

나노 기공을 함유한 다층초박막의 제조

조진한*

국민대학교 신소재공학부

Fabrication of Multilayer Thin Films with Nanoporous Structure

Jinhan Cho*

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University,
Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

We introduce a novel and versatile approach for preparing self-assembled nanoporous multilayered films with tunable optical properties. Protonated polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyrrole) (PS-*b*-P4VP) and anionic polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) block copolymer micelles (BCM) were used as building blocks for the layer-by-layer assembly of BCM multilayer films. BCM film growth is governed by electrostatic and hydrogen-bonding interactions between the oppositely BCMs. Both film porosity and film thickness are dependent upon the charge density of the micelles, with the porosity of the film controlled by the solution pH and the molecular weight (M_w) of the constituents. PS₁-*b*-P4VP₄/PS₁-*b*-PAA₄ films prepared at pH 4 (for PS₁-*b*-P4VP₄) and pH 6 (for PS₁-*b*-PAA₄) are highly nanoporous and antireflective. In contrast, PS₁-*b*-P4VP₄/PS₁-*b*-PAA₄ films assembled at pH 4/4 show a relatively dense surface morphology due to the decreased charge density of PS₁-*b*-PAA₄. Films formed from BCMs with increased PS block and decreased hydrophilic block (P4VP or PAA) size (e.g., PS₃-*b*-P4VP₁/PS₄-*b*-PAA₁ at pH 4/4) were also nanoporous. This is attributed to a decrease in interdigitation between the adjacent corona shells of the low M_w BCMs, thus creating more void space between the micelles.

Keywords: multilayer, block copolymer micelle, nanoporosity, antireflective coating, layer-by-layer

1. 서 론

나노기공을 함유한 박막들은 반사방지 필름^[1-5], 센서^[6,7], 멤브레인^[8-11], 촉매^[12,13] 등과 전기전자 소자^[14,15] 들로서 그들의 잠재적인 적용 가능성 때문에 많은 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 일반적으로 기공을 만드는 방법은 용매에 의한 에칭^[1]이나 UV^[2,16], 온도^[17-20], 산^[4,21-23], 혹은 염에 의한 처리^[24] 등과 같은 후처리에 의한 방법으로 제작되어 왔다. 이러한 방법을 이용하여 블록공중합체, 유기실리카중합체, 다양한 다층박막 등에 나노기공을 만들어오는 연구가 많이 진행되어 왔다.

다양한 성질을 갖는 나노기공을 함유한 초박막을 만드는 데 layer-by-layer(LbL) 자기조립 방법은 매우 편리하게 쓰일 수 있다^[3,4,21-39]. 두께와 조성과 기능을 자유롭게 조절할 수 있고 또한 기관의 종류와 크기를 다양하게 바꿀 수 있다는 점은 LbL 방법의 가장 큰 장점이다. 뿐만 아니라 수소결합이나 정전기적

인력 그리고 공유결합 등 상보적인 반응을 통하여 LbL은 다양한 친수성 물질을 쉽게 다층초박막에 함유시킬 수 있다.

Polystyrene-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) 같은 블록 공중합체는 물과 같은 용매에 분산시키게 되면 소수성부분인 PS는 안쪽으로 가려고 하고 친수성부분인 PAA 부분은 - 전하를 띠며 바깥쪽에 위치하게 되면서 수용액상에서 마이셀을 이루고 있게 된다^[40-43]. 이러한 블록 공중합체 마이셀은 친수성 부분과 소수성 부분을 모두 가지고 있어 소수성을 띠는 금 나노입자^[40,41], 자성 철 나노입자^[42], 각종 염료^[43] 등을 함유할 수 있다. 즉 전하를 띤 상태에서 소수성 물질을 포함한 블록 공중합체 전해질이 LbL 자기조립 방법에 의하여 박막을 구현할 수 있게 되는 것이다. 그러므로 본 연구에서는 화학적, 물리학적, 광학적인 성질을 갖는 나노기공을 함유한 다층초박막을 제조하기 위하여 블록 공중합체 마이셀을 사용하였고 또한 친수성 혹은 소수성을 갖는 블록 공중합체 마이셀의 수용액 상태에서의 크기와 모양을 조절하여 박막의 나노구조를 조절하였다.

