

다공성 Template를 이용한 나노구조체의 제조

손원일 · 김일두 · 홍재민

1. 서론

나노구조체는 결정구조 및 조성에 따라서 여러 가지 전기적, 광학적, 촉매 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이를 바탕으로 와이어상(wire), 구상(sphere), 튜브상(tube), 허니콤상(honey comb) 등의 나노구조체를 제조하고, 양자효과를 포함한 나노구조체 고유의 기능을 발현하는 것이 가능하다.¹⁻⁴ 대표적인 튜브상 나노구조체로서 카본나노튜브(carbon nanotube)가 잘 알려져 있으며, 전자재료, 에너지 저장재료 또는 복합재료 등에의 응용이 검토되고 있다. 특히 금속재료나 유기재료를 이용하여 만들어진 나노튜브는 기존의 카본나노튜브가 지니지 못한 특성을 가지고 있으며, 나노감지소자를 포함한 전자재료소자 또는 DNA칩으로 대표되는 바이오칩 등에의 응용이 기대되고 있다. 나노튜브 자체가 가지는 독특한 기능 이외에

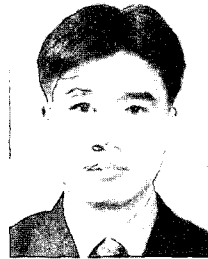
도, 나노튜브 내·외 표면의 유기물 또는 무기물 코팅, 튜브내부에 기능성 유기·무기물의 흡착(adsorption), 나노튜브 중의 원소를 일부 다른 원소로 치환, 혹은 구조의 간극에 다른 원소를 대체하는 도핑(doping) 기술을 통해 고기능성 및 신기능의 추가 발현을 기대할 수 있다.⁵⁻⁷

나노튜브의 합성방법으로는 자기조직화(self-asse-



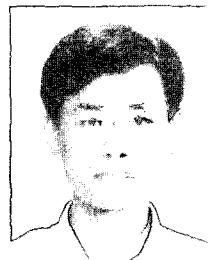
손원일

1998 선문대학교 화학공학과(학사)
2000 동국대학교 생명화학공학과(석사)
2004 동국대학교 생명화학공학과(박사)
2000~2001 한국화학연구소 나노생체재료팀 학생연구원
2001~2004 한국과학기술연구원 광전자재료팀 학생연구원
2004 한국과학기술연구원 광전자재료팀 (Post Doc.)
2005~ 현재 한화석유화학 중앙연구소 신소재연구센터 주임연구원



김일두

1997 한양대학교 무기재료공학과(학사)
1999 한국과학기술원 재료공학과(석사)
2002 한국과학기술원 재료공학과(박사)
2001 독일 INM, 방문연구원
2005 MIT 재료공학과(Post Doc.)
2005 한국과학기술원 재료공학과 (Post Doc.)
2005~ 현재 한국과학기술연구원 광전자재료 연구센터 선임연구원



홍재민

1985 서울대학교 공업화학(학사)
1987 서울대학교 공업화학(석사)
1993 서울대학교 공업화학(박사)
1995 한국과학기술연구원 고분자부 (Post Doc.)
1996 Colorado State Univ. 화학과 (Post Doc.)
2001 Stanford Univ. 화공과 Visiting Scholar
2003 동국대학교 화학공학과 겸임교수
1996~ 현재 한국과학기술연구원 광전자재료 연구센터 책임연구원

Fabrication of Nanostructures Using Porous Templates

한국과학기술연구원 광전자재료연구센터 (Il-Doo Kim and Jae-Min Hong, Optoelectronic Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: jmhong@kist.re.kr

한화석유화학 중앙연구소 신소재연구센터 (Won-Il Son, Advanced Materials Research Div., Hanwha Chemical, 6 Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-804, Korea)

