

블록공중합체 마이셀 자기조립체

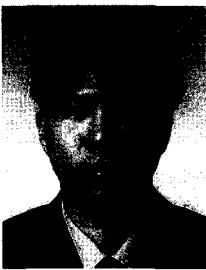
유성일 · 윤상현 · 손병혁

1. 서론

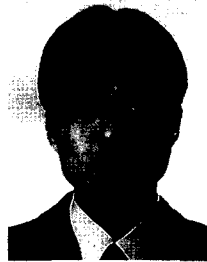
블록공중합체를 한 블록에 대해서만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적인 상분리에 의하여 크기가 50 nm에서 200 nm 정도인 마이셀 구조로 자기조립되며, 그 크기와 형태는 벌크상에서와 마찬가지로 블록공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간과 블록과 용매간의 Flory-Huggins 상호작용계수 (χ) 등에 의해서 결정된다.¹⁻³

블록공중합체 마이셀은 용매에 용해되는 코로나 블록과 용해되지 않는 코어블록으로 이루어지는데, 이러한 구조는 일반적인 유기용매로 용해시키기 힘든 물질을 쉽게 녹일 수 있으며, 콜로이드나 나노입자를 안정화시키는데 유용하다. 특히, 블록공중합체 마이셀을 나노입자 제조에 응용하면 마이셀이 형성하

는 나노구조내에서 나노입자를 직접 합성함으로써 나노구조에 의하여 제어된 나노입자를 합성할 수 있는데, 이러한 방법은 리간드를 이용하여 나노입자를 합성하는 방법에 비해 나노입자의 크기 및 모양의 제어가 용이하며, 보다 낮은 에너지를 이용하여 대량의 나노입자를 생산할 수 있는 방법이다.^{1-5, 17-28} 본 글에서는 블록공중합체 마이셀의 분류와 형성과정에 대



유성일
2001 부산대학교 고분자공학과 (학사)
2001~ 포항공과대학교 신소재공학과
현재 석·박사 통합과정



윤상현
1999 경북대학교 고분자공학과 (학사)
2001 포항공과대학교 신소재공학과 (석사)
2001~ 포항공과대학교 신소재공학과,
현재 박사과정



손병혁
1987 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1989 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1996 MIT Program in Polymer Science and Technology (박사)
1996~ MIT, 박사 후 연구원
1997 University of Wisconsin-Madison, 연구원
1998 포항공과대학교 신소재공학과, 조교수, 부교수
2004 서울대학교 화학부, 부교수
현재

Self-Assembly of Block Copolymer Micelles

포항공과대학교 신소재공학과 (Seong Il Yoo, Sang Hyun Yun, Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea)

서울대학교 화학부 (Byeong-Hyeok Sohn, School of Chemistry, Seoul National University, San 56-1, Sillim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-747, Korea) e-mail: bhsohn@snu.ac.kr

해 먼저 설명한 후, 나노입자나 나노막대와 같은 나노소재를 합성하고 성장시키기 위한 방법과 연구사례를 살펴보도록 하겠다.

2. 블록공중합체 마이셀의 형성과 분류

블록공중합체 마이셀은 임계마이셀 농도 (cmc : critical micelle concentration) 이상의 희박용액에서 자기조립되며, 임계겔농도 (cgc : critical gelation concentration)보다 높은 농도에서는 겔상으로 전이가 일어난다. 또한 자기조립과정이 발열 (또는 흡열)인 경우에는 고정된 농도하에서 임계마이셀온도 (cmt : critical micelle temperature) 이상 (또는 이하)에서 형성되는데, 대개의 경우 크기분포가 균일한 마이셀과 마이셀을 형성하지 못한 고분자 사슬 (unimer) 간의 평형상태로 존재한다. 이때 하나의 마이셀을 형성하는 고분자 사슬수인 응집수 (aggregation number : Z)나 코어, 코로나의 크기 등과 같은 열역학적 상수는 블록공중합체의 구조와 화학적 특성에 의해서 결정되어 진다.¹⁻¹²

