

습도의 영향에 따른 PDMA-*b*-PS 친수성 블록공중합체 박막의 패턴 조절

정현중 · 김태준 · 방준하[†]

고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가
(2010년 11월 11일 접수, 2010년 12월 09일 채택)

The Vertical and Lateral Ordering of PDMA-*b*-PS Block Copolymer Thin film via Control of Relative Humidity

Hyunjung Jung, Tae Joon Kim and Joona Bang[†]

Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University, 5-ga, Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea
(Received 11 November 2010; accepted 9 December 2010)

요 약

리빙 프리 라디칼 중합법은 ATRP, NMP, RAFT 등의 방법이 있으며, 지난 수 십년간 매우 빠르게 발전해 왔다. 그 중에서 RAFT 중합법은 다른 방법들에 비해 최근에 학문적으로 크게 주목 받고 있다. RAFT 중합법은 다른 리빙 프리 라디칼 중합법에 합성할 수 있는 단량체의 종류나 합성의 제한이 비교적 작아서, 다양한 기능성 고분자를 쉽게 중합할 수 있으며, 합성한 고분자의 분자량 분포 또한 좁게 만들 수 있는 장점이 있다. 따라서 RAFT 중합법을 통해 다양한 형태의 블록 공중합체, 덴드리머 등을 합성하는데 이용되고 있다. 이 논문에서는 위와 같은 RAFT 중합법을 이용해, 친수성 블록을 갖는 새로운 블록 공중합체를 합성한다. Poly(ethylene-*b*-styrene)와 poly(ethylene-*b*-methacrylate-*b*-styrene) 같은 블록 공중합체 박막을 이용해 용매 증발법에 의한 높은 수준의 정렬도를 갖는 연구가 진행, 보고되었다. 그리고 위의 2가지 연구에서 습도가 정렬도에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 하지만 위의 연구에서 친수성 블록에 의한 영향을 명확하게 규명하지 못했다. 따라서 이 논문에서는 다른 친수성 블록을 갖는 poly(*N,N*-dimethylacrylamide-*b*-styrene)를 RAFT 중합법에 의해 합성하고, 이를 이용해 박막 내에서 용매 증발법 중의 습도에 의한 영향을 일반화하고자 한다.

Abstract – In this paper, we prepared new type of hydrophilic block copolymers that exhibit the long-ranged lateral ordering in thin film. It was previously demonstrated that poly(ethyleneoxide-*b*-styrene) and poly(ethyleneoxide-*b*-methacrylate-*b*-styrene) block copolymer thin films have a high degree of lateral ordering after solvent annealing process. In these cases, the relative humidity plays an important role in long-ranged lateral ordering. However, the origin of the humidity effect on the orders of these hydrophilic block copolymers is not fully understood. To investigate the effect of the humidity further, we prepared other hydrophilic poly(*N,N*-dimethylacrylamide-*b*-styrene)(PDMA-*b*-PS) block copolymers via RAFT polymerization. As with PEO-containing block copolymers, PDMA-*b*-PS block copolymers exhibit the long-ranged lateral ordering after solvent annealing process.

Key words: Block Copolymer, Thin Films, Solvent Annealing, Lateral Ordering

1. 서 론

블록 공중합체는 두 가지 이상의 고분자 블록이 공유결합으로 연결되어 있는 구조이다. 서로 다른 성질을 가진 블록은 자기 조립 성질이 있어 일정 조건하에서 상분리를 하게 된다. 이때 형성되는 도메인의 크기와 모양은 블록의 길이와 상대적인 양에 따라서 달라지게 된다. 이들을 조절하여 구형, 원통형, 층상형 등 다양한 나노 구조를 만들 수 있으며, 이들 구조의 크기는 대면적에 균일하게 형성

되기 때문에 나노사이즈 패턴의 템플릿으로 활용할 수 있다.

블록 공중합체 박막에서의 균일한 나노사이즈 패턴을 형성하기 위해 많은 방법들이 연구되고 있고, 이에는 표면 개질[1-4], 기형성된 패턴 이용[5,6], 전기장 등의 외부힘에 의한 방법[7-9], 용매 증발법[10-15] 등이 있다. 그 중에서 본 연구에서 관심을 갖고 발전시킨 방법은 용매에 의한 어닐링 방법이다.

