

담금 어닐링을 이용한 유·무기 코어-셸 나노입자 파우더 합성법

최영중 · 정현성 · 방지원 · 박운익[†]

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

Synthesis of Organic-inorganic Core-shell Nanoparticle Powder using Immersion Annealing Process

Young Joong Choi, Hyunsung Jung, Jiwon Bang, and Woon Ik Park[†]

Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET) 101 Soho-ro, Jinju 52851, Korea

(Received November 16, 2018; Corrected December 4, 2018; Accepted December 13, 2018)

초 록: 다양한 디바이스 응용분야에 블록공중합체가 사용되기 위해, 블록공중합체의 형상을 제어하기 위한 간단하면서도 실용적인 합성방법이 필요하다. 하지만 콜로이드성의 형판을 사용하는 기존의 방식은 공정이 복잡하고 비용이 많이 발생하여, 고순도의 코어-셸 나노입자를 대량생산하기에 적합하지 않다. 본 논문에서 PS-*b*-PDMS 블록공중합체를 담금 어닐링하여, 20 nm 이하크기를 가지는 PS가 봉입된 코어-셸 구조의 SiO_x 나노입자를 합성하였다. 또한, 어닐링 공정에 사용되는 헵테인과 에탄올의 혼합비율이 자기조립된 PS-*b*-PDMS 블록공중합체 나노입자의 형상에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였으며, 최적의 담금어닐링 조건에서 나노입자가 worm-like 구조로 변화하는 것을 확인하였다. 이러한 파우더 합성법은 다른 용매기반의 블록공중합체 합성방법에 응용이 가능할 것으로 생각되며, 새로운 가이드라인을 제공할 것으로 예상된다.

Abstract: Simple and useful synthetic process to control the morphology of block copolymers (BCPs) is required for implementation in various device applications. However, the conventional method to use colloidal templates is not enough to realize the production of pure and massive core-shell nanoparticles due to the cost-intensive complex process. Here, we introduce a novel and facile synthesis method to realize the formation of core-shell SiO_x nanoparticle powder by employing an immersion annealing of a sphere-forming poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS) BCP. We successfully obtained a PS-encapsulated SiO_x nanoparticle with a diameter of ~20 nm. In addition, we analyzed how the mixing ratio of heptane/ethanol affects the BCP morphology of self-assembled PS-*b*-PDMS nanoparticles, showing a worm-like structure under the optimum immersion conditions. This useful approach is expected to be extendable to other solvent-based BCP synthesis, providing a new guideline for unique BCP production.

Keywords: block copolymer, core-shell, immersion annealing, morphology control

1. 서 론

나노미터 스케일의 크기를 가지는 입자는 벌크 재료의 성질과는 다른 특성을 나타내어, 그 특성을 다양한 분야에 응용하기 위해서 많은 연구가 진행되었다.¹⁻⁷⁾ 그 중 나노입자의 기능성을 더욱 향상시키기 위하여 코어-셸(core-shell) 입자의 형상제어 및 합성방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹²⁾ 특히, 유기물 코어-무기물 셸의 입자는 일반적인 구형 나노입자의 구조보다 하이브리드 소

재의 결합이라는 장점에 따른 응용 관점에서 이점이 많기 때문에 코어-셸 입자를 만드는 방법과 관련한 합성 방법에 대하여 지속적으로 주목을 받고있다. 유·무기 코어-셸 나노입자는 구형태의 나노입자와 다르게, 입자 안에 봉입(encapsulation)되어진 유기분자를 가지고 있기 때문에 촉매, 광학, 전기·전자 분야 등의 다양한 분야에 응용될 수 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 특히, 생체친화성 무기물로 이루어진 코어-셸 구조의 나노입자는 약물전달 시스템, 생물학적 라벨링(biological labeling) 및 인체내 이미징(*in vivo* imaging)

[†]Corresponding author
E-mail: thane0428@gmail.com

© 2018, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

기술에 응용될 수 있어, 특히 생체친화성 물질의 코어-셸 나노입자를 형성하는 방법에 대한 연구의 필요성이 커지고 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾

