



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0054249
(43) 공개일자 2012년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/00 (2006.01) B81C 1/00 (2006.01)

B81B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0115529

(22) 출원일자 2010년11월19일

심사청구일자 2011년09월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김동표

대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 905호 (어은동, 한빛아파트)

이명

대전광역시 유성구 궁동로2번길 17-9, 201호 (궁동)

(74) 대리인

김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 11 항

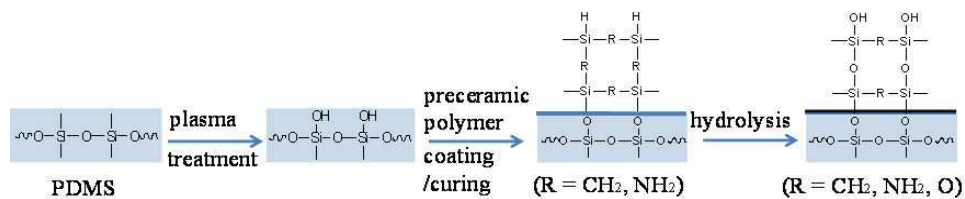
(54) 발명의 명칭 세라믹전구체의 상전이 수화공정을 이용한 실리케이트화된 미세유체 채널제조

(57) 요약

본 발명은 (a) 용매에 무기고분자 전구체를 희석한 용액에 광경화 개시제 또는 열경화성 개시제를 넣은 혼합물을 실리콘 고분자 채널 또는 패턴이 형성된 기판 상에 코팅하여 무기고분자 코팅층을 형성하는 단계; (b) 상기 코팅층을 경화시키는 단계; (c) 상기 경화된 코팅층을 알칼리성 용액에 침지시켜 친수성 실리케이트로 변환시키는 수화단계;를 포함하는 무기고분자를 이용한 친수성 실리케이트 구조체 제조 방법을 제공한다.

상기 친수성 실리케이트 구조체 제조방법은 공정이 간단하고 제조비용이 저렴하여 경제성이 있으면서도 안정적이고 재현성 및 내구성이 우수하며, 수백나노미터 두께의 얇은 코팅에도 우수한 내용매성을 보여 주며, 추가적인 아미노실란화를 통하여 단백질 분리 공정에도 응용할 수 있다. 또한, 높은 광투과성, 우수한 기계강도와 접착성을 나타내어 유기반응을 수행할 수 있는 마이크로 반응기, 모세관전기이동분리칼럼(column) 및 그의 광학적 검출에 응용할 수 있으며 센서(sensor) 기판으로도 응용 가능하다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 무기고분자 전구체를 희석한 용액에 광경화 개시제 또는 열경화성 개시제를 혼합한 조성물을 실리콘 고분자 채널 또는 패턴이 형성된 기판 상에 코팅하여 무기고분자 코팅층을 형성하는 단계;
 - (b) 상기 코팅층을 경화시키는 단계;
 - (c) 상기 경화된 코팅층을 알칼리성 용액에 침지시켜 친수성 실리케이트로 변환시키는 단계;
- 를 포함하는 무기고분자를 이용한 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기고분자는 폴리카보실레인, 폴리실라잔, 폴리보라자인, 폴리실새스실록산 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 플라스틱 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무기고분자는 알릴피히드로폴리카보실레인 또는 폴리비닐실라잔인 것을 특징으로 하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는 케톤, 할로젠, 에테르 또는 이들의 혼합용매를 포함하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판은 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리이미드(PI), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 포함하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 (a)의 용액 내의 무기고분자 전구체의 함량은 1~100%인 것을 특징으로 하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 광경화 또는 열경화 개시제는 무기고분자 전구체의 함량대비 1~3wt%인 것을 특징으로 하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (b)의 경화는 광경화 또는 열경화 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 경화 공정인 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (b)의 열경화는 100~250℃에서 실시하는 것을 포함하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 알칼리성 용액은 암모니아수 또는 수산화나트륨 용액인 것을 특징으로 하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 구조체는 채널, 반응기 또는 구조물을 포함하는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 세라믹전구체의 상전이 수화공정을 이용하여 내용매성, 광투과성, 기계적 물성 및 접착성이 우수한 친수성 실리케이트 구조물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 미세유체소자는 MEMS(Microelectromechanical Systems)의 미세 가공기술로 제작한 수십 나노미터 내지 수백 마이크로미터 크기의 미세 채널과 상호 연결된 밸브, 화학 반응부, 미세검출 시스템, 분리필터부 등의 미세요소를 결합하여 화합물의 탐색 및 생산을 포함한 화학적 변환 및 연계공정을 일으킬 수 있는 시스템을 뜻한다. 미세유체 소자의 패턴을 제작하는 방법으로는 원자 또는 분자 수준의 원료를 축적하는 방법 (bottom-up) 혹은 벌크재료로부터 각종 식각법으로 깎아 나가는 방법 (Top-down)이 있으며, 형성된 고분자 물질을 소성 변형시켜 원하는 수준의 구조물 및 패턴을 제조하는 방법은 후자에 속한다. 반도체 공정에 사용되는 노광공정 (Photolithography)은 사진기술을 이용하는 공정으로 패턴이 형성된 마스크에 빛을 조사하여 기판에 도포된 감광성 고분자를 유체 패턴양식으로 가교시킨 후, 에칭 공정을 거쳐 패턴을 만드는 공정이다.

[0003] 이러한 미세유체소자는 주로 유리, 실리콘, 플라스틱 기판 상에서 구현이 되는데, 초기에는 유리를 이용한 칩이 많이 만들어 졌으나, 최근에는 재현성이 좋고, 표준화된 칩을 대량으로 생산하기에 적합한 플라스틱 칩으로의 전환이 빠르게 진행되고 있다.

[0004] 플라스틱 칩에 가장 많이 사용되는 물질로는 광학적 투과성, 화학적 안정성 등이 유리과 비슷한 성능을 다소 가지고 있으면서 가공성이 좋은 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane), PDMS)이 주로 사용되고 있으며, 폴리메틸메타아크릴레이 (poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC) 등의 고분자 물질들도 이용되고 있다. 그러나 이들 플라스틱 재료들은 유기용매에 대한 내성이 떨어지고 전기삼투효율이 없거나 약해 불안정하기 때문에 유기반응 또는 수용액상에서 칩모세관 전기이동 현상을 이용하여 유체를 이송하는데 한계가 있는 문제점이 있다. 특히 기존의 수용성 미세 유체소자는 대부분 실리콘 고무의 일종인 PDMS는 우수한 물리 화학적 성질과, 저렴한 가격, 우수한 성형성을 보유하고 있어서 다양한 형태의 소자 제작에 사용되어 왔으나 110 ° 이상의 높은 접촉각을 갖는 소수성 고분자라는 단점때문에 수용액을 이용한 수 마이크로이하의 미세유체소자의 적용에 어려움이 있었다. 이를 극복하기 위해서 물리적, 화학적 코팅, 표면 개질화, 실란화, 라디칼 그룹이나 단백질 접합법이 시도되고 있다.

