(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0060832
(43) 공개일자 2020년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B22F 1/0018 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0145890
(22) 출원일자 2018년11월23일
심사청구일자 2018년11월23일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
서태석
경기도 수원시 영통구 청명북로 33, 433동 1901호(영통동, 청명마을삼성아파트)
유태경
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 107동 1202호(염리동, 마포자이)
이은열
서울특별시 강남구 광평로34길 55, 104동 802호(수서동, 강남데시앙포레아파트)
(74) 대리인
특허법인도담

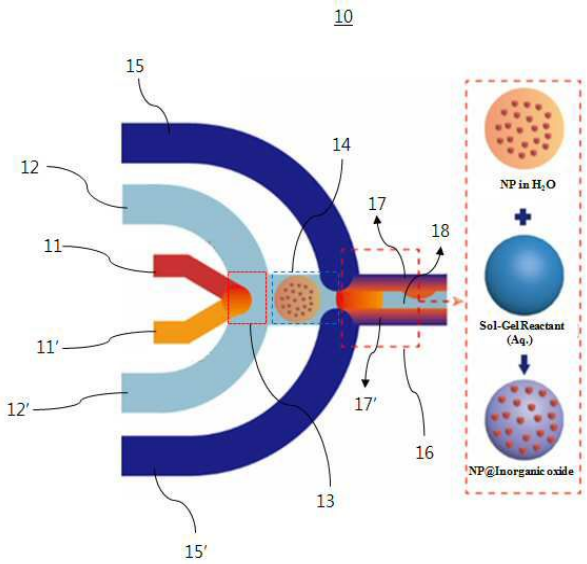
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **인-시튜 졸-겔 퀜칭 영역이 통합된 미세액적 기반의 미세유체 디바이스를 이용한 나노입자의 제조방법**

(57) 요 약

본 개시 내용에서는 미세유체 디바이스 내에서 미세액적을 생성하고 미세액적 단위로 나노입자를 합성하는 반응 영역(reaction zone) 및 반응 영역의 후단에 인-시튜 졸-겔 퀜칭 영역(quenching zone)이 구비된 나노입자의 제조방법 및 이를 구현하기 위한 디바이스가 기재된다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2014R1A5A1009799
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 선도연구센터지원사업
연구과제명 결정기능화공정기술센터
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2014.05.01 ~ 2021.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 HI13C1232
부처명 보건복지부
연구관리전문기관 보건복지부
연구사업명 첨단의료기술개발
연구과제명 이식 거부반응 및 장기생존 바이오마커를 이용한 신장이식 면역조절 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 경희대학교 산학협력단
연구기간 2018.07.01 ~ 2019.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 적어도 하나의 제1 미세채널을 통하여 미세유체 채널 구조의 반응 영역 내로 나노입자 형성용 수계 반응물을 도입하는 단계;

b) 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제2 미세채널을 통하여 상기 수계 반응물과 비혼화성을 갖는 캐리어 유체를 반응 영역 내로 도입하고 상기 제1 미세채널과 상기 제2 미세채널의 접합 영역에서 상기 수계 반응물과 접촉시킴으로써 연속 상인 캐리어 유체 내에 복수의 수계 반응물의 미세액적을 형성하는 단계;

c) 상기 반응 영역 내에서 상기 복수의 수계 반응물의 미세액적 단위로 나노입자의 합성 반응을 수행하면서 캐리어 유체 및 수계 미세액적을 반응 영역으로부터 배출하는 단계; 및

d) 상기 반응 영역의 후단과 연통되도록 구성된 미세유체 채널 구조의 퀜칭 영역 내로, 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제3 미세채널을 통하여 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물을 도입하여 상기 배출된 수계 미세액적과 접합(merge)시키면서 졸-겔 반응을 수행하는 동안 나노입자의 합성 반응을 인-시튜로 퀜칭(quenching)하는 단계;

를 포함하는, 미세액적 기반의 미세유체 디바이스 내에서 나노입자를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 나노입자의 성상을 분석하기 위하여, e) 상기 퀜칭된 졸-겔 반응의 생성물을 모니터링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, f) 상기 모니터링하는 단계의 결과에 따라 상기 단계 c)의 반응 시간을 조절하기 위한 변수를 변경하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 반응 시간을 조절하기 위한 변수는 반응 영역의 길이 및 형상, 그리고 나노입자 형성용 수계 반응물의 유속 중 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 영역은 35 내지 60℃로 설정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 나노입자는 금속 나노입자로서, 상기 금속은 주기율표 상의 6족, 8족, 9족, 10족 및 11족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제7항에 있어서, 상기 금속은 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 구리(Cu) 또는 이의 합금인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 나노입자 형성용 수계 반응물은 수용성 금속 전구체 및 환원제를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 수용성 금속 전구체는 금속의 질산염, 탄산염, 염화물, 인산염, 붕산염, 설폰산염 및 황산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 무기산염, 및/또는

스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 유기산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 환원제는 아스코르브산(ascorbic acid), 시트르산(citric acid), $NaBH_4$, 에탄올, 프로판올, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 모노에틸렌글리콜(monoethylene glycol) 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 나노입자 형성용 수계 반응물 내 수용성 금속 전구체의 함량은 0.01 내지 10 중량%이고, 그리고 환원제의 함량은 상기 수용성 금속 전구체 1몰에 대하여 0.1 내지 10 몰 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 나노입자 형성용 수계 반응물은 계면활성제로서 폴리비닐알코올(poly(vinylalcohol)), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리에틸렌이민(poly(ethyleneimine)), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 및 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 나노입자 형성용 수계 반응물은 캡핑제로서 LiCl, NaCl, KCl, LiBr, NaBr, KBr, LiI, NaI 및 KI로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속 할로겐화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 캐리어 유체는 탄소수 약 10 내지 50의 탄화수소를 포함하는 탄소계 오일인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 미세액적의 사이즈는 0.5 내지 2000 ㎛ 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 무기 산화물은 실리카, 티타니아, 이트리아 또는 지르코니아인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물은 실리카 전구체를 함유하는 액상 매질로서,

상기 실리카 전구체는 TMOS(tetramethoxyorthosilane), TEOS(tetraethoxyorthosilane) 및 APTES(3-Triethoxysilylpropylamine)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 액상 매질은 탄소수 1 내지 4의 알코올, 물 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물은 티타니아 전구체를 함유하는 액상 매질로서,

상기 티타니아 전구체는 티타늄(IV) 부톡사이드, 티타늄(II) 클로라이드, 티타늄(III) 클로라이드, 티타늄(IV) 클로라이드, 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트), 티타늄(IV) 에톡사이드, 티타늄(IV) 이소프

로폭사이드 및 티타늄(IV) 프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 액상 매질은 탄소수 1 내지 4의 알코올, 물 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물은 이트리아 전구체를 함유하는 액상 매질로서,

