

무기 다공성 템플레이트를 이용한 고분자 나노튜브/나노와이어 제조기술

김성중 · 임재훈 · 최진섭

1. 서론

전기화학적 방법(양극산화 또는 에칭)에 의해 얻어지는 다공성 물질은 균일한 규칙성의 나노구조를 지니며, 이를 제어하는 공정이 비교적 쉽고 경제적이어서 최근 연구가 광범위하게 진행되고 있다¹⁻¹². 특히, 최근 나노다공의 우수한 균일성과 규칙성을 이용하여 다양한 종류의 물질(금속/고분자/세라믹)을 충전하고, 충전 후 다공물질을 녹여냄으로써 매우 균일한 나노와이어/나노튜브를 얻을 수 있는 공정개발은 나노분야에 새로운 분야를 개척하고 있다.¹³⁻³⁸

다공성 템플레이트에 금속, 고분자, 세라믹을 충전하는 방법으로는 전기화학적 방법, 무전해도금법, CVD법, 솔-젤(sol-gel)법 등 다양하며, 충전 정밀도를 높이기 위해서 충전대상물질의 종류에 따라 다른 방법이 사용된다. 예를 들어, 니켈, 금, 은 등 금속물질은 비교적 쉽게 전기화학적 방법으로 충전될 수 있으나 세라믹 종류의 물질은 전기전도성이 금속에 비해 나쁘기 때문에 진공상태의 증착법, 솔-젤법 등이 선호되고 있다. 전도성 고분자를 제외한 대부분의 고분자 역시 전기전도성이 우수하지 못하기 때문에 전기화학적 충전법 보다는 다공성 물질 내에서 중합반응을 일으키거나 솔-젤법을 이용하여 나노와이어/나노튜브를 제조하려는 연구가 진행되어 왔다.

2002년 독일 막스플랑크 연구팀(www.mpi-halle.de)은 템플레이트-습윤법(template-wetting)이라는 새로운 방법으로 다공성 물질에 고분자, 고분자-금속 복합체, 고분자-세라믹 복합체, 금속-세라믹 복합체등을 충전하는 방법을 제시하였으며, 원리의 간편성과 우수한 재현성 때문에 짧은 시기에 많은 그룹에서 이 방법을 이용하여 다양한 고분자 나노튜브를 제조하고 있다.³⁹⁻⁵⁴ 이 방법의 장점은 용융 고분자나 용매에 녹은 고분자를 다공성 템플레이트에

직접 습윤함으로써 직경이 수나노에서 수마이크로미터를 가지는 나노튜브 제조가 가능하며 응용범위가 넓다는 것이다. 또한 함께 사용하기 불가능하거나 나노구조로 합성에 매우 제한적인 다층구조의 튜브벽을 만들 수도 있다. 다른 중요한 장점 중에 하나는 다양한 방법으로 나노튜브를 개질화하는 것이 가능하다는 것이다. 예를 들어 매우 정밀하게 제어된 다공구조의 제조나 제조된 나노튜브 벽 안으로 나노입자의 삽입하여, 기능성 나노튜브-템플레이트 하이브리드 시스템(functionalized nanotube-template hybrid system)과 free-standing 나노튜브로의 제조에 유망한 접근을 제공할 것으로 기대된다.

이번 특집호에서는 다공성 템플레이트 제조법과 템플레이트-습윤기술을 이용한 고분자 및 고분자 복합체의 나노튜브 제조기술에 대하여 최근 연구동향을 서술하겠다. 보다 자세한 내용은 최근에 기술된 리뷰(review) 논문을 참고하기 바란다.⁵²

2. 다공성 재료

임재훈

2005 인천대학교 신소재공학과(학사)
2006~ 한양대학교 신소재공학과(석사과정)
현재



최진섭

1997 인하대학교 화학공학과(학사)
1999 인하대학교 화학공학과(석사)
2004 (독) Max-Planck-Inst. of Microstructure Physics (Halle) 및 Martin-Luther-Univ. (박사)
2005 (미) California Institute of Technology (Post-Doc.)
2005~ 요업(세라믹) 기술원
현재



김성중

2006 인천대학교 신소재공학과(학사)
2006~ 한양대학교 신소재공학과(석사과정)
현재



Preparation of Polymer Nanotubes/Nanowires by Using Inorganic Porous Templates

요업(세라믹) 기술원, 나노소재응용본부(Sung Joong Kim, Jae Hoon Lim, and Jinsub Choi, Nanomaterials Application Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), 233-5 Gasan-dong, Guemcheoh-gu, Seoul 153-801, Korea) e-mail : jinsub@kicet.re.kr

습윤법을 통한 나노튜브제조에 적합한 템플레이트는 다공이 매우 규칙적으로 배열되어야 하며, 다공벽이 반드시 높은 표면에너지를 가져야 한다. 무기질 산화물은 이런 조건들을 충족한다. 1990년대 중반부터 이 목적에 적합하며 특히 나노에서 마이크로미터로 균일한 다공크기를 갖는 두 가지 재료가 주목되고 있다. 그 하나는 다공성 알루미나(porous aluminum oxide)이며 다른 하나는 마크로포러스 실리콘(macroporous silicon)이다. 이 재료들은 약 15 nm에서 수 마이크로미터까지의 다공직경을 가질 수 있다. 다공성 알루미나는 400 nm 이하의 다공크기를 가지는 나노튜브에 적합하며, 마크로포러스 실리콘은 300 nm 이상 2 μm 이하의 크기를 가지는 나노튜브제조에 사용된다(그림 1).

2.1 마크로포러스 실리콘

일반적으로 다공성실리콘은 크기에 따라 마이크로포러스(microporous) ($D_p < 4\text{nm}$), 메조포러스(mesoporous) ($4 < D_p < 100\text{nm}$), 마크로포러스(macroporous) ($D_p > 100\text{nm}$)로 구분한다(D_p 는 다공크기). 이번 장에서는 균일한 마크로포러스 실리콘 제조공정을 살펴보기로 한다. 이를 얻기 위해서 일반적으로 n -silicon이 주로 사용되어 왔으나 최근에는 p -silicon 및 3-5족 compound에 대한 성장조건도 광범위하게 연구되었다.⁵⁵⁻⁶⁰(표 1). n -type을 이용한 균일한 마크로포러스 실리콘은 1990년 Lehmann와 Föll이 불산(HF) 내에서 silicon에 빛을 조사함과 동시에 전기화학적으로 에칭

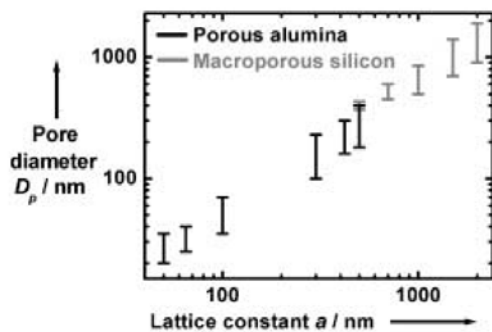


그림 1. 현재 이용가능한 다공성 알루미나와 마크로포러스 실리콘의 다공크기와 다공-다공거리.^{38,52}

하여 매우 정렬된 다공구조를 형성시키는 방법을 개발하는 것을 기점으로 연구되고 있다.⁵⁶ 기본원리는 그림 2에 소개되어 있다. 우선 리소그래피를 통하여 n -type silicon(100)에 미세 패턴을 만든다. 이 미세패턴이 다공-다공사이의 거리를 결정하며 일반적으로 8 μm 과 0.5 μm 사이에서 행하여진다. HF 용액하에서 전기화학적 실리콘에칭이 이루어지며, 에칭중에 실리콘 웨이퍼 뒷면에 빛이 조사된다. 흡수된 빛은 정공(electronic holes)을 형성시키며, 실리콘 웨이퍼 뒷면에서부터 에칭면(etich front)으로 확산하여 에칭면에서 소모되며 에칭면의 전기화학적 용출을 발생시킨다(그림 3). 형성된 실리콘 벽면은 실리콘과 전해질에서부터 발생한 space charge re-region에 의해서 전기화학적 용출이 억제되어 방향성 있게 다공이 형성될 수 있다. 이 공정을 통해 100~500의 다공길이/다공크기 비(aspect ratio)를 얻을 수 있다. 관련된 프로세스는 자세하고 광범위하게 논문에 제시되어있다.⁵⁵⁻⁶⁰

