



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

**Poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl  
methacrylate-*b*-ethyleneoxide)를 이용한  
Metal Nanoparticle의 자기조립특성**



2010년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 기 덕

공학석사 학위논문

**Poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl  
methacrylate-*b*-ethyleneoxide)를 이용한  
Metal Nanoparticle의 자기조립특성**

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2010년 2월

부경대학교 대학원

이미지시스템공학과

김 기 덕

# 김기덕의 공학석사 학위논문을 인준함

2010년 2월



주 심 공학박사 정 연 태 인

위 원 공학박사 임 권 택 인

위 원 공학박사 김 종 태 인

# 목 차

목차

List of Figure

Abstract

|                                        |    |
|----------------------------------------|----|
| 1. 서론 .....                            | 1  |
| 2. 실험 .....                            | 2  |
| 2-1. 블록 공중합체를 이용한 박막형성 .....           | 4  |
| 2-2. 블록 공중합체 박막의 단련을 통한 정렬도 향상 연구..... | 4  |
| 가. 열을 이용한 블록 공중합체 박막의 단련 .....         | 4  |
| 나. 초임계 이산화탄소를 이용한 블록 공중합체 박막의 단련.....  | 5  |
| 2-3. 블록공중합체를 이용한 나노입자의 박막제조 연구.....    | 7  |
| 가. 블록 공중합체/금 나노입자의 박막제조.....           | 7  |
| 나. 블록 공중합체/은 나노입자의 박막제조.....           | 7  |
| 다. 블록 공중합체/금/은 나노입자의 박막제조.....         | 8  |
| 2-4. 분석 장치 및 분석 방법 .....               | 8  |
| 3. 결과 및 고찰 .....                       | 10 |
| 3-1. 블록 공중합체를 이용한 박막형성.....            | 10 |

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 3-2. 블록 공중합체 박막의 단련을 통한 정렬도 향상 연구....     | 13 |
| 가. 열을 이용한 블록 공중합체 박막의 단련.....             | 13 |
| 나. 초임계 이산화탄소를 이용한 블록 공중합체 박막의 단련<br>..... | 16 |
| 3-3. 블록공중합체를 이용한 나노입자의 박막제조 연구.....       | 18 |
| 가. 블록 공중합체/금 나노입자의 박막제조 .....             | 18 |
| 나. 블록 공중합체/은 나노입자의 박막제조 .....             | 25 |
| 다. 블록 공중합체/금/은 나노입자의 박막제조 .....           | 30 |
| 4. 결 론 .....                              | 34 |
| VI. 참고문헌 .....                            | 36 |

## List of Figure

|                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig.1 Experimnetal setup for supercritical carbon dioxide annealing.....                                                                                                                                                                          | 5  |
| Fig. 2. TEM image of micellar films of PFOMA <sub>10k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>10k</sub> (a) PFOMA <sub>20k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>20k</sub> (b) spin cast from chloroform solutions at room temperature.....                               | 11 |
| Fig. 3 DSC thermogram of PFOMA.....                                                                                                                                                                                                               | 14 |
| Fig. 4 TEM image of micellar films of PFOMA <sub>10k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>10k</sub> (a) and PFOMA <sub>20k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>20k</sub> (b) spin cast from chloroform solution and annealed at 100℃. ....                           | 15 |
| Fig. 5. TEM image of PFOMA <sub>10k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>10k</sub> film spin cast from chloroform solutions at room temperature(a) and PFOMA <sub>20k</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>20k</sub> (b) annealed by scCO <sub>2</sub> . at 70℃ ..... | 17 |

Fig.6 Schematic representation of gold nanopaticles formation in the block copolymer thin film..... 18

Fig 7. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), spin cast from chloroform solutions at room temperature.....19

Fig. 8 UV/VIS spectrometer absorption spectrum of gold nanoparticles with different size: PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(a) and PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(b)..... 21

Fig 9. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), after annealing upon glass transition temperature(100℃) of the block copolymers. ....23

Fig 10. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), after annealing in scCO<sub>2</sub> at 70°C .....24

Fig.11 Schematic representation of silver nanopaticles formation in the block copolymer thin film..... 25

Fig 12. TEM image of silver nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>, spin cast from chloroform solutions at room temperature..... 27

Fig.13 UV/VIS spectrometer absorption spectrum of silver nanoparticles PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>..... 28

Fig 14. TEM image of silver nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>, after annealing in scCO<sub>2</sub> at 70°C ..... 29

Fig.15 Schematic illustration for the formation of Au-Ag alloy nanoparticles in the block copolymer thin film ambient temperature.....30

Fig.16 TEM image showing the formation of Au-Ag alloy nanoparticles in the block copolymer thin film at ambient temperature..... 32

Fig.17 UV/VIS absorption spectrum of Au monometallic(a) and Au-Ag alloy nanoparticles(b) loaded in the block copolymer film at the ambient temperature on quartz plate..... 33

# Poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl methacrylate-*b*-ethyleneoxide)를 이용한 Metal Nanoparticle의 자기조립특성

Gi Doek Kim

*Department of Image System Science & Engineering,  
The Graduate School, Pukyong National University*

## Abstract

: This study has been presented for the preparation of metal nanoparticles with self-assembled and well-ordered Poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl methacrylate-*b*-ethyleneoxide)(PEO-*b*-PFOMA) block copolymer thin films. PEO-*b*-PFOMA micellar solution with metal precursor LiAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> in chloroform were spin-coated on substrates grid and mica. Then we annealed LiAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> and LiAuCl<sub>4</sub> with AgNO<sub>3</sub> loaded block copolymeric thin films in supercritical CO<sub>2</sub> at 70°C or in vacuum oven at 100°C. After annealing, the morphological structure was inverted to thermodynamically stable morphologies, forming PEO domains and PFOMA phase in the thin films and the LiAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> and LiAuCl<sub>4</sub> with AgNO<sub>3</sub> ions were forced to follow the morphological change; i.e., they were transformed into a single particle in each PEO domain. It was observed that the size of metal nanoparticles increased with the increase in the molecular weight of the block copolymers.

## 1. 서 론

나노기술은 다양한 분야에서 응용될 수 있는 범용성 첨단기술이다. 특히 첨단기술 분야 중 정보통신산업(IT), 생명과학기술(BT)과 함께 가장 두드러지게 성장할 것으로 기대되고 있는 지식집약형 유망산업으로 부상하고 있다. 나노기술(Nano technology)은 원자나 분자정도의 작은 크기 단위에서 물질을 합성하고, 조립, 제어하며 혹은 그 성질을 측정, 규명하는 기술을 말한다. 일반적으로는 크기가 1 내지 100nm 범위인 재료나 대상에 대한 기술이 나노기술로 분류된다. 일반적인 물질도 나노미터 크기로 작아지게 되면 평소와는 다른 물리적, 화학적 성질을 나타낸다. 그렇기 때문에 나노기술을 우리생활에 적용시키면 기존의 기술과는 다른 큰 변화를 가져올 것으로 예상된다.

이러한 나노기술의 발달과 함께 최근 나노구조 제작에 적용 될 수 있는 자기조립(self assembly) 나노 소재로써 블록 공중합체(block copolymer)가 학계와 산업계에서 많은 관심을 끌고 있다. 블록 공중합체는 서로 다른 화학구조를 가진 고분자 사슬들이 공유결합을 통해 연결되어있는 고분자 물질을 말하며, 상이한 고분자 사슬간의 미세상분리 (microphase separation) 분리현상으로 인해 나노 정도의 크기를 가지는 다양한 형태의 나노 구조를 형성하게 된다.<sup>(1)</sup> 이렇게 형성 된 나노 구조의 크기가 현재나노기술이 요구하는 크기에 해당되므로, 블록 공중합체의 나노구조 내에서의 입자의 크기와 배열은 나노구조의 크기와 간격에 의해 제어 가능하며, 이러한 블록 공중합체를 이용하여 제조 된 독특한 광, 전자 성질을 가지는 무기 나노입자와의 혼성 된 박막구조는 고분자 소재가 가지고 있는 유연성, 투명성, 제

조 용이성 등의 특성이 부가되므로 블록공중합체의 자기조립이 많은 관심을 끌고 있는 것이다.<sup>(2)</sup>

블록공중합체를 이용하여 자기조립 박막을 만드는 방법은 블록공중합체를 녹인 용액의 캐스팅이나 스핀 코팅 화용해 다양한 지지체에 적용 할 수 있고, 나노 구조 크기와 간격을 고분자 분자량에 크게 의존하지 않고 간단하게 조절 할 수는 장점이 있다.<sup>(3)</sup>

그러나 블록공중합체가 형성하는 나노구조를 나노제작 공정에 적용하기 위해서는 박막상태의 시료 내에서 나노구조의 형성을 원하는 형태로 조절 할 수 있는 공정의 확립이 먼저 실행되어야한다. 자연적으로 형성되는 나노구조들은 수많은 결함구조를 포함하고 있어 활용 가치를 기대 할 수 없기 때문이다.<sup>(4)</sup>

정렬 된 블록공중합체의 박막구조를 얻기 위한 방법으로는 대표적으로 가소제를 순간적으로 사용, 블록공중합체내의 나노구조의 이동성을 증가시켜 정렬시키는 방법이 있으며, 초임계 이산화탄소를 이용하는 것이 이 방법에서는 가장 이상적이라고 할 수 있다.<sup>(5,6)</sup> 초임계이산화탄소는 대부분의 고분자에 흡착성이 용매이지만 흡착평형이 적당하고 압력변화를 이용한 밀도의 조절로 흡착성의 조절이 가능하다.<sup>(7)</sup> 그리고 이산화탄소는 확산속도가 빠르기 때문에 얇은 고분자 필름에서 평형에 빠르게 도달한다.<sup>(8,9)</sup>

그리고 블록공중합체 박막의 형태 및 크기는 블록의 길이<sup>(10,11)</sup>, 블록 공중합체의 농도<sup>(12)</sup>, 용매의 조성<sup>(13-16)</sup>, 첨가제<sup>(17,18)</sup> 및 온도<sup>(20,21)</sup>에 의해 변화 될 수 있다.

