

공액 폴리다이아세틸렌 센서의 실용적 응용

Practical Applications of Conjugated Polydiacetylene-Based Sensors

※ 한국고분자학회 홈페이지에서는 본 총설을 color page로 열람할 수 있습니다.

윤보라¹ · 이 정¹ · 박인성¹ · 김종만^{1,2} | Bora Yoon¹ · Jung Lee¹ · In-Sung Park¹ · Jong-Man Kim^{1,2}

¹Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

²Institute of Nano Science and Technology, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea
E-mail: jmk@hanyang.ac.kr

1. 서론

공액 고분자(conjugated polymer)는 π -전자들이 주쇄를 따라 비편재화 되어있는 구조로 인하여 국소적인 외부자극만으로도 고분자 전체의 흡수(absorption) 또는 방출(emission) 스펙트럼의 변화를 나타내는 특징이 있다.¹⁻³ 특히 공액 고분자 시스템의 내부/외부 자극(열, 빛, pH, 용매, 압력, 분자인식 등)에 의한 색 및 형광의 변화를 이용한 센서 소재 개발이 활발히 이루어지고 있다.⁴⁻¹⁵ 센서 소재로 연구되고 있는 공액 고분자 중에서 폴리다이아세틸렌(polydiacetylene, PDA)은 고분자의 합성, 구조 제어 및 외부 자극에 의한 출력신호 측면에서 다른 고분자와 구별되는 특이성을 지닌다. 이중-삼중결합이 교대로 배열된 구조를 지니는 폴리다이아세틸렌은 일반적으로 자기조립된 다이아세틸렌(diacetylene, DA) 단량체의 광중합에 의해 생성된다(그림 1).¹⁶ 다른 고분자 합성과 달리 폴리다이아세틸렌은 중합과정에서 촉매나 개시제가 요구되지 않기 때문에 합성 후 추가적인 정제가 필요로 하지 않는다. 또한 다이아세틸렌 단량체의 구조 제어를 통하여 다양한 형상(파이버, 튜브, 헬릭스 등)의 폴리다이아세틸렌 초분자를 제조할 수 있다. 폴리다이아세틸렌이 센서 소재로 많이 연구되고 있는 주된 이유 중 하나는 외부자극에 의한 고유한 색 전이 현상 때문이다. 폴리다이아세틸렌은 일반적으로 약 640 nm의 최대흡수파장을 지니는 청색을 띄며, 열(thermochromism),^{17,18} 용매(solvatochromism),^{19,20} 압력(mechanochromism)²¹ 또는 분자인식(affinochromism)^{22,23}과 같은 외부자극에 의해 약 550 nm의 최대흡수파장을 지니는 적색으로 색 전이가 일어나는 특징을 지니고 있다(그림 2).

Author



윤보라

2007 한양대학교 화학공학과 (학사)
2009 한양대학교 화학공학과 (석사)
2009-현재 한양대학교 화학공학과 (박사과정)



박인성

2009 한양대학교 화학과 (학사)
2009-현재 한양대학교 화학공학과 (석박통합과정)



이 정

2008 한양대학교 화학공학과 (학사)
2010 한양대학교 화학공학과 (석사)
2011-현재 한양대학교 화학공학과 (박사과정)



김종만

1987 한양대학교 공업화학과 (학사)
1991 University of Maryland 화학과 (석사)
1994 University of Maryland 화학과 (박사)
1994-1996 UC-Berkeley 화학과 (Post-Doc.)
1996-2000 KIST 선임연구원
1998 독일 뒤셀도르프 대학 객원연구원
2000-현재 한양대학교 화학공학과 교수

뿐만 아니라 자극감응 변색현상과 더불어 청색의 폴리다이아세틸렌은 형광이 나타나지 않고, 적색으로 색 전이가 일어난 후에는 형광이 발현되는 현상을 보인다. 지금까지 폴리다이아세틸렌을 센서 소재로 이용한 수많은 논문과 특허들이 발표되었지만, 일상생활에 적용 가능한 예는 그리 많지 않다. 본 총설에서는 폴리다이아세틸렌 및 그 특징들을 이용한 실용적 센서 시스템에 대해 소개할 예정이다.

2. 본론

2.1 잉크젯 프린팅용 폴리다이아세틸렌 잉크 시스템

(Inkjet-Printable Polydiacetylene Ink Systems)

최근 일반 사무용 잉크젯 프린터를 사용하여 종이에 인쇄 가능한 폴리다이아세틸렌 잉크에 관한 제조 및 화학 센서 응용이 보고되었다.^{24,25} 일반적인 다이아세틸렌 단량체