일반적인 AB형의 이중 블록공중합체를 B 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면, 코어영역은 주로 A 블록으로 구성되며 코로나영역은 주로 B 블록으로 구성되는 마이셀이 형성되는데, 통상적으로 두 가지 형태의 마이셀 모양이 제시되어왔다. 첫 번째 모델은 **그림 1(a)**처럼 코로나의 크기가 코어의 크기보다 훨씬 더 큰 경우로써 ($N_A \ll N_B$, N_A 와 N_B 는 각각 코어와 코로나 블록의 중합도임) 마이셀의 크기를 코로나의 크기로 가정할 수 있는 경우인데 이러한 마이셀을 “hairy-micelles” 이라고 한다. 또 다른 경우는 **그림 1(b)**와 같이 코어의 크기가 코로나의 크기보다 훨씬 더 큰 경우인데 ($N_A \gg N_B$) 이는 “crew-cut micelles”이라고 분류된다.^{1,2,6}

블록공중합체 마이셀의 또 다른 분류는 양친매성

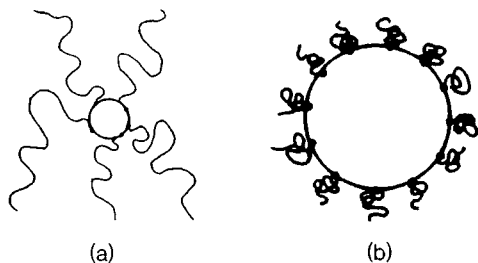


그림 1. (a) hairy-micelle (b) crew-cut micelle.²

(amphiphilic) 블록공중합체에 의해 형성되는 “amphiphilic micelles”인데, 이 경우에는 코어 영역이 A 블록만으로 구성되며, 코로나 영역은 B 블록만이 용매에 의해 팽윤된 상태이며, 용액내에서 마이셀을 이루지 못하는 블록공중합체 사슬 (unimer)은 거의 존재하지 않는 것으로 간주된다. 즉, “amphiphilic micelle”이란 그 구조 (hairy 또는 crew-cut)에 관계없이 $\chi N \gg 10$ 인 경우로써 열역학적으로 SSL (strong segregation limit) 영역에 속하게 된다. 세 가지 종류의 마이셀에 대한 응집수 (Z)와 코어 반지름 (R)에 대한 스케일링 관계식은 아래와 같은 특징을 나타낸다.^{1,2,6}

$$Z \sim \begin{cases} N_A^{4/5}, & \text{hairy micelle} \\ N_A^1, & \text{crew-cut micelle} \\ N_A^2, & \text{amphiphile micell} \end{cases} \quad (1)$$

$$R \sim \begin{cases} N_A^{3/5}, & \text{hairy micelle} \\ N_A^{2/3}, & \text{crew-cut micelle} \\ N_A^1, & \text{amphiphile micell} \end{cases} \quad (2)$$

본 글에서는 특히 양친매성 마이셀에 대하여 논의를 한정시킬 것인데, 이때 양친매성이란 물과 기름의 계면에 대해 적용되는 한정된 의미가 아니라, 계면의 종류와는 무관하게 특정 계면을 안정화시킬 수 있는 성질을 의미한다.¹ 이러한 성질은 양친매성 마이셀이 다양한 형태의 콜로이드 나노소재를 안정화 시키거나 마이셀 구조내에서 나노입자를 합성할 수 있게 하는데, 이러한 현상에 대해서는 제 3절에서 살펴보도록 하겠다.

식 (1)에서 나타낸 것과 같이 양친매성 마이셀은 열역학적으로 SSL (strong segregation limit) 영역의 특징인 응집수 (Z)가 N^2 의존성을 보이는데, 보다 정량적인 연구결과에 의하면 양친매성 마이셀은

$$Z = Z_0 N_A^2 N_B^{-0.8} \quad Z_0 = \frac{36\pi v_0^2}{b_0^2} \quad (3)$$

라는 일반적인 관계를 따르며,^{1,3,5,6} 이 때 N_A 와 N_B 는 각각 코어와 코로나 블록의 중합도, v_0 는 단량체 부피, b_0^2 은 단량체가 코어/코로나 계면에서 차지하는 넓이로써 Z_0 는 코어/코로나 계면에서의 packing parameter로 생각할 수 있다. 따라서, 분자의 화학