mbly)을 이용하는 액상법, 계면활성제(surfactant)나 유기겔(organic gel)의 유기 분자를 주형으로 하는 액상법, 카본나노튜브나 침상결정 등의 고체를 주형으로 하는 방법, 양극산화알루미나(anodized Al_2O_3)등의 다공질막을 주형으로 하는 템플레이트 방법(template method) 등이 알려져 있다. 특히 나노미터 크기의 무기물과 유기물·유기물 또는 유·무기 하이브리드(hybrid)의 제조는 물리적 또는 화학적 방법에 의하여 가능하며, 대부분의 경우 고체의 지지층에 존재하는 나노크기의 공극(voids) 또는 구멍(cavities)을 이용하여 증합하여왔다.⁸ 대표적인 예로서 미세 다공성 막(membrane)의 실린더 형태의 기공(cylindrical pores)을 이용한 템플레이트 방법을 들 수 있다. C. R. Martin 그룹은 나노와이어(nanowires)의 제조에 형판기술(template technique)을 최초로 이용을 하였고, 최근에는 폴리머, 금속 원소, 또는 금속 산화물 재료를 이용한 나노입자(nano particle), 나노튜브(nanotube), 나노파이버(nanofiber) 및 나노와이어(nanowire)의 제조에 형판방법이 응용이 되고 있다. 템플레이트 방법은 **그림 1**과 같이 수십~수백 nm의 크기를 갖는 미세 다공성 멤브레인(membrane)의 실린더 형태의 기공을 이용하여 도금(plating) 또는 증합 방법을 통하여 기공을 채우고, 막을 제거할 수 있는 열처리 또는 용매등을 이용하여 형판을 제거함으로써 잘 정렬된 나노구조를 얻는 방법이다.⁸ 이렇게 제조된 나노구조체는 길이와 크기가 일정함과 동시에 시트형

태(sheet type)의 3차원 나노구조의 제조가 가능하다는 장점이 있어, 고성능 자석, 발광재료, 촉매 등에 응용하려는 연구가 시도가 되고 있다.

본고에서는 템플레이트 방법(template method)을 이용한 나노구조의 제조 및 다양한 응용에 대해서 소개하고자 한다. 특히 나노구조를 제조하는데 있어서 고분자 소재를 이용하는 기존 기술의 소개 뿐만 아니라 새로운 나노기술의 도입을 통한 다양한 유기·무기 하이브리드 물질의 응용에 대해서 서술하고자 한다.

2. 템플레이트

템플레이트 방법에 사용되는 형판(template)은 실린더 형태의 기공배열이 규칙적으로 잘 정렬된 다공질 막(porous membrane)으로 수 mm에서 수 nm의 기공을 가지고 있으며, 고체·액체 분리를 위한 여과법에 일반적으로 사용되어온 분리막에 응용되고 있다. 형판으로 활용이 되고 있는 트랙에칭된 멤브레인(track-etched membrane), 다공성 알루미나(porous Al_2O_3), 다양한 형판제조기술에 대해서 살펴보도록 하겠다.

2.1 Track-etched Membrane

폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 재질의 트랙에칭된 멤브레인(track-etched membrane)은 대표적인 다공성 막으로 잘 알려져 있으며, 30~40 μm 두

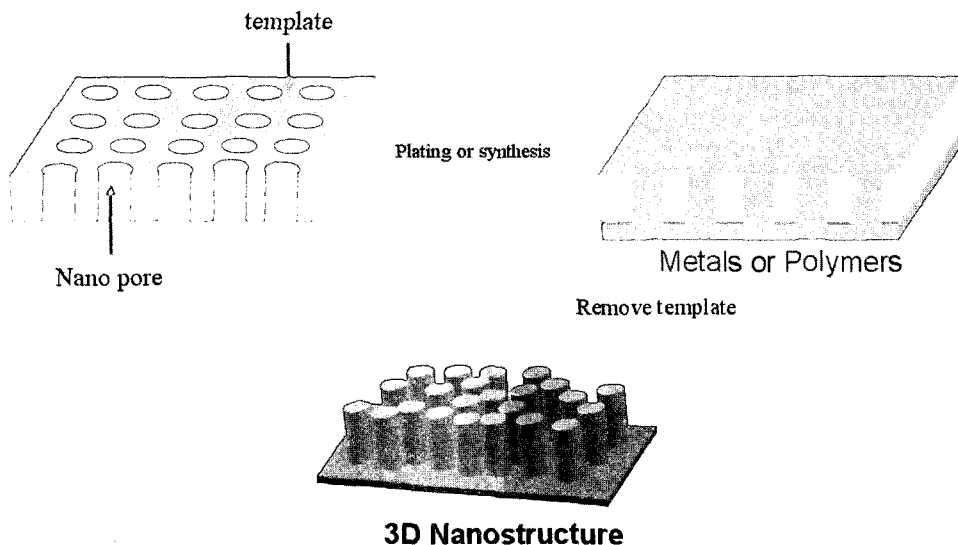


그림 1. 템플레이트 방법을 이용한 3차원 나노구조 제조방법.

