

볼록한 지붕을 갖는 이방성 고분자 입자의 곡률반경 제어를 위한 마이크로몰딩 기술

정재민[†], 손정우[‡], 최창형, 이창수*

충남대학교 화학공학과

305-764 대전광역시 유성구 대학로99

[†]충남대학교 녹색에너지대학원 녹색에너지기술학과

9305-764 대전광역시 유성구 대학로99

[‡]천안북일고등학교

330-941 충남 천안시 신부동 당대로 61

(2012년 8월 29일 접수; 2012년 9월 13일 수정본 접수; 2012년 9월 13일 채택)

Micromolding Technique for Controllable Anisotropic Polymeric Particles with Convex Roof

Jae-Min Jeong[†], Jung-Woo Son[‡], Chang-Hyung Choi, and Chang-Soo Lee*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[†]Department of Green Energy Technology, Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

[‡]Cheonan Bugil High School

61 Dandae-ro, Shinbu-dong, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 330-941, Korea

(Received for review August 29, 2012; Revision received September 13, 2012; Accepted September 13, 2012)

요 약

입자의 크기, 모양, 및 기능을 제어할 수 있는 제조 기술은 화학, 생물, 재료과학, 화학 공학, 의약 그리고 생명공학과 같은 다양한 적용분야에 적용될 수 있는 중요한 기술중의 하나이다. 본 연구는 볼록한 지붕을 지니는 이방성 고분자 입자의 곡률 제어를 위해 젖음성 유체를 도입한 새로운 미세몰딩(micromolding technique) 방법에 관한 것이다. 몰드의 종횡비 조절을 통하여 입자의 곡률 반경을 20 μm 에서 70 μm 까지 제어할 수 있었으며 서로 다른 습윤특성을 지닌 젖음성 용액을 이용하여 이방성 고분자 입자의 높이와 곡률반경을 조절할 수 있었다. 본 연구에서 제시한 미세몰딩 기술은 저렴하고, 간단하고, 쉽고 빠른 방법으로 이방성 입자를 제작할 수 있으며 3차원 입자 모양의 정밀제어가 가능한 새로운 방법으로 판단된다.

주제어 : 미세몰딩, 습윤성, 이방성 입자

Abstract : Synthesis of well-defined particle with tunable size, shape, and functionalities is strongly emphasized for various applications such as chemistry, biology, material science, chemical engineering, medicine, and biotechnology. This study presents micromolding method for the fabrication of anisotropic particles with elegant control of curvature of covex roof. For the demonstration of rapid fabrication of the particles, we have applied polydimethylsiloxane (PDMS) micromold as structure guiding template and wetting fluid to control curvature of roof of the particles. Based on this approach, we can control the radius of curvature from 20 μm to 70 μm with different aspect ratio of mold. In addition, wetting fluids with different wetting properties can also modulate the height and radius of curvature of the particles. We envision that this methodology is promising tool for precise control of particle shape in 3-dimensional space and new synthetic route for anisotropic particles with cost effective, simple, easy, and fast procedure.

Keywords : Micromolding technique, Wettability, Anisotropic particles

1. 서 론

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: rhadum@cnu.ac.kr

doi:10.7464/ksct.2012.18.3.295

고분자입자는 광학, 미세전자기계시스템, 의료 진단 시스템, 화장품 등의 다양한 산업과 다양한 분야에 널리 이용되고 있다

[1-6]. 하지만 특정한 분야 및 응용 분야에서는 각각 요구하고 사용되는 고분자 입자의 모양과 크기가 모두 다르다. 입자의 모양 및 크기는 그 입자의 기능을 결정하는 중요한 인자이기 때문이다. 특히, 입자의 모양은 기능을 결정하는 가장 중요한 요소이다[7-14]. 대표적으로 고분자 입자의 모양에 따라 식세포의 식균 작용(phagocytosis)이 달라질 수 있으며 이를 새로운 약물 전달 기구로 적용 가능한 길을 제시하였다[1]. 또한, 자가 조립 연구에 있어 입자 모양에 따라 새로운 선택적인 조립 현상이 가능함으로 인해 새로운 기능성 입자를 만들 수 있는 가능성을 보고하였다[11]. 이와 같이, 입자는 모양에 따라 각 분야에서 다양한 기능을 보이고 있기 때문에 적용 분야에 따라 적합한 모양을 정교하게 제어하는 방법이 매우 중요하게 되었다. 최근 미세유체 유화중합(microfluidic emulsion polymerization)을 통해 균일한 고분자 입자의 합성에 관한 기술을 발표하였으며[15,16]. 그 이후로 많은 연구자들이 다양한 분야에 적용할 수 있도록 다양한 모양의 고분자 입자를 좀 더 정교하고, 균일하고, 효율적이면서 값 싸게 합성하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다.

