(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0088540
(43) 공개일자 2016년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 67/00 (2006.01) *B01D 69/02* (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 67/0034 (2013.01)
B01D 69/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0007722
(22) 출원일자 2015년01월16일
심사청구일자 2015년01월16일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김영근
서울특별시 강남구 압구정로61길 37, 72동 1109호 (압구정동, 한양아파트)
안부현
경기도 고양시 덕양구 호국로1907번길 84-22 (벽제동)
조현아
서울특별시 동대문구 무학로49길 46, 504호 (용두동)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 12 항

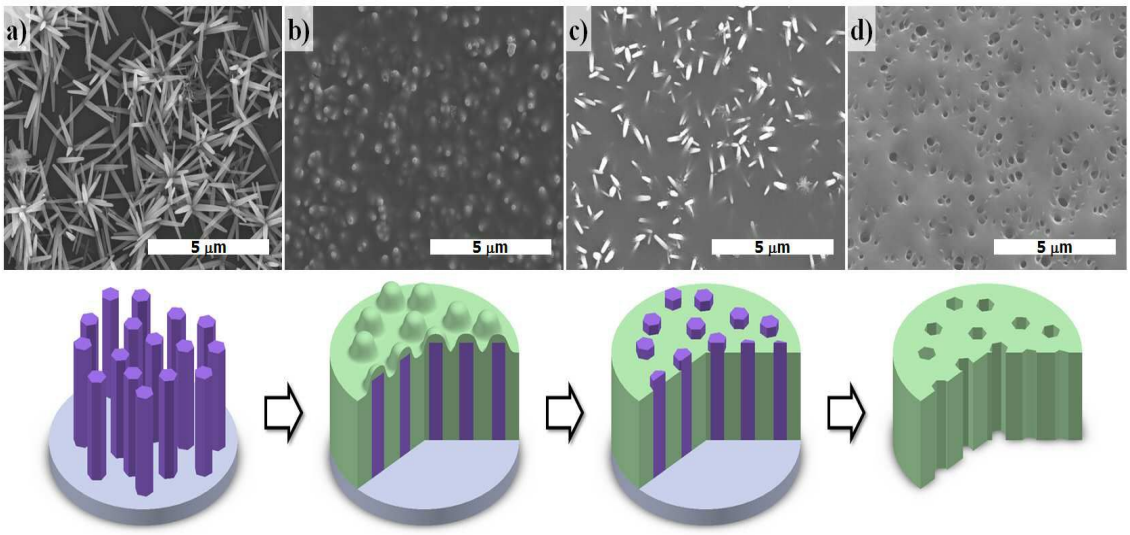
(54) 발명의 명칭 **나노다공성 고분자 멤브레인 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 수열합성법을 통하여 나노입자 시드로부터 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음 나노선을 식각함으로써 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하는 기술에 관한 것이다.

본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B82B 3/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2014011889
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 (이공)중견연구자지원_도약연구
연구과제명 금속 및 산화물 기반 차원융합 나노플랫폼 핵심기술 연구
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

I) 기판을 준비하는 단계;

II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계;

III) 상기 준비된 기판 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계;

IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및

V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기판은 유리 기판, 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판, 세라믹 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 I) 단계는 기판의 표면을 개질하는 단계 I)-a;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 II) 단계는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 세틸트리메틸암모니움 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70℃에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 III) 단계는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기판을 침지한 후, 90~95℃에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고분자 층은 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 고분자 층은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 코팅은 스핀 코팅인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 V) 단계는 산화아연 나노선을 6M 수산화나트륨 수용액으로, 기판을 10 중량% 불화수소로 각각 식각하는 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 판형 또는 원통형인 것을 특징으로 하는 나노다공성 고분자 멤브레인.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 나노다공성 고분자 멤브레인 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 수열합성법을 통하여 나노입자 시드로부터 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음 나노선을 식각함으로써 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하고, 이를 바이오메디컬 및 에너지환경 분야에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 나노다공성 멤브레인은 바이오센서, 바이오소팅, 면역차단 및 약물전달 등의 바이오 분야에서 생체 내 (in vivo) 또는 생체 외 (in vitro) 멤브레인으로서 많은 연구가 진행되고 있다. 특히, 기공의 형태와 밀도, 멤브레인의 두께, 표면 특성과 개질의 특성 조절을 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 나노다공성 멤브레인은 양극 산화, 소결, 리소그래피 또는 화학기상증착법 등 다양한 방법으로 제조되고 있다.

