

미세성형 기술과 패치의 선택적 제거방법을 이용한 이방성의 육각별 입자 제조

심규락, 염수진, 정성근, 강경구, 이창수*

충남대학교 공과대학 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2017년 12월 5일 접수; 2017년 12월 27일 수정본 접수; 2017년 12월 27일 채택)

Fabrication of Anisotropic Hexagram Particles by using the Micromolding Technique and Selective Localization of Patch

Gyurak Shim, Su-Jin Yeom, Seong-Geun Jeong, Kyoung-Ku Kang, and Chang-Soo Lee*

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University
99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Deajeon 34134, Korea

(Received for review December 5, 2017; Revision received December 27, 2017; Accepted December 27, 2017)

요 약

본 연구는 입자 내에서 패치의 위치를 정교하게 제어할 수 있는 새로운 친환경 공정기술에 관한 것이다. 물리화학적으로 안정한 소재를 활용한 미세성형 기술과 패치의 위치를 제어할 수 있는 선택적 제거방법을 결합하여 수행하였다. 미세성형 기술에는 이방성 구조의 패치입자의 형상을 안정적으로 구현하기 위하여, perfluoropolyether (PFPE) 마이크로몰드를 사용하였다. 이를 통하여, 소수성의 패치소재가 poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 마이크로몰드 내로 확산되는 문제를 극복할 수 있었다. 그리고, 이는 패치의 우수한 형상 안정성과 소수성 패치소재를 이용한 패치입자 제조를 가능하게 하였다. 마지막으로 패치의 위치가 서로 다른 12종의 패치입자를 제조하여 향상된 공정 안정성을 확인하였다. 본 연구에서 제시한 미세성형 기술과 패치의 선택적 제거방법은 패치의 위치가 선택적으로 제어된 이방성의 입자를 적은 공정의 수를 거쳐 빠르게 제조할 수 있는 장점을 가진다. 또한 제조된 패치입자는 방향성이 유도된 자기조립 분야, 조절이 가능한 약물 전달 시스템 등의 다양한 연구에 널리 활용될 수 있으리라 기대한다.

주제어 : 이방성의 육각별 입자, 패치입자, 미세성형 기술, 선택적 제거방법

Abstract : This study presents a novel and eco-friendly process that can precisely control the location of the patches on the patch particles. The method of manufacturing these anisotropic hexagram patch particles consists of sequential combinations of two separate methods such as a sequential micromolding technique for fabricating patch particles and a selective localization method for controlling the location of patches on the patch particles. The micromolding technique was carried out using physicochemically stable material as a micromold. In order to fabricate the highly stable patch anisotropic hexagram particles, the perfluoropolyether (PFPE) micromold was used to the process of the micromolding technique because they could prevent the problem of diffusion of hydrophobic monomers while conventional poly(dimethylsiloxane) (PDMS) micromold is limited to prevent the problem of diffusion of hydrophobic monomers. Based on combination methods of the micromolding technique and the selective localization method, the reproducibility and stability have been improved to fabricate 12 different types of anisotropic hexagram patch particles. This fabrication method shows the unique advantages in eco-friendly condition, easy and fast fabrication due to less number of process, the feasibility of a mass production. We believe that these anisotropic hexagram patch particles can be widely utilized to the field of the directional self-assembly.

Keywords : Anisotropic hexagram particle, Patch particle, Micromolding technique, Selective localization

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadam@cnu.ac.kr; Tel: +82-42-821-5896; Fax: +82-42-822-8995

doi: 10.7464/ksct.2018.24.2.105 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

미세분석 기술이 발전함에 따라, 미립자(microparticle)와 관련된 연구는 나날이 증가하고 있다. 최근에는 표적 지향적 약물 전달 시스템(programmable drug delivery system) [1-5], 생명공학 분야[6-8], 입자의 자기조립에 대한 연구[9-13] 등에 많이 활용되고 있다. 그러나, 대부분의 미립자들은 하나의 소재로 구성된 단순한 형상을 가지고 있어서, 보다 다양한 연구분야에서 활용하기에는 많은 제약이 따른다. 특히, 이방성을 지닌 입자의 자기조립을 이용하여 거대분자의 생성/조합 원리를 연구하는 분야에서, 이런 한계점은 큰 제약조건이 될 수밖에 없다[14-17]. 따라서 보다 다양한 특성과 복잡한 형상을 갖는 입자에 대한 요구는 날로 증가하는 추세이다.

패치입자는 입자의 특정부분에 패치를 가지는 입자를 통칭한다. 특히, 이방성의 패치입자의 경우에는 본체의 소재와 패치의 소재가 서로 달라서 기존의 입자와는 특성이 다른 입자를 일컫는다. 이러한 이방성의 패치입자는 이성질의 패치소재에 의하여 발현되는 특정한 방향성을 가진다. 이방성 패치입자의 이와 같은 방향성은 입자의 자기조립을 통한 거대분자의 형성 및 제어연구[18-21], 하나의 입자를 이용한 두 가지 이상의 물질 방출 연구[36] 등에 새로운 가능성을 제시해줄 수 있을 것이다. 또한, 패치입자에 한 차원 높은 수준의 기능성을 부여하기 위해서는 패치의 도입뿐만 아니라 패치의 위치도 선택적으로 제어할 필요가 있다.