최근에는 나노 크기의 금속, 반도체 입자가 전자적 특성을 가지기 때문에 집중적으로 연구되고 있다.<sup>(21-23)</sup> 나노 크기의 금속, 반도체는 입자는 촉매<sup>(24)</sup> 뿐 아니라 새로운 전자소자<sup>(25)</sup>, 전자/광학적 활용<sup>(26)</sup>에도 적용 될 수 있다. 이에 따라 자기 조립에 의한 고분자를 이용하여 무기 나노 입자를 합

성하고 정렬하는 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 순수한 금속의 조합으로 구성되는 나노입자와, 서로 다른 종류의 금속의 나노입자는 각각의 단일금속이 가지는 특성과 다른 독특한 특성을 나타내기 때문에 많은 주목을 받고 있다.<sup>(27,28)</sup>

본 연구에서는 분자량 분포가 매우 좁은 methoxy poly(ethylene oxide)(PEO)를 거대개시제로 사용하여 제조한 methoxy poly(ethylene oxide)와 poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl methacrylate)의 블록공중합체 (PFOMA-*b*-PEO)를 사용하여 보다 균일한 마이셀을 만들어 사용하였고, 이 블록공중합체의 블록의 길이, 온도의 변화 및 초임계이산화탄소를 이용한 마이셀의 모폴로지 변화를 연구하였다. 또한, 블록공중합체의 자기조립 과정에 금속의 전구체(LiAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub>)를 첨가하여 전구체들이 PEO에 의해 서서히 환원 됨으로써 금(Au), 은(Ag) 및 금과 은의 이중금속(Au/Ag) 나노 입자를 생성하는 연구도 진행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 블록 공중합체를 이용한 박막형성

블록공중합체(PFOMA-*b*-PEO)에서 PEO에는 친용매인(good solvent)이고 PFOMA에는 빈용매(poor solvent)인 Chloroform을 사용하여 마이셀을 형성 시키고, 지지체에 올려 자기 조립하는 현상을 조사하였다. 시료는 친용매인 Chloroform(99% from JUSEI)에 블록 공중합체를 0.5wt%로 녹인 후, 카본 코팅을 한 grid와 mica 등의 지지체에 스핀 코터를 이용하여 2000rpm의 속도에서 30초 동안 코팅하였다. 모든 시료는 어떠한 전처리 없이 사용 하였으며, 지지체로 grid를 사용한 이유는 TEM측정을 위해서, mica를 사용한 이유는 박막형성 후 후처리를 위해서 사용하였다.

### 2-2. 블록 공중합체 박막의 단련을 통한 정렬도 향상 연구

#### 가. 열을 이용한 블록 공중합체 박막의 단련

일반적으로 저분자량 블록공중합체에 대하여 잘 정돈된 구조는 대칭적인 블록 공중합체 박막을 각 블록 고분자의 유리전이 온도(Tg)이상에서 간단히 단련(annealing)함으로서 얻을 수 있으므로, 스핀 코팅을 이용한 mica 위에서의 박막형성 후 100℃ 오븐에서 24시간 동안 단련 하였다. mica위에 박막을 형성시킨 이유는 나중의 초임계이산화탄소를 이용한 박막단련 실험과의 형평성을 맞추기 위해 사용하였다. 그리고 반응이 종료 된 후 mica

위의 단련 된 박막을 grid 위로 옮겨 분석하였다.

## 나. 초임계 이산화탄소를 이용한 블록 공중합체 박막의 단련

초임계 이산화탄소를 이용한 블록 공중합체 박막의 단련 실험을 위하여 Fig.1 와 같이 이산화탄소의 압력을 조절 할 수 있는 고압 실린지 펌프 (ISCO pump)와 온도를 조절 할 수 있는 plate를 장치한 반응기(reactor)를 사용 하였다. 반응기는 고압 용기로서 투명한 사파이어 유리를 장착하여 외부에서 관찰 되도록 하였다.

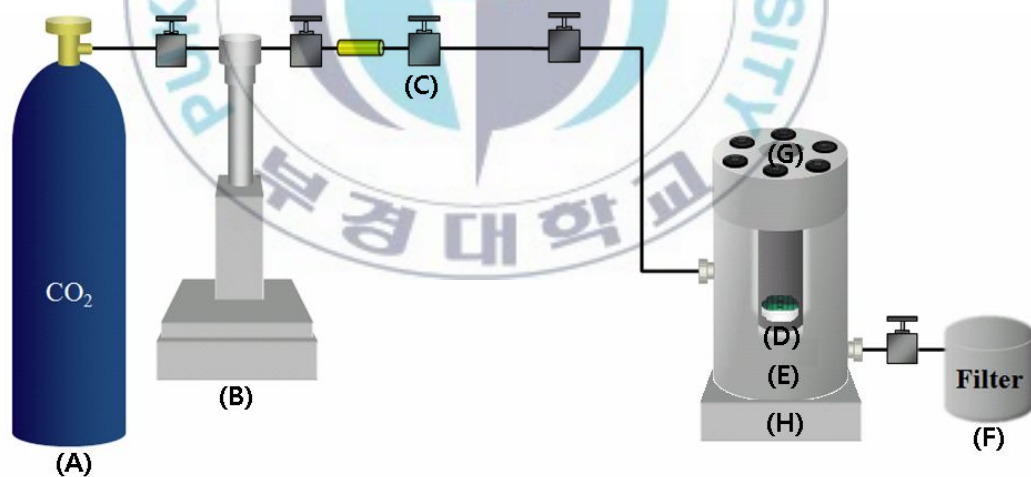


Fig.1 Experimental setup for supercritical carbon dioxide annealing.

(A):CO<sub>2</sub> cylinder; (B):ISCO pump; (C):valve; (D):mica;  
(E):reactor; (F): filter; (G): view cell; (H): hot plate.

시료는 PEO에 친용매인 Chloroform에 블록 공중합체를 0.5wt%로 녹인 후, mica에 스핀 코터를 이용하여 2000rpm의 속도에서 30초 동안 코팅하였다. 박막이 코팅된 mica를 반응기 안에 넣은 후 온도는 70℃, 압력은 13.8MPa(2000psi)로 고정한 후 12시간동안 반응하였다. 이 역시 반응이 종료된 후 mica 위의 단련된 박막을 grid 위로 옮겨 분석하였다.



## 2-3. 블록공중합체를 이용한 나노입자의 박막제조 연구.

### 가. 블록 공중합체/금 나노입자의 박막제조

먼저 시료는 PEO에 친용매인 Chloroform에 블록 공중합체를 0.5wt%로 녹인다. 그리고 PEO에 친용매인 Chloroform에 의해 PFOMA코어, PEO코로나 마이셀이 형성된 PFOMA-*b*-PEO/Chloroform용액에 0.1wt%의 금전구체  $\text{LiAuCl}_4$ (99.99% from ALDRICH)를 넣은 후, grid에 스핀 코터를 이용하여 2000rpm의 속도에서 30초 동안 코팅하였다.

### 나. 블록 공중합체/은 나노입자의 박막제조

이전의 실험인 블록 공중합체/금 나노입자의 박막제조와는 달리 은전구체인  $\text{AgNO}_3$ (99.99% from SIGMA-ALDRICH)는 Chloroform에 용해성이 없다. 그러므로 먼저 PEO에 친용매인 Chloroform에 블록 공중합체를 0.5wt%로 녹인 후 mica에 스핀 코터를 이용하여 2000rpm의 속도에서 30초 동안 코팅하여 박막을 형성한다. 그 후 1몰로 제작한  $\text{AgNO}_3$  수용액을 만들어진 박막 위에 떨어트려 은 나노입자의 배열을 유도 하였다. 은전구체 역시 금 전구체와 같이 PEO에 의해 환원 되지만, 은의 경우 빛에 의해서도 환원 될 수 있으므로 암등 하에서 실험을 진행 하였다.

## 다. 블록 공중합체/금/은 나노입자의 박막제조

먼저 블록 공중합체/금 나노입자의 박막을 먼저 형성하여야 하므로 시료는 PEO에 친용매인 Chloroform에 블록 공중합체를 0.5wt%로 녹인다. 그리고 PEO에 친용매인 Chloroform에 의해 PFOMA 코어, PEO 코로나 마이셀이 형성된 PFOMA-*b*-PEO/Chloroform용액에 0.1wt%의 금전구체 ( $\text{LiAuCl}_4$ )를 넣은 후, mica에 스핀 코터를 이용하여 2000rpm의 속도에서 30초 동안 코팅하였다. 그 후 Chloroform에 용해성이 없는 은 전구체 ( $\text{AgNO}_3$ )를 수용액으로 만들어 다시 만들어진 블록 공중합체/금 나노입자의 박막에 코팅을 한다. 이 때 역시 은 전구체가 빛에 의해 환원 될 수 있으므로 암등 하에서 실험을 진행한다.