또한 최근에는 에칭도중의 전류밀도를 제어하거나 제조 후 후처리를 통하여 다공의 크기를 변화시켜 3D 나노구조를 만드는 방법도 제시되었다(그림 4).⁶¹

표 1. 실리콘과 3-5족 compounds에서의 전기화학적 에칭⁶⁰

Topic	Si				GaAs	n-Gap	n-lup
Doping	n	p	n ⁺	p ⁺	n,n ⁺	n,n ⁺	n,n ⁺
Pore geometry	micro meso macro	micro meso macro	meso macro	meso	meso macro	meso macro	meso macro
Growth direction (macro/meso)	100 113 fractal	100 113	100 113	100 113	111B	111B current line	111B current line
Hole supply	bsi fsi avalanche	doping	avalanche	doping	avalan	avalan	avalan
					No definite effects of frontside illumination		
Stopping planes	111	111	111	111	111A 112	111A 112	111A 112
Chains of octahedrons			?	?	Chains of tetrahedrons		

Influence of the space charge region (SCR)

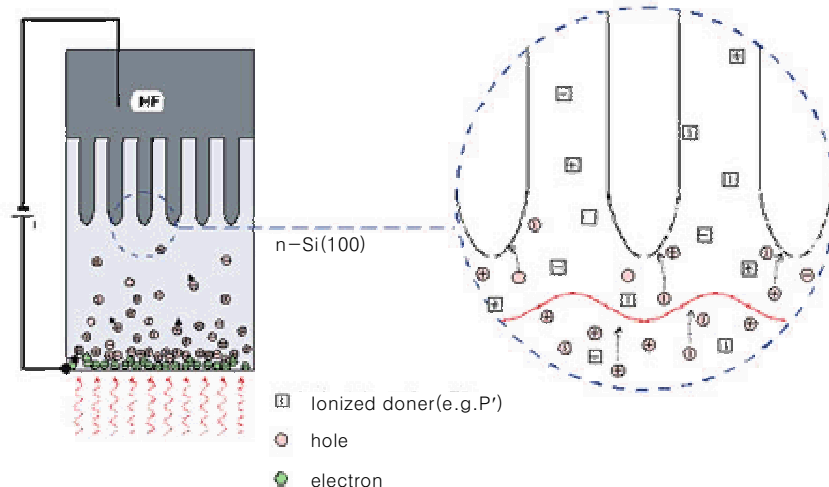


그림 2. n -type silicon의 전기화학적 에칭법.

2.2 다공성 알루미늄

알루미늄을 양극산화시켜 금속표면을 처리하는 기술은 이미 100년 전부터 사용되어 왔다.⁶³⁻⁶⁹ 다공성 알루미늄의 생성메커니즘은 인가전압에 의한 산화막 용출 모델(field enhanced oxide dissolution model)에 의존하며 자세한 메커니즘은 참고문헌을 참조하기 바란다. 일반적으로 다공성 산화막을 형성시키려면 산화막을 용출과정이 필요하고, 이를 위해서는 전해질이 (약)산성이어야 한다. 예를 들어 양극산화가 boric acid, ammonium borate, tartrate, ammonium tetraborate 등 중성전해질에서 행하여진다면 다공성 산화막(porous alumina) 보다는 장벽층 산화막(barrier-type alumina) 형성된다.

1995년 일본의 Masuda와 Fukuda는 일정한 조건하에서 알루미늄을 연속으로 두 번 양극산화 시켜 매우 정렬된 다공성 알루미늄을 얻는 공정을 개발하였다(그림 5).⁶⁸ 이전의 양극산화된 알루미늄

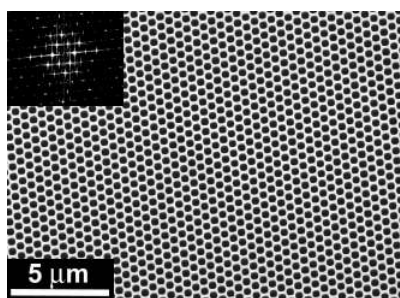


그림 3. 마크로포러스 실리콘.

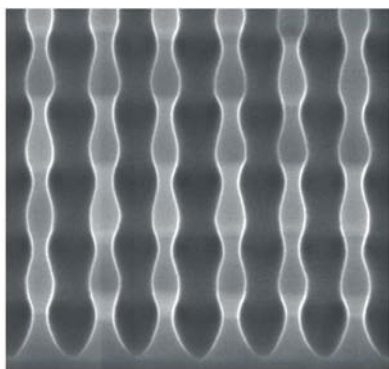


그림 4. 3D-마크로포러스 실리콘.

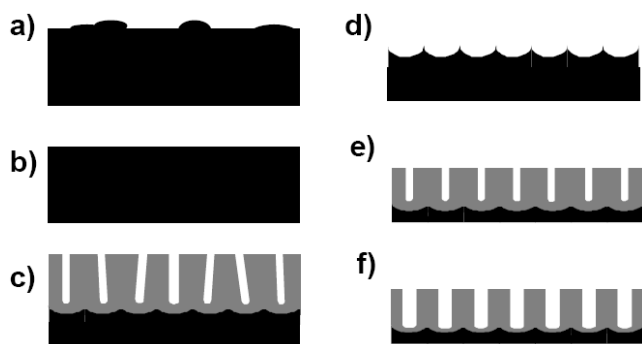


그림 5. 정렬된 다공성 알루미늄 제조법. (a) 알루미늄 금속시편, (b) 평탄한 표면을 얻기 위한 전기화학적 연마, (c) 1차 양극산화, (d) 양극산화된 알루미늄 제거, (e) 2차 양극산화, (f) 후처리 (다공의 크기제어).

높은 육각벌집구조(honeycomb hexagonal structure)를 지니고 있으나 균일도가 우수하지 못하다. Masuda의 공정은 다공크기의 균일도와 재현성을 매우 증가시켰다. 예를 들어, 정렬되지 않은 다공성 알루미늄은 20% 이상의 다공크기 편차(dispersity of pore diameter)를 보이는데 비해 정렬된 다공성 알루미늄은 8% 이하로 다공크기편차로 그 균일도가 매우 증가되었다.

Masuda의 2단계 양극산화법(2-step anodization)으로 제조된 정렬된 다공성 알루미늄은 일정크기만 동일한 방향성을 가지며, 이 영역을 벗어나면 새로운 방향성을 가지는 또 다른 영역으로 이루어져 있다. 같은 방향성의 배열된 다공성 알루미늄의 영역을 domain이라 하며, 2단계 양극산화법으로는 여러 개의 domain을 가지고 있어 polydomain 구조라고 부른다. 이는 양극산화 초기 기공의 생성이 여러 군데에서 동시 다발적으로 생성되고 이들이 스스로 정렬하는 메커니즘 때문에 생성되는 것으로 여겨진다. 현재까지 이러한 자기정렬된 다공성 알루미늄을 만드는 조건은 표 2에서 정리된 것처럼 매우 제한적이다.