[0005] 상기 물리적 방법으로 코로나, 플라즈마, 레이저, 자외선, 오존 등 처리를 통하여 표면에 일정한 두께의 실리카 층을 형성하는 방법들이 개발되어 있으나 공기 중에 일정한 시간동안 노출시키면 다시 소수성표면으로 되돌아가는 문제가 있다. 화학적인 개질법에는 감마선, 자외선 등을 이용한 표면 그래프팅(grafting), 블렌딩(blending), 라디칼중합(copolymerization)을 이용한 방법들과 표면기능화(functionalization) 등의 방법들이 있다 (Electrophoresis, Vol 31, 2, 2010). 이러한 방법들은 모두 낮은 전기삼투효율을 가지고 있거나 유기용매 혹은 염기성 용액에서 팽윤(swelling)현상으로 유리 재질과 같이 장기적으로 이용하기에 적합하지 않는 문제가 있다.

[0006] 세라믹의 재료는 높은 강도와 고온 내열성, 화학적 안정성이 좋기 때문에 이러한 성능이 요구되는 고정적 구

동소자, 미세화학반응 시스템에 이용되기 시작하고 있다. 고온용 반응기나 화학적으로 거친 조건하에 작동 가능한 미세화학 세라믹 반응기는 물론 MEMS 모듈을 구현하기 위해서는 고온에서도 안정하며, 화학적 안정성을 지니고 있는 비산화물 세라믹(SiC, SiCN, SiCBN, SiBN)이 적합하다 [Adv. Mat., vol. 13, 54, 2001]. 특히 우주항공, 열엔진 및 절삭공구 그리고 극한 환경 하에서 사용할 수 있는 소재로서 각광을 받고 있다.

[0007]

현재 다양한 졸-겔 공정을 이용한 산화물계 세라믹은 전자 및 구조재료로 널리 이용되고 있고, 무기고분자로부터 제조된 SiC나 SiCN 세라믹은 섬유 등 일부분에서 상업화되어 있다. 세라믹 전구체로 이용되는 각종 무기고분자의 종류와 열분해 생성 수율은 하기 표 1과 같다. 액상의 고분자 전구체(Preceramic polymer)는 다른 재료와 혼합하여 간단한 성형으로 여러 가지 형태의 세라믹스 제조가 가능함으로 인해 미세 세라믹 구조의 제조법으로 그 중요성이 점차 높아지고 있다. 최근 간편한 각종 소프트 리소그래피 (Soft lithography) 공정은 경제적인 생산 공정으로 각광받고 있을 뿐만 아니라 이외에도 기존 공정으로는 제조가 불가능한 각종 3차원 미세구조물 제조를 위해서 스테레오리소그래피(Stereolithography) 공정 등의 새로운 공정의 개발이 계속 이루어지고 있다.

표 1. 세라믹 전구체로 이용되는 무기고분자의 종류와 열분해 생성 수율

전구체명	구조	생성물	열분해 수율
Polycarbosilane	$(-R_2SiCH_2-)_n$	SiC	65
Polysilane	$(-R_2Si-)_n$	SiC	20-40
Polysiloxane	$(-R_2SiO-)_n$	Si-O-C	30-60
Polysilazane	$(-R_2SiNR-)_n$	Si ₃ N ₄ , SiCN	20-90
Aluminum amide	$(=AlNR-)_n$	AlN	20-50
Polyborazine	$(-B_3N_3Hx-)_n$	BN	85
Polytitanium imide	$(=Ti(NR)_2-)_n$	TiN	50-70

[0008]

반면, 상기 세라믹전구체의 패턴이나 성형제작에 대한 연구에 비하여 표면개질, 수화공정을 이용한 표면의 친수성 전환 및 전기동력학적 성질을 포함하는 여러 가지 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010]

본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 세라믹 전구체를 이용하여 낮은 온도에서 경화시킴으로써 플라스틱 기질(substrate)에 직접 적용이 가능하며, 유기용매 및 산염기에 안정적이고, 전기적 삼투흐름값을 향상시킬 수 있는 친수성 실리케이트 구조체 제조방법을 제공하는 것을 그 목적이 있다.

[0011]

세라믹 재료를 이용한 공정의 낮은 식각속도 및 비용 부담으로 인한 문제점을 극복하기 위하여 플라스틱 반응기의 제작방법으로 마이크로 트랜스퍼 몰딩, 임프린트 리소그래피 등의 소프트 리소그래피 기술 등을 플라스틱 재료에 적용하여 플라스틱 칩을 제조한 후, 무기고분자를 코팅하여 플라스틱 반응기를 제작한다. 이러한 코팅법을 이용하여 미세 구조물을 포함하는 반응기를 쉽게 제조할 수 있으며, 기존의 반도체 공정을 이용한 식각, 몰딩 등 제작 방법에 비하여 비용 및 공정시간을 줄일 수 있게 된다.

[0012]

상기 공정은 무기고분자 박막을 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리카보네이트(PC), 폴리이미드(PI) 등의 플라스틱 소재의 필름에 형성한 다음 자외선 또는 열가교 반응으로 경화시킨 후, 기판(substrate)을 염기로 처리하여 친수성 실리케이트 표면으로 변환시켜 수행할 수 있다.

[0013]

무기고분자 전구체를 이용한 세라믹 유체 패턴 및 채널의 제조공정은 도 2에서 보이는 바와 같이, 액상의 무기고분자 전구체에 자외선이나 가열에 의하여 라디칼반응에 의한 경화 반응을 수행할 수 있는 반응개시제를 첨가한 조성물을 원하는 패턴을 성형한 다음 광가교 또는 열가교 반응을 통해 경화시킨다. 이때 경화공정만을 거친 고분자 유체소자는 기존의 PDMS 기반의 유체소자에 비해 성능이 우수하고, 유리 및 실리콘 유체소자에

준하는 화학적 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 제조단가가 낮아 그 응용범위는 광범위하다. 또한, 사용목적에 따라 질소, 아르곤 등의 불활성 기체 조건하에서 열처리를 수행하면 내화학적, 내부식성, 내마모성 물질을 코팅한 플라스틱 마이크로칩으로의 제작에 응용할 수도 있다.

[0014] 한편 수용성 유체용 미세/나노유체 소자용 채널 소재로서 PDMS는 소수성 특성으로 인하여 수용액에 젖음성이 매우 낮기 때문에 수 마이크로 이하의 미세유체소자 채널에서 원활한 흐름 특성을 나타내지 못한다. 이에 표면개질형 코팅은 성형 후에 진행되어 채널 크기 변화가 적고 동시에 안정한 물리화학적 표면특성을 기대할 수 있는 장점이 있다. 따라서 본 발명은 기존의 친수성 표면개질형 방법보다 안정성이 우수하고, 고가의 친수성 유리 및 실리콘 소자에 비해 제조단가가 저렴하여 향후 활용성을 극대화할 수 있다.