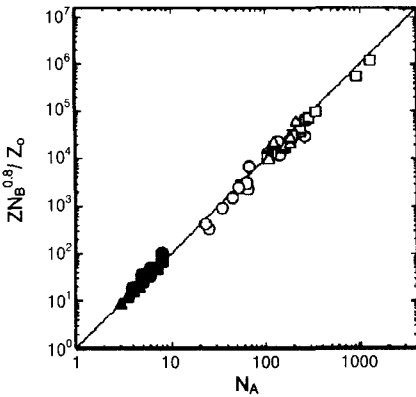


그림 2. 다양한 양친매성 마이셀/용매 계에서의 분자량에 따른 응집수 : poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine)/toluene (□), poly(styrene-*b*-methacrylic acid)/dioxane-water (□), poly(methacrylic acid-*b*-styrene-*b*-methacrylic acid)/dioxane-water (▲), poly(styrene-*co*-maleic anhydride-*g*-ethylene oxide)/water (▼), alkyl ethylene glycol/water (●), alkylammoniumbromide/water (■), alkylsulfonate/water (▲), alkylsulfate/water (▼).⁶

적 성질에 의해 Z_0 값이 결정되면 분자량 제어도 마이셀의 응집수와 그 크기를 조절할 수 있다. 주목할 만한 사실은 식 (3)이 이중 블록공중합체 뿐만 아니라 양친매성을 띄는 이중-, 삼중-, 그래프트- 블록공중합체와 저분자량의 계면활성제 마이셀에 대해서도 적용 가능하다는 것인데, 다양한 구조의 마이셀을 응집수 (Z)와 분자량에 따라 플롯하면 **그림 2**에서처럼 하나의 직선으로 나타난다. 이러한 결과는 양친매성 마이셀이 그 구조와는 무관하게 보편적인 자기조립 원리를 가지고 있음을 나타낸다.^{1,6}

3. 블록공중합체 마이셀과 나노소재

3.1 블록공중합체 마이셀을 이용한 저분자 물질의 용해

일반적으로 고분자 물질은 표면에너지가 낮고, 무기물에 대한 접착력이 나쁘기 때문에 무기물을 고분자 소재내로 도입하는 것은 까다로우며, 따라서 쌍극자 인력이나 수소 (또는 공유)결합등과 같은 특정한 결합력이 필요하다. 고분자와 무기물간의 결합력을 최적화하는 방안으로는 Pearson이 제시한 HSAB (hard-soft acid-base) 원리가 유용한데, Pearson은 유기 소재의 화학적 경도 (chemical hardness)와 무기 소재의 밴드갭 (band gap)을 연관시켜서 다양한 소재를 분류를 하였다.^{1,13} 이에 따르면

모든 금속소재는 연 (soft)하며 대부분이 산성을 띄고, 모든 반도체소재는 연하고 대부분이 염기성을 띄며, (고분자 소재를 포함한) 대부분의 절연체는 경 (hard)한 성질을 지닌다. HSAB 원리는 경한 산성과 경한 염기성, 연한 산성과 연한 염기성 물질사이에 우수한 결합력이 작용함을 설명하는데, 한 예로 Pd(OAc)₂와 같은 금속염은 연한 산 (전위금속이온)과 경한 염기 (아세테이트)가 결합된 형태인데, 블록공중합체 마이셀이 상대적으로 연한 염기 구조 (예 : poly(vinylpyridine))를 지니는 경우에는 금속염이 고분자 사슬과 결합하여 보다 안정한 complex를 형성할 수 있기 때문에, 무기물인 금속염을 마이셀의 구조내로 도입할 수 있다. 따라서 이러한 원리를 이용하면 일반적인 유기용매에 녹지 않는 물질이라도 블록공중합체의 화학구조를 적절히 설계함으로써 마이셀 구조내로 도입시킬 수 가 있으며, 이러한 성질은 특히 나노입자나 유기/무기 복합소재를 블록공중합체 마이셀을 이용하여 합성하는데 유용하다.^{1,3-5,14-26}

3.2 블록공중합체 마이셀을 이용한 나노입자의 합성 및 배열

입자의 크기가 나노미터로 줄어들며 따라 통상적인 벌크소재에서는 관찰되지 않는 여러 가지 새로운 물리적/화학적 현상이 나타나는데,¹⁴⁻¹⁶ 이를 이용하여 새로운 소재를 개발하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 블록공중합체 마이셀은 이미 제조되어진 나노입자를 안정화시키는 수동적인 역할뿐만 아니라, 마이셀이 형성하는 나노구조를 나노리액터 (nano-reactor)로 활용하여 직접 나노입자를 합성할 수 있기 때문에 나노입자의 크기, 모양에 대한 제어가 용이하다.^{1-5,14-28} 이를 위해서는 일반적으로 먼저 마이셀의 코어블록에 나노입자의 선구물질에 해당하는 무기화합물 또는 금속염을 선택적으로 결합시키고, 환원과 산화화 같은 후처리 반응을 통하여 나노입자를 마이셀 코어내에서 선택적으로 합성한다. 이러한 나노리액터 접근법은 도입되는 선구물질의 종류에 따라서 다양한 나노입자의 형성이 가능한데, **표 1**에 보고된 나노입자와 그 선구물질이 정리되어 있다.¹