그림 6은 조건별로 제조된 정렬된 다공성 알루미늄의 TEM 사진이며, 흥미로운 결과는 각 조건별로 제조된 정렬된 다공성 알루미늄이 동일하게 10%의 다공율(porosity)을 보이고 있다(참고로 정렬되지 않은 다공성 알루미늄은 30%이상의 다공을 또는 5% 이하의 다공율을 보인다). 현재 자기정렬된 다공성 알루미늄은 10% 내외의 다공율을 가지고 있는 것으로 여겨지며,⁶⁹ 이는 자기정렬의 메커니즘이 알루미늄에서 알루미늄으로 변환될 때 발생하는 기계적 힘(mechanical stress model)에 기인된다는 메커니즘에 의한 계산결과와 동일하다. 이러한 모델을 근거로 자기정렬된 다공성 알루미늄의 새로운 조건을 찾아내는 연구가 꾸준히 진행 중이다.

Domain 경계면(boundary)이 없는 완벽하게 정렬된(monodomain) 다공성 알루미늄을 제조하기 위하여 전자빔 리소그래피로 패터닝을 한 후 양극산화하는 공정이 시도되었으나, 표면거칠도(roughness) 때문에 불만족스러운 결과를 얻었다. 반면에 임프린트 리소그래피법을 이용하여 나노구조를 알루미늄 표면 위에 패터닝 후 양극산화는 그림 7(c)와 같이 매우 우수한 다공성 알루미늄을 제조할 수 있게 한다. 이때 얻어지는 균일도는 2% 이하로 보고되었다. 임프린트 리소그래피 공정에 사용되는 스탬프(stamp)는 일반적으로 10회 이상 재사용이 가능하고, 이를 이용시 1차 양극산화 공정이 필요 없이 monodomain 다공성 알루미늄을 제조하기 때문에 최근 중요 연구대상이 되고 있다. 제조공정은 반도체 제조공정에 기반하며, 패터닝이 최종 다공성 알루미늄의 다공-다공거리를 결정하기 때문에 섬세한 공정이 필요하다. 초기 임프린트 스탬프는 매우 강도가 높은 SiC나 Si₃N₄를 사용하였으나, 가공하기가 어렵고 임프린트 순간에 패터닝 구조물이 부러지는 경우가 발생하여 최근 니켈(Ni)과 텅스텐(W)과 같이 알루미늄보다는 강하면서 연성이 좋은 금속재질이 관심을 받고 있다(표 3).

표 2. 정렬된 다공성 알루미늄의 생성조건

	전압 범위	다공 크기	다공과 다공사이의 거리
황산(1 M)	19 V	~14 nm	~50 nm
황산(0.3 M)	25 V	~19 nm	~65 nm
옥살산(0.3 M)	40 V	~35 nm	~100 nm
인산(1 M)	160 V	~120 nm	~400 nm
인산(0.1 M)	195 V	~180 nm	~500 nm

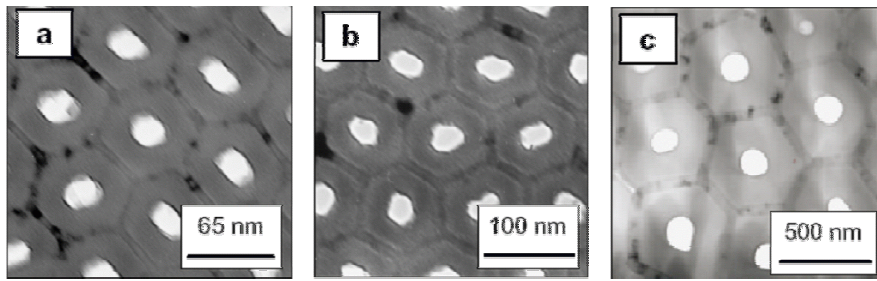


그림 6. 정렬된 다공성 알루미늄의 TEM image: (a) 황산조건, (b) 옥살산조건, (c) 인산조건.

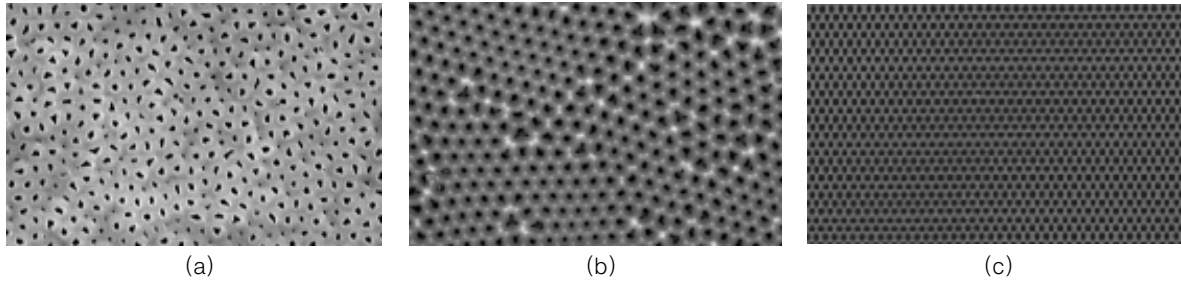


그림 7. 정렬되지 않은 다공성 알루미늄과 정렬된 다공성 알루미늄 비교. (a) 정렬되지 않은 다공성 알루미늄(disordered porous alumina), (b) 자기 정렬된 다공성 알루미늄(self-ordered porous alumina by 2-step anodization), (c) 임프린트 리소그래피에 의해 얻어진 완벽하게 정렬된 다공성 알루미늄(perfectly-ordered porous alumina by combination of imprint lithography and anodization).

표 3. 현재 사용되는 마스터 스템프(Master Stamp)

그룹	재료	패턴주기	비고
Maduda(Tokyo Metropolitan Univ.) ^{70,71}	SiC	120~500 nm	1세대
	Ni	50 nm 이하	제조공정의 단순화 및 50 nm 이하의 패턴가능
Choi & Gösele (MPI halle) ⁷²	Si ₃ N ₄	500 nm	Self-ordering 방법으로 최종 다공성 알루미늄의 다공-다공 주기를 300 nm까지 제조
Lee & Gösele (MPI halle-M.I.T.) ⁷³	Ni	180 nm	Interference lithography 법으로 제조
Choi & Scherer (Caltech) ⁷⁴	W	100 nm	- 복잡한 반도체 공정법에 의존하지 않고 다공성 알루미늄 제조법에 기초함 - Polydomain 구조

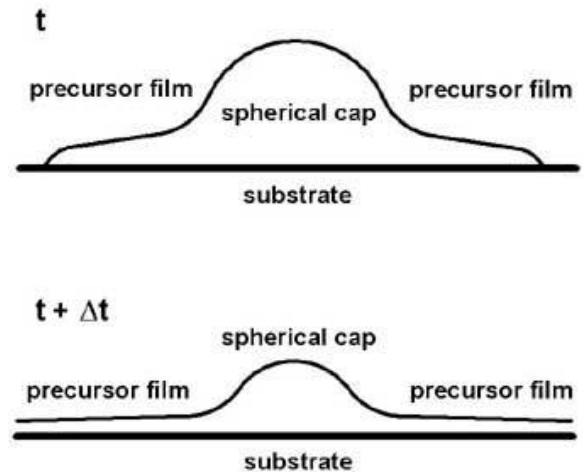


그림 8. 습윤에 의한 전구체막의 생성과정.

3. 습윤법에 의한 나노튜브제조^{35,39-47}

지금까지는 나노튜브제조에 사용되는 두가지 중요 템플레이트에 대하여 논의하였다. 이번장에서는 템플레이트-습윤법을 통한 나노튜브제조 원리를 살펴보자.