용매를 이용한 어닐링 방법은 여러 그룹에서 활발히 연구가 진행되고 있다. 그 중에서 poly(ethylene oxide-*b*-styrene)(PEO-PS)와 poly(ethylene oxide-*b*-methacrylate-*b*-styrene)(PEO-PMMA-PS) 블록 공중합체 박막은 수 마이크로 이상의 대면적에서 균일한 나노 구조를 가지는 것으로 보고되었다[14]. 이들 경우 PEO와 PEO-

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

[‡]이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

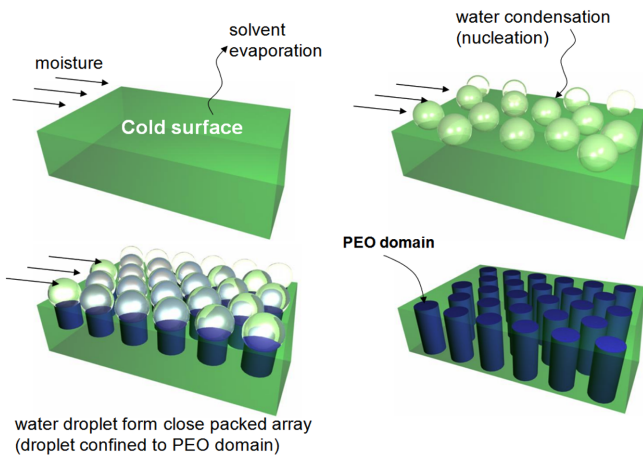


Fig. 1. Ordering mechanism of PEO-based block copolymer thin film.

PMMA가 실린더 도메인을 형성하게 되는데, 어닐링 방법을 이용하여 실린더 구조를 수직 배열함과 동시에 균일한 구조를 얻었다. 위와 같은 PEO 블록을 포함하고 있는 블록 공중합체가 박막에서 대면적 균일구조를 가지는 가장 큰 원인으로 습도의 영향이 제시되었는데, 이에 대한 실험적인 결과와 패턴 형성의 매커니즘이 보고되었다[18]. 이 경우에는 용매 어닐링 방법에서 습도를 조절하여 PEO-PMMA-PS 블록 공중합체 박막에서의 패턴을 형성하였는데, 상대적으로 낮은 습도와 높은 습도에서 다른 구조를 형성하였다.

PEO 기반의 블록 공중합체 박막에서의 패턴 형성 매커니즘은 Fig. 1와 같이 나타내었다. Breath figure 현상은 고분자 박막에서 용매가 증발할 때 표면이 냉각되고, 그 표면에 미세한 물방울이 응축하여 균일한 미세 구조를 형성하는 것이다[19]. 이 때 응축되는 물방울들은 시스템에 가해지는 습기의 속도를 제어하여 보통 0.2~20 μm의 크기를 갖게 되는데 고분자 표면에서 대면적에 육각형의 밀집구조를 형성하게 된다. 친수성을 띄는 PEO 기반의 블록 공중합체 박막은 냉각된 표면에 물방울이 응축될 때 물방울의 크기가 PEO 도메인 크기로 제한 된다. 이 물방울들이 박막 표면에서 육각형의 밀집구조를 형성하고, 밀도가 물보다 작은 용매를 사용할 경우 물방울들이 PEO 도메인 밑으로 가라 앉으면서 실린더가 수직배향구조를 갖게 되는 것이다.

본 연구에서는 PEO 이외의 다른 친수성 블록을 포함하고 있는 블록 공중합체를 합성하고 이를 이용하여 PEO-*b*-PS와 같이 대면적에서 나노균일구조를 가지는 것을 보이고자 한다. 위에 나타낸 매커니즘에서 PEO와 물방울 간의 인력이 패턴 형성에 중요한 작용을 하게 되는데, PEO 이외의 다른 친수성 블록 공중합체 박막에서도 나노구조를 형성하게 된다면 패턴 형성에 대한 습도의 영향 및 구체적인 매커니즘을 이해하는데 도움이 될 것이다.