본 연구에서는 각기 다른 양이온을 갖는 polystyrene-*block*-

*Corresponding author: jinhan@kookmin.ac.kr

poly(4-vinylpyrine) (PS-*b*-P4VP)와 음이온을 갖는 polystyrene-*block*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA)를 이용하여 정전기적 인력과 수소결합을 이용하는 다층박막을 제조하였다^[25]. 이때, 각각의 블록 공중합체의 전하 밀도는 수용액의 pH를 변화시킴에 따라 조절이 가능하다. 따라서 이를 이용해 블록 공중합체 마이셀/블록 공중합체 마이셀의 전하밀도를 조절하고, 소수성 부분인 PS 부분이나 친수성부분인 P4VP나 PAA의 크기 조절을 통하여 나노 기공률을 조절할 수 있음을 보인다. 본 연구는 2006년 미국화학회지에 보고된 내용을 정리해서 보고한다^[25].

2. 연구 결과 및 고찰

2.1. 블록공중합체 마이셀의 특징

PS-*b*-P4VP의 경우 pH가 5보다 낮은 수용액 상태에서 소수성의 PS 부분은 마이셀의 core 부분이 되고 친수성의 P4VP 겹질은 수소이온에 의해 corona부분이 양이온을 갖는 마이셀을 형성하게 된다. 반면, PS-*b*-PAA의 경우 pH가 3보다 클 경우 전하를 가지고 있지 않은 카르복시산 부분이 음전하(COO⁻)를 가지게 되며 이는 수용액 상태에서 음이온의 마이셀을 형성하게

