

분자 집합체의 거시적 배향을 위한 기술

Methods for Macroscopic Ordering of Self-Assembled Molecular Structures

조준일 | Joonil Cho

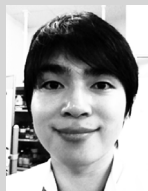
Emergent Bioinspired Soft Matter Research Team, Center for Emergent Matter Science, RIKEN,
2-1 Hirosawa, Wako, Saitama, 351-0198, Japan
E-mail: ji-cho@riken.jp

1. 서론

미국 화학회의 정보 부문인 화학 초록 서비스(chemical abstract service, CAS)가 관리하고 있는 화합물 데이터 베이스에 등록된 분자의 개수는 현재 1억을 넘어섰으며,¹ 최근의 증가 속도가 유지된다면 50년 후에는 등록 분자의 수가 약 6억 개에 달할 것으로 예상된다. 여기서 한 가지 놀라운 사실은 현재 등록된 약 1억 개의 분자 중에서 약 7,500만 개가 지난 10년간 새롭게 등록되었다는 점이다(그림 1). 분자과학의 관점에서 바라볼 때, 화학 분야에서 발생한 이러한 양적인 성장은 마치 생물학적 다양성이 폭발적으로 증가했다고 알려져 온 캄브리아기를 연상하게 한다.² 실제로, 지난 수십년간 분자의 합성, 정제 및 동정 기술의 비약적인 발전으로, 이전 시대에는 볼 수 없었던 다종다양한 새로운 분자들이 등장했다. 특히, 1920년대 초반 Herman Staudinger에 의해서 거대 분자(giant molecule 또는 macromolecule)의 개념이 도입된 이후 체계적으로 성장을 거듭해 온 고분자 화학에서는 새로운 단량체의 개발 및 정밀 중합 기술의 발전을 통해서 고무와 플라스틱과 같은 수많은 종류의 유용한 분자들이 개발되었다.³ 이러한 과정에서 단순히 분자의 수나 종류와 같은 양적인 측면의 성장만이 이루어진 것은 아니다. 1960년대 Charles J. Pedersen에 의해 합성된 크라운 에테르에 관한 연구를 시작으로, Donald J. Cram과 Jean-Marie Lehn 등의 후속 연구를 통해서 기틀을 다진 초분자 화학(supramolecular chemistry)의 개념이 고분자 화학 연구에 도입되면서 연구의 다양성 또한 증가하게 되었다.⁴ 이러한 일련의 흐름 속에서, 1990년대 초반에 시작된 분자의 자기조립(self-assembly) 현상에 관한 연구는 고분자 화학의 기반 위에 초분자적인 개념이 접목된 대표적인 예로써,⁵⁻⁸ 약물 전달 시스템, 생체모방 재료, 그리고 초분자 고분자(supramolecular polymer)에 이르기까지 다방면에 걸쳐 지속적으로 활발하게 연구가 진행되고 있다. 개개의 분자가 나타내는 특성에 주목했던 기존의 연구와 달리, 분자의 자기조립 현상에 관한 연구는 동일 분자간 또는 이종 분자간의 집합체가 특정 조건에서 나타내는 성질에 주목하기 때문에, 관련 분야 연구의 다양성과 복잡성이 비약적으로 증가하였다.

그러나 마치 캄브리아기에 등장한 다양한 생물이 시간을 거치면서, 자연 환경에 의한 우연적인 또는 필연적인 선택 과정을 겪은 것과 마찬가지로, 지난 반세기동안 폭발적으로 증가해 온 고분자 및 초분자 화학 연구의 다

Author



조준일

2006 서울대학교 화학부 (학사)
2008 동경대학교 화학·생명공학과 (석사)
2011 동경대학교 화학·생명공학과 (박사)
2011-현재 RIKEN 신물질과학센터 (연구원)

양성도, 최근 들어 사회적인 요구에 부합하는 응용 가능성이 라는 관점에서 전환기를 맞이하고 있다. 실제로 지난 수십 년 간 개발된 수많은 분자 집합체 중에서 제올라이트와 같은 무기 재료와 벌크 상태에서 이용하는 상용 고분자 재료 일부를 제외하고, 새롭게 등장한 고분자 및 초분자 시스템의 대부분이 실용적인 측면에서 뚜렷한 성과를 나타내지 못하고 있는 것이 현실이다. 예를 들어, 블록 공중합체의 경우, 블록 공중합체가 형성하는 독특하고 다양한 미세상분리 구조가 발견된 지 2~30여 년이 지난 지금에 이르기까지, 수많은 연구 그룹의 노력에도 불구하고, 블록 공중합체의 독특한 상분리 구조가 나타내는 특성이 실질적으로 응용되는 예를 발견하기 어렵다.⁹⁻¹³ 이와 같은 상황은 비단 블록 공중합체뿐만 아니라, 다른 분자 집합체의 예에서도 마찬가지이다. 이러한 현실에 대한 문제 인식과 사회적 요구를 반영한 듯, 최근 새로운 분자 집합체에 관한 연구 논문에서는 분자 집합체의 구조적인 특성을 이해하는 데서 그치지 않고, 기능적인 측면에 대해서도 강조하는 예를 많이 접할 수 있다.

본 고에서는 분자 집합체의 특성을 활용하기 위해서 선결해야 할 과제 중의 하나인, “분자 집합체의 거시적인 배향”에 주목하여, 분자 집합체를 거시적으로 배향하는 대표적인 방법 다섯 가지를 응용 사례와 함께 소개한다. 대부분의 분자 집합체의 경우 나노 또는 마이크로미터 수준에서는 잘 정돈된 구조를 형성하지만, 거시적인 영역에서는 환경으로부터의 열에너지와 같은 외부적인 요인의 영향으로 각각의 분자 집합체가 무질서하게 배열된다. 이 결과, 분자 집합체가 나타내는 물리적, 화학적 특성이 상쇄되거나 감소한다. 이러한 문

제점을 개선하기 위해서, 분자 집합체의 거시적인 배향에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 고에서는 고분자 및 초분자로 이루어진 분자 집합체의 거시적인 배향을 실현하기 위해서 개발된 방법의 원리와 특징을 살펴보고, 대표적인 연구 결과를 소개한다.

2. 본론

먼저, 분자 집합체의 “거시적인 배향”에 관한 논의를 전개함에 있어서, 거시적인 크기에 대한 적절한 기준을 설정할 필요가 있다. 이를 위해 다양한 키워드(예, macroscopic, large area, long range ordering 등)를 이용하여, 최근 2~30년간의 연구 결과를 검색한 결과, mm~cm 수준(또는 mm²~cm² 수준의 영역)까지 분자 배향을 달성한 결과들을 발견할 수 있었다. 물론 분자 집합체가 형성하는 마이크로 도메인의 크기에 따라, 또는 연구 목적에 따라 거시적인 정도의 수준은 mm~cm (또는 mm²~cm²)보다 더 작게 설정될 수도 있으나, 본 고에서는 mm~cm(또는 mm²~cm²) 수준의 분자 배향을 달성한 예를 중심으로 소개하고자 한다.

문헌 검색결과를 바탕으로 지금까지 개발된 다양한 분자 배향 기술 중에서, 이용 빈도가 높고, 거시적인 분자 배향을 달성한 예가 있으며, 앞으로도 다양한 분자 집합체의 연구에서 활용될 것으로 기대되는 다섯 가지 기술을 선정하였다(표 1). 더불어 본 고에서 소개하는 분자 배향 기술을 이해함에 있어서, 크게 두 가지 유의해야 할 점을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 분자 집합체의 거시적 배향은 복합적인 요인의 결과로 나타날 수 있다. 예를 들어, 용액 상태로 존재하는 분자 집합체를 가열-냉각하거나 또는 자기장이나 전기장에 도입할 경우, 농도 구배, 온도 구배 또는 필드 구배 등이 동시에 발생할 수 있기 때문에 전단력과 같은 추가적인 요인이 분자 집합체의 거시적 배향에 영향을 줄 수 있다.
- 2) 실험에서는 언제나 계면과 표면이 존재한다. 따라서, 분자 집합체와 기반(또는 전극) 사이의 계면 및 기반의 표면이 분자 집합체의 거시적 배향에 미치는 영향도 때에 따라서 고려되어야 한다.

본 고에서는 논의를 간명하게 하기 위해서 각각의 배향 기술의 특징에 초점을 맞춰, 계면 및 표면의 영향에 대해서는 깊이 다루지 않는다는 점을 미리 밝힌다. 또한, 특정 종류의 분자 집합체(예, 블록 공중합체)에 국한하지 않고, 거시적 배향의 정도를 기준으로 다양한 종류의 분자 집합체의 예를 소개한다.

