

Layer-by-Layer 자기조립현상을 이용한 다층초박막의 제조와 응용

차국헌 · 조진한

1. 서론

“Layer-by-layer 자기조립방법 (self-assembly method)” 이라고 불리는 담지자기조립방법 (dip self-assembly method)을 이용한 다층초박막은 다양한 전기적, 자기적 성질을 갖는 물질뿐만 아니라 DNA 또는 효소 (enzyme)같은 바이오 물질들을 기판의 크기나 형태에 관계없이 각각의 층에 나노미터 두께로 삽입시킬 수 있음에 따라서 초박막안에 우리가 원하는 특정 성질을 부여할 수 있다. 현재, 세계 유수 연구소와 대학교에서는 이러한 다층초박막의 특징을 이용하여 마이크로패터닝 (micropatterning),¹⁻⁶ 광결정 (photonic crystals),⁷⁻¹¹ 멤브레인 (membrane),¹²⁻¹⁵ 약물전달시스템 (drug delivery

systems),¹⁶⁻²⁰ 유기 EL소자,²¹⁻²⁶ 반사방지막필름 (anti-reflection film),²⁷ 초소수성필름 (ultrahydrophobic film),²⁸ 바이오센서(biosensor) 등에^{29,30} 적용하여 상업화의 가능성을 열어놓았다. 이러한 담지자기조립법을 이용한 다층초박막 제조방법은 1991년 마인츠 대학의 Decher 교수 등이 음전하로 치환된 유리 기판을 양전하 물질인 PAH(poly(allylamine hydrochloride)) 수용액에 일정시간 담지하여 정전기 인력으로 흡착시킨 후, 세정 용매인 물에 다시 담지하여 약하게 흡착된 PAH를 제거하였다. 이 경우에 유리기판은 강하게 흡착된 PAH로 인하여 양전하를 갖게 되며, 이를 다시 음전하를 갖는 PSS(poly(sodium, styrene sulfonate)) 수용액에 담지하고 물에 다시 세척하는 방법을 지속적으로 반복함으



차국헌

1977 ~ 서울대학교 화학공학과 (학사)
1981
1981 ~ 한국과학기술원 화학공학과
1983 (석사)
1984 ~ 미국 Stanford대학교 화학공학과
1989 (박사)
1989 ~ 미국 IBM Almaden Research
1990 Center 객원연구원 (Post-Doc.)
1990 ~ LG화학 고분자연구소 선임연구원
1991
1997 스위스 EPFL 초빙교수
1997 ~ 미국 Cornell대학교 재료공학부
1998 방문교수
1991 ~ 서울대학교 응용화학부 교수
현재



조진한

1991 ~ 포항공과대학교 화학공학과
(학사)
1995 ~ 포항공과대학교 화학공학과
1997 (석사)
1997 ~ 서울대학교 응용화학부 (박사)
2001
2001 ~ Max Planck Institute of
2002 Colloids and Interfaces
(Post-Doc.)
2003 ~ The University of Melbourne
2003 (Post-Doc.)
2003 ~ LG화학기술원 정보전자소재
현재 연구소 (선임연구원)

Fabrication of Ultrathin Multilayer Films Using Layer-by-Layer Self-Assembly Method and Their Application

서울대학교 응용화학부 (차국헌, School of Chemical Engineering, Seoul National University, San 56-1, Shinlim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea) e-mail: khchar@plaza.snu.ac.kr

LG화학기술원 정보전자소재 연구소 (조진한, Information & Electronic Materials Research & Development, LG Chem, Ltd., Research Park, 104-1, Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-380, Korea) e-mail: jinhan09@hotmail.com

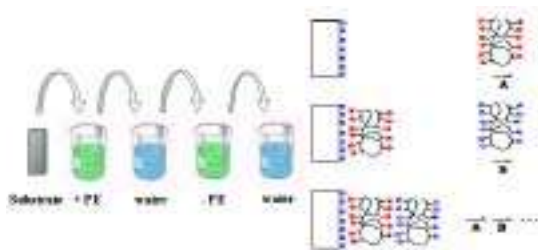


그림 1. 분자간 정전기인력을 이용한 다층초박막의 제조.

로써 정전기 인력에 바탕을 둔 다층초박막 필름을 고안하였다 (그림 1).³¹⁻³² 그 이후에, MIT의 Rubner 그룹은 양전하인 PAH와 pH의 변화에 따라 전하밀도 (charge density)가 크게 변하는 PAA를 이용하여 층간 두께와 표면 거칠기를 수용액의 pH 변화에 의하여 조절할 수 있음을 보고하였고, 이러한 정전기 인력 이외에 수소결합을 통한 다층초박막 형성이 가능함을 보였다.³³⁻³⁷ 또한, 1997년에 막스 플랑크 연구소의 Caruso 박사와 Möhwald 교수는 다층초박막을 평평한 기판이 아닌 구형 콜로이드 입자 표면에 구현시키고 다시 콜로이드 입자를 제거하여 고분자전해질 캡슐 (capsule)을 만들 수 있음을 보고하고 더 나아가 바이오 물질의 도입을 통하여 그 응용 범위의 가능성을 더욱 확대시켰다.¹⁶

본 논문에서는 다층초박막 형성을 위한 다양한 인력과 물리적 변수를 통한 흡착거동을 설명하고, 다층초박막이 적용될 수 있는 응용분야를 구체적으로 다루고자 한다. 이를 통하여 나노분야의 한 축인 다층초박막 코팅에 대한 기본적인 원리와 몇 가지 응용분야를 소개함으로써 이해를 돕고자 한다.

2. 다층박막 형성을 위한 인력

2.1 정전기인력에 의한 다층박막

양전하 또는 음전하를 갖는 고분자전해질 (poly-electrolyte, PE)은 pH에 따른 전하밀도의 변화에 따라 크게 고분자강전해질 (strong PE)과 고분자약전해질 (weak PE)로 구분한다. 즉, 고분자강전해질은 거의 모든 pH 영역에 대해서 고정된 전하를 가지고 있으며, 음전하인 SO_3^- 그룹을 갖는 PSS와 양전하인 N^+ 그룹을 갖는 PDADMAC (poly (diallyldimethylammonium chloride))이 대표적으로 사용되고 있다. 이러한 고분자강전해질들은 각각의 단량체마다 정전기 그룹간의 반발력 (electrostatic re-

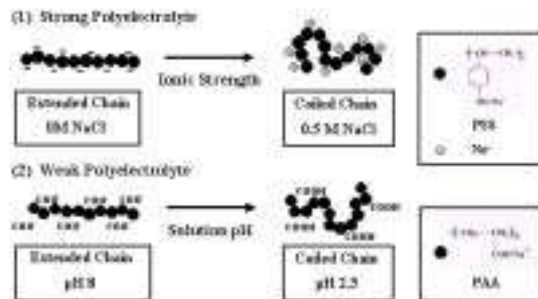


그림 2. 고분자 전해질의 종류와 이온염 농도 및 용액 pH에 따른 체인 형태 (chain conformation)의 변화.

pulsion)으로 인하여 수용액상에서 비교적 퍼진 상태의 사슬구조를 가지기 때문에 기판에 흡착시킬 경우, 수 앙스트롱 (Å) 두께의 얇은 박막을 형성하며 결과적으로 표면 흡착 정도가 매우 낮아지게 된다. 그러나, 고분자강전해질 수용액에 NaCl과 같은 이온염의 농도를 증가시킬 경우, 정전기 그룹 주위에 수많은 카운터이온 (counter ion)들이 둘러 쌓임에 따라서 정전기적 반발력이 크게 줄어들고 사슬 구조는 코일 (coil) 또는 루프 (loop) 형태의 구조로 변하게 된다 (그림 2). 이와 같은 정전기 반발력의 감소와 사슬 구조의 변화로 인하여 흡착되는 층 두께와 표면 거칠기는 급격히 증가된다.^{38,39}

이에 반해 고분자약전해질은 pH에 따라 전하밀도가 민감하게 변하는 것으로서 대표적인 물질들은 음전하인 COO^- 그룹을 갖는 PAA (poly (acrylic acid))와 PMAA (poly (methacrylic acid)), 양전하 NH_3^+ 그룹을 갖는 PAH (poly (allylamine hydrochloride)) 등이 있다. PAA인 경우, $\text{pK}_a \approx 4.5$ 를 기준으로 pH 4.5 이상에서는 음전하 COO^- 그룹을 가지고 그 이하의 pH에서는 중성화된 COOH 그룹으로 변하게 된다.^{33,34} 이러한 pH에 따른 전하밀도의 변화는 고분자강전해질에서 설명한 바와 같이 사슬 구조의 변화에 직접적인 영향을 주게 된다. 즉, pH가 높아질수록 음전하를 갖는 그룹이 크게 증가하고 이에 따라 정전기적 반발력 또한 증가함으로써 퍼진 상태의 사슬구조를 가지게 된다. 반대로, pH를 낮출수록 전하 사이의 반발력 감소에 따른 코일 형태의 사슬로 전환되며 이러한 고분자약전해질의 pH의 준성을 이용하여 흡착된 다층박막의 재배열을 유도함으로써 생성되는 수백 나노미터 크기의 다공성 다층박막을 제조할 수 있다 (그림 3).³⁵