## 2-4. 분석 장치 및 분석 방법

Chloroform에서의 블록공중합체의 마이셀 박막 모폴로지, 단련된 박막의 모폴로지 및 블록공중합체를 이용한 나노입자의 박막의 모폴로지를 관찰하기 위하여 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM)을 이용하였다. 시료는 Chloroform에 0.5wt%의 농도로 제조 하였으며 각각의 실험에 맞는 후처리 후 grid 및 mica에 스핀 코터를 이용하여 제조 하였으며, TEM은 Hitach 회사의 H-7500모델을 사용하여 80KeV에서 측정하였다. 그리고 TEM 측정 시 사용되는 가속 전자에 의해 금 전구체 및 은 전구체가 환원 될 수 있으므로, UV/VIS spectrometer를 사용하여 금 및 은의 유무를 확인하였다. UV/VIS spectrometer는 PERKIN ELMER사의

Lambda 40 모델을 사용 하였다. UV/VIS spectrometer 측정 시 박막의 상태로 측정하기 위하여 투과성이 좋은 quartz plate 위에 박막을 스핀 코팅하여 샘플을 제작 하였으며 측정 시 UV/VIS spectrometer의 factor mode에서 측정 하였다.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 블록 공중합체를 이용한 박막형성

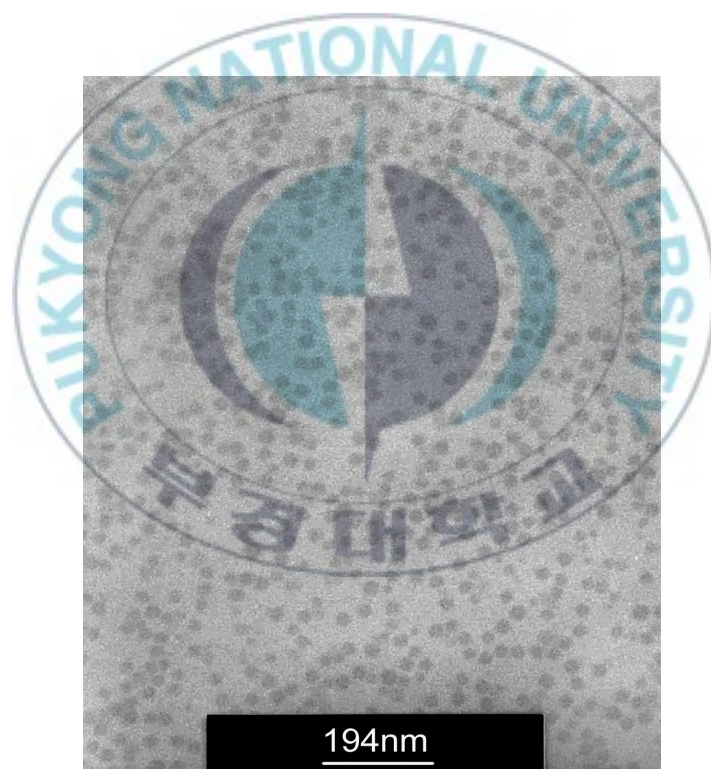
블록 공중합체는 각 블록이 서로 다른 용해도를 가지므로 한 성분은 잘 녹으며 다른 한 성분은 잘 녹지 않는 용매에 존재하게 되면 정해진 구조로 자기 조립 한다. 이러한 블록 공중합체의 분자는 교질 입자를 이루어 친용매성 부분은 용매화 되어 바깥쪽으로 향하는(corona) 형태가 되고, 친화성이 없는 부분은 중심(core)을 이루는 형태 된다.

이에 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체에서 PEO에는 친용매(good solvent)이고 PFOMA에는 반용매(poor solvent)인 chloroform에서의 블록 공중합체의 형태를 투과전자현미경(TEM)을 사용하여 관찰 하였다. 블록 공중합체를 chloroform 용액에 0.5wt%로 녹인 다음 TEM grid에 스핀 코터를 이용해 코팅하여 건조된 블록 공중합체 마이셀은 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체의 높은 전자 밀도로 인하여 염색 없이도 그 형태를 관찰 할 수 있었다. TEM은 관찰하고자 하는 샘플의 파장보다 파장이 훨씬 작은 전자를 가속시켜 전자렌즈계로 그 세기와 방향을 조절한 후 샘플에 투과시켜 투과 된 가속 전자가 샘플 밑면에 있는 형광판에 부딪혀 발생하는 빛의 명암에 의해 영상을 얻는 방식을 사용하고 있다. 이때 샘플의 전자밀도가 높거나 결정방향 결함 등에 의해 투과 되지 않은 부분은 어둡게 나타나게 된다.

PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 및 PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체에 의해 형성된 마이셀의 TEM 이미지를 Fig.2에 나타내었다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 및 PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체의 마이셀은 실온에서 구의 형태를 나타내었다. PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체 중 PFOMA 블록이 전

자 밀도가 높아 어두운 영역을 나타내므로, 어두운 부분의 구형은 PFOMA으로 볼 수 있으며, 바깥의 밝은 영역은 PEO부분이라고 볼 수 있다. 그리고 PEO에 친용매인 chloroform을 사용하였기 때문에 용매화 된 바깥의 부분이 corona 형태를 가진 PEO 부분이라고 볼 수 있고, core 형태를 이룬 구형이 PFOMA부분이라고 볼 수 있다.

PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 및 PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체를 이용한 구형의 마이셀의 크기는 각각 17, 25nm 이며, 이것으로 보아 블록 공중합체의 블록의 길이가 증가함에 따라 구형의 마이셀의 크기도 증가하였다고 볼 수 있다.



(a)

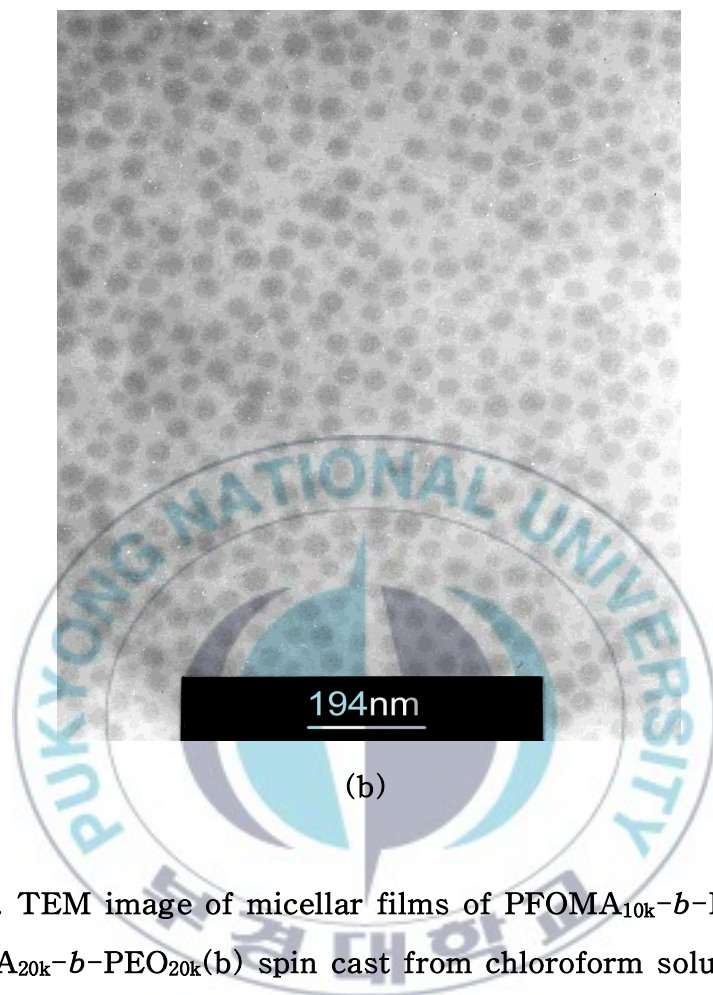


Fig. 2. TEM image of micellar films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a)  
PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b) spin cast from chloroform solutions at  
room temperature.

### 3-2. 블록 공중합체 박막의 단련을 통한 정렬도 향상 연구

#### 가. 열을 이용한 블록 공중합체 박막의 단련

블록 공중합체를 이용하여 자기조립 박막을 만드는 방법은 블록공중합체를 녹인 용액의 캐스팅이나 스핀 코팅 화용해 다양한 지지체에 적용 할 수 있고, 나노 구조 크기와 간격을 고분자 분자량에 크게 의존하지 않고 간단하게 조절 할 수는 장점이 있다.<sup>(3)</sup>

그러나 블록공중합체가 형성하는 나노구조를 나노제작 공정에 적용하기 위해서는 박막상태의 시료 내에서 나노구조의 형성을 원하는 형태로 조절할 수 있는 공정의 확립이 먼저 실행되어야 한다.<sup>(4)</sup> 일반적으로 저분자량 공중합체에 대하여 잘 정렬 된 마이셀 구조를 얻기 위해서는 대칭적인 블록 공중합체 박막을 각 블록의 고분자의 유리전이온도( $T_g$ )이상에서 단련(annealing)함으로써 얻을 수 있다.

열적 평형상태에 도달하여 블록공중합체의 사슬이 제 정렬하기에 충분한 열에너지를 공급하기위해 블록 공중합체의 유리전이온도 이상에서 24시간 동안 단련을 하였다. P대의 유리전이온도는  $-40^{\circ}\text{C}$ 로 매우 낮으며, PFOMA의 유리전이온도는 Fig.3 에서와 같이  $55^{\circ}\text{C}$  정도이다.

그러므로, 각 블록의 유리온도 이상인  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간동안 단련을 하게 되면 마이셀의 형태는 다른 형태로 변하게 된다.

PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 chloroform에 용해 시켰을 때는 용매화 된 바깥의 부분이 corona 형태를 가진 PEO부분으로, core 형태를 이룬 구형이 PFOMA부분으로 나타났었지만 유리전이온도 이상에서 단련을 하여 열적으로 안정한 구조로 재배열 하

게 되면 안정한 구조는 분자량의 조성에 따라 다른 형태로 변화하였다.  
이러한 형태를 Fig.4에서 관찰 할 수 있다.