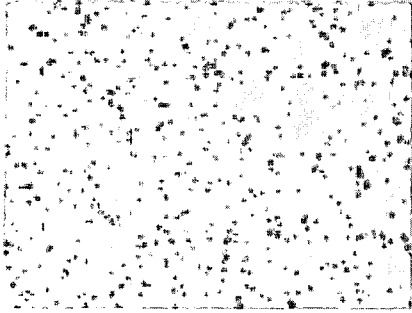
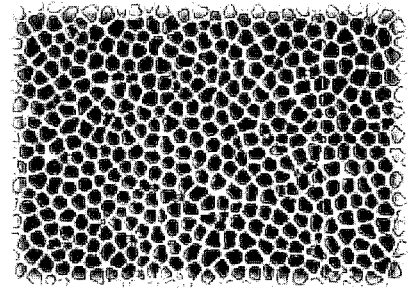


그림 2. 폴리카보네이트(Polycarbonate) track-etched membrane.

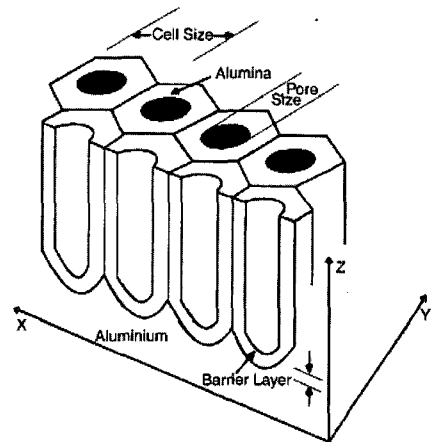
계 폴리카보네이트 박막에 금속 이온 Au^{197} 와 Pb^{208} 을 이용하고, 1~2 GeV의 전기에너지를 이용하여 단위 면적당 $10^6 \sim 10^9$ ions/cm²개의 이온을 투과시킴으로써 폴리카보네이트의 주쇄(main chain)를 끊게 된다. 이온들이 지나간 자국들은 필름면에 세로방향의 자국을 남기게 되며, 가성소다(NaOH) 등을 사용하여 화학적으로 에칭함으로써 기공의 크기를 조절할 수 있다.⁹ **그림 2**와 같이 30~200 nm 사이에 직경의 실린더 형태의 기공들이 생성되며, 통과된 금속 이온의 개수에 따라서 기공률(porosity)이 결정되고, 에칭시간을 조절함으로써 pore의 직경을 조절할 수 있다.

2.2 Porous Alumina

형판으로서 사용되는 또 다른 무기 다공질막으로서 양극산화 법에 의해 제조된 알루미나(Al_2O_3) 무기 산화막을 들 수 있다. 양극산화법은 금속 또는 실리콘과 같은 반도체 등을 적당한 전해액 속에서 양분극(陽分極)처리해 주면 표면에 산화물 피막이 생성되는 원리를 이용한 방법으로, 이렇게 형성된 산화물은 매우 치밀하고 견고하여 내부의 금속을 보호해 주며 이러한 보호성의 산화막을 얻는 방법을 말한다. 산화피막의 생성과 구조에 대해서는 아직까지 밝혀지지 않은 점들이 많으나 전해액 중에서 Al을 양극으로 하여 전류를 흘려주면 초기에 Al_2O_3 의 활성층(barrier layer)이 생기고 이때 전압이 충분하면 전해액의 침식작용으로 이 막이 파괴되면서 열이 발생한다. 이 열은 더욱 침식을 가속시켜 미세한 다공성의 피막이 생성되면서 전류가 흐르게 된다. 이때 발생기의 산소는 내부의 Al을 결합해 새로운 활성층이 생겨나고 이러한 과정을 여러 번 반복하면서 피막이 내부로 성장하여 **그림 3(b)**의 실린더와 같은 형태의 기공이 자라게 된다.¹⁰ 이렇게 제조된 Al_2O_3 는 **그림 3**과 같이 각각의 기공이 독립적으로 존재하며, 트랙에칭법에 의해 제조된 형판에 비



(a)



(b)

그림 3. (a) 다공성 알루미나(porous alumina) 막의 단면, (b) 양극산화법의 의해 제조된 산화알루미나의 횡단면. 육방세포 구조로 각각에 실린더 구조의 기공이 있는 산화알루미나 막.