최근 여러 연구팀에서 패치의 위치가 선택적으로 제어된 입자 제조 연구를 발표하고 있다. 첫 번째로, 에멀전(emulsion)상에 시드 입자(seed particle)를 가두고 증발시켜 클러스터(cluster)를 형성하고, 이에 껍질(shell)을 감싸 패치입자를 만드는 콜로이드 집합 방법(colloidal assembly)이 있다[22-24]. 이 방법은 패치의 수와 위치를 조절하기 용이하다는 장점이 있다. 두 번째로, 미세유체 기반의 상분리법(microfluidics-based phase separation method)은 미세유체 칩(microfluidics chip) 내에서 상분리제를 포함한 액적(droplet)을 만들고 상분리(phase separation)를 유도하여 패치입자를 만들 수 있다[25,26]. 이 방법은 유속 조절을 통해 액적의 크기 변화가 용이해 다양한 크기의 패치입자를 형성할 수 있다. 그러나, 기존 발표된 연구들은 일부 한계점들이 존재한다. 먼저, 콜로이드 집합 방법은 에멀전의 증발 시간이 오래 걸릴 뿐만 아니라 여러 공정을 복잡하게 거쳐야 하여 효율이 다소 떨어지는 한편, 만들어진 패치입자들을 패치의 개수에 따라 분리하는 공정까지 추가되어야 한다는 공정 상 큰 약점을 갖는다. 다음으로 미세유체 기반의 상분리법은 제조되는 패치입자의 형태가 제한적이고 패치의 위치를 선택적으로 도입하기는 어렵다는 제약을 가지고 있다.

최근에는 서로 다른 소재를 순차적으로 이용하는 미세성형 기술을 이용하여 입자를 제조하는 사례가 점점 증가하고 있다[31]. 이 기술은 기존의 이방성의 입자의 제조공정과 달리 복잡하지 않고, 빠른 시간 내에 적은 공정을 거쳐 입자를 만들 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나, 패치입자의 제조 시,

단순히 미세성형 기술만을 이용하여서는 패치의 위치를 제어하기는 어렵다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여, 본 연구에서는 미세성형 기술과 패치의 선택적 제거방법을 결합하여 패치의 위치를 선택적으로 제어하는 방법을 제시한다. 이와 같은 새로운 결합된 공정을 통하여 제조한 패치입자의 형성 안정성을 확보하기 위하여 마이크로몰드 소재의 선택 및 검증 과정을 진행하였다. 기존 미세성형 기술에 널리 활용되는 PDMS 마이크로몰드 내에서 소수성의 소재가 확산되는 문제를 극복하기 위하여 물리화학적으로 안정한 초소수성의 PFPE 마이크로몰드를 이용하였다. 두 마이크로몰드 내에서 소수성의 소재가 확산되는 양상을 비교하여 이를 검증하였다. 또한, 기존 입자의 형상인 구형이 아닌 보다 복잡한 구조의 육각별 입자를 디자인하였으며, 패치의 위치에 따라 총 12종류의 이방성의 육각별 입자를 제조하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료

양각의 마스터 몰드(master mold) 제조에는 SU-8 감광제(photoresist, SU-8 3025)와 현상액(delveloper, SU-8 developer)을 이용하였다. 이는 Microchem Crop. (MA, USA)에서 구매하였다. 음각의 마이크로몰드(micromold)는 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane), PDMS)와 퍼플루오로폴리에테르(perfluoropolyether, PFPE)를 이용하여 제조하였다. 이는 각각 Dow coming (MI, USA)와 FLUOROLINK에서 구매하였다. 패치입자는 폴리에틸렌글리콜-다이아크릴레이트(poly(ethylene glycol)-diacrylate) (PEG-DA, $M_n = 700$), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, TMPA), 옥타데실 아크릴레이트(octadecyl acrylate, ODA), 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (Darocur 1173), 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184), 에탄올(ethanol ($\geq 99.5\%$)), 로다민 B (rhodamine B)를 이용하여 제조하였다. 이는 Sigma-Aldrich chemicals (MO, USA)에서 구매하였다. 슬라이드 글라스의 표면처리에는 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM), 아세트산(acetic acid)을 이용하였으며, 이는 Sigma-Aldrich chemicals (MO, USA)에서 구매하였다.

2.2. 음각의 마이크로몰드 제조

음각의 마이크로몰드를 제조하기에 앞서 양각의 마스터 몰드는 포토리소그래피(photolithography)공정을 통해 제조되었다[27]. CAD로 육각별 형태를 디자인한 후, 필름 마스크(CORE LINK, South Korea)를 제작하여 사용하였다.

패치입자를 제조하기 위한 몰드는 PFPE 마이크로몰드이다[29,30]. PFPE 전구체와 Darocur 1173 광개시제를 20:1의 중량비로 혼합하여 마스터 몰드에 부어주고 진공탈포 과정을 거친 후, 광경화를 수행하였다. 광경화는 25 mW cm^{-2} 의 광도, 350~450 nm 파장대를 갖는 UV LED 노광기(MIDAS SYSTEM, South Korea)로 질소퍼지를 하면서 1500초 동안 노광하여 수행하였다.

