

## 자기조립 이중블록공중합체와 졸-겔 공정을 이용한 이산화티타늄과 이산화규소 2차원 나노점 및 나노선 배열의 모폴로지 제어

차민아 · 장윤희 · 김동욱<sup>†</sup> · 김동하\*  
이화여자대학교 화학나노과학과  
<sup>†</sup>한국화학연구원 소재연구소  
(2008. 5. 12 접수)

### 2D Nanodot and Nanowires Arrays of Titania and Silica with Tunable Morphologies via Self-Assembled Block Copolymers and Sol-gel Chemistry

Min-Ah Cha, Yoon Hee Jang, Dong Wook Kim<sup>†</sup>, and Dong Ha Kim\*

Department of Chemistry and Nano Science, Ewha Womans University, 11-1 Daehyun-Dong,  
Seodaemun-Gu, Seoul 120-750, Korea

<sup>†</sup>Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
19 Sinseongno, Yuseong-ku, Daejeon 305-600, Korea

(Received May 12, 2008)

**요약.** 졸-겔 공정과 폴리스티렌-폴리에틸렌옥시드 이중블록공중합체의 자기조립 성질을 이용하여 나노구조가 제어된 블록공중합체-이산화티타늄과 블록공중합체-이산화실리콘 하이브리드 박막을 제조하였다. 졸-겔 전구체는 폴리에틸렌옥시드 블록에 선택적으로 도입되며, 블록공중합체에 대한 졸-겔 전구체의 상대적인 양을 증가시키면 폴리에틸렌옥시드 영역의 상대적인 부피가 증가하게 되고, 생성된 박막은 0차원 나노점에서 1차원의 나노선 배열에 이르는 다양한 표면구조를 갖게 된다. 이렇게 만들어진 최종 나노소재에서 폴리스티렌 블록과 무기물 전구체를 포함하는 폴리에틸렌옥시드 블록이 갖는 조성이 대칭에 가까우면 나노선 구조를, 비대칭에 가까우면 나노점 구조를 이루려는 경향을 나타낸다. 블록공중합체와 졸-겔 전구체의 상대적인 함량이 동일한 경우, 비대칭 조성의 폴리스티렌-폴리에틸렌옥시드 이중블록공중합체를 템플레이트로 이용하면 더 균일한 무기물 나노점 배열이 생성되었다.

**주제어:** 자기조립, 블록공중합체, 산화티타늄, 산화규소, 나노점, 나노선, 졸-겔 공정

**ABSTRACT.** Hybrid thin films composed of poly(styrene-*b*-ethylene oxide)(PS-*b*-PEO) and TiO<sub>2</sub> (or SiO<sub>2</sub>) with controlled morphology were fabricated using cooperative sol-gel chemistry and block copolymer(BCP) self-assembly. The inorganic precursors were selectively incorporated into PEO, and the volume fraction of PEO domain is increased with increasing sol-gel precursor/BCP ratio. The generated films exhibit various surface morphologies ranging from 0D nanodot to 1D nanowire arrays. If the composition of hybrid sol-gel/BCP is symmetric, the resulting film has nanowire morphology, whereas nanodot pattern was obtained from asymmetric composition. Given the same sol-gel precursor/BCP ratio, more uniform arrays of inorganic nanodots were induced when BCP template with asymmetric composition was employed.

**Keywords:** Self-assembly, Block Copolymer, Titania, Silica, Nanodot, Nanowire, Sol-gel Process

## 서 론

다양한 크기를 가지는 여러 종류의 물질들 - 원자, 분자, 클러스터, 콜로이드, 고분자, 바이오 고분자 등 - 은 자기조립(self-assembly) 현상을 통하여 더 높은 단계의 구조적인 조직과 복잡성을 띠게 된다. 자기조립의 종류에는 초분자, 블록공중합체, 콜로이드, 다층막(layer-by-layer) 자기조립 및 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM) 등이 널리 알려져 있다.<sup>1,2</sup>