본 연구에서는 PEO 블록에 비교할 친수성 블록으로써 poly(*N,N*-dimethylacrylamide) (PDMA)을 이용하였다. DMA는 -N(CH₃)₂ 작용기가 있는 아마이드 화합물로 극성이 매우 큰 물질이고 강한 수소결합을 할 수 있으며, 강한 친수성을 띄고 중합반응 초기에 빠른 중합속도를 갖는다. PEO의 경우 음이온 중합법을 통해서만 합성할 수 있지만, PDMA는 친수성을 나타내면서 vinyl 그룹이 있어 라디칼 중합법으로 쉽게 중합할 수 있고, PCDA와 같은 다양한 작용기를 도

입하거나 다른 종류의 vinyl 단량체와 공중합이 가능한 물질로 알려져 있다. 중합 방법으로는 분자량 및 분자량 분포를 효과적으로 제어할 수 있는 RAFT 중합법을 이용하여 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체를 합성한다. 합성된 블록 공중합체들을 이용하여 용매 어닐링 기법을 통해 고분자 박막의 패턴을 연구한다. PEO 이외의 친수성 블록인 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체 박막이 PEO-*b*-PS 박막에서와 같이 대면적 나노균일구조를 구현하는 것과 동시에 그 매커니즘을 이해하는 것이 본 연구의 목적이다. 이 방법을 확립함으로써 다양한 종류의 친수성 블록 공중합체들을 이용하여 박막에서 나노사이즈의 균일 패턴을 형성할 수 있을 것이고, 이를 통해 다양한 목적 및 분야에서 응용이 기대된다.

2. 실험

2-1. RAFT 중합법을 이용한 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체 합성

RAFT 중합법을 통해 친수성 블록인 PDMA를 포함한 poly(dimethylacrylamide-*b*-styrene)(PDMA-*b*-PS) 블록 공중합체를 합성하였다. 이 공중합체의 자세한 구조 및 합성법은 Fig. 2에 제시하였다. 먼저 PDMA 블록을 합성하는데, 이에 DMA 단량체, AIBN(2,2'-azo-bis(isobutyronitrile)), RAFT agent를 이용하였다. DMA 단량체는 aluminum oxide 칼럼을 통해 정제하여 사용하였고, RAFT agent는 *s*-Methoxy carbonyl phenyl methyl dithiobenzoate(MCPDB)를 합성하여 이용하였다. 슈랭크 플라스크에 DMA 단량체(5 g)와 AIBN 개시제(0.00003 mol), RAFT agent(0.0003 mol)를 혼합한 후, 질소 피징을 20분간 해준다. 이 혼합물을 70 °C에서 16시간 동안 가열해준다. 반응시간이 지나면 점성이 있는 반응물이 되는데, 이를 dichloromethane에 녹이고 diethyl ether에 침전을 잡아 회수한다. 이 생산물이 PDMA homopolymer이다.

