

技術紹介

1

PEDOT/PSS の導電特性におよぼす添加剤の効果

Effects of additives on the electrical conductivity of PEDOT/PSS films

大西 賢	Ken Onishi	商品開発センター 主任 博士(工学)
國方 亮太	Ryota Kunikata	商品開発センター
中島 伸一郎	Shin-ichiro Nakajima	商品開発センター シニアマネージャー 博士(薬学)

キーワード: PEDOT/PSS, 導電性高分子, 電解質塩, イオン液体

Keywords: PEDOT/PSS, Conducting polymer, Electrolyte, Ionic liquid

要 旨

PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene), は、良好な導電性を示す π 共役系導電性高分子として、タッチパネルや有機薄膜太陽電池用の透明導電膜材料などとして応用されています。ITO 代替を目指した透明導電材料として古くから注目されていますが、その透明性や導電性にはまだ改良の余地が残されています。PEDOT は水や溶媒に難溶のため、この導電性高分子を印刷プロセスなどに適用しようとする場合には、可溶化対策が必要です。そこで、一般には高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸, PSS, を PEDOT に添加した PEDOT/PSS 混合溶液の形態で利用されています。PSS は PEDOT の可溶化に寄与するばかりではなく、PEDOT へのドーパントとしての機能を併せ持つことで導電性向上にも寄与することが広く利用される理由と考えられます。PEDOT/PSS の導電性の向上を目的とする研究例としては、DMF やスルホランなどの高極性溶媒を少量添加する手法などが代表的で、この場合の高極性溶媒の役割は、 π 共役系に対するさらなるドーパントとしての作用や PEDOT 分子の高次構造制御の誘起であると解明されています。

報告者らは、PEDOT/PSS に対して、より大きなイオン強度を示す電解質塩を添加すれば、PEDOT/PSS の導電性はさらに向上するものではないかと考え、開発を進めてきましたので、以下詳細に報告いたします。

SUMMARY

PEDOT, poly (3,4-ethylenedioxythiophene), has been known as a one of π -conjugated conductive polymers that shows an excellent electrical conductivity. Also the application has been developed in recent years as a transparent conductive material for touch panels and OPV devices. Recently, much attention has been paid to the enhancement of the conductivity of the materials, which aims at the substitute for ITO. In general, a large amount of PSS, poly(styrenesulfonate), is mixed with PEDOT to improve the electrical conductivity, as well as it just works to solubilize into an organic media. More, a technique for an addition of a small amount of high polar solvents such as DMF and sulfolane has been developed to improve the electrical conductivity of PEDOT/PSS. The function of the high polar solvent is known as a contribution to the control of highly ordered structure of the PEDOT molecules by replacing PSS molecules with a high polar solvent molecule as other dopant into the π -conjugated system. Based on the explanation, a further improvement of the electrical conductivity of PEDOT/PSS would be expected by an addition of a stronger electrolyte as a dopant into PEDOT molecules. We herein report on an electrical behavior of the PEDOT/PSS hybrid thin film which consists of a large amount of some stronger electrolytes; The presented PEDOT/PSS/electrolyte hybrid thin film shows a high conductivity: the conductivity is two orders of magnitude over the conductivity of the PEDOT/PSS into which the electrolyte was not included. Analyzing the mechanism of the improvement of the electrical conductivity, the following interpretation is to be concluded; the high conductivity shown in this report arises from (i) a formation of an efficient electrical conduction passing by an orientation of PEDOT molecular chain; (ii) decrease of energy barrier for the hopping conduction because of the reduction of the distance between PEDOT molecular chains; and (iii) an ionic conductive improvement between PEDOT clusters.

1. まえがき

これまで、当センターでは次世代の製品開発と新事業の創出を目指し、微細加工技術・高精度薄膜形成技術・高速伝送技術などをコアとした活動を手掛けてきましたが、最近では、取り扱う電子部品やユニットの拡張性をより向上させるために、これらの技術開発に加え、部品メーカーからは川上側の技術である機能性材料技術にも焦点を当てた技術開発に取り組んでいます。本稿では、そのような機能性材料に関する技術開発の一端を紹介させていただきます。

