

미세유체를 이용한 단분산성 이중 에멀전 생성 방법

황소라 · 최창형 · 김휘찬* · 김인호 · 이창수†

충남대학교 화학공학과, *호남석유화학

(2011년 7월 7일 접수, 2011년 8월 3일 수정, 2011년 8월 10일 채택)

In situ Microfluidic Method for the Generation of Monodisperse Double Emulsions

Sora Hwang, Chang-Hyung Choi, Hui Chan Kim*, In Ho Kim, and Chang-Soo Lee†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-Dong, Yu-Seong Gu, Daejeon 305-764, Korea

*Honam Petrochemical Corporation, 24-1 Jang-Dong, Yu-Seong Gu, Daejeon 305-726, Korea

(Received June 7, 2011; Revised August 3, 2011; Accepted August 10, 2011)

초록: 본 연구에서는 poly(dimethylsiloxane)(PDMS) 기반의 미세유체 시스템을 이용하여 이중 에멀전을 형성하는 방법을 구현하였다. 반응기 친수성 연속상과 표면 젖음성을 향상시키기 위해 우선 PDMS 표면과 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate(TPM)간의 졸-겔 반응을 통해 표면에 메타크릴레이트를 유도하였고, 선택적인 영역에 친수성 단량체인 아크릴산과 메타크릴레이트간의 공유결합을 유도하였다. 이를 확인하기 위해 아크릴산과 정전기적 인력 결합을 하는 염료를 통하여 선택적 표면 개질의 성공을 확인하였다. 사용된 유체로는 “spreading coefficient”를 도입하여 시스템 내에서 이중 에멀전을 형성하는 조건을 예측하여 물과 0.5% w/w sodium dodecyl sulfate 혼합물, 헥사데칸 혼합물(hexadecane; 1% w/w Span80)을 선정하였다. 이를 통하여, 코어 및 셸의 사이즈가 48.5 μm (CV:1.6%), 65.1 μm (CV:1.6%)인 단분산성 이중 에멀전을 성공적으로 생성하였고, 유체의 유량 제어를 통하여 합입되는 코어의 개수 조절이 가능함을 보여주었다.

Abstract: This study presents the preparation of double emulsions in a poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-based microfluidic device. To improve the wettability of hydrophilic continuous phase onto a hydrophobic PDMS microchannel, the surface was modified with 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (TPM) and then sequentially reacted with acrylic acid monomer solution, which produced selective covalent bonding between acrylic acids and methacrylate groups. For the proof of selective surface modification, tolonium chloride solution was used to identify the modified region and we confirmed that the approach was successfully performed. When water containing 0.5% w/w sodium dodecyl sulfate and 1% w/w Span80 with hexadecane were loaded into the selectively modified microfluidic channels, we can produce stable double emulsion. Based on the spreading coefficients, we predict the morphology of double emulsions. Our proposed method efficiently produces monodisperse double emulsions having 48.5 μm (CV:1.6%) core and 65.1 μm (CV:1.6%) shell. Furthermore, the multiple emulsions having different numbers of core were easily prepared by simple control of flow rates.

Keywords: microfluidics, surface modification, monodisperse, double emulsion, multiple emulsion.

서 론

에멀전(emulsion)이란 액체에 액체 방울 또는 액적이 분산되어 있는 콜로이드 계를 일컫는 말로, 섞이지 않는 두 가지 액체에서 하나의 에멀전이 보다 작은 크기의 다른 에멀전을 캡슐화하여 다른 액체에 분산되어 있는 구조를 이중 에멀전(double emulsion)이라 한다.¹ 이는 약물, 고기능성

화합물 및 필수 영양소를 포함한 에멀전을 캡슐화하여 산화 및 가수분해로부터 보호하여 경제적 가치를 극대화하여 로션, 크림, 향수 등과 같은 화장품 산업 및 집중케어크림, 정맥주사제 등의 제약산업에서 빼놓을 수 없는 가장 중요한 기술이다.²

기존의 이중 에멀전을 생산하는 방법은 벌크 시스템(bulk system)으로 섞이지 않는 두 가지의 액체를 계면활성제와 함께 교반하여 단일 에멀전을 만들고, 또 다른 액체와 다시 교반함으로써 얻을 수 있다.³ 그러나 형성된 에멀전 크기의 다분산성(polydispersity)에 한계점을 가지며 이중 에멀전

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rhadum@cnu.ac.kr

형성에 있어서 함입(encapsulation)되는 에멀전 크기 및 개수 제어가 불가능하다. 이러한 기존의 문제점은 미세유체 시스템을 이용함으로써 해결할 수 있고 또한, 정교한 제어를 통한 다중 에멀전(multiple emulsion) 제작이 가능하다.

