Polymer(Korea), Vol. 40, No. 3, pp. 457-463 (2016)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2016.40.3.457
ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

순차적인 마이크로 몰딩 방법을 이용한 다중 분획 입자의 제조

염수진[#] · 강성민[#] · 김종민 · 남진오 · 엄나예 · 이소희 · 이창수[†]
충남대학교 공과대학 화학공학과
(2016년 1월 12일 접수, 2016년 2월 17일 수정, 2016년 2월 19일 채택)

Fabrication of Multicompartment Particles via Sequential Micromolding Method

Su-Jin Yeom[#], Sung-Min Kang[#], Jongmin Kim, Jin-Oh Nam, Naye Eom, Sohui Lee, and Chang-Soo Lee[†]
Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
(Received January 12, 2016; Revised February 17, 2016; Accepted February 19, 2016)

초록: 본 연구는 순차적인 마이크로 몰딩 방법을 이용한 고분자 다중 분획 입자 제조 방법에 관한 것이다. 다중 분획 입자는 poly(dimethylsiloxane)(PDMS) 마이크로 몰드 내로 단량체 혼합물의 주입, 휘발성 용매의 증발, 광중합으로 이루어지는 일련의 과정을 통해 제조한다. 이때, 단량체 혼합물에 포함된 휘발성 용매의 농도에 따라, 다중 분획 입자를 구성하는 각 구획의 부피분율을 제어하는 것이 가능하다. 또한 단량체 혼합물의 농도 및 다중 분획 입자 제조공정의 반복횟수에 따라, 단일 입자, 이중 입자, 삼중 입자를 선택적으로 제조가 가능함을 보여준다. 제조한 각각의 다중 분획 입자에 형광염료를 함입하여 특정한 정보를 인코딩한 바코드 입자로써의 활용 가능성을 증명한다. 본 연구에서 제안하는 다중 분획 입자를 제조하기 위한 순차적인 마이크로 몰딩 방법은 쉽고, 빠르며, 고가의 장비를 필요로 하지 않는 장점을 가지며, 제조된 다중 분획 입자는 약물 저장 및 전달 소재, 바이오 센서, 그리고 선택적인 흡착-탈착을 유도할 수 있는 고감도 기능성 재료로서 응용이 가능할 것으로 기대한다.

Abstract: In this paper, we present a fabrication method of polymeric multicompartment particles via a sequential micromolding process composed of injection of photocurable solution, evaporation of volatile solvent, and photo-polymerization. Depending on the concentration of volatile solvent in photocurable solution, the volume fraction of the multicompartment particles can be controlled. Also, the repetition of the sequential micromolding process with controlled composition of photocurable solution provides controlling the number of compartment in the particles. Based on this principle, we can fabricate single particles, Janus particles and triblock particles with desired fraction of the compartment. In addition, the multicompartment particles are able to be applicable for barcode particles embedding fluorescent dyes at each compartment. The barcode particles encode information about their specific compositions and enable simple identification. These sequential micromolding method for multicompartment particles has several advantages including easy, fast, and cost effective process. We envision that the multicompartment particles have various applications such as drug storage, delivery supporters, biosensors, and advanced materials for inducing highly selective adsorption-desorption.

Keywords: multicompartment particles, information, encoding, micromolding.

서 론

21 세기 정보화 시대를 살아감에 있어, 정보의 중요성은 날이 지날수록 높아지고 있는 추세이다. 일반적으로 정보 전달의 3대 요소인 저장 및 이동, 그리고 해석은 현재까지 전기적 신호인 통신에 입각하여 수행되고 있으며,[1] 더욱 복잡하고 암호화시킬 수 있는 대체수단을 모색하고 있는 상황이다. 기존 저장매체의 종류는 수신호,[2] 모스부호,[3] 바코드[4-8] 또는 QR 코드(quick response code),[9] 지문인식,[10,11] 그리고 최근 주민등록번호 대체수단인 마이핀(My-PIN)에 이르기까지 수많은 정보를 암호화 또는 코드화시켜 저장하고 있으며, 정보 주체를 대신하는 역할을 담당하고 있다. 하지만, 이러한 정보 저장매체의 복잡화는 고도의 기술발달로 인해 해커들에 의한 정보누출의 위험성으로부터 벗어나지 못하는 한계점을 지니고 있다. 그러므로 새로운 정보전달 및 저장을 위한 대체 매개체 개발이 필요한 실정이며, 앞으로 다가올 미래를 대비하기 위한 선행 연구가 필요하다.