다음으로 PDMA 블록에 styrene를 중합한다. RAFT 중합법은 리빙의 특성을 지니는데 PDMA 블록 말단에 있는 agent가 재활성될

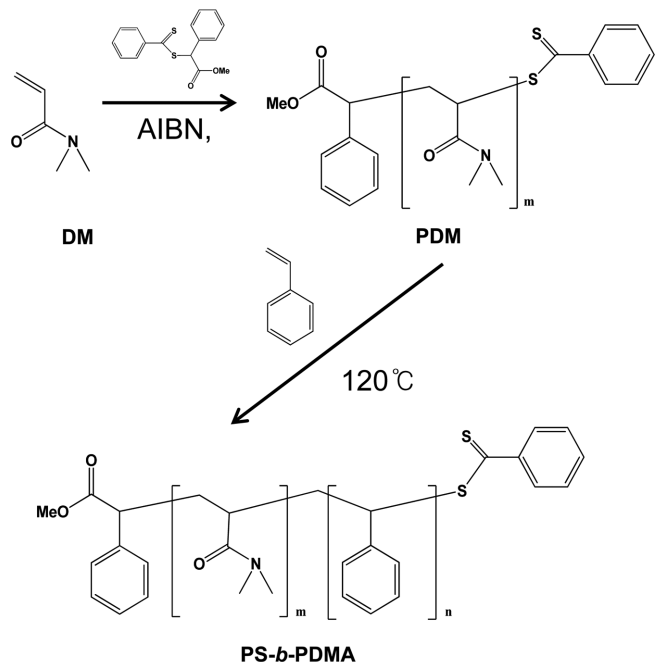


Fig. 2. Schematic of synthesis of PDMA-*b*-PS block copolymer.

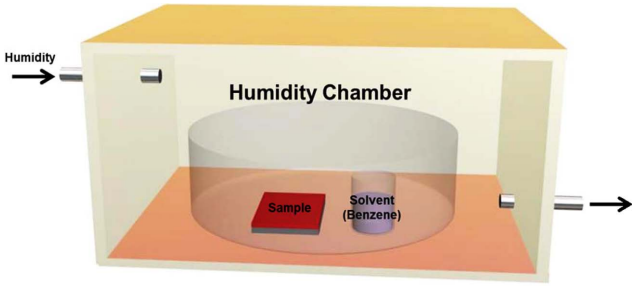


Fig. 3. Schematic illustration of the solvent annealing chamber.

수 있어 별도의 agent를 넣지 않아도 styrene이 중합된다. 그리고 styrene은 고온에서 self-initiation을 함으로 AIBN 개시제를 넣지 않아도 된다. 슈랭크 플라스크에 기 합성한 PDMA homopolymer(0.4 g)와 styrene(2 g), 용매로 DMF(dimethylformamide)(2 g)을 혼합한 후, 질소 퍼징을 20분간 해준다. 이 반응물을 120 °C에서 20시간 동안 가열해준다. 반응 시간이 지나면 점성이 있는 반응물로 변하게 되고, 이를 dichloromethane에 녹이고 hexane에 침전을 잡아 회수하는데, 이 생성물이 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체이다.

2-2. 블록 공중합체 박막 준비

합성한 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체를 용매(toluene)dp 1~2 wt%로 녹여 silicon 기판위에 spin rate를 3000 rpm으로 하여 30초간 spin-coating을 하였다. 이때, 박막의 두께는 40 nm에서 150 nm 수준이고 용액의 농도와 spin 속도에 따라 두께를 조절할 수 있다. Fig. 3와 같은 챔버를 이용하여 12시간 동안 용매에 의한 어닐링 과정을 시행한다. 챔버 안에 페트리 디쉬를 넣어두고, 이 페트리 디쉬 안에 코팅 처리한 기판과 밀도가 물보다 낮은 용매(benzene)를 둔다. 챔버 안에서는 계속적으로 습도를 가해주는데 박막의 수직배열에 대한 습도의 영향을 구현하기 위해 챔버 안의 상대습도를 50~90%로 조절하였다. 12시간이 지나면 챔버에 연결되어 있는 글러브를 이용해 페트리 디쉬의 윗면을 열고 기판을 수거하였다.

3. 결 과

3-1. PDMA-*b*-PS블록 공중합체 분자량 및 조성비

RAFT 중합법을 통해 합성한 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체는 헥산에 침전을 잡아 회수하였는데, 핑크색 빛깔을 내는 파우더 형태였다. 핑크색을 내는 이유는 RAFT agent에 의한 것으로 체인 말단에 활성기가 남아있다는 것을 말해준다. 회수한 고분자는 GPC(gel permeation chromatography)를 이용해 분자량과 분자량 분포도를 분석하였다. PDMA homopolymer의 분자량은 6,000 g/mol, PDMA-*b*-PS 블록 공중합체의 분자량은 30,000 g/mol이 나왔고, Fig. 4에 나타낸 GPC 데이터를 통해 PDMA로부터 PS가 중합이 된 것을 확인할 수 있다. 분자량 분포도(PDI(M_w/M_n))는 1.09로 좁은 분자량 분포를 보였다.