마이크로몰드 소재의 비교 연구를 위하여 PDMS 마이크로몰드를 제조하였다[28]. PDMS 전구체와 경화제(curing agent)를 10:1의 중량비로 혼합하여 마스터 몰드에 부어주고 진공 탈포 과정을 거친 후, 열경화를 수행하였다. 열경화는 65 °C 오븐에서 12시간 동안 수행되었다. 두 종류의 마이크로몰드는 조심스럽게 마스터 몰드로부터 분리하여 사용하였다.

2.3. 패치 위치가 선택적으로 제어된 이방성의 육각별 입자 제조 과정

첫 번째 단계로 소수성의 패치는 다음의 일련의 과정을 거쳐 제조하였다. 소수성의 소재는 TMPTA (81 wt%), ODA (14 wt%), Irgacure 184 (5 wt%)로 구성되어 있으며, 형광 염료인 Rhodamine B는 용액 대비 0.0005 wt% 첨가하였다. 제조된 소수성의 소재는 에탄올과 1:37의 부피비율로 섞어 사용하였다. 이렇게 제조된 용액은 마이크로몰드에 로딩된 후 1분간 진공을 걸어 마이크로몰드 내부로 주입된다. 발생한 기포는 팁으로 조심스럽게 제거하고 남은 용액은 마이크로파이펫으로 제거한다. 에탄올은 80 °C 오븐에서 5분 동안 증발시키고, 마이크로몰드에 남은 소수성의 소재는 5000 mW cm⁻²의 광도, 365 nm의 파장대를 가지는 UV 노광기로 질소환경에서 20초간 부분적으로 광경화된다. 두 번째 단계로 제조된 패치는 선택적 제거방법을 통해 마이크로몰드로부터 분리되고 에탄올로 마이크로몰드를 세척(washing)하여 완전히 제거된다. 마지막 단계로 친수성의 본체는 패치가 제조된 방식과 유사하게 제조된다. 친수성의 소재는 PEG-DA (95 vol%), Darocur 1173 (5 vol%)으로 구성되어 있다. 제조된 친수성의 소재는 마이크로몰드에 로딩되고 앞 서와 마찬가지로 1분간 진공을 걸어 마이크로몰드 내부로 주입된다. 기포를 제거하고 남은 용액은 조심스럽게 마이크로파이펫으로 제거한다. 마이크로몰드에 주입된 친수성의 소재는 5000 mW cm⁻²의 광도, 365 nm의 파장대를 가지는 UV 노광기로 질소환경에서 1분 30초간 완전히 광경화된다.

2.4. 표면물성 측정을 위한 시편의 제조

표면물성 측정을 용이하게 하기 위해 슬라이드 글라스(slide glass)를 표면처리하여 사용하였다. 표면처리 용액은 TPM 용액으로써 TPM (50 vol%), 아세트산(0.1 vol%), 에탄올(49.9 vol%)로 구성된다. 슬라이드 글라스를 TPM 용액에 잠기게 한 후, 120 °C에서 10분간 열처리를 수행하였다. 표면처리 된 슬라이드 글라스를 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol, IPA)과 에탄올(ethanol) 순으로 세척을 한 후 건조하였다.

패치 제조에 사용된 소수성의 소재, 본체 제조에 사용된 친수성의 소재를 TPM이 처리된 글라스 표면에 스핀코팅한 후, 1800 μW cm⁻²의 광도, 365 nm의 파장대를 가지는 UV 노광기로 40분간 광경화하였다.

2.5. 분석 장비

제조된 패치입자의 분석에 사용된 이미징(imaging) 장비는 전하결합소자 카메라(charge-coupled device, CCD) (coolsnap, roper science, USA)가 장착된 광학 현미경(NIKON, TE2000, Japan)이다. 측정된 광학 현미경 이미지 분석 소프트웨어는 Image J이다. 접촉각 측정 장비는 광학 표면장력계(optical tensiometer) (Attension Theta, Biolin Scientific, Sweden)이며, 분석 소프트웨어는 Attension Theta 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 패치와 본체의 표면물성 측정

화학적 이방성을 갖는 패치입자 제조를 위하여 패치와 본체에 표면물성이 서로 다른 소재를 사용하였다. 따라서 패치와 본체의 표면물성(소수성, 친수성)이 잘 도입되었는지 검증할 필요가 있다. 그래서 본 연구에서는 실제 패치와 본체에 사용된 소재로 시편을 만들어 간접적으로 물의 접촉각을 측정하였다. 시편은 슬라이드 글라스를 기판으로 하여 만드나 둘의 접합(conjugation)이 강하지 않아 물의 접촉각을 측정하