이를 위해 하버드 대학의 George M. Whitesides 그룹에서

[#]Equally contributing authors to this work.
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rhadum@cnu.ac.kr
©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

'정보심지(infofuse)'라는 연구결과를 발표하였다.[12] 본 연구에서는 기존의 전자나 광자를 이용한 정보전달 기술(Information technology, IT)의 대체수단으로 화학반응을 이용한 '정보화학(infochemistry)'개념을 소개하였고, 새로운 분야를 개척하였다. 그 밖에도 화학, 재료과학 분야에서 전기적, 물리적, 그리고 화학적 상호작용을 이용한 연구가 진행되고 있으며, 특히 미세유체(microfluidics)를 이용하는 연구가 활발하게 진행중에 있다. 대표적으로 다중 분획 입자(multicompartment particle)를 이용하여 선택적인 정보의 코드화 및 암호화, 그리고 해독이 가능한 시스템을 구축할 수 있다.[6] 다중 분획 입자는 물리적으로 단일 입자에 속하지만, 화학적으로 두 가지 이상의 다양한 구성 성분으로 이루어진 혼성 입자로써 역할을 수행하며, 단일 입자에서 보여줄 수 없는 다양한 기능성을 통해 복합 시너지 효과를 기대할 수 있으므로 관심이 집중되고 있다. 이러한 특징 때문에 산업전반에 걸쳐 고분자 계면활성제,[13] 약물 전달저장매체,[14,15] 자기 조립,[16-21] 바이오 센서,[7] 그리고 촉매 지지체[22] 등과 같이 다양한 분야로의 맞춤 제작 재료로 응용이 가능하다.

하나의 단일 입자에서 두 가지 이상의 기능성을 보이는 다중 분획 입자의 제작 및 다양한 응용 분야가 수많은 연구 보고를 통해 소개되고 있으며, 대표적인 다중 분획 입자 제조법으로 MIT의 Patrick S. Doyle 그룹에서 제안한 흐름 식각(flow lithography, FL) 방법이 있다. 흐름 식각법은 연속 흐름 식각(continuous flow lithography, CFL)과[23,24] 정지 흐름 식각(stop flow lithography, SFL)법으로[7,25,26] 나뉘며, 층류를 이용함으로써 다량의 다중 분획 입자를 빠른 시간 내에 제조할 수 있다는 장점이 있다. 하지만, 제조되는 다중 분획 입자의 형상은 이차원적으로만 제어가 되는 단점이 있다. 이차원 형상을 갖는 다중 분획 입자의 한계점을 보완하기 위해 본 그룹에서는 마이크로 몰딩 기술을 이용한 삼차원 비등방성 입자 제조 방법을 제안한 바 있다.[27-35] 사용하는 물질의 제약으로부터 자유로우며, 배치 공정으로써 대량생산이 가능하다는 특징이 있다. 또한 젖음성 유체(wetting fluid)를 사용함으로써 등방성/비등방성을 갖는 기능성 입자의 제조가 가능하고, 복잡한 장비 사용 없이 단시간 내에 자외선 광중합에 의한 다중 분획 입자 제조가 가능하다는 장점을 갖고 있다.

그러므로 본 연구에서는 순차적인 마이크로 몰딩 기술을 이용하여 비등방성 다중 분획 입자를 제조하였고, 정보 함입 및 전달 매개체 역할을 수행할 수 있는 바코드 입자로써 응용 가능성을 확인하였다. 순차적 단량체 주입 과정과 자외선 광중합을 통해 다중 분획 입자는 제조되었으며, 연속적인 광중합 공정단계를 조절함으로써 다중 분획 입자를 구성하고 있는 구획 개수를 제어할 수 있었다. 제조된 바코드 입자는 형광이미지 분석을 통해 정보 함입 및 암호화 대체 재료로 사용 가능하다.

실 험

실험재료. 양각 패턴의 마스터 몰드를 제조하기 위해 SU-8 감광제(photoresist, SU-8 3050)와 현상제(developer, SU-8 developer) 용액은 Microchem Crop.(MA, USA)에서 구매하였고, 음각 패턴의 몰드를 제조하기 위해 poly(dimethylsiloxane) (PDMS, sylgard 184)은 Dow corning(MI, USA)에서 구입하여 사용하였다. 다중 분획 입자를 제조하기 위해 poly(ethylene glycol)-diacrylate(PEG-DA, M_n=700), trimethylolpropanetriacylate(TMPTA, M_n=296), 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur1173), ethanol(≥99.5%), isopropanol(≥99.5%), rhodamine B(λ_{ex} 553 nm/λ_{em} 627 nm)와 fluorescein isothiocyanate (FITC) (λ_{ex} 492 nm/λ_{em} 518 nm)는 Sigma-Aldrich chemicals (MO, USA)에서 구매하였다.

마이크로 몰드 제조. 마이크로 몰드를 제조하기 위해 먼저 포토리소그래피 공정을 이용하여 70 μm 높이를 갖는 원기둥 형태(D=30 μm)로 양각의 마스터 몰드를 제조하였다.[36] 그 후 양각의 마스터 몰드를 이용하여 다중 분획 입자의 형상을 결정하는 음각패턴의 PDMS 마이크로 몰드를 제작하기 위하여 소프트 리소그래피기술을 이용하였다.[37,38] 방법은 양각의 마스터 몰드 위로 PDMS와 경화제를 10:1 비율로 섞은 혼합물을 부어준다. 진공펌프를 통해 기포를 제거한 뒤, 마스터 몰드를 오븐(65 ºC)에서 6시간 이상 열경화시켜 준다. 가교 후 PDMS 마이크로 몰드는 상온에서 1시간 이상 안정화를 거친 뒤 마스터 몰드로부터 분리시켜 사용한다.

