

열적으로 안정한 금나노입자를 이용한 블록공중합체 내에서의 입자위치 조절

김세용 · 유미상 · 정세라 · 백관열* · 김범준* · 방준하†

고려대학교 공과대학 화공생명공학과, *카이스트 공과대학 생명화학공학과
(2010년 11월 26일 접수, 2010년 12월 12일 수정, 2010년 12월 14일 채택)

Controlling the Location of Thermally Stable Au Nanoparticles with Tailored Surface Property within Block Copolymer Templates

Seyong Kim, Misang Yoo, Sera Jung, Kwanyeul Paek*, Bumjoon J. Kim*, and Joona Bang†

Department of Chemical & Biological Engineering,

Korea University, Seoul 136–713, Korea

**Department of Chemical & Biomolecular Engineering,*

KAIST, Daejeon 305–701, Korea

(Received November 26, 2010; Revised December 12, 2010; Accepted December 14, 2010)

초록: 유기/무기 혼합 물질은 뛰어난 성능으로 인해 지난 수년간 다양한 분야에서 많은 관심을 받고 있다. 고분자 매트릭스에서의 무기 나노입자의 위치 및 분산을 조절하기 위해 싸이올(–SH) 기능기로 말단이 치환된 고분자 리간드가 나노입자의 표면 성질을 개질하는 데에 많이 사용되고 있다. 그러나 싸이올 기능기와 금속 나노입자간의 특정한 결합은 높은 온도에서는 매우 불안정하다. 본 연구진은 UV 경화가 가능한 azide 그룹을 고분자 리간드에 도입하여 열적으로 매우 안정한 금나노입자를 합성하여 보고한 바 있다. 본 연구에서는 더 나아가 표면 성질이 개질된 열적으로 안정한 금 나노입자를 얻기 위해서 상대적으로 극성인 UV 경화 가능한 azide와 무극성인 스티렌의 공급 몰 비를 각각 다르게 해서 다양한 UV 경화성 고분자 리간드를 합성하였다. 이를 이용해 합성한 금나노입자는 열적으로 매우 안정하였으며 PS-*b*-PMMA와 같은 블록공중합체 매트릭스 내에서 금나노입자의 위치를 한 도메인에서 계면으로 정교하게 조절 할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: Organic/inorganic hybrid materials have a lot of interest in various areas due to their fascinating properties. To control the location and dispersion of inorganic nanoparticles within polymer matrix, thiol-terminated polymeric ligands have been widely used to tune the surface property of nanoparticles. However, the specific binding between the thiol functional group and metal is unstable with increasing temperature. To archive the thermally-stable Au nanoparticles, we previously synthesized various UV-crosslinkable polymeric ligands, which have different compositions of polar, UV-crosslinkable azide unit comparing to non-polar 스티렌 units. After crosslinking the Au nanoparticles, it was found that the nanoparticles had superb stability at high temperature (above 180 °C). In this work, we used thermally-stable Au nanoparticles to control the location within the polymer matrix. By changing the amount of polar azide units in the polymeric ligands, we could precisely control the location of nanoparticles from one domain to the interface of block copolymer templates.