미세유체 반응기를 이용하여 안정한 이중 에멀전을 형성하기 위해서는 사용되는 연속상 유체의 젖음성 특성을 고려하여 이에 적합한 표면을 제공해야 하며, 유체들간의 계면장력에 대한 관계인 열역학적 변수, spreading coefficient가 이중 에멀전이 형성될 수 있는 조건을 만족해야 한다.

미세유체 반응기 내 표면개질을 하는 방법으로는 산소 플라즈마(oxygen plasma treatment)^{4,5} 친수성 고분자의 물리적인 흡착,⁶⁻⁸ 정전기적 인력(layer-by-layer deposition)^{9,10} 등이 있다. 산소 플라즈마 처리 방법의 경우 채널 표면의 활성화로 친수성을 띠도록 할 수 있지만 공기 중에 장시간 둘 경우 시간에 비례하여 실리콘 고분자 본래의 성질인 소수성으로 돌아와 표면성질의 지속성에 한계점을 가진다. 친수성 고분자의 물리적인 흡착 기술은 유기 용매를 사용할 경우 채널 표면에 흡착되어 있던 고분자가 떨어져 표면 젖음성의 균일도가 떨어질 수 있으며, 정전기적 인력방법은 간단하지만 같은 공정의 반복을 해야 하는 한계점을 가진다.

본 연구에서는, 이중 에멀전 및 다중 에멀전을 미세유체 반응기의 선택적인 친수성 표면 개질을 통하여 형성하였다. 보다 자세하게는, 산소 플라즈마 처리를 통해 활성화된 표면을 가지는 미세유체 반응기와 메타크릴레이트(methacrylate)를 가지는 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM)의 졸-겔(sol-gel) 반응을^{11,12} 유도하여 표면에 메타크릴레이트를 구현하고, 선택적인 자외선 조사를 통해 친수성 단량체인 아크릴릭 산(acrylic acid)과의 공유결합을 유도하여 이중 에멀전 형성에 적합한 선택적으로 친수성의 성질을 가지는 미세유체 반응기를 제작하였다.

최근 본 연구실에서 spreading coefficient 값에 따른 미세유체 시스템 내 유체의 거동을 예측하여 코어-셸(core-shell) 구조의 마이크로 파이버(microfiber)를 시스템 내에서 구현하였다.¹³ 이를 기반으로 본 연구에서는, 마이크로 파이버가 아닌 내부에 또 다른 에멀전을 포함하는 구형 이중 에멀전을 미세유체 반응기를 이용하여 형성하였다. Spreading coefficient 계산을 통하여 미세유체 시스템 내에서 이중 에멀전 형성 가능 여부를 예측하여 본 연구에서 사용될 유체들을 선정하고, 분산상 및 2개의 연속상의 부피 유속을 정교하게 제어함으로써 코어와 셸의 크기가 균일한 이중 에멀전을 형성하였으며, 코어의 개수 조절을 통하여 다중 에멀전 형성이 가능함을 보여주었다.

실 험

재료. Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)은 Dow Corning sylgard 184를 구입하여 사용하였으며 sodium dodecyl sulfate(SDS), sorbitan monooleate(Span 80), 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TPM), hexadecane, acrylic acid는 Sigma-

Aldrich chemicals(MO, USA)에서 구매하였다. 광개시제로 사용된 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one(Darocur1173)는 Ciba specialty chemicals(Basel, Switzerland)을 통해 제공받아 사용하였다. 양각형태의 패턴이 새겨진 웨이퍼를 제작하기 위해 SU-8 photoresist와 developer 용액은 Microchem(MA, USA)에서 구매하였다.

실험방법. 미세유체 반응기의 제작: 실리콘 몰드는 반도체 공정 기술인 광식각방법을 이용하여 제작하였다. 미세유체 반응기는 미리 제작된 실리콘 몰드 위에 고분자를 부어서 음각형태의 고분자 몰드와 실리콘 고분자(poly(dimethylsiloxane), PDMS)가 코팅된 유리기관의 접촉을 통해 단일 미세유체 반응기를 제작한다.