다중 분획 입자의 제조. 순차적인 마이크로 몰딩 방법을 이용한 다중 분획 입자의 제조는 Figure 1에서와 같이 연속적인 광중합을 거쳐 제조된다. 다중 분획 입자를 구성하는 단량체 혼합물은 TMPTA와 에탄올, 그리고 광개시제의 혼합을 통해 제조된다. 먼저, 음각의 PDMS 마이크로 몰드에 첫 번째 단량체 혼합물을 주입하고, 남은 잔여물은 마이크로 파이펫을 사용하여 제거한다. 70 ºC 오븐에서 용매의 증발을 유

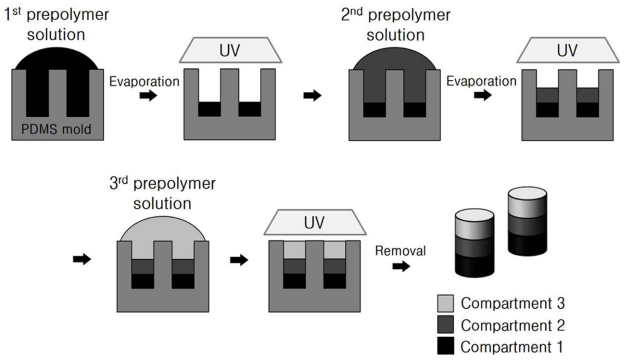


Figure 1. Schematic illustration of process for the fabrication of multicompartment particles.

도한 다음 광중합(photo-polymerization)을 30초 동안 실시한다. 두 번째 단량체 혼합물은 단량체인 PEG-DA와 에탄올, 광개시제로 구성되며 첫 번째와 같은 공정을 거친 뒤, 마지막으로 용매가 포함되지 않는 세 번째 단량체 혼합물을 주입 후 광중합시켜 제조를 완료한다. 제조한 입자들은 PDMS 몰드를 물리적으로 구부린 후 isopropyl alcohol(IPA) 상에서 수거함으로써, 입자의 손상 없이 몰드로부터 분리하여 수거해 준다.[29]

관찰 및 분석. 본 논문에서 사용한 입자의 광학 이미지 및 형광 이미지는 CCD(charge-coupled device) 카메라(coolsnap, roper science, USA)가 장착된 광학현미경(NIKON, TE2000, Japan)으로 촬영하였다. 촬영된 광학 이미지와 형광 이미지는 ImageJ를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

순차적인 마이크로 몰딩. 본 연구에서 제조한 다중 분획 입자는 3 층 구조를 이루고 있으며, 서로 다른 단량체 혼합물의 조합으로 이루어져 있다. 순차적 마이크로 몰딩 방법은 벌크 중합으로써 한 번의 공정을 통해 같은 구조를 갖는 다중 분획 입자를 대량생산 가능하다(>1.7×10^4개). 또한 제조 공정시간은 단량체 혼합물의 순차적인 주입과 광중합을 통한 빠른 반응으로써, 3분 이내로 이루어지므로 효율적인 다중 분획 입자 제조를 반복 수행할 수 있다. 다중 분획 입자를 제조함에 있어 단량체 혼합물간의 접합(conjugation)은 광중합 시간에 의존적이며, 각 부분을 구성하는 단일 입자의 중합되는 원리는 단량체 사슬의 아크릴레이트(acrylate) 관능기에 의한 라디칼 반응을 통해 중합이 이루어진다.[39-44] 단량체 혼합물을 구성하고 있는 광개시제의 높은 에너지(자외선)에 유도되는 개시반응(initiation)을 시작으로, 형성된 자유 라디칼(free radical)에 의한 연속적인 단량체 사슬은 성장(propagation) 및 정지(termination) 반응을 거침으로써 다중 분획 입자의 부분을 차지하는 단일 입자의 부분 가교를 유도할 수 있고, 연속적인 광중합은 입자와 입자간의 접합 및 완전 가교를 유도할 수 있는 에너지원으로써 작용한다.

