

순차적 마이크로 몰딩 방법을 이용한 이방성 패치 입자 제조 기술

이병진 · 최창형 · 김종민 · 강성민 · 남진오 · 진시형 · 이창수[†]

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2015년 3월 18일 접수, 2015년 4월 17일 수정, 2015년 4월 25일 채택)

Fabrication of Microparticles with Anisotropic Patchy Based on Sequential Micromolding Technique

Byungjin Lee, Chang-Hyung Choi, Jongmin Kim, Sung-Min Kang, Jin-Oh Nam,
Si-Hyung Jin, and Chang-Soo Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received March 18, 2015; Revised April 17, 2015; Accepted April 25, 2015)

초록: 본 연구는 이방성 패치를 가지는 마이크로 입자의 제조를 위한 순차적 마이크로 몰딩 기술에 관한 것이다. 회석된 단량체와 젖음성 유체를 사용하여 PDMS 마이크로 몰드 상에서 1차적으로 구형의 입자를 제조하고, 물리적, 화학적 이방성을 가지는 입자를 간편하게 제조하는 기술이다. 본 연구팀은 실제 미키마우스 형태의 입자를 제조하여 제시한 방법이 실제로 구현 가능함을 입증하였고, 또한 휘발성 용매를 이용하여 단량체의 농도를 조절함으로써 미키마우스 형태 입자에서 패치의 크기를 15에서 31 μm 까지 제어할 수 있었다. 더 나아가, 물리적, 화학적 특성 이방성을 동시에 가지는 정전기적 이방성 입자를 제조하였고, 수용액 상에서 전하를 가지는 형광염료를 통해 선택적인 염색을 하고 이를 형광 분석을 통해 입증하였다. 본 연구에서 제시한 마이크로 몰딩 기술은 간단한 방법으로 이방성 입자를 제조하는 것이 가능하며 이러한 방법은 자기조립 구조체를 제조하는 방법에 널리 이용이 가능할 것으로 판단한다.

Abstract: This study reports a simple sequential micromolding method to produce monodisperse anisotropic microparticles with precisely controllable patchy size and chemistry of compartmentalization. Specifically, our fabrication procedure involves sequential formation of primary and secondary compartments in micromolds via surface tension-induced droplet formation coupled with simple photopolymerization. We demonstrate the capability of sequential micromolding technique by generating Mickey mouse-shaped particles with precisely controllable patchy size and chemistry of compartment and the fabrication method needs no sophisticated control or expensive facilities. The micromolding technique applied in this study can control the size of patchy diameter from 15 to 31 μm by simply adjusting the concentration of photocurable monomer in ethanol. Finally, the Mickey mouse-shaped microparticles with negatively charged patches are confirmed by selective binding of positively charged fluorescence dyes. These results prove a simple, robust, and scalable fabrication of highly monodisperse and complex anisotropic microparticles in a controlled manner based on sequential micromolding.

Keywords: anisotropy, patchy, microparticle, micromolding, Mickey mouse.

서론

패치 입자는 산업적으로 중요한 소재로서 약물 전달 소재,^{1,5} 광 결정 소재,⁶ 자기 조립을 위한 구조체,⁷⁻¹² 등과 같은 다양한 적용 분야가 있다. 물리적 또는 화학적으로 몸체와 다른 성

질을 띠는 부분과 같이 기능성을 부여함으로써 패치 입자는 면심 입방 구조(BCC), 체심 입방 구조(FCC), 육방 조밀 구조(HCP) 등의 격자구조를 가지는 자기조립이 가능하다.¹³ 특히, 입자가 중심에서 모든 방향으로 동일한 형태로 패치를 가지고 있지 않은 경우에 이러한 입자를 이방성 패치 입자라고 할 수 있다. 입자가 이방성의 패치를 가지는 경우에는 약물 전달 소재로서 여러 약물의 방출 형태를 조절하거나 약물의 방출 특성을 제어하는 것이 가능해지며,¹⁴⁻¹⁶ 또한 자기 조립 구조체로서 인력을 작용하는 부분과 반발력을 작용하는 부분