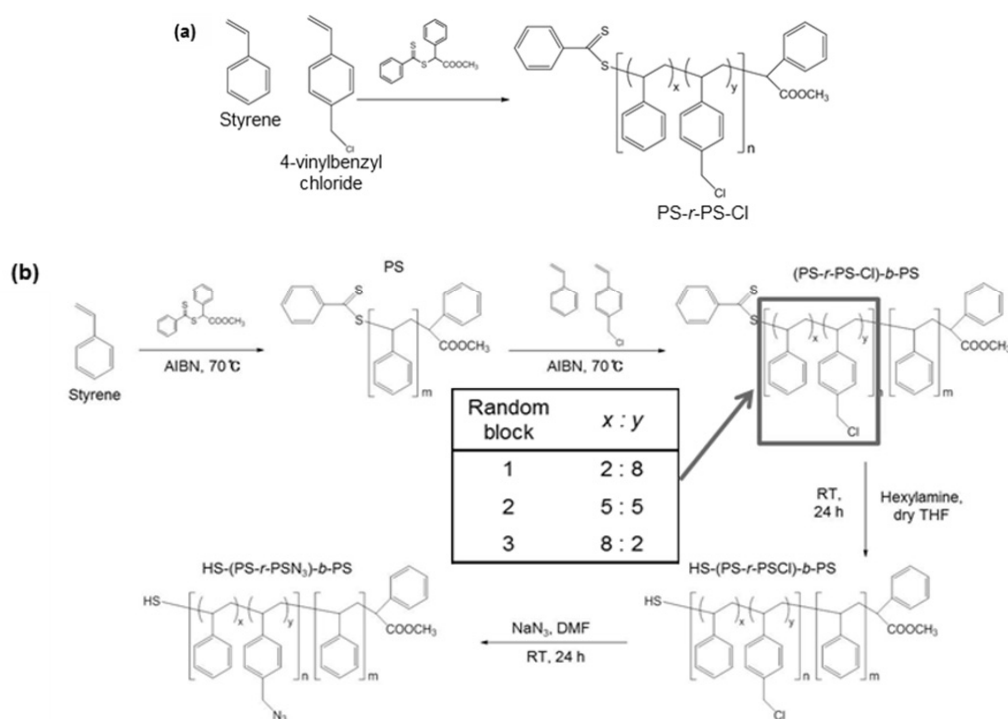
Keywords: Au nanoparticles, UV-crosslinking, thermal stability, block copolymer templates.

서 론

산업 전반에 걸쳐 사용해진 고분자수지의 기능 강화와 새로운 소재의 개발을 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중에서도 고분자수지에 무기 나노입자를 첨가한 고분자/나노입자 복합체는 기존의 고분자 소재에 비해 기계적 물성, 전도성 또는 유변학적 성질이 매우 뛰어난 소재이기 때문에 광 밴드갭 물질, 태양전지, 발광 다이오드(LED)와 메모리 장

치 등의 다양한 응용 분야에서 큰 관심을 받고 있다.^{1–7} 하지만 이러한 뛰어난 특성에도 불구하고 여러 응용 분야에서 실제로 사용하기 위해서는 극복해야 할 문제들이 있다. 우선, 고분자와 나노입자간의 상용성(compatibility)을 고려해야만 한다. 즉, 고분자 매트릭스와 나노입자간의 상 분리가 일어나지 않고 분산이 잘 되어야만 한다. 또한, 블록공중합체와 같은 특수한 고분자 매트릭스 내에서 나노입자의 위치를 조절할 수 있어야 한다. 이러한 조건들을 충족시키기 위해 고분자 리간드로 나노입자의 표면을 개질하여 나노입자를 안정화시키고 분산이 잘 되도록 하며, 고분자 매트릭스에서 위치를 조절할 수 있도록 하는 다양한

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



Scheme 1. Schematic illustration for the synthesis of (a) $PS-r-PS-Cl$; (b) photo-crosslinkable $PS-b-(PS-r-PS-N_3)-SH$.

연구가 진행되고 있다.⁸⁻¹⁴

나노복합체(nanocomposite)의 제조에 사용되는 많은 나노입자 중에서 금나노입자가 싸이올(-SH) 말단기를 가진 고분자로 쉽게 표면 개질이 가능하기 때문에 많은 관심을 받고 있다.¹⁵ 최근의 관련된 연구로서 -SH를 말단기로 갖는 폴리스티렌($PS-SH$)과 poly(2-vinyl pyridine) ($P2VP-SH$) 두 종류의 고분자 리간드와 동일하게 -SH 말단기를 갖는 $PS-r-P2VP-SH$ 랜덤 공중합체 리간드를 이용하여 금나노입자를 합성하고 이를 $PS-b-P2VP$ 블록공중합체에 도입하여 고분자 매트릭스에서 금나노입자의 위치의 조절에 성공한 연구가 보고되었다.¹⁴ 또한, 본 연구에 앞서 -SH 말단기를 갖는 광가교성 블록공중합체인 $PS-b-PS-N_3-SH$ 를 이용하여 열적 안정성을 갖는 금나노입자를 합성하고 이러한 금나노입자가 $PS/PMMA$ 고분자 블렌드에서 상용화제로서 쓰일 수 있음을 확인하였다.¹⁶