Figure 2는 순차적인 마이크로 몰딩 방법을 통해 제조한 다중 분획 입자의 광학, 형광 현미경 이미지 분석 결과이다. 제조된 다중 분획 입자는 서로 다른 단량체로 구성되어 있으므로 광학 이미지와 형광 이미지 분석을 통해 각 부분의 구획이 확연하게 구분됨을 확인할 수 있다(Figure 2(A)-(E)). 형광 이미지 분석은 서로 다른 파장을 갖는 Rhodamine B, FITC 형광염료를 사용하였으며, 친수성 부분과 소수성 부분의 형광염료를 달리함으로써 선택적인 물질 함입 및 형광 코드화가 가능하였다(Figure 2(B)-(C)). 또한 제조된 다중분획 입자의 각 구획에 대한 광학 현미경 이미지 분석 결과를 Figure 2(F)에 나타내었다. 분석 방법은 다중 분획 입자를 구성하고

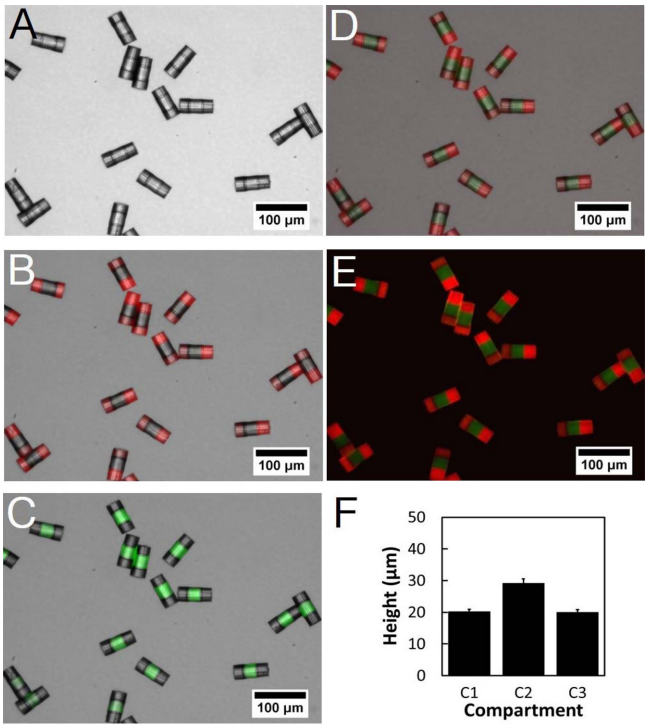


Figure 2. Characterization of multicompartment particles (30/40/30) embedding fluorescent dyes: (A) bright field image; (B) red fluorescence merged optical microscopy image; (C) green fluorescence merged optical microscopy image; (D) fluorescence merged optical microscopy image; (E) merged fluorescence microscopy image; (F) block size distribution of the triblock particles.

있는 서로 다른 단일 부분의 높이를 측정하였고, 분석결과 구획의 변동계수(CV, coefficient of variation)는 CV_{C1}=3.48%, CV_{C2}=4.60%, CV_{C3}=4.11%로 측정되었다. 이를 통해 휘발성 용매를 통한 순차적 마이크로 몰딩 방법은 상대적으로 균일한 부피 분율(volume ratio)을 갖는 단분산성(monodispersity) 다중 분획 입자가 제조됨을 확인하였다.

다중 분획 입자의 부피분율 제어. 다중 분획 입자를 제조함에 있어 이를 구성하는 각 부분의 부피분율 제어는 물리적으로 새로운 기능성을 부여할 수 있다. 이를 위해서 주요한 변수는 휘발성 용매인 에탄올의 농도가 절대적이며, 이를 이용하여 Figure 3과 같이 다중 분획 입자 구획 크기분포가 등방성, 비등방성 특성을 유도할 수 있다. 양쪽의 구획비가 같은 물리적으로 대칭인 다중 분획 입자의 광학, 형광이미지는 Figure 3(A), (B)와 같으며, Figure 3(C)와 같이 광학이미지 분석을 통해 20:60:20의 부피분율을 갖는 것으로 확인되었으며 이에 대한 변동계수는 CV_{C1}=2.54%, CV_{C2}=4.98%, CV_{C3}=2.81%로써 상대적으로 균일한 크기분포를 나타내었다. 또한 양쪽의 구획비가 비대칭을 이루는 다중 분획 입자의 경우에도, Figure 3(D), (E)와 같이 쉽게 제조가 가능하며, 광학이미지 분석결과인 Figure 3(F)를 통해 30:20:50의 비대칭 입자임

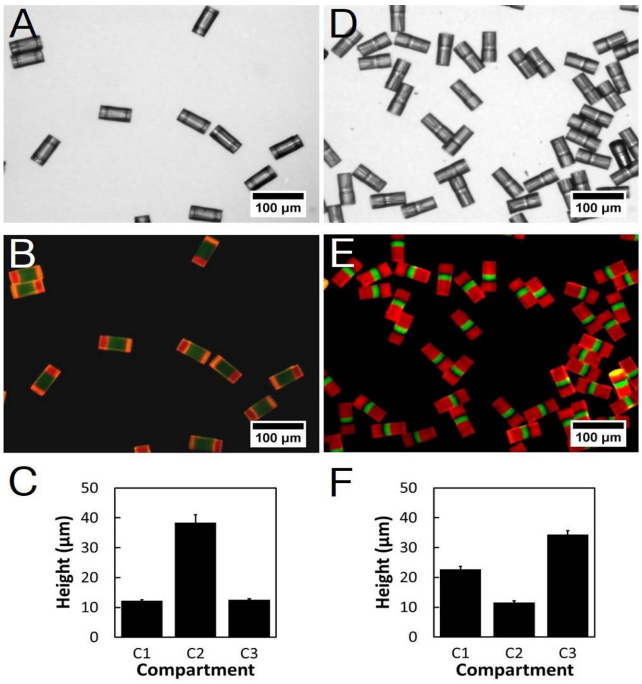


Figure 3. Control of block ratio and characterization of multi fluorescence encoding particles: (A) optical microscopy image; (B) merged fluorescence microscopy image; (C) size distribution of symmetric (20/60/20) particles; (D) optical microscopy image; (E) merged fluorescence microscopy image; (F) size distribution of asymmetric (30/20/50) particles.