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

을 동시에 가질 수 있도록 제어된 이방성 패치 입자는 외부 자극에 대해서 방향성 있는 자기 조립 패턴으로 초격자 구조 및 나선형, 판상형 등의 자기조립 형태를 얻는 것이 가능하다.¹⁷ 특히, 최근 한 입자에 다른 표면 성질(조도, 점착성)을 동시에 갖는 미키마우스 형태의 이방성 패치 입자를 자기 조립 구조체로 활용해 관(tube) 형태와 같은 새로운 구조를 얻을 수 있다는 내용의 연구도 큰 관심을 얻고 있다.¹⁸ 이처럼 이방성 패치 입자가 산업적으로 중요한 특성을 가짐에도 불구하고 제조 방법의 간편성, 확장성 등의 부족으로 인해 아직까지 이방성 패치 입자를 제조하는 것이 도전과제로 남아 있다.

종래 이방성 패치 입자를 제조하기 위해 개발된 방법에는 상 분리를 통한 주형에 입자를 고정된 후에 형판에 부착되지 않은 면만을 선택적으로 패치가 도입되도록 하는 주형을 이용한 제조 방법(templating method),¹⁹⁻²³ 두 용액을 담은 주사기가 병렬로 놓여있는 상태에서 전압을 가해주어 두 용액이 아주 작은 액적으로 방출되는 전기수력학적 공동 젯팅법(electrohydrodynamic co-jetting technique)²⁴⁻²⁶ 등이 있지만, 이 방법들은 입자의 전체적인 외형이 구형을 이루고 패치와 몸체의 비율을 조절하는 것이 쉽지 않기 때문에 단순한 패턴의 자기조립 형태만을 가질 수 밖에 없다는 한계가 있다. 또한, 폴리스티렌 콜로이드를 포함한 톨루엔을 수용액 상에서 에멀션으로 만든 후에 톨루엔을 증발시켜 콜로이드 집합체를 만들고 고분자로 몸체를 씌워 이방성의 패치 입자를 만드는 콜로이드 집합 방법(colloidal assembly)이²⁷⁻³⁰ 도입되어 크게 각광을 받았으나, 이 방법은 원하는 형태의 이방성 패치 입자를 선택적으로 제조하는 것이 불가능하고 무작위적으로 생성된 입자들을 분리, 정제하여야 하는 단점이 있다.³¹ 그 외에도, 폴리스티렌 입자를 단량체를 포함한 용액으로 팽윤시키고 탄성응력을 주어 이방성의 패치 입자를 제조하는 중자 중합방법이 소개되었으나³²⁻³⁴ 이 방법은 단량체가 톨루엔에 용해되어 폴리스티렌 입자를 팽윤시킬 수 있는 성질을 가져야 하므로 이방성 패치 입자에 도입할 수 있는 재료 선택의 폭이 제한적이다. 앞서 기술한 방법들의 단점을 해결하기 위해 최근 본 연구팀에서는 새로운 마이크로 몰딩 기술을 이용하여 균일한 미세고분자 입자 제조하는 방법을 개발하여 보고한 바 있다.^{15,35-39} 이 방법의 장점은 폴리디메틸실록산(PDMS) 음각 마이크로 몰드에 단량체 용액을 주입하고 젖음성 유체를 사용하여 입자의 형상과 조성을 손쉽게 제어하기 때문에, 재료 선택의 폭을 종래의 방법에 비해 훨씬 넓혔고 제조 공정이 매우 간단하여 누구라도 손쉽게 저렴한 공정 비용으로 미세 고분자 입자를 제조하는 것이 가능하다는 점이다. 본 연구팀에서는 순차적 마이크로 몰딩 기술을 이용하여 이방성 패치 입자의 하나의 모델로서 미키마우스 형태의 입자를 제조하였으며 미키마우스 형태를 가지는 입자의 패치의 크기를 손쉽게 제어하였고, 아크릴 산을 포함하는 패치를 도입하

여 물리적, 화학적으로 이방성을 가지는 패치 입자를 제조하였다.