[0003] 상기 나노다공성 멤브레인의 제조와 관련하여, 나노 그리드의 돌출부상에 희생층 및 나노선(nanowire)을 순차적으로 형성하고, 상기 나노선 상에 마이크로 크기의 구멍을 갖는 지지층을 형성한 후, 상기 희생층을 제거함으로써 저가 및 저온 공정에서 나노다공성 멤브레인을 제조할 수 있는 기술이 공지되어 있으나, 핵심적인 기술구성요소로서 나노선 및 멤브레인의 소재에 관해서는 구체적으로 개시된바 없다(특허문헌 1).

[0004] 또한, 폴리디메틸실록산(PDMS) 기판 상에 이산화규소(SiO_2) 입자의 정렬층을 형성한 후, 이를 유리기판 위에 전사하고 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 코팅을 한 다음, 이산화규소 입자를 제거함으로써 기공을 갖는 다공성 폴리메틸메타크릴레이트 멤브레인을 제조하는 기술도 알려져 있으나, 나노입자를 시드로 이용하여 수열합성법(hydrothermal method)에 의해 나노선을 합성하는 공정을 포함하여 다양한 기공의 밀도를 갖는 나노다공성 멤브레인의 형성에 관해서는 구체적으로 공지된바 없다(특허문헌 2).

[0005] 한편, 나노선은 전자공학, 센서, 액추에이터 및 의생명과학 등을 중심으로 다양한 응용 분야에서 각광을 받고 있는바, 그 중에서도 산화아연 나노선 합성법이 주목을 받고 있는데, 종래 산화아연 합성법으론 450℃보다 높은 온도에서 기상 기반의 공정이 이용되었으나, 최근에는 수열합성법을 이용하여 95℃에서 산화아연 나노막대(nanorod)를 제조하는 방법이 제안된바 있다(특허문헌 3).

[0006] 따라서 본 발명자들은 액상 기반의 수열합성법을 통하여 산화아연 나노입자 시드로부터 산화아연 나노선 어레이를 형성시킨 후, 고분자 층을 도포 및 경화한 다음, 나노선을 식각하면 나노다공성 고분자 멤브레인을 낮은 공정 온도에서 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 대규모 기판에도 적용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 공개특허공보 제10-2013-0138395호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 공개특허공보 제10-2012-0115849호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3. 공개특허공보 제10-2011-0077667호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 다양한 기공의 밀도를 갖는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법 및 그에 의하여 제조되는 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, I) 기판을 준비하는 단계; II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계; III) 상기 준비된 기판 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계; IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 기판은 유리 기판, 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판, 세라믹 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 I) 단계는 기판의 표면을 개질하는 단계 I)-a;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 II) 단계는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 세틸트리메틸암모니움 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70℃에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 III) 단계는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기판을 침지한 후, 90~95℃에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 고분자 층은 폴리이미드인 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 고분자 층은 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 코팅은 스핀 코팅인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 V) 단계는 산화아연 나노선을 6M 수산화나트륨 수용액으로, 기판을 10 중량% 불화수소로 각각 식각하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공한다.

[0020] 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 판형 또는 원통형인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세

포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조과정을 나타낸 개념도.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조공정도.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 산화아연 나노입자 시드의 농도별 성장한 산화아연 나노선의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) : 나노입자 시드의 농도 25mM, (b) : 나노입자 시드의 농도 50mM, (c) : 나노입자 시드의 농도 100mM]

도 4는 산화아연 나노입자 시드의 개수밀도에 따른 산화아연 나노선의 높이와 직경을 나타낸 그래프[높이(■), 직경(▲)].