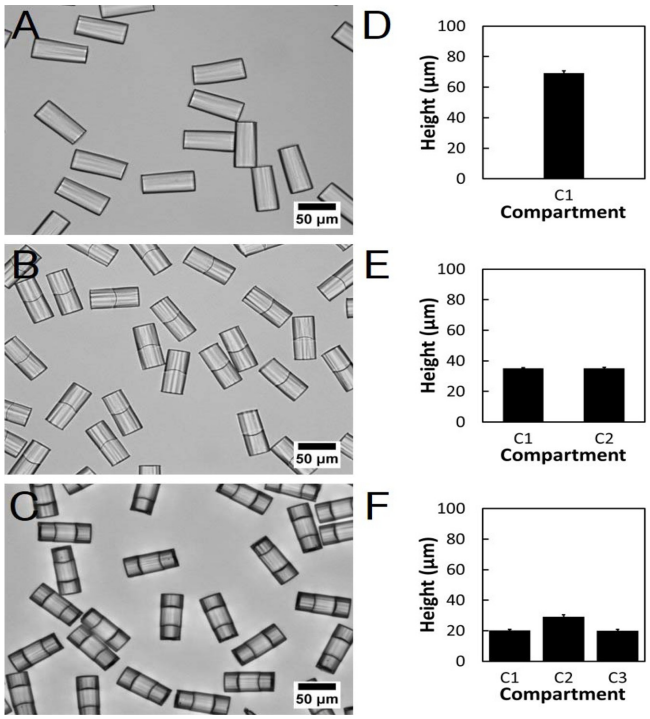


Figure 4. Ability to control the number of compartments: bright field images of (A) one; (B) two; (C) three compartmentalized particles; (D) - (F) the block size distribution corresponding to figure (A), (B), and (C), respectively.

을 확인하였으며 비대칭 입자의 변동계수는 CV_{C1}=4.19%, CV_{C2}=4.98%, CV_{C3}=3.87%로 측정되었다. 이를 통해 본 논문의 순차적인 마이크로 몰딩 방법을 이용함으로써 안정적으로 등방성, 비등방성 입자제조가 가능함을 증명하였다. 더 나아가, 에탄올의 함량을 증가시킴에 따라 각 구획의 크기는 더욱 축소화 될 것이며 각 구획의 크기를 sub-μm까지 조절이 가능할 것이다.

다중 분획 입자의 구획 개수 제어. 고분자 입자의 성능 우수성을 판단하는 주요변수로써 함입되는 구획인자(number of compartment)의 개수 조절은 매우 중요하게 작용한다. Figure 4와 같이 단량체 혼합물의 주입 및 광중합 공정단계를 조절함으로써 균일한 형상을 갖는 단일 입자, 이중 입자, 삼중 입자를 제조하였다. 단량체 혼합물의 주입과 광중합의 반복 수행은 다중 분획 입자의 구획 개수 제어에 주요 역할을 담당하며, 빠르고 쉽게 다양한 다중 분획 입자를 PDMS 마이크로 몰드를 통해 제조할 수 있다. 광학 현미경 이미지 분석 결과 Figure 4(D)-(F)와 같이 CV=5% 이내의 균일한 입자제조가 가능함을 확인하였고, 더 나아가 단량체 혼합물의 주입과 광중합 공정단계를 증가시키면 더욱 복잡한 다중 분획 입자 제조가 가능할 것이며, 사용하는 몰드의 음각패턴의 크기에 따라서 마이크로 입자의 크기도 쉽게 조절할 수 있으므로, sub-μm까지 소형화된 다중 분획 입자의 제조가 가능할 것으로 기대하고 있다.