2.2 수소결합에 의한 다층박막

수소결합 (hydrogen bonding)은 분자 사이에서

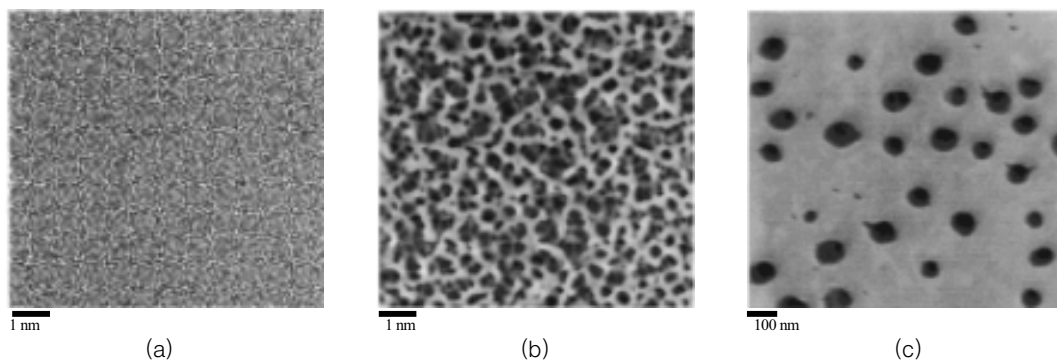


그림 3. (a) PAH (pH=7.5)와 PAA (pH=3.5)로 제조된 (PAH/PAA)₁₀ 다층초박막필름의 AFM 사진. (b) 제조된 필름을 pH 2.5 물에 담근 후의 AFM 사진. (c) 중성의 물 용기에 10시간 담근 후의 다층초박막 필름의 SEM 사진.

작용하는 매우 강한 인력이며, 2개의 분자가 수소 결합에 의해 이합체를 형성할 경우, 실제 분자량의 2배의 분자량으로 나타난다. 이러한 수소결합은 공유결합보다 1/10 정도의 약한 힘을 보이지만, 반데르발스 (van der Waals) 힘보다 10배 정도 더 강하기 때문에 수소결합을 이용하여 서로 다른 물질로 구성된 다층박막을 형성시킬 수가 있다.

이러한 수소결합을 이용한 다층박막의 제조방법은 Zhang 교수 연구팀과 Rubner 교수 연구팀이 주도적으로 연구하였으며⁴⁰⁻⁴² 특히, Zhang 그룹은 COOH 그룹을 갖는 PAA와 질소원자를 함유한 P4VP(poly(4-vinylpyridine))을 메탄올 용매에 녹여서 PAA의 COOH 그룹이 pH 변화에 따른 정전기인력을 배제한 채 다층박막을 쌓은 후, FTIR을 통해 1709 cm⁻¹에서 나타나는 COOH 피크와 1595 와 1556 cm⁻¹에서 발생하는 pyridine 피크들을 통하여 다층박막 필름 내에서 형성된 수소결합을 증명하였다.⁴¹ 이후, 일리노이 주립대학의 Granick 교수 연구팀은 pH 변화에 의해 쉽게 분해될 수 있는 수소결합을 갖는 다층박막을 발표하여 약물전달 시스템에 적용될 수 있음을 보였다.^{43,44} 그들은 수소결합 물질로서 pH 2로 조절된 COOH 그룹을 갖는 PMAA(polymer-thacrylic acid) 용액과 PVPON(poly(vinylpyrrolidone)) 용액을 이용하여 다층박막 필름을 만든 후, pH를 7로 증가시킴으로써 다층박막 필름이 완전히 분해되는 현상을 보고하였다. 이러한 현상은 pH 증가 시, COOH 그룹이 COO⁻으로 전환되며 코일형태의 사슬들이 퍼진 상태의 사슬구조로 전환되면서 수소결합이 끊어지기 때문이다. 이와는 다른 접근 방법으로 pH에 강한 수소결합을 이용한 다층박막이 Rubner 교수 연구팀에 의해 보고되었다. pH

3으로 조절된 PAA와 PAAm (polyacrylamide)사이의 수소결합으로 다층박막을 만든 후, 175 °C로 가열하여 아마이드 (amide) 결합을 형성시키거나, 광개시제 (photoinitiator)가 첨가된 PAA와 PAAm을 결합한 후, UV를 조사하여 경화시킴으로써 pH 변화에 큰 저항성을 갖는 다층박막을 보고하였다.

2.3 기타 결합에 의한 다층박막

금 나노 입자와 황 (sulfur), 아민 (amine), 이민 (imine) 그룹간의 강한 공유결합을 통하여 유기/무기 다층초박막 형성이 가능할 뿐만 아니라,⁴⁵⁻⁴⁷ 항원 (antigen)-항체 (antibody)^{48,49} 또는 아비딘 (avidin)-바이오틴 (biotin)과^{50,51} 같은 선택적인 바이오 결합을 통해서도 다층박막을 제조할 수 있다. 특히, 바이오 물질간의 강한 선택적인 결합들을 통하여 다양한 성질을 갖는 효소 물질들을 초박막 내에 함께 집적화시킬 수 있다.⁵² 예를 들어, 과산화수소를 분해하는 카탈라제 (catalase)나 우레아 (urea)를 분해시키는 우레아제 (urease) 등을 다층박막 내에 삽입시킬 경우, 이러한 효소들이 갖는 촉매적 성질을 그대로 유지할 뿐만 아니라, 그 삽입된 양을 조절함으로써 활성화도를 증진시킬 수가 있다.^{30,53} 또한, 바이오 물질간의 결합을 이용하여 면역 진단용 센서에 적용시키려는 연구가 진행 중이다.^{54,55}

3. 다층초박막의 응용

다층초박막은 기관 위에 특정 성질을 갖는 물질들을 나노 단위의 두께로 흡착시킴으로써 새로운 성질을 부여할 수 있는 나노소재 공정으로서 현재 다층초박막에 대한 많은 연구가 기존의 전기전자, 광학

소자 등을 나노 단위의 두께를 갖는 다층초박막으로 재구성하는 방향으로 진행 중이며, 이것은 박막의 집적화를 가져올 수 있으며 응용 소자의 기능을 최적화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서, 다층초박막이 적용된 다양한 응용사례를 통하여 향후 연구방향과 다층초박막 연구의 성장 잠재성을 예측하고자 한다.

3.1 마이크로패턴 (micropatterns)

MIT의 Hammond 교수 연구팀은 마이크로 접촉 프린팅 (microcontact printing) 방법을 이용하여 마이크로패턴이 구현된 PDMS 탄성체를 알칸싸이오레이트 (alkanethiolate, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$) 용액에 담근 다음, 금이 코팅된 실리콘 기판 위에 스탬프 (stamping)하여 패턴을 기판 위에 전사하였다.⁶ 그 이후, 다시 $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$ (EG) 용액으로 기판을 세척하여 알칸싸이오레이트 용액이 코팅되지 않은 부분에 흡착시킴으로써, 고분자강전해질인 (PDADMAC/PPP-) 다층박막이 -COOH 그룹을 함유한 알칸싸이오레이트 코팅 표면 위에서 정전기 인력으로 흡착된다 (그림 4). 반면에 아민 (amine) 또는 이민 (imine) 그룹을 함유한 고분자강전해질은 pH 4.8에서 수소결합을 통하여 EG 코팅된 부분에 선택적으로 흡착됨에 따라 마이크로 패턴이 형성된다. 덧붙여서, 이러한 고분자강전해질은 pH 변화에 따른 이온화도 변화에 따라 정전기 결합과 수소결합 등이 경쟁적으로 일어나기 때문에 pH 변화를 통해서 알칸싸이오레이트 또는 EG 패턴 부분에 선택적으로 흡착시킬 수 있다. 그림 5는 이온화도를 조절한 고분자강전해질의 종류에 따라 서로 다른 부위에 흡

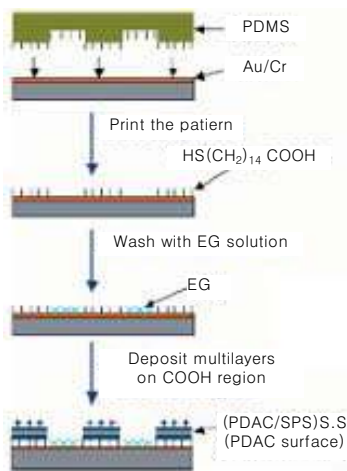


그림 4. 패턴된 기판위에 다층초박막 필름 형성을 위한 공정.