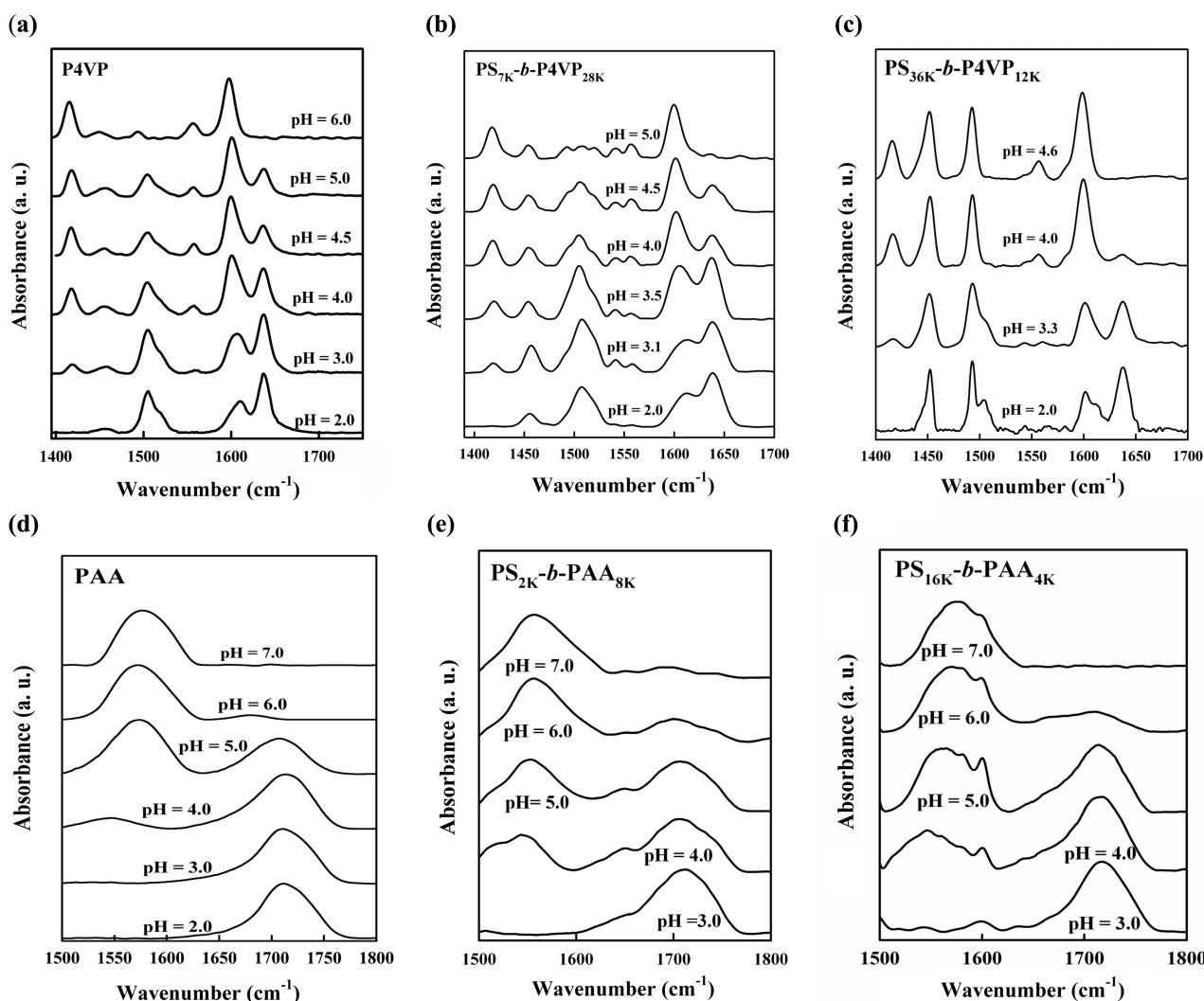


Fig. 1. FTIR absorbance spectra of (a) P4VP, (b) PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}, (c) PS_{36K}-*b*-P4VP_{12K}, (d) PAA, (e) PS_{2K}-*b*-PAA_{8K} and (f) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K} films cast from deposition solutions with different pH values. The FTIR absorbance spectra of P4VP and PS-*b*-P4VP are measured with increasing the solution pH from 2 to 5 and on the other hand, the absorbance spectra of PAA and PS-*b*-PAA are measured with decreasing pH from 10 to 2. In the FTIR spectra of P4VP and PS-*b*-P4VP, the absorbance peaks at 1600 and 1640 cm⁻¹ indicate the deprotonated and protonated pyridine ring bands, respectively. These two peaks are deconvoluted by a Lorentzian model, and then the degree of ionization of pyridine groups is determined by comparing two peak areas. The absorbance peaks at 1570 and 1709 cm⁻¹ shown in the FTIR absorbance spectra of PAA and PS-*b*-PAA represent the charged (-COO⁻) and uncharged carboxylic acid (-COOH) groups, respectively. The degree of ionization of carboxylic acid groups is also calculated using the method described above. However, the degree of ionization of PS-*b*-P4VP and PS-*b*-PAA is not exactly determined because the absorption peaks (1600 cm⁻¹) from the aromatic ring of PS fully or partially overlap with the deprotonated pyridine peaks of P4VP blocks and the charged carboxylic acid peaks of PAA blocks, respectively. J. Cho; J. Hong; K. Char; F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006), Copyright 2006, with permission from ACS.

된다. 이러한 현상을 통해 PS-*b*-P4VP와 PS-*b*-PAA 블록 공중합체 마이셀들의 전하밀도는 수용액의 pH를 변화시킴에 따라 쉽게 조절할 수 있음을 알 수 있다. 이를 위해 PS-*b*-P4VP와 PS-*b*-PAA 블록 공중합체 마이셀들의 이온화 정도를 알아보기 위하여 그림 1에서 보는 바와 같이 순수한 P4VP와 PAA의 흡수 피크를 FT-IR을 통하여 알아보았다. P4VP와 PS-*b*-P4VP의 FTIR 스펙트럼에서 1600과 1640 cm^{-1} 흡수 피크는 각각 탈수소화된 피리딘(pyridine) 링과 수소화된 피리딘 링을 나타낸다. 이러한

두 가지 피크는 Lorentzian 모델을 이용하여 각각의 피크 면적이 계산되었고 피리딘 링의 이온화 정도는 이 나누어진 피크 면적비로 계산되었다. 1570과 1709 cm^{-1} 의 FTIR 흡수 스펙트럼은 PAA와 PS-*b*-PAA의 이온화된 (-COO⁻)와 이온화되지 않은 (-COOH) 카르복실산을 각각 의미하고, 이것의 이온화 정도 역시 같은 모델로 계산하였다.

그러나, PS-*b*-P4VP와 PS-*b*-PAA의 이온화 정도는 PS의 흡수 피크 (1600 cm^{-1})에 부분 혹은 전체적으로 겹쳐지므로 FTIR의