3.1 습윤(Wetting)에 의한 나노튜브제조 원리

고체·액체·기체가 서로 접할 때 고체와 액체의 경계를 이루는 면이 증가하는 현상을 습윤이라한다(그림 8). 이때 습윤된 액체가 평평한 고체 위에 퍼져나가 전구체막(precursor film)이 생성된다. 이 전구체 막은 비활성의 점성이 높은 액체의 경우에도 관찰되며, 수 센티미터를 가지는 고체표면을 뒤덮을 수 있으며, 그 두께는 100 nm에서 단일분자 수준으로 얇다.

이러한 습윤현상은 분자량이 매우 높은 액상고분자에서도 관찰되며 고분자가 용융되어 있거나 용액에 녹아있는 상태에서 나노 크기의 템플레이트 벽면에서도 관찰된다.³⁵ 그림 9는 이러한 형상을 스



그림 9. 나노다공성 템플레이트에 습윤된 고분자. (a) 액상고분자/템플레이트 접촉, (b) 습윤, (c) 장시간 습윤.

케치한 것이다.

액상고분자가 템플레이트 표면에 접촉되게 놓여지고(그림 9(a)), 매우 짧은 순간(수 초 이내) 다공벽은 습윤이 되어 나노튜브가 얻어진다(그림 9(b)). 그림 9(c)와 같이 나노와이어가 되기 위해서는 매우 긴시간의 습윤과정이 필요한데, 이는 습윤된 막 형성을 위한 흡착력(adhesive force)이 완전하게 충전되어 나노와이어를 제조하는데 필요한 힘(cohesion force)보다 매우 크기 때문이다(참고 : 습윤법

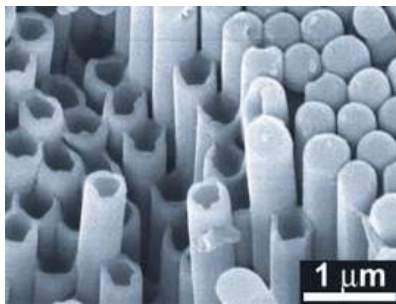


그림 10. Polystyrene nanotubes(molecular weight 800000 g/mol).

을 통한 나노와이어를 만드는 보다 좋은 방법은 뒤에서 설명할 부분습윤을 이용하는 것이 편리하다).

나노튜브의 제조는 일반적으로 그림 9(b) 단계에서 용매(solvent)를 증발시키거나 용융된 고분자를 냉각시킴으로써 얻을 수 있다. 그림 10은 이렇게 얻어진 polystyrene(PS) 나노튜브의 SEM 사진이다.

3.2 완전습윤(Complete Wetting)과 부분습윤(Partial Wetting)⁷⁴

일반적으로 습윤은 두가지 종류 즉, 완전습윤과 부분습윤으로 나뉘며, 이는 다음과 같은 퍼짐확장자(spreading coefficient, S)로서 정의 구분할 수 있다.

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma$$

γ_{SG} : 고체(solid)-기체(gas) 표면장력(interfacial tension)

γ_{SL} : 고체(solid)-액체(liquid) 표면장력

γ : 액체-기체 표면장력

S 는 액체막이 덮고 있는 고체표면과 순수고체표면(bare substrate) 사이의 표면장력을 의미한다. 만약, $S \geq 0$ 때, 완전습윤이 일어나 액체가 고체표면에 자발적으로 퍼짐으로 얇은 액체막이 전체 고체표면을 매우 빠른 시간 내에 덮게 된다. 반면, $S \leq 0$ 때는 부분습윤이 일어나고 접촉각(contact angle, θ) ($\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma$)를 가지고 있는 부분막이 만들어진다.

유리, 금속, 금속산화물등은 높은 표면 에너지를 갖고 있기 때문에 낮은 에너지의 액체(거의 모든 용융된 고분자)에 의해 습윤될 수 있다. 다공성 템플레이트를 이용한 습윤법에서 이 두가지 습윤법이 고려되어야 한다. 일반적으로 부분습윤이 다공성 템플레이트에서 일어난다면 나노크기에 의한 모세관(capillary) 현상이 발생한다. 부분습윤이 일어나 다공 내에 모세관현상이 일어나면 그림 11(a)와 같은 나노와이어가 제조된다. 반면에 완전습윤이 일어나면 빠른 시간내에 다공벽에 고분자가 습윤되어 얇은 막이 만들어지며 결과적으로 나노튜브를 만들게 된다.

부분습윤과 완전습윤은 온도에 크게 영향을 받으며, 이 두 습윤은 온도를 변화시킴으로 전이(wetting transition)가 발생할 수 있다. 이때, 전이가 발생하는 온도를 습윤전이온도(wetting transition temperature)라고 하며, 일반적으로 습윤전이온도에서 습윤 접촉각(θ)의 값은 0을 나타내게 된다. 그림 11(a), (b)는 비교적 낮은 온도인 130 °C에서 습윤을 행하여 부분습윤이 일어났을때의 결과이며(나노와이어 생성), (c), (d)는 205 °C에서 완전습윤이 발생하여 나노튜브가 만들어진 결과이다. 그러므로 습윤전이온도는 이 두 사이

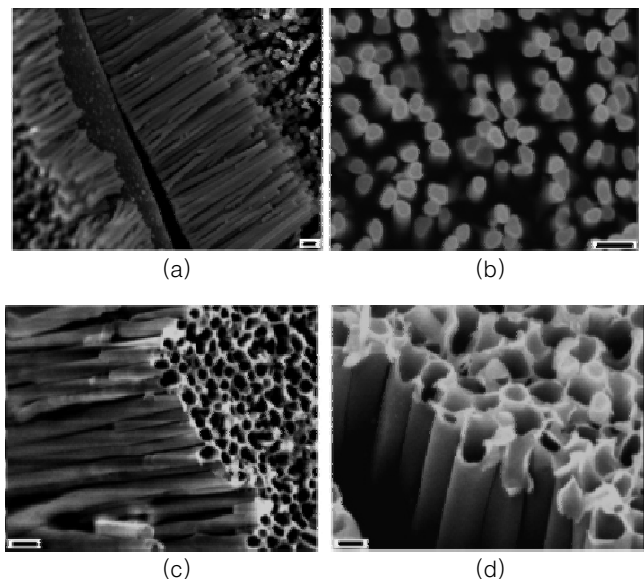


그림 11. 부분습윤에 의해 제조된 polystyrene($M_n = 30.5$ kg/mol) 나노와이어 (a), (b)와 완전습윤에 의해 제조된 polystyrene 나노튜브 (c), (d).⁷⁴

에 있을 것으로 추정된다.

Russell 그룹의 연구에 의하면 고분자의 분자량이 높을 수록 완전습윤을 일으키는 온도가 높아진다고 한다. 또한 서로 다른 분자량을 가진 고분자를 템플레이트-습윤법을 통하여 나노튜브를 제조하였을 경우 분자량이 제일 낮은 고분자가 완전습윤을 먼저 일으켜 제조된 나노튜브의 주요 성분은 분자량이 낮은 고분자로 이루어져 있다.

3.3 고성능 고분자 나노튜브 제조(High-Performance Polymer Nanotubes)³⁵

PS와 PMMA와 같은 고분자뿐 아니라 일반적인 용매에 잘 녹지 않는 특이한 성질 때문에 나노구조화하기 어렵거나 불가능한 고성능 고분자 나노튜브 제조에 다공성 템플레이트를 이용한 습윤법이 적용될 수 있다.

Polyetheretherketone(PEEK, poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)), polytetrafluoroethylene(PTFE) 등이 대표적인 예이다.