フレキシブルエレクトロニクスは新産業創出に向けた重要なキーワードのひとつとして認識されるようになってきました。⁽¹⁾ とりわけ、印刷技術を製造プロセスの要とするプリンテッドエレクトロニクスと呼ばれる技術領域は、グリーンイノベーションを支える技術として有望視されており、すなわち、リスクの少ない初期投資で多様化するユーザーニーズに対して素早く対応できる優位性を示すことから、近年高い関心が寄せられています。当方らは、数年前よりこのようなプリンテッドエレクトロニクスの到来に焦点を当てた研究開発に取り組んできました。すなわち、①フィルムデバイス、⁽²⁾ ②フィルムデバイス用電気接続(フィルム型コネクタ)、⁽³⁾ ③フィルムデバイス用の配線コーティング⁽⁴⁾ という三つの分野について材料技術的な検討を重ねてきました(図1)。本稿では、フィルムデバイス開発の一部を説明させていただきます。報告者らの手掛けるフィルムデバイス開発では、「小さく・安く・使いやすく」といった製品コンセプトを念頭に技術開発を進めております。たとえば、タッチパネルや有機薄膜太陽電池などの材料開発においては、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)の使用量を大幅に削減すべく、導電性の向上のための材料技術開発を行ってきましたので、以下詳細に説明いたします。⁽²⁾

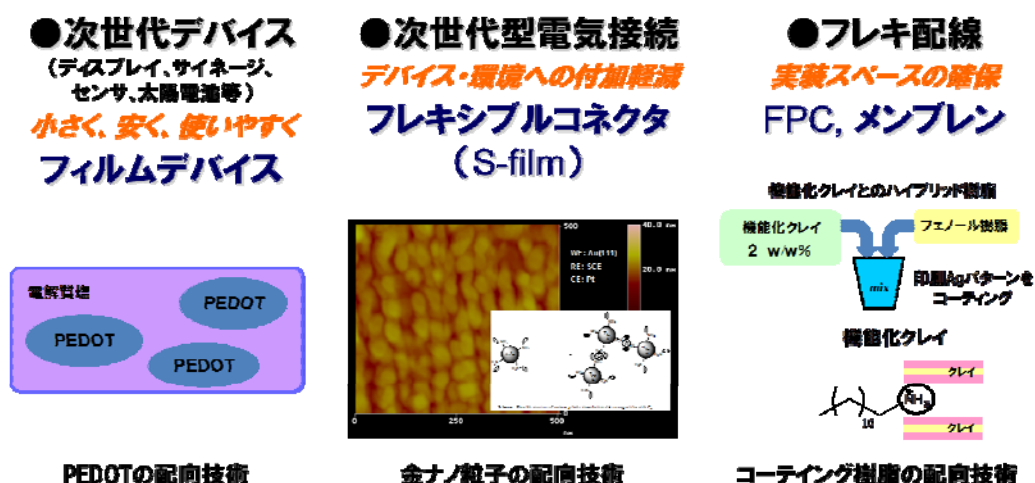


図1. フレキシブルエレクトロニクスのための要素技術

近年、タッチパネル等の表示デバイスの大面積化の進展と相俟って、ITO 代替を目指した透明導電材料の開発が盛んに進められており、なかでもポリチオフェン系の PEDOT をはじめとする π 共役系導電性高分子に対して高い関心が寄せられています。⁽⁵⁾ π 共役系導電性高分子は、印

刷プロセスへの適用が容易であり、かつ軽量で加工しやすく、形状の自由度が高く柔軟性を持つなど金属材料にはない特徴を持つことが注目される理由と考えられますが、一方で透明性や導電性は実用レベルには到達しておらず、それらの特性のさらなる向上が求められているのが現状です。これまで、PEDOT/PSS の導電性を向上させる目的で、PEDOT の結晶化や PEDOT へのドーパ量の増大などが検討されていますが、これらの方法では、材料が不安定化するばかりでなくコストも増大するため実用化の観点からは課題は未解決と考えられます。⁽⁵⁾

PEDOT/PSS (図 2) の導電性向上を目指した分子設計には、低導電性のイオン伝導性高分子に分散した導電体である PEDOT のユニット間距離を短縮させ、PEDOT 鎖間の“導電パス”を形成する技術が必要となります。言い換えれば、PEDOT の分散性や配向性の制御技術が PEDOT/PSS の導電性向上の鍵技術です。⁽⁶⁾ PEDOT/PSS 膜中の PEDOT の分散性や配向性は、その分散溶液中における PEDOT/PSS の高次構造と、その膜形成過程に大きく依存します。