하여 기공률이 $10^{11}/cm^2$ 로 높고,¹¹ 기공의 길이를 반응시간에 의하여 조절할 수 있는 장점이 있다.

2.3 기타 템플레이트

전술한 두 가지의 템플레이트 이외에도 Tonucci 등은¹⁹ 직경 33 nm의 nanochannel array glass에 대하여 보고한 바 있으며, Douglas 등은 박테리아로부터 유도된 단백질에서 나노포어의 형성을 보고하였다.²⁰

3. 나노구조체의 제조방법

전술한 템플레이트를 이용하여 나노구조체를 제조하기 위해서는 다음의 화학적, 물리적 방법들이 사용된다.

3.1 Electrochemical Deposition

전기도금 방법은 템플레이트 방법을 이용한 금속 나

노구조체를 제조하는 가장 대표적인 방법으로, 형판의 한쪽 면을 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition) 또는 스퍼터링(sputtering)을 이용하여 금속층을 형성시켜 음극으로 사용하고, 금속의 이온을 함유한 용액에 전극을 넣어 전류를 통하게 하면 음극에서 금속이온이 방전되고 기공속에서 금속이 석출(析出)됨으로써 나노와이어 또는 나노와이어를 제조하는 방법이다. 전기도금 방법은 **그림 4**와 같이 도금 시간에 따라서 나노와이어의 길이를 조절 할 수 있고, **그림 5**와 같이 Au, Ag, Ni, Co, Cu 등의 다양한 금속 나노와이어 제조할 수 있다. 또한, 도금공정 중에 다른 종류의 금속 용액을 사용함으로써 여러 다른 금속층을 가진 적층 형태의 나노와이어 제조 할 수 있다는 장점이 있

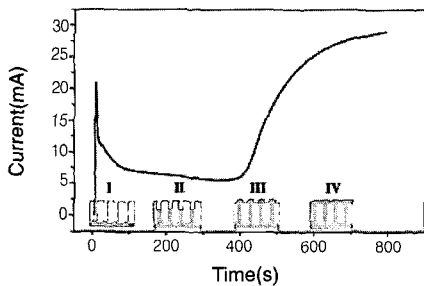


그림 4. 템플레이트법을 이용한 금속 nanowires의 제조에 있어, 전기도금 시간에 따른 인가전류와 copper nanowires 길이의 변화.¹²

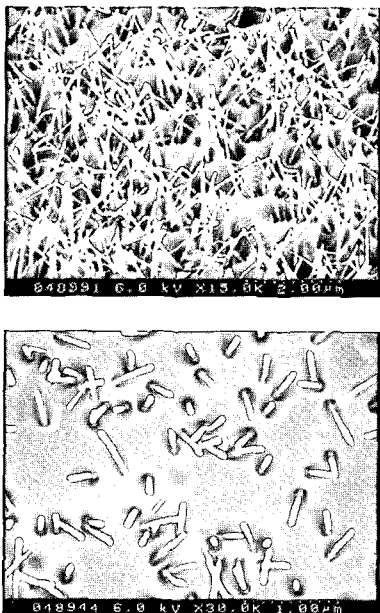


그림 5. 템플레이트법을 이용한 금속 나노구조의 제조에 있어 전기도금에 의해 제조된 gold nanowires.

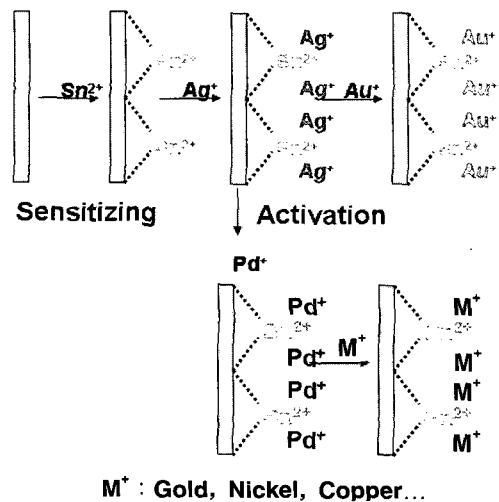
다. 그러나, 전기도금법은 형판의 한쪽 면을 전기가 통할 수 있도록 음극으로 만들기 위해 금속층을 형성시키는 공정이 필요하고, 도금 완료 후 금속층을 제거하기 위해 polishing공정이 필요한 단점이 있다. 전기도금과 같은 방법으로 전기중합(electropolymerization)을 이용하여 전도성 고분자인 polypyrrole (PPy), polyaniline(PANI)을 nanofibers 또는 nanotubes로 제조하는 과정이 보고되었다.¹²