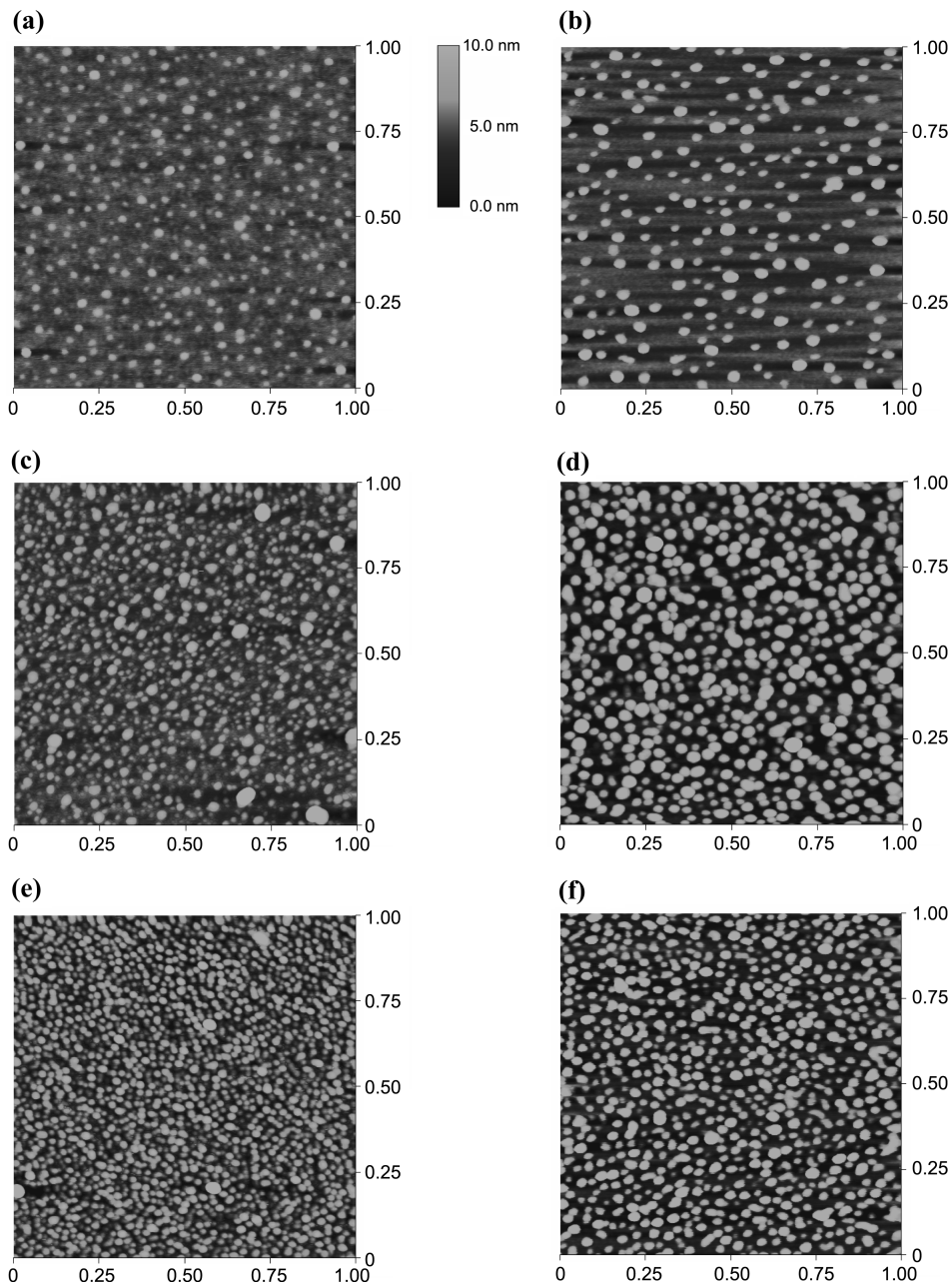


Fig. 2. AFM images of (a) PS_{7K}-*b*-P4VP_{28K}, (b) PS_{36K}-*b*-P4VP_{12K}, (c) PS_{2K}-*b*-P4VP_{8K} and (d) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K} micelles deposited onto Si wafers at pH 4 and AFM images of (e) PS_{2K}-*b*-PAA_{8K} and (f) PS_{16K}-*b*-PAA_{4K} micelles deposited at pH 6. The sizes of respective micelles measured from the height of AFM images are as follows: (a) 9.8 ± 2.2 nm, (b) 14.2 ± 3.1 nm, (c) 7.2 ± 3.4 nm, (d) 13.2 ± 2.6 nm (e) 5.3 ± 1.2 nm and (f) 12.0 ± 2.0 nm. J. Cho; J. Hong; K. Char; F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006), Copyright 2006, with permission from ACS.