보다 상세하게는, 실리콘 고분자와 가교제를 10:1 비율로 균일하게 혼합한 후 발생하는 기포를 완전하게 제거하고 실리콘 몰드 위에 뿌린다. 이를 섭씨 65도에서 2시간 가 교시켜 떼어낸 후, 주입을 원하는 각 고분자 몰드 부위에 주사기 바늘을 이용하여 연결라인을 형성한다. 고분자가 코팅된 유리기관과 마이크로 채널이 포함된 고분자 몰드는 플라즈마를 통해 표면이 활성화되고 접촉을 통해 미세유체 반응기가 형성된다.

미세유체 반응기의 선택적인 표면 개질: 미세유체 반응기는 실리콘 고분자 고유의 성질에 의해 소수성을 띠게 된다. 표면의 성질은 미세유체 반응기를 만드는 과정에서 플라즈마에 의해 활성화된 표면에 특정한 관능기를 도입하여 원하는 표면으로 개질할 수 있다.

보다 자세하게는, 표면이 활성화된 미세유체 반응기에 0.1% 아세트 산이 포함된 50% w/v TPM 용액을 채우고 섭씨 120도의 hotplate에 5분간 반응시킨다. 이는 활성화된 표면과 TPM 용액간의 졸-겔 반응을 유도하여 채널 표면에 메타크릴레이트가 드러나도록 한다. 미반응된 용액은 유기 용매인 에탄올을 사용하여 씻어낸 후, 공기를 불어넣어 남은 용액을 제거하고 미세유체 반응기를 섭씨 65도에서 3시간 동안 두어 표면에 묻어있는 미반응된 용액의 반응을 유도하고, 유기 용매를 기화시킨다.

미세유체 반응기 내부 표면에 구현된 메타크릴레이트는 광개시제인 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one와 혼합한 20% w/v 아크릴 산 단량체 용액과 자외선 노출에 따른 라디칼 형성에 따라 가교가 급속하게 진행되어 표면에 카르복실(carboxyl)이 구현된다. 이 때 본 연구에서는 미세유체 반응기 채널에 자외선을 선택적으로 노출시키기 위해 형광현미경의 20× 렌즈에서 자외선(UV illumination, 365±40 nm bandpass filter)을 조사하였고 이를 통해, 표면 성질이 선택적으로 친수성이 되어 이중 에멀전을 형성할 수 있는 미세유체 반응기를 제작하였다(Figure 1(b)).

이중 에멀전 및 다중 에멀전의 미세유체 반응기를 이용한 생성: 미세유체 반응기를 이용한 이중 에멀전 제작 방법은 Figure 1(a)을 통하여 간략하게 보여준다. 첫 번째 채널 교차구간에서 두 개의 섞이지 않는 상인 물과 헥사데칸(hexadecane)이 시린지 펌프의 특정 압력을 통하여

주입된다. 안정한 에멀전을 생성하기 위하여 물과 헥사데칸에는 각각 물과 오일에 용해되는 계면활성제인 SDS, Span80이 포함되어 있다. 두 번째 채널 교차구간에서는 첫 번째 교차구간에서 생성된 단일 에멀전(water-in-oil, W/O)이 SDS를 포함하는 물 상에 분산됨으로써 이중 에멀전(water-in-oil-in-water, W/O/W)을 형성하게 된다(점선으로 표시된 영역은 미세유체 반응기 내에서 이중 에멀전을 형성하기 위해 친수성의 표면 성질로 개질된 영역이다). 또한 동일한 미세유체 반응기를 이용하여 다른 유체의 유속은 고정시킨 상태에서 첫 번째 분산상(Q_1)의 유속만 조절하여 이중 에멀전을 만들 수 있다(Figure 4).

