

자기조립 블록공중합체와 이산화티타늄으로 구성된 하이브리드 나노 박막의 모폴로지에 미치는 고분자의 조성, 용매의 선택성 및 첨가제의 영향

장윤희 · 차민아 · 김동하[†]

이화여자대학교 화학나노과학과

(2008년 5월 12일 접수, 2008년 6월 5일 수정, 2008년 6월 9일 채택)

The Effects of Composition, Solvent Selectivity, and Additive on the Morphology of Hybrid Nano Thin Films Composed of Self-Assembled Block Copolymer and Titanium Dioxide

Yoon Hee Jang, Min-Ah Cha, and Dong Ha Kim[†]

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

(Received May 12, 2008; Revised June 5, 2008; Accepted June 9, 2008)

초록: 블록 공중합체의 자기조립현상과 졸-겔 공정을 결합하여 나노크기 수준에서 다양한 형태를 발현하는 블록공중합체-이산화티타늄 하이브리드 박막의 모폴로지를 제조하였다. 모폴로지 변화를 일으키는 요소로서 블록 공중합체의 조성, 용매의 선택성과 첨가제에 의한 영향을 고려하였으며, 모폴로지 변화에 따른 이산화티타늄의 발광 효율 변화 또한 확인하였다. 폴리스티렌-폴리4비닐피리딘 이중블록공중합체는 용매와 두 블록간의 상대적인 친화성에 따라 미셀과 나노선 형태로 자기조립이 가능하며, 이산화티타늄의 전구체인 티타늄 테트라이소프로폭시드는 폴리4비닐피리딘 블록의 질소 원소와 결합한다. 블록 공중합체/졸-겔 전구체 혼합 용액에 제3의 성분인 3-펜타데실페놀을 첨가하면 블록의 상대적인 부피 비율의 변화를 야기하여 모폴로지 변화를 일으킨다. 다양하게 변화하는 모폴로지에서도 이산화티타늄의 형광 효율이 변화함을 확인하였다.

Abstract: Hybrid thin films composed of block copolymer (BCP) and TiO₂ with various morphologies on the nanoscale were fabricated using self-assembly of block copolymer combined with sol-gel process. The factors governing morphology changes considered in this study are block copolymer composition, selectivity of solvent and the inclusion of an additive. We also investigated the efficiency of photoluminescence for selected films with different morphologies. Micelle or nanowire structure can be derived from the self-assembly of poly(styrene-block-4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP) depending on the relative selectivity of the solvent for the two blocks, and the titanium tetraisopropoxide (Ti(OCH(CH₃))₂)₄, TTIP is coordinated with nitrogen in P4VP block. Addition of a third component 3-pentadecylphenol into the BCP/sol-gel mixture solution induces morphology change as a result of the change of relative volume fraction of the BCP. We confirmed that the efficiency of TiO₂ fluorescence changes for films depending on morphologies.

Keywords: block copolymer, poly(styrene-block-4-vinyl pyridine), TiO₂, sol-gel, fluorescence.

서 론

이산화티타늄(TiO₂)은 화학 센서, 촉매, 광학 장비 등 여러 응용 분야에서 이용되면서 주목받아 왔다.¹⁻³ 특히 최근에는 나노 구조를 가지는 TiO₂에 더욱 관심이 집중되고 있다. 나노 구조로 합성된 TiO₂ 박막은 벌크상태에서 나타나지 않는 흥미로운 물리적인 특징을 보이고, 광촉매, 태양광, 가스 센싱, 리튬 이온 배터리 물질 등의 응용에서

다양하게 이용될 수 있기 때문에 더욱 흥미롭다.^{2,4-13} 이러한 나노구조를 갖는 이산화티타늄을 제조하는 방법은 다양하게 제시되고 있으며 특히 자기조립현상을 이용한 기법은 절차의 간단함, 경제성, 나노 구조 조절의 용이성 등의 장점으로 인해 매우 활발한 연구의 대상이 되고 있다. 블록공중합체는 서로 다른 화학적인 성질을 가지는 두 블록이 한쪽 끝을 매개로 결합되어 있기 때문에 자기조립현상을 통하여 나노미터 수준에서 주기성을 가지는 다양한 구조를 발현한다.¹⁴⁻¹⁷ 이러한 블록공중합체의 독특한 성질을 이용하여 블록공중합체를 주형(template)으로 사용하면 금속, 무기물, 반도체 물질 등의 주기적 배