결과만을 가지고 이온화된 정도를 결정할 수 없기 때문에 zeta-potential을 측정하여 각각의 이온화 정도를 결정하였다. pH 4에서의 $PS_{7K}-b-P4VP_{28K}$, $PS_{36K}-b-P4VP_{12K}$, $PS_{2K}-b-PAA_{8K}$, $PS_{16K}-b-PAA_{4K}$ 블록 공중합체 마이셀의 zeta-potential은 각각 24 ± 4.8 , 23 ± 3.2 mV, -26 ± 4.5 , -25 ± 3.7 mV이다. 반면에 $PS_{7K}-b-PAA_{28K}$ and $PS_{16K}-b-PAA_{4K}$ 의 경우 pH 6에서 -34 ± 3.2 와 -33 ± 2 의 zeta-potential 값을 갖는다. 이러한 결과를 통해 PS-b-P4VP 들은 pH 4에서 + 전하를 갖는 반면에 PS-b-PAA 들은 pH 4와 6에서 - 전하를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

또한 블록공중합체 마이셀이 pH의 영향에 따라 생성되는 마이셀의 크기에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위해 pH와 블록 공중합체의 분자량을 조절함에 따라 생성된 마이셀을 실리 콘 기관 위에 올린 후 그림 2에서 보여지듯이 AFM을 통해 크기를 분석하였다. pH 4에서 전하를 가지고 있는 $PS_{7K}-b-P4VP_{28K}$, $PS_{36K}-b-P4VP_{12K}$, $PS_{2K}-b-P4VP_{8K}$ and $PS_{16K}-b-PAA_{4K}$ 블록 공중합체 마이셀들은 그림 3에서 볼 수 있듯이 각각 9.8 ± 2.2 nm, 14.2 ± 3.1 nm, 7.2 ± 3.4 nm, 그리고 13.2 ± 2.6 nm의 마이셀 크기를 가진다. 또한 $PS_{2K}-b-PAA_{8K}$ 과 $PS_{16K}-b-PAA_{4K}$ 블록 공중합체 마이셀들은 pH 6에서 각각 5.3 ± 1.2 nm와 12.0 ± 2 nm의 크기를 갖는다. 그리고 pH 6의 마이셀들이 pH 4의 마이셀들보다 상대적으로 일정하고 규칙적인 크기를 갖는 것을 확인하였는데, 이는 PAA의 정전기적 인력이 더 크기 때문이다.

2.2. 블록 공중합체 마이셀 / 마이셀 다층초박막 형성

그림 3은 $PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-P4VP_{8K}$ pH 4/4 조건에서

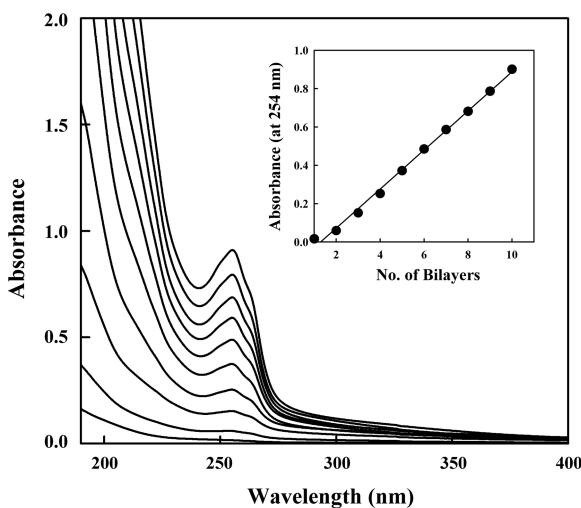


Fig. 3. UV-vis spectra of $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ with increasing the bilayer number (n) from 1 to 10 at pH 4/4. The absorption peak at 254 nm originates from the pyridine groups in $PS_1-b-P4VP_4$ micelles. The inset shows that the absorbance at 254 nm grows linearly with increasing the bilayer numbers of $PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K}$. J. Cho; J. Hong; K. Char; F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006), Copyright 2006, with permission from ACS.

제조된 다층초박막의 UV-vis 스펙트럼이다. PS-b-P4VP 마이셀에 존재하는 피리딘 그룹에 의해 254 nm 파장의 흡수 피크가 나타나는 것과 흡광도가 Bilayer수에 선형적으로 증가하는 것을 통해 위에서 제시한 조건에서 다층박막이 균일하게 형성되고 있음을 알 수 있다.