상기 이트리아 전구체는 이트륨 아세테이트, 이트륨 아세틸아세토네이트, 이트륨 부톡사이드, 이트륨 클로라이드, 이트륨 이소프로폭사이드, 이트륨 니트레이드 및 이트륨 설페이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 액상 매질은 탄소수 1 내지 4의 알코올, 물 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물은 지르코니아 전구체를 함유하는 액상 매질로서,

상기 지르코니아 전구체는 지르코늄(IV) 아세테이트, 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트, 지르코늄(IV) 부톡사이드, 지르코늄(IV) 에톡사이드 및 지르코늄(IV) 프로폭사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나이고, 그리고

상기 액상 매질은 탄소수 1 내지 4의 알코올, 물 또는 이의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 수계 혼화성의 졸-겔 반응물 내 실리카 전구체의 량은 액상 매질 기준으로 5 내지 20 체적% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

(i) 나노입자 형성용 수계 반응물을 도입하기 위한 적어도 하나의 제1 미세채널;

(ii) 상기 적어도 하나의 제1 미세채널과 연통되며 나노입자의 합성 반응이 일어나는 미세유체 채널 구조의 반응 영역;

(iii) 상기 수계 반응물과 비혼화성을 갖는 캐리어 유체를 도입하고, 상기 반응 영역으로 도입된 수계 반응물과 접촉하도록 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제2 미세채널, 여기서 상기 한 쌍의 제2 미세채널은 상기 제1 미세채널과 접합 영역을 형성하여 연속 상인 캐리어 유체 내에 복수의 수계 반응물의 미세액적을 형성하고, 상기 형성된 미세액적이 상기 반응 영역을 통과하면서 미세액적 단위로 수계 반응물의 나노입자 합성 반응이 일어남;

(iv) 상기 반응 영역의 후단과 연통되도록 구성되고, 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물과 상기 반응 영역으로부터 배출된 수계 미세액적이 접합(merge)되면서 수행되는 졸-겔 반응에 의하여 나노입자가 매립된 무기산화물 겔이 형성되는 미세유체 채널 구조의 퀜칭 영역; 및

(v) 상기 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물을 도입하고, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물이 상기 반응 영역으로부터 배출된 수계 미세액적과 접촉하도록 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제3 미세채널;

을 포함하는 미세액적 기반의 나노입자 제조용 미세유체 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시 내용은 인-시튜 졸-겔 퀜칭 영역이 통합된 미세액적 기반의 미세유체 디바이스를 이용한 나노입자의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시 내용은 미세유체 디바이스 내에서 미세액적을 생성하고 미세액적 단위로 나노입자를 합성하는 반응 영역(reaction zone) 및 반응 영역의 후단에 인-시튜 졸-겔 퀜칭 영역(quenching zone)이 구비된 나노입자의 제조방법 및 이를 구현하기 위한 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래에 나노입자를 효율적이고 조절 가능한 방식으로 합성하기 위한 많은 노력이 이루어지고 있는 바, 특히 원하는 사이즈 및 형성을 갖는 나노입자의 제조 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로, 나노입자의 합성방법은 전구체, 캡핑제 그리고 환원제를 반응기 내에서 적절한 온도로 혼합하는 과정을 수반한다. 캡핑제는 특정 면 상에서 부분적인 패시베이션을 유도하여 각각의 면 상에서 상대적으로 상이한 성장속도를 유도한다. 이와 관련하여, 나노입자의 형상 및 형태학적 특징은 반응 완료 후 종점에서 확인될 수 있는 바, 종래에는 합성 반응에서 전구체 이온(또는 금속 이온)이 특정 나노입자의 형태로 성장하는 과정을 정확하게 규명하는 연구가 거의 이루어지지 않았다. 이는 나노입자의 형상이 시드에 의하여 결정되는데, 이러한 시드가 합성 과정의 초기 단계에서 형성되기 때문이다.

[0004] 따라서, 원하는 사이즈, 형상 및 사이즈 분포를 갖는 고품질의 입자를 합성하는 것은 핵 생성 및 성장에 관한 이해뿐만 아니라 복잡한 실험 테크닉을 필요로 한다.

[0005] 통상적으로, 나노입자의 합성 시 플라스크를 이용한 벌크 스케일 반응을 수행하는데, 이러한 방법은 벌키한 반응 체적으로 인하여 짧은 반응 시간을 조절하기가 용이하지 않다. 더욱이, 벌크 스케일의 반응은 농도, 온도 등의 불균일성을 유발하는 경향을 갖는다.

[0006] 벌크 스케일의 나노입자의 합성 메커니즘을 모니터링하는 일반적인 접근 방식으로서, UV-vis 스펙트로미터(spectrophotometer) 분석, X-선 회절(XRD) 분석, 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 분석, 및 투과전자현미경(transmission electron microscope; TEM) 분석을 예시할 수 있다(RSC Advances 2015, 5, 14266-14272; J. Mater. Chem. C 2014, 2, 6165-6170; Chem. Mater. 2015, 27, 1299-1305).

[0007] 그러나, 나노입자의 합성 반응을 수행하기 위하여는 적어도 수분 또는 수시간이 소요되나, 현재 수동 방식으로 나노입자의 합성 메커니즘을 장기간에 걸쳐 관찰할 경우, 나노입자의 초기 핵 생성 및 성장을 따라잡기 곤란하다. 또한, 용액 내 캡핑제 등의 농도 구배에 의하여 유도되는 불균일한 반응물의 분포로 인하여, 나노입자 전부가 원하는 형상을 갖도록 성장하는 것도 아니며, 실험 재현성 역시 보장되지 않는다.

[0008] 이와 관련하여, 인-시튜 TEM 관찰 및 인-시튜 SAXS(small angle X-ray scattering) 측정과 같이 보다 개선된 방식이 개발된 바 있다(Science 2009, 324, 1309-1312; ACS Nano 2010, 4, 1076-1082). 그러나, 이러한 장비는 고비용일 뿐만 아니라, 샘플의 제한된 영역만을 모니터링할 수 있는 문제점을 갖고 있다.

[0009] 최근에는, 미세유체 디바이스가 나노입자의 핵 생성 및 성장을 모니터링하고 조절하는데 유용한 수단으로 각광받고 있는 바, 이는 미세유체 디바이스가 작은 반응 스케일을 갖고 있고 화학 반응을 용이하게 조절할 수 있기 때문이다. 또한, 공간적으로 제한된 반응 환경으로 인하여 신속한 열 및 물질 전달이 가능하고, 이로 인하여 균일한 반응 조건을 형성할 수 있다.

[0010] 상술한 미세유체 플랫폼 중 미세액적 디바이스는 개별 액적이 반응기로 기능하여 분리된 반응 공간을 형성하고 나노입자 합성을 정확하게 조절할 수 있기 때문에 유용한 것으로 알려져 있다. 기존에는 미세유체 액적 디바이스가 화학 합성 반응에 주로 주안점을 두고 있고, 최종 반응 생성물에 대하여 분석이 이루어져 왔다. 이처럼, 단시간에 액적 내에서 이루어지는 반응을 조절하는 방법에 관한 연구가 거의 진행된 바 없다.