2.1 전단력(Shearing Force)의 이용

전단력을 이용한 분자 배향은 일반적으로 두 개의 기반 사

표 1. 거시적인 배향을 실현하기 위한 기술

배향 기술	본 고에서 소개하는 분자 집합체의 예
전단력의 이용	액정성 고분자, 블록 공중합체
Zone Annealing	블록 공중합체
Zone Casting	액정성 분자, 블록 공중합체
전기장의 이용	나선 고분자, 나노시트, 블록 공중합체
자기장의 이용	메소포러스 실리카, 액정성 분자 및 고분자, 펩타이드, 블록 공중합체

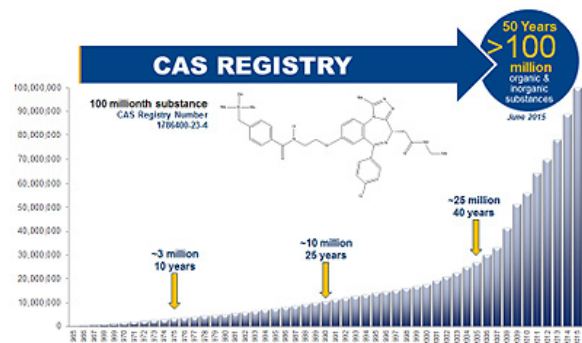


그림 1. 2015년까지 연도별 CAS 등록 건수의 막대 그래프. Printed with permission from CAS, a division of the American Chemical Society.

이에 유동성을 갖는 분자 집합체(예, 리오토ropic 또는 서모트로픽 네마틱 액정)를 놓고, 한 쪽 기반을 특정 방향으로 움직임으로써, 이 때 발생하는 전단 흐름(shearing flow)에 의해서 분자의 배향을 제어하는 방법이다. 이 방법은 특별한 기기 없이도 손쉽게 시도할 수 있기 때문에, 분자 집합체의 배향 특성을 살펴보는 데 매우 유용하다. 또한, 레오미터(rheometer)와 같은 분석 기기를 이용하여 전단력을 가하면, 두 기반 사이에 작용하는 압력 및 전단력의 크기와 적용시간을 필요에 따라 조절할 수 있어서, 전단력과 분자 집합체의 배향 간의 상관관계를 체계적으로 파악할 수 있다. 최근에는 전단력을 가하는 스테이지가 부착된 광학 현미경도 상용화되어 있어, 전단력에 의해서 발생하는 분자 집합체의 배향 방향의 변화를 실시간으로 관찰할 수 있게 되었다. 분자 집합체의 종류에 따라서는, 전단력을 가하는 것만으로도 간단하게 넓은 영역($\sim \text{cm}^2$)에서 분자의 단일 배향을 달성할 수 있다. 그러나 전단력을 이용하면 일반적으로 분자 집합체를 기반에 대해서

수평으로 배향시키는 것은 수월한 데 비해, 수직방향으로 배향된 기능성 고분자 필름을 제조하는 데 어려움이 있다. 한편, 전단력은 수 마이크로미터 수준의 매우 얇은 필름에서는 그 영향이 잘 나타나지 않으며, 일반적으로 벌크 샘플에 잘 적용된다.

동경대 Kato 교수의 연구팀은 그림 1에 보이는 바와 같이,¹⁴ 기반에 대해서 수직 또는 수평 방향으로 거시적으로 배향된 이온전도성 채널을 갖는 고분자 필름을 생성하는 데 성공했다. 이를 위해서 이온성 액체로 잘 알려진 이미다졸리움기와 중합가능한 작용기인 아크릴기를 포함한 분자 1과 분자 2를 합성하였다(그림 2). 아크릴기의 수에서 차이가 날 뿐이지만, 두 분자중 분자 1만이 상온에서 액정성을 나타냈다. 분자 1을 이용하여 유리 기반 위에 hexagonal 칼럼 구조를 생성한 후, 전단력을 가하면 분자 집합체 칼럼의 장축 방향이 기반에 대해 수평 방향으로 배향되었다(그림 3). 또한, 유리 기반의 표면을 아민으로 수식한 경우, 특별한 외부 자극을 가하지 않아도 분자 집합체의 칼럼 구조가 기반에 대해서 수직 방향으로 배향되었다. 분자 집합체를 배향한 이후에 자외선을 조사하여 분자 1의 아크릴기를 중합함으로써, 거시적으로 배향된 채널을 갖는 고분자 필름을 얻을 수 있었다. 얻어진 Film-P와 Film-V(그림 2)는 두 경우 모두 이온전도도에서 이방성(anisotropy)을 나타냈다.

이러한 전단력의 영향이 가장 많이 연구된 분자 집합체의 예는 블록 공중합체가 형성하는 미세상분리 구조다. 블록 공중합체의 경우, 서로 다른 블록으로 구성된 도메인 간에 점탄성과 같은 물리적 성질에 차이가 있고, 서로 섞이지 않으려는 경향이 있기 때문에, 전단력을 이용하여 분자 집합체의 배향을 용이하게 제어할 수 있다. 즉, 전단력을 가하여 분자 집합체의 미세구조에 변형을 유발하였을 때, 분자 집합체를 구성하는 각각의 분자는 계 전체의 에너지를 최소화하기 위해서 자발적인 대응을 하게 되고, 결과적으로 분자 집합체의 장축이 전단력이 가해진 방향으로 배향되게 된다. 이 경우 블록 공중합체의 분자량 및 구조적 유연성, 그리고 블록 간에 섞이지 않으려는 경향의 정도, 전단력을 가하는 속도 및 전단력을

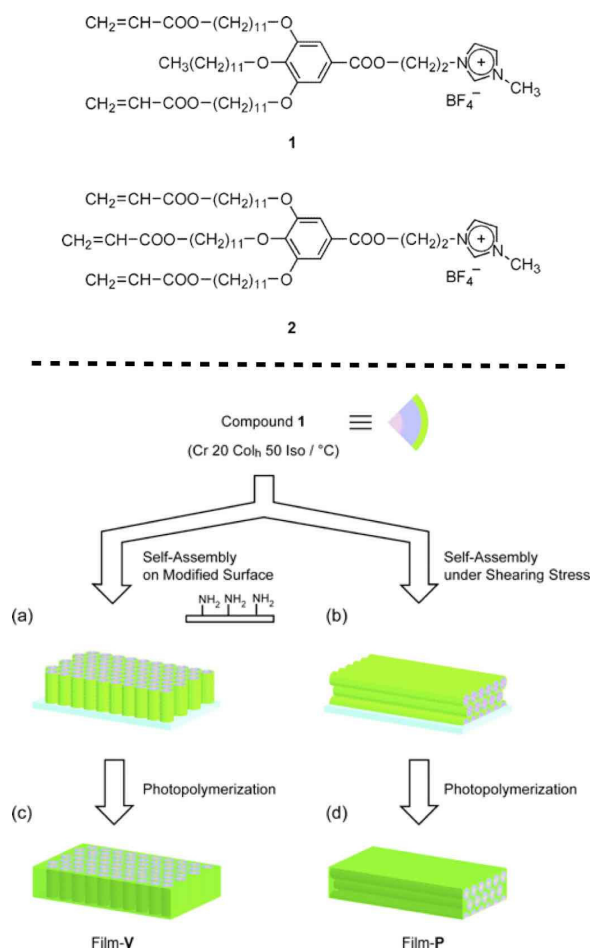


그림 2. 단일 방향 이온전도도를 나타내는 고분자 필름을 생성하기 위한 과정의 요약도. 분자 1의 자기조립 현상을 통해서 생성된 칼럼상 액정의 광중합 반응을 통해서 Film-V (아민기로 표면이 수식된 기반을 이용한 경우)와 Film-P (전단력을 이용)를 생성.¹⁴ Adapted with permission of *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright (2006) American Chemical Society.

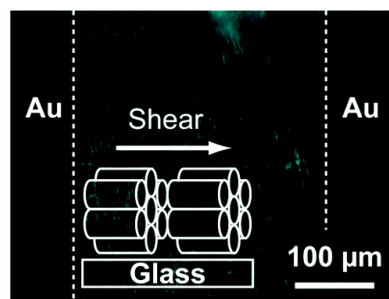


그림 3. 유리 기반 상의 분자 10이 형성하는 hexagonal 칼럼 액정상(25 °C)의 POM 이미지.¹⁴ Au는 금 전극을 의미. Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.*, Copyright (2006) American Chemical Society.

통해서 발생하는 변형의 정도, 온도 등이 분자 집합체의 거시적인 배향에 영향을 미친다.