H-NMR을 통해 구조 및 조성 분석을 하였다. NMR 데이터는 Fig. 5에 나타내었는데, PDMA(-NCC에 달린 수소의 피크, 2.9~3.2 ppm)와 PS(벤젠링, 6.3~7.1 ppm)의 피크를 확인할 수 있었다. 물 조성 계산 결과 PDMA는 27%, PS는 73%로 PDMA가 microdomain을 형성하는 실린더 형태라는 것을 확인할 수 있었다.

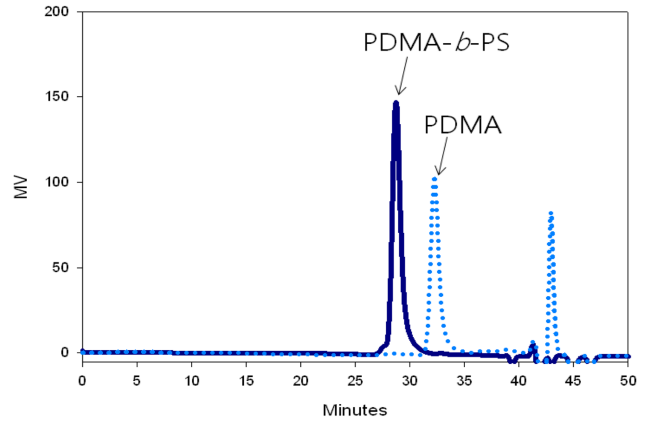


Fig. 4. GPC traces of PDMA homopolymer and PDMA-*b*-PS block copolymer.

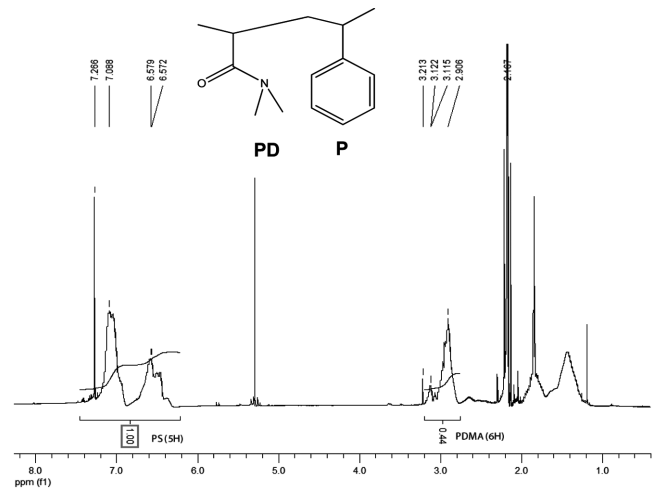


Fig. 5. H-NMR spectrum of PDMA-*b*-PS block copolymer.

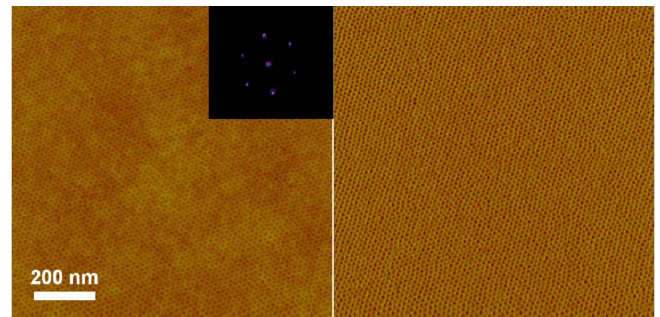


Fig. 6. SFM height and phase images for PDMA-*b*-PS thin film after annealing for 12h in benzene vapor with high humidity (~90%).