[0011] 따라서, 미세액적 내에서 밀리세컨드(ms) 수준의 짧은 시간 내에 합성되는 나노입자의 성상을 모니터링하거나 관찰할 수 있고, 더 나아가 나노입자의 합성 반응을 정밀하게 조절할 수 있는 방안에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 개시 내용의 구체예에서는 나노입자의 핵 생성 및 성장을 ms(millisecond) 시간 스케일로 모니터링할 수 있는 미세액적 기반의 미세유체 디바이스를 이용하여 나노입자를 합성하는 방법 및 이를 구현하기 위한 디바이스를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 개시 내용의 제1 면에 따르면,

[0014] a) 적어도 하나의 제1 미세채널을 통하여 미세유체 채널 구조의 반응 영역 내로 나노입자 형성용 수계 반응물을 도입하는 단계;

[0015] b) 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제2 미세채널을 통하여 상기 수계 반응물과 비혼화성을 갖는 캐리어 유체를 반응 영역 내로 도입하고 상기 제1 미세채널과 상기 제2 미세채널의 접합 영역에서 상기 수계 반응물과 접촉시킴으로써 연속 상인 캐리어 유체 내에 복수의 수계 반응물의 미세액적을 형성하는 단계;

[0016] c) 상기 반응 영역 내에서 상기 복수의 수계 반응물의 미세액적 단위로 나노입자의 합성 반응을 수행하면서 캐리어 유체 및 수계 미세액적을 반응 영역으로부터 배출하는 단계; 및

[0017] d) 상기 반응 영역의 후단과 연통되도록 구성된 미세유체 채널 구조의 퀜칭 영역 내로, 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제3 미세채널을 통하여 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물을 도입하여 상기 배출된 수계 미세액적과 접합(merge)시키면서 졸-겔 반응을 수행하는 동안 나노입자의 합성 반응을 인-시튜로 퀜칭(quenching)하는 단계;

[0018] 를 포함하는, 미세액적 기반의 미세유체 디바이스 내에서 나노입자를 제조하는 방법이 제공된다.

[0019] 본 개시 내용의 제2 면에 따르면,

[0020] (i) 나노입자 형성용 수계 반응물을 도입하기 위한 적어도 하나의 제1 미세채널;

[0021] (ii) 상기 적어도 하나의 제1 미세채널과 연통되며 나노입자의 합성 반응이 일어나는 미세유체 채널 구조의 반응 영역;

[0022] (iii) 상기 수계 반응물과 비혼화성을 갖는 캐리어 유체를 도입하고, 상기 반응 영역으로 도입된 수계 반응물과 접촉하도록 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제2 미세채널, 여기서 상기 한 쌍의 제2 미세채널은 상기 제1 미세채널과 접합 영역을 형성하여 연속 상인 캐리어 유체 내에 복수의 수계 반응물의 미세액적을 형성하고, 상기 형성된 미세액적이 상기 반응 영역을 통과하면서 미세액적 단위로 수계 반응물의 나노입자 합성 반응이 일어남;

[0023] (iv) 상기 반응 영역의 후단과 연통되도록 구성되고, 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물과 상기 반응 영역으로부터 배출된 수계 미세액적이 접합(merge)되면서 수행되는 졸-겔 반응에 의하여 나노입자가 매립된 무기산화물 겔이 형성되는 미세유체 채널 구조의 퀜칭 영역; 및

[0024] (v) 상기 무기산화물 형성용 수계 혼화성 졸-겔 반응물을 도입하고, 상기 수계 혼화성 졸-겔 반응물이 상기 반응 영역으로부터 배출된 수계 미세액적과 접촉하도록 상호 교차하는 형태로 배열된 한 쌍의 제3 미세채널;

[0025] 을 포함하는 미세액적 기반의 나노입자 제조용 미세유체 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

[0026] 본 개시 내용의 구체예에 따르면, 미세액적 기반의 나노입자의 합성 반응 영역의 후단에 졸-겔 반응(또는 중합 반응)을 이용한 인-시튜(in-situ) 퀜칭 영역을 통합함으로써 짧은 시간 내에 합성되는 나노입자의 성상을 결정하는데 중대한 영향을 미치는 초기 합성 단계(예를 들면, 핵 생성 단계) 및 성장 단계를 정확하게 모니터링할 수 있다. 이처럼, 본 개시 내용의 구체예에서는 밀리세컨드(milliseconde) 스케일로 나노입자의 핵 생성 및 성장을 정확하게 모니터링할 수 있고, 더 나아가 나노입자의 합성이 일어나는 반응 영역 내에서 반응 시간에 영향을 미치는 변수를 조절함으로써 원하는 성상의 나노입자를 제조할 수 있는 효과적인 방안을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 개시 내용의 예시적인 구체예에 있어서 인-시튜 퀜칭 영역이 통합된 나노입자 합성용 미세액적-기반의 미세유체 디바이스의 개략적인 구조를 도시하는 도면이고;

도 2는, (a) 실시예에 있어서 졸-겔 반응(중합 반응)을 매개로 하는 밀리세컨드 시간 스케일의 모니터링 미세장치의 개략적인 기술 원리를 보여주는 도면, (b) 졸-겔 반응을 이용한 Pd 나노입자(NP)의 퀜칭 반응을 보여주는 도면, (c) 밀리세컨드 시간 스케일의 모니터링 미세장치 내 3개의 주된 구성요소, 그리고 (d) 및 (e) 실시예에서 사용된 미세장치의 외관 및 실험 셋업 구조를 나타내는 도면이고;

도 3은, (a) 총 유속 및 미세채널의 치수에 기초하여 선형 유속을 산출하기 위한 개략적인 방법, 그리고 (b) 가열 영역 상에서 구불구불한(serpentine) 미세채널을 조절함으로써 반응 시간을 조절하는 방식을 보여주는 도면이고;

도 4는, (a) 퀜칭을 수행하지 않은 경우의 Pd 나노입자(NP)의 입자 사이즈 분포, (b) 에탄올 퀜칭을 수행한 경

우의 Pd 나노입자(NP)의 입자 사이즈 분포, 그리고 (c) 졸-겔 반응-매개된 퀜칭을 수행한 경우의 Pd 나노입자(NP)의 입자 사이즈 분포를 나타내는 TEM 사진이고(스케일 바: 10 nm);

도 5는 미세디바이스 상에서 졸-겔 반응을 통하여 퀜칭된 Pd 나노입자(NP)의 사이즈 분포를 보여주는 TEM 사진(반응 시간은 (A) 50 ms (B) 100 ms (C) 200 ms (D) 400 ms (E) 600 ms (F) 800 ms (G) 1000 ms (H) 2,000 ms 및 (I) 5,000 ms임)이고(스케일 바: 20 nm);