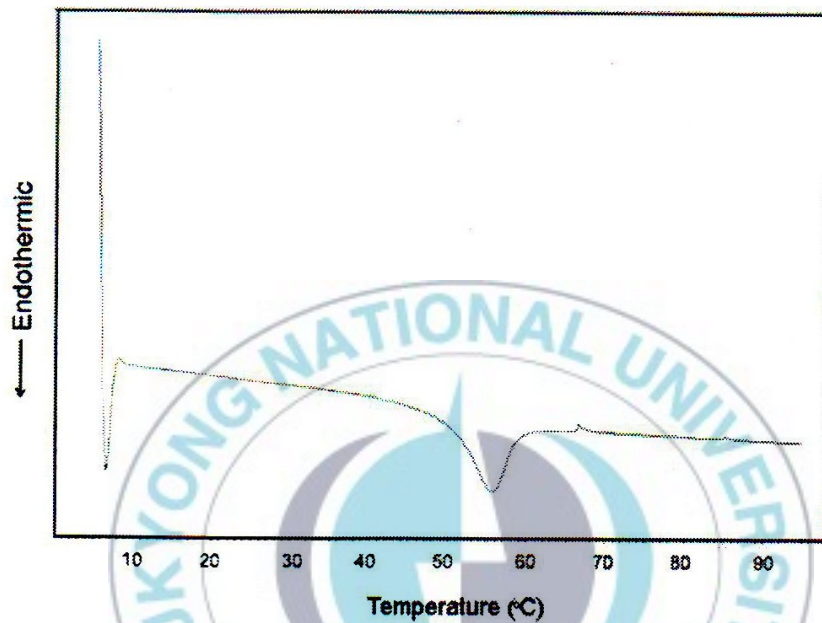


Fig. 3 DSC thermogram of PFOMA

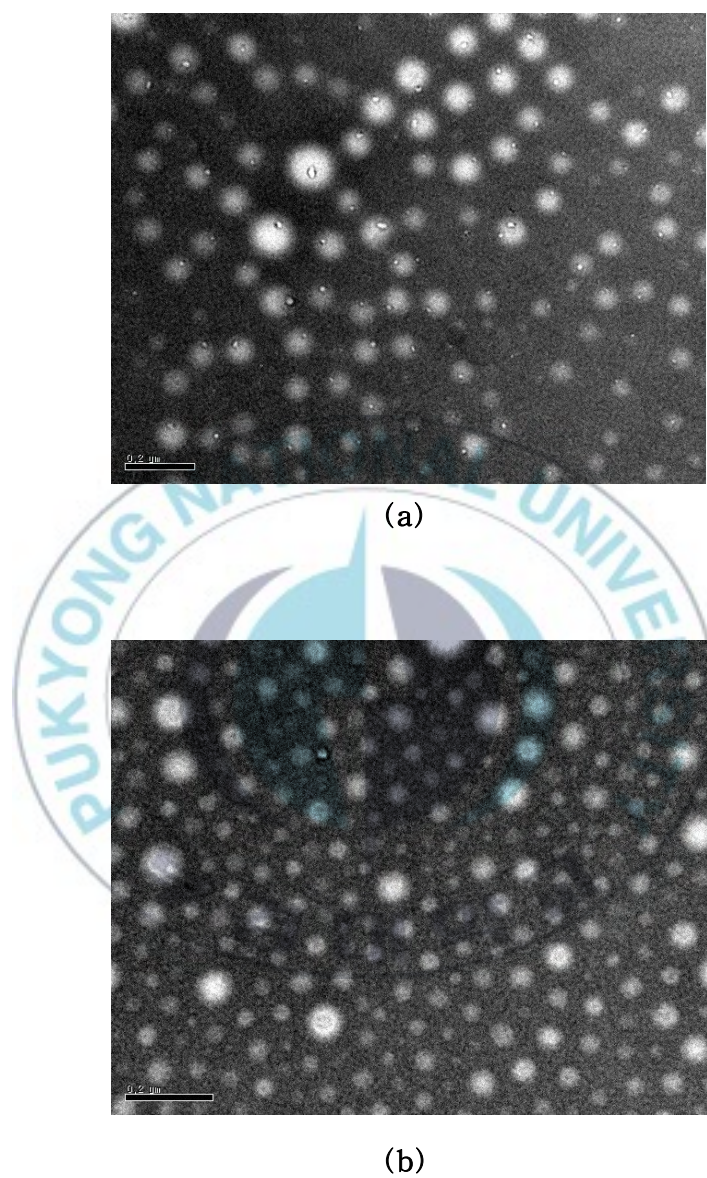


Fig. 4 TEM image of micellar films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> (a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b) spin cast from chloroform solution and annealed at 100℃

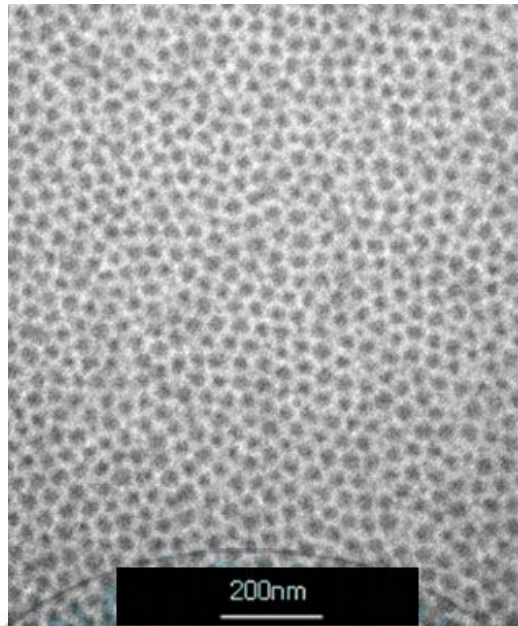
## 나. 초임계 이산화탄소를 이용한 블록 공중합체 박막의 단련

블록공중합체 박막의 형태 및 크기는 블록의 길이<sup>(10,11)</sup>, 블록 공중합체의 농도<sup>(12)</sup>, 용매의 조성<sup>(13-16)</sup>, 첨가제<sup>(17,18)</sup> 및 온도<sup>(19,20)</sup>에 의해 영향을 받는다. 그리고 초임계이산화탄소를 이용한 블록 공중합체의 단련 역시 박막의 형태를 변화 시킨다.

초임계이산화탄소를 이용한 박막의 단련은 앞의 실험과정에서 설명한 반응기를 사용하여 박막을 단련하며, 투과전자현미경(TEM)에서의 측정 시에 사용하는 grid를 사용하여 단련을 할 경우 grid 위에 코팅된 카본 막이 떨어져 나가는 현상이 생기므로 지지체로서 mica(운모판)를 사용하였다. 실험의 진행은 mica 판위에 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 스핀 코터를 이용해 코팅하여 반응기 안에 고정시킨 후 ISCO(고압 실린지 펌프)를 이용하여 초임계 이산화탄소를 주입하는 방식으로 진행하였다. 온도와 압력은 70℃, 13.8MPa(2000psi)로 고정하였으며, 12시간 동안 반응하였다. 반응 후 반응기 내부의 초임계화 된 이산화탄소를 일정한 흐름으로 천천히 배출하고, 배출이 끝난 후 mica 위의 블록 공중합체 박막을 깨끗한 물위에 띄워 mica 와 분리시킨 후 TEM grid 위에 고정시켜 관찰 하였다.

관찰 결과 Fig.5 (a)와 같이 실온의 chloroform 용액에서 PEO는 corona 형태를, PFOMA는 core 형태를 나타내던 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체는 Fig.5 (b)와 같이 이산화탄소와 친화성이 없는 PEO블록은 core 형태를 이산화탄소와 친화성을 가지는 PFOMA블록은 용매화되어 corona 형태를 가지는 마이셀 구조를 나타내었다.

이와 같이 블록 공중합체 박막을 유리전이온도 이상에서 열적으로 단련하거나, 초임계 이산화탄소를 이용하여 단련시키면 열역학적으로 안정되고 정렬도가 좋은 마이셀 형태를 얻을 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 5. TEM image of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> film spin cast from chloroform solutions at room temperature(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b) annealed by scCO<sub>2</sub> at 70°C

### 3-3. 블록공중합체를 이용한 나노입자의 박막제조 연구.

#### 가. 블록 공중합체/금 나노입자의 박막제조

나노 크기의 금속, 반도체 입자가 독특한 전자적 특성을 가지기 때문에 이러한 분야의 연구가 다양하게 진행되고 있다<sup>(29)</sup>. 이번 실험은 블록 공중합체의 자기조립 과정에서 금 전구체( $\text{LiAuCl}_4$ )를 넣어 금 나노입자를 PEO 블록 영역에 위치시켜 유기-무기 나노 박막을 형성시키고 무기 나노 입자의 배열을 향상시키는 목적으로 실험을 진행하였고, 그 개요도를 Fig.6에 나타내었다.

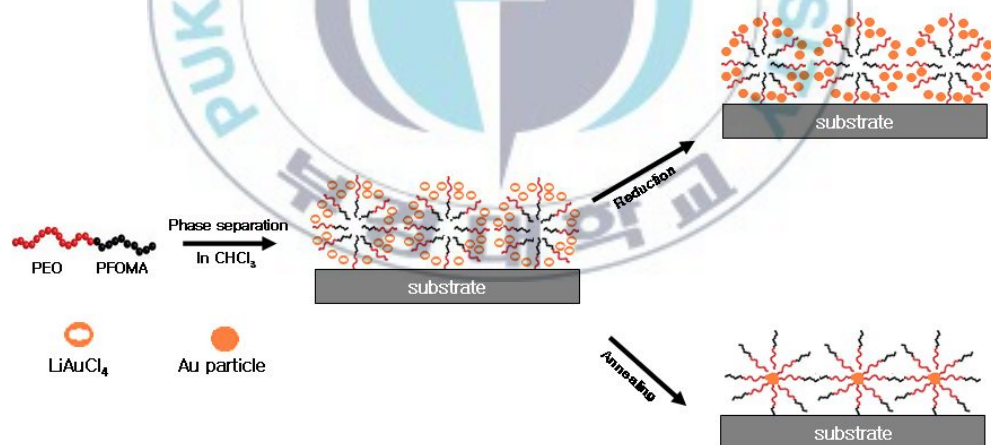
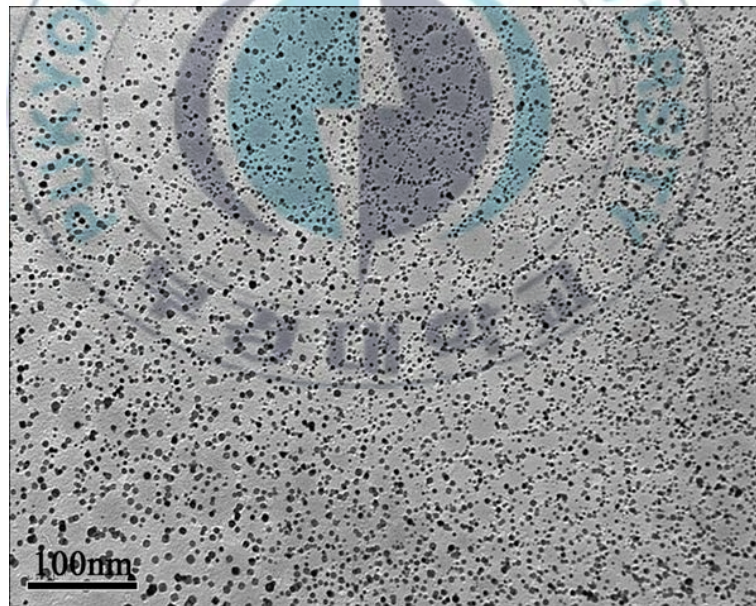


Fig.6 Schematic representation of gold nanoparticles formation in the block copolymer thin film.