본 연구에서는 다양한 광가교성 블록공중합체 리간드를 도입하여 표면성질이 정확히 제어되며, 열적으로 안정한 금나노입자를 합성하고 이를 블록공중합체에 도입하여 나노복합체 내에서 금나노입자의 위치 조절에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해 reversible addition fragmentation transfer (RAFT) 중합법을 이용해 -SH 말단기를 갖는 다양한 광가교성 블록공중합체 리간드를 합성하였으며, 이러한 리간드를 이용하여 two-phase method를 통해 금나노입자를 합성하였다.¹⁷ 합성된 금나노입자를 정제하고 가교결합을 통해 안정화시킨 후 $PS-b-PMMA$ 블록공중합체에 도입하여 금나노입자의 위치 변화 등을 관찰하였다.

실 험

스티렌과 4-Vinylbenzyl Chloride의 반응성 비(Reactivity Ratio) 확

Table 1. Representative Values of Mole Fraction of 스티렌 in Feed, f_{St} , and Mole Fraction of 스티렌, F_{St} , in Random Copolymer

f_{St}	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
F_{St}	0.09	0.22	0.27	0.37	0.43	0.52	0.61	0.74	0.88

인. 본 연구에서 합성하고자 하는 리간드는 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride를 이용한 일종의 랜덤 공중합체이다. 따라서 리간드가 랜덤 공중합체로 합성이 되는지의 여부를 확인하기 위하여 두 단량체의 반응성 비를 확인할 필요가 있다. 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 반응성 비가 각각 1에 가까운 값을 가질 때에 랜덤 공중합체로 합성이 이루어진다. 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 공급 몰 비(feed mole ratio)를 달리하여 총 9 종류의 $PS-r-PS-Cl$ 랜덤 공중합체를 RAFT 중합법으로 합성하였고(Scheme 1(a)), NMR(nuclear magnetic resonance)과 GPC(gel permeation chromatography)를 이용하여 랜덤 공중합체에서의 조성비를 확인하였으며 이를 이용하여 두 단량체의 반응성 비를 계산하였다. Table 1에 랜덤 공중합체를 합성할 때의 공급 몰 비와 합성 후의 랜덤 공중합체에서의 조성비를 나타내었다.

RAFT 중합법을 이용한 $PS-b-PS-N_3-SH$ 합성 금나노입자의 효과적인 표면 개질을 위해 높은 밀도로 고분자 리간드가 금나노입자의 표면에 붙어야 한다. 이를 위해 약 3.0 kg/mol 정도의 작은 분자량을 갖는 $PS-b-PS-N_3-SH$ 블록공중합체를 RAFT 중합법을 이용해 합성하였다.^{14,18} PS 블록과 $PS-N_3$ 블록의 분자량은 각각 2.0 kg/mol과 0.9 kg/mol이었다. Table 2에 합성한 고분자의 분자량과 polydispersity index(PDI)를 나타내었다.

RAFT 중합법을 이용한 $PS-b-(PS-r-PS-N_3)-SH$ 합성. 약 3.0 kg/mol 정도의 작은 분자량을 갖는 $PS-b-(PS-r-PS-N_3)-SH$

블록공중합체를 RAFT 중합법을 이용해 합성하였다(Scheme 1(b)). PS 블록과 PS-*r*-PS- N_3 블록의 분자량이 각각 1.9 kg/mol, 1.0 kg/mol이 되도록 합성하였으며, 두 번째 블록인 PS-*r*-PS- N_3 블록을 합성할 때에 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 공급 몰 비를 달리하여 최종 합성물에서의 조성비에 변화를 주었다. Table 2에 합성된 각 고분자의 분자량과 PDI, 그리고 랜덤 공중합체의 공급 몰 비를 나타내었다.