분석기기. 본 논문의 광학 및 형광이미지는 높은 분해능의 CCD카메라(Coolsnap, Roper Science, USA)를 갖춘 형광현미경(NIKON, TE2000, Japan)을 사용하여 측정하였다. 측정된 이미지들은 이미지 프로그램 Image-pro plus (Media cybernetics, CA, USA)을 이용하여 분석하였다. 미세유체 시스템 내에서 형성된 에멀전 크기 분산도(CV: coefficient of variation)는 측정된 에멀전 크기의 표준편차를 평균으로 나누어 계산된다. 2개의 유체간의 계면장력은 pendant drop method(optical tensiometer, KSV Instruments, Finland)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구에서 사용된 미세유체 반응기는 2개의 연속상을 위한 주입채널, 단일 분산상을 위한 주입채널로 구성되어 있다(Figure 1(a)). 첫 번째 채널 교차구간에서는 연속상으로 헥사데칸이 사용되었고 여기에 안정한 계면을 형성하기 위해 1% w/w Span80이 혼합되어 있다. 분산상으로는 물과 0.5% w/w SDS 혼합물을 사용하였다. 두 섞이지 않는 유체는 T자 형태의 첫 번째 채널 교차구간에서 처음 접촉하게 되며 특정 유속조합에서 분산상의 단일 에멀전(W/O)이 생성된다. 두 번째 채널 교차구간 부분에서 단일 에멀전은 섞이지 않는 연속상에 완전히 캡슐화되어 이중 에멀전(W/O/W)이 형성되며 채널 내에서 그 형태를 유지한다. 이러한 이중 에멀전을 형성하기 위해서는 미세유체 반응기의 선택적인 표면 개질이 필요하게 되는데 그 과정은 Figure 1(b)에 나타내었다.

보다 자세하게는, 먼저 고분자 몰드와 고분자가 코팅된 유리기판을 산소 플라즈마 처리를 통해 분당한다. 만들어진 미세유체 반응기 채널에 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM)이 포함된 용액을 채우고 섭씨 120도의 열을 5분 동안 가하여 졸-겔 반응을 유도한다. 위 반응을 통하여 미세유체 반응기 내 채널 표면에는 메타크릴레이트가 드러나게 되며, 이는 친수성 단량체인 아크릴릭 산과 선택적인 자외선 조사에 따른 라디칼 중합 반응으로 친수성 단량체가 표면과 선택적으로 공유결합을 형성하게 된다. 이를 통해 미세유체 시스템 내에서 이중 에멀전을 형성할 수 있는 표면 성질을 구현하였다.

본 연구에서는, 미세유체 반응기의 선택적인 친수성 표

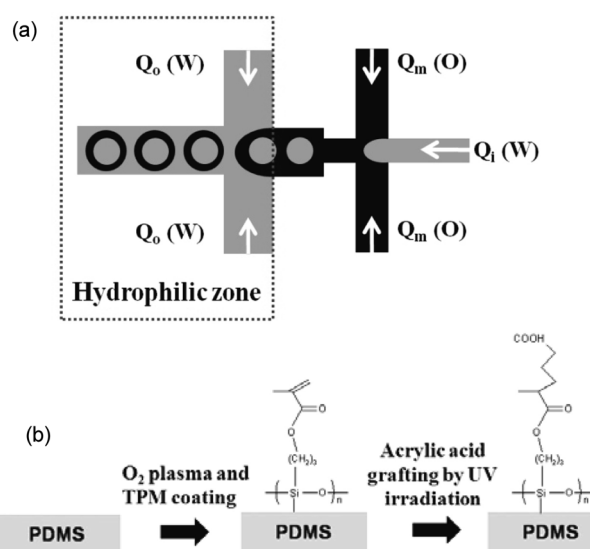


Figure 1. (a) The generation of double emulsions in the modified PDMS microfluidic system. Water-in-oil-in-water (W/O/W) double emulsions were obtained from 3 $\mu\text{L}/\text{min}$ of Q_0 (0.5% w/v SDS in water), 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ of Q_m (1% w/w Span80 in hexadecane), and 0.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ of Q_i (0.5% w/v SDS in water); (b) A schematic diagram of a process of surface modification of PDMS. The surface modification sequentially consists of oxygen plasma treatment for the activation of PDMS surface, 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) coating, selective grafting of acrylic acid onto PDMS surface and photopolymerization under the UV irradiation.

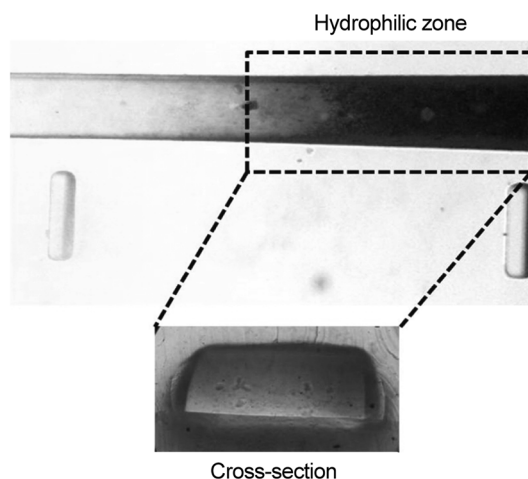


Figure 2. Partially grafted channel with PAA stained blue. Stained cross-section of PAA treated microchannel with toloum chloride (TC).