도 6은 상이한 반응 시간에서 졸-겔 반응을 통하여 퀜칭된 Pd 나노입자(NP)의 시간-경과(time-lapse) 사이즈 분포를 보여주는 그래프(반응 시간은 (A) 50 ms (B) 100 ms (C) 200 ms (D) 400 ms (E) 600 ms (F) 800 ms (G) 1000 ms (H) 2,000 ms 및 (I) 5,000 ms임)이고(화살표: 정상 평균(normal average));

도 7은 미세디바이스 상에서 졸-겔 반응을 통하여 퀜칭된 Pd 나노입자(NP)에 대한 입자 대 입자의 회합(coalescence) 현상을 보여주는 확대된 TEM 사진(반응 시간은 (A) 50 ms (B) 100 ms (C) 200 ms (D) 400 ms (E) 600 ms (F) 800 ms (G) 1000 ms (H) 2,000 ms 및 (I) 5,000 ms임)이고(스케일 바: 5 nm); 그리고

도 8은 상이한 반응 시간에서 졸-겔 반응을 통하여 퀜칭된 Pd 나노입자(NP)의 결정 변화를 보여주는 시간-경과 XRD 피크를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 개시 내용은 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 첨부된 도면은 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 개별 구성에 관한 세부 사항은 후술하는 관련 기재의 구체적 취지에 의하여 적절히 이해될 수 있다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 용어는 하기와 같이 정의될 수 있다.

[0030] "나노입자"는 적어도 하나의 치수에 있어서, 대략적으로 1 nm에서 수백 nm까지(구체적으로 약 100 nm까지)의 사이즈 범위를 갖는 입자를 의미할 수 있으며, 구체적으로는 약 50 nm 이하, 보다 구체적으로는 약 30 nm 이하, 특히 구체적으로는 약 10 nm 이하의 최대 사이즈를 갖는 입자를 의미할 수 있다.

[0031] "졸-겔 반응"은 액상 내에서 전구체를 화학적으로 중합함으로써 저온에서 물질을 합성하여 겔을 형성하는 반응을 의미할 수 있다. 이와 같이 졸-겔 반응에 의하여 제조되는 물질로서 무기 산화물을 예시할 수 있는 바, 예를 들면 실리케이트(또는 실리카), 알루미네이트(또는 알루미나), 알루미노실리케이트, 티타네이트(또는 티타니아), 이트리아(Y_2O_3), 지르코니아(ZrO_2), 금속 산화물 글라스 또는 기타 금속 산화물일 수 있다. 이때, "졸(sol)"은 액상 내에 고상 입자가 콜로이드를 형성하는 현탁액으로서, 이러한 콜로이드 졸의 제조용 전구체는 금속 또는 준금속 원소가 다양한 리간드에 의하여 둘러싸인 형태일 수 있다.

[0032] "액적(droplet)"은 전형적으로 구형 형상을 갖는 적은 체적의 액체로서 에멀션의 연속 상과 같은 비혼화성 유체에 의하여 둘러싸여 있다.

[0033] "미세액적"은 액적의 체적이 약 1 마이크로리터 이하, 약 1 마이크로리터와 1 나노리터 사이, 또는 약 1 마이크로리터와 1 피코리터 사이의 값을 가질 수 있다.

[0034] "캐리어 유체"는 물(또는 수용액)과 비혼화성인 임의의 액체 화합물 또는 이의 혼합물일 수 있으며, 전형적으로는 탄소 함량이 높은 오일을 의미할 수 있다.

[0035] "채널"은 유체가 이동하는 통로를 의미하며, 예를 들면 튜브(예를 들면, 모세관), 평면 구조 내 또는 그 위(예를 들면, 칩) 또는 이의 조합에 의하여 형성될 수 있다. 본 명세서에서 채널은 평면 흐름 경로를 따라 연장되는 채널(예를 들면, 꾸불꾸불하거나 스파이럴(spiral) 평면 패턴의 채널) 또는 비평면 흐름 경로(예를 들면, 나선형의(helical) 3차원적 채널)일 수 있다.

[0036] 본 명세서에서 임의의 구성 요소 또는 부재가 다른 구성 요소 또는 부재와 "연결된다" 또는 "연통된다"고 기재되어 있는 경우, 달리 언급되지 않는 한, 상기 다른 구성 요소 또는 부재와 직접 연결 또는 연통되어 있는 경우뿐만 아니라, 다른 구성 요소 또는 부재의 개재 하에서 연결 또는 연통되어 있는 경우도 포함되는 것으로 이해될 수 있다.

[0037] "상에" 및 "위에"라는 표현은 상대적인 위치 개념을 언급하기 위하여 사용되는 것으로 이해될 수 있다. 따라서, 언급된 층에 다른 구성 요소 또는 층이 직접적으로 존재하는 경우뿐만 아니라, 그 사이에 다른 층(중간

층) 또는 구성 요소가 개재되거나 존재할 수도 있다. 이와 유사하게, "하측에", "하부에" 및 "아래에"라는 표현 및 "사이에"라는 표현 역시 위치에 대한 상대적 개념으로 이해될 수 있을 것이다.

[0038] 도 1은 본 개시 내용의 예시적인 구체예에 있어서 인-시튜 퀜칭 영역이 통합된 나노입자 합성용 미세유체 디바이스의 개략적인 구조를 도시한다.

[0039] 도시된 구체예에 따르면, 미세유체 디바이스(10)의 재질의 대표적인 예는 폴리에스테르(구체적으로, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리이미드(PI), 폴리스틸렌(PS), 폴리카보네이트(PC), 폴리우레탄, 폴리비닐리덴플루오라이드, 나일론, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 사이클릭올레핀 공중합체(COC), 액정 고분자(LCP), 폴리아미드(PA), 폴리이미드(PI), 폴리(페닐렌 에테르) (PPE), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리에테르 설폰(PES), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 아크릴 계통의 수지, 실리콘 계열 폴리머인 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane, PDMS) 등일 수 있다. 보다 구체적으로는 폴리디메틸실록산(PDMS)일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 후속 과정에서 나노입자의 형상 등을 용이하게 모니터링하기 위하여, 투명 재질로 구성하는 것이 유리할 수 있다.

[0040] 또한, 미세유체 디바이스(10)는 후술하는 바와 같이 나노입자 합성용 수계 반응물, 캐리어 유체, 그리고 졸-겔 반응물을 각각 디바이스(10) 내로 도입하기 위한 유입구(도시되지 않음)를 구비할 수 있으며, 후속 졸-겔 반응을 거친 생성물 및/또는 유체를 배출하기 위한 적어도 하나의 배출구(도시되지 않음)를 구비할 수 있다. 상기 주입구 및 배출구 각각은, 예를 들면 기계적 천공, 레이저 천공, 화학적 에칭, 플라즈마 식각 등과 같이 당업계에서 공지된 방법을 이용하여 형성될 수 있다. 경우에 따라서는 미세유체 디바이스 제작용 기판 제조 시 주입구 및 배출구가 일체적으로 형성(예를 들면, 사출 성형)된 기판을 사용하는 방식으로 형성할 수도 있다.