3.2 Electroless Deposition

무전해도금(electroless plating) 방법은 외부로부터 전기에너지를 공급받지 않고 금속염 수용액 중의 금속이온을 환원제의 힘에 의해 자기 촉매적으로 환원시켜 형판의 기공 표면 위에 금속을 석출시키는 방법으로, 전기도금에서의 음극 제조를 위한 단계와 polishing단계가 없기 때문에 공정이 간단하다는 장점이 있다. 무전해도금 방법을 이용하여 형판으로 사용되는 무기질인 Al_2O_3 와 고분자인 PC 재질의 트랙에 청막의 기공표면에 금속을 석출하기 위해서는 **그림 6**과 같이 주석(Sn)을 이용한 sensitizing과 팔라듐(Pd)을 이용한 activation 단계의 전처리 과정이 필요하며, 이를 통해 기공 표면에 금속을 석출할 수 있다. 무전해도금법은 전기 도금에서 제조할 수 없었던 속이 빈(hollow) 형태의 나노튜브를 제조할 수 있고, **그림 7**과 같이 도금시간에 따라서 나노와이어와 나노와이어를 제조할 수 있다는 장점이 있다.^{13,14}

3.3 화학적 중합방법

화학적 중합방법(chemical polymerization)은 템



M^+ : Gold, Nickel, Copper...

그림 6. 템플레이트법을 이용한 금속 나노구조의 제조에 있어 무전해도금의 전처리 메커니즘.

플레이트법을 이용한 나노구조체 제조에 있어 가장 간단한 방법으로, 중합하고자 하는 모노머(monomer)와 polymerization reagent 용액에 형판을 침지(dipping)하여 형판의 기공안에 중합시키는 방법이다. 폴리머 중합은 기공의 벽(wall)에서 시작되게 함으로써 전도성 고분자인 PPy와 PANI를 튜브 또는 파이버 형태의 고분자 나노구조체로 중합할 수 있다고 보고되었다.^{15,16}

3.4 Sol-Gel Process

Sol-gel 프로세스를 이용하여 나노구조체를 형성시키는 방법이다. 금속알콕사이드 화합물들은 무기재료들로 쉽게 전이될 수 있는 특성을 가지고 있으므로 이러한 반응에 주로 이용된다. 이러한 방법으로 Al_2O_3 형판을 이용하여 **그림 8**과 같은 TiO_2 , ZnO, WO_3 , V_2O_5

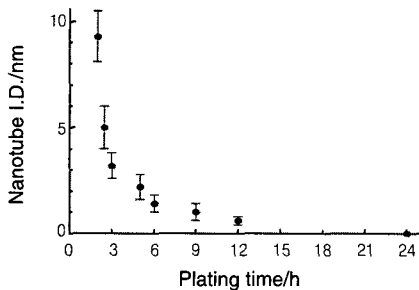


그림 7. 템플레이트법을 이용한 금속 나노구조의 제조에 있어 무전해도금 시간에 따른 nanotubes의 내경의 변화.¹⁴



그림 8. TiO_2 nanotube의 SEM image.¹⁸

등의 나노튜브 또는 파이버가 제조되었다.^{17,18}

4. Template Method를 이용하여 제조된 나노구조체의 응용

템플레이트 합성법(template synthesis)을 이용하여 제조된 3차원 나노구조체는 다음과 같은 주요한 특징을 가지고 있다.

1) 단위면적당 높은 표면적을 가지고 있다. 2) 나노사이즈부터 마이크로 사이즈의 튜브를 array의 형태로 제조할 수 있다. 3) 튜브의 형태는 막대형(rod) 또는 중공형(hollow)의 형태로 제조가 가능하다.

이러한 특성들을 이용한 다양한 분야의 응용이 보고되고 있다.