전단력을 이용하여 블록 공중합체가 형성하는 다양한 미세상 분리 구조(라멜라, 실린더, 구형, 자이로이드형 등)를 거시적으로

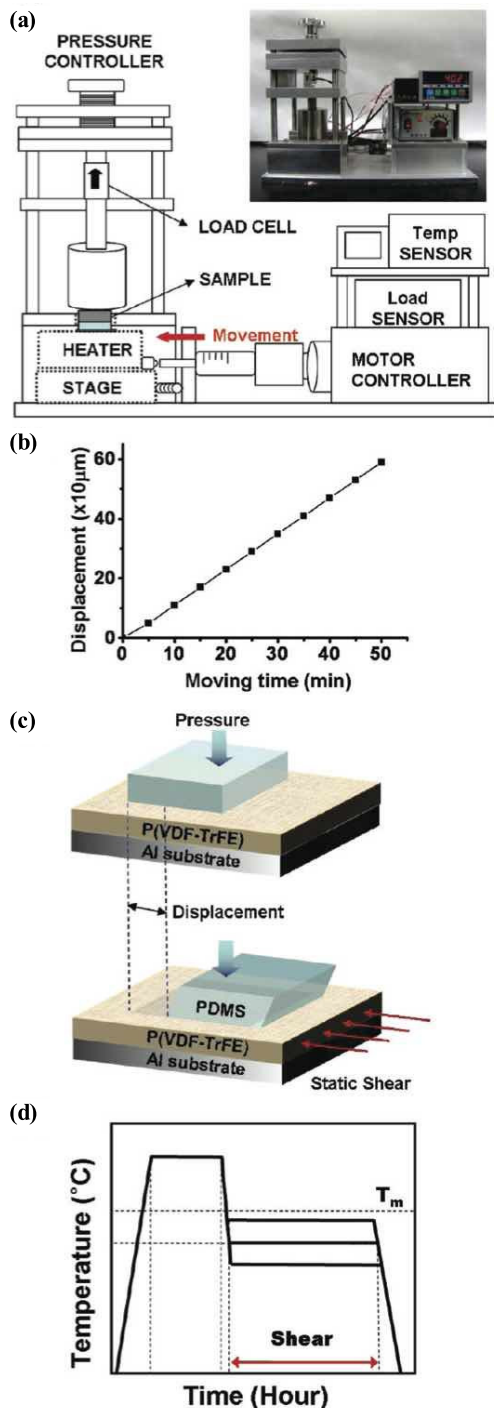


그림 4. (a) 일정한 전단력을 가하기 위해 고안된 기기의 도안과 사진. (b) PVDF-TrFE 샘플의 시간당 변위. (c) 전단력을 가하기 전과 후의 PVDF-TrFE/PDMS의 이중층 구조의 도식. (d) PVDF-TrFE의 시간에 따른 온도 변화 그래프 (T_m : 용융점).²¹ Reproduced with permission of *Macromolecules*, Copyright (2009) American Chemical Society.

로 배향하는 연구 결과가 1980년대부터 최근까지 꾸준히 발표되어 왔다.¹⁵⁻²⁰ 그 한 예로 2009년에 연세대 박철민 교수의 연구팀은 압력 및 온도 그리고 변형의 정도 등의 전단력과 관련된 요소들이 잘 제어된 시스템을 고안하여, 강유전성을 띄는 블록 공중합체인 poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE)가 형성하는 라멜라 구조가 1 cm^2 영역에서 거시적으로 배향된 필름을 형성하는 데 성공했다.²¹ 특히, 벌크 상태의 샘플에 전단력을 임의로 가하는 경우와 달리, 일정한 속도로 전단력을 가하여 단위 시간당 발생하는 PVDF-TrFE 필름의 변위를 일정하게 유지함으로써($\sim 200 \text{ nm/s}$, 그림 4b), 100 nm 수준의 매우 얇은 고분자 필름에서도 전단력을 이용하여 거시적으로 분자 집합체의 배향을 실현하는 데 성공하였다. 거시적으로 배향된 분자 집합체의 분자 수준의 구조적인 특성과 전단력의 방향 간의 관계는 스침각 X-선 회절 분석법(grazing-incidence X-ray diffraction, GIXD)과 근접끝머리 X-선 흡수 미세구조(near edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 분석을 통해서 밝혀졌다. 그 결과 결정성 라멜라 구조의 a축과 c축이 전단력 방향에 평행함을 확인했다. 또한, 135°C 에서 150 nm 두께의 PVDF-TrFE 샘플을 위의 방법을 이용하여 거시적으로 배향한 경우(그림 5), 단순히 135°C 에서 어닐링을 한 샘플에 비해서, 우수한 전기적 특성(높은 잔류 분극값, $\sim 6.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)을 나타냈다. 이러한 차이가 발생하는 이유로는 일정하게 전단력을 가할 경우, 결정성 라멜라 구조의 거시적인 배향이 달성될 뿐만 아니라, 분자 집합체가 형성하는 마이크로 수준의 구조에서도 상대

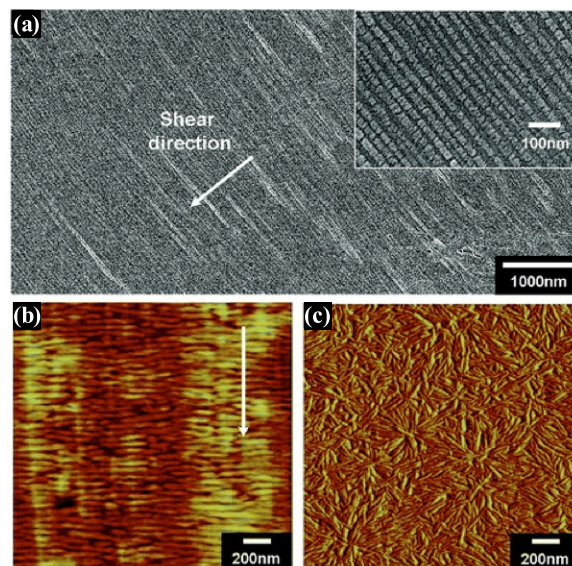


그림 5. 135°C 에서 전단력을 이용하여 거시적으로 배향한 PVDF-TrFE 필름(두께: 150 nm)의 (a) FESEM 이미지와 (b) TM(tapping mode)-AFM 이미지. (c) PVDF-TrFE를 스핀 코팅한 후, 135°C 에서 어닐링한 필름의 TM(tapping mode)-AFM 이미지.²¹ Reproduced with permission of *Macromolecules*, Copyright (2009) American Chemical Society.

적으로 적은 결함이 나타나는 점이 제안되었다.

2.2 Zone Annealing

Zone annealing은 표 1에서 확인할 수 있는 것처럼, 다른 분자 배향 기술과 달리, 대부분의 연구가 블록 공중합체에 관해 이뤄진 점에서 미루어 볼 때,²²⁻²⁴ 고분자 집합체에 특화된 방법으로 여겨진다. Zone annealing을 위해서 필요한 온도 조절 장치의 도안(그림 6a)을 보면, 미량의 금속 불순물을 제거하여 순도 높은 게르마늄을 얻기 위해서 개발된 zone melting 방법에서 이용하는 온도 조절 장치와 유사성을 발견할 수 있다.²⁵ Zone annealing에 있어서 무엇보다도 중요한 것은 국소적인 영역에 잘 제어된 온도 구배를 형성하는 것이다. 형성

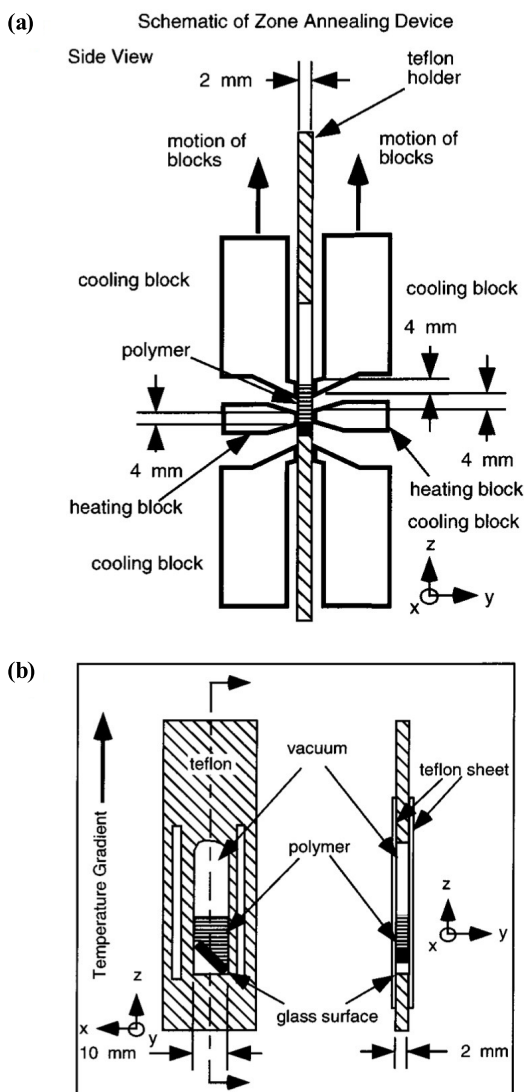


그림 6. (a) Zone annealing을 이용한 분자 배향을 위해서 고안된 가열 및 냉각 장치의 도안 (위치관계: z축 // ∇T (온도 구배 방향), y축 // 필름의 법선 벡터, x축 // 필름의 in-plane 벡터, x축 $\perp \nabla T$). (b) 고분자 샘플을 넣기 위해 필요한 셀의 도안.^{26,27} Adapted with permission of *Macromolecules*, Copyright (1999) American Chemical Society.

된 온도 구배 영역을 통해 천천히 샘플을 이동시키면 급격한 온도 상승으로 용융된 후, 냉각되는 과정에서 기반의 표면에 가까운 분자일수록 먼저 고체화 과정을 거치게 된다. 이 결과, 일반적인 화합물의 결정화 과정과 유사하게, 표면에서 형성되는 분자 집합체가 결정화의 핵처럼 작용하여, 분자 집합체의 거시적인 배향이 가능해진다. 이러한 zone annealing을 위한 장치는 개별 실험실 수준에서도 간단한 기기(온도 제어 장치, 전동 컨베이어 벨트)를 조합하여 직접 제작할 수 있다.