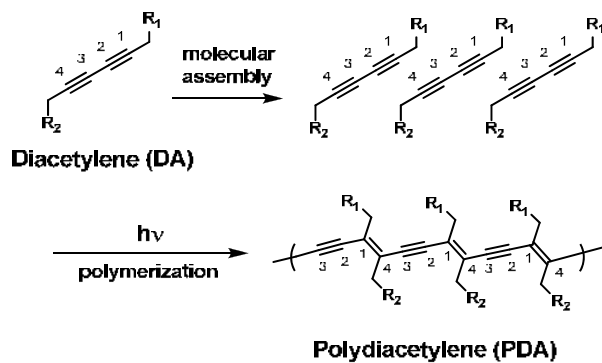


그림 1. 자외선 노광에 의한 폴리다이아세틸렌 합성.¹⁶

는 물에 녹지 않기 때문에 물에 분산시킨 용액을 잉크젯 프린팅 기법을 이용하여 프린트할 수 있으나 이 경우에는 폴리다이아세틸렌의 농도가 묽어서(최대 5 mM) 인쇄 후 생성된 이미지를 육안으로 관찰하기가 쉽지 않다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 다이아세틸렌을 함유하는 수중 유(o/w) 마이크로에멀전(microemulsion) 형태로 제조하여 잉크젯 프린터에 적용할 경우 생성되는 폴리다이아세틸렌의 농도를 약 53 mM까지 증가시킬 수 있다.²⁴ 그림 3에 보이는 바와 같이 마이크로에멀전 형태의 잉크를 종이

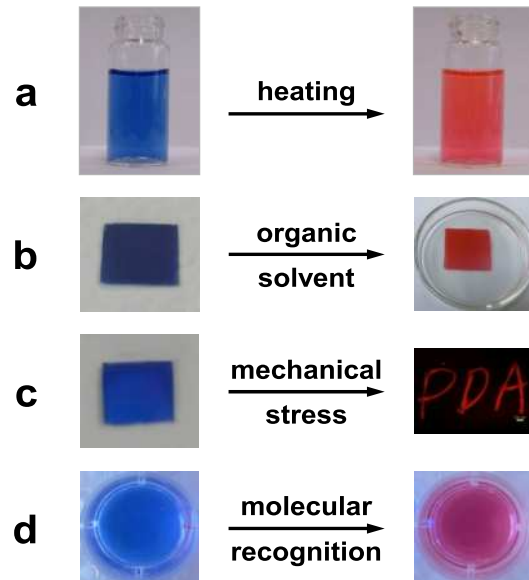


그림 2. (a) 열, (b) 유기용매, (c) 압력, (d) 분자인식에 의한 폴리다이아세틸렌의 색 전이 현상.¹⁶

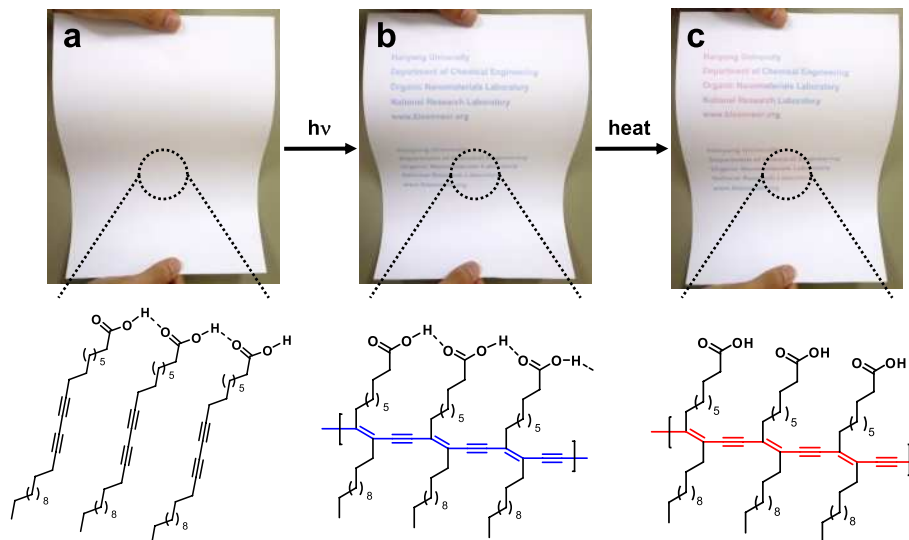


그림 3.(a) 마이크로에멀전 잉크를 일반 사무용 잉크젯 프린터로 A4 용지에 인쇄한 직 후, (b) 254 nm의 자외선으로 광중합을 통해 폴리다이아세틸렌을 형성한 후, (c) 국소적인 부위에 95 °C의 열을 가해 준 후의 이미지 및 그에 해당되는 다이아세틸렌과 폴리다이아세틸렌의 분자 구조.²⁴

에 인쇄하게 되면 처음에는 아무런 이미지가 나타나지 않지만 254 nm의 자외선을 조사해주게 되면 다이아세틸렌 단량체들의 광중합에 의한 청색의 폴리다이아세틸렌이 형성되면서 육안으로 관찰이 가능한 청색 글자가 나타난다. 이후 95 °C 정도의 열을 가해주게 되면 폴리다이아세틸렌의 열변색 특징에 의하여 청색의 글자는 적색으로 바뀌게 됨을 관찰할 수 있다.