형광염료의 인코딩 및 검출 시스템. 다양한 물리적, 화학적 비등방성을 갖는 3차원 형상의 다중 분획 입자를 통해 정보전달 매개체로서 응용 가능성을 Figure 5에서 입증하였다. 순차적 마이크로 몰딩 방법을 통해 제조된 다중 분획 입자는 기존의 2차원 고분자 입자보다 물리적, 화학적으로 내포시킬 수 있는 정보의 다양성(diversity)을 증폭시킬 수 있다. 이에 대한 정보의 해석은 Figure 5(A)와 같이 형광 이미지 분석을 통해 이루어질 수 있으며, 실험은 Figure 5(B)와 같이 모든 구획의 성분을 PEG-DA로 제조함으로써 광학 이미지분석에 의한 정보누출을 차단하였다. 정보의 함입은 다중 분획 입자 제조 공정이 이루어질 때 이루어지며, 선택적으로 형광염료를 함유한 단량체 혼합물을 사용함으로써 암호화가 이루어진다. 본 실험에 사용한 정보함입 다중 분획 입자의 분석은 형광물질의 유무에 따라 형광이 발현이 되는 부분은 1, 발현이 되지 않는 부분은 0으로 수식화시켜 이진법에 의거한 코드화가 가능하며, 서로 다른 형광발현 위치의 조합은 정보 함입 개수를 결정짓는다(Figure 5(C)). 마지막으로, 정보함입 다중 분획 입자 제조 시 형광염료의 농도를 조절하여 외부적으로 형상은 같지만, 구성하는 구획마다 형광 농도를 다르게 주입하였으며, 이를 통한 형광 발현 세기를 다양화시킨 다중 분

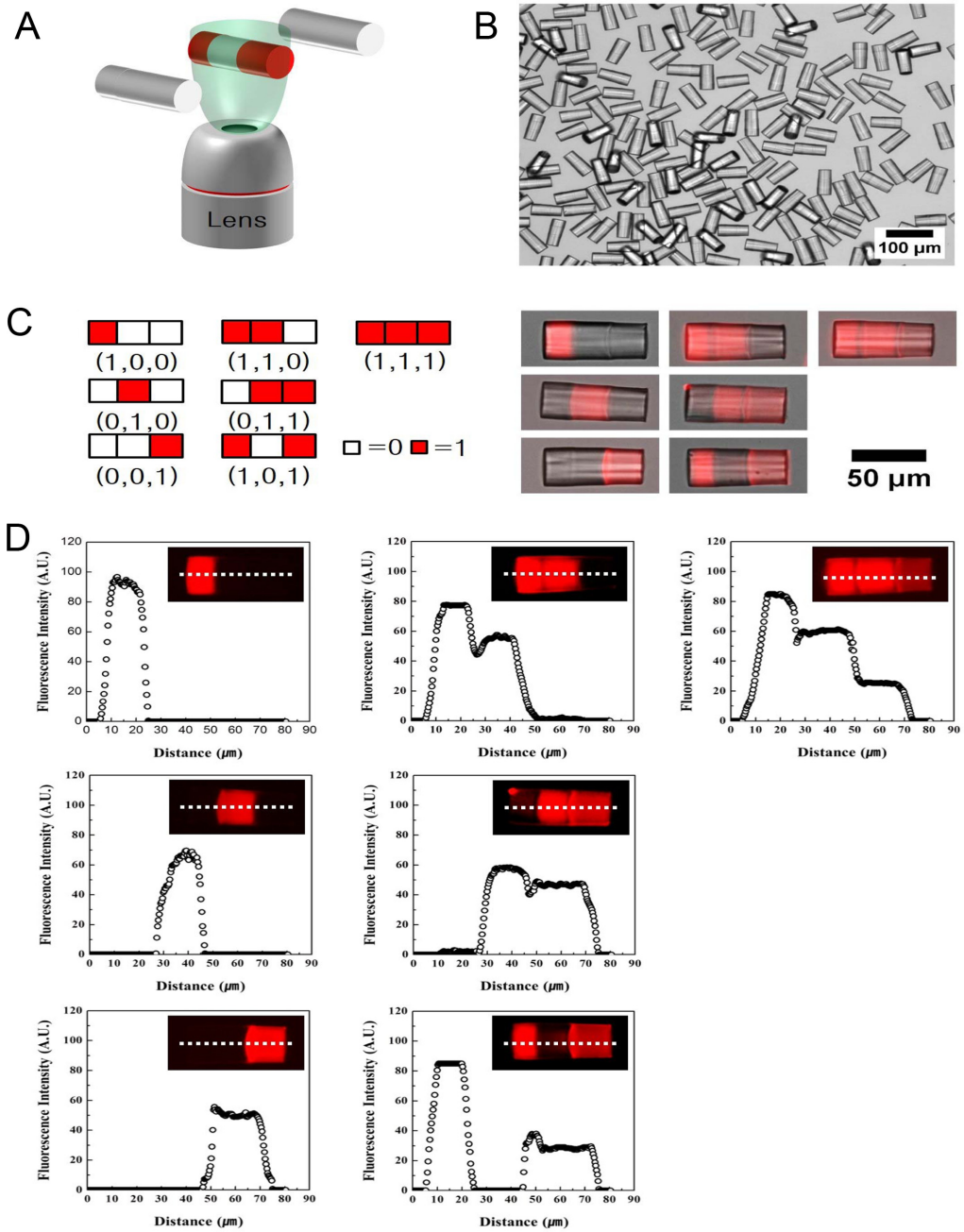


Figure 5. Information encoded particles (30/35/35): (A) schematic illustration of detection of fluorescence encoding particles; (B) optical image; (C) schematic and merged image of fluorescence detection particles; (D) analysis of fluorescence encoding particles.