전단력의 경우와 유사하게, zone annealing 에서도 온도의 설정 및 온도 구배의 설계는 거시적인 배향의 성패를 좌우하는 중요한 요소다. 특히, 질서(ordered)-무질서(disordered) 전이 (transition) 온도로 정의되는 T_{ODT} 는 실험 결과를 바탕으로 분자 집합체에 따라 적절히 설정해야 한다. 일반적으로 블록 공중합체의 경우, T_{ODT} 가 상당히 높기 때문에, zone annealing을 실행할 경우 분자 자체의 열분해가 발생할 수 있다. 이러한 문제를 방지하기 위해서, 실험 전에 고분자 샘플 내에 미량의 산화방지제(예, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol(BHT))를 첨가하고, 샘플용 셀(그림 6b)을 진공상태로 밀폐하는 등의 주의가 필요하다.

이와 같은 방식의 zone annealing을 고안한 교토대 Hashimoto 교수의 연구팀은 1999년에 이 방법을 이용하여 블록 공중합체의 미세상 분리 구조를 거시적으로 배향하는 데 최초로 성공하였다.^{26,27} Hashimoto 교수의 연구팀은 라멜라 구조를 갖는 PS-*b*-PI 블록 공중합체의 T_{ODT} 보다 약간 높은 210 °C 전후로 고분자를 가열하고 냉각함으로써 밀리미터 수준의 거대한 라멜라 구조의 모노 도메인을 생성했다(그림 7). 이 과정에서 고분자 샘플은 70 °C/mm의 온도 구배 영역을 약 25 nm/s (2.16 mm/day)의 속도로 천천히 진행하였다. 얻어진 라멜라 모노 도메인의 법선 방향은 온도 구배의 방향과 평행을 이루고 있음이 이차원 XRD 실험 결과를 통해서 확인되었다.

이처럼 초기의 연구 예에서 드러나는 바와 같이, zone annealing

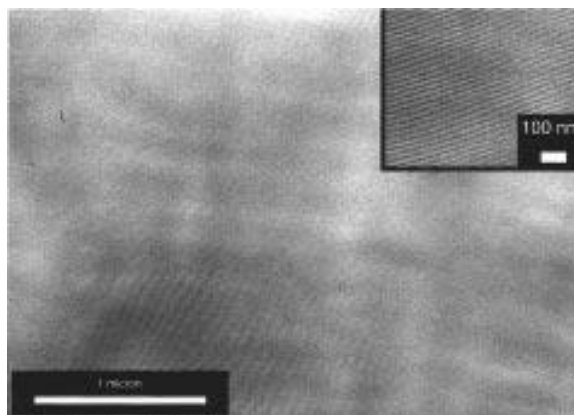


그림 7. Zone annealing을 이용해 형성한 라멜라 구조 (PS-*b*-PI)로 이루어진 모노 도메인의 TEM 이미지.²⁷ Reproduced with permission of *Macromolecules*, Copyright (1999) American Chemical Society.

의 중요한 특징은 1) 가열부에는 매우 급격하고 균일한 온도 구배(>50 °C/mm)가 존재하며, 2) 고온 열처리 과정은 고온에서의 고분자의 열분해를 최소화하기 위해서 진공 상태 또는 비활성 기체 상태에서 이루어진다는 점이다.

T_{ODT} 보다 높은 온도에서 실험을 함으로써 동반되는 열분해와 같은 문제점을 극복하기 위해서, 2007년 미국 국립표준기술연구소의 Jones 박사의 연구팀은 기존의 방법을 개량하여, T_{ODT} 보다 낮은 온도에서 분자 집합체의 거시적인 배향을 달성하는 cold zone annealing 기술을 개발했다.²⁸ Cold zone annealing을 이용하면, 분자량이 큰 블록 공중합체와 같이 매우 높은 T_{ODT} 를 갖는 고분자도 열분해가 일어나지 않는 낮은 온도에서 배향될 수 있다. 실제로 Jones 박사의 연구팀은, 실린더 구조를 형성하는 것이 알려진 블록 공중합체인 PS-*b*-PMMA의 두 구성 성분(PS와 PMMA)의 유리전이온도(T_g)가 상대적으로 높은 100 °C 부근인 점에 주목하여, T_{ODT} 보다 낮고 T_g 보다 높은 온도에서(그림 8, $T_g < T_{Hot} \ll T_{ODT}$) zone annealing(온도 구배: 17 °C/mm)을 실행함으로써, 이전에 발표된 연구 결과보다 짧은 시간 내에 분자 집합체의 배향을 달성하는 데 성공했다. 다만, Jones 박사의 연구팀이 분자 배향을 달성한 영역은 수 마이크로미터 수준에 지나지 않는 한계를 보였다.

그러나 이 연구의 성과가 디딤돌이 된 듯, 공동 연구자로 참여했던 Akron대학의 Karim 교수는 cold zone annealing(온도 구배: 45 °C/mm)과 함께 약한 전단력(soft-shearing)을 가하여(그림 9), PS-*b*-PMMA의 상분리 구조를 단시간 내에(샘플 이동 속도: 0.2 mm/s, cf. ref 27: 25 nm/s) 거시적으로 배향하는 데 성공하였다(그림 10).²⁹ Karim 교수의 연구팀은

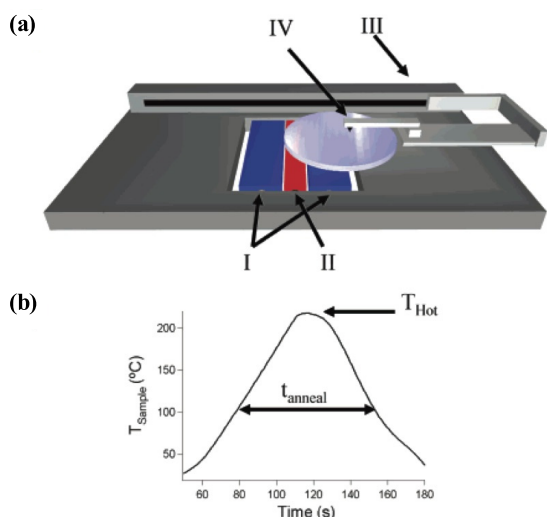


그림 8. (a) Cold zone annealing 시스템의 모식도(I: 온도 조절 가능한 냉각용 블록, II: 온도 조절 가능한 가열용 블록, III: 샘플 이동 모터, IV: 온도 변화 프로파일을 기록하기 위한 열전대(thermocouple)). (b) 실제 측정된 온도 변화 프로파일(샘플 이동 속도: 0.2 μ m/s).²⁸ Adapted with permission of *Nano Lett.* Copyright (2008) American Chemical Society.

전단력을 가하기 위한 또 하나의 기반으로 PDMS를 이용했다. 고분자 샘플과 함께 가열되고 냉각되는 과정에서, PDMS도 팽창하고 수축하는 과정을 주기적으로 거치게 되고, PDMS에 유발되는 이와 같은 주기적인 물리적인 변형으로 인해서 변동하는 전단력의 구배가 발생한다. Karim 교수는 온도 구배와 함께, 전단력의 구배가 동시에 존재하는 이 새로운 기술의 특징이 분자 배향을 단시간 내에 달성하는 데 크게 기여했을 것이라고 제안했다.

위에서 살펴본 다양한 zone annealing 기술은 앞으로 roll-to-roll 기술과 접목함으로써, 거시적으로 배향된 고분자 필름을 대량으로 단시간에 생산하는 데 유용할 것으로 기대된다. 한편, 이 기술을 공업적으로 응용하기 위해서는 샘플의 이동 속도 및 온도 구배 등의 다양한 변수 간의 상관관계에 대한 연구가 추가적으로 이뤄져야 할 것으로 보인다.

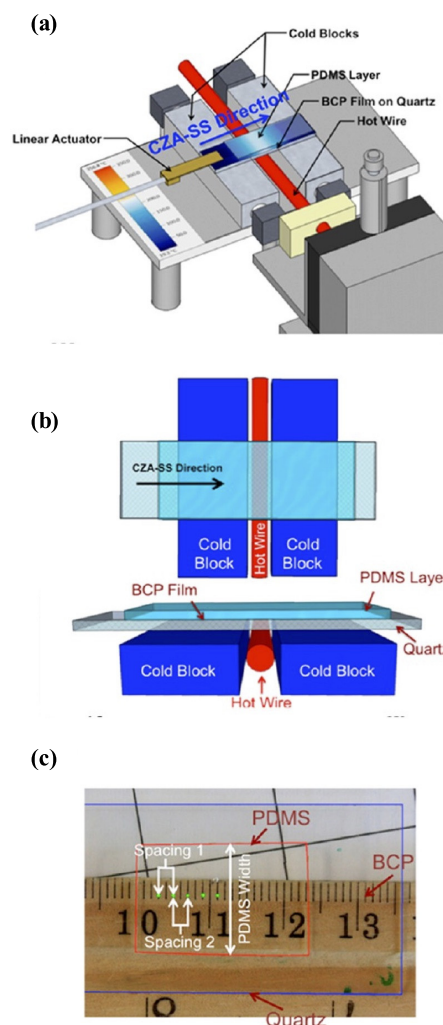


그림 9. (a-b) Cold zone annealing(CZA)-soft-shearing(SS) 장치의 도안. (c) 자를 이용하여 샘플용 셀의 상대적인 크기 확인 및 비교.²⁹ Adapted with permission of *ACS Nano*, Copyright (2012) American Chemical Society.