3-2. 블록 공중합체 박막 분석

Scanning Force Microscope(SFM)을 통해 용매 어닐링 방법 후의 블록 공중합체 박막의 표면형태를 분석하였다. Fig. 6은 높은 상대 습도 조건(R.H.>90%)에서 용매 어닐링 기법 후의 박막의 표면을 분석한 것이다. 이 이미지들을 통해 PEO-*b*-PMMA-*b*-PS와 PEO-*b*-PS 블록 공중합체 박막의 경우와 같은 나노 구조를 보임을 확인할 수 있다. 왼쪽은 AFM의 height 이미지로 PDMA 실린더 부분이 PS 영역보다 얇은 두께를 갖는 것을 볼 수 있고, 오른쪽의 phase 이미지에서는 PDMA가 PS보다 surface energy가 크고, 실리콘으로 이루어져 친수성을 띄는 AFM tip과의 인력이 크기 때문에 더 어둡게 보이

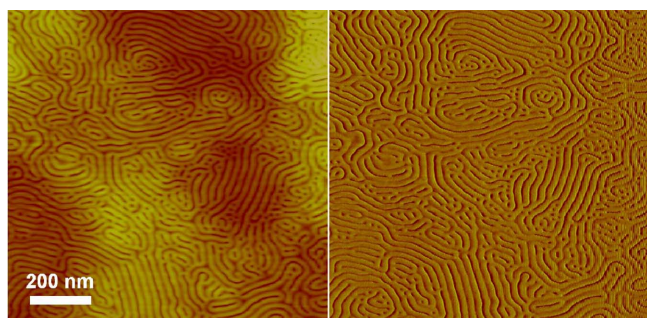


Fig. 7. SFM height and phase images for PDMA-*b*-PS thin film after annealing for 12h in benzene vapor with relative low humidity (below 70%).

는 부분이 실린더를 형성하는 PDMA 영역임을 확인할 수 있다. 즉, 높은 상대습도 조건에서는 PEO 기반의 블록 공중합체와 같이 PDMA 도메인의 실린더가 기판에 수직배향하고 있는 것을 보이고 있다. 이는 PEO 기반의 블록 공중합체 박막의 경우처럼 높은 상대 습도에서는 육각밀집구조를 보이는 측면배향(good lateral ordering)을 보인다고 할 수 있다.

Fig. 7은 상대적으로 낮은 습도 조건(R.H.<70%)에서 용매 어닐링 기법 후의 박막 표면을 분석한 것이다. 오른쪽의 이미지는 AFM phase 이미지로 더 어둡게 보이는 부분이 PDMA 영역이고 지문형태를 보이며 실린더가 기판에 수평으로 배향한 것을 볼 수 있다. 이는 PEO-*b*-PMMA가 실린더 도메인을 형성하는 PEO-*b*-PMMA-*b*-PS 블록 공중합체 박막의 상대적으로 낮은 습도에서의 패턴과 같은 형태로 어닐링 과정간 친수성 도메인이 수직 배향하기에 충분하지 않은 습도의 영향을 알 수 있다.

Fig. 8은 위에서 만들어진 나노 균일 구조를 Grazing incidence small angle X-ray scattering(GISAXS)를 통해 분석한 결과이다. GISAXS는 포항 가속기연구소(PLS)의 4C2 빔라인을 이용하였다. GISAXS의 실험조건은 파장 1.38의 파장과 샘플과 검출기 사이의 거리는 2.2 m, 입사각은 0.12°~0.18° 조절했다. AFM 등과 같이 국소적인 부분에서 관찰한 결과가 아닌 X-ray 회절 분석을 통해 박막 전체적인 구조분석을 위해 도입한 방법으로, 박막 전체에 균일한 나노구조가 형성되어 있음을 확인하였다. Fig. 8(a)는 X-ray 2D 분석 결과이며, 이를 다시 기판의 수평 방향인 y-axis 방향의 1D 형태로 분석한 결과가 Fig. 8(b)이다. 기판의 수평 방향의 peak를 분석함으로써, 실린더 형태의 나노구조가 기판과 수직하게 배향하고 있음을 확인하였다. Bragg's law의 관계식을 이용해 박막의 첫 번째 peak를 이용해 나노구조의 domain spacing을 구하면 약 25 nm의 크기를 갖는다. 또한 첫 번째 peak와 두 번째 peak의 비를 통해 실린더의 밀집구조를 분석할 수 있다. 여기에서 약 1:√3의 값이 나오기 때문에 실린더는 대면적에서 육방밀집구조를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

친수성 블록을 갖고 있는 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체 박막이 PEO 기반의 블록 공중합체 박막과 같은 형태의 나노균일구조를 형성하였다. 이는 용매에 의한 어닐링 과정 중에 나노구조를 형성하기 위해서는 습도의 영향과 친수성 블록, 물방울 간의 인력이 중요함을 말해준다. 또한, PEO 기반 블록 공중합체에서 친수성 블록인 PEO 도메인이 습도의 영향에 의해 배열이 유도되는 메커니즘에 대한 다른 친수성 블록에 대한 적용 가능성을 보여준다.