그리고 pH를 변화시키기에 따라 $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ 에서 254 nm에서의 흡광도의 변화를 보면 PS-b-P4VP의 경우 전하밀도가 낮을수록 흡착량이 증가하는 것을 확인할 수 있고, 반대로 전하밀도가 높아 서로 밀어내는 힘이 커질수록 흡착되는 양이 작은 것을 확인할 수 있다(그림 4). 또한 PS-b-PAA의

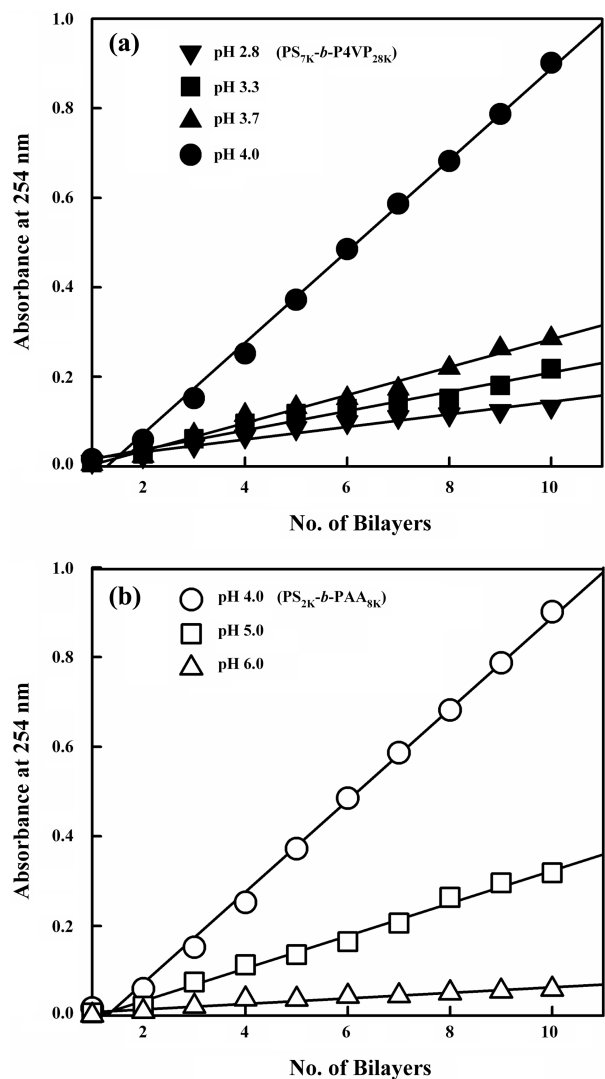


Fig. 4. (a) Absorbance of $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ films as a function of bilayer number for films assembled at different solution pH conditions: (a) pH $(PS_{2K}-b-PAA_{8K}) = 4.0$ and pH $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}) = 2.8$ (inverted triangles), 3.3 (squares), 3.7 (upright triangles), and 4.0 (circles); (a) pH $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}) = 4.0$ and pH $(PS_{2K}-b-PAA_{8K}) = 4.0$ (circles), 5.0 (squares), and 6.0 (triangles). J. Cho; J. Hong; K. Char; F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006), Copyright 2006, with permission from ACS.

Table 1. The thickness and refractive indices of $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ multilayer films at pH4/6

Bilayer Number (n)	Total Film Thickness (nm)	Refractive Index (nf)	Porosity (%)
5	24.9	1.14	65.7
10	40.8	1.19	55.2
15	50.9	1.22	49.8
20	68.5	1.24	46.1
25	87.4	1.24	45.4
30	104.1	1.25	42.8