도 5는 본 발명의 실시예에 따라 나노선이 식각되기 전과 후 나노기공이 형성된 다공성 고분자 멤브레인의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) 나노선이 식각되기 전, (b) 나노선이 식각된 후].

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서는 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법 및 그에 의하여 제조되는 나노다공성 고분자 멤브레인에 관하여 첨부된 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다. 도 1에 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조과정을 나타낸 개념도를 나타내었다.

[0024] 먼저, 본 발명은 I) 기판을 준비하는 단계; II) 산화아연 나노입자 시드를 합성하는 단계; III) 상기 준비된 기판 위에 상기 합성된 산화아연 나노입자 시드를 적가하고 시드층을 형성하여 산화아연 나노선을 성장시키는 단계; IV) 상기 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성하는 단계; 및 V) 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각하는 단계;를 포함하는 나노다공성 고분자 멤브레인의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 기판은 그 기판 위에 산화아연 나노입자 시드가 성장할 수 있는 것이라면 특별한 제한은 없으나, 유리 기판, 실리콘계 기판, 금속 산화물계 기판, 세라믹 기판 및 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용할 수 있고, 특히 유리 기판을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0026] 또한, 상기 기판의 표면을 커플링제인 아미노프로필트리에톡시실란과 같은 유기 실란으로 처리하여 표면을 개질함으로써 기판의 표면과 산화아연 나노입자 시드의 접착력을 향상시킬 수도 있는바, 유리 기판의 경우에는 30~40℃에서 1~2 시간 동안 아미노프로필트리에톡시실란과 톨루엔의 혼합용액으로 처리한 후, 유리 기판을 톨루엔, 에탄올과 톨루엔 1:1 혼합용액 및 무수 에탄올 순으로 순차적으로 세척 및 건조하여 그 표면을 개질한다.

[0027] 한편으로, 상기 II) 단계에서는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 세틸트리메틸암모니움 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 50~70℃에서 1~2시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성한다. 이어서, 합성용액을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척한 후, 원심분리를 통하여 미반응 물질들과 합성된 나노입자를 분리하고, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산시킨 형태로 추후 기판 위에 적가하는 방식으로 산화아연 나노입자 시드층을 형성시킨다.

[0028] 다음으로, 상기 III) 단계에서는 $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 헥사메틸렌테트라아민, 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 기판을 침지한 후, 90~95℃에서 4~10 시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시키는바, 이는 종래 기상 기반의 고온에서 산화아연 나노입자를 제조하는 것과는 달리, 수열합성법에 근거하여 상대적으로 낮은 공정온도에서 산화아연 나노선을 성장시키는 것에 기술적 특징이 있다. 이때, 상기 혼합용액은 매 2시간마다 새로 채워주는 것이 더욱 바람직하다.

[0029] 또한, 상기 IV) 단계의 고분자 층은 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅함으로써 형성되는 것인데, 상기 고분자 층을 형성하는 고분자소재로서는 열적, 기계적, 화학적 특성이 우수한 폴리이미드가 바람직하며, 그 밖에 본 발명의 나노다공성 멤브레인을 바이오센서 등에 응용할 수 있음을 고려하면, 전도성 고분자로서

대표적인 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜, PEDOT)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것을 사용하여도 무방하다.

[0030] 아울러 상기 산화아연 나노선이 성장된 기판 위에 고분자를 코팅하는 공정으로서는 고분자를 코팅하기 위한 공지의 코팅법이라면 어느 것이나 제한 없이 이용할 수 있으나, 직접증발법, 전사법, 스핀 코팅법, 및 스프레이 코팅법으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 방법으로 수행하는 것이 바람직하며, 그 중에서도 스핀 코팅법이 간편하게 균일한 코팅층을 얻을 수 있어 더욱 바람직하다.

[0031] 마지막으로, 상기 IV) 단계의 산화아연 나노선과 기판을 각각 식각함으로써 본 발명에 따른 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조하는바, 산화아연 나노선은 6M 수산화나트륨 수용액으로, 기판은 10 중량% 불화수소로 각각 식각할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조된 나노다공성 고분자 멤브레인을 제공하는데, 상기 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서도 판형 또는 원통형으로 구조가 가능하여 바이오센서 등 BT 분야에 적용할 수 있다.

