ピロール系化学吸着単分子膜を介したポリピロール薄膜による銅イオンの固定

大久保 雄司^{a, b, *}, 大西 正悟^a, 小川 一文^a

^a 香川大学 大学院工学研究科 (〒761-0396 香川県高松市林町 2217-20)

^b (有)かがわ学生ベンチャー (〒760-0013 香川県高松市扇町 1-28-4)

Immobilization of Polypyrrole Thin Film and Copper Ions through a Chemically Adsorbed Monolayer Containing Pyrrolyl Group

Yuji OHKUBO^{a, b, *}, Shogo ONISHI^a and Kazufumi OGAWA^a

^a Graduate School of Engineering Kagawa University (2217-20, Hayashi-cho, Takamatsu-shi, Kagawa 761-0396)

^b Kagawa Gakusei Venture Ltd. (1-28-4, Ohgi-machi, Takamatsu-shi, Kagawa 760-0013))

A technique of immobilizing copper ions through a polypyrrole thin film that is covalently bonded to a substrate surface through a chemically adsorbed monolayer containing pyrrolyl group (PNN-CAM) was studied. Contact angle, Fourier transform infrared (FT-IR), UV-visible, and film thickness measurements were done to characterize the PNN-CAM and the polypyrrole thin film. The water contact angles on the slide glass changed from 4.5° to 67.0° by preparing the PNN-CAM. In the FT-IR spectrum for the slide glass covered with the PNN-CAM, strong bands attributable to the $\nu_{as}CH_2$ vibrations and ν_sCH_2 appeared respectively at 2925 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} . These results indicate that PNN-CAM was prepared on the slide glass. In the subtracted UV-visible spectra before and after oxidative polymerization, a strong absorption band appearing at approximately 230 nm was assigned to the conjugated bonds of the polypyrrole groups. The result indicates that a polypyrrole thin film was prepared on the PNN-CAM. Measurements of the PNN-CAM and polypyrrole thin film using an automatic ellipsometer showed the respective thicknesses to be ca. 1.7 nm and ca. 2.1 nm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was also applied to confirm the immobilization of copper ions on the silicon substrate. Cu(2p) peak was observed from the silicon substrate covered with polypyrrole thin film after ultrasonic cleaning and wiping with wet cotton cloth. The result demonstrates the formation of the complex between the copper ions and the nitrogen atoms of the pyrrolyl groups.

Keywords : Chemically Adsorbed Monolayer, Pyrrolyl, Copper, Complex, Oxidative Polymerization

1. 緒 言

金属薄膜の形成方法としては、蒸着法やスパッタリング、金属めっきなどがあるが、膜厚が厚かったり、使用場所に制限があったりする。材料の使用量を減らすことは、材料費の削減にも繋がるため、金属薄膜の表面の金属イオンのみが機能するような場合には、金属イオンを基材表面に固定する方法が適している。例えば、基材表面に抗菌作用を付与する場合、銀や銅などの金属薄膜でコートする必要はなく、銀イオンや銅イオンがあれば十分な効果が期待できる。特に、生体材料などに対しては、銀や銅などの金属が体内に溶けだし時に、人体に害を及ぼすこともあるため、金属の使用量および付着量は、少なくするべきである。

一方、銅イオンが窒素原子、硫黄原子、リン原子などを有する電子供与体と錯体を形成することはよく知られており、その応用として、廃液中の金属不純物を取り除く研究も行われている^{1)~6)}。また、有機薄膜を利用して、金属イオンを固

定する研究も始められている^{6)~8)}。しかし、上述の観点から、無機基板上に金属イオンを固定する技術は確立されていない。

そこで、本研究では、ピロリル基を末端に有する化学吸着単分子膜を介してポリピロール薄膜を基板に固定し、そのポリピロール薄膜内の窒素原子と銅イオンの間で有機金属錯体を形成することを利用して、銅イオンを固定することを試みた。