고분자 입자 제조에 관한 연구가 활발히 진행되어 오면서 많은 연구자들은 기존의 구 형태의 등방성 입자 모양 제어에서 더 나아가 다양한 이방성 모양의 입자를 만드는 방법에 대한 관심이 매우 높아지고 있다[17-23]. 특히, 미세유체를 이용하여 입자의 모양을 합성하는 방법은 입자의 모양이나 균일성을 매우 효율적으로 제어할 수 있는 방법으로 평가되고 있다. 특히, 미세유체 칩 내에서 연속 흐름 식각(continuous flow lithography)과 정지 흐름 식각(stop-flow lithography) 방법을 이용하여 다양한 모양의 입자를 생산성 높게 만드는 시스템을 보고하였다[17-20]. 하지만 빠른 속도의 동적 미세 유체를 제어하는 방법이기 때문에 누구나 쉽게 접근할 수 없고, 모양의 제어에 있어 정교함이 떨어지며, 입자 모양 제어가 2차원이라는 한계가 있다. 상기의 문제를 해결하기 위해 최근 정적 미세유체를 기반으로 한 입자형성에 관한 연구도 진행되어 오고 있다[21-23]. 음각 패턴이 새겨져 있는 몰드를 이용한 인쇄 기술을 응용하여 새로운 이방성 입자를 제작하는 방법이 소개되었으며, 이를 통하여 입자 제작시 사용되는 재료와 크기의 영역을 더욱 넓은 기술로 평가되고 있다[24]. 그러나, 이 방법도 2차원 입자의 제조에는 우수한 기술이나 다양한 3차원 입자를 제조하는데는 어려움이 수반되고 있다. 따라서, 좀 더 쉽고 비용이 저렴하며, 정교한 모양 제어를 위한 새로운 기술이 필요하게 되었다[25,26]. 최근 본 연구팀은 새로운 3차원 몰딩 기술을 이용하여 균일하고 다양한 모양의 미세고분자 입자를 제작할 수 있는 기술을 보고하였다[27]. 똑같은 몰드를 사용하여 서로 다른 2차원 및 3차원 입자 모양 제어가 가능하여 다양한 3차원 이방성 입자 및 야누스 입자 제작도 용이한 기술로 활용될 수 있다[22]. 이 방법의 장점은 입자 제조 공정이 매우 손쉽고 간단하며, 공정 비용도 저렴하고 친환경적인 다양한 입자 모양제어를 위한 방법으로 평가된다. 본 논문에서는 좀 더 정교한 입자의 모양제어를 위해 입자의 곡률 제어에 가장 큰 영향을 주는 몰드의 중형비 변화 및 사용되는 젖음성이 다

른 유체들을 사용하여 제면에너지 조절을 통한 효과를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료 및 방법

몰드를 이용한 이방성 입자 제조 방법은 Figure 1(a)와 같이 수행하였다. 먼저, 소프트 식각 기술(soft lithography)을 이용하여 음각패턴이 있는 폴리디메틸실록산(polymethylsiloxane, PDMS) 재질의 미세몰드를 제작하였다. 원, 십자가, 십자가 링 등의 음각패턴 모양을 가진 몰드들을 실험에 사용하였다. 이 과정에서 이용된 SU-8 감광수지(photoresist)와 현상액(developer) 용액은 Microchem (Newton, MA, USA)에서, 폴리디메틸실록산은 Dow Corning (MI, USA)에서 각각 구매하였다. Figure 1(a)와 같이 광중합 가능한 단량체 용액을 먼저 음각 패턴 내부에 주입한 후 젖음성 유체(wetting fluid)를 외부에서 주사하여 단량체 용액이 젖음성 유체에 의해 모양이 변하는 것을 약 3분간 기다린 후 자외선 노출로 인한 광중합을 통하여 고분자 입자를 얻는다. 이 때, 단량체 용액은 폴리에틸렌 글리콜 다이아크릴레이트(poly ethylene glycol diacrylate) (PEG-DA, $M_n = 575$)에 광 개시제(photoinitiator, PI)인 3-hydroxy-3-methyl-2-butanone를 첨가하여 만들었고 젖음성 유체(wetting fluid)는 미네랄 오일(Mineral oil)을 사용하였다. 이 세 가지는 Sigma-Aldrich (St Louis, MO, USA)에서 구매하였다.