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dhkim@ewha.ac.kr

열 구조를 제조할 수 있다.¹⁸⁻²¹ 블록공중합체를 주형으로 사용하여 나노구조의 TiO₂를 합성하는 여러 가지 방법이 제시된 바 있다. Li 등은^{19(a)} 블록공중합체의 미셀 단분자막을 이용하여 티타니아 나노입자의 배열을 합성하였고, Weng 그룹에서는²² PS-*b*-P4VP 블록공중합체 주형을 사용해서 바늘모양의 TiO₂ 나노구조를 합성하였다. 하지만 이런 블록공중합체의 주형을 사용하는 방법은 TiO₂ 전구체의 양을 조절하는 것이 쉽지 않다.²³

본 연구에서는 poly(styrene-*block*-4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP) 이중블록공중합체를 주형으로 사용하여 TiO₂의 박막을 형성하였으며, TiO₂를 생성하기 위해 졸-겔 기법을 사용하였다.²⁴ 이 때 사용하는 용매의 선택성, 첨가제 혼합, 블록공중합체 조성 변화 등의 향으로 블록공중합체/TiO₂ 하이브리드 박막의 모폴로지를 다양하게 변화시켰으며 최종적으로 상이한 모폴로지에 따른 TiO₂의 형광 효율 변화를 확인하고자 하였다.

실 험

재료 및 시약. 블록공중합체는 poly(styrene-*block*-4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP, $M_{n,PS}=47600$ g/mol, $M_{n,P4VP}=20900$ g/mol, $M_w/M_n=1.14$, Polymer Source, Inc.)와 poly(styrene-*block*-4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP, $M_{n,PS}=20000$ g/mol, $M_{n,P4VP}=19000$ g/mol, $M_w/M_n=1.09$, Polymer Source, Inc.)를 사용하였다. 용매는 톨루엔(toluene)과 *N,N*-다이메틸포름아미드(*N,N*-dimethylformamide, DMF)를 사용하였다. TiO₂의 전구체로 사용한 졸-겔 용액은 티타늄 테트라이소프로폭시드(titanium(IV) isopropoxide, $ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$, TTIP, Sigma-Aldrich)와 이소프로필 알코올(C₃H₈O isopropyl alcohol), 염산(hydrochloric acid, HCl), 톨루엔(toluene, C₆H₅CH₃)의 혼합물로 이루어져 있다. 제3의 첨가물로 3-펜타데실페놀(3-pentadecylphenol, PDP, Aldrich)을 사용하였다.

박막의 제조. PS-*b*-P4VP를 톨루엔에 혼합한 후 70 °C에서 2 시간 동안 가열하면서 혼합하여 완전히 용해시킨다. 또 다른 용매인 DMF를 사용하여 상온에서 30분 정도 혼합하여 블록공중합체 용액을 준비하였다. 두 가지 용액의 농도는 각각 0.5 wt%와 1.0 wt%이다. 블록공중합체 용액을 실리콘 기판 위에 회전 코팅하여 박막을 형성하였다(2000 rpm, 60 s).

TiO₂ 졸-겔 전구체 용액의 제조. 0.37 g의 TTIP를 2.5 mL의 isopropanol에 첨가하여 10분 정도 혼합한 후 HCl 0.37 g을 첨가하고 15분 정도 다시 혼합한다. 여기에 톨루엔을 2.3 mL 넣고 30분 정도 혼합시킨 후 4 °C에서 24시간 보관한 후 사용하였다.

TiO₂ 졸-겔 용액과 블록공중합체 용액의 혼합. 위에서 만들어진 블록공중합체 용액에 TiO₂ 졸-겔 용액을 상대적인 함량을 체계적으로 조절하여 혼합한 후 하루 이상 교반하여 혼합용액을 만든다.