마이셀 구조내에 형성되는 나노입자의 형태는 핵생성과 성장간의 상대적인 속도에 영향을 받는데, **그림 3**은 PS-*b*-P4VP (polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine)) 마이셀의 코어내에 금 나노입자의 선구체인 HAuCl₄를 도입시킨 후, 환원 반응을 통하여 나노입자를 제조한 연구결과이다. **그림 3(a)**에

표 1. 블록공중합체 마이셀을 이용하여 제조한 나노입자와 그 선구물질. (bTAN=2,3-trans-bis(tert-butylamido)methyl)norborn-5-ene, PA= η^3 -1-phenylallyl).¹

Precursor	Colloid
FeCl ₂ /FeCl ₃	Fe ₂ O ₃
Cd(ClO ₄) ₂ , CdMe ₂	CdS
Pb(ClO ₄) ₂ , PbEt ₄ , PbCl ₂	PbS
ZnEt ₂ , bTAN(ZnPh) ₂	ZnS
Cu(Oac) ₂	CuS
CoCl ₂	CoS
FeCl ₂	FeS
ZnEt ₂ , bTAN(ZnPh) ₂	ZnF ₂
H ₂ PtCl ₆ , Pt(Cp)Me ₃	Pt
PbCl ₂	Pb
bTAN(ZnPh) ₂ , ZnCl ₂	Zn
HauCl ₄ , LiAuCl ₄ , AuCl ₃ , Au(Pme ₃)Me	Au
Cu(OAc) ₂ , Cu(ClO ₄) ₂	Cu
Na ₂ PdCl ₄ , Pd(Cp)PA(OAc) ₂	Pd
Rh(OAc) ₂	Rh
CoCl ₂ , Co ₂ (CO) ₈	Co
NiCl ₂	Ni
AgOAc, AgClO ₄ , AgNO ₃	Ag

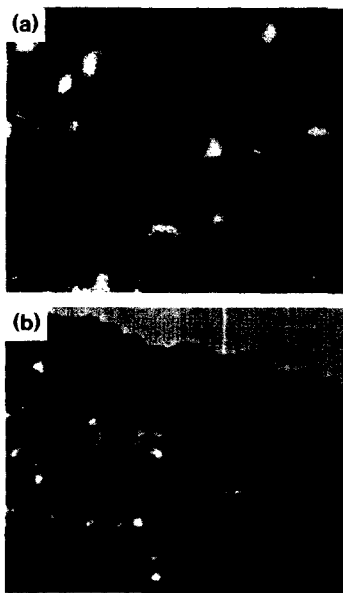


그림 3. PS-*b*-P4VP 블록공중합체 마이셀내에서 금 나노입자의 형태를 제어한 투과 전자현미경 사진.¹

서 보이는 것처럼 강한 환원제인 LiAlH₄를 이용한 경우에는 상대적인 핵 생성 속도가 빠르기 때문에 하나의 마이셀 내에 다수의 나노입자가 형성되며 (산딸기 구조), 약한 환원제인 알킬실란을 이용한 경우에는 반대로 **그림 3(b)**처럼 하나의 마이셀내에 하나

의 나노입자가(체리 구조) 제조된다.^{1,3}

특히, **그림 3(a)**와 같은 산딸기 형태의 구조는 나노입자가 보다 넓은 표면적을 지니기 때문에 촉매로의 활용이 유용한데, Pd 나노입자를 함유한 마이셀 복합소재의 촉매 특성을 연구한 결과, 반응성은 실제 상업적으로 활용되는 Pd 촉매와 견줄만하며, 안정성은 훨씬 더 우수한 것으로 알려져 있다.^{17,19} 또한, θ -용매 내에서는 온도에 따라 마이셀상과 겔상이 가역적이기 때문에 반응 후 반응물과 촉매를 수월하게 분리할 수 있는데, 이는 고전적인 콜로이드 나노입자에서는 알려져 있지 않는 특성이며, 유기물인 고분자와 무기물인 나노입자의 장점이 조합된 사례이다.