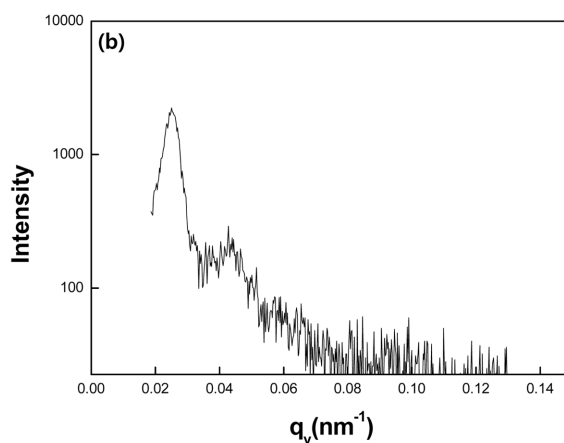
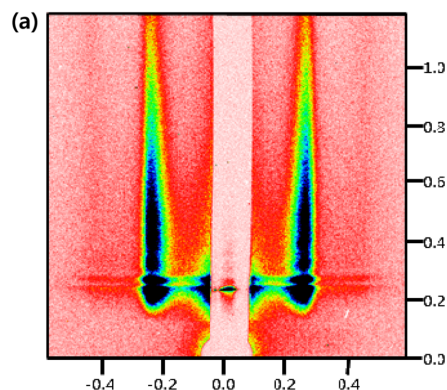


Fig. 8. GISAXS data of 2 wt% of PS-*b*-PDMA block copolymer thin film (incidence angle 0.18°, exposure time 20 sec) (a) 2D image of GISAXs (b) 1D graph of GISAXS.

4. 토 의

PEO 이외의 다른 친수성 블록으로 PDMA를 택하여 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체를 합성하였다. RAFT 중합법을 이용하여 PDMA-*b*-PS 블록 공중합체의 분자량 및 분자량 분포를 효과적으로 제어할 수 있었다. 합성한 블록 공중합체 박막을 용매에 의한 어닐링 과정을 통해 나노사이즈의 패턴 형성을 분석하였다. PEO 기반 블록 공중합체 박막 패턴 형성 메커니즘에서 습도는 중요한 요소이다. 낮은 상대습도와 높은 상대습도에서의 박막형태를 분석하였는데, PEO 기반 블록 공중합체의 경우와 마찬가지로 PDMA 실린더 도메인이 낮은 습도에서는 기판에 수평배향 하는 반면 높은 상대습도에서는 수직 배향하며 육각 밀집구조를 형성하는 것을 볼 수 있었다. 이는 주어진 메커니즘에서 친수성 블록과 물방울과의 인력이 중요한 요소를 말해준다. 다른 친수성 블록으로 poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), poly dimethylaminoethylmethacrylate(PDMEAMA), poly acrylic acid(PAA) 등을 포함한 친수성 블록 공중합체 박막을 이용할 경우 용매 어닐링 기법을 통해 대면적 나노균일구조를 구현할 수 있을 것으로 보이며, 다양한 종류의 블록 공중합체의 나노사이즈 패턴을 통해 여러 분야에서 응용이 기대된다

참고문헌

1. Bang, J., Jeong, U., Ryu, D. Y., Russell, T. P. and Hawker, C. J., "Block Copolymer Nanolithography: Translation of Molecular Level