2.2. 분석 장비

논문에 사용된 광학이미지는 전하결합소자 카메라(Coolsnap cf, Photometrics, USA)를 장착한 독립형광학미경(TE2000, Nikon, Japan) 장비를 이용하여 촬영하였고, 고분자 입자 이미지는 Image J software를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

불록한 지붕을 갖는 이방성 고분자 입자는 Figure 1(a)와 같이 간단한 세 단계 공정에 의해 만들어진다. 먼저, 광중합이 가능한 단량체 용액(PEG-DA)을 폴리디메틸실록산 몰드의 음각 패턴 안으로 넣어준다. 몰드위에 존재하는 여분의 단량체 용액은 피펫을 이용하여 제거해 준다. 그 다음 몰드 위로 젖음성 용액(mineral oil)을 조심스럽게 넣어준다. 이때, 몰드 패턴 내부에 있는 단량체 용액보다 소수성성질을 지닌 몰드 재질인 폴리디메틸실록산과 젖음성 용액이 친화력이 좋기 때문에 폴리디메틸실록산의 벽을 따라 음각 패턴 내부로 젖게 된다. 이와 동시에, 침투한 젖음성 용액의 부피만큼 내부에 갇혀 있던 단량체 용액은 패턴 밖으로 밀려나오게 된다. 그 단량체 용액은 젖음성 용액과 계면을 이루게 되며 계면장력으로 인해 불록한 곡률을 지니는 단량체 유체의 모양을 가지는 이방성 액적이 형성된다. 마지막으로 이 상태를 유지하면서 자외선을 조사하였다. 조사된 자외선은 광중합을 유도하여 형성된 액적 모양과 똑같은 고분자 입자를 제조하게 된다. 이

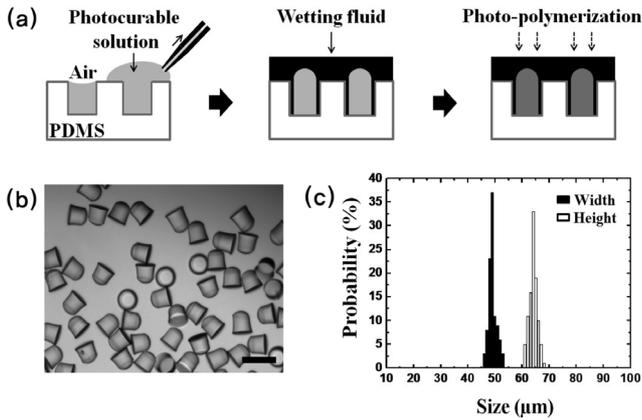


Figure 1. (a) Procedure of fabrication of anisotropic particles with convex roof shape using wetting fluid. (b) Optical image of the bell shaped particles from $50 \times 60 \mu\text{m}$ (length \times height) mold. (c) the size distribution of the particles. The coefficient of variation with 1.9% (either particle width and height) indicates high monodisperse particles. (scale bar is $100 \mu\text{m}$ in optical image)

모든 과정은 5분 이내로 진행되어 일반 실험실에서도 매우 빠르고 간단하게 이방성 입자를 제조 방법으로 활용될 수 있다. 이런 방법으로 얻는 고분자 입자는 Figure 1(b)의 광학 이미지와 같이 매우 균일한 크기의 입자를 제조하게 된다. 제조된 입자들의 높이와 폭을 측정하여 변동계수(coefficient of variance, CV)를 분석한 결과 Figure 1(c)와 같이 1.9% 이하로 매우 좁은 크기 분포를 보였다. 이 분석은 미국 국립 표준 기술국(US National Institute of Standards and Technology)의 단분산 기준을 충족하였다[28]. 따라서, 젖음성용액의 도입을 통한 광중합 단량체 액적과 계면을 형성하여 그 계면의 곡률을 조절함으로써 기존의 2차원 미세몰딩으로 얻을 수 없는 새로운 형태의 3차원 입자를 얻을 수 있는 매우 손쉬운 방법으로 평가된다.