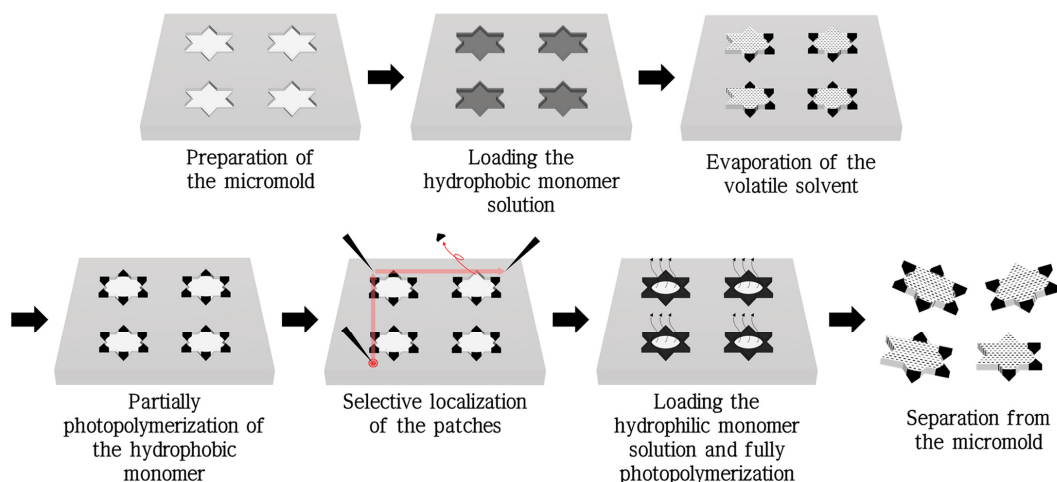


Figure 1. Schematic illustration for process of fabricating anisotropic hexagram particles by using the micromolding technique and selective localization of patch.

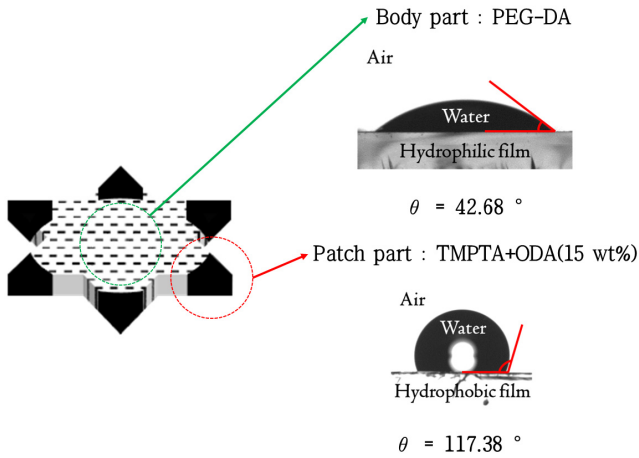


Figure 2. Contact angle measurements of water on hydrophilic film of poly(ethyleneglycol)-diacrylate (PEG-DA) and hydrophobic film of trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) + octadecyl acrylate (ODA).

는데 어려움이 있었다. 따라서 시편과 슬라이드 글라스의 접합을 강하게 하기 위해 슬라이드 글라스 표면에 아크릴레이트 작용기를 도입하였다[32]. 슬라이드 글라스를 TPM 용액으로 처리하게 되면 슬라이드 글라스 표면과 TPM의 실록산 커플링(siloxane coupling) 반응으로 강력한 공유결합이 형성된다. 그로 인해 TPM 끝의 잔기인 메타크릴레이트(methacrylate) 작용기가 슬라이드 글라스의 표면에 도입된다. 슬라이드 글라스 표면에 도입된 메타크릴레이트 작용기는 시편이 광경화될 때 함께 가교가 되어 시편과 슬라이드 글라스 간 강한 접합이 용이하도록 한다.

이를 이용하여 소수성의 시편과 친수성의 시편을 제조하였고, 물의 접촉각은 정적법(sessile drop method)으로 측정되었다. 측정 결과는 Figure 2에 도시하였다. 친수성의 시편에서 물의 접촉각은 $42.68^\circ \pm 1.23^\circ$ 이며, 소수성의 필름에서 물의 접촉각은 $117.38^\circ \pm 0.34^\circ$ 이었다. 두 소재는 일반적인 고분자

소재와는 달리 강한 친수성과 소수성을 나타내고 있었으며, 측정된 접촉각의 차이가 70° 이상 현저히 차이 나는 것을 확인하였다. 이에 따라 패치와 본체는 뚜렷한 표면물성의 차이를 띠다고 볼 수 있겠고, 이는 패치입자의 응용연구에 활용하기에 충분한 물성을 갖는다고 판단할 수 있겠다.

3.2. 마이크로몰드 소재의 적합성 평가

표면물성이 서로 다른 이방성의 패치입자를 제조하기 위해서는 친수성과 소수성의 두 가지 소재를 모두 사용해야만 한다. 현저하게 다른 물성을 갖는 두 가지 물질을 동시에 이용하여 미세성형 기술을 수행할 때는 마이크로몰드 소재의 선정이 중요하다. 패치에 사용된 소수성의 소재가 마이크로몰드 내에서 안정적으로 형상을 유지해야 하기 때문이다. 특히, 본 연구에서와 같이 소수성의 패치소재와 친수성의 본체소재로 이루어진 경우에는 마이크로몰드 소재 선정이 더욱 중요하다.

