, 화학적 구조에는 변화가 없는 것으로 판단된다. PEDOT/PSS-EtOH 및 PEDOT/PSS-EG의 XPS 결과 역시 동일하게 나타났다.

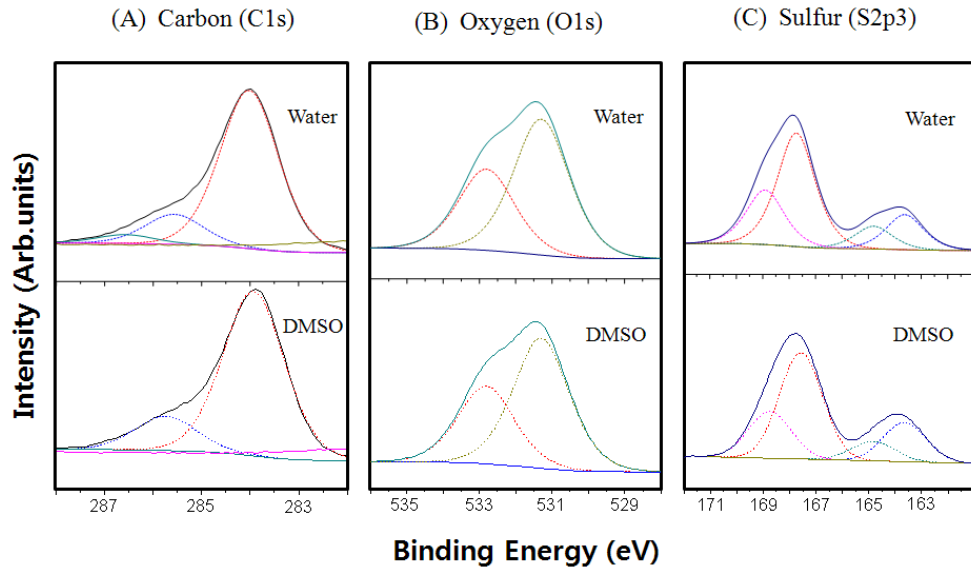


Figure 4. XPS spectra of films made from PEDOT/PSS suspensions in water or DMSO. Solid lines indicate experimental results, whereas dotted lines correspond to the de-convoluted contributions from several species present in a sample.

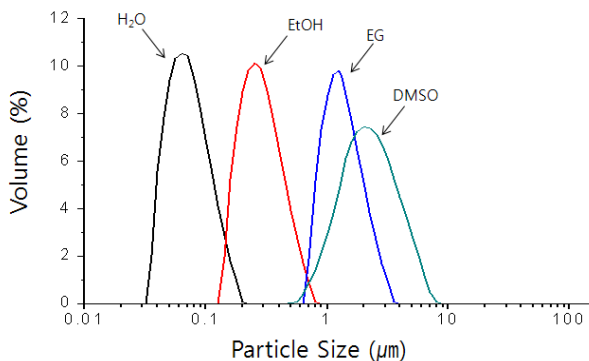


Figure 5. Particle size analysis data of PEDOT/PSS suspended in water, EtOH, EG and DMSO. Measurements were repeated five times.

4. PEDOT/PSS의 입도 분석

이상의 결과와 같이, Orgacon을 물 또는 EtOH, EG, DMSO 등의 유기용매에 분산시켜 PET 필름에 코팅하여 얻어진 대전 방지용 필름의 전기적 특성에는 차이가 있으나, 열적, 화학적 특성에는 차이가 없는 것으로 나타났다. 따라서 각각의 용액 상태에서의 입자의 양상을 분석하여 전기적 특성에서 나타나는 현상을 규명하고자 하였다. 입도분석기를 사용하여 분산액 중의 입자의 크기 및 분포를 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. 각각의 샘플에 대해서 5번 측정하였으며, 측정에 따른 편차는 거의 없이 일정하게 나왔다. 먼저 수분산 용액의 경우에는 $0.1 \mu\text{m}$ 이하로 분포를 하였으며, 평균 입자 크기의 표현 방법으로서 가장 일반적으로 사용되어지는 D[4, 3] (the vol-

ume moment mean of the particle) 값은 $0.0712 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 반면에 EtOH, EG 및 DMSO 등에 분산한 용액에서의 D[4, 3] 값은 각각 0.2882 , 1.1681 및 $2.0958 \mu\text{m}$ 를 나타내었다. 즉, 수분산 용액을 제외한 경우에는 PEDOT/PSS와의 상용성이 충분하지 않아 미세입자로는 존재하지 못하고 있다는 사실을 나타내고 있다. 즉, 유기용매를 사용하여 PEDOT/PSS를 분산시킨 경우에는 Figure 1에 나타난 바와 같이 코팅 후의 전도도는 DMSO와 EG를 사용하였을 때 가장 높았으며, 이 경우에는 비교적 입자 크기가 크다는 사실을 알 수 있다.