[0033] 이하 구체적인 실시예를 상세히 설명한다. 도 2에 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조공정도를 간략히 나타내었다.

[0034] **(실시예) 나노다공성 폴리이미드 멤브레인의 제조**

[0035] 유리 기판을 준비하고, 톨루엔과 부피비 2.5%의 아미노프로필트리에톡시실란의 혼합용액으로 37℃에서 1시간 동안 처리한 후에 유리 기판을 톨루엔, 에탄올과 톨루엔의 1:1 혼합용액 및 무수 에탄올 순으로 세척 및 건조하여 유리 기판의 표면을 개질하였다. 한편으로, 50 mM $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 12 mM 세틸트리메틸암모니움 브로마이드 및 에탄올의 반응용액에 수산화나트륨 수용액을 혼합한 혼합용액을 70℃에서 1시간 동안 반응시켜 산화아연 나노입자 시드를 합성하고, 상기 합성용액을 초음파 세척기를 이용하여 에탄올로 세척한 후, 원심분리를 통하여 미반응 물질들과 합성된 나노입자를 분리시켰으며, 합성된 나노입자는 에탄올에 분산시켰다.

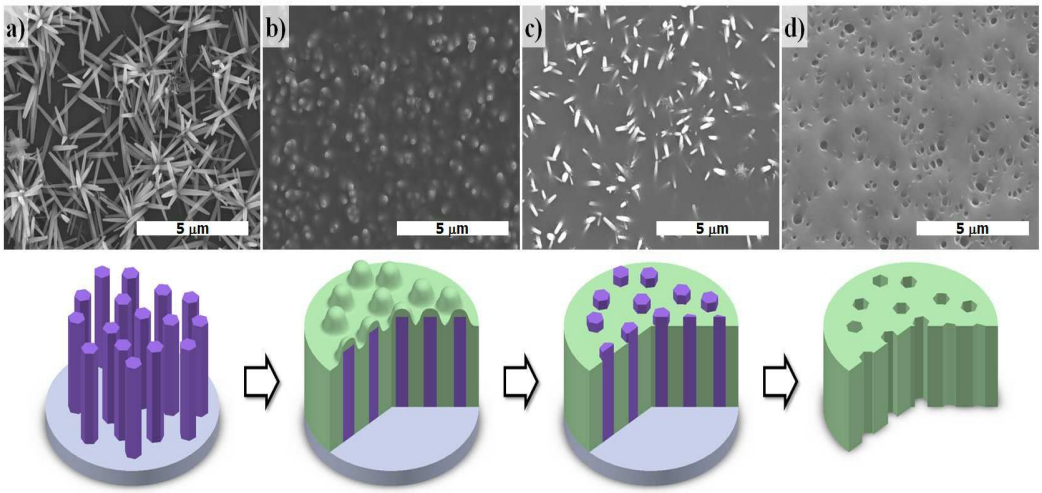
[0036] 이어서, 상기 합성된 산화아연 나노입자를 유리 기판 위에 적가하여 산화아연 나노선이 성장하는 시드층을 형성시켰고, 25mM $Zn(NO_3)\cdot 6H_2O$, 25 mM 헥사메틸렌테트라아민, 5 mM 폴리에틸렌이민 및 증류수의 혼합용액에 시드층이 형성된 유리 기판을 침지한 후, 90℃에서 5시간 동안 정치하여 산화아연 나노선을 성장시켰으며, 이때, 나노입자 시드의 농도를 2배, 4배로도 변화시키면서 나노선을 성장시켰다. 다음으로, 산화아연 나노선이 성장된 유리 기판 위에 폴리이미드 용액을 600 rpm으로 스핀 코팅한 후, 질소 분위기로 200℃에서 30분 동안 경화시켜 폴리이미드 층을 형성하였다. 마지막으로, 산화아연 나노선과 유리 기판을 6 M 수산화나트륨 수용액과 10 중량% 불화수소를 이용하여 각각 식각함으로써 나노다공성 폴리이미드 멤브레인을 제조하였다.