이번 실험은 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 PEO에 친용매인 chloroform 0.5wt%로 용해시켜 PFOMA 블록이 core를 형성하고, PEO 블록이 corona 형태를 나타내는 마이셀을 구조를 형성하였고, 이 과정에서 금 전구체(LiAuCl<sub>4</sub>) 0.1wt%를 첨가하여 PEO 블록에 금 전구체(LiAuCl<sub>4</sub>)를 형성시켜 PEO 블록의 정렬과 함께 금 나노 입자의 배열을 유도 하였다. 전구체는 PEO에 의하여 환원이 되며<sup>(30,31)</sup>, 금 나노입자는 PEO 블록에 선택적으로 위치하게 되어 블록 공중합체의 조성을 변화시켜 크기가 다른 금 나노 입자가 PEO 블록의 corona 부분에 선택적으로 배열되는 결과를 얻을 수 있었다.



(a)

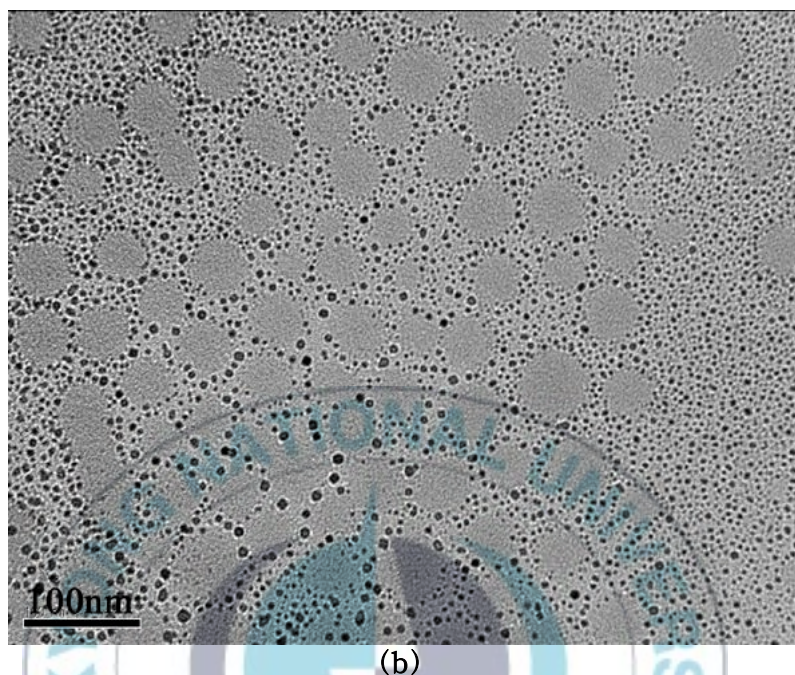


Fig 7. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), spin cast from chloroform solutions at room temperature.

그리고 앞의 실험에서와 같은 수준으로 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체/금 나노입자 박막의 열적인 단련, 초임계이산화탄소를 이용한 단련으로 PEO 블록의 영역에 하나의 금 나노 입자를 위치시킬 수 있었다. 이것은 블록 공중합체를 자기 조립하는 과정에서 금의 전구체인 LiAuCl<sub>4</sub>를 첨가하여 서서히 PEO 블록에 의해 환원 되어 금 나노 입자를 생성하기 때문에, 단련 후에 금 나노 단일입자가 PEO블록 영역에 정렬 될 수 있다고 판단된다.

Fig.7 에서와 같이 블록 공중합체의 분자량에 따라  $\text{PFOMA}_{10\text{k}}-b\text{-PEO}_{10\text{k}}$  블록 공중합체의 경우 3nm의 금 입자를 형성하였고,  $\text{PFOMA}_{20\text{k}}-b\text{-PEO}_{20\text{k}}$  블록 공중합체의 경우 5nm의 크기를 가지는 금 입자로 PEO블록 영역에 선택적으로 배열되었다.

금 나노입자가 PEO 블록에 의해 환원되어 형성된다는 것은 UV/VIS spectrometer를 이용하여 분석하였다. 블록 공중합체를 첨가하지 않은 금 전구체의 경우 peak가 나타나지 않았음을 들어 이것을 증명 할 수 있다.

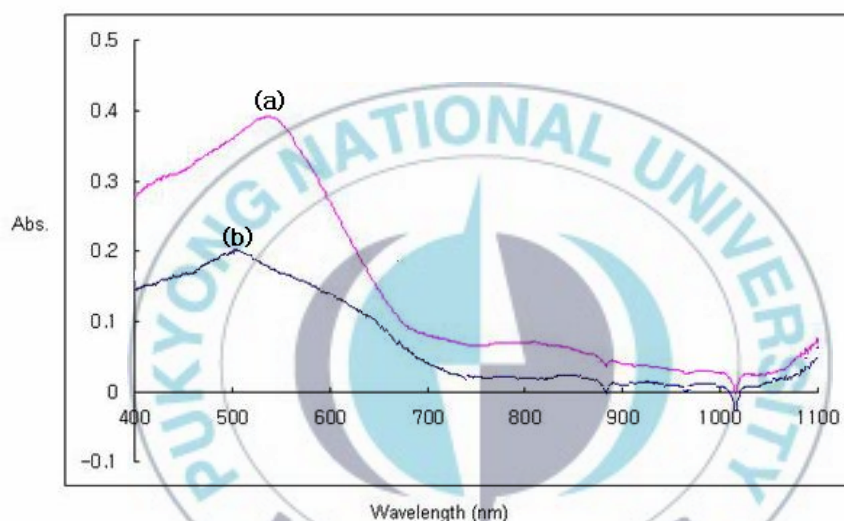
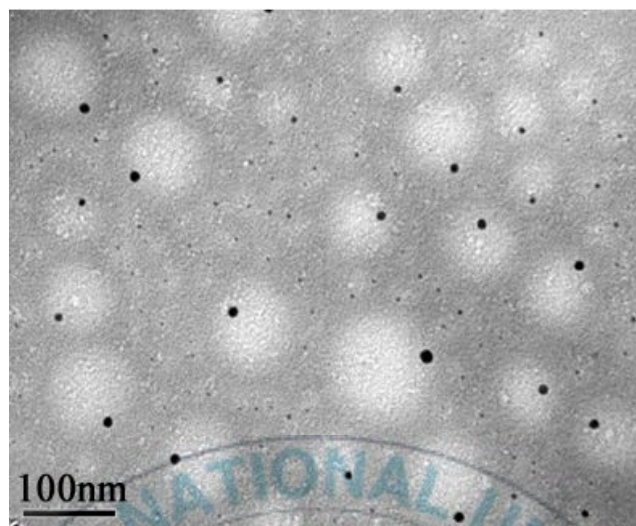


Fig. 8 UV/VIS spectrometer absorption spectrum of gold nanoparticles with different size:  $\text{PFOMA}_{20\text{k}}-b\text{-PEO}_{20\text{k}}$ (a) and  $\text{PFOMA}_{10\text{k}}-b\text{-PEO}_{10\text{k}}$ (b).

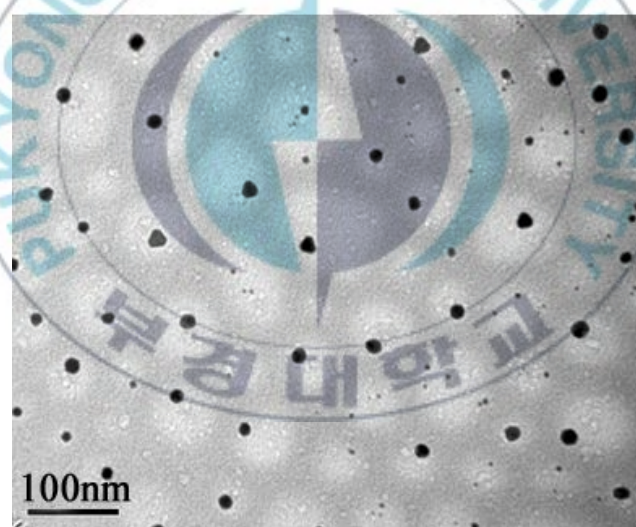
이와 대조적으로 Fig.8 에서와 같이  $\text{PFOMA}_{10\text{k}}-b\text{-PEO}_{10\text{k}}$  블록 공중합체를 사용하였을 경우 530nm,  $\text{PFOMA}_{20\text{k}}-b\text{-PEO}_{20\text{k}}$  블록 공중합체를 사용 하였을 경우 540nm 영역 내에서 peak가 나타난다는 것을 들어 금 전구체가 PEO 블록에 의해 환원된다는 것을 증명 할 수 있으며, 입자가 클수록 peak가 장파장 쪽으로 이동한다는 것을 알 수 있다.

이 공중합체를 선행된 실험에서와 같이 열을 이용해 단련(100 °C, 24hr)하면 마이셀의 구조가 열적으로 안정한 형태로 변형되며, PFOMA 블록이 corona 형태로 PEO 블록이 core로 반전 된 형태로 변형 된다. 이 때 금 나노입자는 PEO 블록에 위치해 있으므로 금 입자 또한 core 블록에 위치하게 된다. 금 전구체는 PEO 블록에 의해 서서히 환원되므로 금 입자 단일상으로 위치하게 된다. Fig.9에서와 같이 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체를 이용 하였을 경우 10nm 크기의 금 나노입자를 형성 하였고, PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체를 이용하였을 경우 20nm 크기의 금 나노 입자를 형성하여 PEO 블록 영역에 위치하였다.