친수성과 소수성을 갖는 이방성의 패치입자 제조에 적합한 몰드 소재를 조사하기 위해, PFPE와 PDMS 두 종류의 소재로 마이크로몰드를 제작하였다. 첫 번째로, 마이크로몰드 소재의 적합성 평가는 패치의 형상이 안정적으로 유지되는가로 수행되었다. 이를 위해, PFPE 마이크로몰드와 PDMS 마이크로몰드에서 시간에 따른 패치의 면적 변화를 관측하였다. 패치 제조에 실제로 사용된 소수성의 소재를 마이크로몰드에 주입한 후 3분간 용매를 증발시켰다. 그 후 3분부터 18분까지의 패치의 면적 변화를 비교하였다. PFPE 마이크로몰드에서 패치의 면적은 거의 변화가 없지만, PDMS 마이크로몰드에서 패치의 면적이 시간에 따라 감소하는 경향을 보이다가 9분 이후부터는 일정하게 유지되었다. 광학 이미지를 바탕으로 패치의 면적을 시간에 따라 정량분석한 결과, PFPE 마이크로몰드에서는 패치의 면적이 시간에 따라 일정하며, 3분과 18분에서 패치의 면적 변화는 겨우 $3 \mu\text{m}^2$ 도 차이가 나지 않았다. 하지만 PDMS 마이크로몰드에서는 패치의 면적이 시간에 따라 점차 감소하였으며, 3분과 18분에서 패치의 면적 변화는 무려 $800 \mu\text{m}^2$ 도 넘게 차이가 났다. 이는 초기에 형성

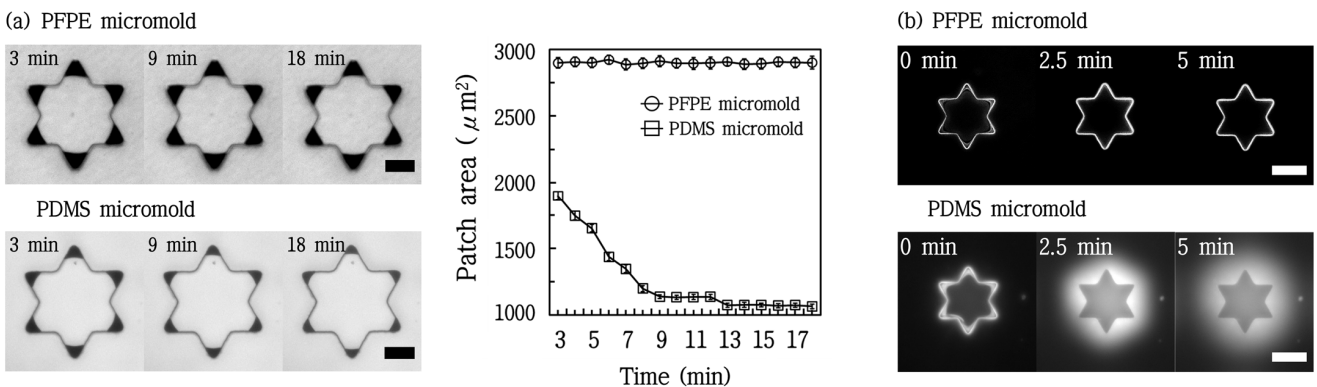


Figure 3. Comparison of the diffusion of molecules at polyfluoropolyether (PFPE) and poly(dimethylsiloxane) (PDMS) micromold. (a) Sequential images showing the change of patch size at PFPE and PDMS micromold and a plot of patch area versus time at PFPE and PDMS micromold. Scale bars are $50 \mu\text{m}$. Error bars are standard deviation. (b) Sequential fluorescent images of diffusion of red dot to PFPE and PDMS micromold. Scale bars are $100 \mu\text{m}$.

된 패치의 면적대비 무려 56% 이상 감소한 것이다(Figure 3(a)). 이를 통해 형성되는 패치의 형상 안정성은 PDMS 마이크로몰드보다 PFPE 마이크로몰드에서 더욱 잘 유지된다고 할 수 있겠다.

두 번째로, 마이크로몰드 소재 간의 차이를 보이는 원인을 보다 자세히 관찰하기 위해 형광염료를 이용하여 마이크로몰드 내에서 확산, 전파되는 양상을 비교하였다. 사용한 형광염료는 패치소재의 물성을 고려하여, 소수성의 특성을 갖는 나일레드를 사용하였다[34,35]. 앞선 패치 면적의 변화에서 예상할 수 있듯이, 마이크로몰드에서 염료의 거동에 있어 많은 차이를 보였다. 그 결과를 Figure 3(b)에 도시하였다. PFPE 마이크로몰드에서 용매의 증발과 동시에 몰드의 소수성으로 인해 염료가 마이크로몰드의 모서리로 이동하는 것이 관찰되었다. 또한, 이동한 염료는 모서리에서 농축된 후 5분까지 변화가 없었다. 하지만, PDMS 마이크로몰드에서는 염료의 마이크로몰드 내로 확산이 관찰되었다. 염료를 PDMS 마이크로몰드로 주입한 후, 5분까지 염료의 거동을 관찰한 결과, 지속적으로 염료가 PDMS 마이크로몰드 내로 확산, 전파되는 현상이 나타났다. 이 결과는 비교적 짧은 정체 시간에도 소수성 혹은 크기가 작은 분자가 마이크로몰드 내로 확산될 가능성이 크다는 것을 간접적으로 시사한다.