실 험

PDMS 기반 음각 마이크로 몰드의 제작. 이방성 패치 입자 제조를 위해 사용한 음각 패턴이 있는 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 재질의 마이크로 몰드는 소프트 식각 기술(soft lithography)을 이용하여 제작하였다. PDMS 음각 마이크로 몰드를 제조하기 위해서 PDMS와 가교제를 10:1의 비율로 섞은 고분자 전구체 물질을 마스터 몰드 위에 부어주고 기포를 제거하여 65 °C에서 약 6시간 동안 열중합 과정을 진행하여 준다. 양각의 마스터 몰드는 일반적인 포토 리소그래피(photolithography) 공정을 이용하여 45 μm 높이로 제작하였다. 이 과정에서 이용한 SU-8 감광수지(photoresist)와 현상액(developer)은 Microchem(Newton, MA, USA)에서, 폴리디메틸실록산은 Dow Corning(MI, USA)에서 각각 구매하였다.

이방성 패치 입자의 제조. Figure 1에서와 같이 광중합이 가능한 단량체 용액을 음각 패턴의 PDMS 마이크로 몰드에 주입한 후 증발시켜준다. 그 후에 젖음성 유체를 주입하여 단량체 용액이 젖음성 유체에 의해 구형으로 형성되도록 약 1 분간 기다린 후 자외선을 조사하여 고형의 고분자 입자를 얻게 되며 이 부분이 패치부분이 된다.³⁷ 패치 입자의 몸체 부분을 제조하기 위해 광중합이 가능한 단량체 용액을 에탄올에 약 30 v/v%로 희석하여 다시 주입하여 준다. 그 후에 계면활성제인 ABIL EM 90을 0.1 wt% 함유한 hexadecane을 젖음성 유체로 사용하여 최종적으로 미키마우스 형태를 가지는 이방성 패치 입자를 제조하였다. 두 번째 공정에서 사용한 젖음성 유체는 계면활성제인 ABIL EM 90을 포함하고 있으며, 이는 이미 형성되어있는 고분자 입자와 폴리디메틸실록산(PDMS) 몰드 그리고 고분자 액적의 계면에너지에 조절하여 원하는 미키마우스 형상을 가질 수 있도록 농도를 최적

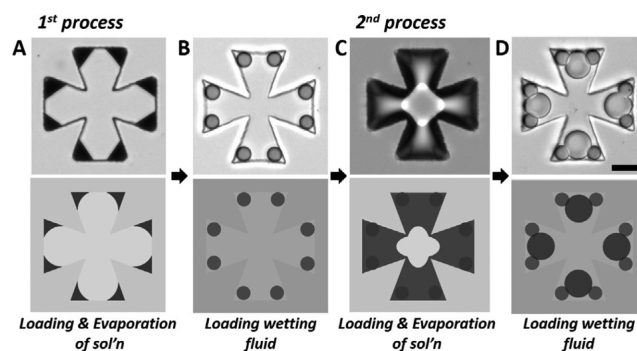


Figure 1. Schematics and optical images of fabrication processes of Mickey mouse particles. Scale bar represents 100 μm .

화하였다. 사용한 농도보다 높은 농도의 계면활성제를 가지는 경우에는 기존에 형성된 입자와 고분자 액적이 분리되며, 낮은 농도의 계면활성제를 사용하는 경우에는 고분자 액적이 PDMS 몰드에서 탈착되는 시간이 매우 오래 걸리게 된다. 이때, 단량체 용액은 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate, PEGDA, $M_n=575$)에 광개시제(photoinitiator, PI)인 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one과 형광염료(fluorescence dye)인 Rhodamine B(Ex 540 nm/Em 625 nm)와 fluorescein sodium salt(Ex 460 nm/Em 515 nm)를 넣어 제조하였다. 제조한 입자는 젖음성 유체의 세척을 위해 용매 내에서 볼텍스 믹서와 초음파 세척기를 통해 약 5분간 세척을 하였으며, 세척 후에도 미키마우스 형상을 유지하고 있음을 확인하였다.