또 다른 폴리다이아세틸렌 잉크로써 다이아세틸렌-계면활성제 복합체 잉크 수용액이 보고되었다.²⁵ 계면활성제로 인해 농도(약 13 mM)의 다이아세틸렌을 유기용매 없이 물에 분산시킬 수 있으며, 비수용성 유기용매에 대해 용해도가 낮아서 마이크로에멀전으로 제조하기 힘든 가역적인 특성을 지니는 다이아세틸렌 단량체(그림 4(a))도 이 방법을 이용하여 잉크 제조가 가능하다. 그림 4(b)에 보이는 바와 같이 다이아세틸렌-계면활성제 복합체 잉크 수용액을 일반 사무용 프린터에 적용해서 인쇄한 후 254 nm의 자외선으로 중합시키면 청색의 이미지가 나타남을 알 수 있다. 이를 140 °C로 가열하게 되면 청색에서 적색으로 이미지의 색이 변하며, 이를 다시 상온으로 식히게 되면 적색에서 청색으로 가역적 색 전이가 이루어진다. 이러한 가역적 색 전이 현상은 100번 이상 반복하여도 이미지의 해상도가 저하되지 않는다. 또한 다이아세틸렌-계면활성제 복합체 잉크 수용액을 잉크를 제거한 볼펜에 주입하여 글자를 직접 쓰게 되면 필기 직후에는 아무런 이미지가 보이지 않지만 광중합을 통해서 원하는 폴리다이아세틸렌 이미지나 글자를 구현해낼 수 있으며, 이 역시 열에 의한 가

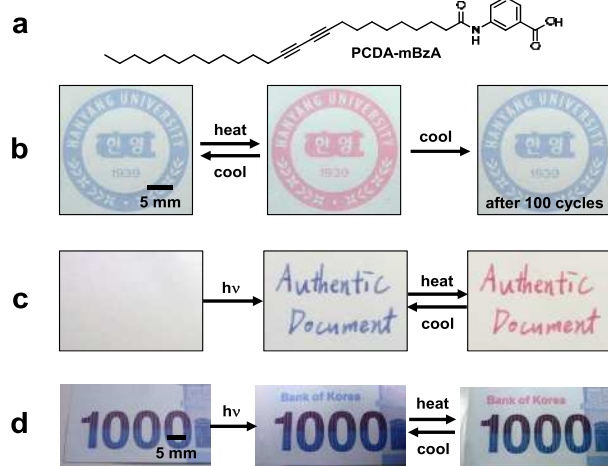


그림 4. (a) PCDA-mBzA의 구조, (b) 열에 의해 가역적 색 전이 현상을 보이는 PCDA-mBzA-계면활성제 복합체 잉크 수용액이 인쇄된 이미지, (c) PCDA-mBzA-계면활성제 복합체 잉크 수용액을 주입한 볼펜을 이용하여 필기하고 이를 광중합하여 열을 가한 후 식힌 이미지 및 (d) 동일한 잉크 수용액을 1,000원권 화폐에 인쇄하여 위조감별장치로 응용한 예.²⁵

역적 색 전이 현상을 보인다(그림 4(c)). 보다 실제적인 응용을 위하여 가역적 색전이 성질을 지닌 다이아세틸렌-계면활성제 복합체 잉크 수용액을 1,000원권 지폐에 “Bank of Korea”라고 인쇄를 하였다(그림 4(d)). 인쇄 직후에는 이미지가 관찰되지 않지만, 이를 자외선에 노출시키면 청색의 글자가 나타나고 열에 의해 가역적인 색전이를 보인다. 이를 통해 화학적으로 처리된 지폐의 표면에도 다이아세틸렌-계면활성제 복합체 잉크 수용액이 성공적으로 인쇄되며, 광중합을 비롯한 가역적 열변색 성질 역시 유지가 됨을 확인할 수 있다. 이와같이 지폐에 인쇄된 폴리다이아세틸렌 이미지는 위폐감별장치 중 하나로 적용될 수 있으며, 뿐만 아니라 문서, 티켓, 고가의 브랜드 엠블럼 등 여러 가지 물품의 제조 시 위조방지용 잉크로서 활용될 수 있다.

2.2 가짜 휘발유 식별 센서 시스템(Adulterated Gasoline Sensor Systems)

폴리다이아세틸렌의 용매 발색 현상을 이용하여 가짜 석유 식별 센서에 응용한 연구가 보고 되었다.²⁶⁻²⁸ 가루 상태의 폴리다이아세틸렌은 헥산(hexane)과 아세토니트릴(acetonitrile)을 제외한 대부분의 유기용매에서 색 전이 현상을 보이기 때문에 특정 유기용매에서만 발색 현상을 일으키기 위해 고분자와 함께 전기방사하여 폴리다이아세

