

[Review]

www.whxb.pku.edu.cn

## 基于静态呼吸图技术的图案化方法

李磊\* 钟雅文 陈财康 李剑

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 对呼吸图技术制备二维有序多孔结构的研究进展进行了综合评述, 并重点介绍了本课题组发展的静态呼吸图技术. 利用静态呼吸图法, 可制备高度有序的聚合物、聚合物/无机物微孔膜. 这些有序的结构可以直接应用于光掩膜. 进一步, 多孔聚合物膜可以被紫外光交联和改性. 表面改性的多孔聚合物膜可以用于细胞支架. 而交联的聚合物/无机物前驱体微孔膜可以用来制备无机纳米材料阵列. 结果表明, 静态呼吸图技术是一种简单、高效的对聚合物、聚合物/无机物薄膜进行图案化的通用方法, 并展示了图案化薄膜广阔的功能化前景.

**关键词:** 静态呼吸图; 嵌段聚合物; 图案化

中图分类号: O647

## A Novel Path to Patterning Based on the Static Breath Figure Technique

LI Lei\* ZHONG Ya-Wen CHEN Cai-Kang LI Jian

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** The breath figure technique is one of the most promising strategies for the fabrication of large-sized patterns containing an ordered two-dimensional array of holes. In this review, particular emphasis is placed on the static breath figure technique, which is a robust methodology suitable for various polymers including linear polystyrene (PS), amphiphilic diblock copolymers and polymer/inorganic precursor hybrid films. The resultant highly ordered microporous polymer films can be used as a mask for lithography. Moreover, the microporous polymer films can be surface modified and cross-linked by UV irradiation. The surface modified films can potentially be applied as a cell scaffold and the cross-linked polymer/hybrid films can be used as templates for the growth of nanomaterial arrays.

**Key Words:** Static breath figure; Block copolymer; Patterning

图案化是当今微/纳米技术的一个重要研究领域, 广泛应用于集成电路、信息存储设备、显示器生产以及微型电气-机械系统、小型传感器、生物芯片、光子晶体、微光学元件和二元光学元件的制造<sup>[1]</sup>. 目前, 在实现图案化的各种方法中, 主要依靠光刻蚀法、模板法、软模板法、自组装以及胶体晶模板等技术<sup>[2-6]</sup>. 与光刻蚀法相比, 自组装法不需要光掩膜和复杂的设备, 具有简便、高效等突出优点, 越来越得到化学家、物理学家以及生物学家的重视. 呼吸图法

是自组装方法中最为简单有效的一种大面积制备二维有序多孔结构的手段. 呼吸图法由水气凝结在基板上, 形成雾状水滴而得名. 这种现象在 1911 年最早由 Rayleigh<sup>[7]</sup>进行了研究. 1994 年, François 等<sup>[8]</sup>基于这种方法得到了有序多孔聚合物膜, 其基本操作流程如图 1 所示: 把聚合物溶解于和水不相溶的低沸点有机溶剂中(常用的多为氯仿或者二硫化碳), 然后在潮湿气流创造的高湿度环境下, 滴在基板上. 溶液中的溶剂快速挥发, 溶液表面的温度随之降低,

Received: November 15, 2009; Revised: January 4, 2010; Published on Web: March 2, 2010.

\*Corresponding author. Email: lilei@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2186296.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50703032, 20974089), Outstanding Young Scientists Foundation of Fujian Province, China (2009J06029) and Program for New Century Excellent Talents of Ministry of Education of China.

国家自然科学基金(50703032, 20974089), 福建省杰出青年基金(2009J06029)和教育部新世纪人才基金项目资助李磊, 2001 年 7 月–2003 年 6 月在北京大学化学与分子工程学院高分子系从事博士后研究.

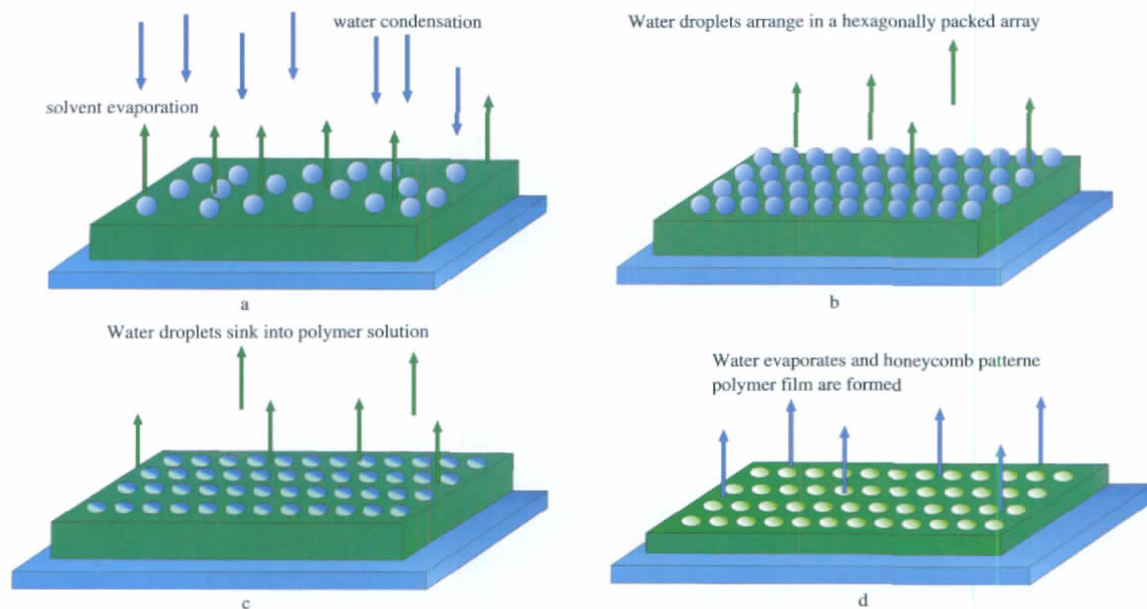


图 1 呼吸图法制备蜂窝状有序多孔聚合物薄膜

Fig.1 Schematic illustration of highly ordered honeycomb polymer film formation by breath figure technique