관찰 및 분석. 본 논문에서 사용된 광학 및 형광 이미지는 전 하결합소자 카메라(Coolsnap, Photometrics, USA)가 장착된 도립형광현미경(Nikon eclipse TE2000-u, Nikon, Japan)으로 촬영되었다. 촬영한 이미지는 Image J를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

순차적 마이크로 몰딩. 본 논문에서 사용된 마이크로 몰딩 방법을 이용한 이방성 패치 입자의 제조는 Figure 1과 같이 크게 4단계로 이루어진다. 먼저 에탄올에 희석된 광중합이 가능한 단량체 용액(PEG-DA)을 폴리디메틸실록산(PDMS) 마이크로 몰드의 음각패턴 안으로 넣어준다. 마이크로 몰드 상에 남아있는 여분의 단량체 용액은 피아펫을 이용하여 제거하여 주며, 이 때 휘발성을 가지는 에탄올은 증발하기 시작하고 남아있는 단량체 용액은 capillary force에 의해 마이크로 몰드의 각각 4개의 팔의 구석으로 나누어진다.³⁷ 그 다음으로 마이크로 몰드에 젖음성 유체(hexadecane)를 주입해주면, 마이크로 몰드 내에 존재하는 단량체 유체보다 상대적으로 소수성을 띠는 재질인 PDMS와 젖음성 유체간의 친화력에 의해 남아있는 단량체 물질은 계면장력을 최소화하는 방향으로 구형으로 형성이 된다.³⁶ 이 때, 365 nm의 파장을 갖는 자외선을 조사하여 구형의 고분자 액적을 고체의 입자로 중합하여 준다. 이때 물리적, 화학적 이방성을 가지는 패치 입자를 제조하기 위해서 상기 서술한 공정을 한번 더 진행한다. 입자의 물체를 만들어 주기 위해 마이크로 몰드에 광중합이 가능한 단량체를 에탄올에 30 v/v%로 희석한 용액을 주입하여 준다. 그 후에 계면장력 조절을 위해 계면활성제인 ABIL EM 90가 0.1 wt% 함유된 젖음성 유체를 같은 방법으로 주입해주게 되면 최종적으로 미키마우스 형태를 가지게 되고 이를 자외선을 조사하여 고체의 입자로 만들어 준다. 이때, 두 번째 공정에 사용하는 유체는 첫 번째 입자를 만드는 데 사용한 물질과는 독립적으로 선택하는 것이 가능하며,³⁶ 이를 통해 여러 가지 물리적, 화학적 이방성을 갖는 입자를

제조하는 것이 가능하다. 또한 더 나아가 마이크로 몰드의 디자인을 변화시켜주면 그에 따른 입자의 형상을 제어하는 것이 가능하다.¹⁵ 본 방법의 대략적인 생산량은 기존 본 연구팀에서 발표한 논문을 토대로 생산량을 간단한 계산을 통해 추산할 수 있으며,³⁶ 두 단계의 공정에 따른 공정 시간 증가와 단위 면적당 4배 더 많은 입자를 제조할 수 있기 때문에 대략적인 생산량은 약 3.4 kg/일로 추산하는 것이 가능하며 보다 높은 생산량을 위해서는 DeSimone 연구팀의 경우처럼 연속공정 설비를 갖추는 것이 도움이 될 것이다.⁴⁰

제조한 입자의 분석. 앞서 기술한 방법을 통해 제조한 입자를 현미경을 이용하여 얻은 이미지를 Figure 2에서 나타내었다. Figure 2(A)-(B)에서는 제조한 미키마우스 형태의 이방성 패치 입자를 나타내어 입자가 전반적으로 균일한 크기와 모양으로 형성되어 있는 것을 보여줌과 동시에 입자의 형태를 뚜렷하게 나타내었다. 이에 대한 정량적 분석 결과를 Figure 2(E)에 나타내었으며 제조한 입자의 균일도(CV, coefficient of variation)가 1.96%로써 단분산성(monodispersity)을 가진다고