PEEK는 높은 온도에서 작동하고 일반적인 용매에 잘 녹지 않는다. 그러므로 나노튜브 제조가 어려운 분야로 인식되었으나, 380 °C에서 마크로포러스 실리콘 위에 PEEK를 용융하고 용융된 PEEK가 나노튜브화 될 수 있음이 증명되었다(그림 12).⁵²

PTFE(Teflon) 또한 매우 유용한 물질이다. 내화학성이 매우 뛰어나며 높은 온도에서 사용가능하고, 낮은 유전율을 지니고, 매우 우수한 내마모성을 지녀서 상업적인 값어치가 매우 높다. 그러나 상업적으로 이용되는 PTFE는 분자량이 매우 크고($106 \sim 107$ gmol⁻¹), 유동성이 없어서 일반적인 플라스틱 주형(molding)이 가능하지 않기 때문에 나노튜브로 만들 수 있을지 의구심을 갖는 물질이었다. 현재까지 습윤법을 제외하고 PTFE 나노튜브제조에 성공한 예가 없으며, 그림 13은 템플레이트-습윤법으로 제조된 PTFE SEM 사진이다. 이러한 예는 다양한 종류의 고분자가 템플레이트-습윤법을 통해 나노와이어나 나노튜브로 제조 될 수 있음을 증명한다.

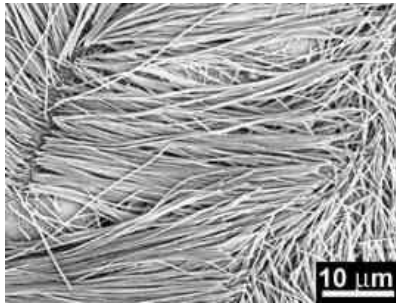


그림 12. 템플레이트-습윤법으로 제조된 PEEK 나노튜브.

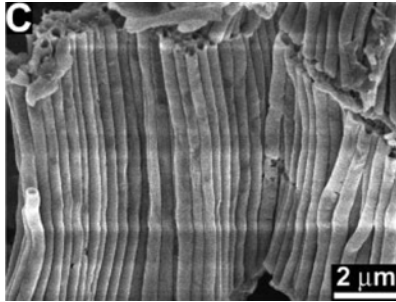


그림 13. 매우 높은 분자량으로 구성된 PTFE 나노튜브.

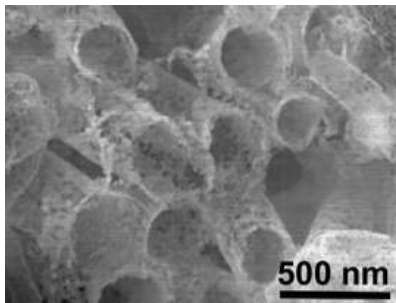
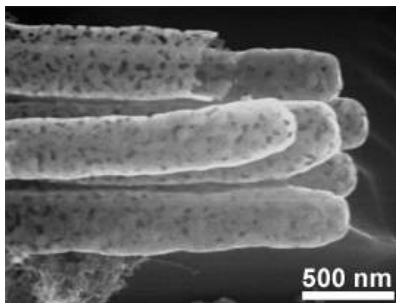


그림 14. 템플레이트-습윤법을 이용한 팔라듐 나노튜브: 고분자는 습윤 전달체로 이용.³⁹

3.4 금속 나노튜브제조³⁹

템플레이트-습윤법에 의해서 고분자 나노튜브의 제조뿐 아니라 금속 나노튜브의 제조도 가능하다. 이는 고분자 물질을 습윤 전달체(wetting carriers)로 작동시켜 금속 전구체를 다공체로 전달하는 원리에 기인한다. 예를 들어, 그림 14는 팔라듐(palladium) 나노튜브가 고분자 습윤전달체를 이용하여 제조된 SEM 사진이다. 자세한 실험방법을 보면, 팔라듐 나노튜브를 제조하기 위해서 palladium(II) acetate와 polylactide(PLA) 고분자를 혼합하고 이를 템플레이트를 이용하여 습윤하였다. 고분자 습윤전달체로서 PLA

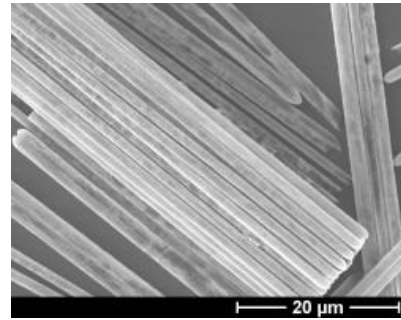


그림 15. 템플레이트-습윤법을 이용한 BaTiO₃ 나노튜브.

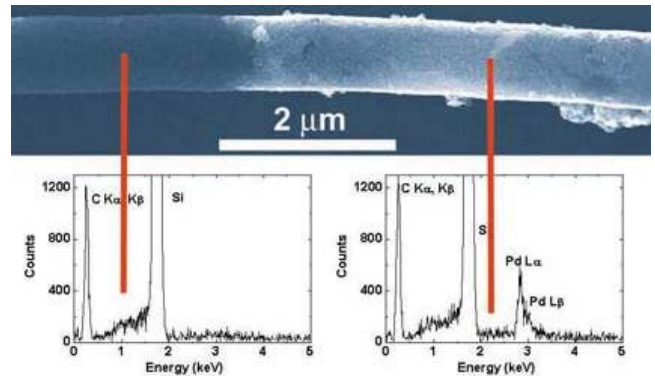


그림 16. 팔라듐/polystyrene 복합 나노튜브: 오른쪽 EDS에만 팔라듐의 피크가 보인다.³⁸

가 선택된 이유는 PLA가 있는 상태에서는 Pd(II)가 160 °C에서 수 초안에 Pd(0)로 환원되기 때문이다. 또한 순수한 팔라듐 나노튜브제조를 위해서 350 °C에서 최종으로 열처리를 하면 쉽게 PLA가 제거되기 때문이다. 제조된 팔라듐은 템플레이트 다공 크기에 상응한 지름을 가지고 있으며, 나노튜브의 벽두께는 약 10 nm로 조절 가능하다. Lead zirconate titanate(PZT, PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃)와 barium titanate(BaTiO₃)와 같은 강유전성과 압전성의 산화물도 비슷한 방법으로 만들 수 있다(그림 15)⁵⁴. 이러한 방법으로 다층의 나노튜브 제조도 가능하다. 예를 들어 팔라듐이 습윤되어 나노튜브를 형성시킨 후 연속적으로 polystyrene(PS)가 습윤된다면 내층은 PS으로 구성되어 있고 외층은 팔라듐으로 구성되어 있는 2중층의 나노구조도 제조될 수 있다.³⁸ 그림 16은 Pd/PS로 구성되어 있는 나노구조와 이의 EDS 분석결과이다.

3.5 고분자-액정 복합체 나노튜브(Polymer/Liquid Crystal Nanotubes)^{46,47}

고분자, 금속, 세라믹뿐 아니라 습윤법에 의하여 액정을 다공성 알루미늄에 충전하고 다공성 알루미늄을 선택적으로 제거하여 나노와이어를 제조할 수 있다. 그림 17은 2-adamantanoyl-3,6,7,10,11-penta(1-butoxy) triphenylene(Ada-PBT) 나노와이어가 습윤법에 의하여 제조된 사진이다.