이 가운데 블록공중합체는 두 개 이상의 고분자가 한쪽 끝이 공유결합으로 연결된 형태로 합성된 고분자로, 자발적인 상분리에 의하여 10 nm에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 나노구조를 형성한다. 자기조립된 나노구조의 형태와 크기는 블록공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory-Huggins 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 특히 가장 간단한 형태인 AB 이중 블록공중합체는 판상형, 자이로이드형, 원통형, 구형, 라멜라형 등의 나노구조를 형성한다. 또한 블록공중합체를 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀을 형성한다. 즉 블록공중합체의 나노구조는 크기뿐만 아니라 형태의 조절도 가능하며, 나노구조의 화학적 특성에 대해서도 선택이 가능하여 나노기술 분야에 적용하는 데에 유리한 장점을 갖고 있다.<sup>3,5</sup>

블록공중합체를 이용한 연구는 매우 다양한데, 그 중 블록공중합체를 주형(template)으로 이용하여 무기물 또는 금속 나노구조를 유도·합성하는 연구가 활발하다. 이 경우 일반적으로, 블록공중합체 주형의 구조를 모방한 형태 또는 규칙적인 구조를 가지는 형태의 생성물을 얻을 수 있다.<sup>6-19</sup>

이산화티타늄은 화학적 센서, 태양전지, 촉매와 같은 분야에 응용가능한 물질로서 각광을 받아 왔다. 많은 경우에 나노구조화된 이산화티타늄은 양자구속 효과(quantum confinement)와 표면 효과(surface effect)로 인해 매우 특이하고 향상된 성질을 가진다. 크기와 모양 및 주기적인 배열의 제어는 물질이 특정한 성질을 띠도록 하는데 있어서 가장 중요한 부분이다.<sup>20,28</sup> 나노구조화된 이산화티타늄을 만드는 방법에는 열수(hydrothermal) 합성, metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), 졸-겔 주형 방법(sol-gel template method)

등이 알려져 있다.<sup>29-37</sup>

이러한 배경 하에 블록공중합체 자기조립과 졸-겔 공정을 결합하여 형태, 조성 및 크기가 제어된 이산화티타늄 나노소재를 유도하는 것은 매우 흥미 있는 전략이다. 최근 Freer 등은 양친성 poly(styrene-b-ethylene oxide) (PS-b-PEO) 블록공중합체와 silsesquioxane 전구체의 혼합용액으로부터 모폴로지 및 배향이 조절된 mesoporous organosilicate 박막을 제조하는 실험 연구 결과를 발표한 바 있다.<sup>38</sup> 이 연구에서는 블록공중합체 용액과 졸-겔 전구체 용액의 상대적인 비율 조절과, 코팅된 박막에 대한 용매 어닐링 후처리를 통해 구조를 제어하는 것에 중점을 두고 있다.

본 연구에서는 PS-b-PEO와 titania 또는 silica 졸-겔 전구체(sol-gel precursor)를 이용하고 용액 제조 시에 관련된 실험적 변수를 조절함으로써 다양한 표면 모폴로지를 갖는 PS-b-PEO/titania와 PS-b-PEO/silica 하이브리드 나노소재를 합성하는 연구를 수행하였다. 블록공중합체와 전구체 혼합용액에서의 상대적인 함량비와 블록공중합체의 조성을 선택적으로 조절함으로써, 대면적에 걸친 고밀도의 나노점(nanodot)과 나노선(nanowire) 2차원 배열을 유도할 수 있음을 보여준다. 본 연구는 블록공중합체와 졸-겔 전구체의 상보적인 자기조립현상을 제어하여 일정한 경향성을 갖는 반도체 산화물 모폴로지를 얻어 냈다는 것과 사용된 실험적 기법이 다른 무기물 나노소재의 제조에도 일반적으로 적용될 수 있는 보편적인 원리를 제시하고 있다는 점에서 의미가 있다.

## 실험 및 방법

### 시약 및 재료

Poly(styrene-b-ethylene oxide) (PS-b-PEO,  $M_{n,PS}=20000$  g/mol,  $M_{n,PEO}=6500$  g/mol,  $M_w/M_n=1.06$ )와 Poly(styrene-b-ethylene oxide) (PS-b-PEO,  $M_{n,PS}=9500$  g/mol,  $M_{n,PEO}=9500$  g/mol,  $M_w/M_n=1.07$ )는 Polymer Source Inc. (Canada)에서 구입하여 사용하였다. 졸-겔 전구체(sol-gel precursor)로 사용된 titanium tetraisopropoxide (TIP)와 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)는 Sigma Aldrich Inc. (USA)에서 구입하여 사용하였다. 최종적으로 얻어진 하이브리드 나노소재를 코팅한 실리콘 기판(silicon wafer)은 Ultrapak Inc.의 4" wafer를 사용하였다. HCl과 1,4-dioxane, isopropanol은 Duksan Pure

Chemical Co., Ltd. 에서 제조한 것을 사용하였다.