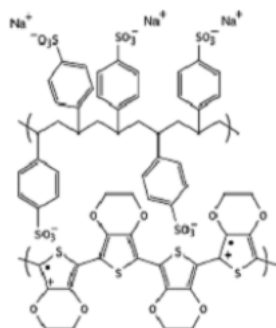


図 2. PEDOT/PSS の分子構造

一般に、溶液中での PEDOT/PSS の構造は PSS のアニオンと PEDOT の δ^+ との静電相互作用により PSS 鎖と PEDOT 鎖が結合した二次構造であることが知られています (図 3 の a)。⁽⁶⁾ PEDOT の分子量は、1,000~2,500 程度 (EDOT 繰り返しユニット 6~18 程度) のオリゴマーであり、PEDOT 鎖長は PSS 鎖長 (平均分子量 100,000 程度) より短いため、その二次構造は PSS 鎖に対して多数の PEDOT 鎖が付着した構造を示します。PSS 鎖は相互に絡み合いゲル状に凝集した三次構造を形成し (図 3 の b)、さらにその三次構造体が高次構造を形成することが知られています (図 3 の c)。⁽⁶⁾ 溶液中で形成された高次構造は、PEDOT/PSS 膜の形成後においてもその高次構造が保持される場合が多いことから、この高次構造の制御こそが PEDOT の分散性や配向性の制御と密接に関わるものと考えられます。⁽⁶⁾ 報告者らは、溶液中での PEDOT/PSS の高次構造制御の観点から分子設計を施せば、PEDOT/PSS 膜の導電性向上が図れるものと考え、これまでにいくつかの成膜手法を提案してきました。⁽²⁾ 本報告では、PEDOT/PSS の高次構造制御を通じて PEDOT の分散性や配向性の制御を図るべく二つのアプローチとして、(i) 添加剤による PEDOT の分散性や配向性の制御を図るアプローチと (ii) PEDOT/PSS 膜を形成する基板表面の改質による PEDOT の分散性や配向性の制御を図るアプローチについて報告します。

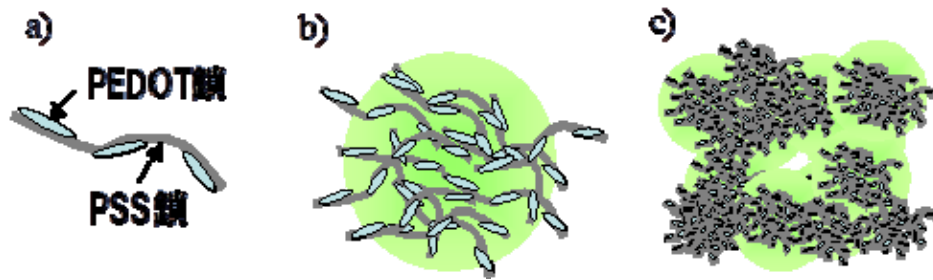


図 3. PEDOT/PSS の構造制御

2. 実験方法

PEDOT/PSS (*Clevios P*, 重量比; PEDOT:PSS = 1:2.5) 1.3 wt% 水溶液に、電解質塩として 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド, EMI-TFSI, リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホン)イミド, LiBETI, リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド, LiTFSI を添加し (PEDOT/PSS に対して ~70 wt%) 混合液を作製しました。混合液をガラス基板上にスピコートし、大気下、120 °C で 30 分間加熱乾燥後、厚さ約 200 nm の薄膜を得ました。得られた薄膜の導電度を直流 4 端子法 (MCP-T600, 三菱化学社製) により測定し、AFM (NanoScope IIIa, ビーコ社製) を用いて膜表面を観察しました。

3. 添加剤による配向性制御

近年、少量の DMF やアルコールなどの高極性溶媒を PEDOT/PSS に添加することにより、導電性が 2~3 桁程度向上するといった報告がなされています。⁽⁷⁾ この導電特性の向上は、PEDOT への二次ドーパント効果、PEDOT の分散性の向上、あるいは PEDOT の単位分子構造であるチオフェン分子の実効 π 共役系の増大などによるものと考えられています。すなわち、高極性溶媒の添加剤により PEDOT の分子構造や配向性が制御され、PEDOT/PSS 膜の導電性向上が図れることが明らかにされています。⁽⁷⁾