유·무기 코어-셸 나노입자를 제조하기 위해서 다양한 방법들이 시도되고 있다. 특히, 자기조립된 고분자 미셀 또는 고분자 나노입자를 나노 형판(nano template)으로 사용하여, 나노입자를 제조하는 방법이 많이 연구되었다.²⁰⁻²²⁾ 이러한 방법은 나노 형판의 크기 및 형상제어를 통하여 코어-셸 나노입자의 크기 및 형상을 제어할 수 있다. 그러나 나노 형판을 사용하는 방법은 공정이 비교적 복잡하고 20 nm 이하 크기의 입자를 형성하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여, 초음파 화학법 및 계면활성제를 이용한 코어-셸 구조의 입자제조 방법이 제안되었다.²³⁻²⁵⁾ 하지만, 유·무기 코어-셸 나노입자가 다양한 분야에 널리 응용되기 위해서는 더 높은 수준의 나노입자 형상제어 능력과 높은 생산성을 가지는 제조방법이 필요하다. 또한 기존 공정의 문제점을 해결하고 효율적으로 나노입자를 제조하기 위해서, 나노 형판 없는 단순한 공정으로 개선할 필요가 있다. 기존의 콜로이드 기반 공정에서 코어-셸 나노 입자를 형성하기 어려웠던 것에 반해, 블록공중합체의 박막 공정의 경우, 담금 어닐링(immersion annealing, IA)을 통해서 코어-셸 구조를 쉽게 형성할 수 있다.²⁶⁾ 이러한 패턴은 담금 어닐링 공정에서 수초만에 일어나는 현상으로, 담금 어닐링의 높은 스웰링 비(swelling ratio)로 인한 것이다. 앞서 보고한 바와 같이, PS-*b*-PDMS 블록공중합체의 경우, 담금 어닐링 과정에서 형성된 코어-셸 구조는 등방성 반응성이온 식각(Reactive Ion Etching, RIE) 과정을 통하여 코어-셸 SiO_x 패턴을 형성할 수 있다.²⁴⁾ 이러한 담금 어닐링 공정의 장점을 나노입자 제조 방법에 적용할 수 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 담금 어닐링 공정을 PS-*b*-PDMS 블록공중합체 파우더에 적용하여, 유·무기 코어-셸 나노입자를 손쉽게 형성하는 것을 보여준다. 우선, 유·무기 코어-셸 형성에 앞서, 박막 공정을 통하여 PS-*b*-PDMS 블록공중합체의 코어-셸 구조를 안정적으로 형성할 수 있는 용매의 비율을 조사하였다. 그리고, 분석한 용매의 비율을 토대로 코어-셸 구조를 가지는 20 nm 이하 크기의 PS/SiO_x 나노입자로 이루어진 파우더를 제조하였다. 또한, 용매의 비율이 유·무기 코어-셸 구조를 가지는 나노입자의 형상 변화에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험

2.1. 블록공중합체 자기조립

분자량이 51 kg/mol인 PS-*b*-PDMS 블록공중합체(SD51, PDMS 부피분율 $f_{PDMS} \approx 17.7\%$)를 톨루엔 용매에 녹여, 함량이 1 wt%인 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 약 150°C에서 고분자 브러쉬로 표면 처리된 Si trench 기판

(깊이 40 nm, 선폭 1 μm , 간격 250 nm) 위에 스핀 코팅하였다. 담금 어닐링을 진행하기 앞서, 밀폐된 금속 챔버에서 샘플을 톨루엔 증기를 노출시켜, 15분간 용매 어닐링(solvent annealing)을 진행하였다. 담금 어닐링을 진행하기 위해서, 금속 챔버에 헵테인과 에탄올의 용매를 일정 비율로 채워 넣고 65°C로 가열하였다. 용매 어닐링된 샘플을 준비된 금속 챔버 속의 용매에 일정시간 담금 어닐링을 진행하였다.