Two-phase 방법을 이용한 금나노입자의 합성과 정제 및 고분자 리간드의 가교결합 형성. RAFT 중합법을 이용하여 합성한 네 종류의

Table 2. List of the Synthesized Polymeric Ligands

Ligand type	Ligand No.	Brush M_n (Kg/mol)	Total M_n (kg/mol)	Feed mole ratio of PS: PS- N_3 in shell	PDI
PS- <i>b</i> -PS- N_3 -SH	1	2.0	2.9	0:10	1.11
PS- <i>b</i> -(PS- <i>r</i> -PS- N_3)-SH	2	1.9	2.9	2:8	1.16
	3	1.9	2.9	5:5	1.20
	4	1.9	2.9	8:2	1.18

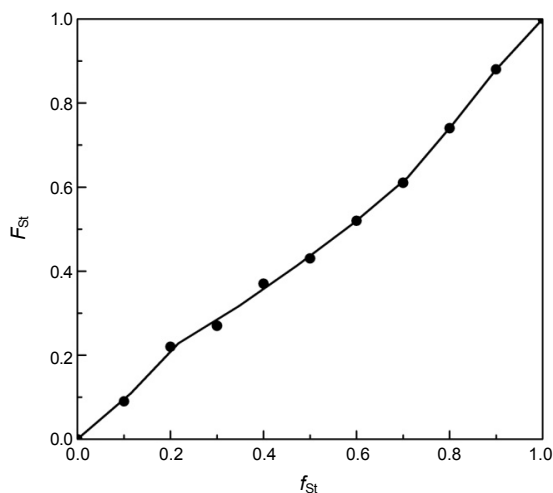


Figure 1. Plot of F_{St} versus f_{St} .

고분자 리간드를 이용하여 금나노입자를 two-phase method로 합성하였다.¹⁷ 합성하는 동안 각각의 고분자 리간드와 금나노입자의 공급 몰 비를 0.3으로 유지하여 각각의 금나노입자가 동일한 areal chain density를 갖도록 하였다. 금나노입자와 결합하지 못한 고분자 리간드와 남아있는 환원제는 dimethyl formamide (DMF)에 녹인 뒤, membrane filtration (MWCO 30000 Da, Millipore, Inc.)을 통하여 금나노입자와 분리하였다. 이를 통해서 얻어진 금나노입자를 dioxane에 녹인 뒤, UV-light ($\lambda=254$ nm)에 1시간 동안 노출시켜 azido group ($-N_3$) 간의 가교결합이 형성되도록 하였다. 마지막으로 원심분리를 통하여 분말 형태의 고분자 리간드로 표면 처리된 2~3 nm의 지름을 갖는 금나노입자를 얻을 수 있었다(Figure 2).

합성된 금나노입자의 열적 안정성 확인. 합성된 금나노입자의 열적 안정성 확인은 PS ($M_n=56.5$ kg/mol, PDI=1.07)와 나노복합체로 만들어서 진행하였다.¹⁶ 톨루엔 용매에 2 wt%가 되도록 PS를 녹인 용액에 각각의 금나노입자를 PS에 10 wt%의 비율이 되도록 녹였다. 스핀코팅을 이용하여 80~100 nm 두께의 박막을 100 nm 정도의 SiO_2 층이 있는 실리콘 기판에 코팅하고, 준비된 박막을 180 °C에서 48시간 동안 열처리를 하였다. SiO_2 층을 선택적으로 에칭(etching)할 수 있는 물계 희석한 불산(HF) 용액을 이용하여 열처리된 박막을 실리콘 기판으로부터 분리하고 이를 transmission electron microscopy (TEM)으로 분석하였다(Figure 3).

PS-*b*-PMMA 블록공중합체와 합성된 금나노입자를 이용한 나노복합체 제조. PS와 PMMA의 분자량이 각각 95 kg/mol, 92 kg/mol인 PS-*b*-PMMA (Polymer source, Inc.) 블록공중합체를 용매인 dichloromethane (DCM)에 2 wt%로 녹였다. 이 용액에 AuNP-1부터 AuNP-4까지의 네 종류의 금나노입자를 각각 블록공중합체에 5 wt%로 녹였다. 나노복합체의 제조를 위해서 블록공중합체와 금나노입자가 녹아 있는 용액을 소금 기판 위에 떨어뜨린 뒤, 200 °C로 48시간 동안 열처리 해주었다. 이러한 과정을 통해 10~20 μm 의 두께를 갖는 나노입자/블록공중합체 나노복합체를 제조하였다.