일반적으로 액정은 배향성이 좋은 조직(texture) 구조를 가져야 물질이 좋기 때문에 액정의 배향성을 연구하는 것이 매우 중요하다. Ada-PBT는 두가지 배향성을 가진다. planar는 원축이 표면과 평행하게 성장하는 것이며, homotropic은 표면과 수직방향으로 서는 배향성이다. Steinhart 연구에 따르면, 습윤법에 의해 제조된 액정 나노와이어는 다공성 알루미늄의 길이 축 방향으로 정렬되나(그림

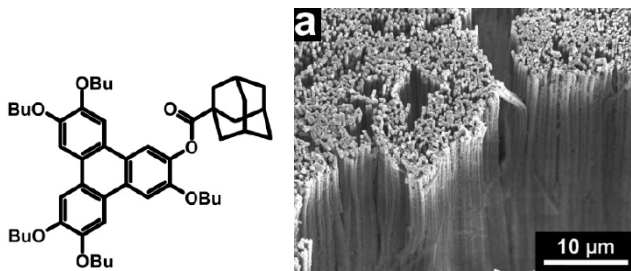


그림 17. 2-adamantanoyl-3,6,7,10,11-penta(1-butoxy)triphenylene (Ada-PBT) 화학구조 및 습윤법에 의해 제조된 나노와이어.

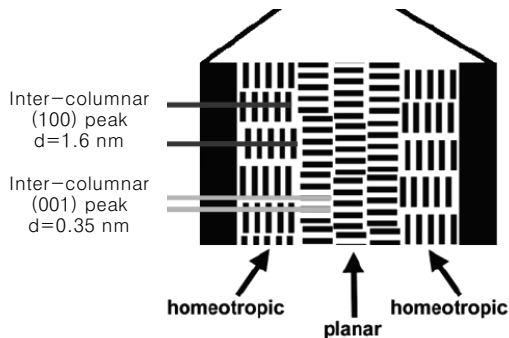


그림 18. 다공벽면과 중심에서의 나노와이어 액정의 배향성.

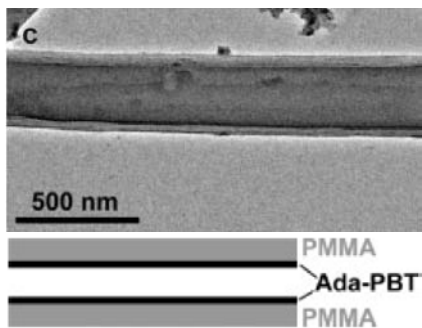


그림 19. 습윤법으로 제조된 PMMA/Ada-PBT의 2중층 막.

18 planar 방향), 다공 벽면에서는 벽면과의 상호작용으로 인하여 homeotropic 구조가 만들어 진다. 높은 배향성을 가지는 메조상 (mesophase)을 얻기 위해서 용융후의 최적의 냉각속도를 가져야 하고, 다공의 표면적-부피비 (surface-to-volume ratio of pores)가 최적화 되어야 한다. 400 nm 크기의 다공성 템플레이트를 이용하는 것이 60 nm 크기의 것보다 높은 배향성을 가지는 나노와이어가 제조된다고 보고되고 있다. 흥미로운 결과는 Ada-PBT와 PMMA를 혼합한 용액을 습윤하였을 경우 다공성 알루미늄 벽면에는 PMMA가 나노튜브의 안쪽면에는 Ada-PBT로 이루어져 있는 2중층의 구조가 제조된다(그림 19).⁴⁷

3.6 블록공중합체 나노튜브(Block Copolymer Nanotubes)^{50,76}

Polystyrene-block-polybutadiene (PS-*b*-PBT) 및 polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) 블록공중합체 나노와이어가 습윤법에 의해 제조되었다. 그림 20은 Russell 그룹에서 제조한 PS-*b*-PBT 블록공중합체 나노와이어의 제조공정이다(이때 블록공중합체를 다공성 템플레이트 위나 아래에 놓아도 같은 결과를 얻는다).⁷⁶

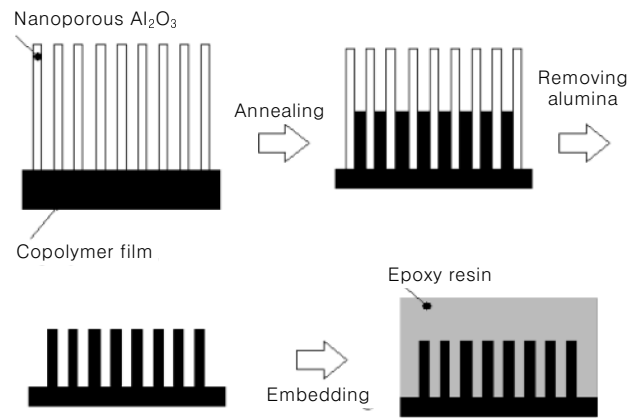


그림 20. PS-*b*-PBT 습윤법에 의한 제조공정.

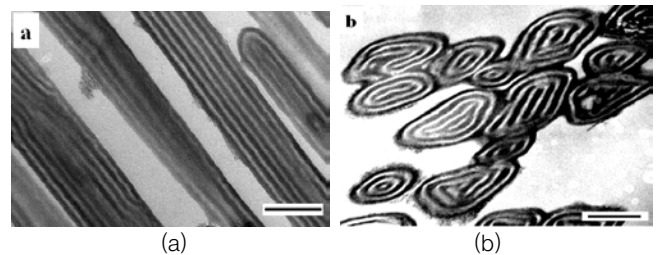


그림 21 다공성 알루미늄에서 성장한 PS-*b*-PBD lamellar 나노와이어의 TEM 사진. (a) 다공길이 방향 and (b) 다공 단면.

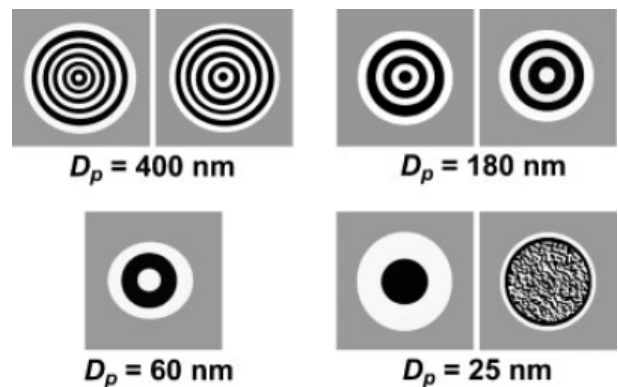


그림 22. 다공크기에 따른 공중합체형성 모양: PS 검은 원주, PMMA 흰 원주.

그림 21에서 보이듯 형성된 나노와이어는 다공의 길이축 방향으로 배향성을 가지고 있는 공중합체로 구성되어 있다. 공중합체 형성은 다공의 크기에 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. Steinhart 등은 PS-*b*-PMMA 공중합체 나노와이어를 다공의 크기가 다른 템플레이트를 이용하여 제조하였다.⁵⁰ 그림 22에서 보여지듯이, 다공의 크기가 공중합체의 주기보다 클 경우 다공길이 방향에 평행하며, 원주형태의 lamellae로 구성된 나노와이어가 제조된다. 다공의 크기가 줄어들어 lamellae의 수가 감소한다. PMMA는 다공벽과 항상 접합면을 가지고 있으며, 만약 PMMA가 나노와이어의 중심에서 형성이 된다면 PMMA의 수는 홀수이며, PS 수는 짝수로 만들어진다. 반대로 PS가 중심에서 만들어지면 PMMA의 수는 짝수이며, PS는 홀수로 만들어진다. 만약 다공의 크기가 반복주기보다 작다면, 중심에 PS를 포함한 원이 만들어지거나 PS가 중심에서 주기