다음은 좀 더 정교한 모양의 제어를 위해 우리는 입자 모양 제어에 영향을 주는 몰드 음각 패턴의 종횡비(aspect ratio), 및 서로 다른 계면에너지를 지닌 젖음성 용액들의 입자 모양 제어에 관한 실험을 진행하였다. 먼저, 몰드 음각 패턴의 종횡비에 따른 고분자 입자의 모양 변화에 대한 경향성을 조사하기 위하여 Figure 2에서와 같이 동일한 습윤성의 젖음성 용액(mineral oil)을 이용하여 몰드 음각 패턴의 종횡비를 2에서부터 0.3까지 다양한 크기의 몰드를 이용하였다. 이 실험에서 사용된 몰드 음각 패턴의 높이는 $60 \mu\text{m}$ 높이로 고정하면서 음각 패턴의 폭의 길이를 $30 \mu\text{m}$ 에서 $200 \mu\text{m}$ 까지 변화시킨 몰드를 이용하여 형성된 고분자 입자의 높이와 블록한 지붕의 곡률반경을 분석하였다.

Figure 2(a)는 서로 다른 종횡비를 지닌 몰드를 통해 얻어진 입자들의 광학 이미지이다. 이 결과를 분석하면 종횡비가 낮아짐에 따라 블록 지붕을 갖는 긴 원기둥 모양에서 납작한 모자 모양으로 변하는 것을 볼 수 있다. 즉, 사용된 몰드 음각 패턴의 종횡비가 낮아짐에 따라 제조된 입자의 곡률반경은 증

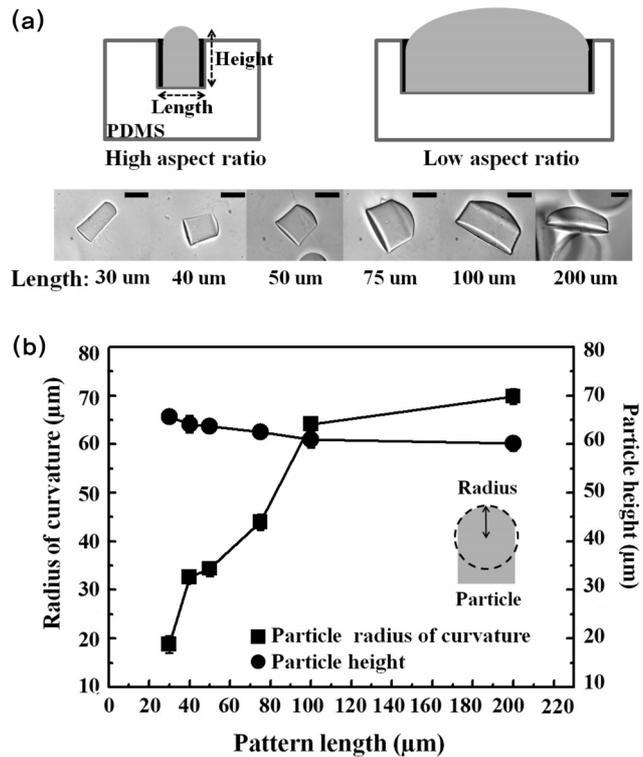


Figure 2. (a) Optical images of particles produced by several mold having different aspect ratio. Mineral oil as an wetting fluid is loaded for 3 minutes. Scale bars are $50 \mu\text{m}$. (b) the dimensional analysis of each particle obtained from different mold.