[0041] 예시적 구체예에 따르면, 미세유체 디바이스(10) 내로 나노입자 합성용 반응물을 함유하는 수계 유체, 캐리어 유체 및 졸-겔 반응물을 각각을 도입하기 위하여, 시린지 펌프(syringe) 펌프 또는 마이크로펌프(도시되지 않음)를 사용할 수 있다.

[0042] 예시적 구체예에 따르면, 미세유체 디바이스 내 미세채널 또는 미세유체 채널의 높이는, 예를 들면 약 0.1 ㎛ 내지 5 ㎜(구체적으로 약 1 ㎛ 내지 1000 ㎛, 보다 구체적으로 약 10 ㎛ 내지 100 ㎛)의 범위에서 정할 수 있다. 이와 관련하여, 디바이스 내 채널의 높이가 지나치게 작은 경우에는 채널 상면과 하면 사이에서 발생되는 정전기로 인하여 액체(예를 들면, 수계 유체 또는 캐리어 유체)의 주입이 용이하지 않을 수 있는 한편, 지나치게 큰 경우에는 충분한 전단응력(shear stress)을 제공할 수 없기 때문에, 상술한 범위 내에서 적절히 조절하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 미세채널 또는 미세유체 채널의 폭은, 예를 들면 약 0.1 ㎛ 내지 5 ㎜(구체적으로 약 1 ㎛ 내지 1000 ㎛, 보다 구체적으로 약 10 ㎛ 내지 100 ㎛) 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다. 상술한 미세채널의 치수는 디바이스(10)를 구성하는 영역에 따라 다양하게 변화될 수 있다. 예를 들면, 제1 미세채널 및 제2 미세채널 각각에 비하여 반응 영역에 상응하는 미세채널의 치수를 더 크게 설계할 수 있으며, 후속의 퀜칭 영역 역시 이와 유사한 방식으로 치수를 정할 수 있다.

[0043] 한편, 예시적 구체예에 있어서, 설계도에 따라 당업계에서 공지된 방법을 통하여 미세액적 생성부, 반응 영역 및 퀜칭 영역을 포함하는 미세채널 기반의 미세유체 디바이스를 제작할 수 있다. 예를 들면, 별도로 제작된 2개의 기판(2개의 기판 중 하나 또는 모두가 패턴화됨)을 서로 결합(접합)하여 디바이스를 제작할 수 있다. 이때, 2개의 기판은 각각 상부 기판 및 하부 기판을 형성할 수 있는 바, 이중 적어도 하나가 패턴화된 형태일 수 있다. 이와 관련하여, 미세유체 디바이스를 구성하는 개별 기판에 채널 형성을 위한 특정 패턴을 제공하는 일련의 예시적인 공정은 당업계에 공지된 포토리소그래피 테크닉을 이용하여 구현할 수 있다.

[0044] 특정 구체예에 있어서, 주형용 기판(예를 들면, 글라스, 투명 플라스틱, 실리콘 웨이퍼 등) 상에 포토레지스트층(예를 들면, SU-8(에폭시계 네거티브 포토레지스트의 일종))을 형성하고, 도포된 포토레지스트 층에 대하여 선택적 제거 과정(패턴화 과정)을 거치게 된다. 이와 같이 패턴화된 구조물을 주형으로 사용한 몰드 내로, 예를 들면 액상 고분자를 부어 냉각시킨 후에 이를 분리하여 패턴화된 고분자 층을 형성하는 방식으로 미세유체 디바이스 제작을 위한 상부 기판 및/또는 하부 기판으로 사용할 수 있다. 이때, 패턴화된 고분자 층(예를 들면, PDMS 재질)을 제조하기 위하여, 단량체 : 경화제(예를 들면, Sylgard 184A, Sylgard 184A 등)를 약 5 : 1 내지 15 : 1(구체적으로 약 8 : 1 내지 12 : 1, 보다 구체적으로 약 9 내지 11 : 1)의 중량비로 혼합한 다음, 상기 몰드 내로 부은 다음, 예를 들면 약 5 내지 15 시간, 구체적으로 7 내지 12 시간 동안 전형적으로는 약 60 내지 95℃, 구체적으로는 약 80 내지 90℃에서 중합(경화)시킨 다음, 몰드로부터 고분자 층을 분리한다.

[0045] 이와 같이 2개의 기판(상부 기판 및 하부 기판)을 결합(접합)하면 원하는 패턴의 채널(유로)이 형성된 미세유체 디바이스를 제작할 수 있다. 이때, 채널 내에 형성된 공간을 통하여 유체의 이송, 혼합 등의 기본적인 현상이 일어나며, 미세액적 역시 형성될 수 있다. 다만, 상부 기판과 하부 기판은 서로 동일하거나 또는 상이한 재질일 수 있으며, 동일 또는 동종 플라스틱 재질이라 해도 상부 기판과 하부 기판 각각의 개별 물성이 상이할 수 있다. 또한, 상부 기판 및 하부 기판의 결합(접합)을 위하여, 상부 기판과 하부 기판을 열로 이용하여 융착하는 열 융착법, 초음파를 이용한 융착법, 코로나 방전 또는 플라즈마를 이용하여 결합하는 방법 등을 이용할 수 있다.

[0046] 도 1을 참조하면, 적어도 하나의 제1 미세채널, 구체적으로 한 쌍의 제1 미세채널(11, 11')이 형성되어 있고, 각각의 제1 미세채널을 통하여 나노입자 형성용 수계 반응물이 도입된다. 일 예로서, 제1 미세채널(11)을 통하여 금속 전구체를 함유하는 수계 유체가 도입될 수 있고, 제1 미세채널(11') 내로 환원제를 함유하는 유체가 도입될 수 있는 바, 이의 역도 가능하다.

[0047] 예시적 구체예에 따르면, 나노입자의 재질은 전형적으로, 금속일 수 있는 바, 예를 들면 주기율표 상의 6족, 8족, 9족, 10족 및 11족으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다. 이러한 금속의 예로서, 금(Au), 은(Ag), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 오스뮴(Os), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 코발트(Co), 구리(Cu) 또는 이의 합금을 들 수 있다.

[0048] 일 구체예에 따르면, 금속 나노입자 형성용 수계 반응물은 금속 전구체 및 환원제를 함유할 수 있다. 이와 관련하여, 금속 나노입자의 전구체는 수용성인 한, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 금속의 질산염, 탄산염, 염화물, 인산염, 붕산염, 설폰산염, 황산염 등으로부터 선택된 적어도 하나의 무기산염, 및/또는 스테아린산염, 미리스틴산염, 아세트산염 등으로부터 선택된 적어도 하나의 유기산염(또는 카르복시산염)을 사용할 수 있다.