선구물질의 도입과 후처리 반응에 의한 나노입자 합성은 마이셀 용액상에서도 가능하지만, 스핀코팅 또는 딥코팅으로 블록공중합체 마이셀을 기판 위에 코팅한 후에도 가능하다.¹⁻⁵ 특히 코팅 조건의 조절에 의하여 블록공중합체 마이셀을 단층으로만 기질 위에 코팅이 가능한데, 마이셀의 크기가 균일하기 때문에 육방형으로 배열이 가능하며, 그 결과 마이셀 코어내에서 합성되는 나노입자도 기질 위에 육방형으로 배열하게 된다. **그림 4**는 기질위에 선구물질이 도입된 PS-P2VP (polystyrene-*block*-poly(2-

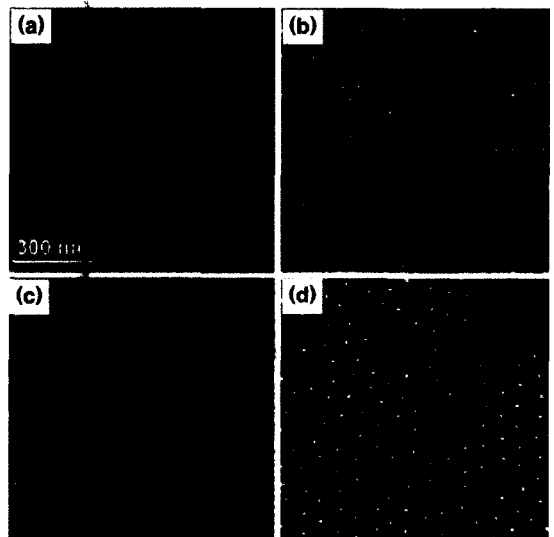


그림 4. 분자량과 선구물질의 양을 제어하여 금 나노입자의 크기와 간격을 제어한 주사 전자현미경 사진; 블록공중합체의 반복단위수와 도입된 선구체의 양은 (a) PS(190)-*b*-P[2VP(HAuCl₄)_{0.2}] (190), (b) PS(500)-*b*-P[2VP(HAuCl₄)_{0.5}] (270), (c) PS(990)-*b*-P[2VP(HAuCl₄)_{0.5}] (385), (d) PS(1350)-*b*-P[2VP(HAuCl₄)_{0.5}] (400) 이다.⁴

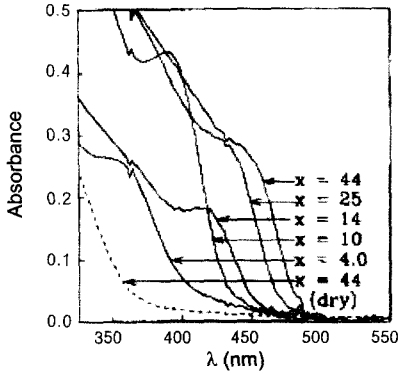


그림 5. PS-PAAc 블록공중합체 마이셀에서 제조된 CdS 나노입자의 흡수 스펙트럼. x는 PAAc 블록의 중합도이다.²⁶

vinylpyridine)) 블록공중합체 마이셀의 단층박막을 코팅하고, 후처리 반응으로 수소 플라즈마를 사용하여 금 나노입자를 합성한 예인데, 블록공중합체의 분자량이나 선구물질의 양을 조절함으로써 나노입자의 크기와 간격의 제어가 가능함을 보여준다.⁴

이러한 나노입자의 크기와 간격의 제어는 나노입자의 전기적, 자기적, 광학적 성질을 제어하는데 유용한데, 이는 나노입자의 물리적 특성은 같은 조성의 같은 구조일지라도 입자의 크기와 모양에 따라서 변하기 때문이다. 한 예로 그림 5는 CdS 나노입자를 PS-PAAc (polystyren-block-polyacrylicacid) 마이셀의 코어에서 합성한 후, CdS 나노입자의 크기를 제어하여 양자구속 효과를 관찰한 사례인데, 코어 블록인 PAAc 블록의 분자량을 증대시킴에 따라서 나노입자의 크기가 커지기 때문에 그림에서 보이는 것처럼 흡수 스펙트럼이 장파장으로 이동하는 것 (red-shift)을 확인할 수 있다.^{25,26}

또한 광학 리소그래피나 전자빔 리소그래피와 같은 하향식 (top-down) 공정과 블록공중합체 마이셀의 자기조립 구조를 조합하여 나노입자의 위치를 제어한 연구사례도 보고되고 있는데,⁴ 광학 리소그래피로 미리 패턴이 제조된 감광제 (photoresist)에 블록공중합체 마이셀을 코팅한 후 나노입자를 제조하고, 그 후 감광제를 선택적으로 제거하면 그림 6과 같이 선택적인 영역내에서만 나노입자를 제조할 수 있다.