[0015] 본 발명은 실리콘 고분자 또는 플라스틱 기질 표면에 무기고분자 전구체를 도포하고 경화과정 및 수화과정을 통하여 실리케이트 유리층으로 상전이 시킴으로써, 광학적, 기계적 성능, 화학적 안정성 및 전기동력학적 거동을 포함하는 내구성 등이 우수할 뿐만 아니라, 경제적이고 대면적화에 용이한 친수성 표면성질을 갖는 방법 및 상기 방법으로 친수성 미세 유체 채널의 제조 및 플라스틱 유기합성 반응기 및 분리 검출에 적용 가능한 친수성 실리케이트 구조물을 제조하는 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 무기고분자 전구체에 자외선 또는 열 경화성 개시제를 혼합한 조성물을 소프트 리소그래피법으로 완성된 실리콘 고분자 채널 또는 패턴이 형성된 기판에 코팅층이 형성되도록 한 다음, 자외선 또는 열 경화 공정을 통하여 수백 나노미터 두께의 무기고분자 막으로 코팅된 미세유체 채널을 제조한다. 이후, 상기 미세 유체 채널을 알칼리성 용액으로 수화시켜 친수성 실리케이트 구조체를 제조할 수 있다. 이때, 구조체는 채널, 반응기 또는 구조물을 포함한다.

[0017] 이하, 구체적으로 본 발명에 대하여 설명한다.

[0018] 본 발명에 따른 세라믹전구체를 이용한 친수성 실리케이트 구조체 제조방법은

[0019] (a) 무기고분자 전구체를 희석한 용액에 광경화 개시제 또는 열경화성 개시제를 혼합한 조성물을 실리콘 고분자 채널 또는 패턴이 형성된 기판 상에 코팅하여 무기고분자 코팅층을 형성하는 단계;

[0020] (b) 상기 코팅층을 경화시키는 단계;

[0021] (c) 상기 경화된 코팅층을 알칼리성 용액에 침지시켜 친수성 실리케이트로 변환시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 무기고분자는 폴리카보실레인(polycarbosilane), 폴리실라잔(polysilazane), 폴리보라라인(polyborazine), 폴리실세스실록산(polysilsesiloxane) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하며, 보다 바람직하게는 알릴피히드로폴리카보실레인 또는 폴리비닐실라잔을 사용하는 것이 좋다.

[0023] 상기 용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤을 포함하는 케톤 화합물, 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄을 포함하는 할로젠 화합물, 디메틸 에테르, 메틸에틸 에테르, 디에틸 에테르를 포함하는 에테르 화합물 또는 이들의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0024] 상기 기판은 폴리디메틸실록산(PDMS), 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리이미드(PI), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 포함하며, 이에 한정하지 않는다.

[0025] 상기 기판은 액상 무기고분자의 코팅시 젖음성을 증가시키기 위하여 기판을 플라즈마 처리를 하는 것이 바람직하다. 플라즈마 처리는 저온 플라즈마 방전을 발생시키기 위한 방식 중 코로나 방전을 사용할 수 있다.

[0026] 상기 (a)의 용액 내의 무기고분자 전구체의 함량은 1~10%인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 마이크로 채널에 코팅시 막힘 문제를 일으킬 수 있기 때문이며, 평면기판 코팅시에는 100% 원액을 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명의 경화공정에 있어서, 열경화는 산소 또는 공기 분위기 하, 보다 바람직하게는 질소, 아르곤을 포함하는 불활성 기체 분위기 하, 100~250℃에서 실시하는 것을 특징으로 한다. 상기 열경화시 온도 범위가 100℃ 미만이면 경화가 진행되지 않고, 250℃를 초과하면 고분자층이 부분적으로 세라믹화되어 비가역적으로 소수성으로 변하게 되며 최종 목적인 친수성 실리케이트 표면을 얻기 어렵다. 또한, 플라스틱 기질은 낮은 유리화온

도(Tg)를 가지기 때문에 100~250℃의 범위에서 열경화공정을 수행하는 것이 바람직하다. 공기 중에서 열경화공정을 진행시키면 고분자가 공기 중의 산소 또는 수분과 반응하기 때문에 잘 컨트롤된 표면 모폴로지(morphology)를 얻기 어렵다.

[0028] 본 발명에서는 무기고분자 전구체의 경화를 위하여 자외선 경화 공정 또는 열 경화 공정을 수행할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 경화 공정을 동시에 수행하는 것이 좋다. 자외선 경화를 위한 조사영역은 광경화 개시제의 자외선/가시광선 흡수피크를 참조하여 결정하며, 광경화 개시제는 Ciba Specialty Chemicals사의 Irgacure 184(1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone), Irgacure 500(Irgacure 184 (50 wt%)Benzophenone (50 wt%)), Irgacure 369(2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-[4-(4-morpholinyl)-1-butane), Irgacure 907(2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-(4-morpholinyl)-1-propanone), Darocur1173(2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone) 등을 사용할 수 있다.

[0029] 한편, 열경화 공정 시 설정온도는 무기고분자의 전구체에 열경화 개시제를 혼합할 경우의 유리전이온도(Glass transition temperature; Tg)를 참고하여 Tg 온도 이상으로 조절한다. 이때, 상승속도는 1~10℃/min, 종계는 5℃/min로 서서히 상승시키는 것이 바람직하며, 설정온도에서 3~4시간 유지하는 것이 좋다.

[0030] 상기 광경화 또는 열경화 개시제는 무기고분자 전구체의 함량대비 1~3wt%인 것을 특징으로 한다. 함량이 1wt% 미만이면 경화 효율이 저하되며, 3wt% 초과하면 경제성이 떨어진다. 상기 경화 공정으로 무기고분자 전구체의 SiH와 기질의 SiOH 계면에서 실릴레이션 반응이 일어나게 되며 강력한 화학적결합을 이루게 되어 기질과 접촉강도가 증가된다.

[0031] 상기 친수성 실리케이트 구조체를 형성하기 위하여 무기고분자 코팅층을 알칼리성 용액 하에 수화처리공정을 수행하는 것을 특징으로 한다. 이때, 수화처리공정은 알칼리성 용액에 3~4시간 침지시켜 실시하며, 알칼리성 용액은 암모니아수 또는 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 채널 내에서 사용하는 경우에 버블이 발생하는 것을 방지할 수 있으며, 기계적 물성 및 내구성 향상에 중요하다.

발명의 효과

[0032] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 친수성 실리케이트 구조체 제조방법은 공정이 간단하고 제조비용이 저렴하여 경제성이 있으면서도 안정적이고 재현성 및 내구성이 우수하며, 수백나노미터 두께의 얇은 코팅에도 우수한 내용매성을 보여 주며, 추가적인 아미노실란화를 통하여 단백질 분리 공정에도 응용할 수 있다. 또한, 높은 광투과성, 우수한 기계강도와 접착성을 나타내어 유기반응을 수행할 수 있는 마이크로 반응기로의 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명에서 사용한 대표적인 무기고분자 알릴퍼히드로폴리카보실레인(allylperhydrocarbosilane)과 폴리비닐실라잔(polyvinylsilazane)의 구조식이다.