2.3 Zone Casting

Zone casting 기술은 폴란드 과학원의 Tracz 교수에 의해서 최초로 제안된 분자 배향 기술로,^{30,31} 배향하고자 하는 분자가 녹아 있는 용액을 이동하는 고온의 기반 위에 천천히 캐스팅함으로써 용매가 증발하면서 발생하는 농도 구배를 이용하여 용액 속의 분자를 거시적으로 배향하는 방법이다. 그림 11에는 zone casting을 이용하여 액정성 헥사벤조코로넨(hexabenzocoronene, HBC) 유도체를 거시적으로 배향하는 과정이 도식적으로 나타나 있다.³² Zone casting 기술은 zone annealing과는 달리 온도 구배가 아닌 증발로 인해 발생하는 농도 구배가 분자 배향에 큰 영향을 미치기 때문에, 용매의 선택이 중요하며, 연속적으로 이어진 거시적으로 배향된 분자 집합체의 필름을 형성하기 위해서는 용액상의 분자의 확산 계수 및 용매의 증발 속도 등을 고려하여, 기반의 이동 속도가 최적화되어야 한다. 이전의 연구 사례에서 이용된 기반의 이동 속도는 10~50 $\mu\text{m/s}$ 정도 수준이었다.^{30,32}

2005년 독일 막스 플랑크 연구소 Mullen 교수의 연구팀은 zone casting 기술을 이용하여 HBC의 칼럼 구조가 거시적으로(>12 cm^2) 단일 배향된 박막을 형성하는 데 성공했다.³³ 생성한 박막으로 제작된 유기 트랜지스터는 채널 길이가 25 μm 에 채널의 폭은 1.6 mm로, p형 유기 반도체의 특성을 보였으며, 측정된 이동도 중 최대치는 $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타냈다.

최근 카네기 멜론대 Kowalewski 교수의 연구팀은 zone casting 기술을 이용하여 블록 공중합체의 다양한 상분리 구조를 거시적으로 배향하는 데 성공했다(그림 12).³⁴ 구체적으로는, 용액을 캐스팅하는 속도와 온도 그리고 블록 공중합체의 화학적 성질을 조절함으로써, PS-*b*-PB가 형성하는 실린더 구조와 PODMA-*b*-PtBA-*b*-PODMA가 형성하는 라멜라 구

조를 거시적으로 배향하였다. 또한, 이전의 예에서 이용한 기반의 이동 속도보다 훨씬 빠른 10 mm/s의 속도로 기반을 이동시켜도 거시적인 배향을 달성할 수 있는 것을 확인했다. 그리고 Kowalewski 교수의 연구팀이 이용한 블록 공중합체의 경우, 기반의 종류에 상관없이 다양한 기반에서 거시적인 배향이 가능했다.

Zone casting 기술 또한 zone annealing 기술처럼 실험실 수준에서 쉽게 구할 수 있는 전자 기기를 이용하여 직접 제작하여 이용할 수 있는 장점이 있다. 현재까지 발표된 연구 결과를 살펴보면, zone casting 기술은 zone annealing 기술에 비해 분자량이 작은 분자의 거시적인 배열에 적합한 것으로 보인다. 이러한 점에서 다양한 초분자 집합체의 거시적인 배향에 관한 연구에서 앞으로 그 응용이 기대된다.

2.4 전기장의 이용

전기장을 이용하여 분자의 배향을 조절하는 가장 대표적인 예로는 우리의 일상 생활에서 빼놓을 수 없는 기기인 액정 디스플레이를 들 수 있다. 이중극자 모멘트를 갖는 액정 분자에 전기장이 가해질 경우, 액정 분자 내에 분극 현상이 일어나, 액정 분자의 장축이 전기장 방향에 수평(액정 분자의 유전율 이방성>0) 또는 수직(유전율 이방성<0)으로 배향된다. 결과적으로 액정을 통과하는 빛의 양을 전기장의 on/off를 통해서 간단히 조절할 수 있다는 장점 때문에, 다양한 디스플레이에서 액정 분자가 이용되고 있다.

일반적인 액정 분자와 유사하게, 고분자 및 초분자 집합체 내에도 전기장 내에서 분극을 일으키는 극성 작용기(예, 아미드기, 페닐기, 에스테르기, 시아노기 등)가 다수 존재하거나, 유전율이 서로 다른 분자 간의 상분리 구조(예, 블록 공중합

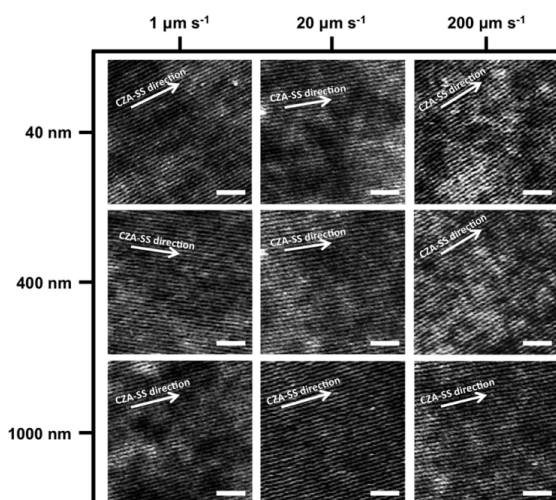


그림 10. PS-*b*-PMMA 필름 두께 및 샘플 이동 속도(cold zone annealing(CZA)-soft-shearing(SS)이 작용하는 방향)와 분자 집합체의 배향 간의 관계(scale bar: 200 nm).²⁹ Reproduced with permission of ACS Nano, Copyright (2012) American Chemical Society.

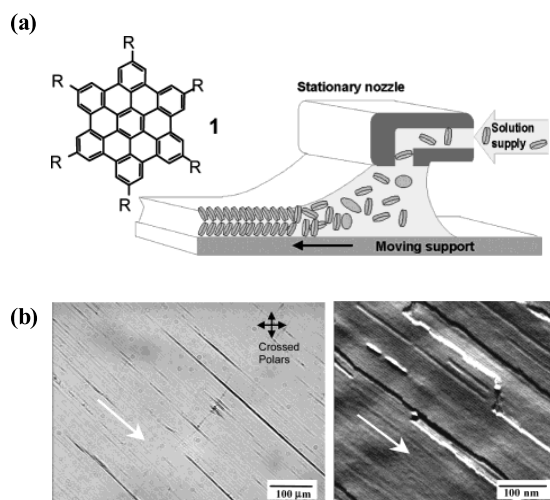


그림 11. (a) 헥사벤조코로넨(hexabenzocoronene, HBC) 유도체를 이용한 Zone casting 과정의 모식도. (b) Zone casting으로 만든 HBC 필름의 광학 현미경 이미지.³² Adapted with permission of J. Am. Chem. Soc. Copyright (2003) American Chemical Society.

체)가 존재할 경우 전기장에 의한 거시적 배향이 가능하다. 분자 집합체를 전기장에서 거시적으로 배향하는 연구에서는 일반적으로 직류 전압이 이용되고 있으나, 교류 전압도 이용 가능하다. 교류 전압의 경우, 화합물에 포함된 이온과 같은 불순물이 전기장에 의해 반응함으로써 나타나는 거짓 신호를 실제 화합물로부터 발생하는 신호와 구별해낼 수 있다. 이를 위해서는 교류 전압의 주파수를 조절함으로써 이온 등의 불순물에 의한 영향을 실험 데이터로부터 걸러내는 과정이 필요하다. 따라서 이온의 영향을 최소화할 수 있다는 점에서는 교류 전압이 직류 전압보다 적합할 수 있다. 앞에서 살펴본 다른 분자 배향 기술과 유사하게 전극 표면과 분자 사이의 계면에 의한 영향은 분자 배향의 관점에서 무시할 수 없는 요소다. 또한, 두 개의 전극 사이의 거리에 따라라도 분자의 배향 특성이 영향을 받으므로 분자 집합체의 종류와 가하고자 하는 전압에 따라서 두 전극 사이의 거리를 적절하게 설정하여 균일하게 유지하는 것이 분자 집합체의 거시적인 배향을 달성하기 위해서 중요하다.