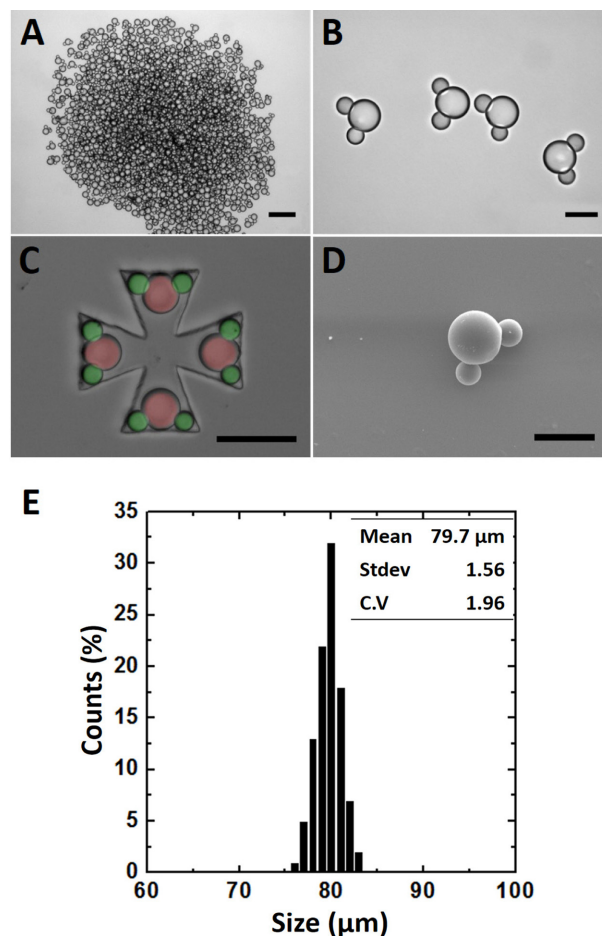


Figure 2. Optical images and size analysis of generated anisotropic patchy particles. Scale bar represents 100 μm.

할 수 있다. 입자의 3차원적 형상을 확인하기 위하여 장방출 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 관찰한 이미지를 Figure 2(D)에서 나타내었다. 3차원적 형상을 보았을 때 실제로 입자의 제조 공정 상에서 단량체는 유체와 계면을 형성하며 구형으로 형성되기 때문에, 실제 입자의 표면을 관찰한 결과 매우 매끄러운 표면을 가지는 것을 확인하였다. Figure 2(C)에서는 입자에 물리적, 화학적 이방성을 제어하는 것이 가능하다는 것을 입증하기 위해, 두 종류의 다른 단량체와 두 종류의 형광 염료를 사용하였다. 첫 번째 공정을 통해 제조한 패치부분이 될 입자는 단량체인 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(PEGDA, $M_n=575$ Da)에 형광 염료로서 플루오레세인 소듐 염(fluorescein sodium salt)을 혼합하여 사용하였고, 두 번째 공정을 통해 입자의 몸체에 해당하는 형태의 입자를 제조하는 과정에서는 단량체인 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA, $M_w=296$ Da)에 형광 염료로 로다민 B(rhodamine B)를 혼합하여 사용하였다. 이들 형광 염료는 각각 FITC와 Texas red 필터로 촬영하였다.

패치 크기의 제어. Figure 3(A)에서는 입자의 패치 크기가 제어 가능함을 증명하기 위해, 사용한 단량체 용액의 조성을 변화시켜 주었을 때 제조된 패치의 크기 변화를 이미지로 나타내었다. 광 개시제가 포함된 단량체를 에탄올에 각각 1, 3, 5, 7, 9% 희석하였을 때, 제조된 입자의 크기는 각각 15.3, 21.1, 25.8, 29.2, 31.4 μm 이며 이를 Figure 3(B)에 도시하였다. 또한 실제 계산된 값과 어느 정도의 상관성을 가지는지