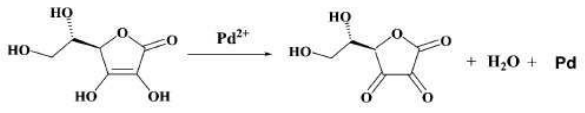
[0049] 예시적 구체예에 따르면, 백금 전구체로서 K_2PtCl_4, $H_2PtCl_6 \circ 6H_2O$, $PtCl_2(C_6H_5CN)_2$, $Pt(CH_3COCHCOCH_3)_2$, K_2PtCl_6 등; 팔라듐 전구체로서 Na_2PdCl_4, $Pd(acac)_2$ 등; 이리듐 전구체로서 $IrCl_3$, $H_2IrCl_6 \circ XH_2O$, $IrCl_3 \circ XH_2O$, $Ir(CH_3COCHCOCH_3)_3$, K_2IrCl_6 등; 금 전구체로서 $HAuCl_4$, AuCl, $AuCl_2$, $AuCl_3$, $Na_2Au_2Cl_8$, $NaAuCl_2$ 등; 은 전구체로서 $AgNO_3$, $AgNO_2$, CH_3COOAg, $CH_3CH(OH)COOAg$ 등; 구리 전구체로서 $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $(CH_3COO)_2Cu$, $C_5H_7CuO_2$, CuCl 등을 사용할 수 있으며, 1종의 전구체를 단독으로 사용하거나, 2종 이상의 전구체를 조합하여 사용할 수도 있다. 다만, 본 구체예는 상기 예시된 종류로 한정되는 것은 아니다.

[0050] 한편, 수계 반응물 내 나노입자 전구체의 함량은, 나노입자의 형성 용이성, 균일성, 입자의 핵 생성 및 성장 속도 등을 고려하여 적절한 범위로 조절하는 것이 유리할 수 있다. 예시적으로, 수계 반응물 내 나노입자 전구체(구체적으로, 금속 전구체)의 함량(또는 농도)는, 예를 들면 약 0.01 내지 10 중량%, 구체적으로 약 0.1 내지 1 중량%, 보다 구체적으로 약 0.3 내지 0.7 중량% 범위일 수 있으나, 이는 예시적인 목적으로 이해될 수 있다.

[0051] 또한, 도시된 구체예에 있어서, 나노입자 전구체, 구체적으로 금속 전구체를 금속 원소(즉, 제로 원자가 상태)로 환원시키기 위한 환원제는, 예를 들면 아스코르브산(ascorbic acid), 시트르산(citric acid), $NaBH_4$, 에탄올, 프로판올, 디에틸렌글리콜(diethylene glycol), 모노에틸렌글리콜(monoethylene glycol) 또는 이의 조합일 수 있다. 보다 구체적으로, 환원제로서 아스코르브산, 특히 L-아스코르브산(L-AA)를 사용할 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 환원제의 함량은 나노입자(구체적으로 금속 나노입자) 전구체 1몰에 대하여 약 0.1 내지 10 몰, 구체적으로 약 1 내지 5 몰, 보다 구체적으로 약 1.5 내지 2 몰의 범위일 수 있다.

[0052] 예시적으로, 나노입자 전구체로서 Pd 전구체를 사용하고, 환원제로서 아스코르브산을 사용하는 경우의 반응 메커니즘은 하기 반응식 1로 표시될 수 있다.

[0053] [반응식 1]

[0054] 

[0055] 한편, 나노입자 합성용 수계 반응물은 나노입자를 미세한 사이즈를 갖도록 하면서 안정성을 높이기 위하여 계면활성제(또는 안정화제), 구체적으로 고분자계 계면활성제를 더 포함할 수 있는 바, 예를 들면 폴리비닐알코올

(poly(vinylalcohol)), 폴리비닐피롤리돈(poly(vinylpyrrolidone)), 폴리에틸렌이민(poly(ethyleneimine)), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)) 및 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 예시할 수 있다. 이러한 고분자계 계면활성제의 분자량(M_w)은, 예를 들면 약 10000 내지 360000, 구체적으로 약 30000 내지 100000, 보다 구체적으로 약 50000 내지 60000 범위일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 수계 반응물 중 계면활성제의 함량은, 예를 들면 약 0.01 내지 10 중량%, 구체적으로 약 0.1 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 약 0.5 내지 2 중량% 범위 내일 수 있다.

[0056] 이외에도, 예시적 구체예에 따르면, 수계 반응물은 합성된 나노입자의 응집 현상을 방지하고, 균일한 나노입자 사이즈(크기)를 달성하기 위하여, 캡핑제로서 금속 할로겐화물, 예를 들면 LiCl, NaCl, KCl, LiBr, NaBr, KBr, LiI, NaI 및 KI으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 더 포함할 수 있는 바, 구체적으로는 KBr을 사용할 수 있다. 이때, 수계 반응물 내 캡핑제의 함량은, 예를 들면 약 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 약 1 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 약 2 내지 3 중량% 범위 내일 수 있다. 또한, 예시적 구체예에 따르면, 나노입자(금속 나노입자) 전구체 : 캡핑제의 비(몰 기준)는, 예를 들면 약 100 내지 1 : 1, 구체적으로 약 30 내지 5 : 1, 보다 구체적으로 약 15 내지 10 : 1의 범위 내에서 조절 가능하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 도시된 구체예에 있어서, 나노입자의 전구체를 함유하는 유체(수계 유체)는 한 쌍의 제1 채널(11, 11') 중 어느 하나를 통하여 도입되는 한편, 나머지 반응물, 구체적으로 환원제, 계면활성제 및 캡핑제를 포함하는 유체(수계 유체)는 나머지 하나의 제1 채널을 통하여 도입될 수 있다. 이 경우, 전술한 수계 반응물 내 구성 성분의 함량은 한 쌍의 제1 채널 각각으로부터 도입되는 반응물(예를 들면, 나노입자 전구체를 함유하는 수계 유체 및 환원제(및 계면활성제/캡핑제)를 함유하는 수계 유체의 중량의 합을 기준으로 한 것으로 이해될 수 있다.

[0058] 도시된 구체예에 따르면, 제1 미세채널(11, 11')을 거쳐 각각 도입된 나노입자 합성용 수계 반응물은 제1 미세채널(11, 11')이 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')과 만나는 접합 영역(13)에서 혼합되며, 더 나아가 상기 접합 영역(13)에서 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')로부터 도입되는 캐리어 유체와 접촉하게 된다. 이때, 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')은 상호 교차된(접합하거나 만나는) 형태로 배열 또는 구비되어 있다. 이때, "교차된 형태"는 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')이 서로 다른 위치로부터 연장되어 만나면서 제1 미세채널(11, 11')과 접합 영역(13)을 형성할 수 있는 임의의 배열을 의미할 수 있는 바, 예를 들면 제1 미세채널이 단일 미세채널인 경우에는 Y자 형, T자 형(즉, 제1 미세채널에 대하여 수직이면서 서로 대향하는(마주보는) 방향으로 캐리어 유체가 도입됨) 등의 기하학적 형태를 갖도록 배열될 수 있고, 도시된 구체예에서와 같이 한 쌍의 제1 미세채널이 소정 각도를 이루면서 접합 영역(13)에서 만나게 되고, 또한 캐리어 유체를 도입하기 위한 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')이 서로 대칭 형상의 곡선 패턴을 가지면서 접합 영역(13)에서 상기 제1 미세채널(11, 11')에 접합될 수 있다.