도 2은 본 발명의 무기고분자 전구체를 이용한 코팅의 경화 및 수화 후 유도된 실리케이트 형성에 대한 개략적인 설명도이다.

도 3a는 본 발명의 무기고분자 전구체를 이용한 세라믹필름의 채널 내 수화전의 주사형전자현미경(SEM) 사진이다.

도 3b는 본 발명의 무기고분자 전구체를 이용한 세라믹필름의 채널 내 수화후의 주사형전자현미경(SEM) 사진이다.

도 4는 유기용매 내성 결과를 보여준 톨루엔으로 희석된 형광물질(fluorophore) 확산에 대한 형광현미경 사진이다.

도 5는 무기고분자 실리케이트 코팅 전후 표면반사 적외선 스펙트라이다.

도 6은 무기고분자 실리케이트 코팅 후 UV-Vis 투과스펙트라이다.

도 7은 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정으로 제조된 실리케이트층의 두께에 따른 규소, 탄소, 산소의 원자구성비(atomic ratio)를 나타내는 광전자분광기(XPS) 결과이다.

도 8는 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트 유리가 각종 실리케이트

화합물의 조성으로 구성되었음을 보여주는 광전자분광기(XPS) 분석결과이다.

도 9는 본 발명에서 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트층의 수화전후 모폴로지(morphology)에 대한 원자 현미경 (AFM) 사진이다.

도 10는 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트표면이 pH의 변화에 따른 전기삼투흐름(electroosmotic flow) 분석결과이다.

도 11은 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트 채널를 이용한 형광표기 아미노산 혼합물의 분리 실험 결과이다.

도 12A는 무기고분자 SP-10 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트채널의 전기삼투흐름에 대한 재현성 실험 결과이다. 도 12B는 SP-10 무기고분자에서 유도된 실리케이트 채널과 PDMS 채널에서의 재현성 비교실험 결과이다.

도 13은 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트 채널에서의 전기삼투흐름으로 표시한 내구성실험 결과이다.

도 14은 본 발명의 무기고분자 전구체의 상전이 수화공정에 의해 제조된 실리케이트 표면에 대하여 아미노실란(aminosilane) 처리 후 형광표기 단백질 분리 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 첨부한 본 발명에 따른 무기고분자를 이용한 친수성 실리케이트 구조체 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0035] 본 발명에 따른 세라믹 전구체로서 무기고분자를 이용한 친수성 실리케이트 구조체 제조방법은 친수성 실리케이트 미세 채널 형성을 위하여 소프트리소그래피를 이용하여 PDMS칩을 제작하였다. 먼저, 랩온어칩용 마이크로 기판을 제작하기 위해서 네거티브 포토레지스트(negative photoregist)를 실리콘웨이퍼(SU-8(Microchem사)) 상에 스핀코팅한 후, 포토마스크를 덮고 자외선에 노출시켜 노광 공정을 실시한다. 노광한 실리콘 웨이퍼를 현상하여 패터ンを 가진 양각 틀을 형성하였다.

[0036] 상기 양각의 미세유체 패턴 주형이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 미세유체 패턴의 탈착이 용이하도록 이형제((1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl-tri-chlorosilane)를 사용하여 100mmHg의 감압 하에서 증착시켰다. 다음으로, 실리콘 웨이퍼에 PDMS 전구체를 도포하여 상판을 캐스팅하고 이를 경화시킨 다음 박리하였다. 그리고 복제된 상판을 테슬라코일을 이용하여 형성된 코로나 방전(corona discharge)으로 표면 처리하여 산화시킨 다음, 평평한 같은 재질의 PDMS 하판에 접착 고정하여 랩온어칩용 마이크로칩 기판을 완성하였다. 완성된 기판은 실란올 형성을 위하여 코로나 방전처리 후 물로 세척한 다음 상온에서 건조시켰다.

[0037] [실시예]

[0038] 세라믹 전구체로서 무기고분자는 도 1의 알릴퍼히드로실란(allylperhydrosilane, SP-10, Starfire) 및 비닐실라잔(vinylsilazane, HTT1800, KiON Corp.)을 사용하였다. 상기 전구체는 각각의 용매로 싸이클로헥사논과 디메틸포름아마이드에 1:99 비율로 혼합하여 희석하여 사용하였다. 상기 세라믹 전구체를 용매에 희석한 용액에 광가교 개시제로 Irgacure 500 및 열가교 개시제로 DCP (dicumyl peroxide)를 각각 상기 무기고분자 전구체 함량 대비 2 wt% 첨가하였다. 상기 혼합된 조성물을 $35 \times 50 \mu\text{m}$ 의 PDMS 채널에 흘려주고 2분 뒤 질소 뿜어주기(blowing)로 과량의 고분자를 제거한 다음, $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 20분 동안 조사하여 자외선 가교를 수행한 후, 질소분위기 하에서 150°C , 3시간 열가교를 실시하였다. 실시된 무기고분자 전구체의 자외선 및 열가교능은 도 3a 및 도 3b에서 보이는 바와 같이, 주사전자현미경 사진을 통하여 확인할 수 있다. 열가교 후 형성된 고분자층의 두께는 채널 내 위치에 따라 $200 \mu\text{m}$ (코너외 부분)에서 $500 \mu\text{m}$ (코너부분)이었다. 도 4에서 보이는 바와 같이, 세라믹 무기고분자 전구체인 SP10 (Starfire)와 HTT1800 (KiON Corp.)에는 알릴, 비닐기와 Si-H반응기를 가지고 있어 자외선 및 열 경화 후 알릴, 비닐기에 의하여 액상 무기고분자인 폴리실란과 폴리실라잔 물질이 고체상으로 전환되었으나 상당량의 Si-H반응기는 활성을 가진 상태로 존재하기 때문에, 실리케이트의 친수성을 얻기 위하여 수산화나트륨 용액에 침지시키는 공정을 상온에서 3시간동안 실시하여 75 nm 두

개의 실리케이트 층을 얻었다(도 5).