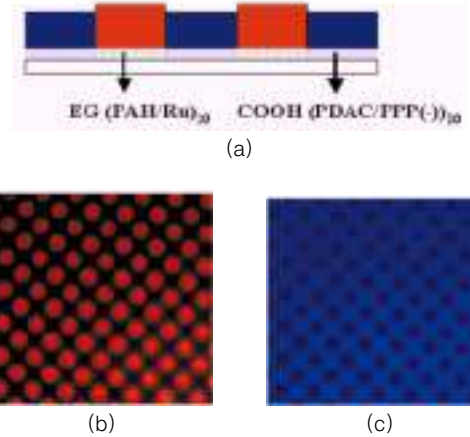


그림 5. (a) COOH 표면 위에 흡착된 $(\text{PDAC/PPP})_{10}$ 과 EG 표면위에 흡착된 $(\text{PAH/Ru}(\text{phen})_3^{4-})_{10}$ 다층초박막 필름. (b) EG 표면위에 흡착된 $(\text{PAH/Ru}(\text{phen})_3^{4-})_{10}$ 필름을 FITC 필터로 찍은 형광현미경 사진 (dot diameter size = 10 μm). (c) COOH 표면위에 흡착된 $(\text{PDAC/PPP})_{10}$ 필름을 DAPI 필터로 찍은 형광현미경 사진.

착되어 형성된 마이크로 패턴을 보여주고 있으며, 결과적으로 이러한 방법을 이용함으로써, 노광 (photolithography) 공정없이 다양한 물질과 형태를 가진 패턴을 비교적 손쉬운 방법으로 구현할 수 있다.

3.2 광결정 (photonic crystals)

최근에 많은 연구가 진행된 광결정 (photonic crystals)은 빛이 균일한 크기의 격자주기를 통과할 때 광밴드갭 (photonic bandgap)의 형성으로 특정 파장의 빛을 반사시키는 물질로서 광결정 내부에 공간을 만들어 빛을 발생시키면 밖으로 새어나가지 않고 가둘 수 있다는 장점 때문에 정보처리 소자나 통신 분야로의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 기대되고 있다. 현재 진행되고 있는 3차원 photonic crystals에 대한 많은 연구는 수백 나노미터 크기의 실리카 (SiO_2) 또는 폴리스티렌 (polystyrene) 콜로이드 입자를 결정화 (crystallization)시키거나 결정화 이후 콜로이드 입자 사이에 유기 물질 또는 무기 나노 입자들을 침투 (infiltration)시키고 다시 콜로이드를 녹여내는 inverse opal 쪽으로 진행되어왔다.⁵⁷⁻⁵⁹ 그러나, Caruso 교수 연구팀은 다층초박막 기법을 이용하여 폴리스티렌 콜로이드 표면을 굴절률이 비교적 큰 금 나노입자와 고분자강전해질로 구성된 다층초박막으로 코팅시킴으로써 광밴드갭을 극대화시킬 수 있는 금속유전체 광밴드갭 (metallo-dielectric photonic bandgap)을 그림 6에서 보는

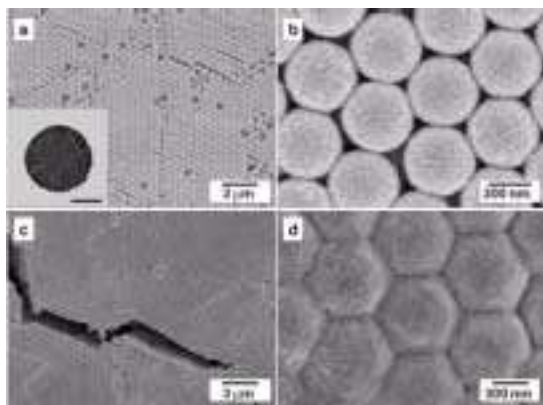


그림 6. (PAH/PSS)₂/Au/PEI/PSS가 코팅된 폴리스티렌 콜로이드 결정 배열의 SEM 사진 (a,b). (PAH/PSS)₄/PEO가 코팅된 폴리스티렌 콜로이드 결정배열 사이에 침투된 금 나노입자 (c,d). TEM 사진에서 확인한 폴리스티렌 콜로이드 입자와 금 나노입자 크기는 각각 640 nm와 6 nm으로 확인됨.

바와 같이 구현시켰다.⁷

평평한 기판위에 상대적으로 높은 굴절율과 낮은 굴절율을 가진 다층박막을 주기적으로 쌓으면서 1D-photonic crystals를 구현시킬 수 있는 방법이 Rubner 교수 연구팀에 의하여 보고되었다.¹¹ 그들은 pH가 조절된 고분자전해질 (PAH/PAA)_n 필름과 고분자강전해질 (PAH/PSS)_n 다층박막을 주기적으로 쌓은 후, silver acetate 수용액에 일정 시간 담그면, PAA의 -COO⁻Na⁺ 그룹이 은 이온과 상호 이온 교환되고 다시 수소기체 (2 atm, 85 °C) 분위기에서 환원시킴으로써 은 나노입자가 형성된다. 결과적으로 **그림 7**에서 보는 바와 같이, 은 나노입자는 선택적으로 (PAH/PAA)_n 필름에만 형성되어 굴절율이 높은 필름과 굴절율이 낮은 (PAH/PSS)_n 필름이 교대로 반복된 1차원 광결정 필름이 얻어진다.

3.3 약물전달시스템 (Drug Delivery System)을 위한 바이오콜로이드와 바이오센서

평판이 아닌 수백 nm에서 수 μm 크기의 콜로이드 입자 표면에 고분자전해질 다층박막의 제조가 보고된 이후 특정 성질을 가진 물질로 표면 개질을 하려는 연구와 함께, 콜로이드 입자를 추가적으로 제거함으로써 고분자전해질 마이크로캡슐을 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁶⁻²⁰ 이러한 고분자전해질 마이크로캡슐은 이온염의 농도, pH 변화, 정전기 인력 등에 의해서 분자량이 비교적 낮은 물질들의 삽입과 방출이 가능하므로 약물전달시

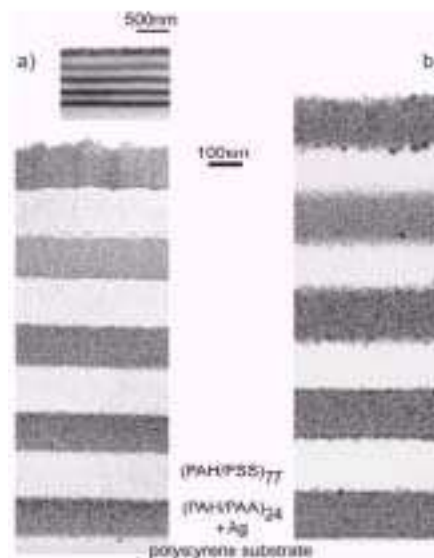


그림 7. 은 나노입자를 함유한 다층박막 필름의 TEM 사진. (a) 다층박막 형성후 silver acetate 용액에 한번 담겼을때의 은 나노입자가 합성된 필름 (ref. *Langmuir*, **16**, 1354 (2000) 참조). 120±4 nm 두께의 고굴절율 층 (어두운 부분)과 137±6 nm 두께의 저굴절율 층 (밝은 부분)을 구분할 수 있음. (b) 다층초박막을 silver acetate 용액에 5번 담겼을때의 은 나노입자가 합성된 필름. 167±7 nm 두께의 고굴절율 층 (어두운 부분)과 148±9 nm 두께의 저굴절율 층 (밝은 부분)을 보여주고 있음.

스템으로의 적용이 가능하다.¹⁷⁻¹⁹ **그림 8**은 양전하를 띠는 melamine formaldehyde (MF) 콜로이드 입자를 이용한 마이크로캡슐의 제조와 특정 물질의 삽입 방법을 나타낸다. 여기서 주목할 점은 물질의 삽입이 정전기 인력에 바탕을 둔다는 점이다. 양전하의 다층박막 (다층박막 최외곽층이 양전하 물질로 코팅)이 코팅된 MF 입자가 산성 수용액에서 분해되는 동안 양전하를 띠는 MF 일부분이 표면에 흡착되어있는 음전하 PSS(MF 콜로이드 표면에 첫 번째로 흡착된 PSS층)와 결합체를 형성하면서 전체적으로 음전하를 띠게 된다. 이러한 음전하 결합체는 캡슐 밖에 존재하는 양전하 물질들을 필름 안으로 확산시키게 된다.

다층초박막 코팅을 위한 기반물질 (substrate)로서 실리카, 폴리스티렌 (PS) 또는 MF 콜로이드 입자 대신에, 단백질 효소 결정이 사용될 수 있으며 효소의 일종인 카탈라제 (catalase)는 H₂O₂를 분해시키는 생물학적 촉매작용을 하는 물질로서 바이오센서에 이용될 수 있다.²⁰ **그림 9**에서 보듯이 이들 카탈라제는 pH 5~6 사이에서 양전하를 띠는 결정 형

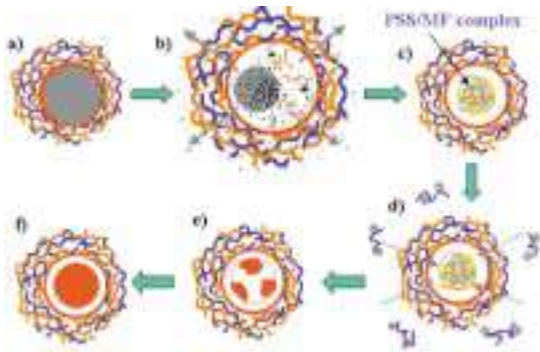


그림 8. (a) PAH/PSS 다층박막이 코팅된 melamine formaldehyde (MF) 콜로이드 입자. (b) pH 2.5인 수용액에서 MF 콜로이드입자의 분해. (c) 중앙에 위치한 MF 콜로이드가 분해되면서 형성되는 PSS (MF 콜로이드 표면에 다층박막 코팅시 첫번째 흡착된 PE layer)와 양전하를 띠고있는 MF 콜로이드와의 결합체. (d) 양전하를 띠고있는 저분자량 물질과 중앙의 음전하를 띠고있는 PSS/MF 결합체와의 정전기인력을 통한 저분자량 물질의 필름 내부로의 확산. (e) 다공성 고분자전해질 마이크로캡슐내에 형성된 저분자 물질과 MF의 결합체. (f) 지속적인 저분자 물질의 유입에 의한 고밀도 중앙 결합체 형성.