PEDOT/PSS 수분산 제품인 Baytron P를 이용하여 유기용매와 혼합하여 유리판 위에 코팅한 후에 얻어진 필름의 전도도 변화를 연구한 바에 따르면, Baytron P 그 자체를 코팅한 경우 0.8 S/cm 정도의 전도도를 나타냈으나, DMSO를 혼합한 용액으로부터 얻어진 필름의 전도도는 80 S/cm 로 100배 정도 향상되는 현상을 관찰하였다.¹⁰ 저자들은 이 현상을 유전률이 높은 DMSO가 양이온을 띄는 PEDOT와 음이온의 PSS 사이의 Coulomb 인력을 저하시키는 효과 (screen effect)에 의한 것으로 추론하였다. 반면에, 동일한 Baytron P를 사용하여 EG를 첨가하여 유사한 연구를 한 논문¹¹에서도 EG 첨가에 의해 전도도의 상승을 관찰할 수 있었으나, 여기서는 PEDOT/PSS의 표면 구조의 변화에 의해서 해석하였다. 즉, PEDOT/PSS는 표면에서 상분리가 일어나 PEDOT/PSS 핵 (grain)을 과량의 PSS가 둘러싸고 있는 구조를 하고 있는데, EG가 'good-solvent'로 작용하여 PSS 상을 줄이게 되므로 PEDOT/PSS 핵 사이의 전하의 이동을 향상시키므로 전도도의 증가를 야기한다고 추론하였다. 실제적으로 EG가 첨가된 상태에서는 PEDOT/PSS가 젤을 형성한다는 사실을 명기하였다. 그러나 본 연구 결과를

고려하면, 젤을 형성하는 것이 전도도 향상에 기인하는 것은 동일하지만, 일정 수준 이상의 입자 크기가 전도도 향상에 직접 관여한다는 것으로 해석도 가능하리라 판단된다. 실제로, 전도성 그래파이트를 부도체인 나일론에 첨가하여 대전 방지 기능의 나일론 복합체를 제조한 연구¹⁵에서는, 동일한 함량의 그래파이트를 함유하더라도 작은 입자가 균일하게 분포할 때보다는 어느 정도 이상의 크기로 그래파이트 입자가 불균일하게 분포하여 domain을 형성할 때 전도도가 높아진다는 결과를 고려하면, PEDOT/PSS의 입자 크기 자체가 전도도의 향상을 유도하는 것으로 유추할 수 있다.

IV. 결 론

최근 시제품 형태로 출시된 pellet 형태의 PEDOT/PSS (Orgacon)을 물 및 EtOH, EG, DMSO 등의 유기용매에 분산시킨 용액을 PET 필름에 캐스팅하여 얻어진 전도성 필름의 표면 저항을 측정된 결과, EG 및 DMSO를 사용하였을 경우에 약 100배 정도 더 낮은 표면 저항치를 나타내었다. EG 및 DMSO를 사용하여 분산 용액을 제조 시에 80 °C 이상까지 온도가 격렬하게 상승되는 현상이 있었으므로 이 현상이 표면 저항에 영향을 미치는 것인지 판단하기 위해서 코팅된 필름의 열적 특성 및 화학적 특성을 TGA 및 XPS로 분석하였다. TGA 및 XPS의 분석 결과는 기존에 수분산 형태로 시판되는 PEDOT/PSS에서부터 얻어지는 필름과 동일하게 나타났으며, 용매에 따른 차이 역시 발견되지 않았다. 그러나 분산 용액 자체의 입도를 측정된 결과, EG 및 DMSO 용액에서는 1-3 μm 정도의 입자로 존재하였으나, 물에서는 평균 입자 지름이 약 0.07 μm 정도의 미세 입자로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하여 고찰하면, PEDOT/PSS을 물 또는 유기용매에 분산시킨 용액으로부터 얻어지는 전도성 필름의 표면 저항의 차이는 분산 상태에서의 PEDOT/PSS 입자 크기에 영향을 받는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2009년도 산학협력실 지원사업 (과제번호 : 000369420110)의 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. A. Little, "Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor", *Phys. Rev. A.*, **134**, 1416 (1964).

2. H. Shirakawa, E. Louis, A. McDiarmid, C. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(\text{CH})_x$ ", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
3. J. H. Hong and K. S. Jang, "Synthesis and Characterization of Soluble Polypyrrole with High Conductivity", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 234 (2007).
4. Y. H. Lee, Y. W. Ju, H. R. Jung, Y. I. Huh, and W. J. Lee, "Preparation of Polypyrrole/Sulfonated-SEBS Conducting Composites Through an Inverted Emulsion Pathway", *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 550 (2005).
5. J. M. Lee and K. H. Lim, "Electrochemical Synthesis of Conducting Polythiophene in an Ultrasonic Field", *J. Ind. Eng. Chem.*, **6**, 157 (2000).
6. H. Munstedt, "Ageing of Electrically Conducting Organic Materials", *Polymer*, **29**, 296 (1988).
7. F. Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, and L. Leenders, "PEDOT/PSS: Synthesis, Characterization, Properties and Applications", *Synth. Met.*, **135**, 115 (2003).
8. F. Jonas and J. T. Morrison, "3,4-Polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive Coatings Technical Applications and Properties", *Synth. Met.*, **85**, 1397 (1997).
9. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future", *Adv. Mater.*, **12**, 481 (2000).
10. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, "Enhancement of Electrical Conductivity of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) by a Change of Solvents", *Synth. Met.*, **126**, 311 (2002).
11. S. Ashizawa, R. Horikawa, and H. Okuzaki, "Effects of Solvent on Carrier Transport in Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate)", *Synth. Met.*, **153**, 5 (2005).
12. M. M. Ayad and M. A. Shenashin, "Film Thickness Studies for the Chemically Synthesized Conducting Polyaniline", *Eur. Polym. J.*, **39**, 1319 (2003).
13. Y. Zhu, S. Xu, L. Jiang, K. Pan, and Y. Dan, "Synthesis and Characterization of Polythiophene/Titanium Dioxide Composites", *React. Funct. Polymers*, **68**, 1492 (2008).
14. G. Greczynski, T. Kugler, and W. R. Salaneck, "Characterization of The PEDOT-PSS System by Means of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", *Thin Solid Films*, **354**, 129 (1999).
15. D. Chung and Y. T. Park, "The Study on The Electrically Conductive Properties of Graphite-Nylon6 Composite", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 239 (2000).