[0039] 상기 실리케이트 층의 원소별 조성에 대하여 XPS 조사를 실시한 결과, 50 nm 깊이까지는 $\text{SiO}_2=1:0.57:1.29$ 의 일정한 조성의 실리케이트를 형성되었고, 그 뒤로는 알킬실리케이트층을 형성됨을 확인할 수 있다. 도 6에서는 표면층에 대하여 $\text{Si}2p$ 디컨버루션(deconvolution)을 하여 SiO_4 (104.3 eV) 38%, SiCO_3 (103.5 eV) 38%, $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}_2$ (102.9 eV) 22%, $\text{Si}_3\text{C}_3\text{O}$ (102.2 eV) 38%과 SiR_4 (101.1 eV) 2%로 98%의 SiH 가 실리케이트로 전환되었음을 확인할 수 있었다. 도 7에서는 실리케이트층의 형성 전후 원자현미경 사진을 나타내었으며, 도 8에서 보이는 바와 같이 300 nm이상의 파장 범위에서 95 % 이상의 높은 투과율을 가짐을 확인할 수 있었다. 도 9는 실리케이트 형성 후 형광체-BODIPY(boron-dipyrromethene)-toluene 용액에 대한 내성을 보여 주는 것으로, 도포층에서 크랙(crack)현상이 발생하지 않고, 비교적 강한 유기용매인 톨루엔(toluene)에 팽윤 현상이 나타나지 않아 우수한 안정성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0040] [평가]

[0041] 본 발명의 실리케이트 층의 접착력을 평가하기 위하여, 25 mm × 25 mm 1 mm 두께의 유리플레이트(plate) 상에 40 μm 의 PDMS를 2000rpm으로 스핀코팅하고, 70℃에서 2시간 동안 경화시켰다. 상기 실시예에 따라 무기고분자의 코팅, 경화 및 수화 공정을 실시하고 25 mm × 25 mm 알루미늄홀더에 에폭시본딩(epoxy bonding)로 고정하여 인장력측정 (Instron Corporation, MA, USA) 을 통하여 접착력을 측정하였다. SMP-10과 HTT-1800의 PDMS와의 접착력은 각각 0.9 와 1.0 MPa였다. 이는 산소플라즈마처리 방식으로 본딩(bonding)된 PDMS-PDMS의 접착력 0.5 MPa보다 높으며, 따라서 코팅 후 보고된 일반적 고분자코팅과 같은 접착력 문제가 없음을 확인할 수 있다.

[0042] 또한 기계적 강도를 측정하기 위하여 1mm 두께의 유리웨이퍼(wafer)에 1% 무기고분자를 코팅한 후 경화 및 실리케이트 형성을 위한 수화 공정을 실시한 후 나노 인텐테이션 시스템(MTS Systems Corporation, TN, U.S.A)을 통하여 경도(hardness)를 측정하였다. SMP-10의 경우, 실리케이트층의 형성전후 강도가 40 MPa에서 153 MPa로, HTT-1800의 경우 69 MPa에서 338 MPa로 증가하였다. 이는 PDMS (0.5-4 MPa)에 비하여 매우 향상된 것으로, 폴리아크릴수지 (PMMA) 혹은 폴리카보네이트 (PC)의 강도에 상당하다.

[0043] 무기고분자의 실리케이트로 전환 전후 친수성 변화 정도를 알아보기 위하여 접촉각(DSA-100, KR, Hamberg, Germany)을 측정하였다. 시편은 1% 고분자 용액들을 플라즈마로 처리한 PDMS 위에 500-600 nm 두께로 코팅 후 진행하였다. 각각 SP-10 (Starfire)와 HTT1800 (KiON Corp.)에서, 실리케이트 형성전후 접촉각은 102° 에서 35° 와 100° 에서 75° 로 감소되었다. 접촉각 차이는 SiH 기능성 그룹의 양적 차이에서 결정되는 것으로 본 발명에 따른 실리케이트 층은 SP10에서 높은 SiH 로 낮은 접촉각을 보였으며, 이는 거의 깨끗한 순수 유리의 접촉각(0~35°)에 비교된다.

[0044] 실리케이트 층의 형성 후 유리와 같은 친수성을 접촉각 측정을 통하여 확인하였으며, 모세관전기이동분리에 응용 가능성을 확인하기 위하여 전기삼투적 측정을 실시하였다. 전기삼투적 측정은 전류모니터링 방법으로 측정하였으며, 구체적으로 20 mM 포스페이트(phosphate) 완충 용액을 2.2 cm 일자채널에 채운 후 120 V/cm의 전압을 걸어 준다. 전류의 값이 안정하기를 기다렸다가 높은 전위를 인가한 완충용액을 19 mM 포스페이트 완충 용액으로 교체한다. 그리고 전류를 관찰하여 전류의 감소가 일정하게 되었을 때의 시간을 측정하고, 전기삼투적흐름($\mu=1^2/\text{Vs}$)을 계산하였다. 이 과정을 pH 5-10까지 각각의 pH에서 반복하여 측정하였다. 도 10에 알 수 있는바 SP-10으로부터 형성된 실리케이트 전기삼투흐름은 모든 pH에서 유리와 일치한 결과를 얻을 수 있었다. HTT-1800의 경우 0.6 cm^2/Vs 의 낮은 수치를 나타냈다.

[0045] 전기영동거동을 관찰하기 위하여 십자칩(cross chip design)을 제작하여 실시 예 3과 4와 같이 코팅, 실리케이트형성을 통하여 친수성 칩을 제작하고 전기영동을 진행하였다. 모델 물질로 5종류의 아미노산을 플루오레세인 아이소싸이아네이트 (fluorescein isocyanate (FITC))로 형광 표기화하여 레이저유도형광 검출법으로 측정하였다. 형광표기화는 pH 9.2, 10 mM 카보네이트 완충용액에서 FITC와 아미노산의 몰비(mole ratio)를 3으로 하여 24시간 동안 빛이 차단된 조건에서 진행하였다. 반응이 끝난 후 전기영동분리를 진행하기 전에 표기화된 시료를 10000배 희석하여 분리채널에 주입하였다. SP-10에서 유도한 실리케이트칩에서의 전기영동 결과를 순수 유리채널, PDMS 채널, 및 HTT-1800 무기고분자 실리케이트 채널에서의 아미노산 분리 결과와 비교하여 도

11에 나타내었다. 분리는 333 V/cm 전기장하에서 진행하였고, 주입시 사용한 전기장은 230 V/cm, 주입시간은 1초이다. SP-10 실리케이트 채널에서 모든 피크들이 가장 빨리 용출되고 이론단수 값은 SP-10 및 HTT1800 두 가지 실리케이트 채널에서 모두 평균 8000을 초과하였으며, 이는 순수 유리채널에서의 그것과 비슷하다.

[0046] 무기고분자 친수성 실리케이트채널의 재현성을 측정하기 위하여 FITC로 표기된 10 μ M phenylalanine (Phe) 시료를 PDMS, SP-10 실리케이트채널로 13번 주입하여 재현성을 고찰하였고 (도 12a), 단독으로 SP-10 실리케이트채널에 100번 주입한 결과를 도 12b에 나타 내었다. FITC-Phe 피크 채널내 체류간의 재현성을 평가하기 위하여 상대표준편차(Relative standard deviation)를 사용하였고, SP-10 실리케이트채널에서 0.2%, PDMS채널에서 40%였으며, 100번 주입의 경우 SP-10 실리케이트채널에서 0.6%의 재현성을 나타내었다.