성을 가지는 구조인지는 확인되지 못하였다.⁵⁰

3.7 나노튜브의 결정성⁴⁰

나노튜브의 기능성은 재료종류와 부피 뿐 아니라 나노튜브의 구조 자체에 따라 크게 변한다. 특정한 나노튜브의 모양은 나노튜브벽의 상변태(phase transition), 상분리(phase-separation)에 의해 발생한다. 나노튜브의 일반적인 형태는 길이는 무한하고 벽의 두께와 원주는 유한하다고 간주된다. 이는 평면 막(flat film)에서의 상변태와는 다른 모델이 제시되어야 함을 의미한다. 단일성분 시스템에서는 결정화가 상변태의 중요한 영향을 미치며, 재료의 기계적, 전기적, 광학적, 화학적 성질을 결정한다. 예를 들어 압전 재료(piezoelectric), 초전기(pyroelectric) 재료, 강유전(ferroelectric) 재료는 결정성에 따라 그 물성이 매우 크게 변화한다. 그러므로 나노튜브벽의 결정화의 연구는 매우 흥미로운 분야이다. 대표적인 연구예가 Steinhart 등이 발표한 굴곡방향성 결정화(curvature-directed crystallization) 이론이다.⁴⁰

PVDF를 모델시스템으로 사용하고 직경이 400 nm의 다공성 알루미늄을 템플레이트로 실험하였다. 습윤법에 의한 PVDF 나노튜브 제조 후 XRD로 결정상태를 측정하였다. 이 측정에서 나노튜브는 다공성 알루미늄에 배열되어 있으며, 측정을 위한 X-ray 빔과 템플레이트의 표면은 서로 수직하게 설정되었다. **그림 23**은 PVDF 참조시료와 습윤에 의해서 얻어진 나노튜브의 X-ray 회절결과이다. 다른 결정성을 의미하는 피크가 참조시료에서는 관찰되었지만 나노튜브에서는(020) 방향의 피크가 관찰된다. 이는 나노튜브의 결정방향<0k0>방향임을 의미하며, 습윤에 의해 얻어지는 PVDF 나노튜브가 나노튜브의 장축방향과 평행하게 오직 한 방향으로 성장함을 의미한다. 이 현상은 curvature-directed crystallization으로 설명될 수 있다.⁴⁰

습윤법으로 제조된 나노튜브에서 흥미로운 점은 다성분(multi-

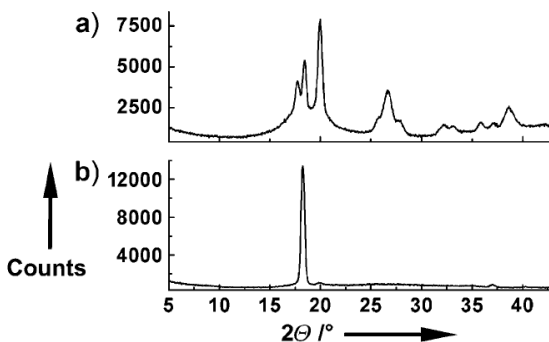


그림 23. PVDF 참조시료와 나노튜브의 X-ray 회절 결과: 나노튜브의 성장은 한쪽방향으로 결정성을 가지고 있음을 의미.⁴⁰

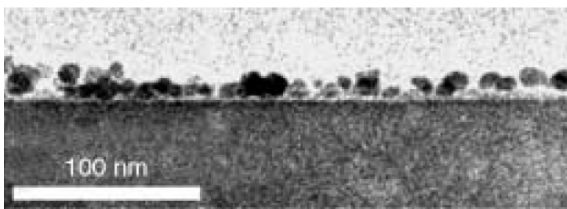


그림 24. 다공성 알루미늄에 습윤된 팔라듐/PLA 복합체의 극박막 단면 TEM 사진.³⁹

component)의 시스템에서의 결정성 거동이다. 특히, 습윤법은 온도를 증가시키거나 용매를 증발시켜 나노튜브벽을 특정한 상태로 만들 수 있다. 아직까지 다성분 시스템에서의 결정성 거동은 자세히 보고되어있지 않지만 몇몇 시도들이 보고 되고 있다. **그림 24**은 10 nm 두께에 팔라듐/PLA 습윤막이다. 나노입자형태의 팔라듐이 관찰되며 그 크기는 5~10 nm이며, 그 형태는 습윤막 제조시 ripening 상태에 의해서 결정된다.

4. 나노튜브의 활용

나노튜브는 구성에 의해 다양한 기계적인, 전기적인, 열적성질을 가질 수 있으며 절연체, 반도체도 될 수 있다. 또한 매우 높은 열전도능력, 뛰어난 강도도 가질 수 있다. 나노튜브는 복합체의 물성을 좌우하는 중요한 구성성분, 디스플레이, 가스센서, 수소나 이온 저장용기 등으로의 응용이 고려중이거나 현실화되고 있다. 최근 Martin group에서는 탄소로 구성되지 않은 나노튜브를 이용하여 라세미 혼합물(racemic mixtures)의 분리, 센서, 물질분리(substance separation), membranes 안에서 선택적인 이온의 이동, 약물전달시스템 등을 연구보고 하였으며,⁷⁷⁻⁷⁹ 그 활용 가치는 꾸준히 증가할 것으로 기대된다.

5. 결론

지금까지 다공성 템플레이트를 이용한 습윤법에 의해 제조된 고분자 나노튜브, 나노와이어 연구결과를 살펴보았다. 다공성 템플레이트와 습윤법의 만남은 보다 경제적이며 재현성이 우수한 나노와이어와 나노튜브의 제조를 가능하게 하였다. 이는 비단 고분자만이 아니라 금속, 세라믹, 액정, 복합체 등 다양한 재료에 적용될 수 있다.

만일 여러 재료로 특별한 벽면을 갖는 나노튜브를 만드는 것이 가능하다면 매우 다양한 분야에 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 의학, 의약(tissue engineering, galenics, antifouling) 및 절연체(high-thermal insulation), 이온이동제어 및 분리 정제 분야, 센서(gas-, moisture-, biosensors), 크로마토그래피(chromatography), 마이크로 반응기(micro-reaction chamber, nanopipettes), 에너지 및 분자/이온 수용체, 마이크로전자공학(interlayer dielectrics), 전자공학(나노전자기판, 나노케이블, 나노캐패시터), 나노광학 등으로 사용될 수 있을 것이다. 특히, 다른 인공적인 방법으로 만들 수 없는 나노, 메소크기의 튜브는 자연현상을 모조하는데 중요한 역할을 할 것으로 기대된다. 예를 들어, 히드록시아파타이트(hydroxyapatite), 포유동물의 단단한 조직형성의 기본(뼈, 이빨), 단백질용기, 인공바이러스 등이다. 10 nm 범위 안의 크기를 갖는 나노튜브는 물리-화학현상을 제어하는 기능적인 개체로서의 가능성을 열 것이다. 템플레이트 습윤법은 그런 의미에서 나노연구의 기초연구(fundamental research)이며 나노테크놀러지를 통한 중요한 요소부품을 생산하는 시스템으로 각광 받을 것이다.