### 기기

최종 용액을 회전코팅 하는 데에는 마이나스 시스템(주)의 Spin-1200D를 사용하였고, 박막 표면의 모폴로지를 관찰하는 데에는 Digital Instruments Dimension 3100 scanning force microscope를 tapping mode로 사용하였다.

### 블록공중합체 용액의 제조

용매로는 PS와 PEO 블록 양쪽 성분에 친화성을 갖는 1,4-dioxane을 사용하였다. PS-b-PEO(20.0 k-6.5 k)와 PS-b-PEO(9.5k-9.5 k) 두 가지 각각을 1,4-dioxane에 녹여 1 wt%의 블록공중합체 용액 두 가지를 만들었다.

### 졸겔 전구체(sol-gel precursor)의 제조

Titania를 만들기 위한 전구체는 HCl(37%) 0.12 g, isopropanol 2.5 mL, TTIP 0.37 g를 섞은 후 약 2시간 동안 stirring하여 만들었다. Silica를 만들기 위한 전구체는 물 비를 TEOS : HCl : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.004 : 5로 하여, 이 세 가지를 섞은 후 약 1시간 동안 stirring하였다. 섞어 준 각 시약의 양은 기존의 논문들을 참고하였다.<sup>19(a),39</sup>

### 최종 용액의 제조

먼저 만들어 둔 블록공중합체 용액과 졸-겔 전구체(sol-gel precursor)를 다양한 비율로 섞어서 12시간 이상 stirring하였다. 블록공중합체와 졸-겔 전구체 양의 상대적인 비율에 따른 PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/titania 복합나노소재의 표면 모폴로지 변화 관찰을 위해 EO에 대한 TTIP의 몰 비를 1.184에서 7.104까지 변화시켰다.

PS-b-PEO/silica 복합나노소재의 경우에도 마찬가지로, 블록공중합체 용액에 대한 졸-겔 전구체(sol-gel precursor)의 비율을 변화시켜 보았다. PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)를 사용한 경우 비율을 5에서 50 vol%까지 변화시켰고, PS-b-PEO(20.0 k-6.5 k)를 사용한 경우에는 비율을 30에서 70 vol%까지 조절하여 생성된 모폴로지를 관찰하였다.

또한 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 변화하는 표면 모폴로지도 관찰하였다. 이와 같이 다양한 비율

을 가지는 최종 용액을 실리콘 기판 위에 2500 rpm으로 120초 동안 회전코팅(spin coating)한 후, AFM으로 표면 모폴로지를 관찰하였다.

## 결과 및 고찰

### PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/titania 복합나노소재의 표면 모폴로지

표면 모폴로지가 제어된 블록공중합체와 titania로 구성된 하이브리드 나노소재의 합성을 먼저 고찰하였다. 이 때, 블록공중합체는 PS와 PEO의 분자량이 같은, 대칭 형태의 조성을 갖는 것을 채택하였다. 블록공중합체 용액에 대한 TTIP 졸-겔 전구체의 양이 증가함에 따라 나타나는 모폴로지 변화를 관찰하기 위해 물 비, 즉 TTIP/EO의 값을 1.184에서 7.104까지 점점 증가시켰다(Fig. 1). TTIP가 가장 조금 들어간 Fig. 1(a)에서는 별다른 특징을 보이지 않다가, (b)에 와서는 뚜렷한 나노선(nanowire) 구조를 가졌다. (c)에서 (d)로 가면서 TTIP의 양이 점점 많아지면서 다시 나노점(nanodot) 구조를 보였다. 같은 나노점(nanodot) 구조일 경우에는, TTIP의 양이 많아질수록 단위면적 안에 존재하는 나노점(nanodot)의 개수도 더 많아지는 모습을 나타내었다.