- Control to Nanoscale Patterns; *Advanced Materials*, **21**(47), 4769-4792(2009).
- Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T. P. and Hawker, C., "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes;" *Science*, **275**(5305), 1458-1460(1997).
 - Huang, E., Pruzinsky, S., Russell, T. P., Mays, J. and Hawker, C. J., "Neutrality Conditions for Block Copolymer Systems on Random Copolymer Brush Surfaces;" *Macromolecules*, **32**(16), 5299-5303(1999).
 - Ryu, D. Y., Shin, K., Drockenmuller, E., Hawker, C. J. and Russell, T. P., "A Generalized Approach to the Modification of Solid Surfaces;" *Science*, **308**(5719), 236-239(2005).
 - Segalman, R. A., Yokoyama, H. and Kramer, E. J., "Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films;" *Advanced Materials*, **13**(15), 1152-1155(2001).
 - Kim, S. O., Solak, H. H., Stoykovich, M. P., Ferrier, N. J., de Pablo, J. J. and Nealey, P. F., "Epitaxial Self-assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates;" *Nature*, **424**(6947), 411-414(2003).
 - Morkved, T. L., Lu, M., Urbas, A. M., Ehrichs, E. E., Jaeger, H. M., Mansky, P. and Russell, T. P., "Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields;" *Science*, **273**(5277), 931-933(1996).
 - Mansky, P., DeRouchey, J., Russell, T. P., Mays, J., Pitsikalis, M., Morkved, T. and Jaeger, H., "Large-Area Domain Alignment in Block Copolymer Thin Films Using Electric Fields;" *Macromolecules*, **31**(13), 4399-4401(1998).
 - Wang, J.-Y., Xu, T., Leiston-Belanger, J. M., Gupta, S. and Russell, T. P., "Ion Complexation: A Route to Enhanced Block Copolymer Alignment with Electric Fields;" *Physical Review Letters*, **96**(12), 128301(2006).
 - Kim, G. and Libera, M., "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene Polybutadiene Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films;" *Macromolecules*, **31**(8), 2569-2577(1998).
 - Kim, G. and Libera, M., "Kinetic Constraints on the Development of Surface Microstructure in SBS Thin Films;" *Macromolecules*, **31**(8), 2670-2672(1998).
 - Kim, S. H., Misner, M. J. and Russell, T. P., "Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures;" *Advanced Materials*, **16**(23-24), 2119-2123(2004).
 - Kim, S. H., Misner, M. J., Xu, T., Kimura, M. and Russell, T. P., "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation;" *Advanced Materials*, **16**(3), 226-231(2004).
 - Bang, J., Kim, S. H., Drockenmuller, E., Misner, M. J., Russell, T. P. and Hawker, C. J., "Defect-Free Nanoporous Thin Films from ABC Triblock Copolymers;" *Journal of the American Chemical Society*, **128**(23), 7622-7629(2006).
 - Kim, S. H., Misner, M. J., Yang, L., Gang, O., Ocko, B. M. and Russell, T. P., "Salt Complexation in Block Copolymer Thin Films;" *Macromolecules*, **39**(24), 8473-8479(2006).
 - Park, S. C., Kim, B. J., Hawker, C. J., Kramer, E. J., Bang, J. and Ha, J. S., "Controlled Ordering of Block Copolymer Thin Films by the Addition of Hydrophilic Nanoparticles;" *Macromolecules*, **40**(22), 8119-8124(2007).
 - Park, S. C., Jung, H., Fukukawa, K.-I., Campos, L. M., Lee, K., Shin, K., Hawker, C. J., Ha, J. S. and Bang, J., "Highly Ordered Nanoporous Thin Films by Blending of PST-b-PMMA Block Copolymers and PEO Additives as Structure Directing Agents;" *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **46**(24), 8041-8048(2008).
 - Bang, J., Kim, B. J., Stein, G. E., Russell, T. P., Li, X., Wang, J., Kramer, E. J. and Hawker, C. J., "Effect of Humidity on the Ordering of PEO-Based Copolymer Thin Films;" *Macromolecules*, **40**(19), 7019-7025(2007).
 - Srinivasarao, M., Collings, D., Philips, A. and Patel, S., "Three-Dimensionally Ordered Array of Air Bubbles in a Polymer Film;" *Science*, **292**(5514), 79-83(2001).