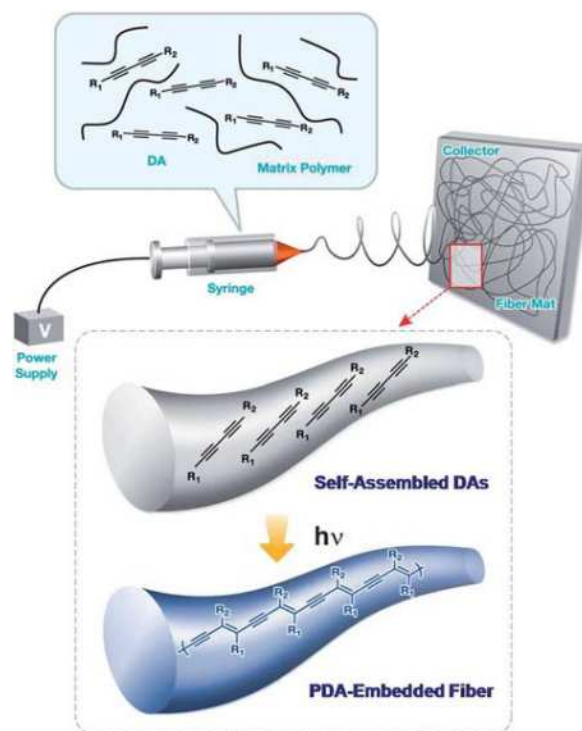


그림 5. 폴리다이아세틸렌이 함유된 전기방사 미세섬유가 제조되는 과정을 나타내는 모식도.²⁶

틸렌이 함유된 미세섬유를 제조하였다(그림 5).²⁶ 다이아세틸렌 단분자를 고분자 용액에 녹여 전기방사하여 다이아세틸렌이 함유된 미세섬유를 제조하였고, 이를 자외선에 노광하여 폴리다이아세틸렌이 함유된 미세섬유를 수득하였다. 이 때 전기방사를 통해 고분자 섬유가 형성되는 과정 중에 다이아세틸렌 단분자가 섬유의 중심부에서 자기조립을 하게 되어 함께 전기방사한 고분자가 폴리다이아세틸렌의 보호막 역할을 할 수 있게 된다. 폴리다이아세틸렌이 함유된 섬유에 유기용매를 떨어뜨리면, 고분자를 녹일 수 있는 특정 유기용매만이 고분자를 녹이고 폴리다이아세틸렌에 침투하여 색 변화를 일으킨다. 가짜 휘발유

센서로 사용된 폴리다이아세틸렌이 함유된 폴리스티렌(polystyrene, PS) 미세섬유는 정품 휘발유의 성분에는 폴리스티렌이 녹지 않아 휘발유에서 색 변화를 일으키지 않지만, 가짜 휘발유에 주로 들어 있는 톨루엔(toluene) 성분에만 선택적으로 녹아 색 변화를 보인다(그림 6). 그림 7은 폴리다이아세틸렌이 함유된 폴리스티렌 섬유에 정품 휘발유와 가짜 휘발유를 각각 떨어뜨리고 난 후의 전자현미경 사진으로, 정품 휘발유에는 고분자가 녹지 않아 섬유의 형태를 유지하고 있지만, 가짜 휘발유에는 톨루엔 성분이 고분자를 녹여 섬유의 형태가 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 보호막 고분자로 폴리스티렌이 아닌 다른 고분자를 사용해서도 가짜 휘발유를 검출하는 센서로 응용이 가능하다. 물이나 알코올 성분에 잘 녹는 고분자인 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA)과 폴리다이아세틸렌으로 이루어진 센서 섬유는 가짜 휘발유 안에 들어 있는 알코올 성분에 의해 보호막인 폴리아크릴산이 녹게 되고 가짜 휘발유의 톨루엔과 정품 휘발유의 성분에 의해 폴리다이아세틸렌의 색 전이가 일어나 알코올이 함유된 가짜 휘발유를 검출할 수 있다.

폴리다이아세틸렌을 섬유 형태가 아닌 종이에 흡착된 형태로 가짜 석유 식별 센서에 응용한 연구도 보고되었다.²⁸ 태국의 Wacharasindhu 연구팀은 다이아세틸렌을 유기용매에 녹여 여과지에 한 방울을 떨어뜨려 말리고 자외선에 노광시켜 폴리다이아세틸렌이 흡착된 종이를 제조하였다(그림 8). 폴리다이아세틸렌이 흡착된 종이를 휘발유, 알코올이 섞인 휘발유, 경유, 바이오디젤 증기가 포화상태로 유지된 챔버에 1시간 동안 노출시켜 실험을 진행하였고 폴리다이아세틸렌의 색 변화 값을 수치로 추출하