2.2. 나노입자 제조

유·무기 코어-셸 구조의 나노입자를 제조하기 위해, SD51의 블록공중합체를 톨루엔 용매에 녹여, 함량이 10 wt%인 용액을 제조하였다. 준비된 용액을 65°C로 가열된 헵테인과 에탄올 용매가 들어있는 금속 챔버에 넣어 담금 어닐링하였다. 약 5초 동안, 자석막대로 섞어주면서 담금 어닐링 공정을 진행한 후, 진공 여과 시스템을 이용하여, 용액속의 블록공중합체를 여과하였다. 여과한 블록공중합체 파우더를 80°C로 가열된 진공오븐에서 6시간 동안 건조시켰다. 형상 비교를 위해서 초기상태의 블록공중합체 파우더 또한 80°C로 가열된 진공오븐에서 6시간 동안 건조시켰다.

2.3. SiO_x 구조 및 나노입자 형성

어닐링된 블록공중합체 및 초기상태의 블록공중합체를 RIE 장비를 이용하여 플라즈마 처리하였다. 박막형태의 블록공중합체는 박막표면의 얇은 PDMS층을 제거하기 위해서 CF₄ 플라즈마(CF₄ 분위기에서 공정 압력 15 mTorr, 60W, 28초) 처리를 먼저 진행하였다. 이후 O₂ 플라즈마(O₂ 분위기에서 공정 압력 15 mTorr, 60W, 35초) 처리를 통하여, PDMS블록을 산화시켜 SiO_x의 나노 구조물을 얻었다. 나노입자의 경우, 건조된 파우더를 O₂ 플라즈마(O₂ 분위기에서 공정 압력 15 mTorr, 60W, 60초) 처리하였다. 플라즈마 처리를 통하여 나노입자 및 나노 구조물을 얻었다.

2.4. 측정 및 분석

형성된 나노 구조물 및 입자의 형상을 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscope, SEM, Hitachi S-4800)을 이용하여 관찰하였다. 어닐링된 블록공중합체 및 초기상태의 블록공중합체 나노입자의 내부 형상을 면밀히 분석하기 위해서, 투과전자현미경(Transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-ARM200F)을 이용하였다.

3. 결과 및 토론

유·무기 코어-셸 구조의 나노입자는 기존의 나노입자와 다르게 유·무기 각각의 장점을 가지면서, 나노입자 자체의 특성을 향상시킬 수 있다. 일반적으로 코어-셸 구조