가하고 입자의 높이는 감소하는 것을 확인할 수 있다(Figure 2(b)). 그 이유는 동일한 습윤성의 젖음성 용액을 사용했기 때문에 동일한 높이를 갖는 음각 패턴의 폴리디메틸실록산 벽을 적시고 들어가는 부피가 동일하기 때문이라 사료된다. 이와 같은 결과를 통해 종횡비가 상대적으로 높은 $30 \mu\text{m}$ 에서는 곡률반경이 낮고 높이가 높은 총알모양의 입자를 얻을 수 있으며, 종횡비가 1에 가까운 몰드 음각 패턴의 크기가 $50\sim 75 \mu\text{m}$ 인 영역에서는 종 모양의 입자를 획득할 수 있게 된다. 그리고, 종횡비가 0.5 이하인 경우는(몰드 음각 패턴의 크기: $100\sim 200 \mu\text{m}$) 납작한 모자모양의 입자를 얻을 수 있다(Figure 2). 따라서, 상기 실험 결과는 젖음성 용액의 몰드 음각 패턴의 벽면을 따라 들어가는 부피를 조절해주면 좀 더 다양한 입자 모양을 형성할 수 있으며, 이는 더욱 다양한 형태의 입자를 형성할 수 있음을 암시한다.

마지막으로, 서로 다른 습윤성을 지닌 젖음성 용액들을 적용하여 생성되어지는 입자의 형태를 관찰하였다(Figure 3). 기존에 사용했던 젖음성 용액에 친유성 계면활성제인 SPAN 80의 함량을 다르게 첨가하여 습윤성에 차이를 주었다. 습윤성이 다른 젖음성 용액에 따라 만들어진 입자의 광학 이미지와 입자 높이를 음각패턴 길이에 따라 Figure 3(b)에 정리하였다.

Figure 3(a) 그림과 같이 습윤성이 올라가면 폴리디메틸실록산 벽을 타고 적시는 부피가 커지고, 때문에 동일한 종횡비

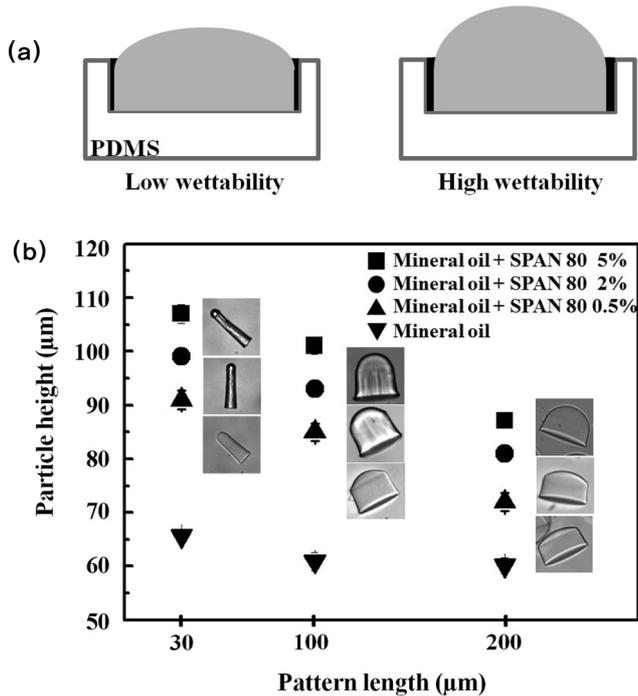


Figure 3. (a) Schematic diagram of the effects of photocurable solution on the formation of photocurable solution in the micromold. (b) The change of aspect ratio of the particles at each wetting fluid.