태로 존재하므로 다른 콜로이드 입자와 똑같은 방법으로 다층초박막을 코팅하여 카탈라제를 고분자전해질 마이크로캡슐 속에 가둘 수 있게 된다. 이러한 방법으로 다층박막이 코팅된 카탈라제는 기존의 H_2O_2 바이오센서보다 상대적으로 많은 양을 캡슐 안에 보관할 수 있으므로 민감도를 크게 향상시킬 수 있다. 반대로, 마이크로캡슐에 가둔 카탈라제를 밖으로 방출시키려면, pH 증가를 통해 카탈라제의 용해와 (카탈라제 용해조건: $pH < 4$ 또는 $pH > 6$) 마이크로캡슐을 분해시킴으로써 가능하다.

또한, 많은 바이오 물질들은 $-COOH$ 와 $-NH_2$ 그룹을 동시에 가지므로 pH에 따라서 음전하와 양전하를 동시에 갖는 zwitter 이온 물질로 알려져 있다. 따라서, 위에서 언급한 카탈라제 외에 다양한 바이오 물질들을 정전기 인력을 통해 다층박막 필름 내로 삽입시킬 수가 있으며, 삽입된 바이오 물질의 종류에 따라 다양한 기능을 가진 바이오센서 제작이 가능하다.^{60,61}

3.4 유기 EL소자

유기 EL소자는 평판 디스플레이에 적용될 수 있는 높은 가능성 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재는 비약적인 발전을 통해 실용화에 매우 근접해있다. 특히, 유기 EL소자는 유기 발광체와 전극 사이의 계면이 소자의 전기적 특성과 안정성에 큰

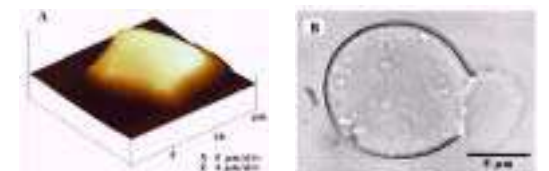
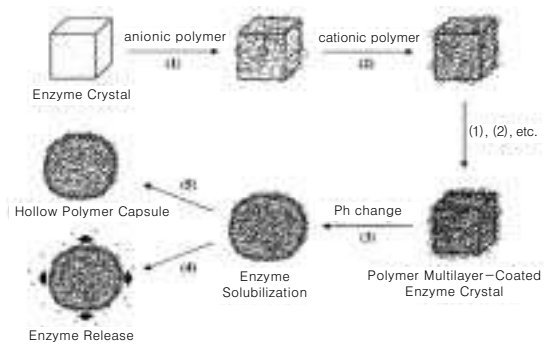


그림 9. 효소결정의 표면에 고분자전해질 다층박막 코팅에 대한 개략도. (1) PSS와 (2) PAH의 반복적인 코팅. (3) $pH > 6$ 또는 $pH < 4$ 에서의 효소의 용해. (4) pH 11인 수용액 용기에서 고분자전해질 다층박막의 분해를 통한 효소의 방출. (5) 산화제 용액에 노출시켰을 때 발생하는 효소의 분해와 방출을 통해 다공성 고분자전해질 마이크로캡슐의 생성. (A) AFM의 tapping mode로 찍은 효소결정 사진. (B) $pH > 11$ 인 알칼리 수용액에서 고분자전해질 캡슐의 분해를 통해 방출되는 효소를 보여주는 사진.

영향을 미치므로 초박막 도입을 통하여 계면의 성질을 조절하고자 하였다. 지금까지 수행된 많은 연구는 음극과 발광체 사이의 계면에 집중되었으나, 영국 카벤디쉬 연구소의 Friend 교수 연구팀은 양극인 ITO 전극과 발광체 계면 사이에 다른 전기적 성질을 갖는 다층초박막들을 도입하여 정공주입 (charge injection)을 조절하였다.^{21,22} **그림 10**은 그들이 사용한 전도성 고분자 (CP-n)인 (sulfonated polyaniline/hexadimethrine polymer)_n, 반도체성 고분자 (SP-n)인 (PPV(*p*-phenylenevinylene)/PSS)_n 그리고 절연체 고분자 (IP-n)로서 (PSS/PAH)_n을 보여주며 이를 통해 전기적 특성을 분석하고 발광효율의 변화를 조사하였다. **그림 11**에서 보는 바와 같이 20 Å 두께의 CP-2를 삽입시킬 때 고분자 계면층이 없는 소자의 발광효율에 비해 크게 증가됨을 볼 수 있으나, CP층 두께 변화에는 크게 민감하게 변화하지 않는다. 이러한 결과는 기존의 보고된 500 Å 두께의 폴리아닐린 (polyaniline) 필름을 스펀코팅하여 정공주입과 발광효율을 크게 증가시킨 현상과 유사한 결과이며, 비교적 두

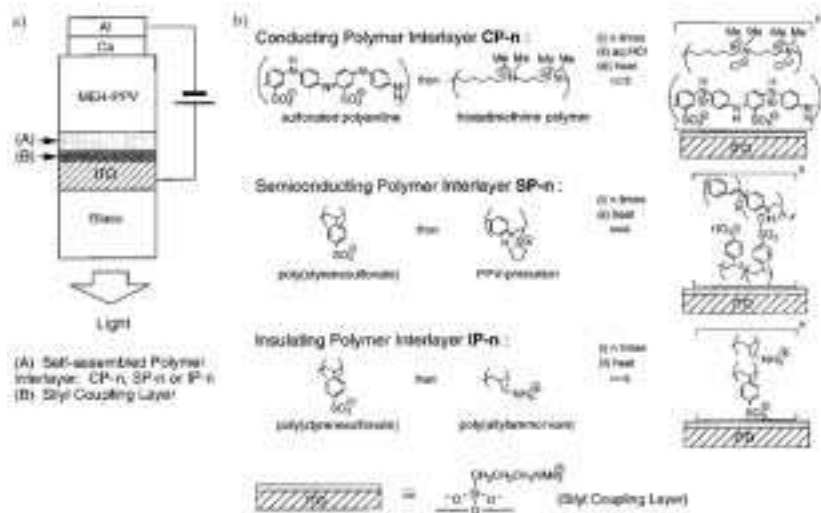


그림 10. (a) ITO 전극 계면에 silane 처리층과 고분자 계면층을 함유한 ITO/MEH-PPV/Ca LED. (b) 전도성고분자 (CP), 반도체성 고분자 (SP)와 절연성 고분자 (IP)의 구조와 개략도.

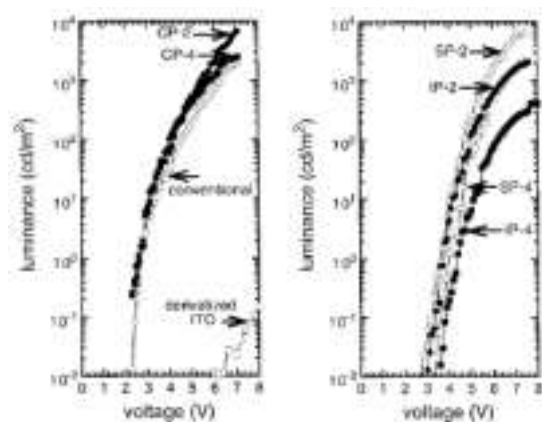


그림 11. 그림 10에서 설명된 소자들의 L(luminance)-V (voltage) 특성.

꺼운 폴리아닐린 필름이 갖는 광흡수 (optical absorption)를 크게 줄일 수 있다는 점에서 고무적이다. 반면에 SP-n 과 IP-n 층들은 삽입된 필름의 두께에 따라 정공주입과 발광효율에 큰 영향을 미친다. 즉, 4 bilayer 이상의 두께 (20 Å) 증가는 정공주입을 크게 제약시키는데 반하여 2 bilayer의 삽입의 경우 정공주입의 제약을 거의 받지 않는다. 또한, Ca 음극 (cathode)에서 주입된 전자들은 SP-2 또는 IP-2 계면층을 에너지 장벽에 의해 쉽게 통과하지 못하고 MEH-PPV 발광체 안에 축적됨 (정공-전자 재결합률의 증가)으로써 발광효율이 증대된다.