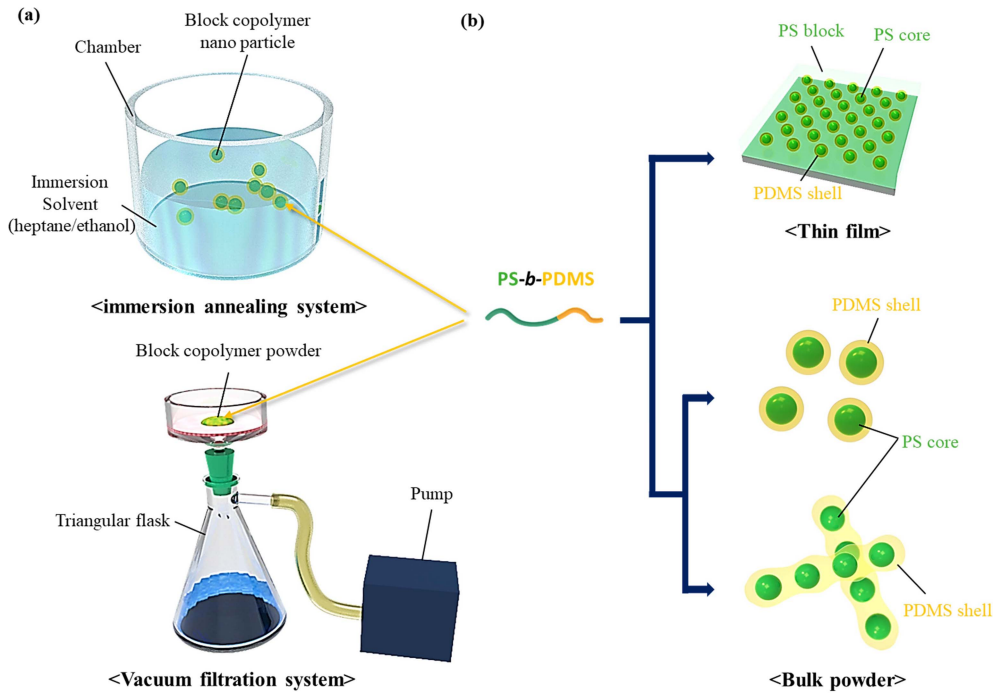


Fig. 1. Concept for synthesis of core-shell PS-PDMS nanoparticle powder using an immersion annealing system. (a) Schematic diagram of immersion annealing system (top) and vacuum filtration system (bottom) for core-shell nanoparticle powder. (b) Illustration of core-shell structure at different states (thin film and bulk powder) of BCP before RIE process.

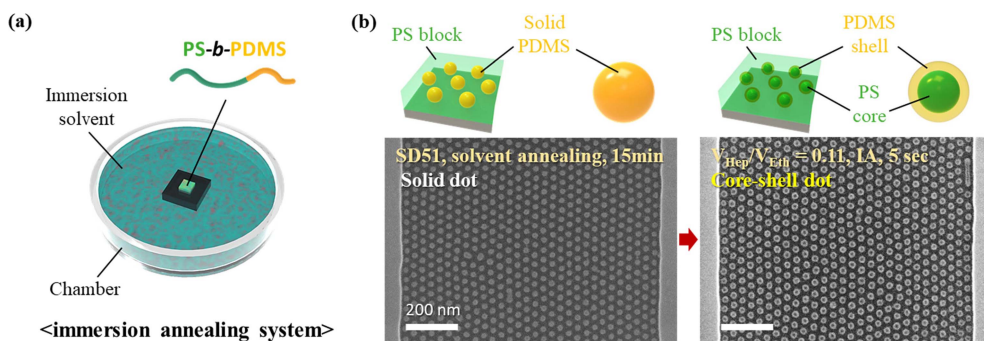


Fig. 2. Morphology transition of sphere-forming BCP by using immersion annealing system. (a) Schematic diagram of immersion annealing (IA) system for thin film BCP. (b) Morphology transition from solid sphere (left) to core-shell structure (right) by using IA.

의 나노입자를 만들기위해서 코어 구조물을 형판으로 사용한다. 하지만 나노입자의 생산성 향상 및 응용분야 확대를 위해서, 나노 형판없이 코어-셸 구조의 나노입자를 형성할 수 있는 공정이 필요하다.

Fig. 1은 코어-셸 입자 제조를 위한 공정 시스템의 개략도와 PS-*b*-PDMS 블록공중합체의 형상변화에 대한 개념적인 설명을 나타내었다. SD51 블록공중합체는 PDMS블록의 부피분율이 약 18%로, 박막형태에서 구 모양의 PDMS패턴을 형성할 수 있다. Fig. 1(a)와 같이, 담금 어닐링 공정을 블록공중합체의 파우더 공정에 적용하여, 코어-셸 구조를 가지는 나노입자를 제조하였다. 이때, 담금 어닐링에 사용된 용매는 PDMS블록에 선택적인 헵테인과 두 블록에 선택적이지 않은 에탄올의 혼합 용매를 사

용하였다. Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이, 단층(mono-layer) 박막형태에서는 담금 어닐링 공정을 통해서 PS코어와 PDMS셸을 가지는 독특한 구조를 만들 수 있다. 파우더 공정에서는 혼합용매의 헵테인 부피비를 조절하여, 나노입자의 형상을 제어할 수 있다. 또한 안정적으로 코어-셸 구조의 나노입자를 제조하기 위하여, 세밀하게 용매 비율을 조절할 필요가 있다. 이렇게 형성된 코어-셸 구조 및 나노 입자를 RIE 장비를 이용한 플라즈마 처리를 통하여 PS가 붕괴되어 있는 $SiO_x(PS-SiO_x)$ 의 구조물을 얻었다.