면개질을 직접적으로 확인하기 위해 톨로니움 클로라이드 (tolonium chloride, TC) 염료를 사용하였다. TC 염료는 pH 10의 용액 내에서 아크릴릭 산과 정전기적 인력을 통한 결합을 하는 특성을 가진다. 물과 1% w/w TC 혼합물을 미세유체 반응기 채널에 채운 상태에서 상온에 보관하고 10분 뒤 물로 씻어내면 염료가 친수성 표면 개질된 영역에만

선택적으로 염색된 것을 확인할 수 있다(Figure 2).¹⁴⁻¹⁶

이렇게 선택적으로 친수성 표면 개질된 미세유체 반응기를 통해 안정한 이중 에멀전을 만들기 위하여 우리는 또 하나의 중요한 변수인 spreading coefficient를 계산하고 이중 에멀전 형성 가능 여부를 예측하였다. Figure 3에서 보여지는 바와 같이, 미세유체 반응기로 주입되는 유체간의 계면장력 관계를 나타내는 변수인 spreading coefficient의 값에 따라서 유체들이 만나 어떠한 거동을 하는지 예측하였다. Spreading coefficient는 식 (1)로 정의된다.¹⁷⁻¹⁹

$$S_i = \gamma_{mo} - (\gamma_{im} + \gamma_{io}) \quad (1)$$

이 식에서 γ 는 계면장력을 뜻하는 기호로 γ_{mo} 는 셸이 되는 오일 상(middle phase)과 연속상인 물 상(outer phase), γ_{im} 은 코어가 되는 물 상(inner phase)과 오일 상(middle phase), 마지막 γ_{io} 는 코어가 되는 물상(inner phase)과 연속상인 물 상(outer phase)으로 각각 두 유체간의 계면장력을 뜻한다. 이 3가지 계면장력의 관계를 통하여 얻어지는 S_i 와 유사한 방법으로 S_m, S_o 를 얻을 수 있으며, 얻어지는 각각의 값에 따라 미세유체 시스템 내에서 3가지의 유체거동이 가능하다.¹⁴ 보다 자세하게는, (i) 각 유체간의 계면장력에 대한 관계식이 식 (2)번과 같은 조건을 만족할 때에는 코어-셸 구조를 가지는 이중 에멀전(double emulsion)이 형성되며; (ii) 식 (3)번과 같은 조건을 만족할 때에는 부분적인 캡슐화(partial engulfment)되며; (iii) 식 (4)번과 같은 조건을 만족할 때에는 캡슐화가 되지 않는다(no engulfment) (Figure 3(b)).

$$S_i < 0, S_m < 0, S_o > 0 \quad (2)$$

$$S_i < 0, S_m < 0, S_o < 0 \quad (3)$$

$$S_i < 0, S_m > 0, S_o < 0 \quad (4)$$

본 연구에서는 각각의 spreading coefficient(S_i, S_m, S_o) 값을 pendant drop method를 이용하여 측정하였다. 그 결과 $S_i = -1.03, S_m = -6.49, S_o = 1.03 \text{ mNm}^{-1}$ 로 계산되었으며 이는 식 (2)를 만족하게 된다. 따라서 상기의 조건에서 우리는 손쉽게 안정한 코어-셸 구조를 가지는 이중 에멀전을 구현할 수 있었다.

생성된 이중 에멀전의 균일도를 측정하기 위해서는 이중 에멀전의 구조 및 형태에 대한 관찰이 필요하다. Figure 4(a)는 광학현미경 이미지로 미세유체 반응기 내에서 이중 에멀전이 형성되는 과정을 직접 촬영한 이미지이다.

본 연구에서 사용된 3가지 종류의 유체가 서로 안정하게 이중 에멀전 구조를 유지하고 있는 것을 보여준다. 이와 더불어 실제 노출된 환경에서의 이중 에멀전의 안정성을 확인하기 위하여 동일한 광학 현미경을 이용하여 미세유체 반응기 외부로 나온 이중 에멀전 형태를 측정하였다 (Figure 4(b)). 이 때 형성된 이중 에멀전이 안정하게 유지 되도록 마이크로 플루이딕 칩 외부에도 연속상으로 사용된 유체를 채워두었다.