를 갖는 음각 패턴에서 높이와 곡률반경이 다른 입자가 만들어 졌다. 각각 동일한 규격의 패턴(30, 100, 200 μm)에서 계면활성제를 첨가하지 않은 젖음성 용액을 이용한 입자의 높이가 제일 낮았고, 계면활성제의 함량이 높아지면서 좀 더 곡률반경이 낮고 높이가 높은 입자의 모양이 형성되었다. 음각 패턴 안에 갇혀 있는 광중합 가능한 단량체 용액은 폴리디메틸실록산 벽을 적시고 들어오는 젖음성 용액의 부피만큼 음각 패턴의 밖으로 밀려나오게 되고, 패턴의 밖으로 밀려나온 용액은 표면장력에 의해 구의 형태를 이루려고 한다[7]. 그로 인해 단량체 용액이 밖으로 많이 밀려나올수록 구의 형태와 더욱 흡사해지고, 젖음성 용액의 습윤성이 높고 음각 패턴의 종횡비가 높을수록 단량체 용액이 더 많이 밀려나오게 되는 것이다. 때문에, Figure 3(b)에서 종횡비가 높은 30 μm 음각 패턴에서 가장 습윤성이 높은 SPAN80 5 v/v% 첨가 젖음성 용액을 사용했을 때 작은 구형 입자가 붙어 있는 콩나물 모양의 입자도 형성 될 수 있는 것이다. Figure 2의 결과에서와 동일하게 음각패턴의 종횡비가 2인 패턴 길이 30 μm에서는 높이가 높은 총알 모양의 입자가, 종횡비가 1과 비슷한 패턴 길이 100 μm에서는 종 모양의 입자가, 그리고 종횡비가 0.3인 200 μm에서는 모자 모양의 경향성을 가진 입자를 형성할 수 있었다. 하지만 젖음성 용액의 습윤성을 다르게 제어해 줌으로써 같은 종횡비를 갖는 음각 패턴에서 높이와 곡률반경을 좀 더 다양하고 정밀하게 제어할 수 있게 되었고, 각각의 이미지는 동일한 종횡비의 음각 패턴을 갖는 하나의 폴리디메틸실록산을 용매로 세척하여 재사용하였기 때문에 입자 제조에 있

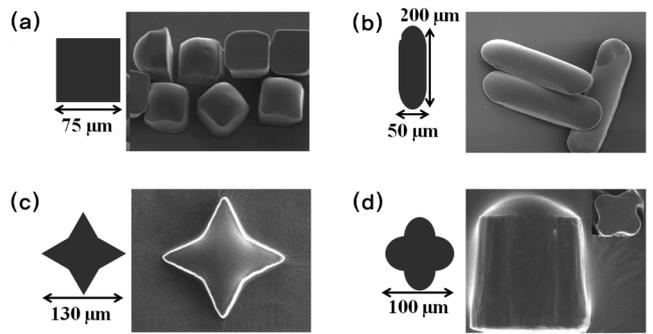


Figure 4. Optical images of synthesised particles from a square, rod, star and clover of mold, respectively((a), (b), (c) and (d)). Scale bars are 50 μm.

어 매우 효율적이고 친환경적이며 다재다능한 시스템이라고 할 수 있다. 앞의 두 결과를 토대로 젖음성 용액이 폴리디메틸실록산 벽을 적시고 들어가는 부피뿐만 아니라 위치도 제어해 주면 좀 더 복잡하고 다양한 입자 모양 제어가 가능할 것이라는 판단에 음각 패턴의 모양을 기존의 단순한 원 모양에서 복잡한 모양으로 변화를 주어 동일한 실험을 진행하였다.

예상한 바와 마찬가지로 Figure 4를 보면 사용된 음각 패턴의 모양과 흡사한 모양의 입자를 만들 수 있었다. 앞서 사용된 원 모양의 패턴과는 다른 복잡한 모양의 패턴을 사용하여 젖음성 용액이 젖어 들어 갈 수 있는 영역을 제어함으로써 음각 패턴 모양의 의존된 입자의 생성이 가능했다. Figure 4와 같이 음각 패턴의 기하학적 구조를 제어하여 볼록한 지붕을 갖는 독특한 모양을 유지하면서 입자의 모양을 제어할 수 있다. 이러한 방법으로 좀 더 복잡하고 다양한 모양의 입자를 쉽고 간단하게 얻을 수 있다. 이렇게 원하는 모양의 입자를 동일한 모양의 패턴을 이용하여 앞에서 설명한 방법으로 곡률반경을 제어한다면 그동안 만들기 힘들었던 다양한 3차원으로 제어된 독특한 입자를 손쉬운 방법으로 만들 수 있다는 것을 보여준 결과이다. 이렇게 모양을 제어하여 고분자 입자를 생산하는 시스템에 있어서 앞서 보여준 것과 같이 젖음성 오일의 습윤성과 패턴의 기하학적 구조만을 이용하여 2차원에서 3차원 제어까지 다양성을 갖는다는 것이 큰 장점이라고 할 수 있겠다. 그 뿐만 아니라, 방법이 매우 간단하며 비용이 저렴하고, 친환경적이고, 빠르면서 정밀하게 입자 모양을 제어할 수 있어 더욱 입자 모양 제어에 알맞은 방법이라고 할 수 있다. 서론에서 언급했듯이 입자의 모양은 그 입자의 기능을 결정하는 중요한 요소이고, 이러한 입자를 사용하는 다양한 분야에서 원하는 기능을 갖는 입자가 필요하기 때문에 정교하게 입자 모양을 제어할 수 있는 방법이 매우 중요하다고 할 수 있다.