우선, 박막공정을 통해서, PS-*b*-PDMS 블록공중합체에서 코어-셸 구조를 안정적으로 형성할 수 있는 헵테인과 에탄올의 부피비율(V_{Hep}/V_{Eth})을 조사하였다. 박막공정에서 사용된 담금 어닐링 방식의 개략도는 Fig. 2(a)와 같

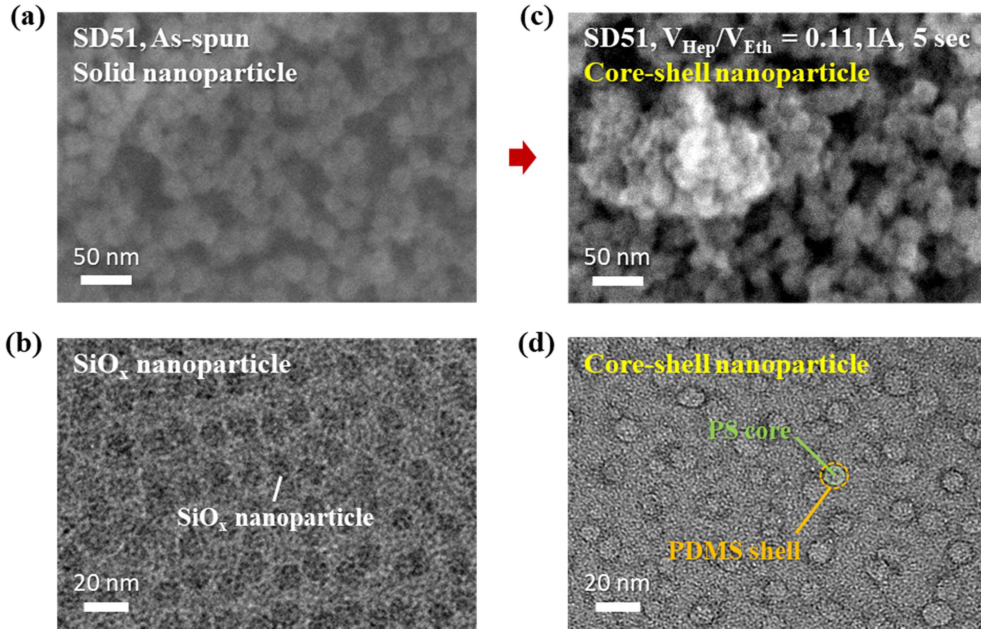


Fig. 3. Morphology transition of BCP nanoparticles by using IA. (a) Solid SiO_x nanoparticle of untreated SD51 BCP after RIE process. (b) TEM image of untreated SD51 nanoparticle after RIE process. (c) Core-shell sphere structure of SD51 BCP nanoparticle annealed with ethanol/heptane solvent mixture. (d) TEM image of core-shell nanoparticle structures after RIE process.

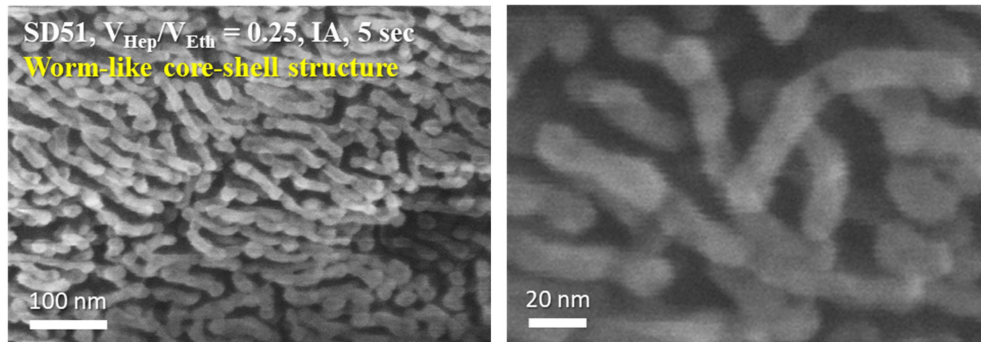


Fig. 4. Worm-like core-shell structure of sphere-forming BCP derived from the core-shell nanoparticle structure at high V_{Hep}/V_{Eth} ratio of 0.25.