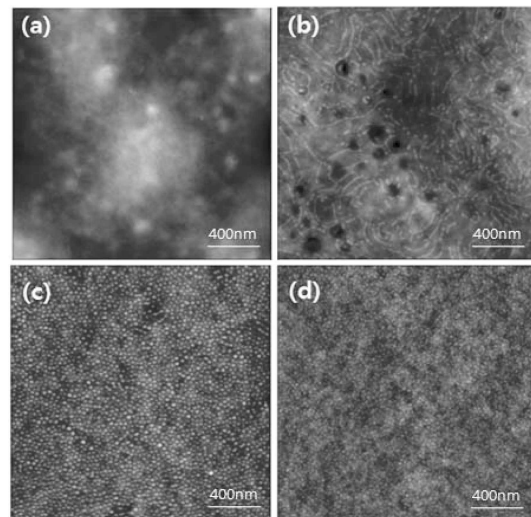


Fig. 1. PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/titania로부터 얻어진 나노선, 나노점 배열의 height contrast AFM image. TTIP/EO의 몰 비 (molar ratio)는 각각 (a) 1.184, (b) 2.368, (c) 3.552, (d) 7.104.

### PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/silica 복합나노소재의 표면 모폴로지

Titania에 이어서 silica를 포함한 하이브리드 나노소재를 유도하기 위하여, 블록공중합체 용액에 대한 TEOS 졸-겔 전구체의 양이 증가함에 따라 나타나는 표면 모폴로지 변화를 관찰하였다. TEOS는 TTIP처럼 물 비를 정하여 용액을 섞지 않고, 임의로 블록공중합체와 졸-겔 전구체 간의 부피 비를 정하여 여러 종류의 최종 용액을 만들어 보았다. TEOS를 사용하는 경우는, TTIP를 사용하는 경우에 비해 stirring 시간을 짧게 했음에도 불구하고 용해성이 우수하였으며, 더욱 명확하고 뚜렷한 모폴로지의 변화를 관찰할 수 있었다. 이러한 실험 결과에 비추어 보았을 때, TEOS 졸-겔 전구체가 TTIP 졸-겔 전구체보다 상대적으로 PEO 블록에 더 수월하게 들어가는 성질을 가졌음을 알 수 있었다.

Fig. 2에서는 (a)에서 (f)로 감에 따라 졸-겔 전구체

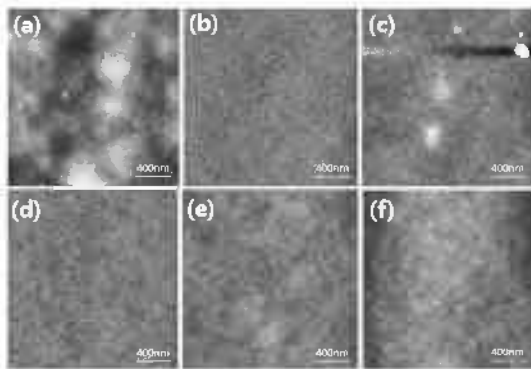


Fig. 2. PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/silica로부터 얻어진 나노선, 나노점 배열의 height contrast AFM image. 블록공중합체 용액에 대한 졸-겔 전구체의 부피비는 각각 (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50 vol%.

의 양이 점점 증가한다. 처음 5 vol%에서는 나노선(nanowire) 구조가 나타났고, 졸-겔 전구체의 양이 증가함에 따라 나노선의 길이가 점점 짧아지면서 나노점(nanodot) 구조가 나타나다가, 30 vol%일 때는 완전히 나노점만 존재한다. TEOS 졸-겔 전구체는 PEO 블록에 선택적으로 들어가게 되는데, 전구체의 양이 점점 많아질수록 처음에 1:1에 가까웠던 두 블록의 길이가 달라지며 불균형을 이루게 되고, 따라서 초기의 라벨라 구조가 마이셀 형태로 변화하게 되는 것이다. 졸-겔 전구체의 양이 더욱 증가하여 40 vol%가 되면, 단위면적 당 나노점의 개수가 감소한 것을 볼 수 있다. 50 vol%에서는 나노점의 개수가 현저히 감소하여 거의 보이지 않는다. TEOS 졸-겔 전구체가 50 vol% 함유된 박막의 표면 성분을 조사하기 위하여 energy dispersive spectroscopy(EDS) 실험을 수행하였다(Fig. 3). 박막 표면의 임의의 위치에서 측정된 EDS spectrum에서 Si 성분이 관찰되는 것으로부터 표면에는 SiO<sub>2</sub>가 혼합된 PEO 영역이 선택적으로 위치하고 있는 것을 알 수 있다.