使高湿度环境中的水蒸气在聚合物溶液表面凝结成微小的球状液滴. 液滴在表面对流和热毛细管力的作用下, 通过自组装形成有序排列而分散在聚合物溶液中. 由于水的表面张力作用, 随着溶剂的挥发, 聚合物会吸附并沉淀在水/有机溶剂界面处, 把水滴的有序排列结构复制并固定下来, 同时又防止了水滴的凝聚. 最后, 当溶剂和水完全挥发后, 蜂窝状有序排列的孔就会留在聚合物膜上.

星型、嵌段和接枝共聚物以及具有刚性链段的共轭高分子都可以用呼吸图法来制备蜂窝状多孔膜, 其孔径尺寸可介于几百纳米到几百微米之间<sup>[9-13]</sup>, 并且被开发出越来越多的应用. 近年来, 人们对呼吸图图案化的研究进一步深入, 如在原有多孔结构为圆孔的基础上, Han 等<sup>[14]</sup>通过改变潮湿气流的速率与方向, 制备了椭圆形的微孔结构; Qiao 等<sup>[15]</sup>利用透射电镜的铜网作为基板, 得到了高度规整的多孔聚合物薄膜, 突破了之前呼吸图图案化研究一直停留在平面上的限制; Rodriguez-Hernandez 等<sup>[16]</sup>则将呼吸图技术与嵌段共聚物的自组装相结合, 制得了表面微/纳米多级有序结构的聚合物薄膜, 其表面化学组成与形貌可随外界环境的变化做出相应的响应. 但是, 由于呼吸图技术包含复杂的热力学和动力学过程, 其机理一直未被完全揭示. 人们利用呼吸图法制备高度有序的多孔聚合物膜, 大多基于经验性的方法, 还不能通过调控实验条件得到所预期的结构. 但我们相信, 随着实验数据的进一步积累与总

结, 人们对呼吸图法机理的认识将更加准确与全面, 利用呼吸图制备有序结构也会取得长足发展. 在本文中, 我们根据文献以及本课题组的一些相关研究, 对目前的呼吸图图案化研究进行了综合评述.

### 1 静态呼吸图技术与聚合物膜的图案化

如引言中所述, 利用呼吸图法制备有序多孔聚合物膜操作简单, 但是机理却非常复杂, 这是因为呼吸图法的实验过程是一个非等温、非平衡态过程, 实验中影响结果的变量很多, 包括聚合物的化学性质和结构, 选择的有机溶剂与衬底, 环境温度与湿度, 气流速率和溶液浓度等. 因此, 目前研究人员利用呼吸图法制备高度有序的多孔聚合物膜, 大多基于经验性的方法, 还无法通过调控实验条件得到所预期的结构. 人们一般利用动态呼吸图法制备多孔聚合物膜, 即在气流通过聚合物溶液前, 首先经过装满水的容器, 以产生潮湿的气流, 调控环境的相对湿度. 由于不同研究者使用的都是自己搭建的设备, 加上动态法中气流通过溶液表面造成的扰动, 所以不同研究小组所报道结果各不相同, 甚至互相矛盾. 最近, 我们利用静态呼吸图法制备聚合物多孔膜, 实现了重复性好、批量化. 所谓静态呼吸图法就是在滴膜以前, 在密封容器中预先用水蒸汽饱和, 然后再滴膜. 这样就避免了气流扰动以及相对湿度控制所造成的偏差. 在动态呼吸图法中, 嵌段共聚物以及带有极性末端基的聚合物因为具有较高的链节密度, 可

以有效稳定水滴,防止其互相凝聚,被认为是制备有序多孔膜理想的材料.利用静态呼吸图法时,当选用具备以上特点的聚合物时,同样能制得高度有序的聚合物多孔膜,甚至对于非极性的聚苯乙烯(PS),我们也可以实现薄膜孔结构的规整化,因此静态呼吸图法是一种制备有序多孔聚合物膜既简便又通用的方法<sup>[17-21]</sup>.

利用静态呼吸图法选用非极性的聚苯乙烯(PS)可制得的有序多孔聚合物膜,如图 2(a, b)所示.其中图 2a 是 PS 多孔膜的照片,由于薄膜具有高度有序的微观孔结构,在光衍射和干涉作用下,呈现珍珠母贝色<sup>[22]</sup>.从图 2b 中可以看出,薄膜表面由排列规整、尺寸均匀的蜂窝状多孔结构构成,多孔之间相互贯穿,说明凝结的水滴在自组装排列的最后阶段,发生了一定程度的凝聚.从图 2b 插图的快速傅里叶变换可以发现一阶和高阶衍射斑点,足以证明薄膜孔结构的规整性.图 2(c, d)为利用静态呼吸图法选用聚苯乙烯-*b*-聚丙烯酸(PS-*b*-PAA)嵌段聚合物制得的有序多孔聚合物膜图.图 2c 是 PS-*b*-PAA 嵌段聚合物呼吸图法成膜后的照片.从薄膜所呈现的珍珠母贝色可知,其具有高度有序的微观孔结构.由于溶液黏度、水相与溶剂相的界面张力差以及成膜过程中

聚合物沉积速率的差异<sup>[13]</sup>,由不同聚合物得到的多孔膜的尺寸与形貌并不相同.与 PS 膜相互贯穿的多孔结构不同,PS-*b*-PAA 膜的多孔结构是呈孤立规整排列的(见图 2d 插图),原因在于 PS-*b*-PAA 是一种两亲性聚合物,在选择性溶剂中具有较高的链节密度,可以有效稳定水滴,防止其互相凝聚<sup>[23]</sup>.