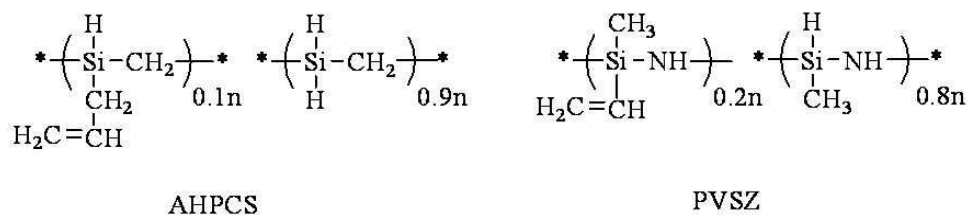
[0047] 채널의 내구성은 평가하기 위하여 3개월 동안 상온에 방치한 SP-10 실리케이트채널의 전기삼투흐름 상대표준편차를 측정하였고, 그 결과는 초기값($4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)의 $\pm 2\%$ 내에서 변동하는 것으로 측정되었다. 이는 같은 시간동안 측정한 순 유리칩에 해당하는 값으로 유리와 같은 내구성을 나타낸다고 할 수 있다 (도 13).

[0048] 실리케이트 표면의 형성을 확실하게 검증하기 위하여 유리 기판을 아미노실레인화법으로 표면 개질시켰다. 내용매성이 확인된 실리케이트 채널은 10% aminopropyltriethoxysilane (APTES)을 톨루엔에 용해시킨 용액을 사용하여 3시간동안 실란화(silanization)를 실행하였다. 그리고 차례로 아세톤, 에탄올, 물, 완충용액으로 씻어 준 다음 전기삼투흐름(EOF)을 측정하였다. pH 5.0과 6.0에서 EOF 값은 각각 $-2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $-8.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 였다. 마이너스(minus)값은 APTES실란화가 정상적으로 수행되었음을 의미한다.

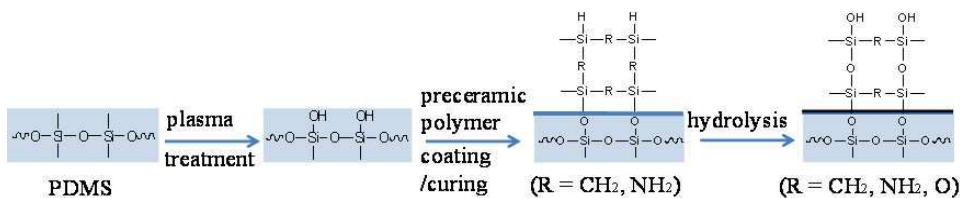
[0049] 다음으로 APTES가 코팅된 동일 칩으로 단백질 분리를 시도하였고, 산성 단백질인 혈청단백질 Bovine serum albumin과 염기성 단백질인 라이조짐(lysozyme)을 형광표기 후, 전기영동을 실행하였다. 도 14는 FITC-BSA와 FITC-Lysozyme을 성공적으로 분리한 그림을 나타낸 것이며, 각각 이론단수는 3000과 4000이었으며 이는 긴꼬리 현상(tailing) 없이 분리할 수 있었다.