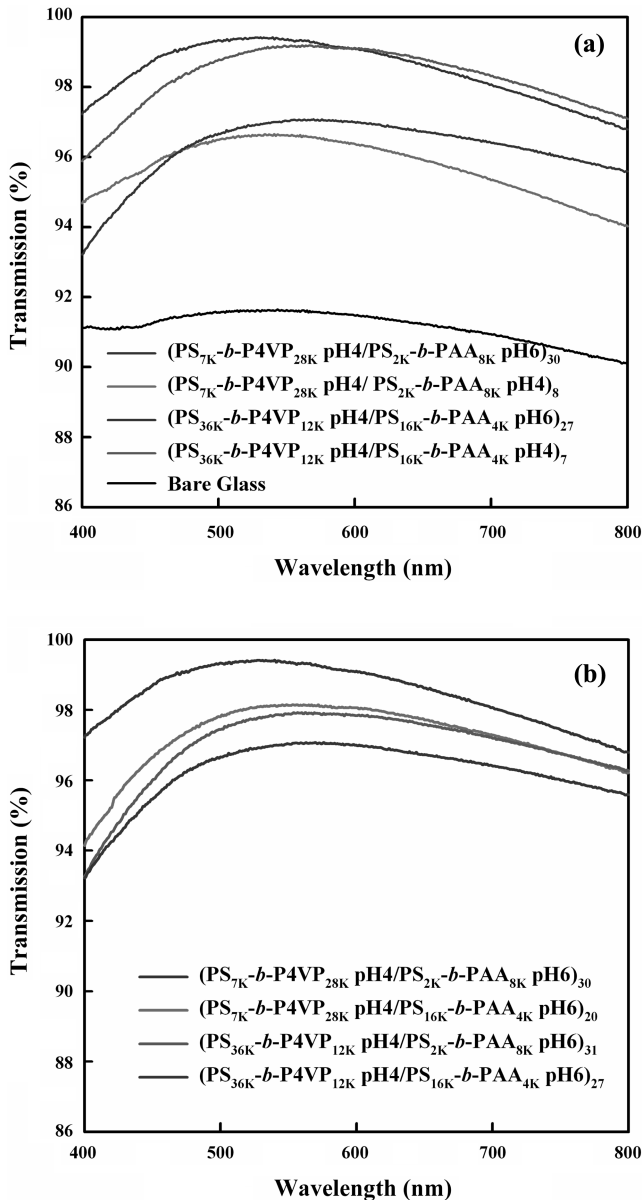


Fig. 5. Light transmission curves of (a) $(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ and $(PS_{36K}-b-P4VP_{12K}/PS_{16K}-b-PAA_{4K})_n$ multilayer films assembled at different pH; (b) $(PS-b-P4VP/PS-b-PAA)_n$ films composed of different block size at pH 4/6. J. Cho; J. Hong; K. Char; F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006), Copyright 2006, with permission from ACS.

경우에도 전하밀도가 높은 pH인 6은 층이 높아짐에 따라 쌓이는 양이 매우 적지만 전하밀도가 낮은 pH인 4에서는 전형적으로 일정하게 쌓이는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 블록 공중합체 마이셀과 마이셀의 LbL 자기조립 방법을 이용한 다층초박막이 형성됨을 확인할 수 있었고 박막이 형성되는 과정에서 마이셀은 pH의 영향을 받는 약전해질로서의 거동을 보임을 확인하였다.

2.3. 나노기공 다층초박막의 제조

$(PS_{7K}-b-P4VP_{28K}/PS_{2K}-b-PAA_{8K})_n$ pH 4/6일 때 층수 변화에 따라 필름두께와 굴절률을 측정하였다. 적층수를 5 bilayer에서 30 bilayer까지 증가시킬 때 1.3 미만의 낮은 굴절률을 갖게 되는데 이것은 구형 마이셀간의 흡착시 발생하는 공극 때문이라고 예상된다. 특히, 5 bilayer에서 측정된 블록 공중합체 마이셀 크기는 43 ± 2.1 nm 정도이지만 이 크기는 층수가 증가할수록 점점 커지는 것을 관찰하였다. 문쳐진 크기는 $n = 30$ 인 경우 110 ± 21 nm 정도로 관찰되어졌다. 이때에 ellipsometry로 측정된 마이셀/마이셀 다층초박막의 두께와 굴절률의 측정결과를 표 1에 나타내었고 측정된 굴절률로 계산된 기공률도 함께 나타내었다 (표 1).

이러한 나노기공 형성의 결과를 바탕으로 반사방지막으로 적용가능한지 알아보기 위해 빛의 투과도를 측정하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 나노기공이 약 46%가 형성된 마이셀 다층박막의 경우 약 99.4%의 높은 빛의 투과도를 보인다. 반사방지막의 없는 유리의 경우 빛의 투과도가 약 92%라는 점을 비교해볼 때 본 연구에서 제시한 마이셀 다층박막이 효과적인 다층초박막으로 적용될 수 있음을 확인하였다.

3. 결 론

본 연구는 상반된 전하를 갖는 소수성 블록과 친수성 블록을 동시에 가지는 블록공중합체 마이셀들을 이용하여 다층초박막을 제작하였다. 이때 각각의 마이셀들이 갖는 전하 밀도는 pH를 통해 조절하였고 결과적으로 흡착량과 나노기공의 정도가 크게 영향을 받는다. pH 4 PS-b-P4VP 양전하 마이셀과 pH 6 PS-b-PAA 음전하 마이셀을 이용해 약 100 nm 두께의 필름을

제조할 경우 굴절률은 1.25 정도의 낮은 굴절율을 형성하게 된다. 우리는 비교적 쉬운 방법으로 제조될 수 있는 이러한 나노 기공 필름들은 향후 급성장하고 있는 디스플레이 분야에서 반사방지막 필름에 적용될 수 있을 것으로 예상된다.