## 2 图案化薄膜热稳定性与耐有机溶剂性的提高

利用呼吸图法制备的图案化聚合物膜,在实际应用中的最大问题是热稳定性和耐有机溶剂性不高,为此人们主要采取两种途径来提高其热稳定性和耐有机溶剂性.一种是交联法,如 Shimomura 等<sup>[24]</sup>利用呼吸图法,将两亲性嵌段共聚物、含环氧基的双酚 A 齐聚物和阳离子固化剂的混合溶液浇铸成聚合物薄膜,在紫外光照射下交联,然后在 150 °C 下退火使交联完全,得到的薄膜在双酚 A 齐聚物的良溶剂氯仿中浸泡 48 h,其蜂窝状孔结构仍得以保存;Srinivasarao 等<sup>[25]</sup>则利用呼吸图法,用含叠氮基团的聚苯撑乙炔浇铸聚合物薄膜,再在 300 °C 下热处理 1 h,制得耐有机溶剂的蜂窝状多孔结构.但是以上方法使用的聚合物需要含有特定的交联基团,这就

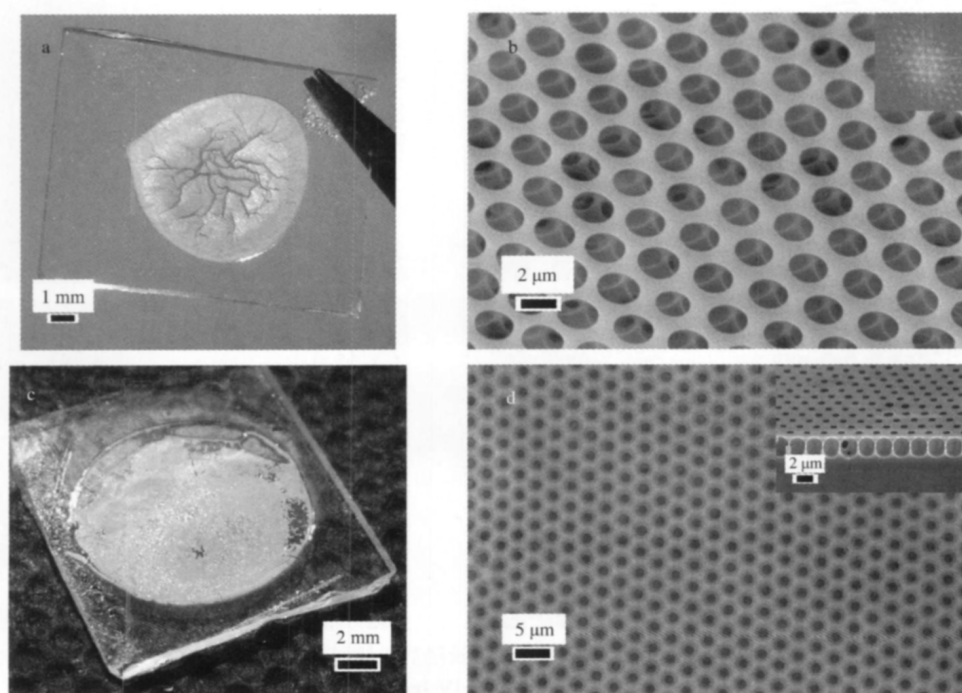


图 2 用各种不同聚合物得到的多孔聚合物薄膜照片与 SEM 照片

**Fig.2 Photograph and SEM images of micro-porous polymer films with different polymers**

a) photograph of micro-porous PS film on a glass substrate, b) SEM image of micro-porous PS film taken at an oblique angle of 40°; c) photograph of micro-porous PS-*b*-PAA film on a glass substrate, d) SEM image of micro-porous PS-*b*-PAA film (Reprinted with permissions from Refs.[19,21]. Copyrights 2009 Royal Society of Chemistry and 2009 Elsevier)



极大地限制了聚合物材料的选择。

PS 是一种可以在强紫外光下交联的通用聚合物。关于 PS 的光化学交联机理, 被人们广泛接受的解释如下: 在光辐射过程中, 大分子失去 H 原子后形成大分子自由基。在固态状态下, 虽然高分子链段的运动受到限制, 但自由基却可以沿高分子链段移动, 直至被其它自由基或杂质所捕获。当两个大分子自由基距离足够近时, 就会发生交联反应<sup>[26]</sup>。与化学交联相比, 光交联是在室温下完成的, 这样更有利于多孔结构的保持。在交联的同时, 由于极性基团的引入, 聚合物膜表面的润湿性也得以改善。利用静态呼吸图法制备高度有序的 PS 薄膜(见图 2b), 紫外光交联 4 h 后, 得到的薄膜表面和侧面形貌如图 3(a, b)所示(紫外光波长 254 nm, 光源与样品表面的距离 10 cm)。可以看到, 三维多孔结构非常完整地保留了下来。由于 PS 的玻璃化温度( $T_g$ )约为 100 °C, 对于未交联的 PS 薄膜, 其多孔结构在  $T_g$  附近时开始坍塌, 加热到 120 °C 时则完全消失。经过紫外光交联后的 PS 在高温时的高分子链降解反应受到抑制, 从而使耐热性有了很大提高。图 3c 为交联后的 PS 多孔膜加