[0059] 이때, 캐리어 유체는 수계 매질과는 비혼화성을 갖는 바, 전형적으로 탄소계(또는 탄화수소계) 오일, 구체적으로 탄소수 약 10 내지 50의 탄화수소, 보다 구체적으로 헥사데칸, 헵타데칸, 에이코산(eicosane; C20H42), n-펜타콘탄(n-pentacontane; C50H102) 또는 이의 조합인 탄소계 오일일 수 있는 바, 몇몇 경우에 있어서는 불소, 실리콘, 산소 또는 이의 조합과 같은 이종 원소를 함유할 수 있다. 택일적 구체예에서, 캐리어 유체로서 식물유(예를 들면, 포도씨유, 올리브유, 콩기름, 캐놀라유 등) 및 공업용 오일(예를 들면, 실리콘 오일, 광물유, 불화탄소유 등)로부터 1 또는 2 이상을 사용할 수도 있다.

[0060] 또한, 캐리어 유체는 형성되는 액적의 특성을 조절하거나 안정성을 유지할 목적으로 계면활성제를 포함할 수 있다. 이러한 계면활성제는 통상적으로 용해된 액체의 표면 장력을 감소시키고, 그리고/또는 다른 상과의 계면 장력을 저감시킬 목적으로 사용되는 바, 친수성 영역 및 소수성 영역을 모두 포함할 수 있다. 예시적으로, 계면활성제로서 대표적으로 시판 중인 상품명 ABIL EM 90, Triton X-100, Tween 20, Span 80 등을 포함할 수 있고, 캐리어 유체 내 계면활성제의 함량은, 예를 들면 0.5 내지 10 중량%, 구체적으로 1 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 약 1.5 내지 3 중량% 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0061] 예시적 구체예에 따르면, 제1 미세채널(11, 11') 각각을 통과하는 수계 유체의 주입 속도는, 예를 들면 약 0.1 내지 2000 μl/min(구체적으로 약 0.5 내지 200 μl/min, 보다 구체적으로 약 1 내지 50 μl/min) 범위 내에서 적절히 선정할 수 있는 바, 각각의 수계 유체에 대한 주입 압력은 원하는 주입 속도를 고려하여 설정될 수 있다.

[0062] 도 1을 다시 참조하면, 접합 영역(13)에서 수계 반응물 및 캐리어 유체는 서로 접촉하여 복수의 미세액적을 형성하고, 이와 같이 형성된 미세액적이 캐리어 유체와 함께 반응 영역(14)을 통과하도록 구성되어 있다. 이와 관련하여, 연속 상인 캐리어 유체 내에 액적(미세액적)이 형성되는 원리는 하기와 같다: 제1 미세채널을 통하

여 도입된 수계 유체 및 이와 실질적으로 혼화성이 없거나 혼화성이 낮은 캐리어 유체는 접합 영역(13)에서 서로 접촉하거나 만나는데, 이때 접합 영역의 표면에 대한 2가지 유체의 젖음성 차이, 그리고 캐리어 유체(구체적으로 오일)의 전단력(shear force)에 의하여 수계 유체가 절단되고, 주변의 캐리어 유체와 수계 유체의 표면 장력에 의하여 절단된 수계 액체는 구형을 유지함으로써 미세액적을 형성할 수 있는 것으로 판단된다.

[0063] 특히, 캐리어 유체 내에 형성된 수계 분산 상은 접합 영역에서 점차적으로 포커싱(focusing)되거나 스퀴징(squeezing)되는데, 이때 접합 영역의 내벽이 수계 분산 상의 사이즈를 제한하면서 연속 상인 캐리어 유체를 블로킹함과 동시에 캐리어 유체 흐름으로 인한 압력 빌드-업(build-up) 및 접합 영역에서 수계 분산 상의 급격한 연신(elongation)에 의하여 미세액적이 형성되는 것으로 볼 수 있다. 이와 관련하여, 미세액적은 라운드 형상을 가질 수 있는 바, 반드시 정확한 구형(또는 원형)을 의미하는 것으로 한정되지 않고, 예를 들면 타원형 또는 이와 유사한 형상을 포함하는 넓은 의미로 이해될 수 있다.

[0064] 이처럼, 미세액적은 분산된 상(dispersed phase) 또는 에멀션(emulsion)으로 존재하며, 액적 내부를 구성하는 상(phase)은 수계인 반면, 미세액적을 둘러싸는 연속 상은 캐리어 유체일 수 있다.

[0065] 한편, 미세액적의 외관 특성(예를 들면, 사이즈)은 전단력, 접합 영역에서의 치수(dimension), 계면 간 표면 장력, 점도, 유속 등의 다양한 요인에 의존할 수 있다. 전형적으로, 미세유체 디바이스 내 해당 유체에 가해지는 압력(즉, 주입 압력)이 클수록 미세액적의 사이즈가 증가할 수 있다.

[0066] 예시적 구체예에 따르면, 제2 미세채널(12, 12')을 통과하는 캐리어 유체의 주입 속도 또는 유속은, 예를 들면 약 0.1 내지 2000 μl/min(구체적으로 약 0.5 내지 200 μl/min, 보다 구체적으로 약 1 내지 50 μl/min) 범위 내에서 적절히 선정할 수 있다.

[0067] 또한, 도시된 구체예(제1 미세채널(11) 및 제1 미세채널(11') 각각을 통하여 나노입자 전구체를 함유하는 수계 유체 및 환원제를 함유하는 수계 유체가 도입되는 경우)에 있어서, 나노입자 전구체를 함유하는 수계 유체 : 환원제를 함유하는 수계 유체 간의 유속 비는 전술한 나노입자 합성용 수계 반응물 내 함량을 고려하여 정하여질 수 있으나, 전형적으로 약 100 내지 0.1 : 1 (구체적으로 약 50 내지 0.5 : 1, 보다 구체적으로 약 10 내지 1 : 1 범위일 수 있다. 이외에도, 전체 수계 반응물 : 캐리어 유체의 유속 비는 예를 들면 약 100 내지 0.1 : 1(구체적으로 약 50 내지 0.5 : 1, 보다 구체적으로 약 10 내지 1 : 1) 범위에서 조절될 수 있다.

[0068] 예시적 구체예에 따르면, 미세액적의 사이즈(직경)는, 예를 들면 약 0.5 내지 2000 ㎛, 구체적으로 약 1 내지 1000 ㎛, 보다 구체적으로 약 10 내지 200 ㎛ 범위일 수 있다. 또한, 미세유체 디바이스에 의하여 형성된 미세액적은 높은 단분산도(monodispersity), 예를 들면 약 4% 미만, 구체적으로 약 3% 미만, 보다 구체적으로 약 2% 미만의 분산도를 나타낼 수 있다(즉, 균일한 미세액적의 크기(사이즈) 분포를 나타냄).