이와 유사한 구조를 갖는 ITO/MEH-PPV/Ca 소자에서 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT)를 PSS와 혼합하여 도핑 레벨(doping level)을 조절시킨 후 (PPV/PEDT : PSS)_n 계면층을 ITO 전극과 MEH-PPV 발광체 사이에 삽입시키는 경우, 정공주입의 개선과 전자의 높은 에너지 장벽으로 인해 더욱 향상된 발광효율을 가지게 된다.

3.5 반사방지 (antireflection) 필름

최근 LCD나 PDP 디스플레이 기술이 발전함에 따라서 화면의 선명도를 떨어뜨리는 외부광 반사를 완전히 차단시키려는 연구가 끊임없이 진행되고 있다. 일반적으로 외부광을 소멸 간섭으로 100% 차단시키기 위한 이상적인 반사방지막 필름을 만들기 위해서는 다음과 같은 두 가지 조건을 만족시켜야만 한다.

$$n_f \approx (n_{sub} \cdot n_{air})^{0.5} \quad (2) \quad T_f \approx \lambda / 4n_f \quad (1)$$

여기서, n_f , n_{sub} 및 n_{air} 은 각각 반사방지막 필름, 기판과 공기의 굴절율을 나타낸다. 따라서, 굴절률이 약 1.5인 유리기판을 사용하고, 굴절율이 1인 공기를 고려할 때, 이상적인 반사방지막 필름의 굴절율은 약 1.22를 가져야 하며, 필름 두께는 100~160 nm 두께로 코팅되어야 한다. 그러나, 대부분의 코팅 물질들은 1.22의 낮은 굴절율을 가지기 어려우므로 필름 내에 나노기공 (수백 nm 이하)을 도입

함으로써 굴절율을 현저히 낮출 수가 있다.^{62,63}

이미 앞서 언급했듯이, Rubner 교수 연구팀은 PAH/PAA로 구성된 고분자약전해질 다층박막을 제조한 후, pH 변화를 통해서 다공성 다층박막이 가능함을 보고하였고, 기공 크기를 이온염, 필름 두께, pH 등의 세밀한 조절을 통해 나노미터 크기로 균일하게 줄임으로써 약 1.2 정도의 낮은 굴절율을 가진 반사 방지막필름을 제조하였다. 또한, pH 변화를 통해서 다시 비다공성 필름으로 가역적인 전환이 가능하다는 것을 보고하였다.²⁷ **그림 12**는 나노기공의 다층박막으로 만들어진 반사방지막 필름과 필름 투과율을 보여준다.

3.6 유기/무기 복합체

전복껍질 (abalone shell)과 같은 조개 껍질은 지금까지 만들어진 인공적인 세라믹이나 다른 복합체보다 hardness와 toughness같은 기계적 물성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다.⁶⁴⁻⁶⁶ 이러한 성질을

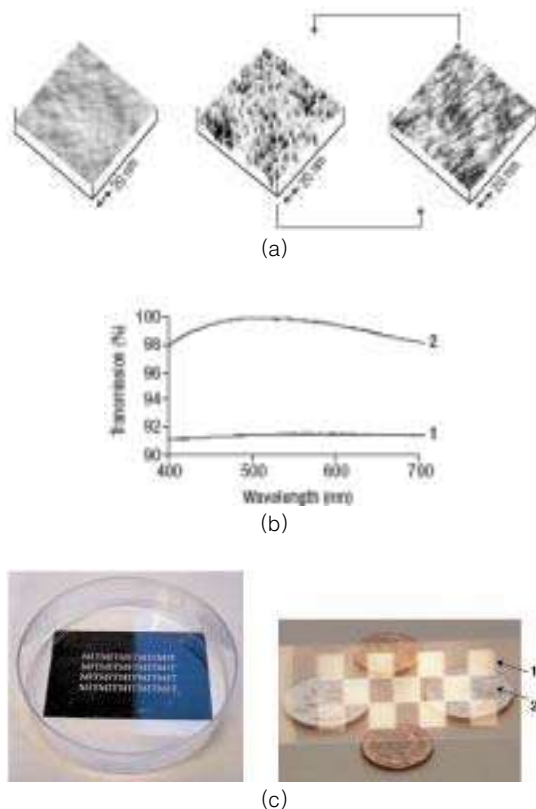


그림 12. pH 변화에 따른 다공성 및 비다공성 필름의 가역적인 변화를 보여주는 AFM 사진 (b) 다공성 필름이 코팅된 부분과 코팅되지 않은 부분의 투과도와 그에 따른 (c) 사진.

가질 수 있는 이유는 높은 탄성력을 가지는 10~50 nm 두께의 단백질 (예 : β -chitin and lustrins)층과 200~900 nm 두께의 CaCO_3 층이 주기적인 결합과 유기물/무기물 계면간의 강한 접착력, 유기 고분자들의 접힘 (folding) 현상으로 인하여 외부에 가해지는 높은 충격을 유기 고분자층에서 흡수하기 때문이다.^{67,68,69}

Kotov 교수 연구팀은 이러한 자연에서 얻을 수 있는 유기/무기 복합체 구조에 착안하여 **그림 13**에서 보듯이, 판상 박리 (exfoliation)이후에 음전하를 갖는 montmorillonite 무기 판상 (C)과 고분자전해질의 일종인 양전하 PDADMAC (P)을 이용하여 상호간에 정전기 인력을 이용한 $(P/C)_n$ 다층박막을 만들었다.⁶⁸ 이때, PDADMAC는 무기판상 표면 위에 코일 형태로 흡착됨으로써 전복 껍질에서 보여준 구조를 인위적으로 모사할 수 있다. 이들 다층박막으로부터 측정된 11 ± 2 GPa의 Young 모듈러스와 100 ± 10 GPa의 궁극적인 인장강도 (ultimate tensile stress) 값들은 실제 전복 껍질에서 보여준 64 GPa의 Young 모듈러스 및 130 GPa의 궁극적인 인장강도의 값보다는 다소 떨어진 물성치를 보이고 있지만, 그 원인은 $(PDADMAC/Clay)_1$ bilayer의 두께가 24 nm이므로 전복 껍질보다 상대적으로 많은 양의 유기고분자가 삽입되어있기 때문이다. 또한, 전복 껍질에서는 30~50 nm CaCO_3 블록이 aspherite 형태를 가지고 있으므로 서로 간에 미끌림 현상이

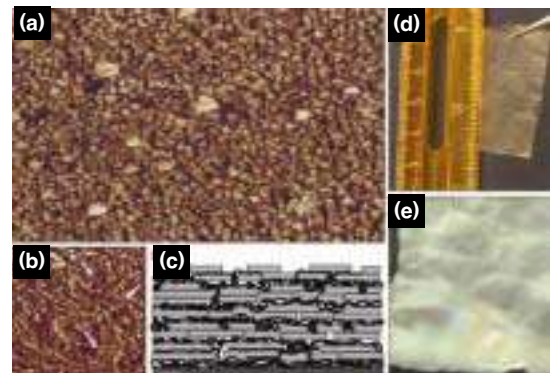


그림 13. (a) Si 기판위에 코팅된 고분자/판상무기층 $(P/C)_n$ 다층박막 필름의 phase contrast AFM 사진. (b) 그림 (a)에서 나타난 필름의 확대부분. 여기서 화살표로 표시된 부분은 판상무기층이 겹쳐져있는 것을 보여준다. (c) $(P/C)_n$ 다층박막 필름의 내부구조. (d) Si 기판으로부터 분리된 $(P/C)_n$ 다층박막 필름의 사진. 각 clay platelet의 두께는 0.9 nm (e) 광원을 옆에서 비쳤을 때 전복껍질과 유사한 무지개색의 회절.

일어날 경우, 다층박막 필름에 삽입된 판상 구조의 무기물보다 더 높은 마찰력이 필요하기 때문이다. 그러나, (P/C)_n 다층박막의 Young 모듈러스 값은 다른 고분자전해질로 구성되어있는 유기 다층박막에서 보여준 0.7~1 GPa 값보다 훨씬 증가된 값을 보인다. 또한 이들 다층박막 필름들은 무질서하게 혼합된 (고분자전해질-판상무기층) 복합체와 비교할 경우에도 모듈러스와 인장강도의 관점에서 역시 현저히 증가된 기계적 물성을 보이고 있다.