지금까지 전기장을 이용하여 분자 집합체를 거시적으로 배향하는 연구는 다양한 종류의 분자에서 실현되어 왔다. 그 중 대표적인 예로는 나선형 고분자가 있다. 1990년 동경 공업대 Watanabe 교수와 Takezoe 교수의 공동 연구에서 리오토ropic 콜레스테릭 액정성의 poly(γ -benzyl-L-glutamate-co- γ -methyl L-glutamate)(PBMLG)가 강유전성을 나타낸다는 것이 전기장을 이용한 배향 실험 및 second-harmonic generation(SHG) 간섭법을 통해서 밝혀졌다.³⁵ 여기서 한 가지 주목해야 할 점은 폴리 펩타이드의 주사슬의 나선 구조가 PBMLG의 액정이 나타내는 강유전성을 안정화시킨다는 점이다. 즉, 주사슬의 아미드기 간의 수소 결합 및 dipole-dipole 상호 작용이 분자 집합체의 전기적인 특성에 큰 영향을 미친다는 점을 시사했다. 이와 관련하여 나고야 대학 Yashima 교수의 연구팀은 입체 규칙적인 *cis-transoidal* poly(phenylacetylene)의 유도체를 이용하여, 액정성 고분자의 거시적인 배향을 달성하였다(그림 13).³⁶ 그림 13에서 보이는 바와 같이 poly-L-1

지로 poly-L-1의 경우에도 주사슬의 안정한 나선구조로 인해서 측쇄에 달린 아미드기 간의 상호작용이 안정화된다. 이를 통해서 나선구조의 축을 따라 안정한 수소결합의 네트워크가 형성되어 아미드기가 한 방향으로 배열되고, 이 결과 각각의 고분자에 큰 이중극자 모멘트가 형성되어 전기장에 반응할 수 있게 된다.

또한, 전기장은 콜로이드 상태의 2차원 나노시트의 거시적인 배향을 조절하는 데도 이용할 수 있다. 동경 농공대의 Nakato 교수의 연구팀의 연구 결과에 따르면,³⁷ 그림 14에서 보이는 바와 같이, 층상 구조를 하고 있는 헥사니오베이트($K_4Nb_6O_{17}$)를 수용액 상에서 박리하여 얻어진 니오베이트 나노시트 용액에 전기장을 가하면, 니오베이트 나노시트의 거시적인 배향이 바뀌면서 편광 현미경의 직교 니콜(crossed nicol) 상태에서 복굴절에 의한 밝은 빛이 관찰되었다. 물론, 니오베이트 나노시트의 거시적인 배향 방향의 변화가 전기장에 반응하는 속도가 빠르지 않다는(∼수 초) 문제점이 있지만, 교류 전압만으로 2차원 나노시트의 거대한 모노 도메인을 형성할 수 있다는 점에서 전기장의 장점은 니오베이트 나노시트 이외의 다른 2차원 나노 콜로이드 재료의 거시적인 배향을 위한 연구에서도 그 응용이 기대된다.

전기장을 이용한 블록 공중합체의 거시적인 배향에 관한 연구는 1991년의 Amundson 교수의 연구를 시작으로 최근까지 활발하게 이루어져 왔다.³⁸⁻⁴² 블록 공중합체의 미세상 분리 구조의 분리된 영역 간의 유전율의 차이($\Delta\epsilon$)에 제곱에 비례하는 힘이 전기장에서 작용하기 때문에, 블록 간의 유전율의 차이는 거시적인 배향을 달성하는 데 있어서 중요한 요소다. 그러나 위에서 설명한 zone annealing이나 zone casting에 비해서 분자량이 큰 블록 공중합체를 배열하기 힘들고, 일반적인 블록 공중합체의 $\Delta\epsilon$ 수치가 크지 않아서, 블록 공중합체의 거시적인 배향을 전기장을 이용하여 달성한 예는 많지 않다.

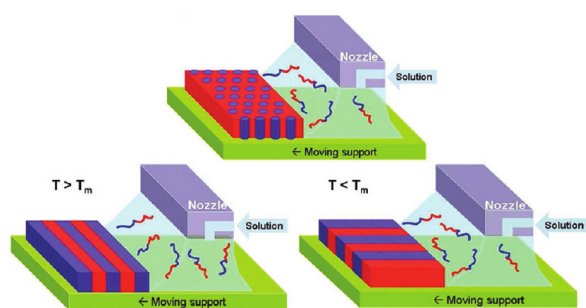


그림 12. Zone casting 기술을 이용한 블록 공중합체의 거시적인 배향.³⁴ Reproduced with permission of J. Am. Chem. Soc. Copyright (2011) American Chemical Society.

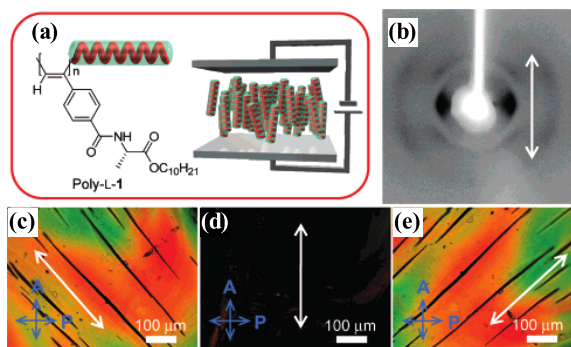


그림 13. (a) 전기장에서 액정성 poly-L-1의 거시적 배향의 모식도. (b) WAXD 패턴(Through view). (c-e) 거시적으로 배향된 poly-L-1 필름의 편광 현미경 이미지. 흰색 화살표의 방향은 전기장의 방향을 의미한다.³⁶ Reproduced with permission of J. Am. Chem. Soc. Copyright (2007) American Chemical Society.

이 밖에도 본 고에서는 다루지 않았지만 전기장을 이용하여 고분자의 배향을 조절하는 기술에는 electrospray deposition과 electrical poling이 있다. 관심있는 독자는 관련 총설을 참고하기 바란다.^{43,44}

2.5 자기장의 이용

모든 물질은 자기장에 의해서 배향될 수 있다.⁴⁵⁻⁴⁷ 다만, 정도의 차이가 있을 뿐이다. 먼저, 지구상의 모든 물질을 크게 두 가지로 분류하면, 자성 물질과 반자성 물질로 나눌 수 있다. 그리고 두 물질군의 수적인 비율은 대략 1 대 99로 알려져 있다. 대부분의 유기 화합물은 이 99%의 반자성 물질에 속한다(그림 15). 즉, 대부분의 고분자 및 초분자 집합체도 전체적으로 반자성을 띠기 때문에, 이전까지는 자기장에 의한 영향을 크게 받지 않는 물질로 여겨져 왔다. 그러나 10 Tesla 이상의 강력한 자기장을 생성하는 초전도형 자기장 장치가 1990년대를 전후로 점차 보급되면서, 강한 자기장 조건에서 고분자 및 분자 집합체가 받는 영향에 대한 연구가 활발하게 이루어지게 되었다.⁴⁸ 그리고 그 결과 다양한 종류의 분자 집합체가 자기장 내에서 거시적으로 배향될 수 있다는 것이 밝혀졌다.

반자성의 분자 하나가 자기장 내에서 받는 배향 에너지(E_{align})는 다음과 같이, 분자의 이방성 자화율과 자기장의 세기에 비례한다.

$$\text{개개의 분자의 경우: } E_{align} \propto -\Delta\chi B^2$$

- $\chi_{//}$, $\chi_{\perp}$: 분자 내의 수직을 이루는 두축 방향의 자화율
- 이방성 자화율: $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$
- 자기장의 세기: B (Tesla)

예를 들어, 10 Tesla 정도의 강한 자기장을 이용할 수 있다 하더라도, 일반적인 유기 분자의 $\Delta\chi$ 값은 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 정도로 매우 작기 때문에, 하나의 유기 분자가 자기장에서 받는 배향 에너지의 크기는 특정 온도에서의 열 에너지($k_B T$)에 비해서 작다. 그러나 분자가 모여서 집합체를 형성하고 분자 집합체가 다시 모여서 큰 도메인을 형성하면, 도메인 안에 포함된 분자의 수(N)에 비례하는 배향 에너지가 분자 집합체에 작용하게 된다.

$$\text{분자 집합체의 경우: } E_{align} \propto -N\Delta\chi B^2$$

즉, 도메인의 크기가 클수록 배향 에너지가 증가하며, 배향 에너지의 크기가 분자 집합체의 배향을 방해하는 열 에너지를 넘어서면, 거시적인 분자 배향이 가능해진다. 따라서, 일반적인 분자 집합체가 자기장에서 거시적으로 배향되기 위해서는 1) 분자 집합체가 이방성 자화율을 가져야 하고, 2) 분자 집합체의 도메인 크기가 마이크로미터 수준에 달해야 하며, 3) 형성된 거대한 도메인이 배향 에너지에 의해서 움직일 수 있을 정도로 계의 점성이 낮아야 한다.

이러한 자기장의 특성을 이용한 분자 집합체의 거시적인 배향에 관한 연구는 1982년 독일 막스 플랑크 연구소의 Maret

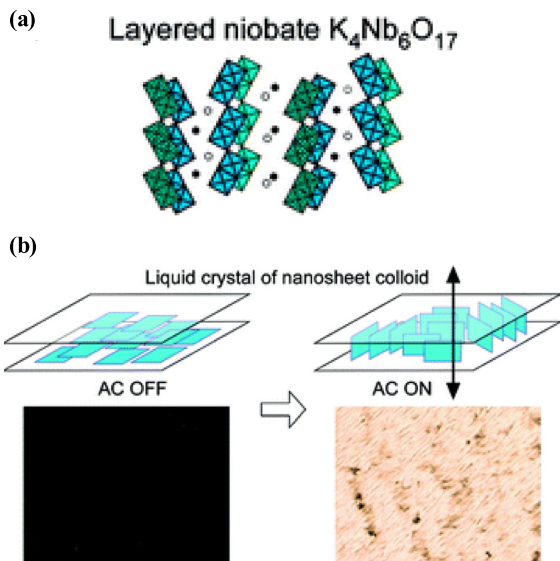


그림 14. 전기장을 이용한 니오베이트 나노시트의 거시적인 배향 제어.³⁷ Reproduced with permission of *J. Am. Chem. Soc.* Copyright (2006) American Chemical Society.