참고문헌

1. S. Walheim, E. Schaffer, J. Mlynek, and U. Steiner, *Science* **283**, 520 (1999).
2. M. Ibn-Elhaj and M. Schadt, *Nature* **410**, 796 (2001).
3. H. Hattori, *Adv. Mater.* **13**, 51 (2001).
4. J. Hiller, J. D. Mendelsohn, and M. F. Rubner, *Nature Mater.* **1**, 59 (2002).
5. F. C. Cebeci, Z. Wu, L. Zhai, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Langmuir* **22**, 2856 (2006).
6. H. Chang, F. Kosari, G. Andreadakis, M. A. Alam, G. Vasmatzis, and R. Bashir, *Nano Lett.* **4**, 1551 (2004).
7. A. Mara, Z. Siwy, C. Trautmann, J. Wan, and F. Kamme, *Nano Lett.* **4**, 497 (2004).
8. Y. Ding and J. Erlebacher, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7772 (2003).
9. B. N. Nair, T. Suzuki, Y. Yoshino, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S.-I. Nakao, and H. Taguchi, *Adv. Mater.* **17**, 1136 (2005).
10. M. B. Shiflett and H. C. Foley, *Science* **17**, 1902 (1999).
11. H. B. Park and Y. M. Lee, *Adv. Mater.* **17**, 477 (2005).
12. D. L. Gin and W. Gu, *Adv. Mater.* **13**, 1407 (2001).
13. S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, and R. Ryoo, *Nature* (2001) **412**, 169-172 (2001).
14. G. Kron, T. Egerter, J. H. Werner, and U. Rau, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3556 (2003).
15. Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
16. G.-D. Fu, Z. Yuan, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, D. M. Lai, and A. C. H. Huan, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 315 (2005).
17. H.-C. Kim, J. B. Wilds, C. R. Kreller, W. Volksen, P. J. Brock, V. Y. Lee, T. Magbitang, J. L. Hedrick, and R. D. Miller, *Adv. Mater.* **14**, 1637 (2002).
18. B. Lee, Y.-H. Park, Y.-T. Hwang, W. Oh, J. Yoon, and M. Ree, *Nature Mater.* **4**, 147 (2005).
19. M. Morgen, E. T. Ryan, J.-H. Zhao, C. Hu, T. Cho, and P. S. Ho, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30**, 645 (2000).
20. E. Huang, M. F. Toney, W. Volksen, D. Mecerreyes, P. Brock, H.-C. Kim, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, V. Y. Lee, T. Magbitang, and R. D. Miller, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2232 (2002).
21. L. Zhai, A. J. Nolte, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Macromolecules* **37**, 6113 (2004).
22. Y. Wang, A. Yu, and F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2888 (2005).
23. J. Cho, J. F. Quinn, and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 2270 (2004).
24. A. Fery, B. Scholer, T. Cassagneau, and F. Caruso, *Langmuir* **17**, 3779 (2001).
25. J. Cho, J. Hong, K. Char, and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9935 (2006).
26. G. Decher, J.-D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210**, 831 (1992).
27. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science* **282**, 1111 (1998).
28. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules* **33**, 4213 (2000).
29. J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, and M. F. Rubner, *Langmuir* **16**, 5017 (2000).
30. Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, and B. Ozturk, *Nature Mater.* **2**, 413 (2003).
31. A. A. Mamedov, N. A. Kotov, M. Prato, D. M. Guldi, J. P. Wicksted, and A. Hirsch, *Nature Mater.* **1**, 190 (2002).
32. Y. Wang and F. Caruso, *Chem. Mater.* **17**, 953 (2005).
33. J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, and K.-B. Lee, *Adv. Mater.* **13**, 1076 (2001).
34. Z. Liang, A. S. Susha, and F. Caruso, *Adv. Mater.* **14**, 1160 (2002).
35. A. Yu, Z. Liang, J. Cho, and F. Caruso, *Nano Lett.* **3**, 1203 (2003).
36. F. Hua, J. Shi, Y. Lvov, and T. Cui, *Nano Lett.* **2**, 1219 (2002).
37. S. T. Dubas, T. R. Farhat, and J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5368 (2001).
38. P. T. Hammond, *Adv. Mater.* **16**, 1271 (2004).
39. C. Jiang, S. Markutsya, Y. Pikus, and V. V. Tskruk, *Nature Mater.* **3**, 721 (2004).
40. Y. Kang and T. A. Taton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 409 (2005).
41. Y. Kang, K. J. Erickson, and T. A. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13800 (2005).
42. B.-S. Kim, J.-M. Qiu, J.-P. Wang, and T. A. Taton, *Nano Lett.* **5**, 1987 (2005).
43. N. Ma, H. Zhang, B. Song, Z. Wang, and X. Zhang, *Chem. Mater.* **17**, 5065 (2005).