4. 다층초박막 제조를 위한 스핀자기조립법 (spin SA method)과 응용

독일의 Decher 교수가 제안한 담지자기조립 방법에 의한 다층초박막 제조는 전세계적으로 가장 일반적으로 사용되는 방법이지만 5~20분 정도의 비교적 긴 층당 흡착시간과 높은 표면 거칠기 등이 문제점으로 지적되고 있다. 또한, 지금까지 많은 연구원들이 담지자기조립 방법을 이용하여 무기 나노입자, 유기물질 등의 밀집된 코팅을 시도하였으나, 30% 미만의 낮은 흡착률에 의하여 다층박막 필름내부의 층과 층 사이의 계면이 불분명해짐으로써 수 나노미터 두께 단위의 정렬된 내부구조를 얻기가 불가능하였다.⁷⁰⁻⁷²

이에 본 연구실에서는 담지자기조립 방법이 갖는 문제점을 해결하고자 스핀코팅 (spin coating)과 담지자기조립 방법을 결합한 스핀자기조립 (spin self-assembly) 방법을 고안하여 다층박막 제조에 적용하였다.⁷³⁻⁷⁸ **그림 14**에서 보는 바와 같이 스핀자기조립 방법은 먼저, 음전하로 치환시킨 기판 위에 양전하 물질을 떨어뜨린 후 약 4000 rpm의 속도로 회전시켜서 용매를 완전히 증발시킨다. 그 이후, 약하게 흡착된 물질의 제거를 위해 세척용매를 떨어뜨려서 같은 회전속도로 돌리고 똑같은 방법으로 음전하 물질을 흡착시키는 과정을 반복한다. 이러한 스핀자기조립 방법은 물질 상호간의 인력 외에도 스핀코팅 동안 증발되는 용매에 의한 점성력 (viscous force)이 중요한 흡착 메카니즘에 기여하며, 세척용매와 고속회전에서 발생하는 원심력 (centrifugal force), 공기에 의한 전단응력 (air shear force)이 탈착 메카니즘으로 작용한다. 정전기인력을 이용한 담지자기조립 방법으로 다층박막을 제조할 경우, 흡착 용액 속에 일정시간 담가둔 기판은 미리 흡착되

어있는 물분자에 의해 물질 상호간의 흡착력을 약화시키지만, 스핀자기조립 방법은 스핀 코팅 동안 일어나는 물 용매의 빠른 증발에 의해 물질 상호간에 인력을 증가시킬 수 있다.⁷³ 따라서, **그림 15**에서 보는 바와 같이 스핀자기조립 PAH/PSS 다층박막은 담지자기조립 필름보다 PAH/PSS bilayer당 흡광도가 크게 증가된다. 여기서 측정된 흡광도는 225 nm에서 발생하는 PSS의 흡광도를 UV/Vis spectroscopy로 측정하였으며, ellipsometer로 측정된 담지자기조립과 스핀자기조립된 PAH/PSS bilayer당 필름 두께는 각각 4 Å와 24 Å이다. 또한, 수평 방향으로 발생하는 원심력과 공기에 의한 전단응력은 **그림 16**에서 보여지는 AFM tapping mode 사진에서

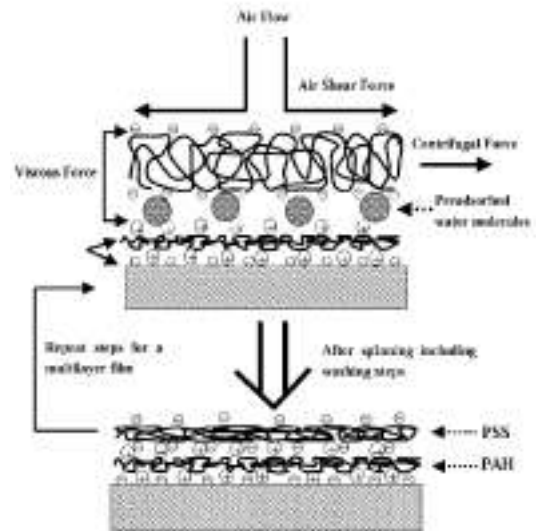


그림 14 다층초박막 필름 제조를 위한 스핀을 이용한 자기조립 공정.

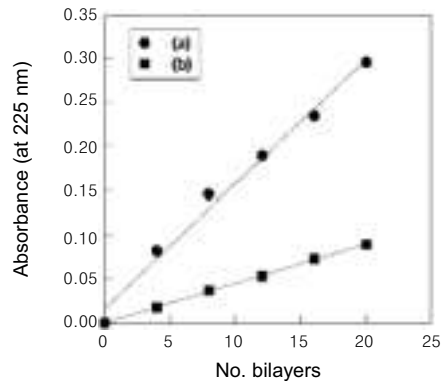
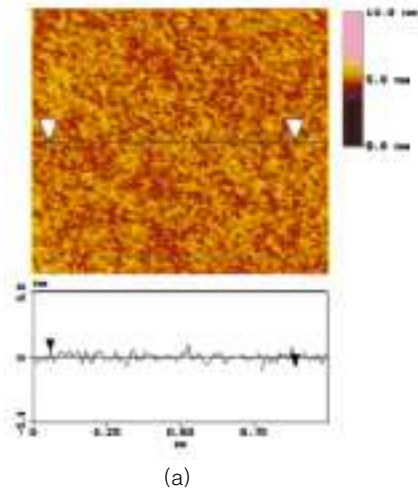
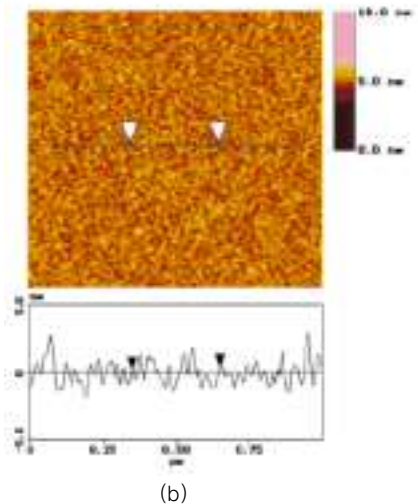


그림 15. (a) Spin SA와 (b) dip SA 방법으로 얻은 225 nm에서 측정된 PAH/PSS 다층박막 필름의 흡광도.



(a)



(b)

그림 16. (a) spin SA (b) dip SA 방법으로 준비된 (PAH/PSS)³⁰ 다층박막필름의 tapping mode AFM 사진들.

보듯이, 박막 표면의 표면 거칠기를 크게 낮출 수 있다. 이 경우, 담지자기조립과 스핀자기조립 방법으로 제조된 필름의 표면 거칠기는 각각 8.1과 3.1 Å로 측정되었다.

박막 표면으로부터 2~3 Å 깊이의 물리적 화학적 성질의 차이에 따라 민감하게 변하는 물접촉각을 이용하여 필름 표면의 흡착 정도를 간접적으로 조사하였다.⁷⁷ **그림 17**에서 볼 수 있듯이, 담지자기조립 방법으로 화학적 성질이 다른 PAH와 PSS가 교대로 흡착됨에도 불구하고 물접촉각의 뚜렷한 변화가 없음을 알 수 있다. 그 이유는 담지자기조립 다층박막에서 각각의 고분자전해질층의 낮은 흡착 정도

와 서로간의 상호침투 (interpenetration)로 인하여 물접촉각이 PAH와 PSS 두 가지 성분의 영향을 동시에 받기 때문이다. 이에 반하여, 스핀자기조립된 다층초박막 필름에서 PAH와 PSS의 농도를 증가시키며 따라서 7 mM 농도 이상부터 일정한 물접촉각을 보이면서 현저한 접촉각의 주기적 변화가 관찰된다. 이러한 뚜렷한 접촉각의 변화는 각 고분자전해질 층들이 밀집되게 흡착되어 아래층의 다른 물리적 화학적 성질을 충분히 차단시키기 때문이다.

스핀자기조립 다층박막 필름의 내부 구조를 비교 조사하기 위해 전자밀도 차이가 큰 2 nm 크기의 음전하 CdS-COO⁻ 나노입자와 PAH, PSS를 이용하여 [(PAH/PSS)_n/(PAH/CdS-COO⁻)₁]_m ([n+

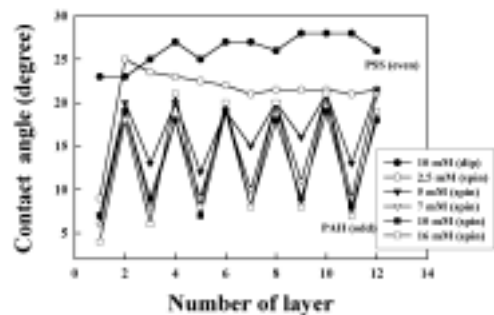


그림 17. Dip SA와 spin SA 방법으로 만들어진 PAH/PSS 다층박막의 물접촉각의 변화. 여기서 홀수층과 짝수층 번호는 각각 PAH와 PSS를 나타낸다.

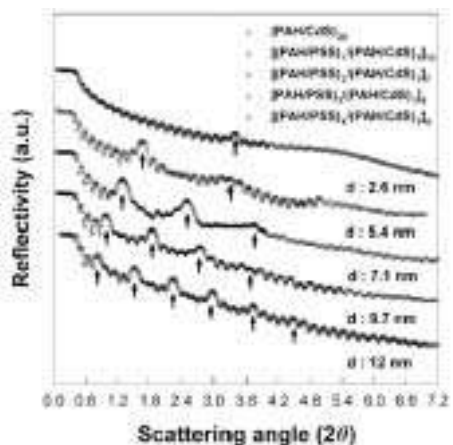


그림 18. Spin SA 방법으로 준비된 [(PAH/PSS)_n/(PAH/CdS)₁]_m ([n+1]×m=20 또는 21) 필름의 X-ray 반사를 곡선. (PAH/PSS) bilayer을 0에서부터 4가지 증가시킬 경우 고분자전해질과 CdS 나노입자 사이의 d-spacing은 2.6 nm에서 12 nm까지 증가된다. 그림에서 나타난 화살표는 각 경우에 대한 Bragg 피크를 나타낸다.