분석. 합성된 금나노입자의 크기와 PS-*b*-PMMA 블록공중합체에서의 금나노입자의 위치는 TEM으로 확인하였다. 합성된 금나노입

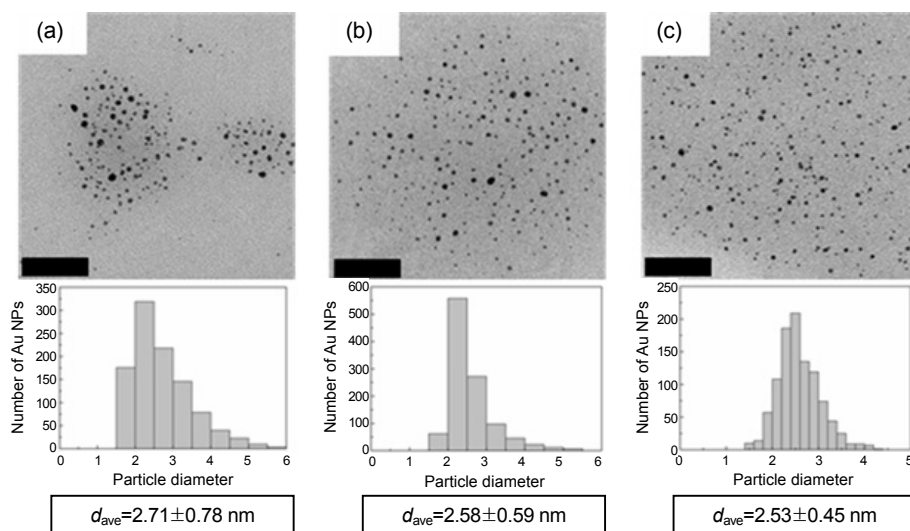


Figure 2. TEM images and the size distribution of synthesized (a) AuNP-2; (b) AuNP-3; (c) AuNP-4. Scale bar is 100 nm.

자를 아세톤에 매우 묽게 녹인 다음, 20~30 nm 두께의 탄소 필름이 코팅된 TEM grid에 떨어뜨리고 공기 중에서 말린 다음 TEM을 통하여 금나노입자의 크기를 확인하였다(Figure 2). 금나노입자와 블록공중합체를 이용해 만든 나노복합체는 cross-sectional TEM을 위해 열처리 후에 에폭시로 옮겨서 50~80 nm의 두께로 microtoming한 뒤 관찰하였다.

결과 및 토론

블록공중합체 매트릭스에서의 나노입자의 위치는 나노입자의 표면 성질과 안정성에 큰 영향을 받는다. 본 연구에서는 나노입자의 표면 개질과 열적 안정성의 확보를 위해 가교 결합이 가능한 4 종류의 블록공중합체 리간드를 합성하였고(Table 2) 이를 이용하여 열적 안정성을 가지면서도 서로 다른 표면 성질을 갖는 네 종류의 금나노입자를 합성하고 이를 나노복합체에 도입하였다.

스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 반응성 비를 확인하기 위해서 서로 다른 구성비를 갖는 랜덤 공중합체를 합성하였다. 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 공급 몰 비를 1:9부터 9:1까지 총 9 종류의 랜덤 공중합체를 합성하고 NMR과 GPC를 통하여 공중합체에서의 조성비를 확인하고(Table 1), 공급 몰 비와의 관계를 Figure 1에 나타내었다. 그리고 다음 식을 이용하여 두 단량체의 반응성 비를 계산하였다.