2. 方 法

2. 1 薬剤・材料・使用器具

図1に示すように、分子の末端にピロリル基を持ち、もう一方の末端にトリクロロシリル基を持ち、炭化水素鎖を骨格としたN-トリクロロシリルウンデシルピロール($C_4H_4N-(CH_2)_{11}-SiCl_3$; 以下、PNNと略す。信越化学工業(株)製)は、反応性の界面活性剤であり、無機基板上の水酸基と脱塩化水素反応し、基材と共有結合する。本研究では、ピロリル基を有したPNNで構成される化学吸着単分子膜(以下、PNN化学吸着単分子膜と略す。英語表記はPNN-CAMとする。)を成膜するためにPNNを使用した^{9)~13)}。PNN化学吸着液の溶媒

* E-mail : s06d552@stmail.eng.kagawa-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of the PNN.

には、脱水クロロホルム(和光純薬工業(株)製 min 99.0%)を使用し、PNNの溶解度を調整するため、ジメチルシリコン KF-96L-1.5cs(信越化学工業(株)製)を添加した。脱水クロロホルムとジメチルシリコンは、それぞれモレキュラーシーブ 4A(ナカライテスク(株)製)を添加することで脱水した。ピロール溶液は、アセトニトリル(関東化学(株)製)にピロール(関東化学(株)製)を添加することで調製し、PNN 化学吸着単分子膜上でポリピロール薄膜を成長させるために使用した。塩化パラジウム(和光純薬工業(株)製)は、PNN 化学吸着単分子膜のピロリル基とピロールを酸化重合させるために、酸化剤として使用した。クロロホルム(和光純薬工業(株)製)、アセトン(和光純薬工業(株)製)、エタノール(ソルミックス A-7、日本アルコール販売(株)製)は、基板表面を有機洗浄するために使用した。塩化銅水溶液は、純水に無水塩化第二銅(和光純薬工業(株)製)を添加することで調製し、基板表面に銅イオンを固定するために使用した。すべての化学薬品は精製せずに使用した。

サンプル基板として、スライドガラス、石英ガラス、およびシリコン基板を使用した。FT-IR 測定の際は、比較的安価であるスライドガラス(松波ガラス(株)製, 76 mm × 26 mm × 1 mm)を使用した。UV-visible 測定の際は、石英ガラス(松波ガラス(株)製, 76 mm × 26 mm × 1 mm)をスライドガラスの代わりに使用した。スライドガラスの光透過波長範囲は 350 nm 以上であり、350 nm より短波長でピロール重合の確認を行うことができないためである。膜厚測定と XPS 測定の際は、香川大学大平研究室から提供されたシリコン基板(10 mm × 10 mm × 1 mm)を使用した。なぜなら、シリコン基板は、スライドガラスや石英ガラスよりも平坦であり、膜厚測定と XPS 測定に適しているためである。

2. 2 実験手順

2. 2. 1 前洗浄

最初に、基板を有機溶媒の入ったビーカーに入れた。そのビーカーを基準線まで水をはった超音波バス US-4R (AS ONE (株)製)内へ置き、クロロホルム、アセトン、エタノールの順に、それぞれ 5 分間ずつ合計 15 分間超音波洗浄を行った。超音波洗浄後、基板をエタノール浴槽から引き上げ、エアガンを用いて大気中室温でドライエアを吹き付け、乾燥した。次に、エキシマ光照射ユニット UER20-172B (ウシオ電機(株)製)を使用して、エキシマランプ(波長 172 nm, 1000 W)を 10

分間照射することにより、基板表面の有機物を酸化除去した。

2. 2. 2 PNN 化学吸着単分子膜の形成

グローブボックス中にドライエアを流し、湿度を 10% 以下に調節した。グローブボックス中で、褐色瓶の中に脱水クロロホルムを少量入れ、次に PNN を添加して溶解させ、さらに脱水クロロホルムを添加して、0.1 M の PNN 希釈液を 50 mL 調整した。引き続きグローブボックス中で、脱水クロロホルム 33 vol% とジメチルシリコン 67 vol% の混合溶媒をシャーレに入れ、前記 PNN 希釈液を添加し、ガラス棒で攪拌して 5×10^{-3} M の PNN 化学吸着液を調製した。