### PS-b-PEO(20.0k-6.5k)/silica 복합나노소재의 표면 모폴로지

다음에는 PS 부분의 분자량이 PEO에 비하여 상대적으로 큰 비대칭 형태의 블록공중합체를 템플레이트로 이용하여 유사한 실험을 전개하였다. PS-b-PEO(20.0 k-6.5 k)를 사용했을 때에도 PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/silica 복합나노소재의 경우와 비슷한 모폴로지 변화를 관찰할 수 있다(Fig. 4). 이 경우에도 Fig. 2의 (d), (e), (f)에서와 마찬가지로, 졸-겔 전구체의 양이 점점 많아질수록 단위면적 당 나노점의 개수가 감소하는 경향을 보인다. 졸-겔 전구체의 양이 70 vol%가

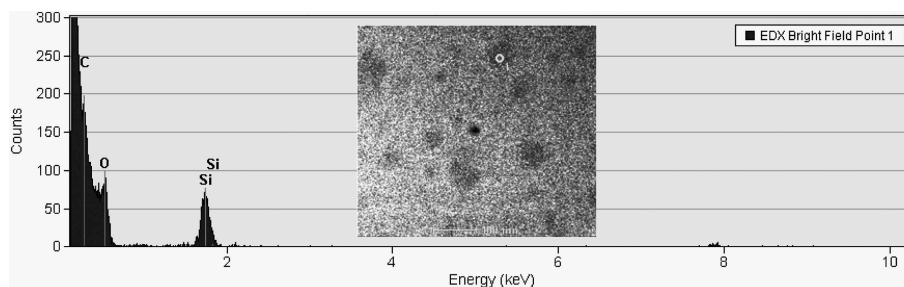


Fig. 3. PS-b-PEO(20.0 k-6.5 k)/silica (Fig. 2(f))의 TEM image와 붉은색 원으로 표시된 위치에서 측정된 EDS spectrum(참고로 TEM image 중앙의 검은 반점은 전자빔의 조사에 의해 손상된 부분을 나타낸다).

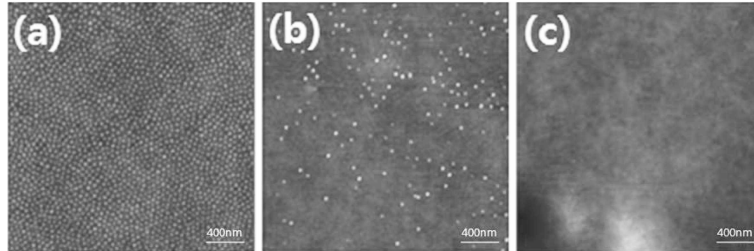


Fig. 4. PS-b-PEO(20.0 k-6.5 k)/silica로부터 얻어진 나노점 배열의 height contrast AFM image. 블록공중합체 용액에 대한 졸-겔 전구체의 부피비는 각각 (a) 30, (b) 50, (c) 70 vol%.

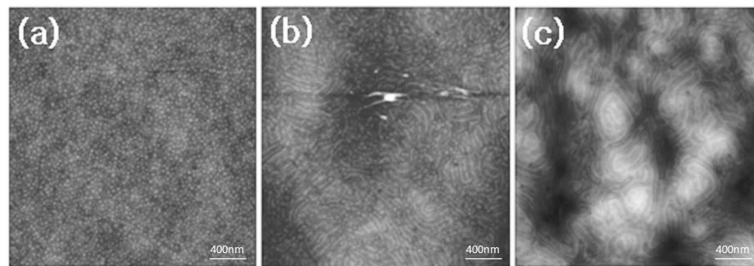


Fig. 5. PS-b-PEO(9.5 k-9.5 k)/silica로부터 얻어진 나노점, 나노선 배열의 height contrast AFM image. 블록공중합체 용액에 대한 졸-겔 전구체의 부피비는 20 vol%로 일정함. 블록공중합체 용액의 농도는 각각 (a) 1 wt%, (b) 2 wt%, (c) 3 wt%.