热到 250 °C 后保留下来的表面形貌, 耐热温度提高了将近 150 °C。图 3d 为交联后的 PS 薄膜经氯仿浸泡后的电镜照片, 结果表明, 即使对于 PS 的良溶剂, 经过光交联的薄膜, 其多孔结构同样得以保留。因此, 紫外光交联处理是一种简单、有效的提高 PS 薄膜热稳定性和耐有机溶剂性的方法。

提高图案化薄膜热稳定性与耐有机溶剂性的另一种途径是将薄膜的组成由聚合物转化为无机物。如 Bunz 等<sup>[27]</sup>利用呼吸图法, 将有机金属共轭高分子制得图案化薄膜, 在  $N_2$  气氛中, 500 °C 下煅烧得到组成元素为 Si-C-Co 的, 呈六边形有序排列的无机物图案。Chen 等<sup>[28]</sup>则通过呼吸图法, 选用嵌段共聚物(聚苯乙烯-*alt*-聚顺丁烯二酸酐)-*b*-聚苯乙烯(P(St-*alt*-MAn)-*b*-PS)制得图案化薄膜, 再浸入到 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTES)中, 利用氨基与酸酐的化学反应在薄膜中引入 Si 元素, 然后在空气中煅烧, 制得规整六边形  $SiO_2$  多孔膜。但是以上方法的不足之处在于: 涉及的化学反应过程复杂; 需要特定的反应基团; 聚合物和无机前驱体的选择有局限性。最近, 我们发展出了一种制备无机图案化薄膜简便

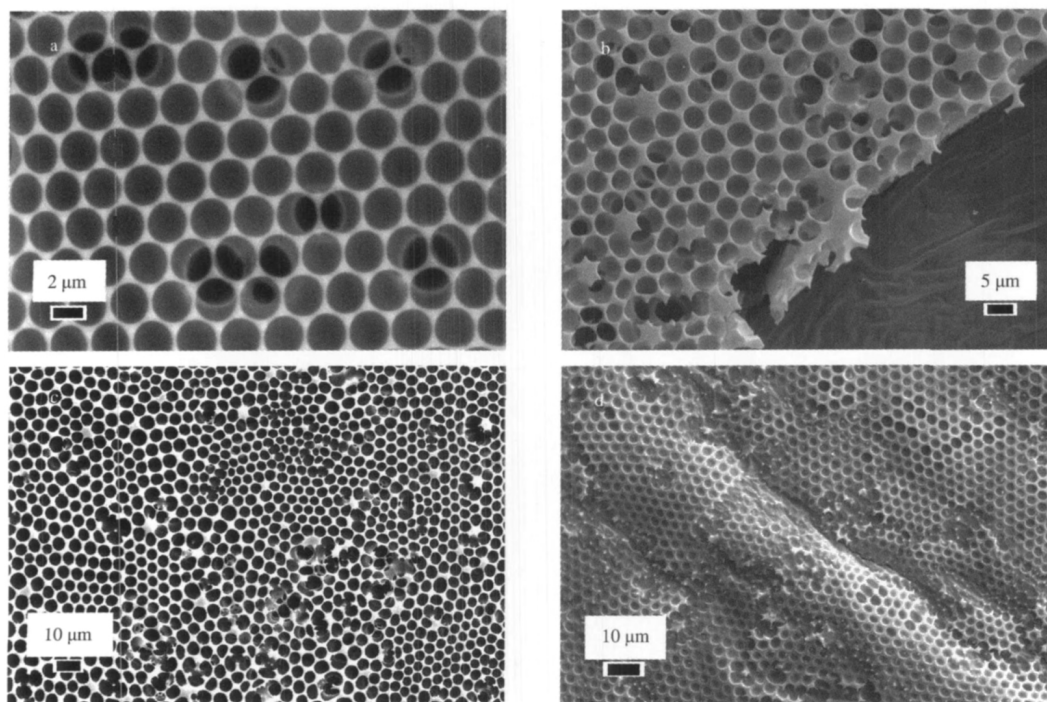


图 3 紫外光交联后的 PS 微孔膜及经热处理和溶剂浸泡后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of micro-porous PS films after 4 h UV irradiation and cross-linked micro-porous PS films after heating and rinsing

- SEM image of micro-porous PS film after 4 h UV irradiation, top view, b) SEM image of micro-porous PS film after 4 h UV irradiation,
  - SEM image of micro-porous PS film after 4 h UV irradiation and thermal treatment up to 250 °C,
  - SEM image of micro-porous PS film after 4 h UV irradiation and organic solvent immersion
- (Reprinted with permission from Ref.[19]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