[0037] 또한, 도 3에는 본 발명의 실시예에 따른 산화아연 나노입자 시드의 농도별 성장한 산화아연 나노선의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) : 나노입자 시드의 농도 25 mM, (b) : 나노입자 시드의 농도 50 mM, (c) : 나노입자 시드의 농도 100 mM]을, 도 4에는 산화아연 나노입자 시드의 개수밀도에 따른 산화아연 나노선의 높이와 직경을 나타낸 그래프[높이(■), 직경(▲)]를, 도 5에는 본 발명의 실시예에 따라 나노선이 식각되기 전과 후 나노기공이 형성된 다공성 폴리이미드 멤브레인의 주사전자현미경(SEM) 사진[(a) 나노선이 식각되기 전, (b) 나노선이 식각된 후]을 나타내었는바, 이를 통하여 폴리이미드 층과 나노선 사이에 높은 식각 선택성이 있는 것을 알 수 있다.

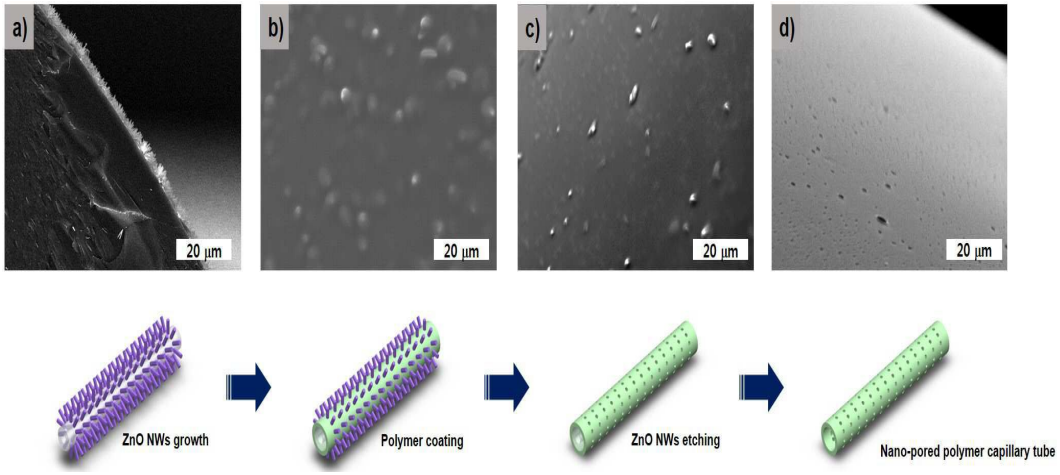
[0038] 따라서 본 발명의 나노다공성 고분자 멤브레인은 다양한 기공의 밀도를 가지면서 판형 또는 원통형 구조가 가능하여 세포성장, 조직공학을 비롯한 생체분자채널, 이온채널 등 바이오메디컬 분야와 화학분자, 수처리 필터 등 환경 분야에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따르면, 낮은 공정온도에서 수열합성법에 근거하여 산화아연 나노선을 성장시킨 기판 위에 고분자 층을 형성한 후, 산화아연 나노선을 식각하는 간단한 반응으로 나노다공성 고분자 멤브레인을 제조할 수 있다.