一方、5~20 wt% 程度の電解質塩を高分子電解質中に添加すると、高分子電解質がクラスター状の高次構造を形成し、しばしば特異的な特性を示すことが報告されています。⁽⁸⁾ 筆者らは、これらの知見を基に PEDOT の分散性や配向性の制御を図る添加剤として電解質塩に焦点を当てる研究を発想するに至りました。⁽⁹⁾ すなわち、電解質塩の添加に伴い PSS がクラスター化すれば、PEDOT の配向が誘起され PEDOT/PSS 膜の導電性が増大するものと推測しました。そこで、電解質塩のカチオンには PSS のアニオン成分との多点相互作用を期待しストークス半径の大きなりチウムイオンを選択し、アニオン成分にはイオン強度に加え、疎水作用の誘起といった観点からフッ化アルキル基を有するアニオンを選択し、電解質塩の添加効果について調べました。その結果、少量の電解質塩の添加では、導電性の顕著な向上は確認できませんでした (図 4)。すなわち、添加する電解質塩の濃度が 20 wt% 以下では、電解質塩の添加前と同等もしくは低い導電性しか示しませんでした。しかしながら、電解質塩を 30 wt% 以上添加すると、電解質塩の添加前と比

較して大幅な導電性の向上が確認されました。とくに、LiTFSI や LiBETI の添加時には著しい導電性の向上が認められ、LiBETI 添加の場合、最大 75 S/cm の高導電性が発現し、未添加の PEDOT/ PSS 膜と比較して 2 桁以上の導電性の向上が示されました。⁽²⁾

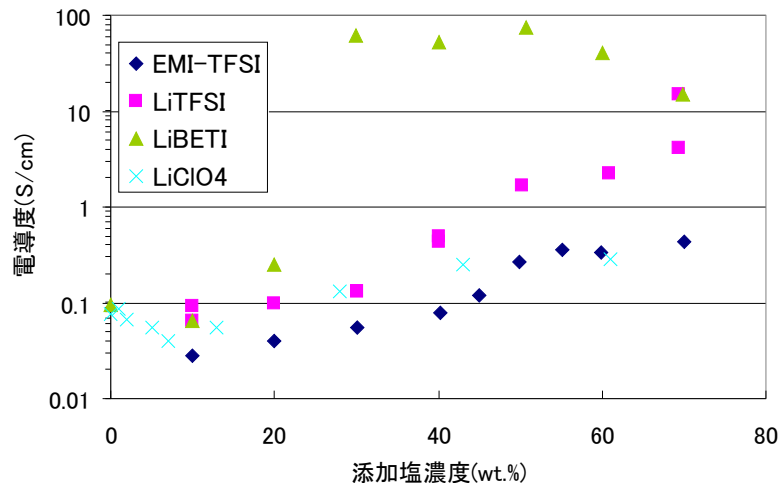


図 4. PEDOT/PSS 膜の電導度に対する電解質塩の濃度依存性

つづいて、LiTFSI 添加による PEDOT/PSS 膜表面について、AFM を用いて観察したところ、25 wt%以上の LiTFSI を含む PEDOT/PSS 膜において、海島状の微細構造が確認されました。この微細構造は、高導電性を示す薄膜ほど明瞭な海島構造を形成し、LiTFSI 濃度 50 wt%においては、その構造は幅 0.5 μm 間隔の網目構造を示しました(図 5)。一方、これとは異なる条件で作製した PEDOT/PSS 膜では、その特異な微細構造は認められませんでした。たとえば、導電性向上に対する電解質塩の添加効果があまり認められない LiClO₄ の場合では、添加率が高濃度でもこの微細構造は全く観測されませんでした。この微細構造が、水に対する溶解性の低いフッ化アルキル基を含む電解質塩を用いた場合においてのみ認められることを考慮すると、この微細構造は PEDOT/PSS 膜が形成される直前の濃厚溶液において、添加した電解質塩の疎水作用が誘起され、水溶液層と PEDOT/PSS を含む有機層への相分離に伴い自己集散的に形成されたものと推測できます。現在のところ、報告者らは、この微細構造中で“導電パス”が形成され導電性が向上したものと推測しています。⁽²⁾