PDP의 첨가. PS-*b*-P4VP 용액에 제3의 물질인 PDP를 첨가하여 박막의 모폴로지 변화를 유도하였다. PDP는 각 4VP 블록 단위에 대하여 하나의 페놀이 결합할 수 있도록 몰비를 조절하였다(Phenol/4VP=1).²⁵

기기 및 분석. 박막의 모폴로지 관찰을 위해 원자현미경(AFM, Digital Instruments Dimension 3000 scanning force microscope)

을 사용하였다. 실리콘 웨이퍼에 회전 코팅을 하여 얻어진 박막을 원자 현미경의 tapping 방법을 이용하여 height와 phase 이미지를 얻었다. 캔틸레버 탄성 계수가 20-80 N/m인 실리콘 팁을 사용하였다. TiO₂ 박막의 형광을 측정하는 데는 형광 측정기(Fluorescence spectroscopy, Perkin Elmer LS55)의 emission scan을 이용하였고, 여기 파장 260 nm 조건하에 측정하였다.

결과 및 토론

용매의 선택성에 따른 모폴로지의 영향. PS-*b*-P4VP 블록공중합체는 소수성 블록인 PS와 친수성 블록인 P4VP로 이루어진 양친매성의 고분자이다. 두 블록이 서로 다른 용해성을 가지기 때문에 어떤 용매를 선택하느냐에 따라서 블록공중합체의 형태 및 자기 조립 과정의 결과가 달라질 수 있다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 하나의 블록을 선택적으로 녹이는 용매를 사용할 경우에는 용해성이 높은 블록은 미셀의 외부에 위치하여 corona를 형성하게 되고, 용해성이 낮은 블록은 미셀의 내부에 위치하면서 core-shell 구조의 미셀을 형성할 수 있다. 반면에 블록공중합체의 두 블록 모두에 용해성이 좋은 용매를 사용할 경우에는 미셀을 형성하지 않고 자기조립의 결과 나노선 형태의 미세구조를 갖는다. Figure 2(a)는 톨루엔에 녹은 PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀ 블록공중합체가 미셀로 자기조립하여 나노점 형태의 모폴로지를 형성한 블록공중합체 박막의 원자 현미경 사진이다. 밝게 나타나는 부분은 P4VP 영역이고, 어두운 배경부분은 PS영역이다. Figure 2(b)는 같은 블록공중합체를 DMF 용액에 녹였을 때 생성된 박막의 원자 현미경 사진이다. 삽입된 그림에서 관찰할 수 있듯이 용매로 톨루엔을 사용했을 때에는 다르게 나노점과 나노선 형태의 모폴로지가 혼재함을 관찰할 수 있다. DMF는 PS와 P4VP 블록 모두에 용해성이 있지만, 두 블록 중 하나의 블록에 미약하나마 조금 더 좋은 용해성을 가지기 때문에 나노점과 나노선 형태의 모폴로지가 동시에 존재하는 것으로 해석된다. 즉, 용매로 DMF를 사용했을 때는 한 쪽 블록만 선택적으로 녹이는 용매와 두 블록 모두를 같은 정도로 녹이는 용매의 중간정도의 용해성을 가지는 모폴로지를 관찰할 수 있다. 또한 블록공중합체의 조성에도 따라서도 다른 모폴로지가 관찰된다. PS와 P4VP 블록이 같은 비율로 존재할 경우 DMF 용액속에서 대부분 나노선 형태로 자기조립하지만 PS의 비율이 더 클 경우 미셀 형태의 자기조립이 더욱 우세하게 진행되어 나노점 배열의 모폴로지를 갖게 된다. 그 이유는 DMF의 용해성에서 기인한다. 두 블록의 비율이 비슷하다면 두 블록이 DMF에 비슷하게 녹아들어가 나노선 형태의 구