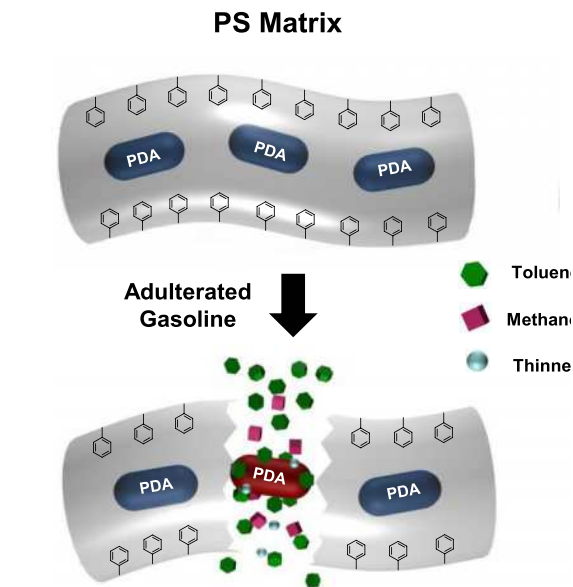


그림 6. 폴리다이아세틸렌이 함유된 폴리스티렌섬유가 가짜 휘발유의 성분에 의해 색 전이가 일어나는 것을 나타내는 모식도.²⁶

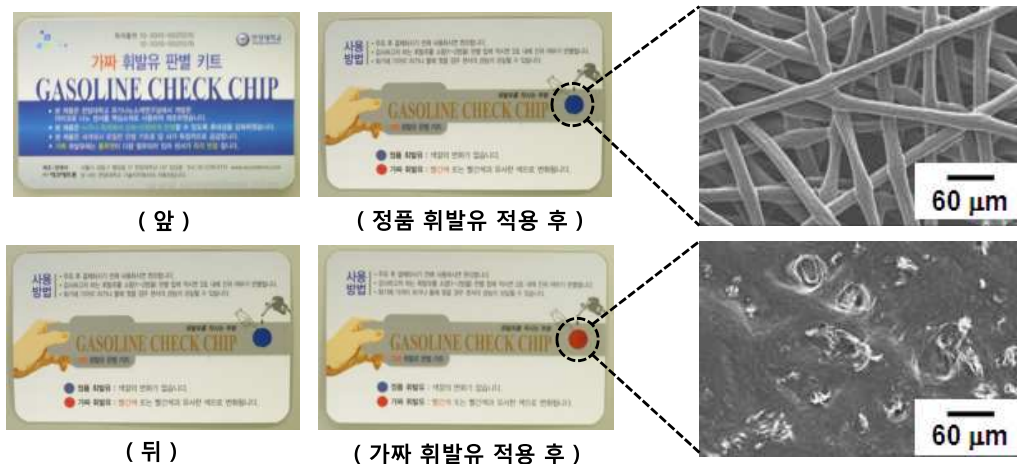


그림 7. (왼쪽) 실제 상용화된 가짜 휘발유 판별키트 사진과 (오른쪽) 키트에 정품 휘발유와 가짜 휘발유를 떨어뜨린 후의 미세섬유를 전자현미경으로 관찰한 사진.^{26,27}

여 주성분 분석 (principal component analysis, PCA) 를 통해 이를 구분하였다. 알킬 사슬 길이가 다른 세가지 종류의 폴리아디아세틸렌을 사용하여 실험한 결과 휘발유, 알코올이 섞인 휘발유, 경유, 바이오디젤이 PCA 분석을 통해 그래프상에서 겹치지 않고 각각 다른 범위에 나타남을 확인하였다. 이를 이용하여 석유 제품을 구별할 수 있고, 또한 알코올이 섞인 가짜 휘발유를 검출해낼 수 있었다.

2.3 온도 감응형 센서 시스템(Temperature Sensitized Sensor Systems)

폴리다이아세틸렌의 색 전이 성질을 이용하여 식품,약품 등에 응용한 사례도 있다. 미국의 Hans O. Ribi는 상온 (30 ℃) 이하에서 청색에서 적색의 색 전이를 지니는 폴리다이아세틸렌을 사용하여 식료품의 상태와 유통의 신뢰도를 변색 현상을 통해 쉽게 알아낼 수 있다는 연구의 특허를 등록하고 현재 본인이 운영하는 미국의 Segan Industries, Inc.에서 폴리다이아세틸렌을 도입한 여러가지 생활용품을 제조하여 판매하고 있다(그림 9).²⁹ 특히 이 연구에서 주목할만한 점은 기존에 보고된 적이 없는 상온 이하에서 비가역적 또는 가역적인 폴리다이아세틸렌들을 보고한 것이다 (그림 10).^{30,31}

일반적으로 폴리아세틸렌의 청색에서 적색의 색 전이 온도는 40~150 °C로 이를 실생활에 적용하자면 음식을 조리하거나 따뜻한 음료 등 고온인 경우만 적용할 수 있었다. 하지만 Hans O. Ribi는 단락체간의 수소결합 또는 이로마틱 결