획 입자를 제조하였다. 본 방법을 통하여 형광의 농도에 따른 인코딩 기술을 적용한다면, 형광의 종류와 더불어 형광의 세기를 통한 정보 인코딩 개수를 급격하게 증가시킬 수 있는 기술로 발전시킬 수 있으며, 형광의 종류에 따라 다른 색을 구현하는 디스플레이로 이용한 기존의 입자 인코딩 기술에서 인코딩 개수의 제한적 문제를 해결할 수 있을 것으로 기대한다.[45] Figure 5(D)는 상기의 예상되는 결과를 증명하기 위해 형광의 세기를 정량적으로 분석하여 발현되는 형광 위치(position)와 형광의 세기를 분석한 결과이다. 결론적으로, 상기의 방법을 통해 다양한 정보를 인코딩 가능한 다중 분획 입자가 제조됨을 확인할 수 있다. 향후 연구에서는 형광염료의 농도를 정교하게 조절하여 다양한 정보가 인코딩된 입자를 바탕으로 실제 스크리닝 실험 및 연구에 활용 가능성을 검증할 것이다. 더 나아가, 본 하이드로젤 입자는 염기성 수

용액 내에서 탈양성화 작용을 유도해 하이드로젤 입자의 팽윤을 유도할 수 있고, 그 팽윤된 입자는 손쉽게 형광염료를 외부로 방출할 수 있을 것이다. 이는 임의의 인코딩된 정보를 매우 빠르고 간편하게 삭제할 수 있는 새로운 정보기술로 활용될 수 있음으로 입자를 통한 정보의 저장-전달-삭제 과정을 한꺼번에 수행할 수 있는 기술로 발전시킬 수 있다.[30]

결 론

본 연구에서는 간단한 순차적인 마이크로 몰딩 방법을 이용하여 다중 분획 입자를 제조하였으며, 단량체 혼합물을 구성하고 있는 휘발성 용매의 농도조절을 통해 다양한 부피분율을 갖는 다중 분획 입자를 제조하였다. 또한 순차적 마이크로 몰딩 방법을 활용하여 광중합 공정 수행 횟수를 달리함으로써 다중 분획 입자의 구획 개수를 손쉽게 제어 가능하였다.

추가적으로 정보전달 매개체로서 정보 함입 바코드 입자로의 응용 가능성을 증명하였고, 형광 염료의 선택적으로 함입은 하나의 정보로서 다양한 정보를 다중 분획 입자 내부로 코드화시킬 수 있었다. 이를 통해 다양한 변수제어는 복잡한 암호 시스템으로의 발전 가능성을 야기시킬 수 있다. 또한 본 그룹에서 제안하는 순차적 마이크로 몰딩을 이용한 다중 분획 입자는 기능성 고분자 입자 제조의 주요 변수인 다양한 재료의 조합을 통한 기공성과 유동성 제어, 그리고 특정 탐침 물질 및 분석염료에 대한 함입 수용성을 충족시키므로, 앞으로 재료산업에서 영향력과 발전가능성은 상당할 것으로 기대한다.