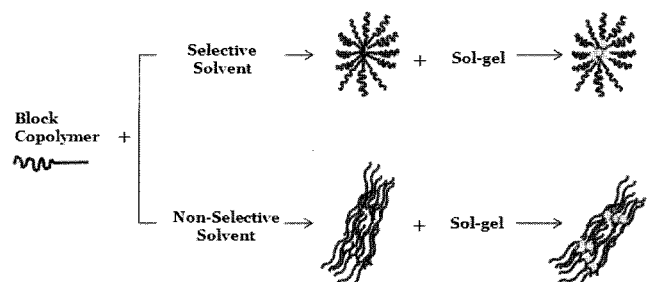
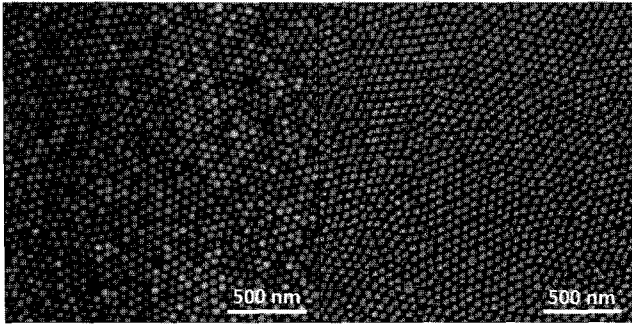
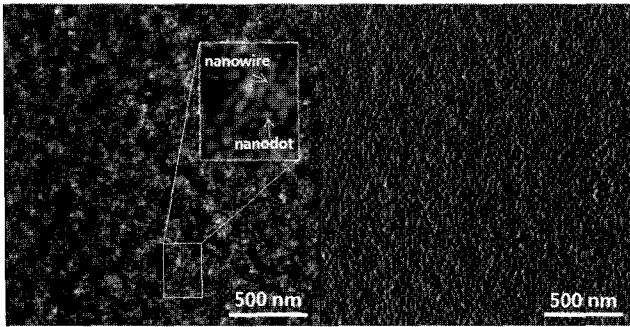


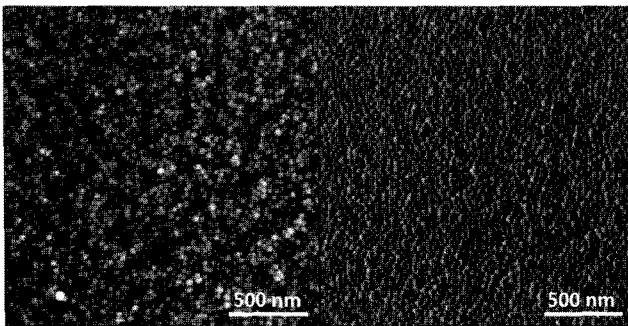
Figure 1. Schematic representation of the self-assembly of block copolymer in solution with different solvent selectivity.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. (a) AFM images of PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀ micellar film obtained from toluene solution; (b) AFM images of PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀ film obtained from DMF solution exhibiting mixed micellar and nanowire morphologies (inset shows typical domains with nanowire morphology); (c) AFM images of PS₄₇₆₀₀-*b*-P4VP₂₀₉₀₀ film obtained from DMF solution exhibiting micelle-like morphology (left: height contrast image, right: phase contrast image).

조를 이룰 수 있다. 반면에 한 쪽 블록의 비율이 더 크다면 두 블록이 비슷한 용해성을 가짐에도 불구하고 더 많은 비율을 차지하는 블록이 차지하는 부피가 더 크게 되어 미셀 형태의 구조를 이루게 되는 것이다. Figure 2(b)와 2(c)는 서로 조성이 다른 블록공중합체 PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀와 PS₄₇₆₀₀-*b*-P4VP₂₀₉₀₀를 DMF에 녹였을 때 나타나는 모폴로지를 원자현미경으로 측정된 사진이다. 이렇게 용매의 선택성과 블록공중합체의 조성에 따라 용액 및 박막에서의 블록공중합체 형태가 변화하게 된다. 여기에 무기물 전구체를 도입하여 공용액을 준비하고 회전 코팅을 이용하여 형태와 크기가 제어된 나노구조를 갖

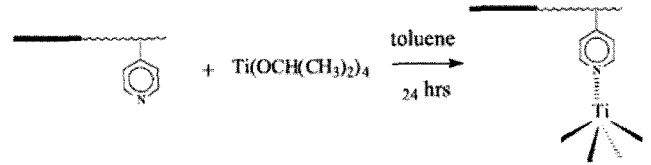


Figure 3. Schematic diagram of the complex formation between titanium isopropoxide and the PS-P4VP micelle core.

는 이산화티타늄 박막을 유도하였다. 극성인 P4VP로 이루어진 블록공중합체의 core 영역은 다양한 무기물을 합성하는 반응기로서 이용될 수 있다. 가령 본 연구에서 채택한 바와 같이 TiO₂의 전구체인 TTIP는 P4VP의 비공유 전자쌍을 가지고 있는 질소에 배위 결합을 통해 결합할 수 있다(Figure 3).²⁶