4. 결론

3차원 입자의 모양 제어 기술은 입자의 기능을 결정하는 중요한 기술로 다양한 분야에 널리 활용될 수 있다. 본 연구는

블록한 지붕을 지닌 3차원 이방성 입자의 곡률 반경 제어를 위한 중요한 인자인 몰드의 중형비 및 젖음성 유체의 영향을 조사한 연구이다.

이 미세몰딩 기술은 기존의 몰딩 기술 및 입자 합성 기술로는 구현할 수 없는 매우 정교한 블록한 지붕을 지닌 이방성 입자를 손쉽게 제작할 수 있었다. 따라서, 이러한 고분자 입자들은 광학 분야의 광자 결정체와 새로운 집합체 구조를 구성하는 하나의 구성요소로 활용될 수 있다. 더 나아가, 바이오센서 제작 및 의료진단 시스템 분야에서는 3차원 이방성 입자에 대한 세포의 반응의 기초 연구를 수행할 수 있는 입자를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

감사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 중견연구자 지원사업 도약과제(2012-0005678) 및 우주핵심기술개발사업(2010-0026155) 지원을 받아 수행되어 감사드립니다.

참고문헌

1. Julie, A. C., and Samir, M., "Role of target geometry in phagocytosis," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103**, 4930-4934 (2006).
2. Julie, A. C., Yogesh, K. K., and Samir, M., "Particle Shape: A New Design Parameter for Micro- and Nanoscale Drug Delivery Carriers," *J. Controlled Release*, **121**, 3-9 (2005).
3. Sue, D. X., Anja, S., Gabriela, M., Cassandra, D., Vasso, A., Patricia, L. M., and Magdalena, P., "Pathogen Recognition and Development of Particulate Vaccines: Does Size Matter?," *Methods*, **40**, 1-9 (2006).
4. Andreas, W., and Axel, H. E. M., "Janus Particles," *Soft Matt.*, **4**, 663-668 (2008).
5. Nagesh, K., Shanta, D., Pedro, M. V., Lucy, Q. L., Rohit, K., Stephen, J. L., Robert, L., and Omid, C. F., "Engineering of Self-assembled Nanoparticle Platform for Precisely Controlled Combination Drug Therapy," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **10**, 1073 (2010).
6. Muller, C. C., "Physicochemical Characterization of Colloidal Drug Delivery Systems such as Reverse Micelles, Vesicles, Liquid Crystals and Nanoparticles for Topical Administration," *Eur. J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **58**, 343-356 (2004).
7. Park, S. H., Lim, J. H., Chung, S. W., and Chad, A. M., "Self-Assembly of Mesoscopic Metal-Polymer Amphiphiles," *Sci.*, **303**, 348-351 (2004).
8. Basabaraj, M., Jan, F., and Jan, V., "Self-Assembly and Rheology of Ellipsoidal Particles at Interfaces," *Langmuir*, **25**, 2718-2728 (2009).
9. Yapei, W., Peng, H., Huaping, X., Zhiqiang, W., Xi, Z., and Alexander, V. K., "Photocontrolled Self-Assembly and Dis-