참고문헌

1. V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutr-Forveille, D.

- David, M. Y. Perrin, and M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 629 (1999).
2. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, *J. Mater. Res.*, **16**, 3331 (2001).
3. N. Mukherjee, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and A. Grimes, *J. Mater. Res.*, **18**, 2296 (2003).
4. R. Beranek, H. Hildebrand, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, B12 (2003).
5. I. Sieber, B. Kannan, and P. Schmuki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8**, J10 (2003).
6. H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **6**, 1131 (2004).
7. J. Choi, R. B. Wehrspohn, J. Lee, and U. Gösele, *Electrochem. Acta*, **49**, 2645 (2004).
8. J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2100 (2005).
9. H. Tsuchiya, J. M. Macak, I. Sieber, L. Taveira, A. Ghicov, K. Sirotna, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **7**, 295 (2005).
10. C. M. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and C. A. Grimes, *J. Phys. Chem.*, **B 109**, 15754 (2005).
11. H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **7**, 49 (2005).
12. I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005).
13. Y. Lei and L. D. Zhang, *J. Mater. Res.*, **16**, 1138 (2001).
14. Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, and S. X. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1125 (2001).
15. Z. Miao, D. S. Xu, J. H. Ouyang, G. L. Guo, X. S. Zhao, and Y. Q. Tang, *Nano Lett.*, **2**, 717 (2002).
16. J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 367 (1999).
17. N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, and T. S. Mayer, *Adv. Mater.*, **15**, 780 (2003).
18. H. Q. Cao, Y. Xu, J. M. Hong, H. B. Liu, G. Yin, B. L. Li, C. Y. Tie, and Z. Xu, *Adv. Mater.*, **13**, 1393 (2001).
19. H. Q. Cao, Y. Xu, X. W. Wei, X. Ma, and Z. L. Xue, *Chem. Commun.*, **6**, 541 (2001).
20. B. Cheng and E. T. Samulski, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2901 (2001).
21. J. D. Klein, R. D. Herrick, D. Palmer, M. J. Sailor, C. J. Brumlik, and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **5**, 902 (1993).
22. S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, and T. Takahagi, *Jap. J. Appl. Phys.*, **36**, 7791 (1997).
23. G. J. Strijkers, J. H. J. Dalderop, M. A. A. Broeksteeg, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *J. Appl. Phys.*, **86**, 5141 (1999).
24. L. Menon, S. Bandyopadhyay, Y. Liu, H. Zeng, and D. J. Sellmyer, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **1**, 149 (2001).
25. Y. T. Pang, G. W. Meng, Y. Zhang, Y. Qin, X. Y. Gao, A. W. Zhao, and Q. Fang, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 719 (2002).
26. Y. T. Pang, G. W. Meng, Y. Zhang, Q. Fang, and L. D. Zhang, *Appl. Phys. A*, **76**, 533 (2003).
27. Y. J. Glanville, D. G. Narehood, P. E. S. PE, A. Amma, and T. Mallouk, *J. Mater. Chem.*, **12**, 2433 (2002).
28. M. Martin, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands, and A. M. Stacy, *Adv. Mater.*, **15**, 1003 (2003).
29. V. P. Menon and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **67**, 1920 (1995).
30. A. W. Li, W. Q. Liang, and R. Hughes, *Catalysis Today*, **56**, 45 (2000).
31. M. Kajiwara, S. Uemiya, T. Kojima, and E. Kikuchi, *Catalysis Today*, **56**, 83 (2000).
32. G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **2**, 3243 (2002).
33. K. Nielsch, F. Müller, A. P. Li, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **12**, 582 (2000).
34. J. Choi, G. Sauer, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Chem. Mater.*, **15**, 776 (2003).
35. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele, *Science*, **296**, 1997 (2002).
36. B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout, and C. R. Martin, *Chem. Mater.*, **9**, 857 (1997).
37. G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998).
38. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, and J. H. Wendorff, *Chem. Phys. Chem.*, **4**, 1171 (2003).
39. M. Steinhart, Z. Jia, A. K. Schaper, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **15**, 706 (2003).
40. M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, *Macromolecules*, **36**, 3646, (2003).
41. M. Steinhart, P. Göring, H. Dernaika, M. Prabhakaran, U. Gösele, E. Hempel, and T. Thurn-Albrecht, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 027801 (2006).
42. L. L. Zhao, M. Steinhart, J. Yu, and U. Gösele, *J. Mater. Res.*, **21**, 685 (2006).
43. R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 276 (2005).
44. L. L. Zhao, T.-Z. Lu, M. Zacharias, J. Yu, J. Shen, H. Hofmeister, M. Steinhart, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **18**, 363 (2006).
45. L. L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, and S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 311 (2006).
46. M. Steinhart, S. Zimmermann, P. Goring, A. K. Schaper, U. Gösele, C. Weder, and J. H. Wendorff, *Nano Lett.*, **5**, 429 (2005).
47. M. Steinhart, S. Zimmermann, A. K. Schaper, T. Ogawa, M. Tsuji, U. Gösele, C. Weder, and J. H. Wendorff, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1656 (2005).
48. L. Zhao, M. Steinhart, M. Yosef, S. K. Lee, and S. Schlecht, *Sens. actuators.*, **B 109**, 86 (2005).
49. X. Li, P. Goring, E. Pippel, M. Steinhart, D. H. Kim, and W. Knoll, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1173 (2005).
50. Y. Sun, M. Steinhart, D. Zschech, R. Adhikari, G. H. Michler, and U. Gösele, *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 369 (2005).

51. L. Zhao, M. Steinhart, M. Yosef, S. K. Lee, T. Geppert, E. Pippel, R. Scholz, U. Gösele, and S. Schlecht, *Chem. Mater.*, **17**, 3 (2005).
52. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 1334 (2004).
53. Y. Luo, S. K. Lee, H. Hofmeister, M. Steinhart, and U. Gösele, *Nano Lett.*, **4**, 143, (2004).
54. Y. Luo, I. Szafraniak, V. Nagarjan, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, J. H. Wendorff, N. D. Zakharov, R. Ramesh, and M. Alexe, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 440 (2003).
55. V. Lehmann, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2836, (1993).
56. V. Lehmann and H. Föll, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 653 (1990).
57. A. Birner, U. Gruning, S. Ottow, A. Schneider, F. Müller, V. Lehmann, H. Föll, and U. Gösele, *Phys. Status Solidi A*, **165**, 111 (1998).
58. J. N. Chazalviel, F. Ozanam, and R. B. Wehrspohn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, C511 (2002).
59. R. B. Wehrspohn and J. Schilling, *MRS. Bull.*, **8**, 623 (2001).
60. Helmut Föll, Sergiu Langa, Juergen Carstensen, Marc Christophersen, Ivan Tiginyanu, and Karin Dichtel, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (2002).
61. S. Matthias, J. Schilling, K. Nielsch, F. Müller, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Adv. Mater.*, **14**, 1618 (2002).
62. J. Choi, Ph.D dissertation, Martin-Luther-Univ (2004).
63. O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1173 (1998).
64. O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3735 (1998).
65. H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L127 (1997).
66. H. Masuda, K. Yada, and A. Osaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
67. A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **84**, 6023 (1998).
68. H. Masuda and K. Fukuda, *Science*, **268**, 1466 (1995).
69. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Nano Lett.*, **2**, 677 (2002).
70. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).
71. K. Yasui, K. Nishio, H. Nunokawa, and H. Masuda, *J. Vac. Sci. Technol.*, **23**, L9 (2005).
72. J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 763 (2003).
73. W. Lee, R. Ji, C. A. Ross, U. Gösele, and Nielsch K, *Small*, **2**, 978 (2006).
74. J. Choi, Y. B. Park and A. Scherer, *Nanotechnology*, **16**, 1655 (2005).
75. M. Zhang, P. Dobriyal, J. Chen, and T. P. Russell, *Nano Lett.*, **6**, 1075 (2006).
76. H. Xiang, K. S. Shin, T. H. Kim, S. I. Moon, T. J. McCarthy, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **37**, 5660 (2004).
77. S. B. Lee, D. T. Mitchell, L. Trofin, T. K. Nevanen, H. Soderlund, and C. R. Martin, *Science*, **296**, 2198 (2002).
78. E. D. Steinle, D. T. Mitchell, M. Wirtz, S. B. Lee, V. Y. Young, and C. R. Martin, *Anal. Chem.*, **74**, 2416 (2002).
79. K. B. Jirage, J. C. Hulteen, and C. R. Martin, *Science*, **278**, 655 (1997).