첨가제에 의한 모폴로지 변화 유도. 제3의 물질을 첨가함으로써 생성되는 박막의 모폴로지가 변화하는 것을 관찰하였다. 본 연구에서 적용한 기법을 Figure 4(a)에 모식적으로 나타내었다. Pentadecylpenol(PDP)는 PS-*b*-P4VP 미셀의 P4VP 블록 성분과 수소결합을 통하여 선택적으로 결합할 수 있다. 본 연구진은 PDP의 이런 성질을 이용하여 이중블록공중합체 내에서의 상대적인 조성을 변화시키면서 블록공중합체의 자기조립에 미치는 영향을 고찰하였다. PS₄₇₆₀₀-*b*-P4VP₂₀₉₀₀을 톨루엔에 녹인 후 PDP를 첨가하였을 때 첨가되는 PDP의 양은 P4VP 하나의 단위에 대하여 하나의 phenol이 결합하도록 조절하였다(Phenol/4VP=1). 즉, PDP의 결합으로 P4VP 영역이 차지하는 상대적인 부피가 증가하여 PS와 P4VP가 차지하는 비율이 비슷해진다고 볼 수 있다. PS에 선택성이 있는 용액 안에서 상대적인 비율이 같아진 블록공중합체는 미셀이 아니라 나노선 형태로 다시 자기조립을 할 수 있다. Figure 4에서 PDP 첨가 전후의 박막의 모폴로지를 원자 현미경으로 관찰하였다. 샘플을 약 30초가량 메탄올에 담갔다가 꺼내어 건조시키면 샘플로부터 PDP가 제거되면서, 개별적으로 분리된 나노선 형태의 모폴로지를 얻게 된다.

나노구조 TiO₂ 박막의 형광 성질 관찰. PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀을 DMF에 녹여서 블록공중합체 용액을 만든 후 TTIP를 4VP에 대한 몰비로 0.3만큼 첨가하였을 때의 형광과 PDP가 첨가된 후, 그리고 메탄올로 PDP를 제거한 후의 형광을 각각 측정했을 때, 모폴로지 변화와 함께 TiO₂의 형광의 양상이 변화함을 확인하였다. 모든 샘플에 대하여 여기 파장 260 nm 조건하에서 TiO₂의 형광을 관찰했을 때 360~420 nm 사이에서 TiO₂의 emission이 나타났다. Figure 5(a)와 5(b)의 원자 현미경 이미지에서 볼 수 있듯이 단순히 PDP를 첨가한 경우 약간 불규칙한 나노점 배열이 관찰되었으며 이에 따른 형광 피크의 강도나 위치는 거의 차이가 없었다. 반면 PDP를 제거한 후에는 나노선 형태로 모폴로지가 뚜렷하게 변화함을 알 수 있고, 형광 강도가 증가함과 아울러 피크의 위치가 장파장쪽으로 이동하였음을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 기존의 TiO₂와 Au/TiO₂ 하이브리드 나노입자 배열^{27,28} 및 나노선 형태의 TiO₂ 배열로부터²⁹ 관찰한 현상과 유사하며, 형광의 주요한 기구는 i) self-trapped exciton의 발산 재결합(radiative recombination) 및 ii) 페르미 준위의 전자와 sp 또는 d 오비탈의 정공 간의 발산 재결합 등의 복합적 효과에 기인한 것으로 해석된다. 단, 기존 결과들과 형광 피크의 위치가 달리 나