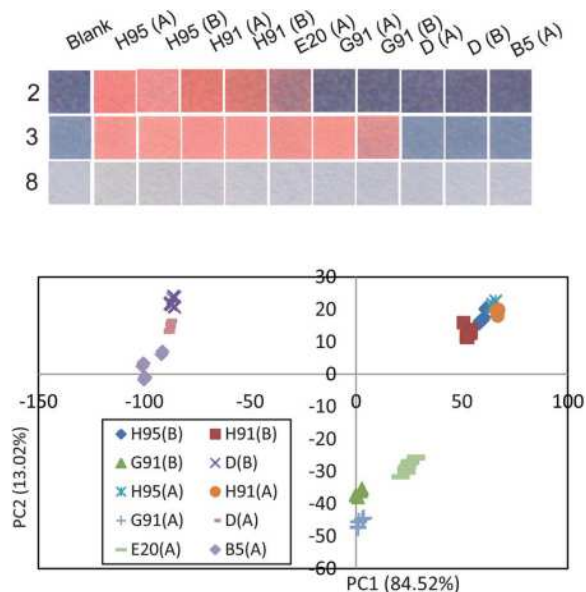


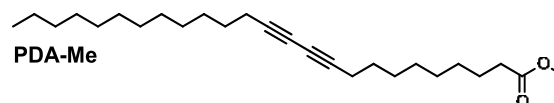
그림 8. 알킬 사슬길이가 다른 폴리다이아세틸 세가지가 각각 흡착된 종이센서에서 10가지 연료의 증기에 노출시켰을 때 센서의 색변화 사진과 이를 스캔하여 PCA 분석법을 통해 가솔린, 알코올이 섞인 가솔린, 경유, 바이오디젤을 분리한 그래프²⁸

합이 없는 폴리다이아세틸렌의 단량체인 methyl pentacosanoate(PDA-Me), methyl tricosenoate(TDA-Me)를 사용하여 상온 이하에서 색 전이를 구현했다고 보고하였다. 단량체 내의 다이아세틸렌 그룹이 배열된 상태에서 자외선에 의해 폴리다이아세틸렌이 형성되기 때문에 잘 알려진 다이아세틸렌 단량체들은 수소결합, 아로마틱 그룹 등 분자간 결합을 야기시키는 그룹을 지니고 있고 단량체의 규칙적인 배열을 위한 수단으로 LB, 자가조립, 재결정 등의 방법을 사용한다. 하지만 본 특허에 사용된 비가역적인 단량체인 PDA-Me, TDA-Me는 헤드그룹이 메틸에스터 그룹으로 치환되어 있어 상온에서 분자간의 결합이 약해 액체상태로 존재하고 또한 단순히 온도만 낮추어도 자발적으로 분자간 배열이 형성할 수 있어 온도 조절을 통하여 쉽게 폴리다이아세틸렌을 제조할 수 있다고 설명하였다(그림 11). 두 단량체는 모두 상온 이하에서



그림 9. (a) 폴리다이아세틸렌을 이용한 탐침형 온도계, (b) 저온에서 색 전이 성질을 지니는 스푼, (c) 저온에서 색 전이 성질을 지니는 빨대.²⁹

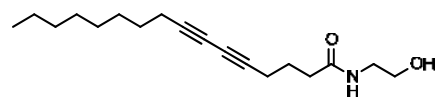
Irreversible



TDA-Me



Reversible



N-(2-hydroxyethyl)hexadeca-5,7-diynamide

그림 10. 저온에서 색 전이 특성을 지니는 다이아세틸렌 단량체들

색 전이가 발생하고 두 물질의 배합비율을 조절하면 좀 더 세밀한 온도 조작이 가능하여 다이아세틸렌 단량체들을 도입해 저온 유통의 신뢰도, 냉장 식품의 안전성 등을 색으로 쉽게 감별할 수 있는 센서 키트를 제작하였다.³⁰

가역적인 색전이를 지니는 단량체의 경우 *N*-(2-hydroxyethyl)hexadeca-5,7-diynamide를 사용하였다. 이 물질은 기존의 본 연구진에서 가역적 색 전이를 지닌다고 보고 하였던 PCDA-EA³²와 동일한 말단기를 지니고 있지만 탄소 체인이 짧기 때문에 더 저온에서 색 전이가 일어나게 된다. *N*-(2-hydroxyethyl)hexadeca-5,7-diynamide는 약 15~30 °C 사이에서 점차적으로 가역적인 색 전이가 일어난다고 보고되어 있다. 이러한 성질을 차가운 식품류에 사용되는 식기류, 빨대 등에 적용하여 소비자들이 제품의 색 전이를 통해 음식을 섭취하기 좋은 온도를 판단할 수 있게 하였다.³¹

2.4 자기조립 섬유로 형성된 종이센서 시스템(Self-Assembled Fiber Based Paper Sensor Systems)

앞서 설명한 센서들과 달리 추가적인 기질을 사용하지 않고 다이아세틸렌 단량체로 형성된 섬유로만 제작된 종이를 센서에 응용한 연구도 보고된 바 있다. Fan 그룹은 5,7-octadecadiynoic acid(ODDA)의 나트륨염을 이용하여 나노섬유로 구성된 젤을 제작하였고 그것을 이용하여 종이 형태의 센서를 개발하였다(그림 12).³³ ODDA를 NaOH 수용액에 넣고 12시간 이상 보관하면 쉽게 겔 상태의 ODDNa의 나노구조체를 얻을 수 있다. 제작한 ODDNa 겔을 TEM(그림 12(a)), SEM(그림 12(b)) 사진과 XRD 패턴(그림 12(c))을 분석해보면 분자의 배열이 한 방향으로 일정한 lamella 구조인 것을 알 수 있고 또한 면간 거리(d-spacing)가 약 4.0 nm인 것을 알 수 있어 Fan 그룹은 그림 12(d)와 같이 분자가 배열되어 있다고 설명하고 있다. 이처럼 제조한 겔을 필터하여 용액을 제거하고 남겨진 나노구조체를 건조하면 필터종이와 유사한 형태인 ODDNa

종이를 쉽게 얻을 수 있다. 자기조립된 겔의 양과 필터크기에 따라 센서종이의 두께 및 크기를 조절할 수 있다. 이렇게 얻어진 종이센서는 일반 종이와 같이 접었다 폈다도 가능하고 적당한 크기로 오려내어 사용할 수 있다(그림 13).