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

여기서, r_1 는 i 단량체의 반응성 비이고, f_1 는 i 단량체의 공급 몰 분율이며, F_1 는 공중합체에서의 i 단량체의 몰 분율이다. 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 반응성 비를 계산한 결과, 각각 1에 가까운 값을 갖는 것으로 나타났다. 이는 두 단량체가 랜덤 공중합체로 합성된다는 것을 뒷받침해준다.

이러한 결과를 바탕으로 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride를 이용하여 4 종류의 블록공중합체 리간드를 합성하였다. 첫 번째 리간드는 PS 블록과 PS- N_3 블록이 각각 2.0 kg/mol과 1.0 kg/mol이 되도록 합성하였다.¹⁶ 나머지 세 종류의 리간드는 PS- N_3 블록을 PS- r -PS- N_3 블록으로 변경하여 PS- b -(PS- r -PS- N_3)-SH가 되도록 합성을 진행하였다. 이때, PS- r -PS- N_3 블록에서의 PS와 PS- N_3 의 구성 몰 비는 2:8, 5:5, 그리고 8:2가 되도록 합성을 하여 리간드의 특성에 변화를 주었다. 자세한 합성 과정은 Scheme 1(b)에 나타내었다.

RAFT 중합법을 통해 합성된 4 종류의 리간드를 이용하여서 금나노입자들을 합성하였다. AuNP-1과 대조 실험으로 사용한 가교 결합 형성이 불가능한 PS-SH 리간드로 합성된 금나노입자의 열적 안정성 시험은 이미 사전에 연구되어 보고된 바 있다.¹⁶ 합성된 AuNP-2, AuNP-3 그리고 AuNP-4의 열적 안정성을 확인하기 위한 TEM 사진이 Figure 3이다. TEM 사진과 이를 이용한 크기 분석을 통해 알아본 결과, 크기가 2~3 nm로 합성 직후와 비교해 큰 변화가 없음을 확인하였다. 이는 AuNP-2~4가 AuNP-1과 마찬가지로 리간드 내에서 azido 그룹의 가교 결합을 통하여 열적으로 안정화되었음을 뒷받침한다.

합성한 금나노입자와 PS- b -PMMA를 이용해 만든 나노복합체 실험을 통해 블록공중합체 내에서 표면 개질된 금나노입자의 위치가 리간드 내에서의 azide 비율에 따라 변함을 확인하였다. 나노복합체의 cross-sectional TEM 사진이 Figure 4에 나타나 있다. TEM 사진을 통해 모든 종류의 금나노입자가 뭉치지 않고 블록공중합체 내에 잘 분산되어 있음을 알 수 있다. 또한, 리간드의 변화를 통한 금나노입자의 표면 개질로 블록공중합체 내에서의 금나노입자의 위치 조절이 가능함을 TEM 사진 및 금나노입자의 분포도를 통해 확인할 수 있다. Azide 기능이 많은 AuNP-1의 경우에는 PS와 PMMA의 계면과 PS 도메인에 넓게 흩어져 있었고, 리간드에서 azide의 비율이 작아질수록, 즉, AuNP-2에서 AuNP-4로 갈수록 블록공중합체에서의 금나노입자의 위치가 PS 도메인의 중심 쪽으로 이동하였다. 이러한 금나노입자의 위치 변화는 표면 개질을 위해 사용한 리간드의 상대적