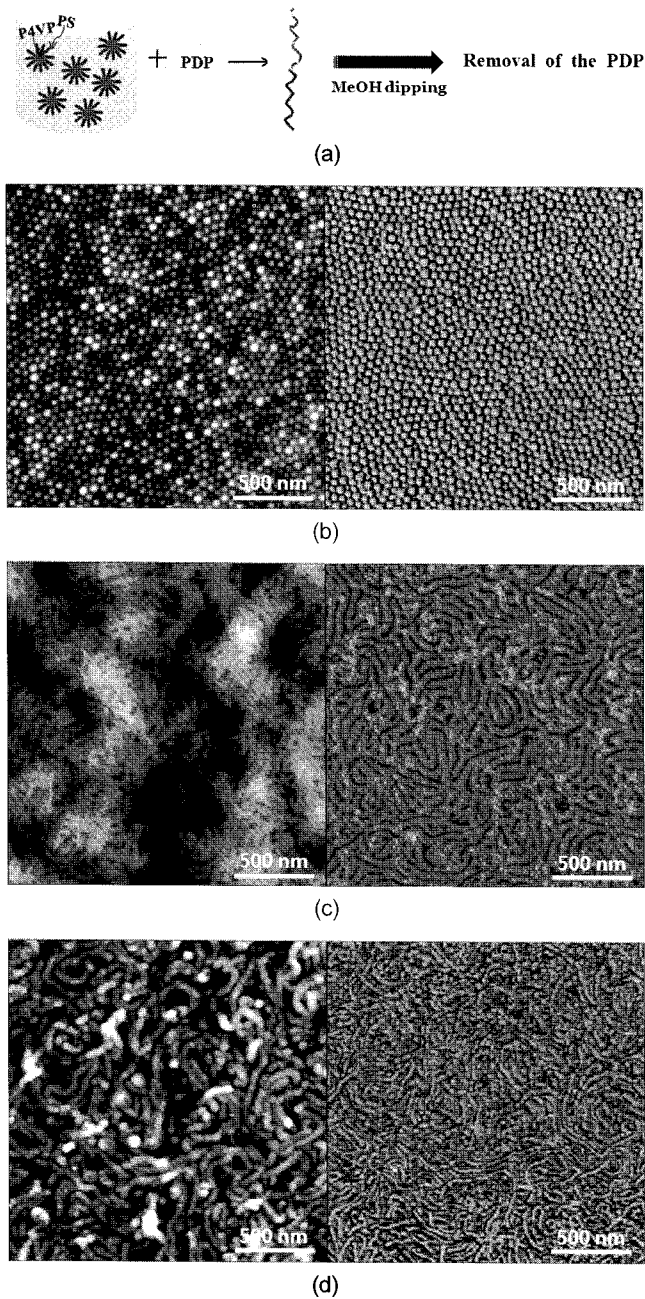


Figure 4. (a) Schematic diagram of the binding of PDP with P4VP in PS-*b*-P4VP micelle via hydrogen bonding. Subsequent dipping into methanol removes PDP to result in a new morphology; (b) AFM image of a micellar monolayer film obtained from PS₄₇₆₀₀-*b*-P4VP₂₀₉₀₀ in toluene; (c) AFM image of a PS₄₇₆₀₀-*b*-P4VP₂₀₉₀₀ film containing PDP exhibiting lamellae morphology; (d) AFM image of the sample in Figure 4(b) after extracting PDP by immersing into methanol for 30 s. The left and right images in Figure 4(b)~4(d) are height and phase contrast images, respectively.

타난 것은 나노점 · 선의 성분, 조성과 샘플 후처리 등의 조건이 상이 함으로써 야기된 것이다.