而通用的方法,即将两嵌段共聚物与无机前驱体混合,利用静态呼吸图法制得有机无机杂化膜,再先后进行紫外光交联和煅烧处理,就可以得到高度有序的无机图案化薄膜.通过改变加入的无机前驱体,可以得到不同化学组分的无机图案化薄膜<sup>[20]</sup>.以制备图案化的  $\text{SiO}_2$  为例,利用静态呼吸图技术,选用两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 与  $\text{SiO}_2$  前驱体 APTES 的混合物,制得 PS-*b*-PAA/APTES 杂化膜.图 4a 是 PS-*b*-PAA/APTES 杂化膜在玻璃片上的数码照片.由于杂化膜具有高度有序的微孔结构(见图 4b),太阳光被散射后,形成七彩的珍珠母贝色<sup>[22]</sup>.图 4c 为经过光交联 4 h 后的杂化膜的表面形貌,图 4d 为煅烧后形成的高度有序的  $\text{SiO}_2$  图案.形成有序  $\text{SiO}_2$  图案的机理是,经过光交联后的 PS-*b*-PAA 基体,在煅烧过程中,断链和解链得到抑制,热分解速率大大降低,热稳定性得到极大提高<sup>[29]</sup>.因此,在煅烧过程中,交联后的 PS-*b*-PAA 基体可以起结构模板作用,在热解过程中逐渐被 APTES 分解生成的  $\text{SiO}_2$  所替代,最后形成了高度有序的  $\text{SiO}_2$  图案.所得到的  $\text{SiO}_2$  多孔膜与基板的结合非常牢,即使用超声波清洗也不能使之剥离下来.当选用不同的无机前驱体,

采用上述方法,可相应制得图案化的无机物模板,这些无机模板可以被进一步功能化,在集成电路、信息存储设备、微型电气-机械系统、小型传感器、光子晶体上有潜在的应用价值<sup>[1]</sup>.

### 3 图案化薄膜的功能化

利用呼吸图技术制备功能化的多孔结构,一直是人们努力的方向之一.由于在有序多孔结构形成过程中,水滴会在溶液表面凝聚,形成水-油两相界面,利用两相界面特有的 Pickering 效应,可以实现纳米颗粒的有序排列<sup>[30-33]</sup>.如 Russell 等<sup>[32]</sup>就利用此法在 PS 膜的孔壁自组装排列 CdSe 纳米颗粒.其次,利用呼吸图技术制备的图案化薄膜,其结构高度有序,将其与模板法、软模板法结合,就可用来制造极具应用价值的光子晶体、二色性滤光器以及微型器件<sup>[34-36]</sup>.如 Yabu 等<sup>[35]</sup>以呼吸图法得到的蜂窝状孔结构为模,浇铸聚二甲基硅氧烷(PDMS)前驱体后,在 300 °C 下固化 1 h,制得性质稳定的交联 PDMS 微镜头阵列.Boer 等<sup>[36]</sup>对呼吸图法得到的高分子膜用蓝光照射 10 min,使暴露面发生光交联,再气相沉积 40 nm 厚的铝,撕去表层结构后,用  $\text{CHCl}_3$  溶去可溶

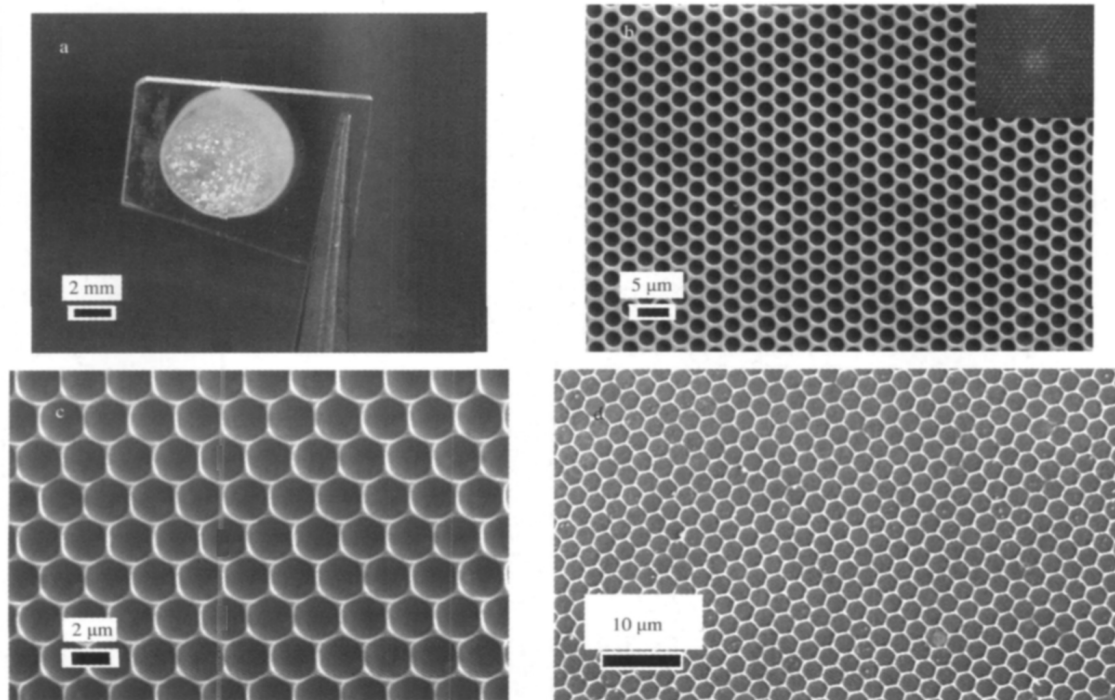


图 4 微图案化  $\text{SiO}_2$  的制备

Fig.4 Fabrication of micropatterned  $\text{SiO}_2$

a) photograph of honeycomb structured PS-*b*-PAA/APTES film on glass substrate, b) SEM image of the honeycomb structured PS-*b*-PAA/APTES film, c) SEM image of honeycomb structured PS-*b*-PAA/APTES film after 4 h UV irradiation, d) SEM image of the honeycomb structured silica pattern

(Reprinted with permission from Ref.[20]. Copyright 2009 American Chemical Society)