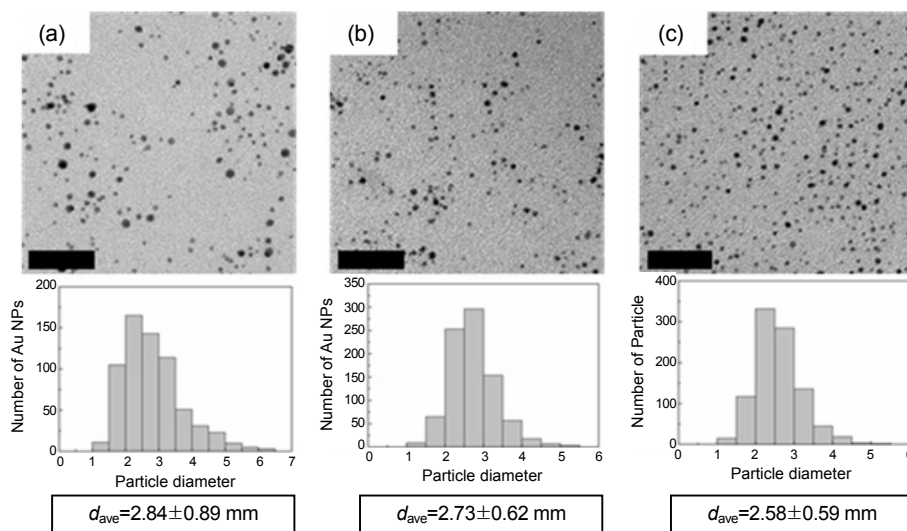


Figure 3. TEM images and the size distribution of Au NPs in (a) PS/AuNP-2; (b) PS/AuNP-3; (c) PS/AuNP-4 nanocomposite films after annealing at 180 °C for 48 h. Scale bar is 100 nm.

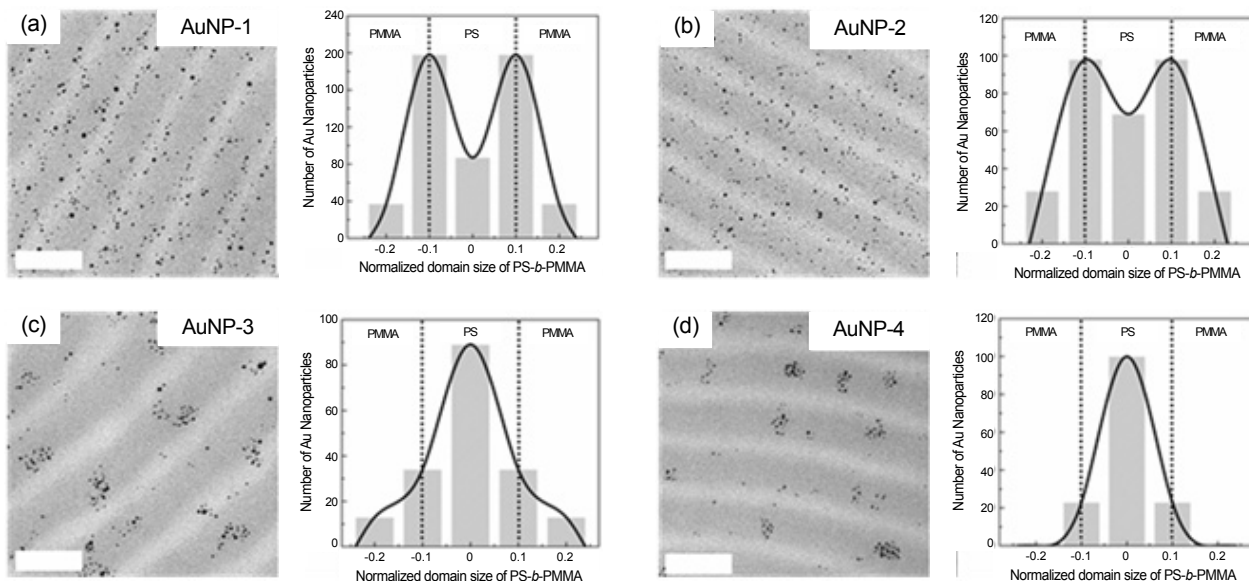


Figure 4. Cross-sectional TEM images of PS-*b*-PMMA block copolymer ($M_n=187$ kg/mol) containing Au NPs whose surfaces are coated by (a) ligand-1; (b) ligand-2; (c) ligand-3; (d) ligand-4, respectively. Histograms of particle positions are shown next to the corresponding TEM image. Scale bar is 100 nm.