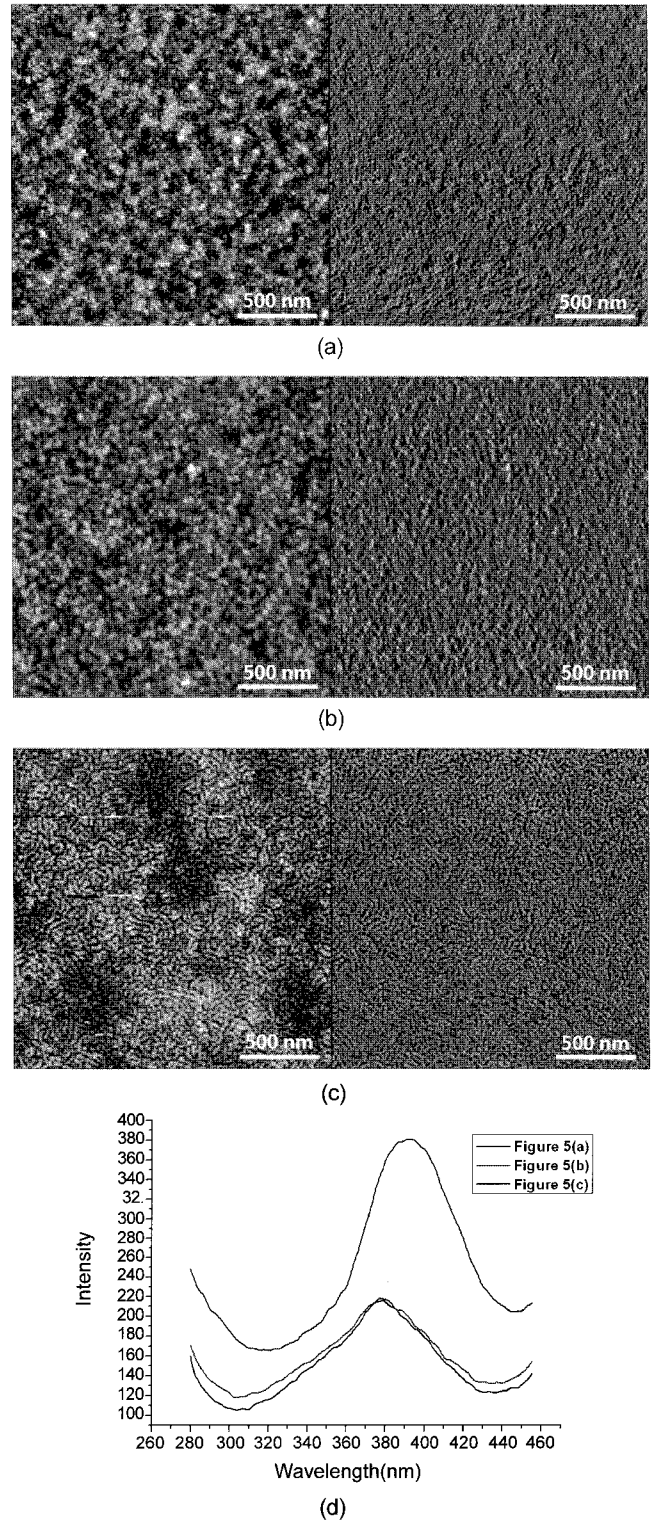


Figure 5. (a) AFM image of a hybrid film obtained from a mixture of PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀ in DMF solution and sol-gel precursor (TTIP/4VP=0.3); (b) AFM image of a hybrid film obtained from PS₂₀₀₀₀-*b*-P4VP₁₉₀₀₀/TiO₂/PDP ternary mixture; (c) AFM image of the hybrid film of the identical film in Figure 5(b) after removing PDP by immersing into methanol; (d) Photoluminescence spectra obtained from the hybrid films in Figure 5(a), 5(b) and 5(c) with an excitation wavelength of $\lambda_{ext} = 260$ nm.

결론

본 연구에서는 졸-겔 공정에 의해 생성된 TiO₂ 박막의 다양한 모폴로지를 얻기 위하여 블록공중합체의 자기조립 성질을 이용하였다. 이 때 생성되는 TiO₂ 박막의 모폴로지를 제어하기 위해 사용하는 용매의 용해성, 블록공중합체의 조성, 첨가제에 의한 영향을 확인하였다. 첫째, 블록공중합체의 자기조립은 사용하는 용매의 용해성에 영향을 받는다. 한 블록에 선택적인 용해성을 가진 용매를 사용할 경우 블록공중합체는 미셀로 자기 조립하여 나노점의 모폴로지를 얻을 수 있다. 반면에 두 블록 모두에 비슷한 용해성을 가지는 용매를 사용할 경우 완전한 미셀을 이루지 못하고 나노선 형태의 모폴로지가 관찰될 수 있다. 또한 이 경우에는 블록공중합체의 조성이 모폴로지를 결정하는 중요한 요인으로 작용할 수 있다. 두 블록의 비율이 비슷한 경우는 나노선으로의 자기조립이 우세하지만, 한 블록의 비율이 상대적으로 클 때는 두 블록 모두에 용해성을 가지는 용매를 사용한다 하더라도 미셀로의 자기조립이 우세하게 일어남을 알 수 있었다. TiO₂ 박막의 모폴로지 제어를 위한 다른 요인 중에 하나는 제3의 물질을 첨가하여 모폴로지 변화를 유도하는 것이다. 본 연구에서 사용한 제3의 물질인 PDP는 블록공중합체의 한 블록에 선택적으로 결합하여 블록공중합체 내에서 상대적인 조성의 변화를 일으킴으로써 모폴로지의 변화를 유도함을 확인하였다. 다양한 방법에 의해서 제어된 TiO₂ 박막의 상이한 모폴로지에서 TiO₂의 형광을 측정하였을 때, 나노점의 모폴로지보다 나노선으로 이루어진 모폴로지에서 형광의 세기가 증가함을 확인할 수 있었고, 이렇게 효율이 향상된 TiO₂를 포함하는 박막은 광촉매, 발광소자, 유기 박막 트랜지스터(organic thin film transistor, OTFT)의 유전체층 등에 이용되어 향상된 기능을 수행할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글: 이 연구는 2006학년도 이화여자대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었다.