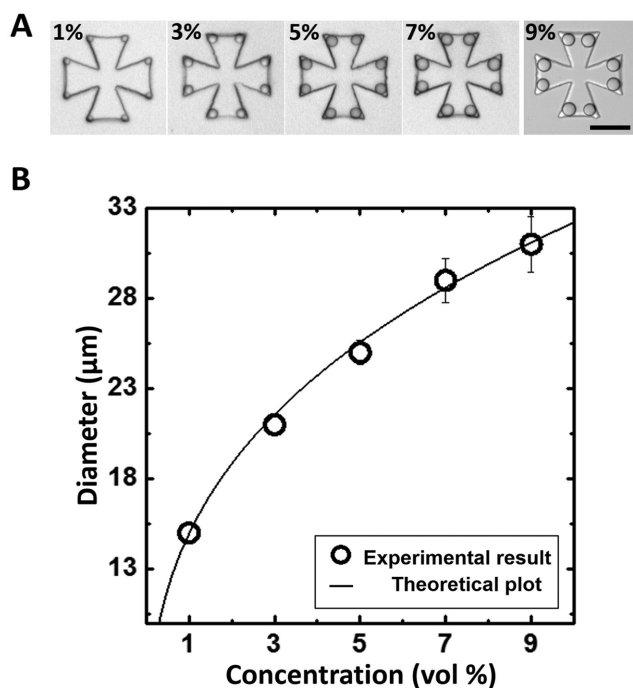


Figure 3. Control of the size of patchy parts of the Mickey mouse shaped patchy particles. Scale bar represents 100 μm .

확인을 위해 물질 보존의 법칙을 기반으로 유도한 수식을 함께 도출하였다. 유도된 수식은 식 (2)로 표현되며,³⁷

$$D = \left(\frac{3VC}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

D 는 패치 입자의 외경, V 는 마이크로 몰드 한 개의 부피, C 는 단량체의 농도를 나타낸다. 이와 비교해볼 때, 제조된 입자의 직경은 수식적으로 계산된 값의 오차범위 $\pm 4\%$ 내의 값을 나타내고 이를 통해 미키마우스 입자의 패치의 크기를 정량적으로 조절할 수 있음을 확인하였다. 하지만, 더 높은 농도의 단량체 용액을 사용하는 경우에는 패치 부분이 되는 단량체 액적이 한 개의 팔에서 무작위적으로 두 개로 나누어지거나 한 개로 형성되는 구간에 존재하게 되며 더 이상 균일한 미키마우스 형태의 입자를 얻을 수 없게 된다.³⁷

정전기적 이방성 제어. Figure 4에서는 본 논문에서 제시한 기술을 이용하여 하나의 입자에 두 개의 서로 다른 정전기적 성질을 부여할 수 있다는 점을 입증하기 위하여, 두 번의 공정에서 각각 다른 종류의 단량체 용액을 사용하여 제조한 입자를 나타내었다. 첫 번째 공정을 통해 제조한 미키마우스 입자의 패치 부분의 입자는 PEGDA($M_n=700$ Da)에 30 vol%의 아크릴 산을 혼합하여 Figure 1에서 기술한 바와 같은 방법으로 제조하였다. 첫 번째 입자의 중합이 끝난 뒤,

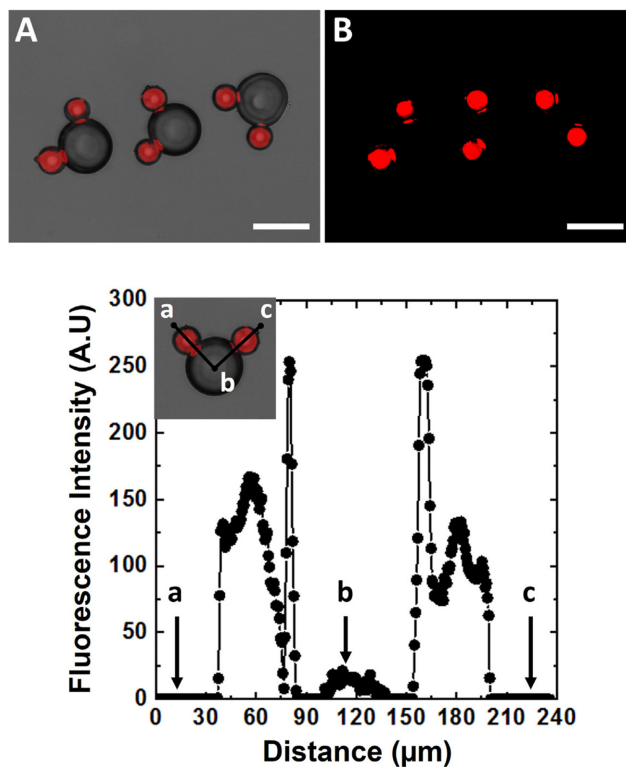


Figure 4. Merged optical images and analysis of electrostatically anisotropic patchy particles. Scale bar represents 100 μm .