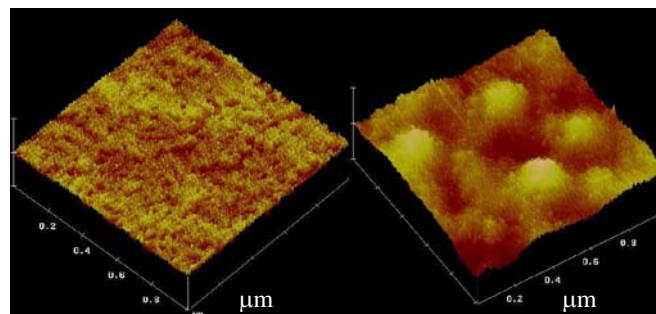


図 5. PEDOT/PSS 膜の表面微細構造: 塩添加無し(左), 50 wt% LiTFSI 添加(右)

4. 基板表面修飾による PEDOT/PSS 膜の配向性制御

前項では、電解質塩を添加剤として用いると溶液中の PEDOT の分散性や配向性が制御され、PEDOT/PSS 膜の導電性が向上することを示しました。⁽²⁾ 本項では基板表面が PEDOT の分散性や配向性の制御、ならびに PEDOT/PSS 膜の導電性に与える効果について報告します。

近年のナノテクノロジーの進展と共に、異種材料・物質状態間の接合界面、とくにそのナノスケールの構造や機能を制御することによりバルクとしての材料・物質の機能を向上させようとする研究が活発に行われており、半導体デバイスや光デバイス開発などにおいて材料特性の著しい進歩が達成されています。これらの知見を基に、ガラス基板と PEDOT/PSS 膜との界面、すなわちガラス基板表面に PEDOT/PSS と相互作用し得るカチオンを修飾すれば、前項に記載の自己集合的な微細構造が基板上に形成され、高い導電性を示す PEDOT/PSS 膜が得られるのではないかと考え、以下に示す実験を行いました。すなわち、カチオン性の表面修飾剤として Aminopropyltrimethoxysilane, APS を用いて基板上に APS の自己組織化単分子 (SAM) 膜を作製し、その SAM 膜上に PEDOT/PSS を塗布乾燥し、約 100 nm の PEDOT/PSS 膜を作製することで、界面の効果を検証しました。

SAM 膜上の PEDOT/PSS 膜の表面抵抗率を測定したところ、同じ膜厚の PEDOT/PSS 膜 (APS による表面修飾を施していない基板) と比較して、その値は 30~40% 程度減少しました。つぎに、この導電性の向上が SAM 膜のカチオンと PSS のアニオンとの静電相互作用による配向性の向上に基づくものであることを確認するために、以下に示す実験を行いました。SAM 膜のカチオン強度を改変すれば、SAM 膜のカチオンと PSS のアニオンとの静電相互作用は変化し、そのことに伴い PEDOT/PSS 膜の導電性も変化するはずですが、SAM 膜のカチオン強度はイオン半径の異なる対アニオンを用いれば種々改変できるので、基板上に修飾された APS 膜を各種電解質塩溶液に浸漬することで対アニオンを交換し、それらが PEDOT/PSS 膜の導電性に及ぼす影響を調べました。その結果、APS の対アニオン種を変更することで PEDOT/PSS 膜の表面抵抗率に大きな差異を認めることができました。求核性を持つためプロトン性極性溶媒中では溶媒分子による溶媒和を受ける塩化物イオン (大きなイオン径) やフッ化アルキル基を含む BETI⁻、TFSI⁻ など、脂溶性の高いアニオン種への変更に伴い、表面抵抗率の低下が示されました。このことは、基板表面に修飾されたイオンが PEDOT/PSS 膜の導電性に影響を与えることを示すものです。現在、APS の対アニオン交換に用いた塩がアニオン交換後にも基板表面に僅かに残存し、その塩のカチオンと PEDOT との間に相互作用が働くことも完全には否定できておりませんが、報告者らは、観察された PEDOT/PSS 膜の導電性向上は、APS のアミノ基の対アニオン交換に伴い、PSS 側鎖に存在するスルホン酸イオンへのアミノ基のアクセプタ性が高まったことによるものと考えています。⁽²⁾

5. 交互吸着膜法表面修飾による PEDOT/PSS 膜の配向性制御

第 3 項では、PEDOT/PSS 膜の作製時に電解質塩を 30wt% という高い濃度で添加すると、PEDOT/PSS 膜の導電性が飛躍的に向上することを示しました (2 桁以上の導電性の向上)。⁽²⁰⁾