감사의 글: 이 논문은 2015년도 미래창조과학부의 재원으로 한국연구재단 우주핵심기술개발사업(No. NRF-2013M1A3A3A02042262) 및 충남대학교 자체연구지원 사업 (2015년)의 재원으로 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Hashimoto, J. Feng, R. L. York, A. K. Ellerbee, G. Morrison, S. W. Thomas Iii, L. Mahadevan, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12420 (2009).
2. M. M. Hasan and P. K. Mishra, *Canadian J. Image Processing and Computer Vision*, **3**, 12 (2012).
3. N. Y. Wong, H. Xing, L. H. Tan, and Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2931 (2013).
4. H. Lee, J. Kim, H. Kim, J. Kim, and S. Kwon, *Nat. Mater.*, **9**, 745 (2010).
5. J. Oh, I. Jeon, S. Ahn, D. Kim, and J. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **26**, 155 (2015).
6. D. C. Pregibon, M. Toner, and P. S. Doyle, *Science*, **315**, 1393 (2007).
7. J. Lee, P. W. Bisso, R. L. Srinivas, J. J. Kim, A. J. Swiston, and P. S. Doyle, *Nat. Mater.*, **13**, 524 (2014).
8. Y. Zhao, Y. Cheng, L. Shang, J. Wang, Z. Xie, and Z. Gu, *Small*, **11**, 151 (2015).
9. S. M. Kang, S. Hwang, S. H. Jin, C. H. Choi, J. Kim, B. J. Park, D. Lee, and C. S. Lee, *Langmuir*, **30**, 2828 (2014).
10. M. Pyo, J. Lee, W. Baek, C. W. Lee, and B. J. Park, *Chem. Commun.*, **51**, 3177 (2015).
11. J. Lee, M. Pyo, S. H. Lee, J. Kim, M. Ra, W.Y. Kim, B. J. Park, C. W. Lee, and J. M. Kim, *Nat. Commun.*, **5**, 3736 (2014).
12. S. W. Thomas, R. C. Chiechi, C. N. LaFratta, M. R. Webb, A. Lee, B. J. Wiley, M. R. Zakin, D. R. Walt, and G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 9147 (2009).
13. A. Kumar, B. J. Park, F. Tu, and D. Lee, *Soft Matter*, **9**, 6604 (2013).
14. D. Crespy, R. H. Staff, T. Becker, and K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.*, **213**, 1183 (2012).
15. Y. Guang and J. K. Lee, *Polym. Korea*, **37**, 356 (2013).
16. B. J. Park, C. H. Choi, S. M. Kang, K. E. Tettey, C. S. Lee, and D. Lee, *Langmuir*, **29**, 1841 (2013).
17. L. Botto, E. P. Lewandowski, M. Cavallaro, and K. J. Stebe, *Soft Matter*, **8**, 9957 (2012).
18. S. M. Kang, A. Kumar, C. H. Choi, K. E. Tettey, C. S. Lee, D. Lee, and B. J. Park, *Langmuir*, **30**, 13199 (2014).
19. Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick, *Nature*, **469**, 381 (2011).
20. J. Kim, M. S. Oh, C. H. Choi, S. M. Kang, M. J. Kwak, J. B. You, S. G. Im, and C. S. Lee, *Soft Matter*, **11**, 4952 (2015).
21. Q. Chen, E. Diesel, J. K. Whitmer, S. C. Bae, E. Luijten, and S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 7725 (2011).
22. W. Lv, K. J. Lee, J. Li, T. H. Park, S. Hwang, A. J. Hart, F. Zhang, and J. Lahann, *Small*, **8**, 3116 (2012).
23. D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, *Nat. Mat.*, **5**, 365 (2006).
24. D. Dendukuri, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, *Langmuir*, **23**, 4669 (2007).
25. P. Panda, K. P. Yuet, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, *Langmuir*, **25**, 5986 (2009).
26. D. Dendukuri, S. S. Gu, D. C. Pregibon, T. A. Hatton, and P. S. Doyle, *Lab on a Chip*, **7**, 818 (2007).
27. C. H. Choi, J. M. Jeong, S. M. Kang, C. S. Lee, and J. Lee, *Adv. Mater.*, **24**, 5078 (2012).
28. C. H. Choi, J. Lee, K. Yoon, A. Tripathi, H. A. Stone, D. A. Weitz, and C. S. Lee, *Angew. Chem.*, **122**, 7914 (2010).
29. C. H. Choi, B. Lee, J. Kim, J. O. Nam, H. Yi, and C. S. Lee, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **7**, 11393 (2015).
30. C. H. Choi, S. M. Kang, S. H. Jin, H. Yi, and C. S. Lee, *Langmuir*, **31**, 1328 (2015).
31. B. Lee, C. H. Choi, J. Kim, S. M. Kang, J. O. Nam, S. H. Jin, and C. S. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 814 (2015).
32. C. H. Choi, J. Kim, S. M. Kang, J. Lee, and C. S. Lee, *Langmuir*, **29**, 8447 (2013).
33. N. Eom, J. Kim, S. M. Kang, and C. S. Lee, *Clean Technology*, **20**, 226 (2014).
34. J. M. Jeong, J. W. Son, C. H. Choi, and C. S. Lee, *Clean*

Technology, **18**, 295 (2012).
35. S. M. Kang, C. H. Choi, J. Kim, and C. S. Lee, *Clean Technology*, **18**, 331 (2012).
36. J. C. Love, D. B. Wolfe, H. O. Jacobs, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **17**, 6005 (2001).
37. Y. Xia, E. Kim, X. M. Zhao, J. A. Rogers, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, *Science*, **273**, 347 (1996).
38. K. S. Park, K. S. Lee, and M. M. Sung, *Polym. Sci. Tech.*, **23**, 629 (2012).
39. J. H. Park, Y. G. Cho, H. S. Do, D. H. Lim, and H. J. Kim, *Korean Ind. Chem. News*, **10**, 35 (2007).
40. L. Cokbaglan, N. Arsu, Y. Yagci, S. Jockusch, and N. J. Turro, *Macromolecules*, **36**, 2649 (2003).
41. J. Fouassier, X. Allonas, and D. Burget, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 16 (2003).
42. S. I. Moom, I. J. Park, B. S. Jin, C. S. Jin, and W. S. Kim, *Polym. Korea*, **22**, 391 (1998).
43. Y. S. Choe and W. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 750 (2005).
44. M. T. Islam, Y. Haldorai, M. N. Islam, C. S. Ra, and J. J. Shim, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 1088 (2014).
45. S. Y. Lee and S. Yang, *Chem. Commun.*, **51**, 1639 (2015).