그리고 이 블록 공중합체들을 선행 된 실험과 같은 방법으로 초임계이산화탄소 내에서 단련하면 이산화탄소에 친화성을 가진 PFOMA 블록이 열을 이용한 단련에서와 같이 corona 형태로 형성되고, PEO 블록 영역은 core 형태를 형성 하였다. 금 나노 입자역시 PEO 블록 영역 내에 단일상으로 위치하였다. 하지만 열을 이용한 단련과 비교 하였을 시, 초임계이산화탄소 내에서 단련 할 경우 더 잘 정렬 된 마이셀 구조를 형성 할 수 있었으며, 형성 된 금 나노입자의 크기도 균일한 결과를 나타내었다. Fig.10 에서와 같이 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체를 이용 하였을 경우 10nm 크기의 금 나노입자를 형성 하였고, PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체를 이용하였을 경우 18nm 크기의 금 나노 입자를 형성하여 PEO 블록 영역에 위치하였다.



(a)



(b)

Fig 9. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), after annealing upon glass transition temperature(100℃) of the block copolymers.

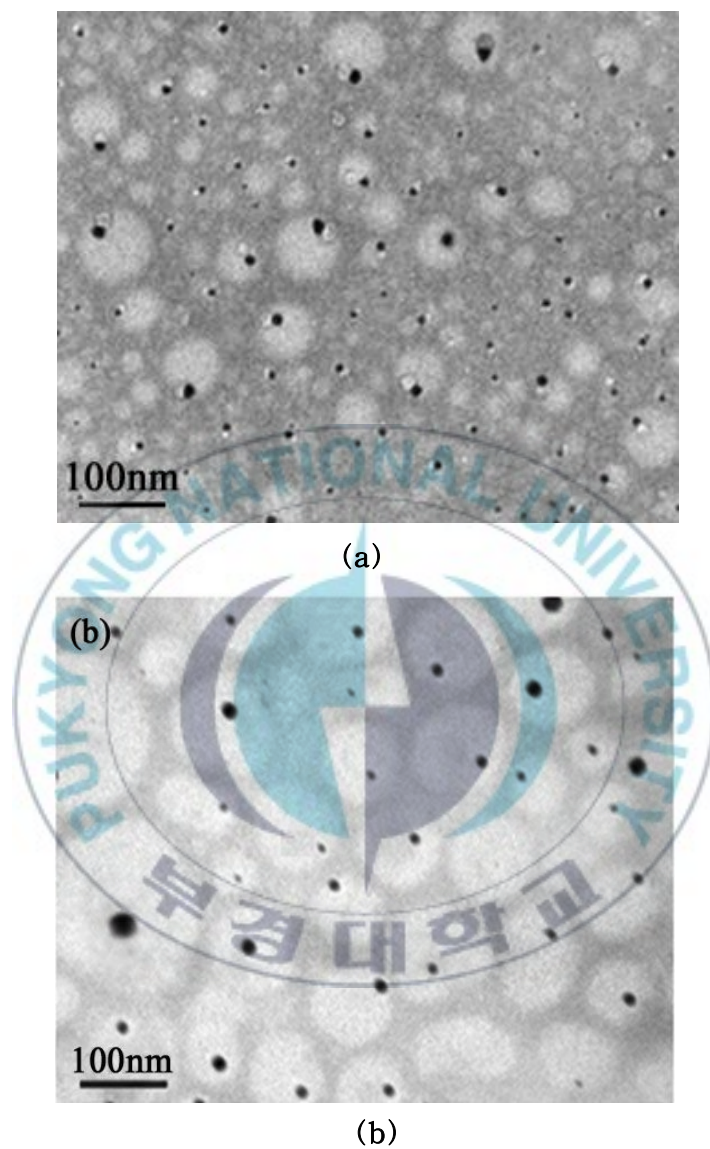


Fig 10. TEM image of Au nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>(a) and PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>(b), after annealing in scCO<sub>2</sub> at 70°C

## 나. 블록 공중합체/은 나노입자의 박막제조

이번 실험은 은(Ag) 나노입자가 블록 공중합체 PEO 블록에 선택적으로 위치하는 특성을 이용하여 블록 공중합체의 자기조립 과정에서 은 전구체 ( $\text{AgNO}_3$ )를 넣어 은 나노입자를 PEO 블록 영역에 위치 시켜 유기-무기 나노 박막을 형성시키고 무기 나노 입자의 배열을 향상시키는 목적으로 실험을 진행하였으며, 그 개요도를 Fig.11 에 나타내었다.

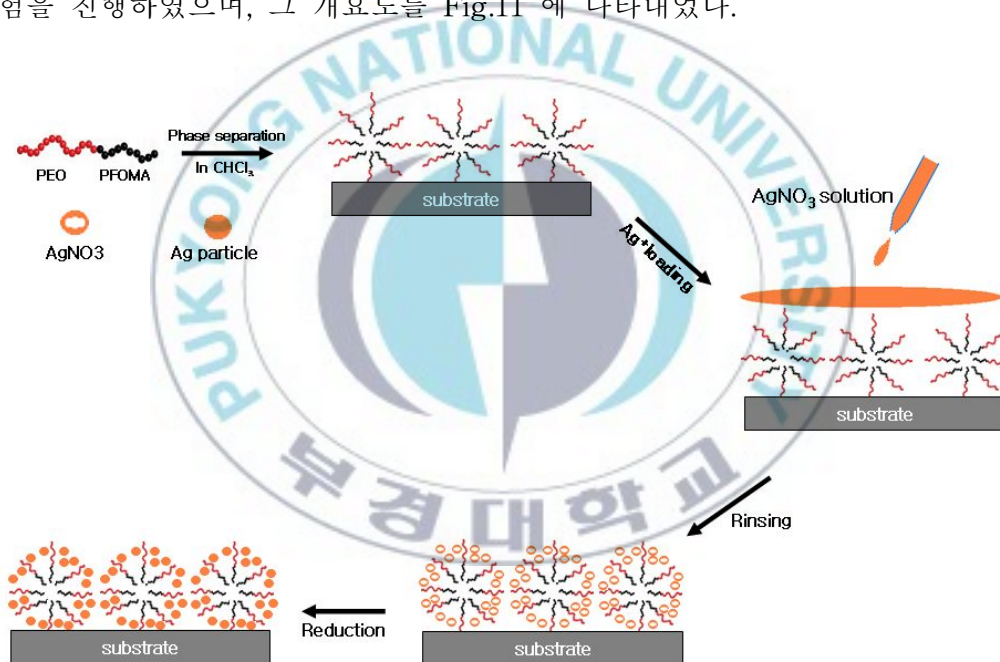


Fig.11 Schematic representation of silver nanoparticle formation in the block copolymer thin film.

금의 전구체와는 달리 은 전구체( $\text{AgNO}_3$ )는 chloroform에 용해성이 없다, 그러므로 Fig. 과 같이 먼저 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 PEO 블록에 친 용해성인 chloroform을 이용하여 박막을 형성한다. 그 후 1몰로 제작한  $\text{AgNO}_3$  수용액을 만들어진 박막 위에 떨어트려 은 나노입자의 배열을 유도 하였다. 은 전구체 역시 금 전구체와 같이 PEO에 의해 환원 되지만, 은의 경우 빛에 의해서도 환원 될 수 있으므로 암등 하에서 실험을 진행 하였다.

PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체/은 나노입자 박막을 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과를 Fig.12 에 나타내었다. PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체 박막을 형성 시킨 후  $\text{AgNO}_3$  수용액을 반응시키면,  $\text{Ag}^+$  이온은 PEO 블록에 선택적으로 흡착 되게 된다. 이것은 PEO 단일 중합체가  $\text{Ag}^+$  이온을 포함하는 금속 양이온과 복합체가 되려는 성향이 강하기 때문으로 알려져 있다.<sup>(32)</sup>  $\text{Ag}^+$  이온은 PEO 블록에 의해 환원이 되며, 이것은 Fig.12 의 TEM 관찰 결과로 알 수 있으며, Fig.13의 UV/VIS spectrometer 측정 결과로도 알 수 있다.

이 공중합체를 선행된 실험에서와 같이 초임계이산화탄소를 이용해 단련(70℃, 2000psi, 12hr)하면 마이셀의 구조가 안정한 형태로 변형되며, PFOMA 블록이 corona 형태로 PEO 블록이 core로 반전 된 형태로 변형 된다. 이 결과를 TEM을 사용하여 관찰한 이미지를 Fig.13 에 나타내었다. 이 때 은 나노입자는 PEO 블록에 위치 해 있으므로 은 입자 또한 core 블록에 위치하게 된다. 은 전구체 역시 금 전구체와 같이 PEO 블록에 의해 서서히 환원되므로 은 입자 단일상으로 PEO 블록에 선택적으로 위치 하게 된다.

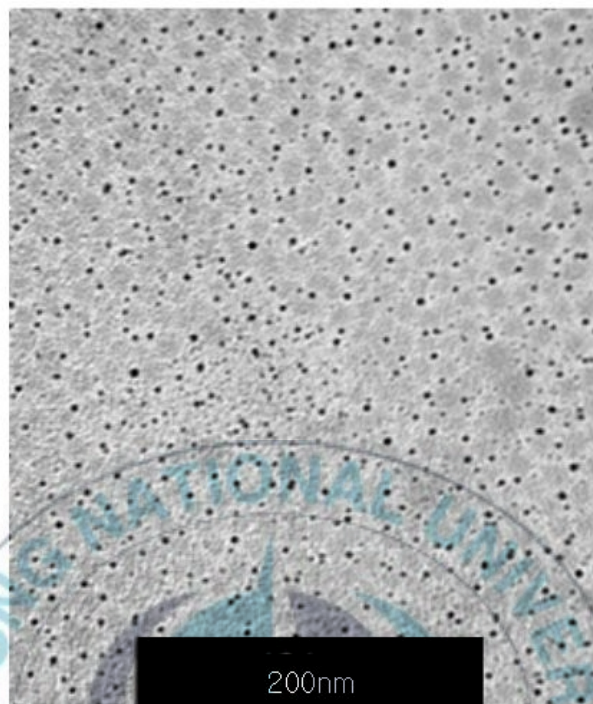


Fig 12. TEM image of silver nanoparticle produced in micellar thin films of  $\text{PFOMA}_{10\text{k}}\text{-}b\text{-PEO}_{10\text{k}}$ , spin cast from chloroform solutions at room temperature.