一方、第 4 項では、ガラス基板表面にイオンを修飾するだけでも、PEDOT/PSS 膜の表面抵抗率を 30～40%ほど低下させることができることを示しました。本項では、ガラス基板表面に修飾するイオンの PEDOT/PSS 膜の導電性に対する濃度効果について検討いたします。

1992 年、独・Gutenberg 大学の G. Decher らは、プラスの電荷を持つポリマー溶液とマイナスの電荷を持つポリマー溶液に基板を交互に漬けるだけで、各々のポリマーが一分子層毎に積層できる方法論を提唱しました(交互吸着法, LBL 法)。(10) この方法は、環境負荷の少ない水系のウェットプロセスコーティングでありながら、ナノオーダーの厚み制御が可能であるため次世代薄膜コーティングとして注目されており、光学フィルタ、反射防止膜のコーティングなどの機能性材料積層膜として、光学デバイス、電子デバイス、磁気デバイスなどに広く応用されています。

そこで、PEDOT/PSS 膜の作製において、ガラス基板の SAM 膜としてカチオン性の高分子電解質とアニオン性の高分子電解質を交互に吸着させた LBL 膜を用いれば、PEDOT/PSS 膜の導電性に対する SAM 膜のイオン濃度の効果を定量的に調べることができるものと考え、以下に示す実験を行いました。すなわち、APS で修飾したガラス基板を、アニオン性の高分子電解質である PSS に浸漬させ、つづいて、このガラス基板をカチオン性の高分子電解質である Poly(diallyldimethylammonium) chloride, PDADMAC に浸漬させることで LBL 膜を作製しました。LBL 膜の膜厚を吸光度から近似的に見積もった結果(図 6)、3 層の積層で、膜厚は 20 nm に達し、その後の積層過程では、膜厚は緩やかに増加する傾向が示されました。つづいて、交互吸着層数が 1～10 の各 LBL 膜上に *Clevios P* を塗布乾燥し、約 100 nm の PEDOT/PSS 膜を作製しました。それらの PEDOT/PSS 膜の表面抵抗率を測定した結果、LBL 膜が 10 層程度までは、表面抵抗率の値は交互吸着層数に比例して減少し、交互吸着層数が 10 回のサンプルにおいて、LBL 膜処理を施していないサンプル(APS による SAM 膜処理のみの PEDOT/PSS 膜)の表面抵抗率と比較して、その値が 10%程度、低下することが認められました(図 6)。

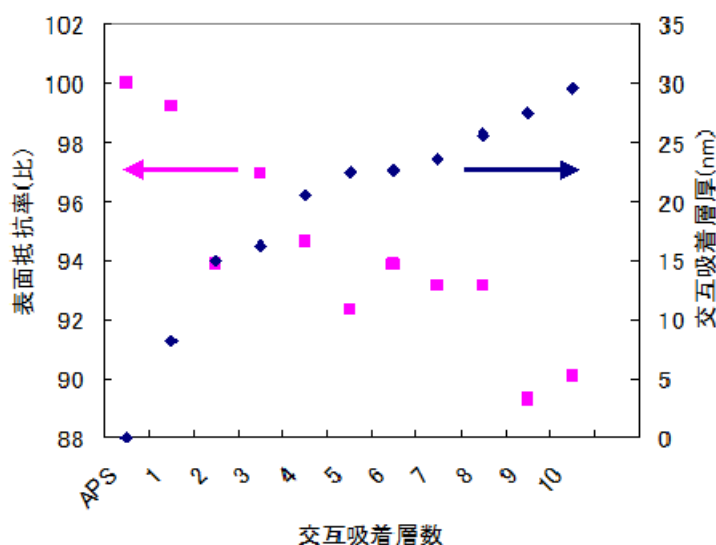


図 6. 表面抵抗率および LBL 膜厚と交互吸着層数の関係

6. まとめ

PEDOT の分散性や配向性の制御を図るべく二つのアプローチとして、(i) 添加剤による PEDOT の分散性や配向性の制御を図るアプローチ (添加剤による配向性制御) と (ii) PEDOT/PSS 膜を形成する基板表面の改質による PEDOT の分散性や配向性の制御を図るアプローチ (表面修飾による配向性制御) の有効性を示すことができました。すなわち、(i) PEDOT/PSS 膜の作製時に電解質塩を 30wt% という高い濃度で添加すると PEDOT/PSS 膜の導電性が飛躍的に向上し (2 桁以上の導電性向上)、また、(ii) ガラス基板表面にイオンを修飾すると PEDOT/PSS 膜の表面抵抗率を 30~40% 低下させることができ、さらに、ガラス基板表面に修飾するイオンを LBL 法にて高濃度化すると、その表面抵抗率を最大で約 10% 低減できることを明らかにいたしました。現在、示された導電性向上の機構について詳細を検討しております。