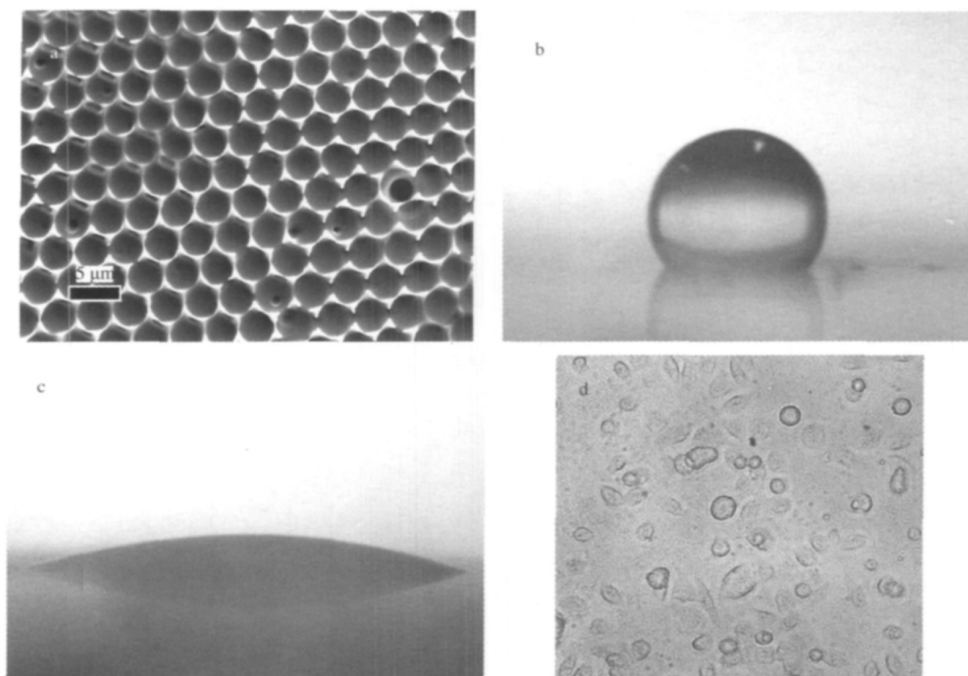


图5 微孔 SBS 膜在细胞支架中的应用

**Fig.5 Application of micro-porous SBS films on cell scaffold**

a) surface features of micro-porous SBS film after UV irradiation for 4 h, b) photograph of water droplet placed on honeycomb structured film before UV irradiation, c) photograph of water droplet placed on honeycomb structured film after 4 h UV irradiation, d) optical micrograph of A549 cells attached on honeycomb SBS film after 4 h cross-linking (Reprinted with permission from Ref.[18]. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

部分,得到了深度约为 160 nm 的微型铝杯阵列. 另外,利用呼吸图技术制备的图案化薄膜,其孔直径跨度可以从几百纳米到几百微米,根据孔的不同尺寸,可应用于多个领域. Bunz 等<sup>[20]</sup>认为,孔直径在 1 μm 左右的薄膜可用来制造光子能隙材料,2 μm 左右的可作为培养细胞的支架,到 5 μm 就表现出荷叶表面所特有的超疏水结构,到 10 μm 就可以作为微型容器,而对于纳米级别的多孔薄膜,则在气体感应、

能量传输材料和光伏设备上大有可为. 我们利用不同的技术将静态呼吸图制得的薄膜进一步功能化,将图案化的薄膜与细胞生物学、反应离子刻蚀技术、热化学气相沉积(TCVD)法及低温水热法结合起来,实现了细胞培养、硬模板制备以及无机纳米材料的图案化,进一步拓宽了图案化薄膜的应用范围.

利用静态呼吸图法制备了高度有序的多孔聚苯乙烯-*b*-聚丁二烯-*b*-聚苯乙烯(SBS)三嵌段共聚物薄

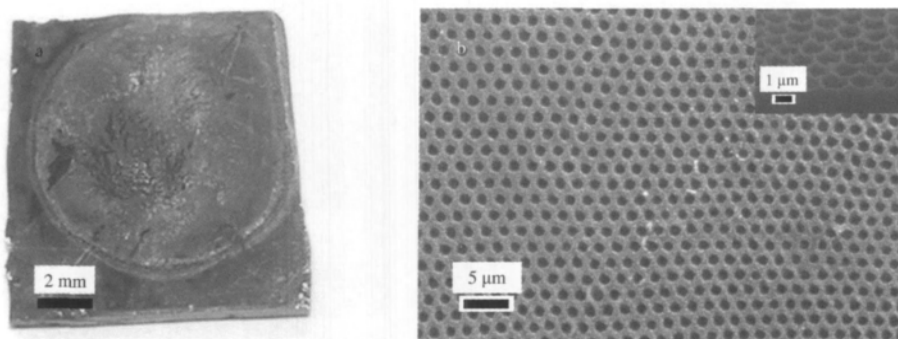


图6 呼吸图法刻蚀后硅片上的微图案

**Fig.6 Patterns on silicon wafer after breath figure lithography (BFL)**

a) photograph of micropatterned silicon wafer, b) SEM image of the micropatterns on silicon wafer by BFL, inset of (b) is cross-section morphology of functional silicon (Reprinted with permission from Ref.[21]. Copyright 2009 Elsevier)