4.1 기체분리막

기체분리막에서는 고분자 분리막의 투과도와 투과선택도는 서로 반비례하는 경향을 가지고 있다는 “trade-off” 현상이 널리 알려져 있다.²⁴ 모든 고분자 재료는 Robeson Plot이라고 불리는 투과도와 투과선택도의 그래프에서 항상 upper bound의 아래에 존재하며 따라서 고분자 기체분리막의 실제적인 응용에 장애가 되어 왔다. 최근에 템플레이트 합성법에 의하여 제조되는 3차원 나노구조의 넓은 표면적을 이용하여 기체분리막으로 응용하는 방법이 소개되었다.²¹

Hong 등은 기체분리에 대한 선택도가 높은 polypyrrole의 3차원 나노막막을 **그림 9**와 같이 형성하고 지지층으로 투과도가 높은 polydimethyl siloxane (PDMS)을 사용하여 기존의 기체분리막에 비하여 permeance가 약 200배 이상 향상된 기체분리막

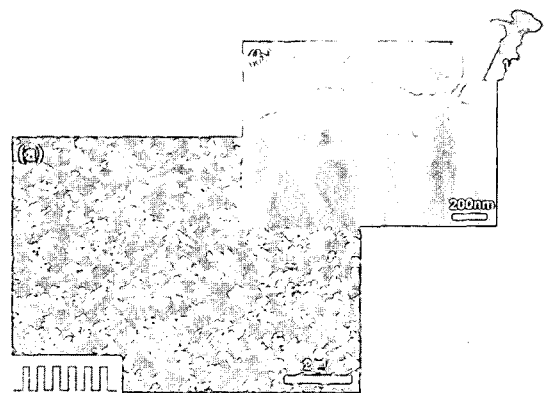


그림 9. 기체분리용 polypyrrole 3차원 나노구조 막막.

의 제조에 성공하였다. 이 결과는 템플레이트 합성법을 이용한 3차원 나노구조재료의 새로운 응용분야를 보여주는 것이다.

4.2 Nanoelectrode Ensembles(NEE)

전기화학에 사용되는 전극에서도 나노구조재료의 응용이 모색되고 있다. 전극으로 사용되는 금속물질의 단면적(접촉면적)을 나노사이즈로 감소시킴으로써 저항이 큰 전해액에서 효율적으로 작용할 수 있음이 알려져 있다.^{25,26} 또한 기존의 전극을 사용하여 측정하기 어려운 산화환원 반응의 반응속도 측정에도 효과가 있음이 보고되었다.²⁷⁻²⁹ 이러한 나노사이즈 금속 전극을 템플레이트 제조방법을 통하여 배열함으로써(nanoelectrode ensemble, NEE) 매우 효과적인 금속전극을 제조하는 방법이 보고되고 있다.³⁰ **그림 10**과 같이 템플레이트의 기공내부와 한쪽면에 금속을 코팅함으로써 NEE를 제조할 수 있다.

위와 같이 제조된 고분자와 금속의 하이브리드는 금속과 고분자의 계면이 완전히 밀착되지 않아 전기화학 반응시 그 계면으로 전해질이 침투하여 성능이 감소되므로 고분자의 열처리(annealing) 공정을 통해 효율이 증가됨이 보고 되었다.^{30,31}

NEE의 전기화학적 응답특성은 조건에 따라 두가지의 서로 다른 형태를 보여준다. 그 하나는 "total overlap"이며, 다른 하나는 "radial" 응답특성이다.

NEE 표면에 있는 각각의 금속 나노전극들의 거리가 가깝거나, 스캔속도가 낮은 경우에는 **그림 11(a)**와 같이 각각의 전극들의 확산층이 중첩되어 일반적인 매크로사이즈(macrosize)의 금속전극과 동일한 응답을 보인다. 그러나 각각 전극들의 거리가 충분히 먼 경우에는 **그림 11(b)**와 같이 각각의 전극들이 독립적으로 작용하므로 NEE에 흐르는 전류는 각 나노전극

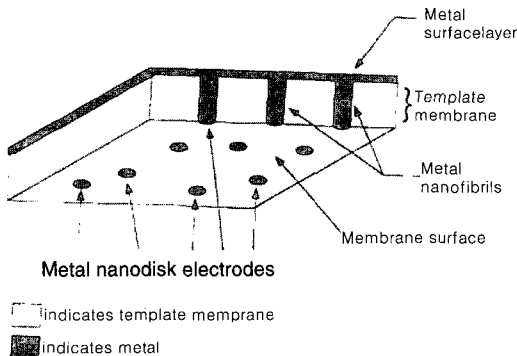


그림 10. Schematic of a nanoelectrode ensemble.