되면 나노점이 거의 보이지 않으며, 한 가지의 성분이 박막 표면을 덮게 된다. 이 샘플도 Fig. 2(f)의 경우와 마찬가지로 박막의 표면에는 SiO<sub>2</sub>/PEO 영역이 선택적으로 위치하고 있음을 EDS 실험으로부터 확인하였다 (EDS spectrum 생략).

PS의 분자량과 PEO의 분자량이 비대칭인 경우 (20.0 k-6.5 k) 생성된 마이셀들이, 분자량이 대칭인 경우(9.5 k-9.5 k) 얻어진 마이셀들보다 더욱 고른 배열과 일정한 크기를 띠는 것을 알 수 있었다.

**박막의 두께에 따른 모폴로지의 변화: PS-b-PEO (9.5k-9.5k)/silica 복합나노소재**

최종적으로 다른 조건을 일정하게 유지하고 박막의 두께만 다르게 하였을 경우, 다음과 같은 변화를 관찰할 수 있었다(Fig. 5). 박막의 두께를 변화시키기 위해 코팅할 때의 회전속도를 감소시키는 방법도 있지만, 이 경우 전체 기판의 표면에 대하여 두께가 일정한 박막을 얻기가 어렵다. 따라서 회전속도는 일정하게 하되 블록공중합체 용액의 농도를 증가시키는 방법을 사용하였다. 블록공중합체 용액의 농도가 증가할수록 박막의 두께도 따라서 증가하게 된다. Fig. 5(a)에서는 나노점 형태였던 모폴로지가, 박막이

좀더 두꺼워지자 나노점과 나노선이 혼재된 모습을 보이고(Fig. 5(b)), 박막이 더욱 두꺼워짐에 따라 나노선 구조만을 갖게 된다(Fig. 5(c)). Fig. 5(c)에서 관찰된 나노선은 (b)에서 부분적으로 나타난 나노선보다 직경이 더 크고, 길이도 더 긴 것을 관찰할 수 있다. 참고로 Knoll 등은 poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) 삼중블록공중합체 박막을 제조하고 용매 어닐링(solvent annealing) 처리에 따른 나노구조의 표면 및 측면 모폴로지를 두께의 함수로 고찰한 바 있다.<sup>40</sup>

**결 론**

본 연구에서는 자기조립 이중블록공중합체와 졸-겔 공정을 이용하여 PS-b-PEO에 대한 졸-겔 전구체의 상대적인 혼합비율이 다른 PS-b-PEO/titania와 PS-b-PEO/silica 혼합 용액을 만들고, 이를 실리콘 기판 위에 회전코팅하여 하이브리드 나노소재를 제조한 후 원자힘현미경으로 표면 모폴로지를 관찰하였다. 그 결과 블록공중합체 용액에 대한 졸-겔 전구체의 양이나, 얻어진 박막의 두께를 변화시킴에 따라 나노소재의 구조의 변화를 유도할 수 있음을 알게 되었다. 블록공중합체에 대한 졸-겔 전구체의 상대적인

양을 변화시키는 경우 0차원의 나노점과 1차원의 나노선 배열구조가 얻어지며, 이는 블록공중합체의 PS와 PEO, 두 블록간의 대칭성에 큰 영향을 받는다. 줄-겔 전구체가 PEO 블록에 선택적으로 들어가면서 PEO 영역의 부피가 늘어나게 되고, 따라서 상대적인 조성이 변화하게 된다. 이렇게 만들어진 최종 물질에서 PS 블록과 PEO 블록의 바뀐 조성이 대칭에 가까우면 나노선 구조를, 비대칭에 가까우면 나노점 구조를 이루려는 경향을 나타낸다. 두 블록의 조성이 대칭인 경우, 용매에 대한 각 블록의 선택성에 따라 나노구조가 결정된다. 본 연구에서 사용된 PS-b-PEO의 두 블록 PS와 PEO는 1,4-dioxane 용매에 대해 비슷한 정도의 선택성을 가진다. 따라서 각각의 고분자 사슬이 펼쳐진 형태(extended chain)를 띠게 되고, 전체적으로는 라멜라(lamellae) 형태의 모폴로지를 나타내게 된다. 두 블록의 조성이 비대칭인 경우, 비대칭의 정도에 따라 마이셀의 크기가 달라지게 된다. 즉, 나노점 형태를 띠는 구조들 중에서도 나노점의 크기와 나노점들 사이의 간격이 다른 모폴로지들을 유도할 수 있는 것이다. 최종적으로 얻어진 나노구조물을 진공 조건에서 160°C로 열처리하였을 때, 모폴로지의 변화를 관찰할 수 있었다(그림 생략). 160°C는 PS와 PEO 각각의 유리전이온도보다 충분히 높은 온도이므로, 이러한 조건하에서는 PS 블록과 PEO 블록이 모두 자유롭게 움직이게 된다. 이 때, 표면에너지가 낮아 상대적으로 안정한 성질을 띠는 PS 성분이 공기와 맞닿은 표면 쪽으로 이동하게 된다. 용매어닐링 또한 완성된 나노구조를 재배열하는 방법 중의 하나이다. 본 연구를 통하여 얻어낸 반도체 산화물 하이브리드 나노소재의 구조 제어를 통하여 전기적, 자기적 성질을 좀더 개선시킨다면, 촉매, 화학적 센서, 발광소자, OTFT 등에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