인 극성의 변화 때문이다. Azide 기능이 많을수록 극성이 강해지고 이는 PMMA와 좀더 큰 친화력을 갖게 한다. 반대로 azide 기능기의 물 비가 작아질수록, 즉, 리간드에서 PS의 물 비가 커질수록 블록공중합체의 PS와의 친화력이 더욱 커지게 된다. 이러한 이유로 인해 금나노입자의 위치가 계면 및 PS 도메인에서 PS 도메인 중심까지 이동한 것이다. 이러한 결과들은 앞에서 서술한 바와 같이 리간드의 조성 변화를 통해 금나노입자의 표면 개질이 가능하고, 이를 이용한 금나노입자의 블록공중합체에서의 위치 조절이 가능함을 보여준다.

결론

본 연구는 광가교성 블록공중합체를 고분자 리간드로서 도입하여 열적으로 안정하고 리간드에서의 스티렌과 4-vinylbenzyl chloride의 조성 변화를 통한 표면 개질된 금나노입자의 합성 및 이를 이용한 나노복합체의 제조 및 나노복합체 내에서의 금나노입자의 위치 조절에 대해 제안하였다. 광가교성 블록공중합체를 고분자 리간드로 사용함으로써 금나노입자의 표면을 가교결합된 고분자 층으로 감쌀 수 있었고, 이를 통하여 높은 온도에서도 리간드와 금나노입자간의 결합이 떨어지지 않고 안정한 상태로 유지할 수 있었으며, 높은 온도를 필요로 하는 공정에도 사용할 수 있었다. 또한 리간드에서의 극성 물질인 azide와 비극성 물질인 스티렌의 조성비를 달리 하여서 리간드의 성질에 변화를 주었고, 이를 이용하여 금나노입자의 표면 성질을 개질하였다. 이러한 금나노입자를 PS-*b*-PMMA 블록공중합체에 도입하여 유기/무기 나노복합체를 만들었다. 그리고, TEM을 통하여 나노복합체 내에서 금나노입자의 위치 변화가 표면 개질을 통해 가능함을 확인하였다. 본 연구를 통하여 금나노입자의 열적 안정성과 더불어 리간드의 변화를 이용해 나노입자의 표면 개질 가능성을 보았고, 이러한 결과를 바탕으로 보다 다양한 리간드의 도입을 통해 여러 가지 나노입자를 합성하고 이를 나

노복합체 및 다양한 소자에 응용하는 연구를 앞으로 진행할 계획이다.

감사의 글: 본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2010-0027741, 2010-0015294, 2010-0016304).

참고문헌

1. W. Beek, M. Wienk, and R. Janssen, *Adv. Mater.*, **16**, 1009 (2004).
2. M. Bockstaller, R. Mickiewicz, and E. Thomas, *Adv. Mater.*, **17**, 1331 (2005).
3. J. Liu, T. Tanaka, K. Sivula, A. P. Alivisatos, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6550 (2004).
4. R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, and Y. Yang, *Nano Lett.*, **5**, 1077 (2005).
5. B. Son and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 379 (2007).
6. J. H. Kook, M. Y. Huh, H. Yang, D. H. Shin, D. H. Park, and C. Nah, *Polymer(Korea)*, **31**, 422 (2007).
7. J. Y. Noh and J. Kim, *Polymer(Korea)*, **25**, 691 (2001).
8. M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, and D. J. Schiffrin, *Langmuir*, **14**, 5425 (1998).
9. G. Schmid and U. Simon, *Chem. Commun.*, 697 (2005).
10. S. Wang, S. Sato, and K. Kimura, *Chem. Mater.*, **15**, 2445 (2003).
11. R. B. Grubbs, *Polym. Rev.*, **47**, 197 (2007).
12. B. J. Kim, S. Given-Beck, J. Bang, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **40**, 1796 (2007).
13. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **41**, 436 (2007).

14. B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, J. J. Chiu, D. J. Pine, S. G. Jang, S.-M. Yang, and E. J. Kramer, *Langmuir*, **23**, 12693 (2007).
15. M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, and R. W. Murray, *Langmuir*, **14**, 17 (1998).
16. M. Yoo, S. Kim, J. Lim, E. J. Kramer, C. J. Hawker, B. J. Kim, and J. Bang, *Macromolecules*, **43**, 3570 (2010).
17. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801 (1994).
18. B. J. Kim, J. Bang, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **39**, 4108 (2006).