- assembly of Block Ionomer Complex Vesicles: A Facile Approach toward Supramolecular Polymer Nanocontainers," *Langmuir*, **26**, 709-715 (2010).
10. Jianping, G., Yongxing, H., and Yadong, Y., "Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 7428-7431 (2007).
11. Stephane, B., Cecile, C., Joseph, W. W., Allen, Y., and Abraham, D. S., "Shape Selectivity in the Assembly of Lithographically Designed Colloidal Particles," *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 40-41 (2007).
12. Sharon, C. G., and Michael, J. S., "Anisotropy of Building Blocks and Their Assembly into Complex Structures," *Nat. Mater.*, **6**, 557-562 (2007).
13. Stephanie, E. A. G., Patricia, A. R., Patrick, D. P., Christopher, L., Victoria, J. M., Mary, E. N., and Joseph, M. D., "The Effect of Particle Design on Cellular Internalization Pathways," *PNAS*, **105**, 11613-11618 (2008).
14. Akira, H., Ryosuke, K., Yoshinori, T., Akihito, H., and Hiroyasu, Y., "Macroscopic Self-assembly through Molecular Recognition," *Nat. Chem.*, **3**, 34-37 (2011).
15. Shinji, S., Mitsutoshi, N., Hisatsugu, I., and Minoru, S., "Synthesis of Polymeric Microspheres with Narrow Size Distributions Employing Microchannel Emulsification," *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 773-778 (2001).
16. Shinji, S., Mitsutoshi, N., and Minoru, S., "Preparation of Monodispersed Polymeric Microspheres over 50 μm Employing Microchannel Emulsification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4043-4047 (2002).
17. Dhananjay, D., Shelley, S. G., Daniel, C. P., Hatton, T. A., and Patrick, S. D., "Stop-flow Lithography in a Microfluidic Device," *Lab Chip*, **7**, 818-828 (2007).
18. Ji, H. J., Dhananjay, D., Hatton, T. A., Edwin, L. T., and Patrick, S. D., "A Route to Three-Dimensional Structures in a Microfluidic Device: Stop-Flow Interference Lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 9027-9031 (2007).
19. Dhananjay, D., and Patrick, S. D., "The Synthesis and Assembly of Polymeric Microparticles Using Microfluidics," *Adv. Mater.*, **21**, 1-16 (2009).
20. Kai, P. Y., Hwang, D. K., Ramin, H., and Patrick, S. D., "Multifunctional Superparamagnetic Janus Particles," *Langmuir*, **26**, 4281-4287 (2009).
21. Julie, A. C., Yogesh, K. K., and Samir, M., "Making Polymeric Micro- and Nanoparticles of Complex Shapes," *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **29**, 11901-11904 (2007).
22. Choi, C. H., Lee, J. K., Yoon, K. S., Anubhav, T., Howard, A. S., David, A. W., and Lee, C. S., "Surface-Tension-Induced Synthesis of Complex Particles Using Confined Polymeric Fluids," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7748-7752 (2010).
23. Samir, M., and Joerg, L., "Physical Approaches to Biomaterial Design," *Nat. Mater.*, **8**, 15-23 (2009).
24. Jillian, L. P., Kevin, P. H., Mary, E. N., and Joseph, M. D.,

- “PRINT: A Novel Platform Toward Shape and Size Specific Nanoparticle Theranostics,” *Acc. Chem. Res.*, **44**, 990-998 (2011).
25. Hiroaki, O., Murat, G., Kazunori, H., Kiyoshi, M., and Isao, S., “Direct Measurement of the Binding Force between Micro-fabricated Particles and a Planar Surface in Aqueous Solution by Force-Sensing Piezoresistive Cantilevers,” *Langmuir*, **21**, 11251-11261 (2005).
26. Shengqing, X., Zhihong, N., Seo, M. S., Patrick, L., Eugenia, K., Howard, A. S., Piotr, G., Douglas, B. W., Irina, G., and George, M. W., “Generation of Monodisperse Particles by Using Microfluidics: Control over Size, Shape, and Composition,” *Angew. Chem.*, **117**, 734-738 (2005).
27. Christina, L. L., Choi, C. H., Yan, L., Lee, C. S., and Yi, H. M., “Fabrication of Uniform DNA-Conjugated HydrogelMicroparticles via Replica Molding for Facile Nucleic Acid Hybridization Assays,” *Anal. Chem.*, **82**, 5851-5858 (2010).
28. Xiangling, X., and Sanford, A. A., “Synthesis and Utilization of Monodisperse Hollow Polymeric Particles in Photonic Crystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7940-7945 (2004).