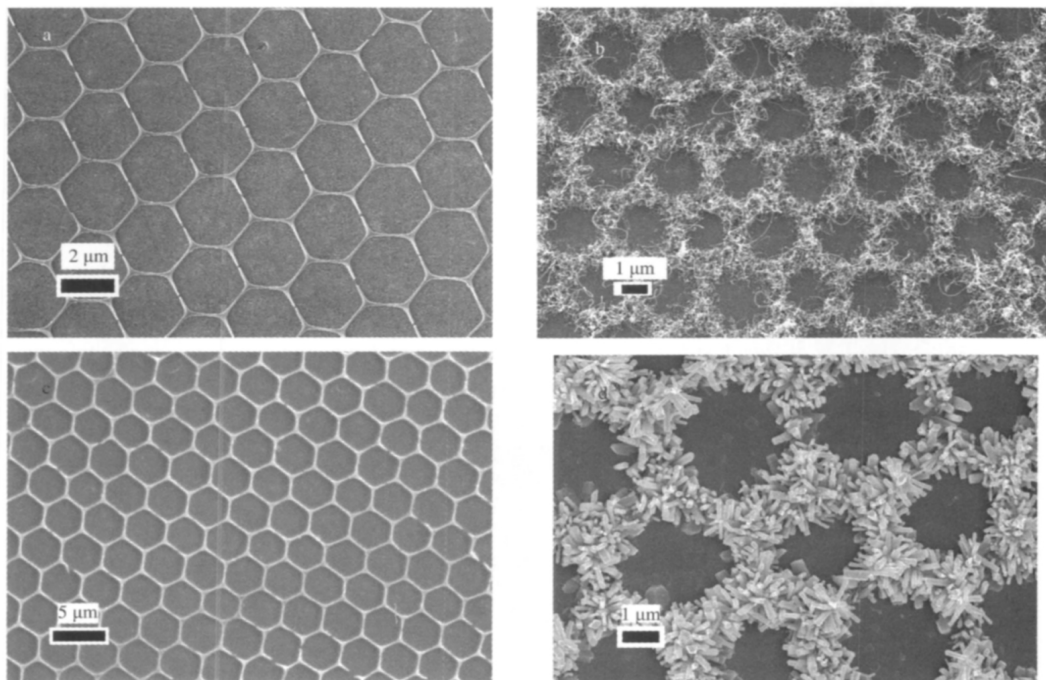


图7 CNTs 阵列和 ZnO 纳米棒阵列的制备

Fig.7 Fabrication of CNTs and ZnO nanorod arrays

a) SEM image of honeycomb structured ferrous patterns on Si substrate, b) SEM image of CNT arrays grown on honeycomb structured ferrous patterns, c) SEM image of honeycomb structured ZnO patterns on Si substrate, d) SEM image of ZnO nanorod arrays grown on honeycomb structured ZnO patterns

(Reprinted with permission from Ref.[20]. Copyright 2009 American Chemical Society)

膜, 将此薄膜光交联 4 h 后, 薄膜表面的 SEM 照片如图 5a 所示. 在光交联过程中, SBS 薄膜表面引入了大量的极性基团, 使得水滴在薄膜表面的接触角从交联前的  $118^\circ$  (图 5b) 降为  $30^\circ$  (图 5c), 亲水性大大增加. 将其作为细胞培养的支架, 经过 2 h 后, A549 细胞在支架上的数目达到  $33700 \text{ cm}^{-2}$  (见图 5d), 比同等条件下在商品化细胞培养皿上的细胞数 ( $13500 \text{ cm}^{-2}$ ) 要高一倍<sup>[18]</sup>.

利用静态呼吸图技术制得高度有序的多孔聚合物薄膜, 进行倾斜溅射喷金后, 用电感耦合等离子反应离子刻蚀(ICP-RIE)技术把金膜上的图案转移到不同的固体基板上, 是一种结合呼吸图技术和刻蚀工艺, 对基板实现图案化的新方法, 我们称之为呼吸图法刻蚀(breath figure lithography, BFL)<sup>[21]</sup>. 图 6a 是选用 PS-*b*-PAA 作为聚合物模板, 经过呼吸图法刻蚀后硅片的数码照片. 图案化后的硅片表面具有高度有序的微观多孔结构(见图 6b, 图 6b 插图为功能化后硅片的截面形貌), 所以在光的衍射和干涉作用下, 发出七彩的珍珠母贝色. 我们利用呼吸图法刻蚀, 可以实现在不同固体基板上的图案化, 选用不同尺寸的聚合物多孔膜, 可以制备从几百纳米到几十

微米尺寸的微图案基板.

将两嵌段共聚物与有催化活性的无机前驱体混合, 经静态呼吸图技术, 制得具有高度有序多孔结构的杂化膜. 再经紫外光照射和煅烧, 得图案化的无机模板, 对其功能化, 可制得碳纳米管(CNT)以及氧化锌(ZnO)纳米棒阵列<sup>[20]</sup>. 图 7a 为利用两嵌段共聚物 PS-*b*-PAA 与二茂铁的混合物, 在硅片上制得的蜂窝状高度有序的 Fe 基化合物模板. 对此模板做热化学气相沉积法(TCVD)法处理, 可以定向催化生长 CNTs 阵列(见图 7b). 当选择乙酰丙酮锌( $\text{Zn}(\text{acac})_2$ )作为无机前驱体时, 经过紫外光照射和煅烧后, 可得到呈蜂窝状高度有序的 ZnO 模板(见图 7c). 对此模板作低温水热法处理, 即可得呈蜂窝状的 ZnO 纳米棒阵列(见图 7d).