ODDNa로 제조한 종이를 이용하면 여러가지 금속이온을 구별하는 센서로 응용할 수 있다. ODDNa 종이를 서로 다른 금속용액에 담가 놓으면 다이아세틸렌 단량체 사이의 나트륨 이온이 각각의 금속 이온으로 교환된다. 제작된 ODDM 종이를 자외선을 이용해 10분간 노광하면 서로 다른 색상의 종이 생성되어 다양한 금속을 구별할 수 있다. Fan 그룹은 ODDNa 종이 내부의 분자 배열에서 기존에 나트륨이 존재하던 공간에 다른 이온들이 이동하면서 각각의 금속마다 다이아세틸렌 단량체의 배열이 변형된 것과 금속이온과 헤드그룹 간의 상호작용 덕분에 서로 다른 금속을 구별할 수 있다고 설명했다(그림 14).

3. 결론

폴리다이아세틸렌의 색 및 형광 전이 현상은 학술적인

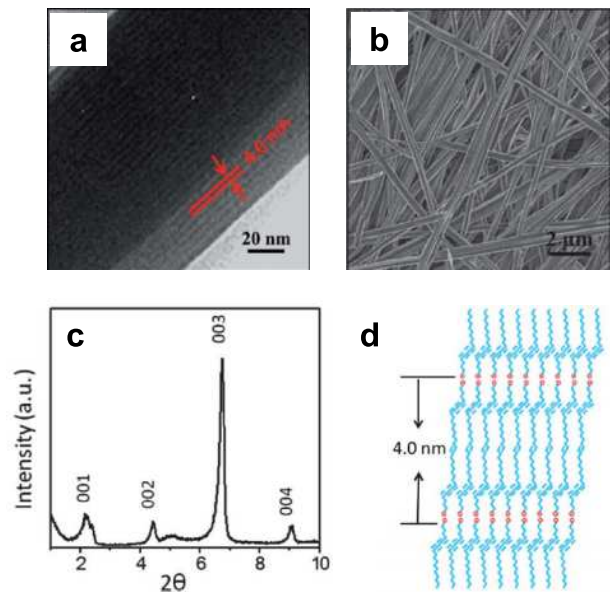


그림 12. (a) ODDNa가 자기조립된 섬유의 TEM 사진, (b) 제조한 ODDNa 종이의 SEM 사진, (c) XRD 패턴과 (d) 배열된 분자구조.³³

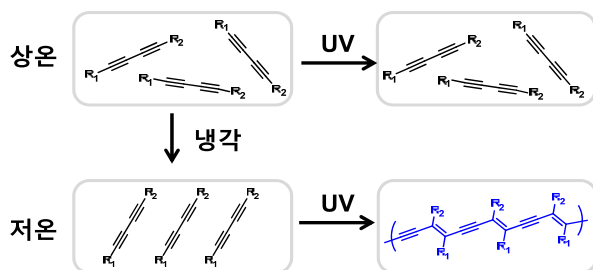


그림 11. 액체상 단량체의 폴리다이아세틸렌 중합 과정.

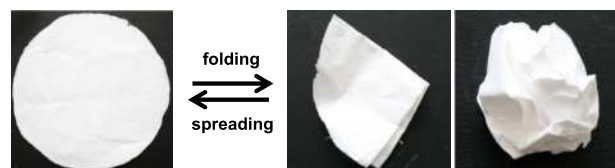


그림 13. ODDNa 종이 센서의 물리적 변화.³³

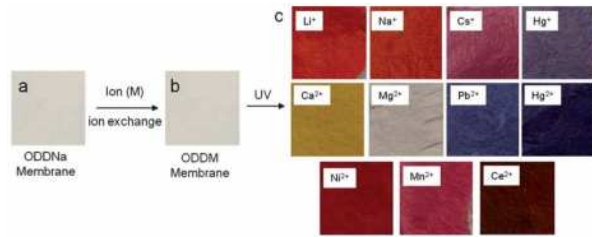


그림 14. (a) ODDNa로 제조된 종이, (b) 금속이온이 치환된 ODDM 종이, (c) 서로 다른 금속이온이 치환된 ODDM을 10분간 노광한 사진.³³