基板表面の有機物を酸化除去した基板を、グローブボックス中で、シャーレに入った PNN 化学吸着液に室温で 2 時間浸漬した。この時、基板はシャーレの底面に対して平行に置いた。グローブボックス中で、基板を PNN 化学吸着液から引き上げ、クロロホルムとアセトンでそれぞれ 5 分間ずつ濯ぎ洗った。基板をグローブボックスから出した後、前洗浄と同様に、クロロホルム、アセトン、エタノールの順番で 5 分間ずつ超音波洗浄を行った。その基板を、エタノールから引き上げ、先述と同様にエアガンを用いて乾燥した。

2. 2. 3 ポリピロール薄膜の作製

少量のアセトニトリル中にピロールを溶解させ、さらにアセトニトリルを添加して、0.2 M のピロール溶液を 20 mL 調製した。表面に PNN 化学吸着単分子膜を結合した基板を、ピロール溶液に室温で 3 分間浸漬した。その後、基板をピロール溶液から引き上げ、自然乾燥した。

少量の純水に塩化パラジウムを溶解させ、さらに純水を添加して、 0.85×10^{-3} M の塩化パラジウム水溶液を 20 mL 調製した。ピロール溶液から引き上げ、自然乾燥した基板を、 0.85×10^{-3} M の塩化パラジウム水溶液に 30 °C で 5 分間浸漬した。液温の制御は、デジタルホットプレート ND-1 (AS ONE (株)製)を用いて行った。基板を塩化パラジウム水溶液から引き上げ、純水で 1 分間濯ぎ洗った。このようにして、PNN 化学吸着単分子膜に結合したポリピロール薄膜を作製した。

2. 2. 4 銅イオンの固定

少量の純水に無水塩化第二銅を溶解させ、さらに純水を添加して、0.1 M の塩化銅水溶液を 50 mL 調製した。そして、前節で作製したポリピロール薄膜を被覆した基板を、0.1 M 塩化銅水溶液に、室温で 90 分間浸漬し、ポリピロールのピロリル基に配位結合を介して銅イオンを捕捉固定した。サンプル表面に残っている未吸着の銅イオンについては、純水による超音波洗浄により除去した。すべての実験工程を図 2 に示す。

2. 3 評価方法

2. 3. 1 水滴接触角測定

PNN が吸着されたこと、そしてポリピロール薄膜が作製されたことを確認するため、水滴接触角測定を行った。PNN 吸着前後と酸化重合前後の静的水滴接触角を測定するため、自動水滴接触角計 CA-VP150 (協和界面化学(株)製)を使用した。水滴接触角測定には、キャビネット型純水製造装置 PRO-0100-002 (オルガノ(株)製)で製造した純水を用い、 $\theta/2$ 法を用いて測定した。液滴量は 3 μ L とした。各基板に対して、水

滴を7点滴下し、最大最少の値を除いた残り5点の平均値を水滴接触角の値とした。この水滴接触角測定は、スライドガラス、石英ガラス、およびシリコン基板上で行った。接触角測定は、全ての基板を十分に乾燥した後にいった。

2. 3. 2 フーリエ変換赤外分光測定

PNN 化学吸着単分子膜の形成後、その膜をフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定によって評価した。スライドガラス上の PNN 化学吸着単分子膜は、外部反射 FT-IR 測定により確認した^{10), 16) ~ 18)}。FT-IR スペクトルの測定波長領域は、 $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ であり、NICOLET 8700 FT-IR (サーモエレクトロン社製) を使用した。MCT-A 検出器の冷却には、液体窒素を使用した。FT-IR 測定前、測定機器のサンプル室に窒素ガスを 5 L/min で5時間吹き込んだ。これは水分と二酸化炭素に依存する吸収を低減させるためである。すべてのスペクトル測定は、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数 1000 回で行った。さらに、すべてのスペクトルに対してオートベースライン補正を行った。