두 번째 공정에서는 아크릴 산을 함유하지 않은 PEGDA만을 사용하여 입자의 몸체 부분을 제조하였다. Figure 4(A)에서는 실제로 제조된 입자의 정전기적 성질을 입증하기 위해 수용액 상에서 아민기의 이온화로 인해 (+) 전하를 띠는 rhodamine 123을 이용하여 형광을 나타내었다. 미키마우스 형태 입자의 고분자 사슬 사이에 존재하는 아크릴산이 수용액 상에서는 카복실기의 이온화가 일어나면서 (-) 전하를 가지게 된다. 수용액 상에서 이 두 전하가 만나게 되면 정전기적으로 결합하여 충분한 세척을 하였음에도 불구하고 쉽게 해리되지 않았으며, 이러한 특성을 이용해 실제 패치 부분의 입자에 정전기적 성질이 부여되었음을 입증하였다. 이에 대한 정량적인 정보를 파악하기 위하여, 입자의 중심부를 가로지르는 선 a-b-c(Figure 4의 삽도)에 대한 형광 선 프로파일을 나타내었다. 실제로 선 a-b-c의 형광 세기를 관찰해보았을 때, 미키마우스 입자의 패치 부분에서 강하게 형광이 검출된 것을 확인할 수 있었다. 점 b의 근방에서도 미약하게 낮은 세기의 형광이 나오는 것을 확인하였지만 이는 물질 자체가 가지는 기공에 형광염료의 흡착으로 인해 충분히 세척되지 못한 형광물질 분자에 의한 것으로 추정이 가능하며, 패치 부분의 형광 세기와는 확연한 차이를 보인다. 이를 통해 우리는 간접적으로 입자의 패치에 정전기적인 성질이 도입되었음을 증명하였다.

결 론

본 연구는 간단한 마이크로 몰딩 기술을 활용하여 손쉽게 이방성 패치 입자의 제조가 가능한 방법론을 개발하였다. 이 방법은 희석된 단량체를 사용하여 입자를 제조하고, 반복된 공정을 통해 물리적, 화학적 이방성을 가지는 입자를 간편하게 제조하는 것이 가능하다는 것을 제시하였고, 이 방법을 통해 미키마우스 형태의 입자를 제조하여 증명하였다. 또한 사용되는 단량체의 농도를 조절함에 따라 미키마우스의 패치 크기를 15~31 μm 까지 제어하는 것이 가능하였다. 더 나아가 물리적, 화학적 이방성을 동시에 가지는 입자 또한 제조가 가능함을 입증하기 위해 정전기적 성질에 대한 이방성을 가지는 입자를 제조하고 이를 정전기적으로 결합된 형광 염료를 이용하여 확인하여 증명하였다.

감사의 글: 이 논문은 2015년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업(No. NRF-2011-0017322) 및 충남대학교 자체연구지원 사업(2014년)의 재원으로 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Champion, Y. K. Katere, and S. Mitragotri, *P. Natl. Acad.*