### 인용문헌

1. Special Issue on Nanoscale Materials, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 5.
2. Boncheva, M.; Whitesides, G. M. *MRS Bull.* **2005**, *30*, 736.
3. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
4. Fasolka, M. J.; Mayes, A. M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, *31*, 323.
5. Hamley, I. W. "The Physics of Block Copolymers", Oxford University Press, Oxford 1998.
6. Lazzari, M.; Lopez-Quintela, M. A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583-1594.
7. (a) Hamley, I. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1692-1712. (b) Hamley, I. W. *Nanotechnology* **2003**, *14*, R39-R54.
8. Soler-Illia, G. J. de A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.* **2003**, *8*, 109-126.
9. (a) Forster, S.; Plantenberg, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 688-714. (b) Forster, S.; Konrad, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2671-2688. (c) Forster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 195-217. (d) Kleitz, F.; Kim, T.-W.; Ryoo, R. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 1653-1668. (e) Bae, J. Y.; Choi, S.-H.; Bae, B. S., *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1562-1566.
10. Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, *44*, 6725-6760.
11. Segalman, R. E. *Mater. Sci. Eng. R* **2005**, *48*, 191-226.
12. Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126-2129.
13. Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401-1404.
14. Urbas, A. M.; Maldovan, M.; DeRege, P.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1850-1853.
15. Kim, D. H.; Lau, K. H. A.; Robertson, J. W. F.; Lee, O. J.; Jeong, U.; Lee, J. I.; Hawker, C. J.; Russell, T. P.; Kim, J. K.; Knoll, W. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2442-2446.
16. (a) Kastle, G.; Boyen, H.-G.; Weigl, F.; Lengl, G.; Herzog, T.; Ziemann, P.; Riethmuller, S.; Mayer, O.; Hartmann, C.; Spatz, J. P.; Moller, M.; Ozawa, M.; Banhart, F.; Garnier, M. G.; Oelhafen, P. *Adv. Funct. Mat.* **2003**, *13*, 853-861. (b) Spatz, J. P.; Mosser, S.; Hartmann, C.; Moller, M.; Herzog, T.; Krieger, M.; Boyen, H.-G.; Ziemann, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 407-415. (c) Spatz, J. P.; Roescher, A.; Moller, M. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 337-340.
17. (a) Li, X.; Lau, K. H. A.; Kim, D. H.; Knoll, W. *Langmuir* **2005**, *21*, 5212-5217. (b) Li, X.; Goring, P.; Pippel, E.; Steinhart, M.; Kim, D. H.; Knoll, W. *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 1173-1178.
18. (a) Kim, D. H.; Jia, X.; Lin, Z.; Guarini, K. W.; Russell, T. P. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 702-706. (b) Kim, D. H.; Kim, S. H.; Lavery, K.; Russell, T. P. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1841-1844.
19. (a) Kim, D. H.; Sun, Z. C.; Russell, T. P.; Knoll, W.; Gutmann, J. S. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1160-1164. (b) Sun, Z.; Kim, D. H.; Wolkenhauer, M.; Bumbu, G.