2. 3. 3 紫外-可視分光測定

PNN 化学吸着単分子膜とピロールとの重合を確認するため、紫外-可視分光 (UV-vis) 測定¹¹⁾ を行った。紫外-可視スペクトロメーター V-530 (JASCO Corporation 製) を使用し、吸光モードで常温常圧下で測定を行った。測定した波長領域

は、 $200 - 800 \text{ nm}$ であった。

2. 3. 4 膜厚測定

PNN 化学吸着単分子膜とポリピロール薄膜の膜厚を測定するため、エリプソメーター DHA-XA/M8 (溝尻光学工業(株) 製) を使用した。光源は、ヘリウムネオンレーザー (波長 632.8 nm 、出力 0.8 mW) であり、その入射角を 70 度に設定した。エリプソメーターの測定基板として、シリコン基板を使用し、PNN 化学吸着単分子膜の製膜前後とピロールの酸化重合前後で測定を行った。それぞれの基板に対して、5 点測定し、その平均値を膜厚とした。測定した結果が正しいかどうかは、理論計算ソフト Elmfas32 を用いて計算した理論値と比較することにより確認した。3 層モデル (Si / SiO_2 / air) は、未製膜の基板を測定するために用い、4 層モデル (Si / SiO_2 / PNN-CAM / air または Si / SiO_2 / polypyrrole film / air) は、サンプル基板を測定するために用いた¹⁶⁾。この時の Si の光学定数 (屈折率 $n = 3.865$ 、消衰係数 $k = 0.020$) と SiO_2 の光学定数 (屈折率 $n = 1.465$ 、消衰係数 $k = 0$) は、文献値を参考に設定した¹⁶⁾。

2. 3. 5 X 線光電子分光測定

銅イオンがシリコン基板上のポリピロール薄膜で固定されたことを確認するため、塩化銅水溶液に浸漬した基板に対して、Al の $K\alpha$ 線 (1.4866 eV) を X 線源とする X 線光電子分光

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental processes.

(a) hydrophilic treatment (by ultrasonic washing and excimer light irradiation), (b) forming process of the PNN-CAM (soaking in the PNN chemical adsorption solution), (c) cleaning process (by ultrasonic washing), (d) adding pyrrole monomers process (soaking in the acetonitrile solution containing pyrrole monomers), (e) oxidative polymerization process (soaking in the aqueous solution containing the palladium chloride), (f) immobilization process of the copper ions (soaking in the copper chloride aqueous solution)

(XPS)分析装置 ESCA5500 (株)アルバックファイ製)を用いて定性分析を行った^{10)~11), 19)}。出力範囲は、0-14 eVであった。

XPS測定前に、基板表面は、水を染み込ませたコットンで擦り洗いし、さらに純水で3分間超音波洗浄した。その後、基板表面を十分に乾燥した後に、XPS測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 水滴接触角

スライドガラス表面の処理前後の水滴接触角を表1に示す。未処理のスライドガラスの水滴接触角は 4.5° であり、エキシマランプ照射後のスライドガラスの水滴接触角は 3.2° を示した。この接触角の減少は、基板表面の有機物が酸化除去されたことを示唆している。さらに、PNN吸着後、有機溶媒を用いて超音波洗浄を行ったスライドガラスの水滴接触角は 67.0° であった。この値は、PNN吸着を行った他の文献とほぼ同じ値であり、文献と同様のPNN化学吸着単分子膜が形成されたと判断した¹⁷⁾。そして、ピロール溶液に浸漬した後に酸化重合したスライドガラスの水滴接触角は 60.4° であった。これらの水滴接触角の変化より、ポリピロール薄膜が作製されたと判断した。また、ポリピロール薄膜が固定されているかどうかを確認するため、透明粘着テープ

Table 1 Averaged water contact angle on the slide glass before or after treatment.