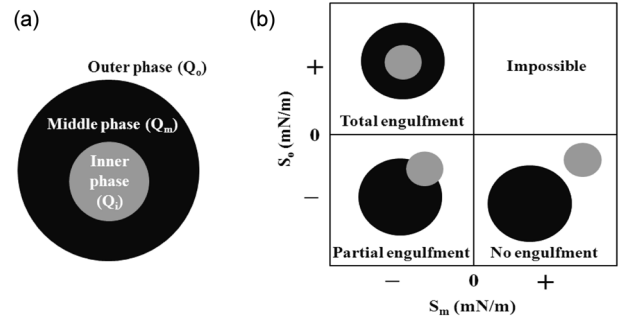


Figure 3. (a) Structure of formation of double emulsion and illustration immiscible outer phase (Water phase), middle phase (Oil phase), and inner phase (Water phase); (b) Schematic diagram of possible configurations corresponding to each spreading coefficient (S_m and S_o) when S_i is always negative value.

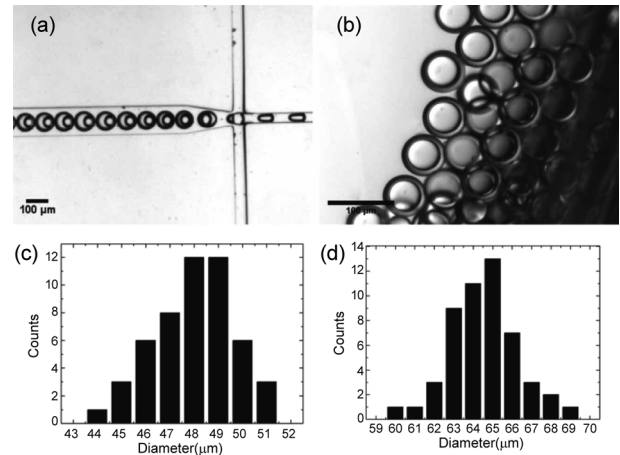


Figure 4. (a) Generation of double emulsions in the modified microfluidic device; (b) Bright-field micrograph of the uniform double emulsion dispersed in outer phase; (c) and (d) Size distributions of monodisperse double emulsion for both the inner and outer droplets mean values of $48.5 \mu\text{m}$ (CV: 1.6%) and $65.1 \mu\text{m}$ (CV: 1.6%), respectively.

Figure 4(c), (d)는 생성된 이중 에멀전의 코어 및 셸의 크기 분포를 나타낸다. 해당 데이터들은 단분산도를 보이며 CV(coefficient of variance), 코어 및 셸 크기의 표준편차를 평균 두께로 나눈 값이 둘 다 1.6%를 얻었다. 미국 NIST (National Institute of Standard and Technology)에서는 CV가 5% 이하의 값을 보일 때 단분산성이라고 정의하고 있음을 고려해 볼 때, 이는 매우 균일한 이중 에멀전이 형성되었음을 보여주는 값이다.

마이크로 플루이딕 칩 내부에서 생성되는 에멀전의 전체 크기는 사용되는 유체들의 유량으로 간단히 조절할 수 있다. 또한 이를 통해 합입되는 코어의 개수 조절이 가능한데 이는 마이크로 플루이딕 칩 내에서 이중 에멀전 뿐만 아니라 다중 에멀전을 구현할 수 있음을 보여준다(Figure 5). 즉, 하나의 에멀전 내부에 코어로써 균일한 양의 활성 물질(active

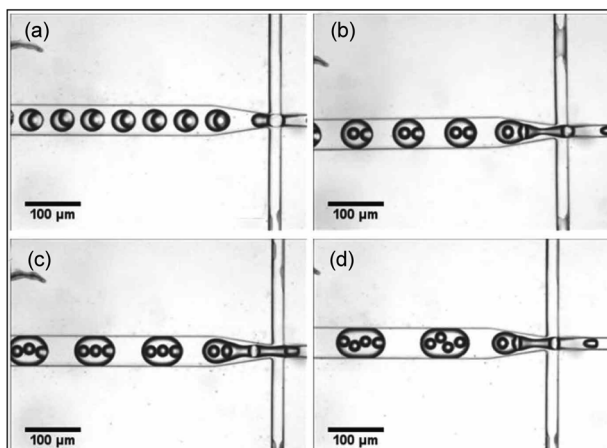


Figure 5. Images of multiple emulsion generation in modified microfluidic device. The number of inner droplets encapsulated can be controlled by adjusting only inner flow rate: (a) one; (b) two; (c) three; (d) four inner droplets in each W/O/W double emulsions.

chemical)을 캡슐화할 수 있으며, 더 나아가서는 서로 다른 활성 물질을 함유하여 템플릿(template)으로써 향장산업 및 제약산업 등의 분야에서 유용하게 적용될 수 있다.