도면

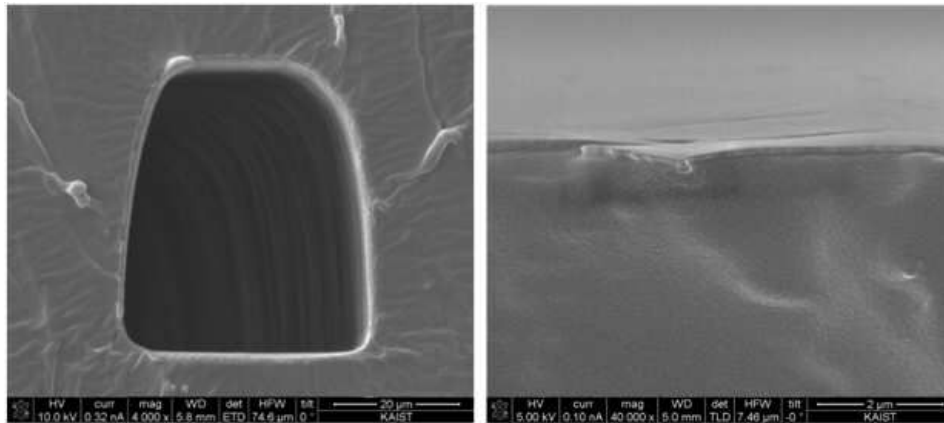
도면1



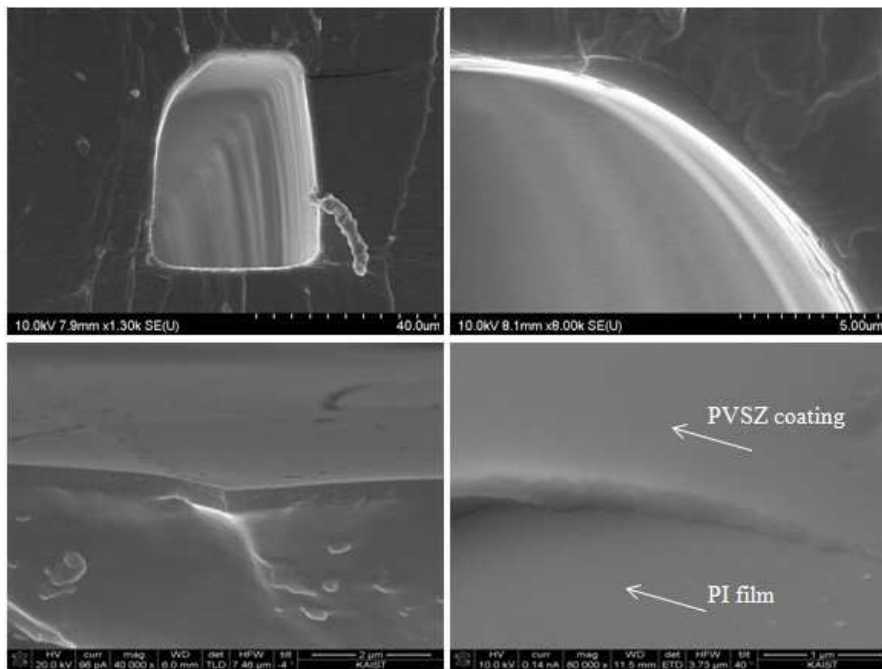
도면2



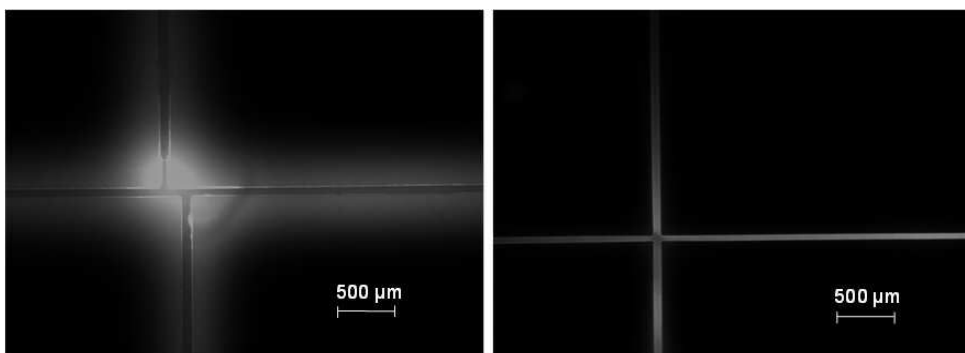
도면3a



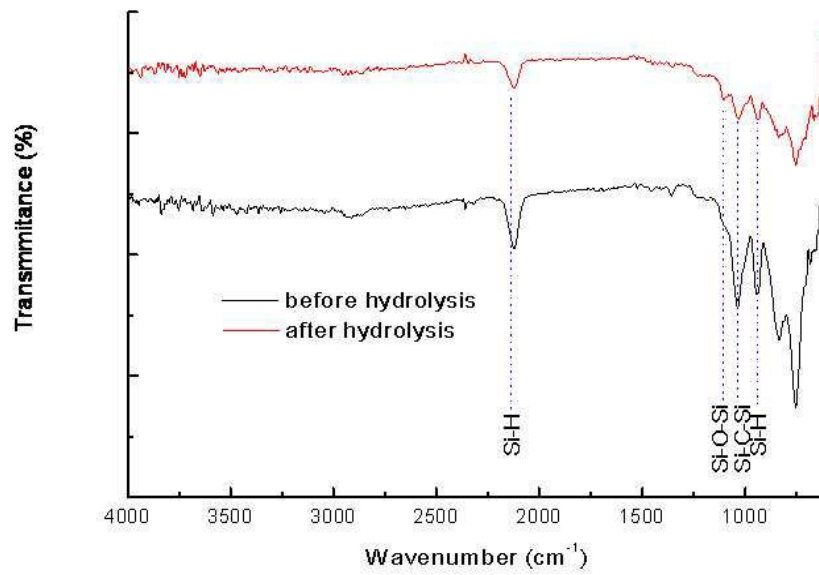
도면3b



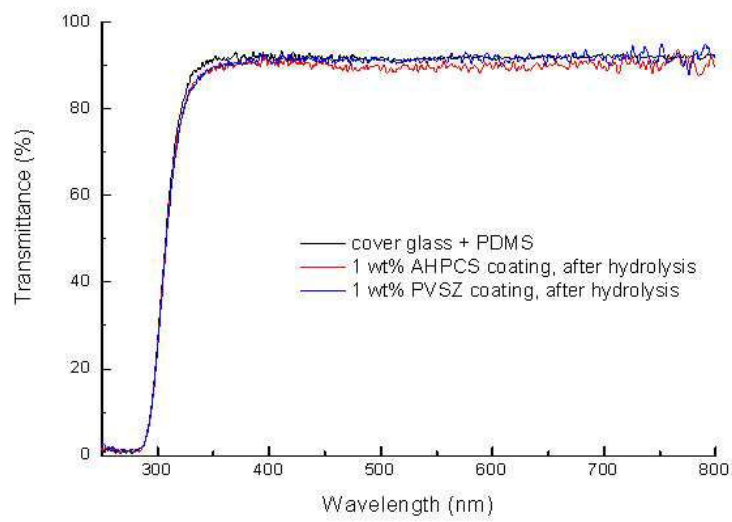
도면4



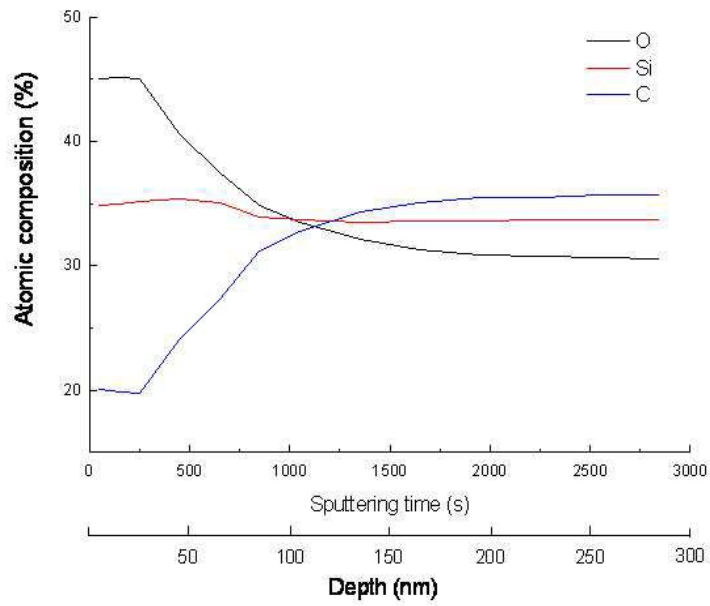
도면5



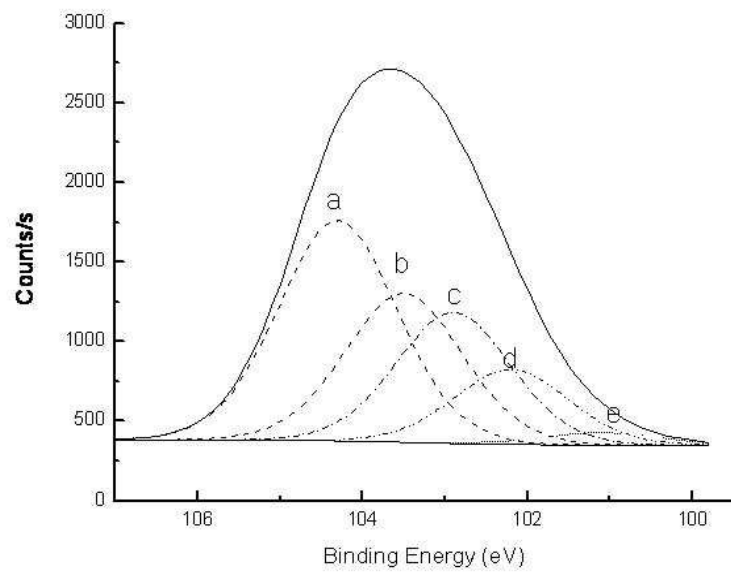