의 전류의 합과 같게 된다.

이러한 특성을 이용하여 Menon 등은³¹ **그림 12**에서처럼 total overlap 모드에서 작동하는 10 nm 사이즈의 NEE를 사용하여 기존의 전극에 비하여 detection limit를 1000배 증가시킬 수 있음을 보고하였다.

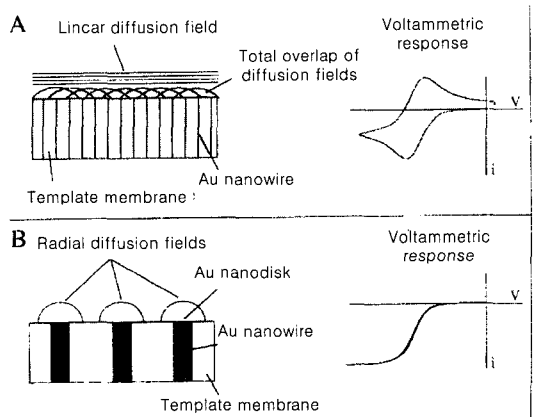


그림 11. Two limiting electrochemical response. (a) total overlap, (b) radial.

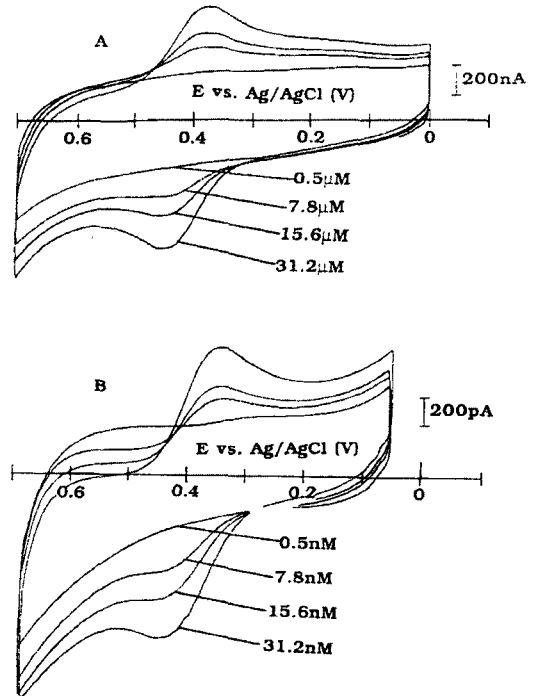


그림 12. Cyclic voltammogram at 100 mV/s, in aqueous TMAFc⁺ (a) gold macrodisk electrode, 50 mM NaNO₃, (b) 10 nm NEE in 1 mM NaNO₃.

4.3 Membranes

템플레이트 합성 방법을 이용한 금속 nanotube의 제조도 가능하다.^{32,33} Nishizawa 등은 금을 이용하여 템플레이트 내부에 금속튜브를 형성하고 KCl 용액내에서 이들의 전위를 조절함에 따라 양이온 또는 음이온만 통과시킬 수 있는 분리막을 제조할 수 있음을 보고한 바 있다.³² 또한 Jirage 등은 무전해방식으로 도금되는 금속의 두께를 조절함으로써 nanotube의 내경을 조절할 수 있고 따라서 분리를 원하는 물질의 크기에 맞는 분리막의 내경을 조절함으로써 선택도를 증가시킬 수 있다는 것을 보고하였다.³⁴ Lee 등은 광학 이성체의 분리를 위하여 다공성 알루미늄의 내경에 광학 이성체중의 하나에만 선택적으로 작용하는 항체를 결합시킴으로써 효과적으로 광학이성체를 분리할 수 있음을 보고하였다.³⁵

4.4 기타

이밖에도 타이타늄 옥사이드를 이용한 광촉매, 센서, 화학적분석, 분리막, 전자, 광전자 등의 다양한 방면에서 연구가 진행되고 있다.³⁶

5. 결론

이상과 같이 템플레이트 합성법과 그에 의하여 제조된 3차원 나노구조체에 대하여 알아보았다. 템플레이트 제조방법과 그에 의하여 제조된 3차원 나노구조는 넓은 표면적과 금속, 고분자, 세라믹 등의 다양한 재료의 합성과 구조제어가 가능하여 다양한 방면에서 응용이 기대되고 있다. 향후에는, 1) 기공의 위치와 배열을 조절할 수 있는 방향성 템플레이트의 제조, 2) 기공의 aspect ratio의 조절이 가능한 템플레이트의 제조방법, 3) 저렴한 템플레이트의 제조방법, 4) 효과적인 나노구조 제조를 위한 새로운 제조방법, 그리고 5) 새로운 응용분야의 개발을 위한 연구가 필요하다.