다. SiO₂ 트렌치 기관위 블록공중합체를 스핀코팅한 샘플을, 가열된 혼합용매가 있는 금속 챔버에 담구어 용매에 직접 노출시킨다. Fig. 2(b)의 왼쪽의 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 이미지와 같이, 정렬된 형태의 블록공중합체 패턴을 얻기 위해서, SD51 블록공중합체를 톨루엔 증기에 15분간 노출시켜 자기조립시켰다. 이후 담금 어닐링을 과정에서 헵테인 용매가 더 선택적으로 블록공중합체에 흡수되어 PS코어와 PDMS셸 구조가 형성하게 된다. V_{Hep}/V_{Eth} 값 또는 어닐링 시간 조절을 통해, PS블록 코어의 크기를 조절할 수 있다.²⁴⁾ 자기조립된 샘플을 $V_{Hep}/V_{Eth}=0.11$ 비율의 혼합 용매에 5초간 담금 어닐링을 진행했을 때, Fig. 2(b)의 오른쪽 SEM 이미지와 같이, 안정적으로 코어-셸 구조를 만들 수 있었다. 어닐링 공정이 나노입자의 형상에 미치는 영향을 분석하기 위해서, 어닐링 전의 SD51 블록공중합체 파우더와

어닐링 후의 파우더를 각각 준비하였다. 어닐링 후의 파우더는 톨루엔 용매에 10 wt%의 함량으로 녹인 뒤, $V_{Hep}/V_{Eth}=0.11$ 비율의 혼합용매에 담구어 5초간의 어닐링을 진행 하였다. 어닐링된 블록공중합체는 진공여과시스템으로 용매와 블록공중합체를 분리하여 파우더 형태로 얻었다. 여과된 파우더는 진공오븐에서 6시간동안 건조시켜 잔류 용매를 모두 증발시켰다. 비교군으로 준비된 초기상태의 파우더는 진공오븐에서 6시간동안 건조 작업만 진행하였다. 준비된 두 파우더를 RIE 처리 후 SEM을 통하여 형상을 관찰하였다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이, 어닐링 전의 블록공중합체는 20 nm이하의 크기를 가지는 구형의 나노 입자를 형성하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 또한 Fig. 3(b)의 TEM 이미지에서 알 수 있듯이, RIE 공정 후 블록공중합체의 파우더는 속이 비어 있지 않은 구 모양의 SiO_x 나노입자를 형성한 것을 알 수 있다. 반

면에, 어닐링 후의 파우더는, Fig. 3(c)의 이미지처럼, 코어-셸 구조의 나노입자 형상을 나타내고 있다. 또한 Fig. 3(d)의 TEM 이미지처럼, 어닐링 후의 블록공중합체 파우더가 코어(PS블록)-셸(PDMS블록)구조를 잘 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다. 셸 부분의 PDMS블록이 O₂ 플라즈마 처리를 통해서 산화되어, 최종적으로 코어-셸 구조의 PS/SiO_x 나노입자를 형성한 것을 볼 수 있다. 이와 같이 담금 어닐링 공정과 RIE 공정을 통해서 코어-셸 구조를 가지는 PS/SiO_x 나노입자를 손쉽게 얻을 수 있었다.