Sample condition	θ /deg*
Untreated slide glass	4.5
Slide glass after irradiation of the excimer UV light	3.2
Slide glass after the deposition of the PNN-CAM	67.0
Slide glass after polymerization	60.4
Slide glass after delamination test with tape	60.2

* The averaged contact angle of water drops.

Scotch® BK-12 (住友スリーエム(株)製)をポリピロール薄膜に接着させて剥離する操作を10回繰り返した。テープ剥離後の水滴接触角は 60.3° であった。テープ剥離試験前後で水滴接触角がほとんど変化しなかったことから、ポリピロール薄膜がPNN化学吸着単分子膜を介して強固に基材に固定されていることを確認できた。

さらに、本実験では3種類の基板(スライドガラス、石英ガラス、およびシリコン基板)を用いたため、PNN化学吸着単分子膜の成膜状態が基材に依存するかどうかを水滴接触角の値で比較検討した。PNN化学吸着単分子膜を形成した3種類の基板の接触角を表2に示す。これらの3種類の基板においては、水滴接触角がすべて約 $67 \pm 1^\circ$ であった。この結果は、基材によって成膜状態が大きく変化しなかったことを示唆している。

3.2 FT-IR スペクトル

PNN化学吸着単分子膜のFT-IRスペクトルを図3に示す。 CH_2 の逆対称伸縮振動(ν_{as})に帰属する 2925 cm^{-1} と CH_2 の対称伸縮振動(ν_{s})に帰属する 2850 cm^{-1} に強い吸収を確認できた。この波数における吸収は、PNN吸着を行った他の文献と一致したことから、その文献と同様のPNN化学吸着単分子膜が形成されたと判断できる¹⁷⁾。

一方、ピロリル基も基材上に存在するはずだが、ピロール環内の二重結合に帰属する 1625 cm^{-1} とニトリル基に帰属す

Table 2 Averaged water contact angle on slide glass, quartz glass, and silicon substrate after the deposition of the PNN-CAM.

Substrate covered by the PNN-CAM	θ /deg*
Slide glass	67.0
Quartz glass	67.5
Silicon substrate	66.6

* The averaged contact angle of water drops.

Fig. 3 FT-IR spectrum of the PNN-CAM on the slide glass.

る 1328 cm^{-1} には、吸収を観察できなかった。これは、これらの吸収と残留水分のブロードなバンド($1850\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$)の吸収とが重なったことが原因と考えられる。

3. 3 UV-visible スペクトル

表面に PNN 化学吸着単分子膜を結合した石英ガラス上で、ピロールの重合を繰り返し 3 回行い、それぞれの重合前後で UV-visible スペクトル測定を行った。それぞれの重合後の UV-visible スペクトルを図 4 (a) に示す。細い黒の実線は重合前、太い黒線は 1 回目の重合後、破線は 2 回目の重合後、さらに灰色の線が 3 回目の重合後の測定結果である。図 4 (a) より、1 回目と 2 回目と 3 回目の重合により作製したポリピロール薄膜は、すべて同質の重合膜であることがわかる。

図 4 (b) に差スペクトルを示す。実線は、1 回目の重合前後の差スペクトルである。点線は、2 回目の重合前後の差スペクトルである。破線は、3 回目の重合前後の差スペクトルである。図 4 (b) の実線において、約 230 nm にポリピロールの共役結合を示す強い吸収が見られる。一方、図 4 (b) の他の線は、 230 nm に強いピークを示していない。この結果は、1 回目の重合を行った時点で、PNN 化学吸着単分子膜とピロールの間の重合およびポリピロール膜の形成がほぼ完了し