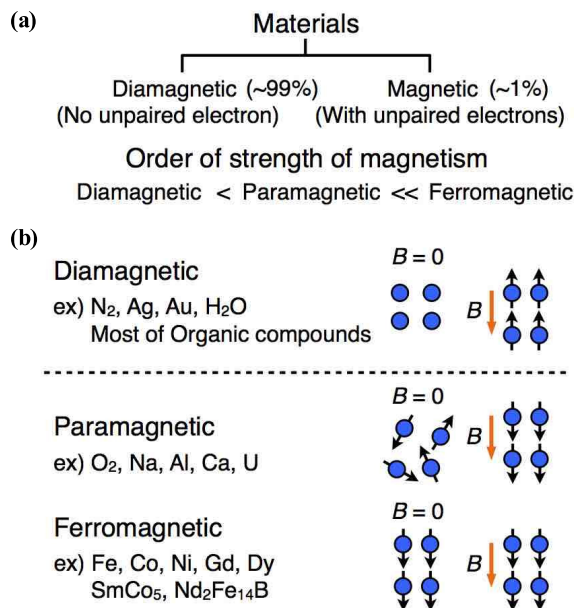


그림 15. (a) 자기적 성질에 의한 물질의 분류. 자성 물질에는 상자성(paramagnetic)과 강자성(ferromagnetic) 물질이 속한다. (b) 반자성, 상자성, 강자성 물질의 예와 각각의 물질에 존재하는 자기 모멘트(검정색 화살로 표시함)의 배열 방향. 반자성 물질은 외부 자기장의 반대 방향으로 자화가 일어난다.

교수에 의한 액정성 고분자의 연구를 시작으로, 초기에는 다양한 액정성 고분자의 배향에 관한 연구가 주로 이루어졌다.⁴⁹ 그러던 중, 1997년에 UC 산타바바라 캠퍼스 Stucky 교수의 연구팀이 자기장을 이용하여 메소포러스 실리카의 채널을 거시적으로 배향하는 데 성공하면서,^{50,51} 이후 자기장을 이용하여 초분자 집합체의 거시적인 배향을 제어하는 다양한 연구 결과가 보고되어 왔다.

KAIST의 최성민 교수는 2002년부터 액정성을 나타내는 메탈로포르피라진 분자의 집합체를 자기장을 이용하여 거시적으로 배향하는 연구를 진행해 왔으며(그림 16),⁵²⁻⁵⁴ 2008년에는 메탈로포르피라진의 칼럼 구조를 넓은 영역에(3 cm × 3 cm) 걸쳐서 배향하는 데 성공했다.⁵⁴ 특히, 최성민 교수의 연구팀이 사용한 메탈로포르피라진 분자의 중심에는 상자성의

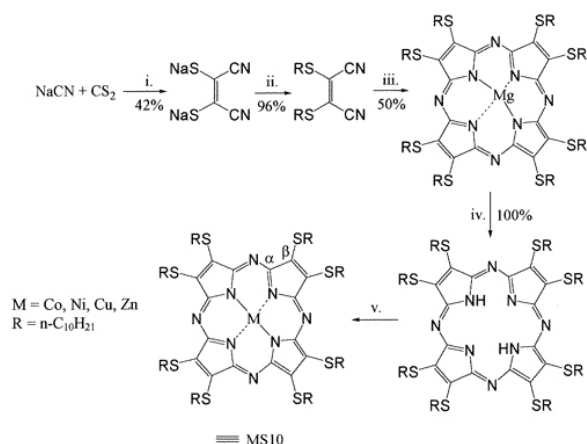


그림 16. 메탈로포르피라진의 합성 과정 및 분자 구조.⁵² Reproduced with permission of *Chem. Mater.* Copyright (2002) American Chemical Society.

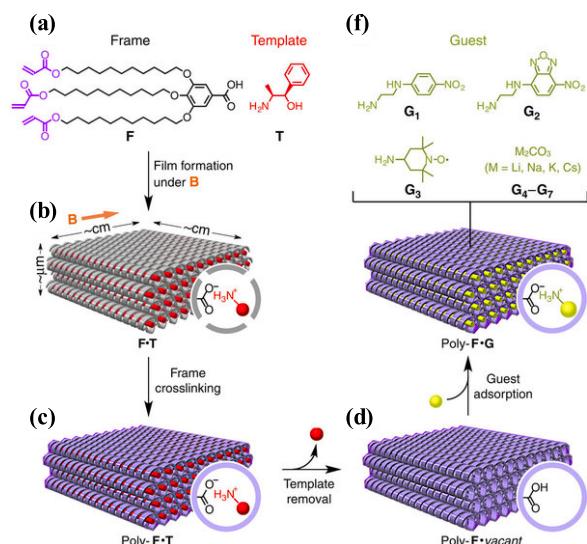


그림 17. (a) 산 염기 반응을 통해서 액정을 형성하는 두 분자의 분자구조 (b) 자기장을 이용하여 거시적으로 배향된 액정성 초분자 집합체의 필름. (c) 아크릴기의 *In-situ* 중합 반응을 통해서 형성된 고분자 필름. (d) 고분자 필름으로부터 아미노 알콜 분자(T)를 제거하여 형성한 다공성 필름. (e) 다공성 필름에 새로운 게스트 분자를 도입하여 형성한 기능성 필름.⁵⁶

전이 금속 원소가 배위되어 있어서 다른 유기 화합물에 비해서, 상대적으로 약한 자기장(~1 Tesla)에서도 거시적인 배향을 이룰 수 있다는 장점이 있다. 관련하여 2005년에 독일 막스 플랑크 연구소 Mullen 교수의 연구팀도 자기장을 이용하여 HBC 유도체의 분자 집합체를 거시적으로 배향함으로써 OFET (organic field-effect transistor) 디바이스의 성능을 향상시킬 수 있었다는 연구 결과를 발표하였다.⁵⁵ 메탈로포르피라진의 예와는 대조적으로 Mullen 교수의 연구팀이 이용한 HBC의 경우, 거시적인 배향을 달성하기 위해서 20 Tesla의 세기를 갖는 매우 강한 자기장이 필요했다.⁵⁵

최근 본 필자는 리오토로픽 액정성 초분자 집합체를 자기장(10 Tesla) 내에 넣고, 천천히 용매를 증발시킨 결과, ~10 cm²에 가까운 넓은 면적에 걸쳐 초분자 집합체의 마이크로 도메인을 단일 방향으로 배향하는 데 성공했다(그림 17).⁵⁶ 액정성 초분자 집합체는 중합가능한 아크릴기를 포함한 분자 F와 키랄리티를 갖는 분자 T의 두 성분으로 이루어져 있어서, 자기장 내에서 용매를 증발시켜 얻어진 필름을 감마선을 이용하여 중합함으로써, 가교 중합된 불용성의 고분자 필름을 만들었다. 얻어진 고분자 필름 내에(그림 18) 약한 상호작용으로 결합되어 있는 분자 T를 제거함으로써 거시적으로 배향된 채널을 갖는 다공성 고분자 필름을 만들었다. 이 필름에 새로운 게스트 분자를 도입함으로써, 새로운 게스트 분자가 거시적으로 배향된 고분자 필름을 용이하게 제조할 수 있음을 확인했다. 특히, 비선형 광학적 특성을 나타내는 파라니트로아닐린의 유도체 G₁을 도입한 결과, 비선형 광학적 특성을 갖는 고분자 필름을 형성하는 데 성공했다. 또한, 이를 통해서 새로 도입한 G₁이 다공성 고분자 필름 내에 키랄한 방식으로 집적되어 있음을 확인할 수 있었다.

미국 예일 대학의 Osuji 교수의 연구팀은 필자의 연구와 유사한 액정성 초분자 시스템을 이용하여, 자기장에서 초분자 집합체의 칼럼 구조를 기반에 대해서 수직으로 배향시킨

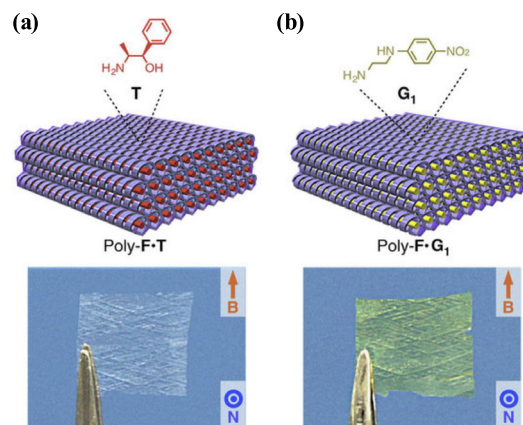


그림 18. (a) 아미노 알콜(T)을 함유한 고분자 필름. (b) 아미노 알콜(T)을 파라니트로아닐린 유도체(G₁)로 치환한 고분자 필름.⁵⁶

후 중합함으로써 기반에 대해서 수직 방향으로 배향된 채널을 갖는 다공성 필름을 형성하는 데 성공했다.^{57,58} 자기장을 위에서 설명한 다른 분자 배향 기술에 비해서 다양한 종류의 분자 집합체에 적용이 가능하기 때문에, 최근 KAIST 이희승 교수의 연구팀에 의해서 보고된 펩타이드 결정의 거시적인 배향에 이르기까지⁵⁹ 흥미롭고 다양한 연구 결과가 속속 보고되고 있다. 또한, 앞으로도 자기장을 이용한 많은 연구가 진행될 것으로 기대된다.