3.3 블록공중합체 마이셀을 이용한 나노소재 제조

블록공중합체 마이셀에 의해서 제조되는 정렬된 나노입자는 다른 형태의 나노소재를 제조하기 위한 물질로도 응용이 가능한데, 그림 4에서와 같이 잘 정렬된 나노입자를 기판위에 제조하고 이를 에칭 마스

크로 응용하면 그 패턴을 다른 재료로 전사 (transfer) 할 수 있으며,^{22,23} 나노입자를 촉매로 활용한 후 VLS (vapor-liquid-solid) 기구 등을 통해 나노막대를 성장시킨 연구 결과도 있다.²⁴ 그림 7은 금 나노입자를 GaAs 기판위에 제조한 후 RIE(reactive ion etching)법으로 GaAs 나노컬럼을 제조한 사례인데 나노컬럼의 직경은 나노입자에 의해서 직접 제어가 되었으며 (그림 7(a)), 그 후 나노컬럼 위에 다시 금을 증착시키고 (그림 7(b)), GaAs 컬럼을 piranha 용액으로 제거시키면 나노포러스한 금 박막을 제조할 수도 있다 (그림 7(c)).

벌크상의 블록공중합체가 가지는 구형, 원통형, 판상형의 나노구조를 이용하여 마이셀을 형성하는 연구사례도 보고되고 있는데, 그림 8에서처럼 벌크상에서 형성되는 나노구조를 하나의 블록만 가교한 후 다시 용해시킨 경우에는 용액내에서 그 구조가 그대로 유지될 수 있기 때문에 구형, 원통형, 판상형의 마이셀이 제조 가능하다.²⁷ 이러한 형태의 마이셀을 다

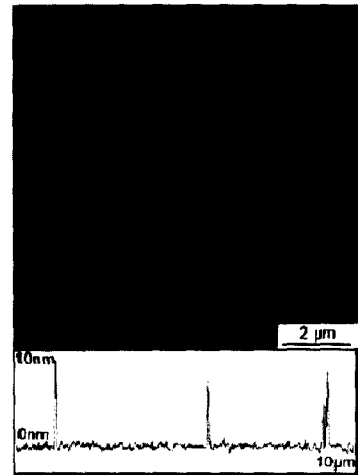


그림 6. 광학 리소그래피와의 조합에 의해서 링 형태로 위치가 제어된 금 나노입자의 원자현미경 사진.⁴

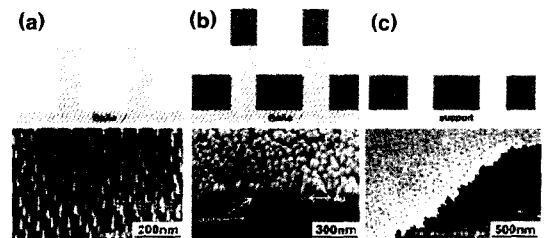


그림 7. 나노 포러스한 금 박막을 성장시킨 일련의 공정과 주사전자현미경 사진.²²

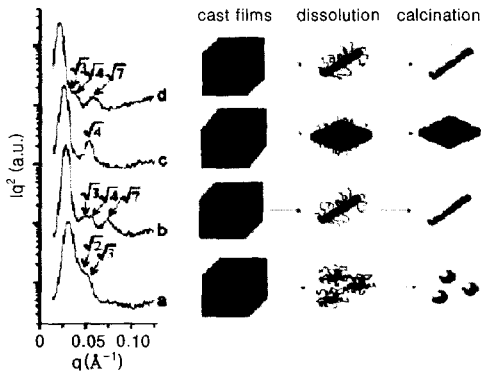


그림 8. 벌크상의 블록공중합체 구조를 이용하여 다양한 형태의 마이셀과 나노소재 제조하는 개요도.²⁷

시 나노리액터로 활용하면 나노입자 뿐 아니라 나노막대 또는 나노평판 등의 다양한 나노소재를 제조할 수 있다. 비슷하게 블록공중합체 마이셀의 코어나 코로나 영역을 가교시키면, 그 구조적 안정성을 훨씬 더 증대시킬 수 있는 보고도 있었는데, 최근에는 원통형의 PI-PFS (polyisoprene-block-poly(ferrocenyldimethylsilane)) 블록공중합체 마이셀을 코로나 블록을 가교시킨 후, 열분해를 통하여 원통형의 철 나노선을 제조한 연구결과도 발표 되었다.²⁸