- Sci. USA*, **104**, 11901 (2007).
2. R. Langer and D. A. Tirrell, *Nature*, **428**, 487 (2004).
3. G. Yang and J. K. Lee, *Polym. Korea*, **37**, 356 (2013).
4. H.-S. Lee and J.-H. Park, *Polym. Korea*, **38**, 391 (2014).
5. M. G. Devi, S. Dutta, A. T. Al Hinai, and S. Feroz, *Korean J. Chem. Eng.*, **32**, 118 (2015).
6. C. M. Liddell, C. J. Summers, and A. M. Gokhale, *Mater. Charact.*, **50**, 69 (2003).
7. S. C. Glotzer, M. A. Horsch, C. R. Iacovella, Z. L. Zhang, E. R. Chan, and X. Zhang, *Curr. Opin. Colloid In.*, **10**, 287 (2005).
8. G. Malescio and G. Pellicane, *Phys. Rev. E*, **70**, 021202 (2004).
9. A. B. Pawar, I. Kretzschmar, G. Aranovich, and M. D. Donohue, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 2081 (2007).
10. A. G. Vanakaras, *Langmuir*, **22**, 88 (2006).
11. J. E. Witman and Z. G. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6312 (2006).
12. Z. L. Zhang and S. C. Glotzer, *Nano Lett.*, **4**, 1407 (2004).
13. G. Doppelbauer, E. G. Noya, E. Bianchi, and G. Kahl, *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, 284124 (2012).
14. P. Zhang, Y. Liu, J. Xia, Z. Wang, B. Kirkland, and J. Guan, *Adv. Healthc. Mater.*, **2**, 540 (2013).
15. C. H. Choi, S. M. Kang, S. H. Jin, H. Yi, and C. S. Lee, *Langmuir*, **31**, 1328 (2015).
16. B. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 655 (2013).
17. R. H. Guo, J. Mao, X. M. Xie, and L. T. Yan, *Sci. Rep-UK*, **4**, 7021 (2014).
18. J. R. Wolters, G. Avvisati, F. Hagemans, T. Vissers, D. J. Kraft, M. Dijkstra, and W. K. Kegel, *Soft Matter*, **11**, 1067 (2015).
19. C. Charnay, A. Lee, S. Q. Man, C. E. Moran, C. Radloff, R. K. Bradley, and N. J. Halas, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7327 (2003).
20. C. C. Ho, W. S. Chen, T. Y. Shie, J. N. Lin, and C. Kuo, *Langmuir*, **24**, 5663 (2008).
21. S. G. Jang, D. G. Choi, C. J. Heo, S. Y. Lee, and S. M. Yang, *Adv. Mater.*, **20**, 4862 (2008).
22. J. Y. Park, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 541 (2014).
23. C. Lee, J. Kim, H. Chang, K.-M. Roh, and H. D. Jang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 78 (2015).
24. S. Bhaskar, K. M. Pollock, M. Yoshida, and J. Lahann, *Small*, **6**, 404 (2010).
25. K. J. Lee, S. Hwang, J. Yoon, S. Bhaskar, T. H. Park, and J. Lahann, *Macromol. Rapid Comm.*, **32**, 431 (2011).
26. K. H. Roh, D. C. Martin, and J. Lahann, *Nat. Mater.*, **4**, 759 (2005).
27. Y. S. Cho, G. R. Yi, S. H. Kim, S. J. Jeon, M. T. Elsesser, H. K. Yu, S. M. Yang, and D. J. Pine, *Chem. Mater.*, **19**, 3183 (2007).
28. Y. S. Cho, G. R. Yi, J. M. Lim, S. H. Kim, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and S. M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15968 (2005).
29. Y. S. Cho, G. R. Yi, S. H. Kim, M. T. Elsesser, D. R. Breed, and S. M. Yang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **318**, 124 (2008).
30. Y.-S. Cho, J. W. Moon, D. C. Lim, and Y. D. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **30**, 1142 (2013).
31. A. B. Pawar and I. Kretzschmar, *Macromol. Rapid Comm.*, **31**, 150 (2010).

32. M. Yang, G. Wang, and H. T. Ma, *Chem. Comm.*, **47**, 911 (2011).
33. J. W. Kim, R. J. Larsen, and D. A. Weitz, *Adv. Mater.*, **19**, 2005 (2007).
34. J. H. Bu, Y. Kim, J. U. Ha, and S. E. Shim, *Polym. Korea*, **39**, 78 (2015).
35. C. H. Choi, J. Lee, K. Yoon, A. Tripathi, H. A. Stone, D. A. Weitz, and C. S. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7748 (2010).
36. C. H. Choi, J. M. Jeong, S. M. Kang, C. S. Lee, and J. Lee, *Adv. Mater.*, **24**, 5078 (2012).
37. C. H. Choi, J. Kim, S. M. Kang, J. Lee, and C. S. Lee, *Langmuir*, **29**, 8447 (2013).
38. Y. Song and C.-S. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 632 (2014).
39. S. M. Kang, A. Kumar, C. H. Choi, K. E. Tettey, C. S. Lee, D. Lee, and B. J. Park, *Langmuir*, **30**, 13199 (2014).
40. J. Xu, D. H. C. Wong, J. D. Byrne, K. Chen, C. Bowerman, and J. M. DeSimone, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6580 (2013).