이러한 형광염료의 마이크로몰드 내부로의 확산 실험 결과는 중요한 사실을 제시하고 있다. 일반적으로, PDMS는 미세성형 기술에서 마이크로몰드의 소재, 미세유체 장비의 소재로 가장 널리 사용되는 물질이다. 하지만, PDMS에서 용매에 의한 팽윤 문제가 두드러지게 나타난다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다[33]. 특히, 용매의 주입, 정체 상태에서 진행되어야 하는 미세성형 기술에서 사용할 때는 여러 문제점이 존재한다. 가장 주요한 문제점은 주입된 용매에 의한 PDMS의 팽윤으로 마이크로몰드의 변형이 일어날 수 있다는 점이다. 이

는 입자제조의 재현성을 확보하기 어렵게 하며, 특히, 입자를 활용한 여러 응용연구에서 신뢰성을 떨어뜨릴 수 있음을 의미한다. 따라서, 위의 결과들을 종합해보았을 때, PDMS 마이크로몰드보다 PFPE 마이크로몰드가 패치입자를 제조하는 데에 더욱 우수한 소재임을 입증하였다고 할 수 있겠다.

3.3. 패치의 위치가 제어된 이방성의 육각별 입자 제조

앞서 언급한 바와 같이 패치입자의 방향성을 더욱 더 정밀하게 유도하기 위해서는 패치입자 내에서 패치의 위치가 선택적으로 제어될 필요가 있다. 따라서 이를 위해 본 연구에서는 입자 내에서 패치 위치를 선택적으로 제어하여 총 12종류의 이방성의 육각별 입자를 제조하였다(Figure 4). 먼저, 단순히 패치의 수에 따라 패치의 수가 1개, 2개, 3개, 4개, 5개, 6개인 육각별 입자를 제조하였다(Figure 4(a)).

더 나아가서 방향성의 측면에서 패치의 수가 1개, 5개, 6개인 육각별 입자는 한 가지 경우의 수밖에 나오지 않는다. 이와 달리 패치의 수가 2개, 3개, 4개인 육각별 입자는 패치의 위치에 따라 각각 총 3가지의 경우의 수를 갖는다. 다시 말하면 단순히 같은 패치의 수를 가진다 하여도 패치의 위치에 따라 입자의 방향성이 달라질 수 있음을 시사한다(Figure 4(b)).

본 연구에서 제시한 패치의 위치가 제어된 이방성의 육각별 입자는 이성질의 패치로 인해 특정한 방향성을 띠는 것으로 예상된다. 이러한 입자의 방향성은 자기조립의 연구 분야, 조절이 가능한 약물 전달 시스템 연구 등에 크게 활용될 것으로 기대한다.

4. 결론

본 연구에서는 순차적으로 소수성, 친수성의 소재를 마이크로몰드에 로딩하는 미세성형 기술과 제조된 패치의 선택적

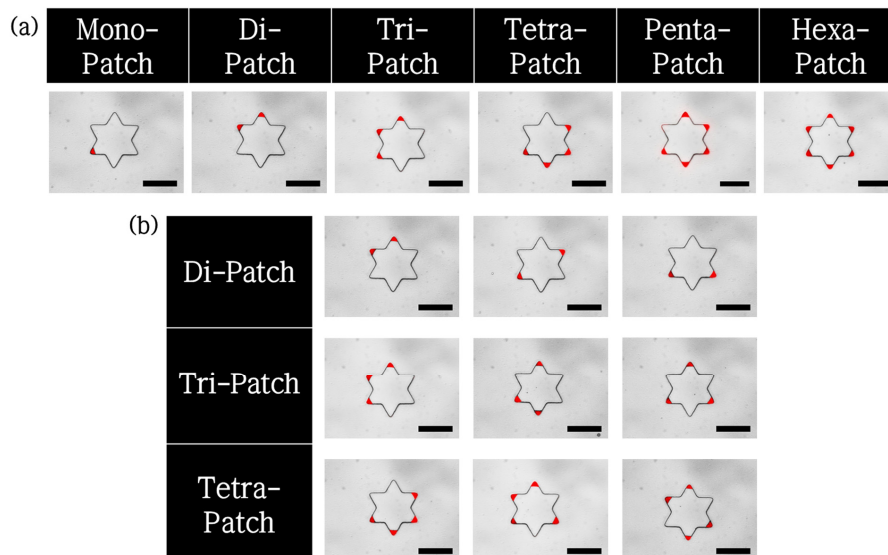


Figure 4. Merged optical images anisotropic hexagram particles. (a) Hexagram particles with mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-patch. (b) Hexagram particles with different cases of di-, tri-, tetra-patch. Scale bars are 100 μ m.