도면

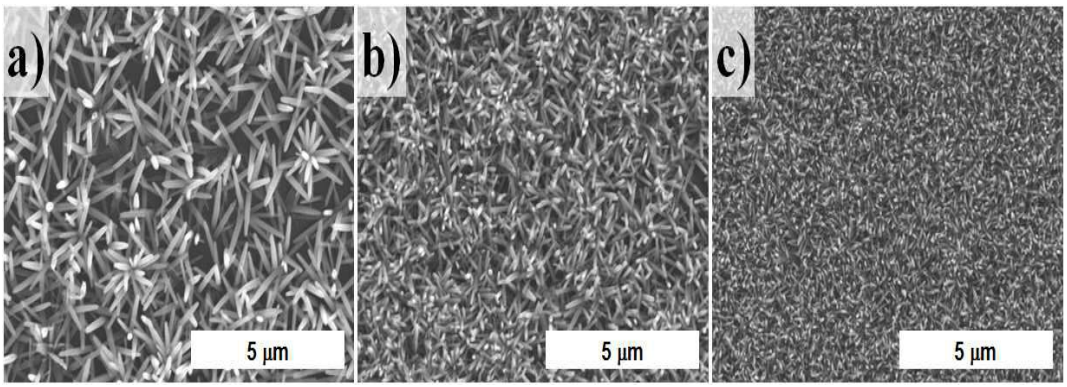
도면1



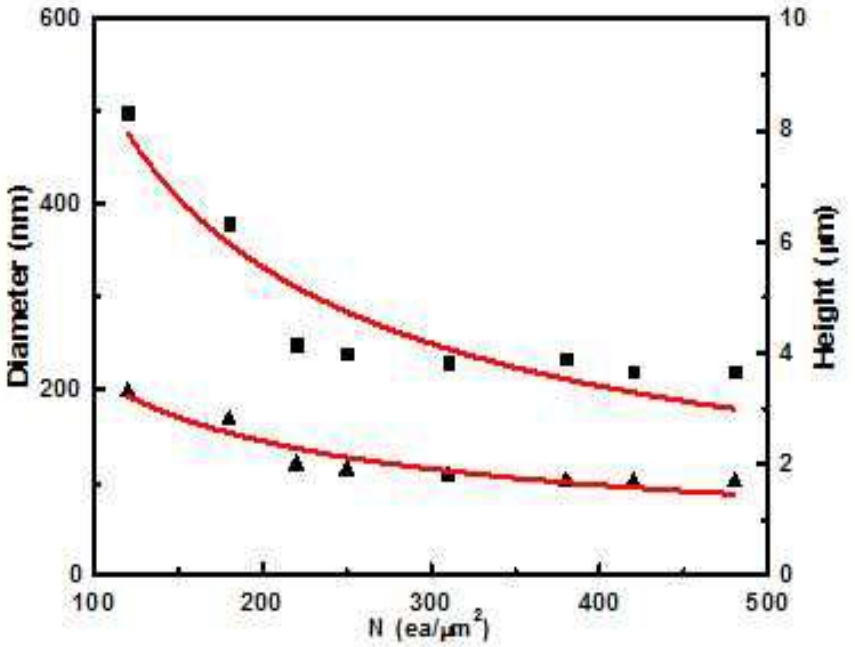
도면2



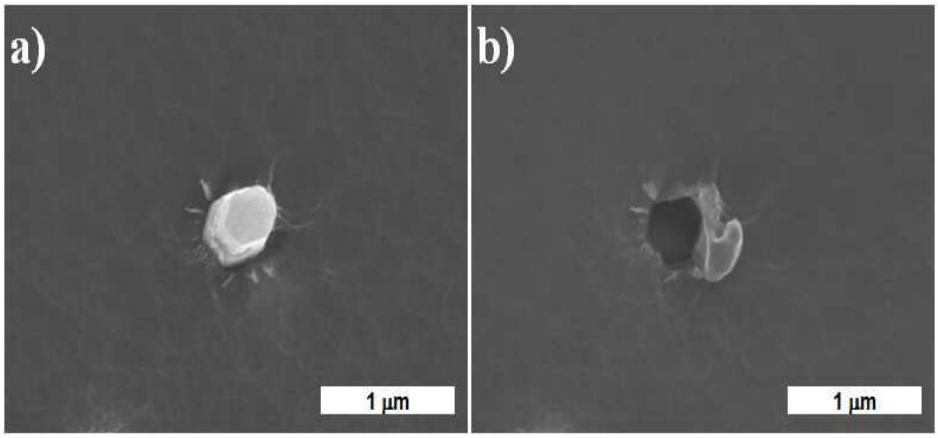
도면3



도면4


Diameter (nm)
Height (μm)
N (ea/μm²)
600
400
200
0
10
8
6
4
2
0
100
200
300
400
500

도면5


a)
b)
1 μm
1 μm