연구 대상 뿐만이 아니라 상업적이고 실용적인 센서 시스템으로의 개발이 가능함을 살펴보았다. 일반 사무용 프린터에 적용 가능한 폴리다이아세틸렌 잉크는 저렴한 제작 비용과 손쉬운 인쇄 과정으로 인해 위조방지용 잉크로 적용할 수 있을 뿐만 아니라 종이를 기반으로 한 플렉서블 센서 시스템으로 응용 가능하다. 또한 가짜 휘발유와 반응하여 색이 변하는 가짜 석유 식별 키트는 대표적인 실용적 폴리다이아세틸렌 센서 시스템으로써 최근 사회적으로 큰 문제가 되고 있는 환경오염, 자동차 엔진 수명 감소 및 탈세와 같은 여러가지 부작용을 방지할 수 있으리라 기대된다. 다이아세틸렌 단량체의 분자 구조 변화를 통하여 제조된 저온에서 색 전이 현상을 나타내는 폴리다이아세틸렌은 소비자들에서 저온 제품의 온도를 식별할 수 있는 장치로 개발되었으며, 이 외에도 냉장 식품의 유통 과정에서 상온에 노출되었는지의 여부를 판단할 수 있는 효과적인 온도 센서로 개발할 수 있다. 마지막으로 다이아세틸렌 단량체로 제조 가능한 종이는 폴리다이아세틸렌 그 자체가 센서 플랫폼으로서 기능하여 향후 그 응용 범위를 확장 시킬 수 있을 것이다.

참고문헌

1. G. Wegner, *Z. Naturforsch. B*, **24**, 824 (1969).
2. X. Chen, G. Zhou, X. Peng, and J. Yoon, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4610 (2012).
3. O. Yarimaga, J. Jaworski, B. Yoon, and J.-M. Kim, *Chem. Commun.*, **48**, 2469 (2012).
4. X. Chen, S. Kang, M. J. Kim, J. Kim, Y. S. Kim, H. Kim, B. Chi, S.-J. Kim, J. Y. Lee, and J. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 1422 (2010).
5. H. Jeon, J. Lee, M. H. Kim, and J. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 972 (2012).
6. K.-W. Kim, H. Choi, G. S. Lee, D. J. Ahn, and M.-K. Oh, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, **66**, 213 (2008).
7. H. Choi, I. S. Choi, G. S. Lee, and D. J. Ahn, *J. Nanosci.*

- Nanotechnol.*, **11**, 6203 (2011).
8. C. Cui, H. Choi, G. S. Lee, and D. J. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 5754 (2011).
9. Y. K. Jung, T. W. Kim, C. Jung, D.-Y. Cho, and H. G. Park, *Small*, **4**, 1778 (2008).
10. H. K. Park, S. J. Chung, H. G. Park, J.-H. Cho, M. Kim, and B. H. Chung, *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 480 (2008).
11. Y. K. Jung, T. W. Kim, H. G. Park, and H. T. Soh, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3092 (2010).
12. K. M. Kim, D. J. Oh, and K. H. Ahn, *Chem. Asian J.*, **6**, 122 (2011).
13. C. H. Park, J. P. Kim, S. W. Lee, N. L. Jeon, P. J. Yoo, and S. J. Sim, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3703 (2009).
14. I. K. Kwon, M. S. Song, S. H. Won, S. P. Choi, M. Kim, and S. J. Sim, *Small*, **8**, 209 (2012).
15. S. H. Won and S. J. Sim, *Analyst*, **137**, 1241 (2012).
16. D. J. Ahn, S. Lee, and J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1483 (2009).
17. R. R. Chance, R. H. Baughman, H. Muller, and C. J. Eckhardt, *J. Chem. Phys.*, **67**, 3616 (1977).
18. A. Patlolla, J. Zunino III, A. I. Frenkel, and Z. Iqbal, *J. Mater. Chem.*, **22**, 7028 (2012).
19. S. Wu, F. Shi, Q. Zhang, and C. Bubeck, *Macromolecules*, **42**, 4110 (2009).
20. J. Yoon, Y.-S. Jung, and J.-M. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 209 (2009).
21. R. W. Carpick, D. Y. Sasaki, and A. R. Burns, *Langmuir*, **16**, 1270 (2000).
22. D. Charych, J. Nagy, W. Spevak, and M. Bednarski, *Science*, **261**, 585 (1993).
23. J. Lee, H. Jun, and J. Kim, *Adv. Mater.*, **21**, 3674 (2009).
24. B. Yoon, H. Shin, O. Yarimaga, D.-Y. Ham, J. Kim, I. S. Park, and J.-M. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 8680 (2012).
25. B. Yoon, D.-Y. Ham, O. Yarimaga, H. An, C. W. Lee, and J.-M. Kim, *Adv. Mater.*, **23**, 5492 (2011).
26. J. Lee, S. Balakrishnan, J. Cho, S.-H. Jeon, and J.-M. Kim, *J. Mater. Chem.*, **21**, 2648 (2011).
27. <http://www.ecometron.com> (accessed Nov. 2012).
28. T. Eaidkong, R. Mungkarndee, C. Phollookin, G. Tumchare, M. Sukwattanasinitte, and S. Wacharasindhu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5970 (2012).
29. <http://www.segan-ind.com> (accessed Nov. 2012).
30. H. O. Ribí, US Patent 6607744 (2003).
31. H. O. Ribí, US Patent 7776371 (2010).
32. S. Lee and J.-M. Kim, *Macromolecules*, **40**, 9201 (2007).
33. F. Bai, Z. Sun, P. Lud, and H. Fan, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14839 (2012).