제거방법을 결합하여 육각별 입자에서 패치의 위치를 손쉽게 제어하는 방법을 제시하였다. 패치에는 소수성의 물성, 본체에는 친수성의 물성이 도입된 것을 간접적으로 표면물성의 측정을 통해 확인하였다. 또한 마이크로몰드 소재로 초소수성의 PFPE를 이용함으로써 패치입자의 형상 안정성을 확보하였고, PDMS 마이크로몰드와의 비교실험을 통해 이를 입증하였다. 최종적으로 패치의 위치가 선택적으로 제어된 이방성의 육각별 입자를 제조하였고, 패치의 위치에 따라 총 12 종류의 입자를 얻을 수 있음을 제시하였다. 본 연구에서 제시하는 미세성형 기술과 패치의 선택적 제거방법, 그리고 적합한 마이크로몰드 소재의 선정을 결합하면 다양한 이방성의 패치 입자를 제조할 수 있을 것이라 예상된다. 또한 제조된 입자는 특정한 방향성이 발휘되어 자기조립 연구, 조절이 가능한 약물 전달 시스템 등에 널리 활용될 수 있으리라 예상된다.

감사

이 논문은 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

References

- Langer, R., and Tirrell, D. A., "Designing Materials for Biology and Medicine," *Nature*, **428**, 487-492 (2004).
- Radhakrishnan, K., and Raichur, A. M., "Biologically Triggered Exploding Protein Based Microcapsules for Drug Delivery," *Chem. Commun.*, **48**, 2307-2309 (2012).
- Champion, J. A., Katare, Y. K., and Mitragotri, S., "Particle Shape: A New Design Parameter for Micro- and Nanoscale Drug Delivery Carriers," *J. Control. Release*, **121**, 3-9 (2007).
- Tao, S. L., and Desai, T. A., "Microfabrication of Multilayer, Asymmetric, Polymeric Devices for Drug Delivery," *Adv. Mater.*, **17**, 1625-1630 (2005).
- Andrianov, A. K., and Payne, L. G., "Polymeric Carriers for Oral Uptake of Microparticulates," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **34**, 155-170 (1998).
- Fenández-Rosas, E., Gómez, R., Ibañez, E., Barrios, L., Duch, M., Esteve, J., Plaza, J. A., and Nogués, C., "Internalization and Cytotoxicity Analysis of Silicon-Based Microparticles in Macrophages and Embryos," *Biomed. Microdevices*, **12**, 371-379 (2010).
- Serda, R. E., Chiappini, C., Fine, D., Tasciotti, E., and Ferrari, M., "Porous Silicon Particles for Imaging and Therapy of Cancer," *Life Sci.*, **2**, 357-406 (2010).
- Champion, J. A., and Mitragotri, S., "Role of Target Geometry in Phagocytosis," *PNAS*, **103**(13), 4930-4934 (2006).
- Bollhorst, T., Rezwani, K., and Maas, M., "Colloidal Capsules: Nano- and Microcapsules with Colloidal Particle Shells," *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 2091-2126 (2017).
- Brugarolas, T., Tu, F., and Lee, D., "Directed Assembly of Particles Using Microfluidic Droplets and Bubbles," *Soft Matter*, **9**, 9046-9058 (2013).
- Nandiyanto, A. B., Suhendi, A., Arutanti, O., Ogi, T., and Okuyama, K., "Influences of Surface Charge, Size, and Concentration of Colloidal Nanoparticles on Fabrication of Self-Organized Porous Silica in Film and Particle Forms," *Langmuir*, **29**, 6262-6270 (2013).
- Guo, J., Tardy, B. L., Christofferson, A. J., Dai, Y., Richardson, J. J., Zhu, W., Hu, M., Ju, Y., Cui, J., Dagastine, R. R., Yarovsky, I., and Caruso, F., "Modular Assembly of Superstructures from Polyphenol-Functionalized Building Blocks," *Nat. Nanotechnol.*, **11**, 1105-1112 (2016).
- Cordeiro, J., Zelsmann, M., Honegger, T., Picard, E., Hadji, E., and Peyrade, D., "Table-Top Deterministic and Collective Colloidal Assembly Using Videoprojector Lithography," *Appl. Surf. Sci.*, **349**, 452-458 (2015).
- Loudet, J. C., Alsayed, A. M., Zhang, J., and Yodh, A. G., "Capillary Interactions Between Anisotropic Colloidal Particles," *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 018301-1-4 (2005).
- Ross, L., Sacanna, S., Irvine, W. T., Chaikin, P. M., Pine, D. J., and Phillips, A. P., "Cubic Crystals from Cubic Colloids," *Soft Matter*, **7**, 4139-4142 (2011).
- Manoharan, V. N., Elsesser, M. T., and Pine, D. J., "Dense Packing and Symmetry in Small Clusters of Microspheres," *Science*, **301**, 483-487 (2003).
- Wang, S., Kudo, T., Yuyama, K., Sugiyama, T., and Masuhara, H., "Optically Evolved Assembly Formation in Laser Trapping of Polystyrene Nanoparticles at Solution Surface," *Langmuir*, **32**(47), 12488-12496 (2016).
- Kang, S. M., Choi, C. H., Kim, J., Yeom, S. J., Lee, D., Park, B. J., and Lee, C. S., "Capillarity-Induced Directed Self-Assembly of Patchy Hexagram Particles at the Air-Water Interface," *Soft Matter*, **12**, 5847-5853 (2016).
- Kim, J., Choi, C. H., Yeom, S. J., Eom, N., Kang, K. K., and Lee, C. S., "Directed Assembly of Janus Cylinders by Controlling the Solvent Polarity," *Langmuir*, **33**, 7503-7511 (2017).
- Lee, H. Y., Shin, S. H. R., Drews, A. M., Chirsan, A. M., Lewis, S. A., and Bishop, K. M., "Self-Assembly of Nanoparticle Amphiphiles with Adaptive Surface Chemistry," *ACS Nano*, **8**(10), 9979-9987 (2014).
- Wang, Y., Hollingsworth, A. D., Yang, S., Patel, S., Pine, D. J., and Weck, M., "Patchy Particle Self-Assembly via Metal Coordination," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 14064-14067 (2013).
- Choi, C. H., Kang, S. M., Jin, S. H., Yi, H., and Lee, C. S., "Controlled Fabrication of Multicompartmental Polymeric Microparticles by Sequential Micromolding via Surface-Tension-Induced Droplet Formation," *Langmuir*, **31**, 1328-1335 (2015).
- Wang, Y., Wang, Y., Breed, D. R., Manoharan, V. N., Feng, L., Hollingsworth, A. D., Weck, M., and Pine, D. J., "Colloids with Valence and Specific Directional Bonding," *Nature*, **491**, 51-56 (2012).
- Cho, Y. S., Yi, G. R., Kim, S. H., Jeon, S. J., Elsesser, M. T., Yu, H., Yang, S., and Pine, D. J., "Particles with Coordination-Induced Directional Bonding," *Nature*, **491**, 51-56 (2012).