마지막으로, 담금 어닐링 공정에서 혼합용매의 V_{Hep}/V_{Eth} 값이 코어-셸 구조를 가지는 나노입자의 형상에 어떠한 영향을 미치는 조사하였다. SD51 블록공중합체 파우더를 박막공정에서 확인한 용매 조건보다 더 많은 양의 헵테인이 첨가된 혼합용매로 어닐링 하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이, V_{Hep}/V_{Eth}=0.25 값을 가지는 혼합용매를 사용하여, 약 5초간 블록공중합체를 어닐링 할 경우 애벌레와 유사한 형상(worm-like)을 나타내었다. 애벌레 형상의 구조물은 RIE 에칭후 PDMS블록이 산화되어, 일정 간격으로 PS블록이 내장되어 있는 형태를 보여주고 있다. 이러한 독특한 구조는 용매에서 형성된 코어-셸 구조의 나노입자들이, 증가된 헵테인의 부피비로 인해 PDMS를 선택적으로 증가시킴으로써 만들어진 형상으로 생각된다.

4. 결 론

나노 형관없이 코어-셸 구조를 가지는 나노입자의 제조 및 생산성 향상을 위해서, 박막공정에서 사용되던 담금 어닐링 방법을 PS-*b*-PDMS 블록공중합체에 적용하여 코어-셸 구조의 나노 입자 파우더를 성공적으로 제조하였다. 파우더 공정에 사용할 최적의 헵테인/에탄올의 혼합용매 비율을 블록공중합체 박막공정을 통해서 조사하였다. 조사된 용매 비율(V_{Hep}/V_{Eth}=0.11)을 통해서 손쉽게 코어-셸 구조를 가지는 20 nm 이하 크기의 PS/SiO_x 나노입자를 제조하고, 그 구조를 SEM과 TEM을 통해서 분석하였다. 또한, 담금 어닐링 공정에서 혼합용매 비율이 코어-셸 구조를 가지는 나노입자 형상에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 혼합용매에서 헵테인의 부피비를 조절하였다. 높은 헵테인 부피비를 가지는 혼합용매에 블록공중합체 파우더를 어닐링 할 경우 속이 일정 간격으로 비어 있는 애벌레 형상의 SiO_x 나노구조물을 얻을 수 있었다. 이 연구결과는 손쉽게 코어-셸 구조의 나노입자를 형성할 수 있는 방법으로, 다른 용매기반의 합성 방법에 응용할 수 있을 것으로 예상되며, 나노입자가 더 많은 분야에 응용될수 있도록 기여할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부의 이공학 개인기초연구 지원사업(NRF-2017R1D1A1B03034490), 한국세라믹기

술원 세라믹전략기술개발사업(KPP17005), 과학기술정보통신부의 한국연구재단-글로벌프론티어사업(2013M3A-6B1078874) (재)하이브리드 인터페이스기반 미래소재연구단의 지원을 받아 수행된 연구임.