1] $\times m = 20$ or 21) 다층필름을 준비하고 X-ray 반사율을 측정하였다. **그림 18**에서 볼 수 있듯이 모든 스핀자기조립 다층초박막 필름들은 bilayer당 두께가 26 Å의 값을 보이면서 CdS 층과 고분자전해질 층 사이의 뚜렷한 계면에서 발생하는 Bragg 피크들이 관찰되었으며, 이러한 결과는 다층초박막 필름의 내부구조가 상당히 정렬되었음을 증명해준다. 반면에 담지자기조립 필름의 bilayer당 두께는 2 nm 크기의 CdS 입자 크기에도 못 미치는 6 Å으로서 내부구조가 상당히 정렬되지 않았음을 의미한다. 결과적으로 담지자기조립과 스핀자기조립 다층박막의 내부구조는 다른 흡착 및 탈착 메커니즘에 의하여 **그림 19**의 모식도에서 나타난 것처럼 현저한 차이를 갖게 된다.

스핀자기조립 필름이 전기·전자 소자 등에 실제 적용되기 위해서는 패턴 형성이 가능해야하나, 기존의 담지자기조립 다층박막에서 보여준 마이크로접촉 프린팅 방법은 스핀자기조립 필름에 그대로 적용하기가 힘들다. 화학적으로 패턴된 기판 위에 스핀 공정으로 다층박막을 만들 경우, 패턴 안된 부분에 고분자전해질이 약하게 흡착될 수 있으며 이러한 현상은 층수를 증가시키에 따라서 흡착이 증가하여 선택적 흡착도가 크게 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하고 양질의 패턴 형성을 위해 본 연구실에서는 두 가지 방법을 고안하였다. 먼저, **그림 20**에서 보듯이 마이크로플루이드 채널 (microfluidic channel)을 갖는 PDMS 몰드 (mold)를 기판 위에 접착시킨 후 서로 다른 물질을 교대로 흡착시켜 패턴을 형성시킨다.⁷⁶ 따라서, 이 방법은 원심력 방향의 선행 패턴 형성만 가능하기 때문에 다양한 형태를 갖는 마이크

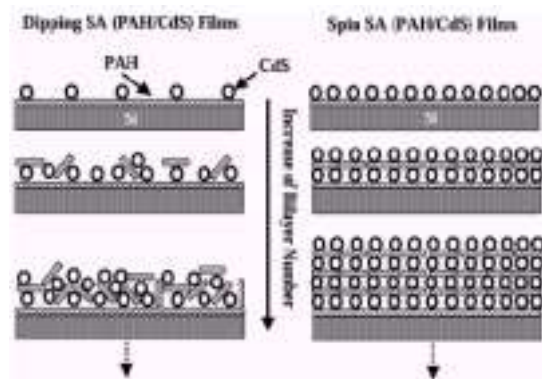


그림 19. Dip SA와 spin SA 방법으로 제조된 $(PAH/CdS)_n$ 필름의 내부구조에 대한 개략도.

로 패턴 형성에 대한 한계성을 갖는다. 다른 한가지 대안은 lift-off 방법을 적용한 것으로서 먼저 포토레지스트 (photoresist)를 기판 위에 코팅하고 UV 광원을 이용하여 기판의 패터닝을 수행한다 (**그림 21**).⁷⁸ 그 이후, 스핀자기조립 PAH/PSS 다층박막을 기판 전체에 균일하게 형성시키고 초음파 처리 (ultrasonic treatment)를 동반하면서 아세톤 용매에 기판을 10분 정도 담그면 포토레지스트가 패턴된 부분과 그 위에 흡착된 다층박막이 아세톤에 의해 깨끗하게 제거되면서 마이크로 패턴이 형성된다. 또한, **그림 22**에서 보듯이, 고분자전해질 용액안에 투입된 이온염 농도에 의해 형성된 마이크로 패턴의 질 (quality)이 크게 좌우된다. 낮은 이온염 농도의 경우, PAH/PSS 필름은 아세톤에 의해 완전히 제거되지 않은 상태에서 패턴 양쪽 끝에 라인을 형성시킨다. 반대로 이온염 농도가 더욱 증가되면 고분자전해질이 약하게 흡착되어 포토레지스트로 패턴 안된 고분자 다층초박막 부분에서도 다층박막이 탈리

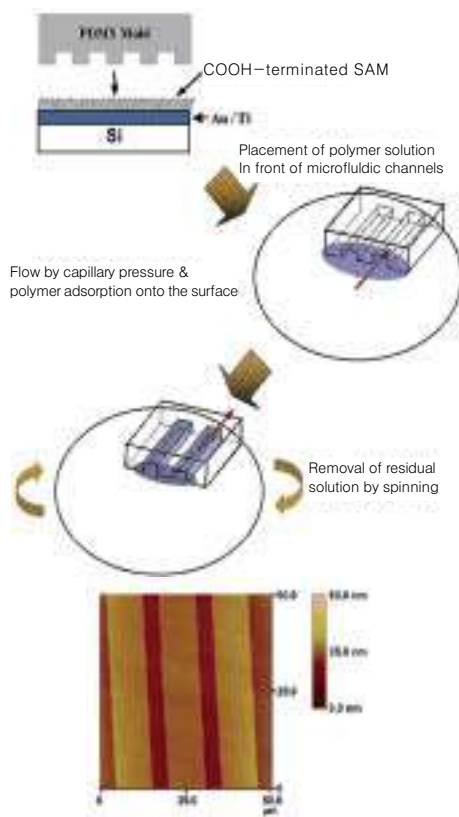


그림 20. 마이크로 플루이드 채널을 이용한 spin SA 필름의 마이크로패턴 형성 방법과 AFM 사진.

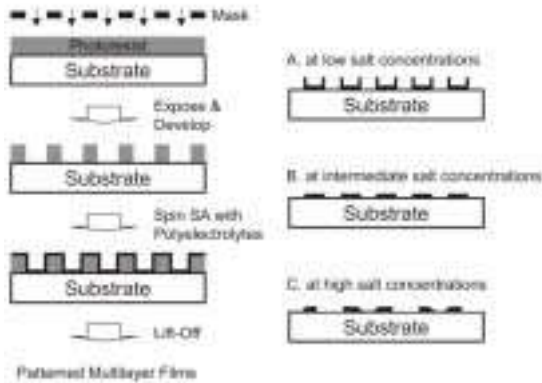


그림 21. Spin SALO (spin SA & Lift-off) 방법을 이용한 다층초박막의 마이크패턴 공정과 이온염 농도에 따른 다양한 패턴 (A~C) 형태.

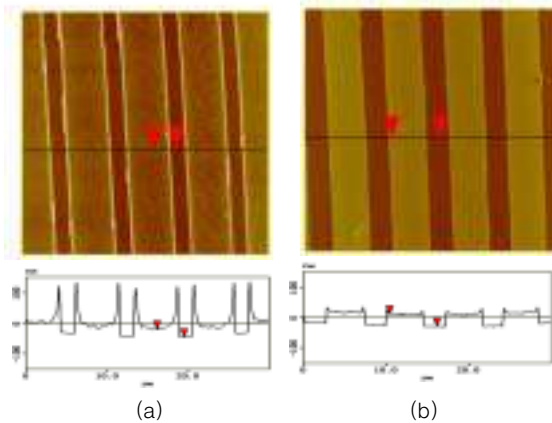
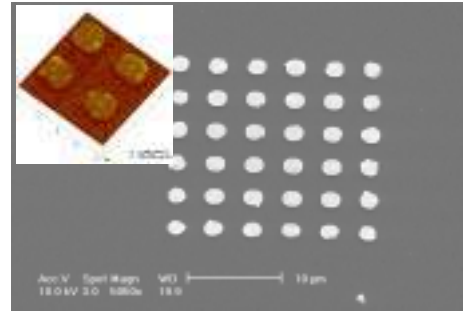
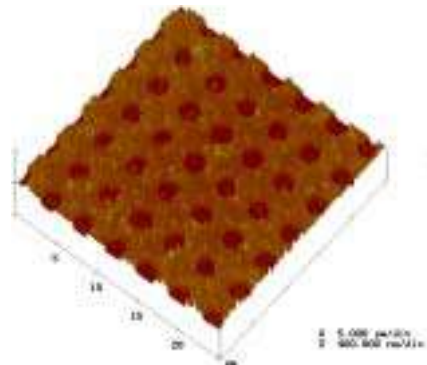


그림 22. 이온염 농도에 따른 마이크패턴의 AFM 사진들: (a) 0M (b) 0.4 M (c) 1M NaCl.

되는 경향이 커지게 된다. 따라서 0.4 M 정도의 적절한 이온염 농도에서 깨끗한 패턴이 형성되며 이러한 조건을 바탕으로 약 6 nm 크기의 금 나노입자



(a)



(b)

그림 23. [(PAH/PSS)₃/Au/PSS]₃ 필름에서 형성된 (a) 양각 패턴의 SEM 사진과 (b) 음각 패턴의 AFM 사진.

를 고분자전해질과 함께 코팅하여 다양한 형태의 깨끗한 패턴을 형성시킬 수가 있다 (**그림 23**).