#### 4 结 论

与动态呼吸图法相比较, 静态呼吸图法避免了因为气流扰动以及相对湿度控制所造成的偏差, 是一种简单、高效制备有序聚合物、聚合物/无机物微孔膜的通用方法. 这些有序聚合物(杂化)膜, 可以被进一步改性, 应用于细胞支架、模板等, 为人们展示

了图案化模板更广泛的应用前景。

## References

- 1 Geissler, M.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**: 1249
- 2 Thurn-Albrecht, T.; Steiner, R.; DeRouchey, J.; Stafford, C. M.; Huang, E.; Bal, M.; Tuominen, M.; Hawker, C. J.; Russell, T. P. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**: 787
- 3 Moran, I. W.; Cheng, D. F.; Jhaveri, S. B.; Carter, K. R. *Soft Matter*, **2008**, **4**: 168
- 4 Lee, T. W.; Mitrofanov, O.; Hsu, J. W. R. *Adv. Funct. Mater.*, **2005**, **15**: 1683
- 5 Li, Y.; Sasaki, T.; Shimizu, Y.; Koshizaki, N. *Small*, **2008**, **4**: 2286
- 6 Stoykovich, M. P.; Muller, M.; Kim, S. O.; Solak, H. H.; Edwards, E. W.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Science*, **2005**, **308**: 1442
- 7 Rayleigh, L. *Nature*, **1911**, **86**: 416
- 8 Widawski, G.; Rawieso, M.; François, B. *Nature*, **1994**, **369**: 387
- 9 Vivek, A. V.; Babu, K.; Dhamodharan, R. *Macromolecules*, **2009**, **42**: 2300
- 10 Lord, H. T.; Quinn, J. F.; Angus, S. D.; Whittaker, M. R.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**: 2819
- 11 Song, L.; Bly, R. K.; Wilson, J. N.; Bakbak, S.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**: 115
- 12 Bunz, U. H. F. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**: 973
- 13 Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2006**, **44**: 2363
- 14 Li, J.; Peng, J.; Huang, W. H.; Wu, Y.; Fu, J.; Cong, Y.; Xue, L. J.; Han, Y. C. *Langmuir*, **2005**, **21**: 2017
- 15 Connal, L. A.; Qiao, G. G. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**: 3024
- 16 Munoz-Bonilla, A.; Ibarboure, E.; Papon, E.; Rodriguez-Hernandez, J. *Langmuir*, **2009**, **25**: 6493
- 17 Li, L.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Liu, X. Y.; Cui, K.; Huang, J.; Ma, Z.; Han, Z. H. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **331**: 446
- 18 Li, L.; Chen, C. K.; Li, J.; Zhang, A. J.; Liu, X. Y.; Xu, B.; Gao, S. B.; Jin, G. H.; Ma, Z. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**: 2789
- 19 Li, L.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Xu, J.; Ma, Z. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**: 7222
- 20 Li, L.; Zhong, Y. W.; Ma, C. Y.; Li, J.; Chen, C. K.; Zhang, A. J.; Tang, D. L.; Xie, S. Y.; Ma, Z. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**: 4977
- 21 Li, L.; Zhong, Y. W.; Li, J.; Gong, J. L.; Ben, Y.; Xu, J.; Chen, X. P.; Ma, Z. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, **342**: 192
- 22 Billon, L.; Manguian, M.; Pellerin, V.; Joubert, M.; Eterradosi, O.; Garay, H. *Macromolecules*, **2009**, **42**: 345
- 23 Wang, C. Y.; Mao, Y. D.; Wang, D. Y.; Qu, Q. S.; Yang, G. J.; Hu, X. Y. *J. Mater. Chem.*, **2008**, **18**: 683
- 24 Yabu, H.; Kojima, M.; Tsubouchi, M.; Onoue, S.; Sugitani, M.; Shimomura, M. *Colloids Surf. A*, **2006**, **284**: 254
- 25 Ergodan, B.; Song, L.; Wilson, J. N.; Park, J. O.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 3678
- 26 Rönby, B.; Rabek, J. F. Photodegradation, photooxidation and photostabilization of polymers. New York: Wiley, 1975
- 27 Englert, B. C.; Scholz, S.; Leech, P. J.; Srinivasarao, M.; Bunz, U. H. F. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**: 995
- 28 Zhang, K.; Zhang, L. W.; Chen, Y. M. *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, **28**: 2024
- 29 Levchik, G. F.; Si, K.; Levchik, S. V.; Camino, G.; Wilkie, C. A. *Polym. Degrad. Stab.*, **1999**, **65**: 395
- 30 Saunders, A. E.; Shah, P. S.; Sigman, M. B.; Hanrath, T.; Hwang, H. S.; Lim, K. T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A. *Nano Lett.*, **2004**, **4**: 1943
- 31 Shah, P. S.; Sigman, M. B.; Stowell, C. A.; Lim, K. T.; Johnston, K. P.; Korgel, B. A. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 971
- 32 Böker, A.; Lin, Y.; Chiapperini, K.; Horowitz, R.; Thompson, M.; Carreon, V.; Xu, T.; Abetz, C.; Skaff, H.; Dinsmore, A. D.; Emrick, T.; Russell, T. P. *Nat. Mater.*, **2004**, **3**: 302
- 33 Matsushita, S. I.; Kurono, N.; Sawadaishi, T.; Shimomura, M. *Synth. Met.*, **2004**, **147**: 237
- 34 Haupt, M.; Miller, S.; Sauer, R.; Thonke, K.; Mourran, A.; Moeller, M. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **96**: 3065
- 35 Yabu, H.; Shimomura, M. *Langmuir*, **2005**, **21**: 1709
- 36 de Boer, B.; Stalmach, U.; Nijland, H.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.*, **2000**, **12**: 1581