ていることを示している。

3. 4 膜厚測定

エリプソメーターによる膜厚測定結果を表 3 に示す。UV 照射後のシリコン基板の膜厚測定結果(120.9 nm)は、二酸化ケイ素層の膜厚である。この値を基準とし、PNN 吸着前後で膜厚が 1.7 nm 増加したことより、形成した PNN 化学吸着単分子膜の膜厚は、約 1.7 nm であることがわかった。ソフトウェア ACD/3D Viewer (Advanced chemistry development Inc. 製)を用いて計算した PNN の理論的な分子長は 1.8 nm であり、測定値(1.7 nm)は、理論値とほぼ一致した。また、PNN 吸着を行った他の文献($1.6 \pm 0.5\text{ nm}$)とも一致したことから、その文献と同様の PNN 化学吸着単分子膜が製膜されたと判断できる²⁰⁾。次に、ピロール溶液に浸漬した後に酸化重合を行い、その前後で膜厚を測定した。重合前後で膜厚が 2.1 nm 増加したことより、作製したポリピロール薄膜の膜厚は、 2.1 nm であることがわかった。この結果は、重合方向が面外方向であったことを示している。つまり、ピロールモノマーが、PNN 化学吸着単分子膜のピロリル基の間に入り込むだけでなく、ピロールモノマー同士も重合し、その重合が面外方向へ進んだことを示唆している。

3. 5 XPS スペクトル

XPS 測定用サンプルの作製条件を表 4 に示す。それぞれの基板におけるパラジウムと銅の残存量(固定された量)をグラフ化したものを図 5 と図 6 に示す。図 5 より、ピロール溶液に浸漬してから酸化重合を行った方が、パラジウムの残存量が多いことがわかる。さらに、図 6 より、PNN 化学吸着単分子膜を酸化重合するだけでは銅イオンは固定されず (Sample 3)、ピロール溶液に浸漬した後に酸化重合を行うことで、銅イオンが固定されたことがわかる (Sample 4 と Sample 5)。なお、XPS 測定前に、基板表面を水を染み込ませたコットンで擦り洗いし、さらに純水で超音波洗浄したにもかかわらず、Sample 4 と Sample 5 では銅イオンの存在が確認できた。このことから、銅イオンが、PNN 化学吸着単分子膜とポリピロール薄膜により、基板へ強固に固定されて

Fig. 4 UV-visible spectra of polypyrrole thin film.

(a) UV-visible spectra on the quartz glass before and after polymerization with pyrrole monomers, (b) the subtracted UV-visible spectra

Table 3 Averaged film thickness on the silicon substrate before or after treatment.

Sample treatment	Thickness/nm**
Untreated silicon substrate	178.1
Silicon substrate after irradiation of the excimer UV light	120.9
Silicon substrate after the deposition of the PNN-CAM	122.6
Silicon substrate after polymerization	124.7

** The averaged thickness of the surface layer.

Table 4 Preparation conditions of the samples (silicone substrates) for the XPS measurement.

Sample No.	PNN-CAM	pyrrole monomer	polymerization
1	× ***	×	×
2	○ ****	×	×
3	○	×	○
4	○	○	○
5	○	○	○○ *****

*** untreated, **** treated once, ***** treated twice

Fig. 5 Peak intensities of Pd3d measured on the XPS spectra.

Fig. 6 Peak intensities of Cu2p measured on the XPS spectra.

いることがわかる。

4. 結 論

水滴接触角測定, FT-IR スペクトル, および膜厚測定の結果より, PNN 化学吸着単分子膜の存在を確認できた。そして, 膜厚測定結果と UV-visible スペクトルから, ピロールの重合によるポリピロール薄膜の作製を確認できた。そして, XPS 測定により, ポリピロール薄膜で銅イオンを固定できることを検証した。なお, 水を染み込ませたコットンで擦り洗いしても, 銅イオンは脱離しなかったため, 銅イオンが強固に固定されていることも明らかになった。