- minated Patches or Windows from Oil-in-Water Emulsions,” *Chem. Matter.*, **19**, 3183-3193 (2007).
25. Zheng, X., Liu, M., He, M., Pine, D. J., and Weck, M., “Shape-Shifting Patchy Particles,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **129**, 5599- 5603 (2017).
 26. Choi, C. H., Weitz, D. A., and Lee, C. S., “One Step Formation of Controllable Complex Emulsions: From Functional Particles to Simultaneous Encapsulation of Hydrophilic and Hydrophobic Agents into Desired Position,” *Adv. Mater.*, **25**(18), 2536-2541 (2013).
 27. Cao, X., Li, W., Ma, T., and Dong, H., “One-Step Fabrication of Polymeric Hybrid Particles with Core-Shell, Patchy, Patchy Janus and Janus Architectures via a Microfluidic-Assisted Phase Separation Process,” *RSC Adv.*, **5**, 79969-79975 (2015).
 28. Choi, C. H., Lee, J., Yoon, K., Tripathi, A., Stone, H. A., Weitz, D. A., and Lee, C. S., “Surface-Tension-Induced Synthesis of Complex Particles Using Confined Polymeric Fluids,” *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **49**, 7748-7752 (2010).
 29. Love, J. C., Wolfe, D. B., Jacobs, H. O., and Whitesides, G. M., “Microscope Projection Photolithography for Rapid Prototyping of Masters with Micron-Scale Features for Use in Soft Lithography,” *Langmuir*, **17**, 6005-6012 (2001).
 30. Williams, S. S., Retterer, S., Lopez, R., Ruiz, R., Samulski, E. T., and De Simone, J. M., “High-Resolution PFPE-Based Molding Techniques for Nanofabrication of High-Pattern Density, Sub-20 nm Features: A Fundamental Materials Approach,” *Nano Lett.*, **10**, 1421-1428 (2010).
 31. Bong, K. W., Lee, J., and Doyle, P. S., “Stop Flow Lithography in Perfluoropolyether (PFPE) Microfluidic Channels,” *Lab Chip*, **14**, 4680-4687 (2014).
 32. Xia, Y., Kim, E., Zhao, X., Rogers, A. J., Prentiss, M., and Whitesides, M. G., “Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Maters,” *Science*, **273**, 347-349 (1996).
 33. Hwang, S., Choi, C. H., and Lee C. S., “Regioselective Surface Modification of PDMS Microfluidic Device for the Generation of Monodisperse Double Emulsions,” *Macromol. Res.*, **20**(4), 422-428 (2012).
 34. Lee, J. N., Park, C., and Whitesides, G. M., “Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices,” *Anal. Chem.*, **75**, 655-6554 (2003).
 35. Fowler, S. D., and Greenspan, P., “Application of Nile Red, a Fluorescent Hydrophobic Probe, for the Detection of Neutral Lipid Deposits in Tissue Sections: Comparison with Oil Red O,” *J. Histochem. Cytochem.*, **33**(8), 833-836 (1985).
 36. Greenspan, P., Mayer, E. P., and Fowler, S. D., “Nile Red: A Selective Fluorescent Stain for Intracellular Lipid Droplets,” *J. Cell Biol.*, **100**, 965-973 (1985).