참고문헌

1. L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, and A. Fert *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2484 (1994).
2. K. Liu, K. Nagodawithana, P. C. Searson, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B*, 7381 (1995).
3. V. Scarani, B. Doudin, and J.-P. Ansermet, *J.*

Magn. Mater., **205**, 248 (1999).

4. M. Saito, T. Kano, T. Seki, and M. Miyagi, *Infrared Phys. Technol.*, **35**, 709 (1994).
5. C. A. Foss, Jr., M. J. Tierney, and C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9001 (1992).
6. C. A. Foss, Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stocker, and C. R. Martin, *Adv. Mater.*, **5**, 135 (1993).
7. S. Krongelb, L. T. Romankiw, and J. A. Tornello, *IBM J. Res. Develop.*, **42**, 575 (1998)
8. V. P. Menon, J. Lei, and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **8**, 2382 (1996).
9. C. Trautmann, S. Bouffard, and R. Spohr, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **116**, 429 (1996).
10. E. R. Holland, Y. Li, P. Abbott, and P. R. Wilshaw, *Displays.*, **21**, 99 (2000).
11. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.*, **98**, 113. (1998).
12. D. Dobrev, J. Vetter, and N. Angert, *Nucl. Instr. and Meth. B.*, **149**, 207 (1999).
13. J. C. Hulteen and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997).
14. C. R. Martin, L. S. Van Dyke, Z. Cai, and W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8976 (1990).
15. C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Krüger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer, *J. Phys. Chem.*, **101**, 5497 (1997).
16. S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, R. Legras, C. Jérôme, and R. Jérôme, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1767 (1998).
17. A. Huczko, *Appl. Phys. A.*, **70**, 365 (2000).
18. L. J. Zhang and M. X. Wan, *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 6748 (2003).
19. R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, and C. E. Ford, *Science*, **258**, 783 (1992).
20. J. S. Beck, J. C. Varuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
21. J.-M. Hong, W. I. Son, J. Hwang, and C. M. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, Submitted.
22. H. J. An, W. I. Son, J. H. Hong, and J.-M. Hong, *J. Microelectronics & Pack. Soc.*, **11**, 11 (2004).
23. E. J. Hahm, W. I. Son, and J.-M. Hong, *J. Microelectronics & Pack. Soc.*, **10**, 7 (2003).
24. L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.*, **62**, 165 (1991).
25. M. F. Bento, M. J. Medeiros, M. L. Mongtenegro,

- C. Beriot, and D. Pletscher, *J. Electroanal Chem.*, **345**, 273 (1993).
27. A. Russell, K. Repka, T. Dibble, J. Ghoroghchian, J. J. Smith, M. Fleischmann, C. H. Pitt, and S. Pons, *Anal. Chem.*, **58**, 2961 (1986).
28. A. M. Bond, T. L. E. Henderson, D. R. Mann, W. Thormann, and C. G. Zoski, *Anal. Chem.*, **60**, 1878 (1988).
29. N. Oyama, T. Ohsaka, N. Yamamoto, J. Matsui, and O. J. Hatosaki, *J. Electroanal Chem.*, **265**, 297 (1989).
30. J. C. Hulteen, V. P. Menon, and C. R. Martin, *J. Chem. Soc., Faraday Tran.*, **92**, 4029 (1996).
31. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **67**, 1920–1928 (1995).
32. M. Nishizawa, V. P. Menon, and C. R. Martin, *Science*, **268**, 700 (1995).
33. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, *J. Chem. Mater.*, **9**, 857 (1997).
34. K. Jirage, J. C. Hulteen, and C. R. Martin, *Science*, **278**, 655 (1997).
35. S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Soderlund, and C. R. Martin, *Science*, **296**, 2198 (2002).
36. *Nanoparticles and Nanostructured Films* J. H. Fendler, Editor, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.