참고 문헌

1. U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.*, **48**, 53 (2003).
2. A. L. Linsebigler, G. Q. Lu, and J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **95**, 735 (1995).
3. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, and D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **95**, 69 (1995).
4. A. Heller, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 503 (1995).
5. M. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 12062 (2005).
6. H.-D. Park, K.-Y. Ahn, M. A. Wahab, N. J. Jo, I. Kim, C.-S. Ha, G. Kim, and W.-K. Lee, *Macromol. Res.*, **11**, 172 (2003).
7. M. J. Grätzel, *Photochem. Photobiol. A*, **164**, 3 (2004).
8. K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.*, **16**, 4533 (2004).
9. O. L. Figueroa, C. H. Lee, S. A. Akbar, N. F. Szabo, J. A. Trimboli, P. K. Dutta, N. Sawaki, A. A. Soliman, and H. Verweij, *Sens. Actuators B*, **107**, 839 (2005).
10. M. Y. Song, K.-J. Kim, and D. Y. Kim, *Macromol. Res.*, **14**, 630 (2006).
11. A. S. Zuzuri and N. C. MacDonald, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 396 (2005).
12. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia, and P. G. Bruce, *Adv. Mater.*, **17**, 862 (2005).
13. G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce, *Chem. Commun.*, **19**, 2454 (2005).
14. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, New York, 1998.
15. G. H. Fredrickson and F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 501 (1996).
16. M. J. Fasolka and A. M. Mayes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **31**, 323 (2001).
17. T. Hashimoto, M. Shibayma, M. Fujimura, and H. Kawai, *Block Copolymers, Science and Technology*, D. J. Meier, Editor, Harwood Academic, London, pp 63-108 (1983).
18. G. Kästle, H.-G. Boyen, F. Weigl, G. Lengel, T. Herzog, P. Ziemann, S. Riethmüller, O. Mayer, C. Hartmann, J. P. Spatz, M. Moeller, M. Ozawa, F. Banhart, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Adv. Funct. Mat.*, **13**, 853 (2003). (b) J. P. Spatz, S. Mosser, C. Hartmann, M. Moeller, T. Herzog, M. Krieger, H.-G. Boyen, and P. Ziemann, *Langmuir*, **16**, 407 (2000). (c) J. P. Spatz, A. Roescher, and M. Moller, *Adv. Mater.*, **8**, 337 (1996).
19. (a) X. Li, K. H. A. Lau, D. H. Kim, and W. Knoll, *Langmuir*, **21**, 5212 (2005). (b) X. Li, P. Goring, E. Pippel, M. Steinhart, D. H. Kim, and W. Knoll, *Macromol. Rapid. Commun.*, **26**, 1173 (2005).
20. (a) D. H. Kim, X. Jia, Z. Lin, K. W. Guarini, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 702 (2004). (b) D. H. Kim, S. H. Kim, K. Lavery, and T. P. Russell, *Nano Letters*, **4**, 1841 (2004).
21. (a) D. H. Kim, Z. C. Sun, T. P. Russell, W. Knoll, and J. S. Gutmann, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1 (2005). (b) Z. Sun, D. H. Kim, M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, W. Knoll, and J. S. Gutmann, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 370 (2006).
22. C.-C. Weng, K.-F. Hsu, and K.-H. Wei, *Chem. Mater.*, **16**, 4080 (2004).
23. Y. Boontongkong and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **35**, 3647 (2002).
24. J. Peng, W. Knoll, C. M. Park, and D. H. Kim, *Chem. Mater.*, **20**, 1200 (2008).
25. A. W. Fahmi, H.-G. Braun, and M. Stamm, *Adv. Mater.*, **15**, 1201 (2003).
26. L. Song, Y. M. Lam, C. Boothroyd, and P. W. Teo, *Nanotechnology*, **18**, 135605 (2007).
27. Z. Sun, D. H. Kim, M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, W. Knoll, and J. S. Gutmann, *Chem. Phys. Chem.*, **7**, 370 (2006).
28. X. Li, J. Fu, M. Steinhart, D. H. Kim, and W. Knoll, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **28**, 1015 (2007).
29. 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).