- G.; Knoll, W.; Gutmann, J. S. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 370-378.
20. (a) Oregan, B.; Gratzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740. (b) Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48*, 53-229. (c) Matthews, R. W. *J. Catal.* **1988**, *111*, 264-272.
21. Arnold, G. W. *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 4466-4473.
22. Tanahashi, I.; Manabe, Y.; Tohda, T.; Sasaki, S.; Nakamura, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1244-1249.
23. (a) He, J.; Ichinose, I.; Fujikawa, S.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3493-3500. (b) He, J.; Ichinose, I.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 10005-10010.
24. (a) Pastoriza-Santos, I.; Koktysh, D. S.; Mamedov, A. A.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 2731-2735. (b) Tom, R. T.; Nair, A. S.; Singh, N.; Aslam, M.; Nagendra, C. L.; Philip, R.; Vijayamohan, K.; Pradeep, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 3439-3445.
25. Kielbassa, S.; Kinne, M.; Behn, R. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 6644-6650.
26. (a) Schenhar, R.; Norsten, T. B.; Rotello, V. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 657-669. (b) Bockstaller, M. R.; Kolb, R.; Thomas, E. L. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1783-1786.
27. (a) Linsebigler, A.; Lu, G.; Yates, J. T. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735. (b) Jakob, M.; Levanon, H.; Kamat, P. V. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 353. (c) Naoi, K.; Ohko, Y.; Tatsuma, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3664. (d) Cozzoli, P. D.; Comparelli, R.; Fanizza, E.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Laub, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3868.
28. (a) Rolison, D. R. *Science* **2003**, *299*, 1698. (b) Bell, A. T. *Science* **2003**, *299*, 1688. (c) Soejima, T.; Tada, H.; Kawahara, T.; Ito, S. *Langmuir* **2002**, *18*, 4191.
29. Park, J. K.; Myung, J. J.; Chung, Y. S.; Kyong, J. B.; Kim, H. K. *J. Kor. Chem. Soc.* **1999**, *43*, 505.
30. Tanahashi, I.; Manabe, Y.; Tohda, T.; Sasaki, S.; Nakamura, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 1244.
31. (a) Yazawa, T.; Kadono, K.; Tanaka, H.; Sakaguchi, T.; Tsubota, S.; Kuraoka, K.; Miya, M. *Non-Cryst. J. Solids* **1994**, *170*, 105. (b) Innocenzi, P.; Brusatin, G.; Martucci, A.; Urabe, K. *Thin Solid Films* **1996**, *279*, 23. (c) Bharathi, S.; Lev, O. *Chem. Commun.* **1997**, 2303.
32. He, J.; Ichinose, I.; Fujikawa, S.; Kunitake, T.; Nakao, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3493.
33. Choi, Y.-K.; Chjo, K.-H.; Choi, Q.-W.; Seong, J.-S.; Oh, J.-G. *J. Kor. Chem. Soc.* **1993**, *37*, 401.
34. Grosso, D.; Boissiere, C.; Smarsly, B.; Brezesinski, T.; Pinna, N.; Albouy, P. A.; Amenitsch, H.; Antonietti, M.; Sanchez, C. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 787.
35. (a) Pastoriza-Santos, I.; Koktysh, D. S.; Mamedov, A. A.; Giersig, M.; Kotov, N. A.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 2731. (b) Tom, R. T.; Nair, A. S.; Singh, N.; Aslam, M.; Nagendra, C. L.; Philip, R.; Vijayamohan, K.; Pradeep, T. *Langmuir* **2003**, *19*, 3439.
36. Kielbassa, S.; Kinne, M.; Behn, R. J. *Langmuir* **2004**, *20*, 6644.
37. (a) Bullen, H. A.; Garrett, S. J. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 739. (b) Moritz, T.; Reiss, J.; Diesner, K.; Su, D.; Chemseddine, A. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8052. (c) Burnside, S. D.; Shklover, V.; Barbe, C.; Comte, P.; Arendse, F.; Brooks, K.; Graetzel, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2419.
38. Freer, E. M.; Krupp, L. E.; Hinsberg, W. D.; Rice, P. M.; Hedrick, J. L.; Cha, J. N.; Miller, R. D.; Kim, H.-C. *Nano Letters* **2005**, *5*, 2014.
39. Kui Yu, Alan J. Hurd, Adi Eisenberg, C. Jeffrey Brinker, *Langmuir* **2001**, *17*, 7961.
40. Knoll, A.; Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Krausch, G.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 035501.