3. 결론

서론에서 소개한 바와 같이, 최근 10년간 신규 화합물의 수가 폭발적으로 증가한 사실을 CAS 웹사이트를 통해서 확인할 수 있었다. 물론, 앞으로도 인류가 이용하는 화합물의 다양성을 유지하거나 증대해 나가려는 노력은 필요할 것이다. 그러나 “구슬이 서말이라도 꿰어야 보배”라는 우리 속담처럼, 우리가 현재 가지고 있는 분자의 라이브러리를 어떻게 이용할 것인가에 대한 진지한 고민도 필요한 시점에 다다른 것 같다. 이러한 관점에서, 본 고에서는 고분자 및 초분자 집합체를 거시적으로 배향하는 기술 중 대표적인 다섯 가지를 간략히 소개하였다. 본론에서 살펴본 바와 같이, 각각의 분자 배향 기술별로 장단점이 있기 때문에, 이용자가 자신이 다루는 분자의 특성을 고려하여 적절한 기술을 선정하고, 그 이후에도 최상의 결과를 얻기 위한 최적화 과정이 필요하다. 본 고에서 소개하지 못한 분자 배향 기술에 대해서는 관련 총설을 참고하기 바란다.⁶⁰

참고문헌

- (a) <http://www.cas.org/content/chemical-substances>. (b) <http://www.cas.org/content/chemical-substances/cas-registry-100-millionth-fun-facts>.
- Martin Brasier, *Darwin's Lost World: The hidden history of animal life*, Oxford Univ. Press, New York, 2010.
- Peter J. Morris, *Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules*, Chemical Heritage Foundation, Philadelphia, 2005.
- J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Wiltshire, 2009.
- S. I. Stupp and L. C. Palmer, *Chem. Mater.*, **26**, 507 (2014).
- T. Aida, E. W. Meijer, and S. I. Stupp, *Science*, **335**, 813 (2012).
- K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet, and S. Acharya, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 014109 (2008).
- G. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **254**, 1312 (1991).
- K. Koo, H. Ahn, S.-W. Kim, D. Y. Ryu, and T. P. Russell, *Soft Matter*, **9**, 9059 (2013).
- X. Gu, I. Gunkel, and T. P. Russell, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 371: 20120306 (2013).
- F. H. Schacher, P. A. Rugar, and I. Mannes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7898 (2012).
- M. C. Stuparu, A. Khan, and C. J. Hawker, *Polym. Chem.*, **3**, 3033 (2012).
- J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, and Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1325 (2010).
- M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, and T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 5570 (2006).
- D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Adv. Mater.*, **16**, 1736 (2004).
- V. Pelletier, D. H. Adamson, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 163105 (2007).
- A. P. Marencic, D. H. Adamson, P. M. Chaikin, and R. A. Register, *Phys. Rev. E*, **81**, 011503 (2010).
- M. W. Wu, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Phys. Rev. E*, **74**, 040801R (2006).
- A. P. Marencic, M. W. Wu, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Macromolecules*, **40**, 7299 (2007).
- D. E. Angelescu, J. H. Waller, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Adv. Mater.*, **17**, 1878 (2005).
- H. J. Jung, J. Chang, Y. J. Park, S. J. Kang, B. Lotz, J. Huh, and C. Park, *Macromolecules*, **42**, 4148 (2009).
- D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Macromolecules, Adv. Mater.*, **19**, 2687 (2007).
- J. Xue, G. Singh, Z. Qiang, A. Karim, and B. D. Vogt, *Nanoscale*, **5**, 7928 (2013).
- G. Singh, K. G. Yager, D. M. Smilgies, M. M. Kulkarni, D. G. Bucknall, and A. Karim, *Macromolecules*, **45**, 7107 (2012).
- W. G. Pfainn, *Science*, **135**, 1101 (1962).
- T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, and K. Kimishima, *Macromolecules*, **32**, 952 (1999).
- J. Bodycomb, Y. Funaki, K. Kimishima, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, **32**, 2075 (1999).
- B. C. Berry, A. W. Bosse, J. F. Douglas, R. L. Jones, and A. Karim, *Nano Lett.*, **7**, 2789 (2007).
- G. Singh, K. G. Yager, B. Berry, H. C. Kim, and A. Karim, *ACS Nano*, **6**, 10335 (2012).
- L. Burda, A. Tracz, T. Pakula, J. Ulanski, and M. Kryszewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **16**, 1737 (1983).
- A. Tracz, E. El Shafee, J. Ulanski, J. K. Jeszka, and M. Kryszewski, *Mater. Sci.*, **14**, 181 (1988).
- A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, and T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1682 (2003).
- W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **17**, 684 (2005).
- C. B. Tang, W. Wu, D.-M. Smilgies, K. Matyjaszewski, and T. Kowalewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11802 (2011).

35. B. Park, J. Watanabe, Y. Kinoshita, and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L136 (1998).
36. K. Okoshi, T. Kajitani, K. Nagai, and E. Yashima, *Macromolecules*, **41**, 258 (2008).
37. T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, and H. Miyata, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8934 (2011).
38. K. Amundson, E. Helfand, D. D. Davis, X. Quan, S. S. Patel, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **24**, 6546 (1991).
39. Y. Tsoi and D. Andelman, *Macromolecules*, **35**, 5161 (2002).
40. E. Gurovich, *Macromolecules*, **27**, 7339 (1994).
41. T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, and T. P. Russell, *Science*, **273**, 931 (1996).
42. T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, and H. M. Jaeger, *Macromolecules*, **33**, 3250 (2000).
43. A. Jaworek, *J. Mater. Sci.*, **42**, 266 (2007).
44. L. R. Dalton, P. A. Sullivan, and D. H. Bale, *Chem. Rev.*, **110**, 25 (2010).
45. A. K. Geim, M. D. Simon, M. I. Boamfa, and L. O. Heflinger, *Nature*, **400**, 323 (1999).
46. M. V. Berry and A. K. Geim, *Eur. J. Phys.*, **18**, 307 (1997).
47. A. Geim, *Phys. Today*, **51**, 36 (1998).
48. T. Kimura, *Polym. J.*, **35**, 823 (2003).
49. G. Maret and K. Dransfeld, *Strong and Ultrastrong Magnetic Fields and Their Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 1985, Chapter 4.
50. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9466 (1997).
51. S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka, *Science*, **278**, 264 (1997).
52. B. D. Pate, S.-M. Choi, U. Werner-Zwanziger, D. V. Baxter, J. M. Zaleski, and M. H. Chisholm, *Chem. Mater.*, **14**, 1930 (2002).
53. J.-H. Lee, S.-M. Choi, B. D. Pate, M. H. Chisholm, and Y.-S. Han, *J. Mater. Chem.*, **16**, 2785 (2006).
54. H.-S. Kim, S.-M. Choi, J.-H. Lee, P. Busch, S. J. Koza, E. A. Verploegen, and B. D. Pate, *Adv. Mater.*, **20**, 1105 (2008).
55. I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, N. Stutzmann, D. Wasserberg, H. J. Wondergem, P. C. M. Christianen, A. P. H. J. Schenning, D. M. de Leeuw, Z. Tomovic, J. Wu, K. Mullen, and J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16233 (2005).
56. C. Li, J. Cho, K. Yamada, D. Hashizume, F. Araoka, H. Takezoe, T. Aida, and Y. Ishida, *Nat. Commun.*, **6**, 8418 (2015).
57. X. Feng, M. E. Tousley, M. G. Cowan, B. R. Wiesenauer, S. Nejati, Y. Choo, R. D. Noble, M. Elimelech, D. L. Gin, and C. O. Osuji, *ACS Nano*, **8**, 11977 (2014).
58. X. Feng, S. Nejati, M. G. Cowan, M. E. Tousley, B. R. Wiesenauer, R. D. Noble, M. Elimelech, D. L. Gin, and C. O. Osuji, *ACS Nano*, **10**, 150 (2016).
59. S. Kwon, B. J. Kim, H.-K. Lim, K. Kang, S. H. Yoo, J. Gong, E. Yoon, J. Lee, I. S. Choi, H. Kim, and H.-S. Lee, *Nat. Commun.*, **6**, 8747 (2015).
60. H. Hu, M. Gopinadhan, and C. O. Osuji, *Soft Matter*, **10**, 3867 (2014).