도면6



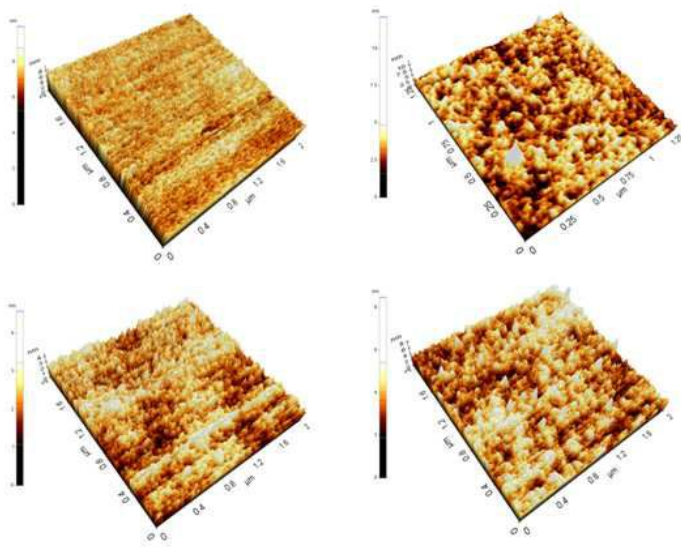
도면7



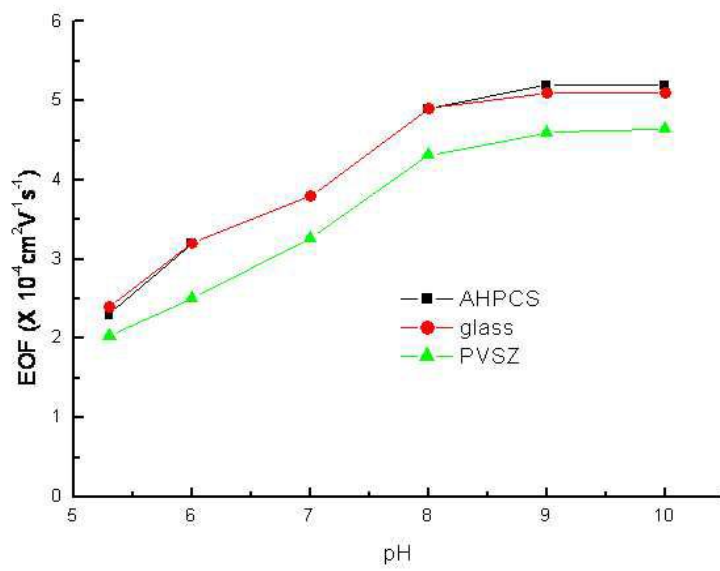
도면8



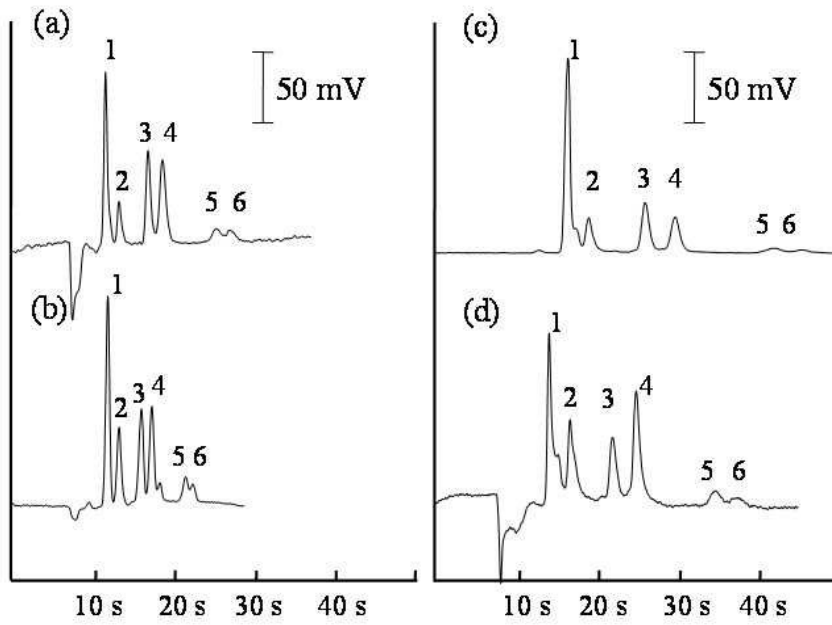
도면9



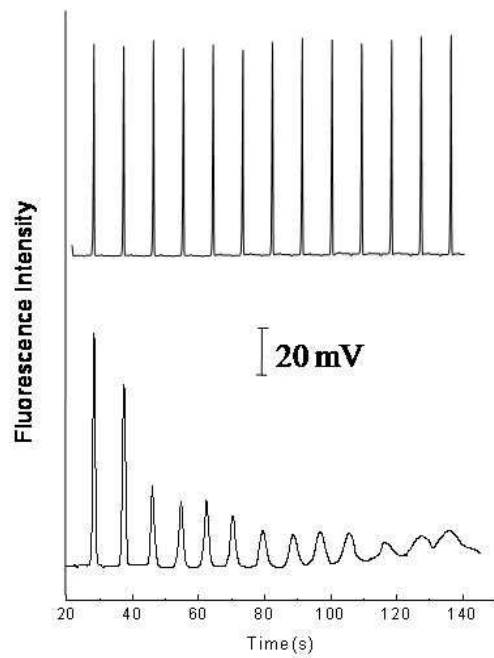
도면10



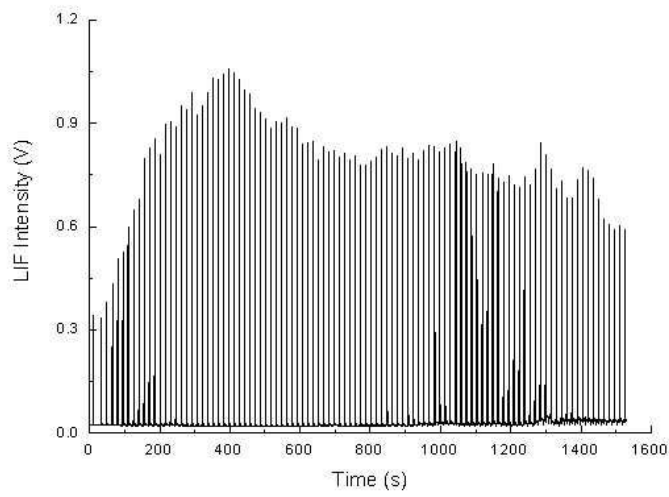
도면11



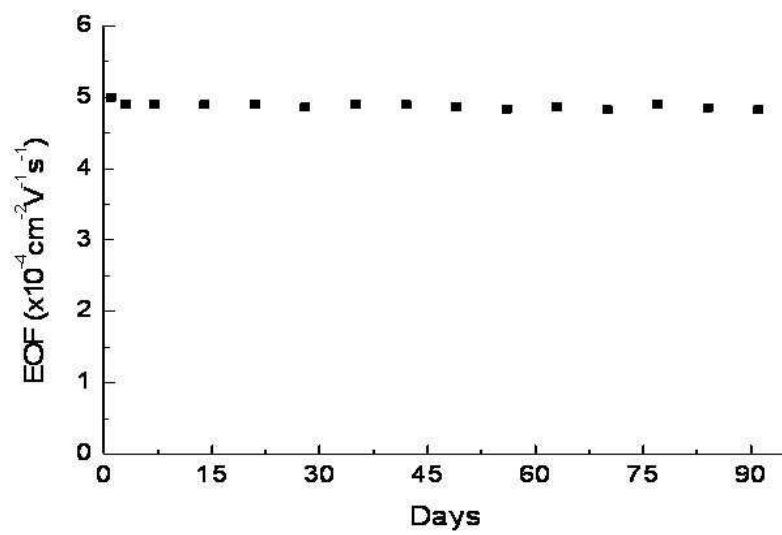
도면12a



도면12b



도면13



도면14