4. 결론

지금까지 블록공중합체 마이셀의 자기조립 원리와 마이셀이 형성하는 나노구조를 나노소재의 제조에 응용하는 연구에 대하여 알아보았다. 블록공중합체 마이셀을 이용한 나노소재의 합성은 소재의 다양성과 그 크기, 간격, 위치의 제어성이 우수한데, 이러한 기술은 마이크로스케일과 나노스케일 사이를 질서 정연하게 연결하는 것을 가능하게 해줌으로써 고밀도의 메모리 소자나 저장매체로의 응용이 가능하며, 단일전자 소자와 같은 새로운 소자 제조에 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 하지만 이러한 잠재적인 응용가능성을 실현시키기 위해서는 효율적인 전자이동의 제어, 단위소자간 연결 등을 위해 블록공중합체 마이셀에 의해 제조된 나노구조의 결합의 제어가 중요하며, 또한 합성된 나노소재의 전기, 광학, 자기, 촉매 특성 분석 및 개선에 대한 연구도 요구된다.

참고문헌

1. S. Förster and M. Antonietti, *Adv Mater.*, **10**, 195 (1998).
2. I. W. Hamley, "The Physics of Block Copolymers", Oxford University Press, New York, 1988.
3. J. H. Fendler, "Nanoparticles and Nanostructured Films", Wiley-VCH, Weinheim, 1988.
4. R. Glass, M. Möller, and J. P. Spatz, *Nanotechnology*, **14**, 1153 (2003).
5. S. Förster and T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 688 (2002).
6. S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, and M. Antonietti, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9956 (1996).
7. E. B. Zhulina and T. M. Birshtein, *Vysokomol. Soedin.*, **27**, 511 (1985).
8. A. Halperin, *Macromolecules*, **20**, 2943 (1987).
9. R. Nagarajan and K. Ganesh, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5843 (1989).
10. J. Noolandi and K. M. Hong, *Macromolecules*, **16**, 1443 (1983).
11. M. D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, **18**, 657 (1985).
12. L. Leibler, H. Orland, and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, **79**, 3550 (1983).
13. R. G. Pearson, *L. Chem. Educ.*, **64**, 561 (1987).
14. G. Schmid, *Mat. Chem. Phys.*, **29**, 133 (1991).
15. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
16. W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986).
17. S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10116 (1997).
18. M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, and M. Seregina, *Adv. Mater.*, **7**, 1000 (1995).
19. A. B. R. Mayer and J. E. Mark, *Colloid Polym. Sci.*, **275**, 333 (1997).
20. H. Saito, S. Okamura, and K. Ishizu, *Polymer*, **33**, 1099 (1992).
21. J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, and M. Möller, *Langmuir*, **16**, 407 (2000).
22. M. Haupt, S. Miller, R. Glass, M. Arnold, R. Sauer, K. Thonke, M. Möller, and J. P. Spatz, *Adv. Mater.*, **15**, 829 (2003).
23. J. P. Spatz, T. Herzog, S. Mößmer, P. Ziemann, and M. Möller, *Adv. Mater.*, **11**, 149 (2002).
24. M. Haupt, A. Ladenburger, R. Sauer, K. Thonke, R. Glass, W. Roos, J. P. Spatz, S. Riethüller, and M. Möller, *J. Appl. Phys.*, **93**, 6252 (2003).

25. M. Moffit, L. McMahon, V. Pessel, and A. Eisenberg, *Chem. Mater.*, **7**, 1185 (1995).
26. M. Moffit and A. Eisenberg, *Chem. Mater.*, **7**, 1178 (1995).
27. C. B. W. Garcia, Y. Zhang, S. Mahajan, F. DiS
alvo, and U. Wiesner *J. Am. Chem. Soc.*, **125**,
13310 (2003).
28. X-S. Wang, A. Arsenayult, G. A. Ozin, M. A.
Winnik, and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**,
12686 (2003).