銅イオンの固定は, 無機物と有機物などの異種材料の接合を助けることになるかもしれない。例えば, 一般に樹脂と金属との密着性は悪いが, 中間層として, 化学吸着単分子膜を導入して銅を樹脂上に固定することで, 樹脂と金属の密着力が格段に上がるかもしれない。したがって, 本技術は, めっき皮膜の密着力改善に応用できるであろう。現在は, 基材表面を粗面化することで, アンカー効果を向上させて接着力を確保しているが, 基材の粗面化には, 二酸化マンガンを 6 価クロムなどの有害物質が使用されているため, 作業者の人体影響だけでなく, 地球環境にとっても良くない。本技術では,

このような二酸化マンガンを 6 価クロムなどの有害物質の使用量を低減できると期待される。

さらに, 金属イオンのみを選択的に吸着できる技術は, 廃液中の金属不純物の除去や稀少金属の回収にも応用できるかもしれない。つまり, 基材表面にイオン交換膜のような特性を付与できると考えられる。また, 化学吸着単分子膜とポリピロール薄膜はパターンニングが可能であり, 銅イオンの固定場所を任意に決めることもできる。

このようにピロール系化学吸着膜とポリピロール薄膜を介して銅イオンを固定する技術は, 今後, さまざまな応用が期待できるであろう。

謝 辞

本研究を行うにあたって, シリコン基板を提供して頂いた香川大学工学部の大平教授, そして大平研究室の岡田和志氏に, 心よりお礼申し上げます。また, XPS 測定に多大なご協力およびご助言頂いたアルプス電気(株)の宮澤 聡氏と副島和博氏に厚く御礼申し上げます。

(Received February 20, 2009 ; Accepted October 2, 2009)

文 献

- 1) N. Pekel and O. Güven ; *Colloid polym Sci.*, **277**, 277 (1999).
- 2) C. Boscornea ; *Journal of Materials Processing Technology*, **119**, 344 (2001).
- 3) L. Xu, J. Liao and L. Huang ; *Thin Solid Films*, **434**, 121 (2003).
- 4) P. Zhu and Y. Masuda ; *J. Mater. Chem.*, **14**, 976 (2004).
- 5) S. Sawada, Y. Masuda and P. Zhu ; *Langmuir*, **22**, 332 (2006).
- 6) K. Yliniemi and M. Vahvaselkä ; *J. Mater. Chem.*, **18**, 199 (2008).
- 7) J.-F. Liu, L.-G. Zhang, N. Gu, J.-Y. Ren, Y.-P. Wu, Z.-H. Lu, P.-S. Mao and D.-Y. Chen ; *Thin Solid Films*, **327**, 176 (2001).
- 8) J.-Y. Tseng, M.-H. Lin and L.-K. Chau ; *Colloids and Surfaces A*, **182**, 239 (2001).
- 9) R. A. Simon and A. J. Ricco ; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2031 (1982).
- 10) C.-G. Wu and C.-Y. Chen ; *J. Mater. Chem.*, **7**, 1409 (1997).
- 11) D. Cossement, F. Plumier and J. Delhalle ; *Synthetic Metals*, **138**, 529 (2003).
- 12) K. Ogawa, N. Mino and S. Yamamoto ; *Thin Solid Film*, **468**, 240 (2004).
- 13) S. Yamamoto and K. Ogawa ; *Surface Science*, **600**, 4294 (2006).
- 14) A. Malinauskas ; *polymer*, **42**, 3957 (2001).
- 15) M. Can, H. Ozaslan and O. Isildak ; *Polymer*, **45**, 7011 (2004).
- 16) T. Vallant, H. Brunner and U. Mayer ; *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7190 (1998).
- 17) C.-G. Wu and S.-C. Chiang ; *Langmuir*, **18**, 7473 (2002).
- 18) H. J. Kharat, K. P. Kakde and P. A. Savale ; *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 397 (2007).
- 19) L. N. Mitchon and J. M. White ; *Langmuir*, **22**, 6549 (2006).
- 20) C. M. Intelmann, U. Rammelt, W. Plieth, X. Cai, E. Jähne and H. P. Adler ; *Journal of Solid State Electrochemistry*, **11**, 1 (2006).