5. 결론

담지자기조립과 스핀자기조립 방법을 포괄하는 Layer-by-Layer 자기조립 방법은 비교적 간단한 방법으로 나노미터 크기의 두께 조절과 다양한 물질의 삽입, 담지자기조립 방법에 의한 다양한 형상의 기관 흡착 등의 여러 가지 장점으로 인하여 다양한 응용 소자 및 재료에 적용될 수 있는 잠재성을 여러 가지 응용 사례를 통하여 살펴보았다. 이러한 다층초박막의 높은 잠재성으로 인하여 전세계적으로 많은 연구가 활발하게 진행되어 매년 엄청난 양의 논문이 발표되고 있으며, 듀폰 같은 세계적인 화학 회사에서도 이러한 다층초박막 제조 방법을 상용화시키기 위해 막대한 연구비를 투자하는 등 확고한 나노기술로 자리를 잡아가고 있다. 다른 선진국에 비

해 한국에서 다층초박막에 관한 연구가 미약하게 진행되고 있는 것을 아쉬워하며 본 고를 통해 다층초박막의 연구 활성화에 작은 기여를 할 수 있기를 기대한다.

참고문헌

1. S. L. Clark, M. F. Montague, and P. T. Hammond, *Macromolecules*, **30**, 7237 (1997).
2. S. L. Clark and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **10**, 1515 (1998).
3. S. L. Clark, E. S. Handy, M. F. Rubner, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **11**, 1031 (1999).
4. I. Lee, H. Zheng, M. F. Rubner, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **14**, 572 (2002).
5. H. Zheng, I. Lee, M. F. Rubner, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **14**, 569 (2002).
6. X.-P. Jiang, S. L. Clark, and P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **13**, 1669 (2001).
7. Z. Liang, A. S. Susha, and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 1160 (2002).
8. D. Wang, V. Salgueirinho-Maceira, L. M. Liz-Marzán, and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 908 (2002).
9. T. Cassagneau and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 34 (2002).
10. D. Wang and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **13**, 350 (2001).
11. T. C. Wang, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Adv. Mater.*, **14**, 1534 (2002).
12. D. M. Sullivan and M. L. Bruening, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11805 (2001).
13. S. T. Dubas, T. R. Farhat, and J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5368 (2001).
14. H. H. Rmaile and J. B. Schlenoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6602 (2003).
15. B. W. Stanton, J. J. Harris, M. D. Miller, and M. L. Bruening, *Langmuir*, **19**, 7038 (2003).
16. F. Caruso, R. A. Caruso, and H. Möhwald, *Science*, **282**, 1111 (1998).
17. G. Ibarz, L. Dähne, E. Donath, and H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **13**, 1324 (2001).
18. Z. Dai, A. Voigt, S. Leporatti, E. Donath, L. Dähne, and H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **13**, 1339 (2001).
19. E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, and H. Möhwald, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 2201 (1998).
20. F. Caruso, D. Trau, H. Möhwald, and R. Renneberg, *Langmuir*, **16**, 1485 (2000).
21. P. K. H. Ho, J.-S. Kim, J. H. Burroughs, H. Becker, S. F. Y. Li, T. M. Brown, F. Cacialli, and R. H. Friend, *Nature*, **404**, 481 (2000).
22. P. K. H. Ho, M. Granstrom, R. H. Friend, and N. C. Greenham, *Adv. Mater.*, **10**, 769 (1998).
23. A. C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M. F. Rubner, and B. R. Hsieh, *J. Appl. Phys.*, **79**, 7501 (1996).
24. O. Onitsuka, A. C. Fou, M. Ferreira, B. R. Hsieh, and M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **80**, 4067 (1996).
25. M. Eckle and G. Decher, *Nano Lett.*, **1**, 45 (2001).
26. J. Cho, K. Char, S.-Y. Kim, J.-D. Hong, S. K. Lee, and D. Y. Kim, *Thin Solid Films*, **379**, 188 (2000).
27. J. Hiller, J. D. Mendelsohn, and M. F. Rubner, *Nature Materials*, **1**, 59 (2002).
28. X. Zhang, F. Shi, X. Yu, H. Liu, Y. Fu, Z. Wang, L. Jiang, and X. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3064 (2004).
29. A. Yu and F. Caruso, *Anal. Chem.*, **75**, 3031 (2003).
30. A. Yu, Z. Liang, J. Cho, and F. Caruso, *Nano Lett.*, **3**, 1203 (2003).
31. G. Decher, J.-D. Hong, and J. Schmitt, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **46**, 321 (1991).
32. G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
33. D. Yoo, S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **31**, 4309 (1998).
34. S. S. Shiratori and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **33**, 4213 (2000).
35. J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, and M. F. Rubner, *Langmuir*, **16**, 5017 (2000).
36. T. C. Wang, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Langmuir*, **18**, 3370 (2002).
37. S. Y. Yang and M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2100 (2002).
38. J. Cho and F. Caruso, *Macromolecules*, **36**, 2845 (2003).
39. J. Cho, J. F. Quinn, and F. Caruso, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2270 (2004).
40. L. Wang, Y. Fu, Z. Wang, Y. Fan, and X. Zhang, *Langmuir*, **15**, 1360 (1999).
41. J. H. Cheung, B. Stockton, and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30**, 2712 (1997).
42. B. Stockton and M. F. Rubner, *Macromolecules*, **30**, 2201 (1998).

- 2717 (1997).
43. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9550 (2000).
 44. S. A. Sukhishvili and S. Granick, *Macromolecules*, **35**, 301 (2002).
 45. D. I. Gittins and F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3001 (2001).
 46. D. I. Gittins, A. S. Susha, B. Schoeler, and F. Caruso, *Adv. Mater.*, **14**, 508 (2002).
 47. J. F. Hicks, Y. Seok-Shon, and R. W. Murray, *Langmuir*, **18**, 2288 (2002).
 48. C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10328 (1994).
 49. C. Bourdillon, C. Demaille, J. Moiroux, and J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11499 (1995).
 50. T. Hoshi, J. Anjai, and T. Osa, *Anal. Chem.*, **34**, 770 (1995).
 51. J. Anjai, H. Takeshita, Y. Kobayashi, T. Osa, and T. Hoshi, *Anal. Chem.*, **70**, 811 (1998).
 52. M. Onda, Y. Lvov, K. Ariga, and T. Kunitake, *Biotechnol. Bioeng.*, **51**, 163 (1996).
 53. F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, and Y. Okahata, *Langmuir*, **13**, 3427 (1997).
 54. F. Caruso and H. Möhwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6039 (1999).
 55. E. Brynda, M. Houska, J. Skvor, and J. J. Ramsden, *Biosens. Bioelectron.*, **13**, 165 (1998).
 56. S. L. Clark and P. T. Hammond, *Langmuir*, **16**, 10206 (2000).
 57. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature*, **389**, 448 (1997).
 58. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
 59. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khairulin, S. O. Dantas, J. Marti, and V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
 60. X. Yu, G. A. Sotzing, F. Papadimitrakopoulos, and J. F. Rusling, *Anal. Chem.*, **75**, 4565 (2003).
 61. L. Coche-Guerente, P. Labbe, and V. Mengeaud, *Anal. Chem.*, **73**, 3206 (2001).
 62. S. Walheim, E. Schäffer, J. Mlynek, and U. Steiner, *Science*, **283**, 520 (1999).
 63. M. Ibn-Elhaj and M. Schadt, *Nature*, **410**, 796 (2001).
 64. A. Aksay et al., *Science*, **273**, 892 (1996).
 65. A. Sellinger et al., *Nature*, **394**, 256 (1998).
 66. Y. Lu et al., *Nature*, **410**, 913 (2001).
 67. R. Z. Wang, Z. Suo, A. G. Evans, N. Yao, and I. A. Aksay, *J. Mater. Res.*, **16**, 2485 (2001).
 68. Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, and B. Oz-turk, *Nature Materials*, **2**, 413 (2003).
 69. M. Rubner, *Nature*, **423**, 925 (2003).
 70. J. Schmitt, G. Decher, W. J. Dressick, S. L. Brandow, R. E. Geer, R. Shashidhar, and J. M. Calvert, *Adv. Mater.*, **9**, 61 (1997).
 71. H. Hong, R. Steitz, S. Kirstein, and D. Davidov, *Adv. Mater.*, **10**, 1104 (1998).
 72. M. Gao, B. Richter, S. Kirstein, and H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4096 (1998).
 73. J. Cho, K. Char, J.-D. Hong, and K.-B. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 1076 (2001).
 74. J. Cho, S.-H. Lee, H. Kang, K. Char, J. Koo, B. H. Seung, and K.-B. Lee, *Polymer*, **44**, 5455 (2003).
 75. B.-H. Sohn, T.-H. Kim, and K. Char, *Langmuir*, **18**, 7770 (2002).
 76. H. Jang, S. Kim, and K. Char, *Langmuir*, **19**, 3094 (2003).
 77. J. Cho and K. Char, *Langmuir*, **20**, 4011 (2004).
 78. H. Jang, J. Cho, and K. Char, (paper preparation).