References

1. L. A. Dick, A. D. McFarland, C. L. Haynes, and R. P. Van Duyne, "Metal Film over Nanosphere (MFON) Electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss", *J. Phys. Chem. B*, 106(4), 853 (2002).
2. P. V. Kamat, "Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles", *J. Phys. Chem. B*, 106(32), 7729 (2002).
3. L. N. J. C. R. Lewis, "Chemical catalysis by colloids and clusters", *Chem. Rev.*, 93(8), 2693 (1993).
4. S. A. Maier, M. L. Brongersma, P. G. Kik, S. Meltzer, A. A. Requicha, and H. A. J. A. m. Atwater, "Plasmonics—a route to nanoscale optical devices", *Adv. Mater.*, 13(19), 1501 (2001).
5. S. R. Nicewarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Pena, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, and M. J. Natan, "Submicrometer Metallic Barcodes", *Science*, 294 (5540), 137 (2001).
6. Y. S. Ahn, W. Kim, H. Oh, K. Park, K. Kim, and S.-H. Choa, "Characteristics of Flexible Transparent Capacitive Pressure Sensor Using Silver Nanowire/PEDOT:PSS Hybrid Film (in Korean)", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 23(3), 21 (2016).
7. J. S. Kang, J. H. Kim, and M. Y. Jeong, "A Study on the Silver Nanoparticle Deposition for Optical Amplification (in Korean)", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 25(1), 11 (2018).
8. A. Guerrero-Martinez, J. Perez-Juste, and L. M. Liz-Marzan, "Recent Progress on Silica Coating of Nanoparticles and Related Nanomaterials", *Adv. Mater.*, 22(11), 1182 (2010).
9. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, and M. Froba, "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 45(20), 3216 (2006).
10. F. Marlow, M. P. Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, and C. Mendive, "Opals: Status and Prospects", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48(34), 6212 (2009).
11. I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S. Lin, "Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications", *Adv. Funct. Mater.*, 17(8), 1225 (2007).
12. H. Zou, S. Wu, and J. Shen, "Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications", *Chem. Rev.*, 108(9), 3893 (2008).
13. C. S. Stan, M. S. Secula, and D. Sibiescu, "Highly luminescent polystyrene embedded CdSe quantum dots obtained through a modified colloidal synthesis route", *Electron. Mater. Lett.*, 8(3), 275 (2012).
14. D. Thomas, K. Sreelakshmi, K. Manu, and M. Sebastian, "Polystyrene-Silver composites for embedded capacitor applications," in *Applied Electromagnetics Conference (AEMC)*, 2011 IEEE, 1, (2011).
15. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 15(35-36), 3559 (2005).
16. J. F. Chen, H. M. Ding, J. X. Wang, and L. Shao, "Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for

- drug delivery application”, *Biomaterials*, 25(4), 723 (2004).
17. A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, and A. C. Kummel, “Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine”, *Surf. Sci. Rep.*, 69(2-3), 132 (2014).
 18. X. Michalet, F. Pinaud, L. Bentolila, J. Tsay, S. Doose, J. Li, G. Sundaresan, A. Wu, S. Gambhir, and S. J. s. Weiss, “Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics”, *Science*, 307(5709), 538 (2005).
 19. X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, and M. P. J. N. b. Bruchez, “Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots”, *Nat. Biotechnol.*, 21(1), 41 (2003).
 20. Y. Kim, B. Hwang, S. Song, B. Ree, Y. Kim, S. Cho, K. Heo, Y. Kwon, and M. Ree, “Well-defined hollow nanochanneled-silica nanospheres prepared with the aid of sacrificial copolymer nanospheres and surfactant nanocylinders”, *Nanoscale*, 7(35), 14774 (2015).
 21. H. Li, C. S. Ha, and I. Kim, “Facile Fabrication of Hollow Silica and Titania Microspheres Using Plasma-Treated Polystyrene Spheres as Sacrificial Templates”, *Langmuir*, 24(19), 10552 (2008).
 22. L. I. C. Sandberg, T. Gao, B. P. Jelle, A. J. A. i. M. S. Gustavsen, and Engineering, “Synthesis of hollow silica nanospheres by sacrificial polystyrene templates for thermal insulation applications”, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2013, 6 (2013).
 23. Y. C. Hong, J. H. Kim, S. C. Cho, and H. S. Uhm, “ZnO nanocrystals synthesized by evaporation of Zn in microwave plasma torch in terms of mixture ratio of N₂ to O₂”, *Phys. Plasmas*, 13(6), 063506 (2006).
 24. X. L. Hu, Y. J. Zhu, and S. W. Wang, “Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods”, *Mater. Chem. Phys.*, 88(2-3), 421 (2004).
 25. X. Zheng, Y. Xie, L. Zhu, X. Jiang, and A. Yan, “Formation of vesicle-templated CdSe hollow spheres in an ultrasound-induced anionic surfactant solution”, *Ultrason. Sonochem.*, 9(6), 311 (2002).
 26. W. I. Park, J. M. Kim, J. W. Jeong, and Y. S. Jung, “Deep-Nanoscale Pattern Engineering by Immersion-Induced Self-Assembly”, *ACS Nano*, 8(10), 10009 (2014).