결 론

본 연구는 간단한 미세유체 반응기의 제작공정 및 광학적 투과도가 우수한 실리콘 고분자 기반의 미세유체 반응기의 표면 개질 기술을 결합하여 단분산성 이중 에멀전을 생성하는 방법을 제안하였다.

먼저, 단일공정을 통한 이중 에멀전 생성을 위해 소수성 실리콘 고분자 표면의 특정한 영역을 선택적 친수성 polyacrylic acid 고분자로 표면 개질을 통해 분산상과 2개의 연속상의 부피유속 제어를 통해 균일하고 안정한 에멀전을 형성하였다. 또한 사용되는 유체의 유량 조절을 통하여 미세유체 반응기 내 다중 에멀전을 구현하였다.

형성된 이중 에멀전은 매우 균일한 크기를 가지며, 반복적인 공정 시에도 재현성이 우수함을 확인하였다. 상기의 이중 에멀전 기술은 화학물질, 액체, 기체 등 다양한 형태의 물질을 함유(encapsulation)할 수 있으며 이를 통해 효능 제어가 가능하다.

이는 기존의 벌크 공정에서 해결하지 못했던 문제점을 미세유체 반응기를 통하여 매우 균일한 이중 에멀전을 생산하는 기술로서 기존의 다양한 크기의 에멀전 생성 및 함유 기술의 어려움 등을 손쉽게 해결할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이며 (NO. 2011-0017322), 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과이므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Nisisako, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 1091 (2008).
2. B. J. Sun, H. C. Shum, C. Holtze, and D. A. Weitz, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2**, 3411 (2010).
3. A. R. Abate and D. A. Weitz, *Small*, **5**, 2030 (2009).
4. S. Bhattacharya, A. Datta, J. M. Berg, and S. Gangopadhyay, *J. Microelectromech. Syst.*, **14**, 590 (2005).
5. M. J. Owen and P. J. Smith, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 1063 (1994).
6. S. Hu, X. Ren, M. Bachman, C. E. Sims, G. P. Li, and N. L. Allbritton, *Anal. Chem.*, **76**, 1865 (2004).
7. L. M. Fidalgo, C. Abell, and W. T. S. Huck, *Lab Chip*, **7**, 984 (2007).
8. M. H. Schneider, Y. Tran, and P. Tabeling, *Langmuir*, **27**, 1232 (2011).
9. W. C. Bauer, M. Fischlechner, C. Abell, and W. T. S. Huck, *Lab Chip*, **10**, 1814 (2010).
10. G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **201**, 831 (1992).
11. A. R. Abate, A. T. Krummel, D. Lee, M. Marquez, C. Holtze, and D. A. Weitz, *Lab Chip*, **8**, 2157(2008).
12. A. R. Abate, D. Lee, T. Do, C. Holtze, and D. A. Weitz, *Lab Chip*, **8**, 516 (2008).
13. C. Choi, H. Yi, S. Hwang, D. A. Weitz, and C. Lee, *Lab Chip*, **11**, 1477 (2011).
14. M. H. Schneider, H. Willaime, Y. Tran, F. Rezgui, and P. Tabeling, *Anal. Chem.*, **82**, 8848 (2010).
15. E. Uchida, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Langmuir*, **9**, 1121 (1993).
16. E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Macromolecules*, **29**, 6872 (1996).
17. M. H. Lee, V. Prasad, and D. Lee, *Langmuir*, **26**, 2227 (2010).
18. N. E. Hotrum, M. A. C. Stuart, T. V. Vliet, S. F. Avino, and G. A. V. Aken, *Colloid Surf. A*, **260**, 71 (2005).
19. T. Foster, K. D. Dorfman, and H. T. Davis, *Langmuir*, **26**, 9666 (2010).