[参考文献]

- 1) 「有機エレクトロニクス(2012-2013) 離陸するプリントド・エレクトロニクス」, 日経 BP 社, (2012).
- 2) K. Onishi and S. Nakajima, "Enhancement of conductivity on PEDOT/salt hybrid films", *IEEJ Trans. FM*, **130**, 217 (2010).
- 3) S. Nakajima, K. Yamada, and K. Onishi, "Supramolecular Aggregation of Gold Nanoparticles by Potential-Controlled Adsorption", *IEICE Tech. Report*, 2008, OME2008-35, pp. 19- 25; S. Nakajima and K. Onishi, "Supramolecular Aggregation of Gold Nanoparticles Induced by Choosing an Electrode Potential", *IEICE TRANSACTIONS C*, J92-C, pp. 183-184 (2009); R. Mitsui, K. Nomura, S. Takahashi, H. Ushijima, and S. Nakajima, "A Novel Connection System Using a Film-type Connector", *IEEE CPMT Symposium Japan*, (2012).
- 4) Y. Ohtani and S. Nakajima, "Effects of resin-clay nano-composites on the ionic migration inhibitors in Ag-printed circuits", *IEICE Tech. Report*, 2011, EMD2010-140, pp. 29-34; Y. Ohtani and S. Nakajima, "Resin-clay nanocomposites as an ionic migration inhibitor", *The Papers of Technical Meeting on Dielectrics and Electrical Insulation, IEE Japan*, DEI-11-56, pp. 13-16; S. Nakajima, Y. Ohtani, and K. Onishi, "Resin-clay hybrid nanocomposites as an ionic migration inhibitor in Ag-printed circuits", *The 12th Electronic Circuits World Convention Proceedings*, pp. 674-677.
- 5) A. Elschner, *et al.*, "PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer", CRC Press, (2011).
- 6) S. Kirchmeyer and K. Reuter, "Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *J. Mater. Chem.*, **15**, pp. 2077-2088 (2005); Y. -S. Hsiao, W. -T. Whang, C. -P. Chen, and Y. -C. Chen, "High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxy thiophene):poly(styrene sulfonate) film for use in ITO-free polymer solar cells", *J. Mater. Chem.*, **18**, pp. 5948-5955 (2008)
- 7) J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, "Enhancement of electrical conductivity of

- poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-strene sulfonate) by a change of solvents”, *Synth. Met.*, **126**, pp. 311-316 (2002); 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**, pp. 115-117 (2003); M. R. –Reyes, I. C. –Cruz, and R. L. –Sandoval, “Enhancement of the electrical conductivity in PEDOT:PSS films by the addition of dimethyl sulfate”, *J. Phys. Chem. C*, **114**, pp. 20220-20224 (2010); I. C. –Cruz, M. R. –Reyes, M. A. A. –Frutis, A. G. Rodriguez, and R. L. –Sandoval, “Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films”, *Synth. Metals*, **160**, pp. 1501-1506 (2010); J. Ouyang, Q. Xu, C. –W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, “On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylene dioxythiophene):poly(strene sulfonate) film through solvent treatment”, *Polymer*, **45**, pp. 8443-8450 (2004); S. Timpanaro, M. Kemerink, F. J. Touwslager, M. M. De Kok, and S. Schrader, “Morphology and conductivity of PEDOT/PSS folms studied by scanning-tunneling microscopy”, *Chem. Phys. Lett*, **394**, pp. 339-343 (2004).
- 8) 重原淳孝, 大西賢, 「アルミナート型高分子固体電解質」, 小山昇編著「ポリマーバッテリー」, シーエムシー出版, p. 156 (1998)
- 9) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, “High ionic conductivity of polyether-based network polymer electrolytes with hyperbranched side chains”, *Macromolecules*, **32**, pp. 1541-1548 (1999).
- 10) G. Decher and J. Schmidt, “Fine-tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes.”, *Progr. Colloid. Polym. Sci.*, **89**, pp. 160-164 (1992).