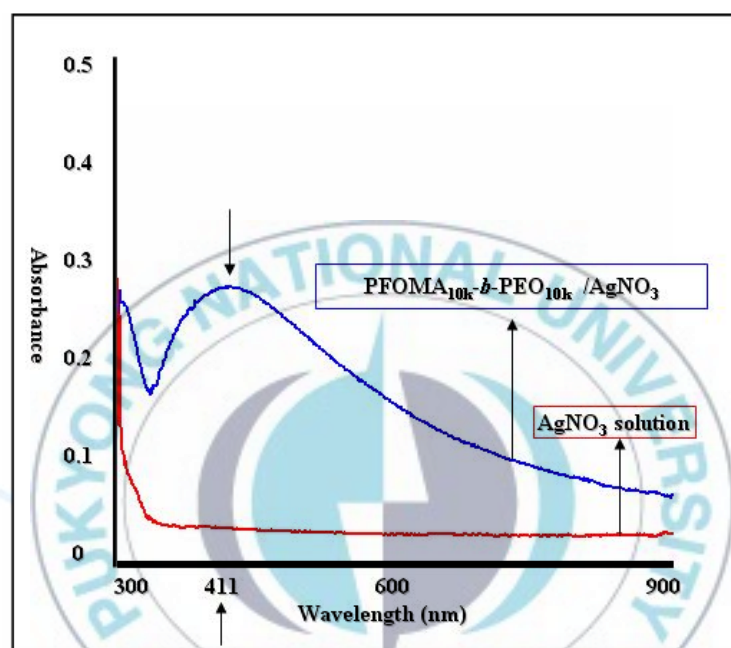


Fig.13 UV/VIS spectrometer absorption spectrum of silver nanoparticles PFOMA<sub>10k</sub>-b-PEO<sub>10k</sub>.

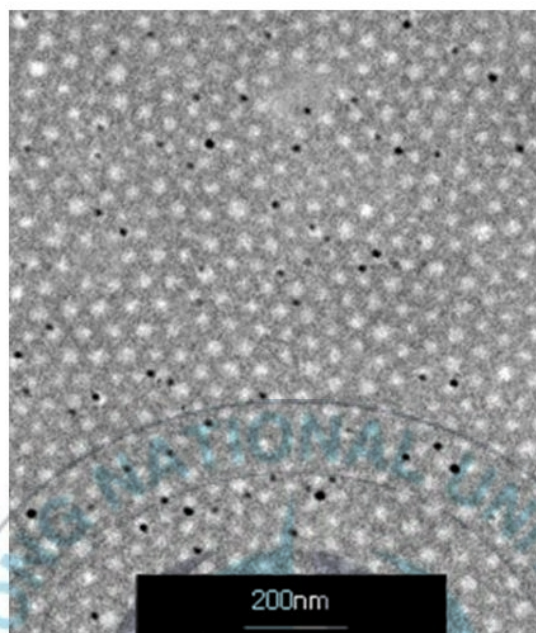


Fig 14. TEM image of silver nanoparticle produced in micellar thin films of PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>, after annealing in scCO<sub>2</sub> at 70°C

#### 다. 블록 공중합체/금/은 나노입자의 박막제조

이번 실험은 금(Au)과 은(Ag) 나노입자가 블록 공중합체 PEO 블록에 선택적으로 위치하는 특성을 이용하여 블록 공중합체의 자기조립 과정에서 금 전구체( $\text{LiAuCl}_4$ )와 은 전구체( $\text{AgNO}_3$ )를 넣어 은 나노입자를 PEO 블록 영역에 위치 시켜 유기-무기 나노 박막을 형성시키고 무기 나노 입자의 배열을 향상시키는 목적으로 실험을 진행하였으며, 그 개요도를 Fig.15에 나타내었다.

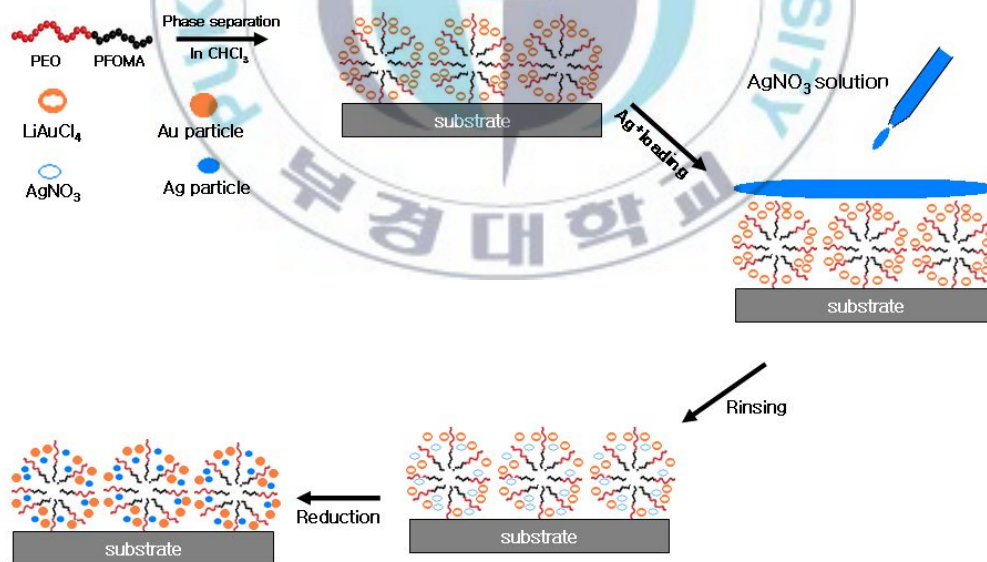


Fig.15 Schematic illustration for the formation of Au-Ag alloy nanoparticles in the block copolymer thin film at ambient temperature.

이번 실험 역시 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 PEO에 친용매인 chloroform 0.5wt%로 용해시켜 PFOMA 블록이 core를 형성하고, PEO 블록이 corona 형태를 나타내는 마이셀을 구조를 형성하였고, 이 과정에서 금 전구체(LiAuCl<sub>4</sub>) 0.1wt% 를 첨가하여 PEO 블록에 금 전구체(LiAuCl<sub>4</sub>)를 형성시켜 PEO 블록의 정렬과 함께 금 나노 입자의 배열을 유도 하였다.

그 후 1몰로 제작한 AgNO<sub>3</sub> 수용액을 만들어진 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체/금 나노입자 박막 위에 떨어트려 AgNO<sub>3</sub>로 이루어진 막을 형성시켜 은 나노입자의 배열을 유도 하였다. 은 전구체 역시 금 전구체와 같이 PEO에 의해 환원 되지만, 은의 경우 빛에 의해서도 환원 될 수 있으므로 암등 하에서 실험을 진행 하였다.

그리고 PEO 블록이 가진 특성 중 금속입자로 만들기 위한 환원제로 사용할 수 있다는 특성<sup>(30)</sup>에 의해 AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>와 Ag<sup>+</sup>가 동시 환원되어 금/은 합금형태의 나노금속 입자가 PEO 블록 부분에 선택적으로 위치하였다고 볼 수 있다.

Fig.16에 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체/금/은 나노입자 박막의 TEM 이미지를 나타내었다. 금/은 나노입자가 PEO 블록의 영역에 위치해 있으며 나노입자의 크기가 10nm 정도인 것을 알 수 있다. Fig.16의 결과로서는 TEM의 분석 특성(물질의 결합방향이나 전자밀도의 차이에 의해 분석)에 의해 금/은 합금 나노입자를 잘 인식 할 수 없지만, Fig.17의 UV/VIS spectrometer의 분석 결과로서 확실히 금/은 나노입자의 합금 유무를 인식 할 수 있다.

은이나 금의 단일 나노 입자는 ~410nmsk ~550nm에서 peak를 나타내지만, PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub> 블록 공중합체/금/은 나노입자의 peak는 ~550nm

를 포함한 ~500nm 영역에서 넓게 나타났다. 이결과로 금의 나노입자를 소  
량 포함하는 금/은 합금의 나노입자 형태임을 알 수 있다.

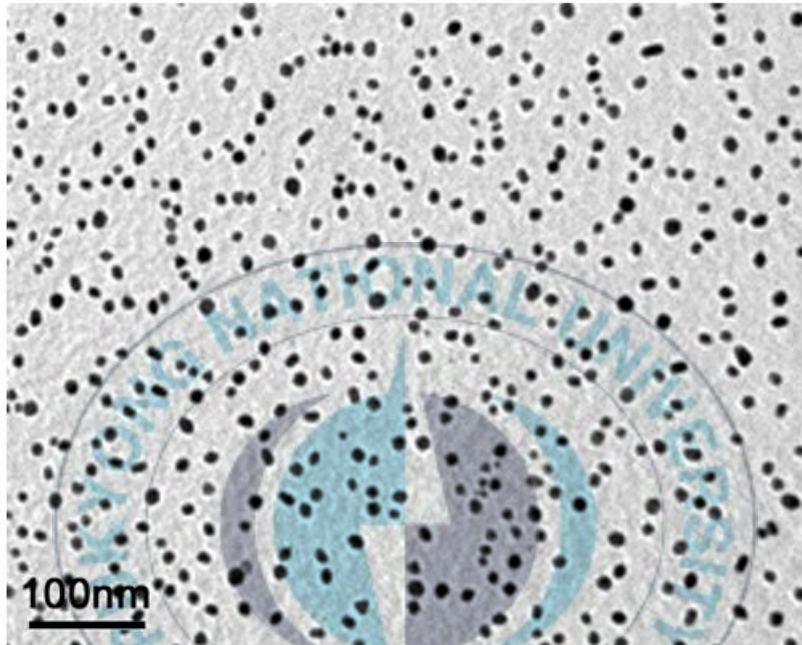


Fig.16 TEM image showing the formation of Au-Ag alloy nanoparticles in the block copolymer thin film at ambient temperature.

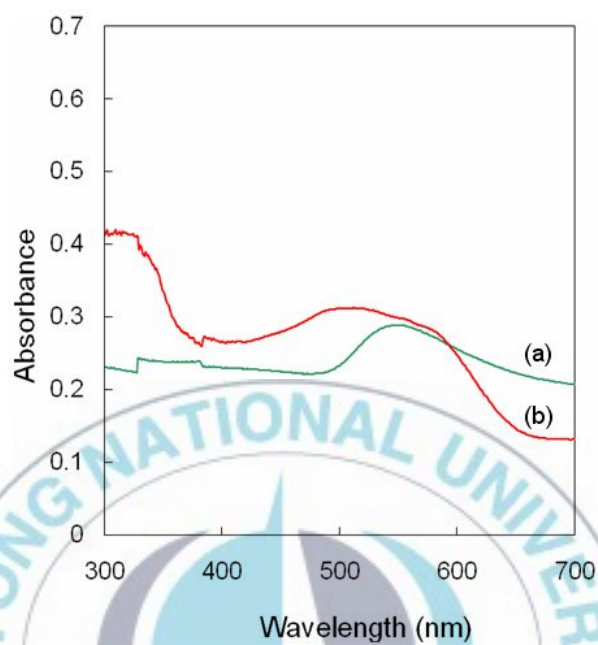


Fig.17 UV/VIS absorption spectrum of Au monometallic(a) and Au-Ag alloy nanoparticles(b) loaded in the block copolymer film at the ambient temperature on quartz plate.

## 4. 결 론

선택된 용매 내에서의 자기 조립 거동을 통해 형성되는 블록 공중합체의 나노구조는 현재의 나노 기술이 요구하는 이상적인 구조 틀로서 사용 될 수 있기에 많은 분야에서의 응용 가능성이 높다.

본 연구에서는 분자량 분포가 매우 좁은 methoxy poly(ethylene oxide)(PEO)를 거대개시제로 사용하여 제조한 methoxy poly(ethylene oxide)와 poly(1H,1H-dihydroperfluorooctyl methacrylate)의 블록공중합체 (PFOMA-*b*-PEO)를 사용하여 보다 균일한 마이셀을 만들어 사용하였고, 이 블록공중합체의 블록의 길이, 온도의 변화 및 초임계이산화탄소를 이용한 마이셀의 모폴로지 변화를 연구하였다. 이를 적정한 조건에서 조절하면 여러 가지 형태의 마이셀 구조를 형성할 수 있으며 단련을 통한 안정적인 형태로 변화 시켜 다양한 자기 조립 나노패턴으로 활용 할 수 있다.

이 공중합체는 양쪽성 계면활성제로 PEO 블록에 친용매이며 PFOMA 블록에는 빈용매인 chloroform을 사용하여, 용해성이 높은 PEO 블록은 마이셀 외부에 위치하여 corona 형태를 형성하고, 용해성이 낮은 PFOMA 블록은 마이셀 내부에 위치하여 core 형태를 형성하여 core-corona 구조의 안정한 구형 마이셀을 형성 하였으며, PEO블록과 PFOMA블록의 분자량이 같을 경우, 블록 공중합체의 블록이 클수록 큰 구형의 마이셀을 형성하였다.

이러한 블록 공중합체의 응용 가능성을 실제단계로 발전시키기 위해서는 블록 공중합체의 자기조립 거동을 제어 할 수 있는 기술이 필요하다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 실험에서는 열을 이용한 유리전이온도(Tg) 이상에서의 단련과, 초임계이산화탄소를 이용한 단련으로 나노구조의 배열

과 배향을 제어하고, 향상시켰다.

그리고 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체를 PEO 블록에 선택성을 가지는 친용매인 chloroform을 이용하여 박막을 형성 할 때, 금(Au)의 전구체인 LiAuCl<sub>4</sub>를 같이 사용하여 블록 공중합체의 박막 형태 형성과정에서 나노 금속 입자의 배열을 유도 할 수 있었다. 이 전구체는 PEO블록에 의해 환원되었으며, 나노 금속입자는 PEO블록 영역내에 선택적으로 위치하였다.

그리고 블록의 조성비를 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>에서 PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub>로 변화함으로써, 크기가 3nm와 6nm로 다르게 환원 된 금 나노입자를 PEO 블록영역에 배열 시킬 수 있었다. 또한 열, 초임계 이산화탄소를 이용한 박막의 단련을 통하여 하나의 금 나노 입자를 PEO 블록 영역에 배열 할 수 있었으며, 그 크기는 PFOMA<sub>10k</sub>-*b*-PEO<sub>10k</sub>에서 PFOMA<sub>20k</sub>-*b*-PEO<sub>20k</sub> 블록 공중합체를 이용한 실험에서 10nm,20nm(열적 단련)와 10nm, 18nm(초임계 이산화탄소 내에서의 단련)으로 나타났다. 이것은 블록 공중합체의 자기조립성질을 이용한 박막 형성 과정에서 금의 전구체인 LiAuCl<sub>4</sub>를 첨가하여 이 전구체가 PEO에 의해 서서히 환원되어 금 입자를 생성하기 때문에, 단련 후 단일나노입자를 포함하는 PEO 블록을 정렬 할 수 있는 응용성이 높은 연구 분야이다. 그리고 같은 금속 전구체인 AgNO<sub>3</sub> 역시 이 같은 특성을 이용하여 정렬 시킬 수 있었다. 부가적으로, 금/은 이중의 금속입자는 PFOMA-*b*-PEO 블록 공중합체에서 LiAuCl<sub>4</sub>와 AgNO<sub>3</sub>의 동시 환원을 통하여 10nm 의 합금을 만들 수 있었다.

## VI. 참고문헌

1. X. M. Yang, *Macromolecules* 2000, **33**, 9575
2. Y. Lim, A. Boker, J. He, K. Sih, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Leng, Q. Wang, A. Balazs, and R. P. Russell, *Nature* 2005, 434, 55.
3. S. Krishnamoorthy, R. Pugin, J. Brugger, H. Herinzelmann, and C. Hinderling, *Adv. Mater.* 2008, 20, 1962.
4. M. J. Fasolka, and A. M. Mayes, *Annu. Rev. Mater. sci.* 2001, 31, 323.
5. A. R. Berens, G. S. Huverd, R. W. Korsmeyer, and F. W. Kunig, *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, 46, 231.
6. B. R. Chapman, C. R. Gochanour, and M. E. Paulaitis, *Macromolecules* 1996, 29, 5635.
7. D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, *Langmuir* 2004, 20, 5091.
8. I. W. Hamley, *Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, England, 1999.
9. (a) G. H. Fredrickson, and F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1996, 26, 501. (b) F. S. Bates, and G. H. Fredrickson, *Phys. Today* 1999, 52, 32.
10. K. Yu, L. Zhang, and A. Eisenberg, *Langmuir* 1996, 12, 5980.

11. L. Zhang, and A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 3168.
12. K. Yu, and A. Eisenberg, *Macromolecules* 1996, 29, 6359.
13. L. Song, and Y. M. Lam, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2006, 6, 3904.
14. W. Zhang, L. Shi, Y. An, L. Gao, K. Wu, R. Ma, and B. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.* 2004, 205, 2017.
15. X. Tang, Y. Hu, and C. Pan, *Polymer* 2007, 48, 6354.
16. I. C. Riegel, D. Samios, C. L. Petzhold, and A. Eisenberg, *Polymer* 2003, 44, 2117.
17. S. Abbas, Z. Li, H. Hassan, and T. P. Lodge, *Macromolecules* 2007, 40, 4048.
18. L. Zhang, and A. Eisenberg, *Macromolecules* 1996, 29, 8805.
19. M. Y. Lee, C. Park, S. S. Hong, Y. S. Gal, and K. T. Lim, *Solid state Phenomena* 2007, 121-123, 425.
20. M. Y. Lee, S. H. Kim, H. S. Ganapathy, S. W. Kim, and K. T. Lim, *Ultramicroscopy*, 2008, 108, 1210.
21. W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowater, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge 1989.
22. M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Sci.* 1989, 19.
23. H. Weller, *Adv. Mater.* 1993, 5, 88.
24. L. Brus, *J. Phys. chem.* 1986, 90, 2555.
25. R. Notzel, T. Fukui, H. Hasegawa, J. Temmyo, A. Kozen, and T. Tamamura, *Chem. Vap. Deposition* 1995, 1, 81.
26. D. I. Godovsky, *Adv. Polym. Sci.* 1995, 119, 79.

27. G. Kastle, H-G. Boyen, F. Weigl, G. Lengl, T. Herzog, P. Ziemann, S. Riethmuller, O. Mayer, C. Harmann, J. P. Spatz, M. Moller, M. Ozawa, F. Banhart, M. G. Garnier, and P. Oelhafen, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, 853.
28. T. Sakai, and P. Alexandridis, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2577.
29. J. P. Spatz, A. Roescher, and M. Moller, *Adv. Mater.* 1996, 8, 337.
30. C. C. Luo, Y. H. Zhang, X. W. Zeng, Y. W. Zeng, and Y. G. Wang, *J. colloid interface Sci.* 2005, 288, 444
31. U. Chatterjee, and S. K. Jewrajka, *J. Colloid Interface sci.* 2007, 313, 717.
32. T. Sakai, and P. Alexandridis, *J. phys. Chem. B* 2005, 109, 7766.