[0069] 상술한 바와 같이 형성된 복수의 수계 미세액적은 캐리어 유체와 함께 반응 영역(14)으로 도입되며, 반응 영역(14)을 통과하면서 개별 수계 미세액적이 일종의 마이크로반응기로 기능하면서, 즉 미세액적 단위로 나노입자의 합성 반응이 이루어진다. 이때, 반응 영역(14)은 미세유체 채널을 기반으로 하는 바, 원하는 반응 시간에 따라 다양한 치수, 형상 등을 갖도록 구성될 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 반응 영역(14)의 폭 및 높이는 각각 예를 들면 약 50 내지 10000 ㎛(구체적으로 약 100 내지 5000 ㎛) 및 약 200 내지 2500 ㎛(구체적으로 약 500 내지 1000 ㎛) 범위 내에서 정하여질 수 있다. 특히, 미세액적 기반의 마이크로반응기는 개별 액적마다 분리된(discrete) 반응을 위한 제한된 반응 공간을 제공하여 미세액적 내에서 나노입자의 반응물이 균일하게 혼합됨으로써 균일한 핵 생성 및 성장이 가능하다.

[0070] 이와 관련하여, 반응 시간은 나노입자의 초기 단계의 성상을 결정하는데 중요한 요인으로서, 이러한 반응 시간을 조절하는 수단은 대표적으로 반응 영역의 길이일 수 있다. 택일적으로, 반응 시간 조절을 위하여 반응 영역에 상당하는 미세채널의 패턴을 다양하게 조절하여 유속을 변화시킬 수 있고, 이는 반응 시간에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 관점에서, 반응 영역(14)의 패턴은 직선 패턴일 수도 있으나, 곡선 패턴, 구불구불한 패턴 등도 가능하다. 더 나아가, 반응 시간 조절을 위하여 전술한 바와 같이 수계 반응물 및/또는 캐리어 유체의 주입 압력 또는 속도를 변화시킴으로써 반응 시간에 영향을 미칠 수 있다. 이와 관련하여, 반응 영역(14) 내에서 수계 반응물의 나노입자 합성 반응이 이루어지면서 통과하는 시간은, 예를 들면 약 50 내지 10000 ms, 구체적으로 약 100 내지 5000 ms, 보다 구체적으로 약 200 내지 1000 ms 범위로서, 이는 기존의 플라스크와 같은 반응 용기 내에서 이루어지는 벌크 타입의 합성 반응의 반응 시간에 비하여 현저히 짧은 시간이다. 이러한 나노입자의 합성 반응 과정에서 핵 생성(nucleation), 융합(coalescence), 숙성(ripening) 및/또는 성장(growth)과 같은 나노입자 형성에 요구되는 단계들이 수행될 수 있다. 이러한 일련의 합성 과정은 후술하는 퀜칭 영역을 도입함으로써

모니터링될 수 있고, 그 결과에 따라 나노입자의 합성 반응을 조절할 수 있는 방안을 마련할 수 있다.

[0071] 또한, 반응 영역(14)을 거치면서 형성되는 나노입자의 사이즈(직경)은, 예를 들면 약 1 내지 30 nm, 구체적으로 약 1.5 내지 25 nm, 보다 구체적으로 약 2 내지 20 nm 범위 내에서 정하여질 수 있으나, 이는 예시적인 의미로 이해될 수 있다.

[0072] 한편, 나노입자 합성 반응은 승온 조건 하에서 수행될 수 있는 바, 이를 위하여 반응 영역(14)에 가열 수단(도시되지 않음)이 구비되어 나노입자 합성 반응에 요구되는 온도를 유지할 수 있다. 이러한 가열 수단의 예로서 필름 히터, 적외선, 마이크로 펠티어, 마이크로파 등을 예시할 수 있다. 이와 관련하여, 합성 반응의 온도는, 예를 들면 약 35 내지 60℃, 구체적으로 약 38 내지 55℃, 보다 구체적으로 약 40 내지 50℃ 범위 내에서 전구체, 환원제 등의 종류, 환원 반응의 특성 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있을 것이다.

[0073] 상술한 바와 같이, 복수의 수계 미세액적 내에서 나노입자가 합성된 상태로 반응 영역(14)으로부터 배출된다. 도시된 구체예에 따르면, 반응 영역(14)의 후단에서는 이와 연통된 퀜칭 영역(16)이 구비되어 있다. 이때, 앞서 기술한 한 쌍의 제2 미세채널(12, 12')에서와 유사하게, 무기산화물 형성을 위한 졸-겔 반응물의 액상 유체를 도입하기 위하여 한 쌍의 제3 미세채널(15, 15)이 상호 교차된(접합하거나 만나는) 형태로 배열되고, 퀜칭 영역(16)과 연통되도록 접합될 수 있다. 이때, 졸-겔 반응물은 수계 혼화성 반응물로서, 제3 미세채널(15, 15') 각각을 경유하여 퀜칭 영역(16)에서 반응 영역(14)으로부터 배출된 유체(캐리어 유체 및 수계의 미세액적)와 만나거나 접촉하게 된다.

[0074] 도시된 구체예에 따르면, 퀜칭 영역(16)에서 수계 혼화성의 졸-겔 반응물의 유체는 반응 영역(14)에서 배출된 유체 흐름에 대하여 소정 각도를 형성하면서 서로 마주보며 도입되는 바, 이때 반응 영역으로부터 배출된 복수의 미세액적은 수계 상태이므로 이와 혼화성을 갖는 졸-겔 반응물에 접합되어(합쳐져) 졸-겔 반응물에 혼입될 수 있다. 도시된 예에 따르면, 수계 혼화성의 졸-겔 반응물 흐름과 수계의 미세 액적이 접합되거나 합쳐져 퀜칭 영역(16)의 채널 벽의 접촉 영역 또는 이에 근접한 영역(17, 17')을 따라 연속 상을 형성하면서 흐르게 된다.

[0075] 반면, 반응 영역(14)으로부터 수계의 미세액적과 함께 배출된 캐리어 유체는 졸-겔 반응물과는 비혼화성을 나타내므로 퀜칭 영역(18) 내에서는 중앙 영역(18)을 따라 흐르게 된다.

[0076] 이와 같은 흐름 패턴에 의하여, 졸-겔 반응물은 퀜칭 영역(16)의 외측 부위를 따라 나노입자(구체적으로 복수의 나노입자)를 함유하면서 인-시튜로 반응하게 되고, 캐리어 유체는 퀜칭 영역(16)의 중앙 영역(18)을 따라 배출될 수 있다.

[0077] 예시적 구체예에 따르면, 졸-겔 반응에 의하여 제조 가능한 무기 산화물의 대표적인 예로서 실리케이트 또는 실리카를 예시할 수 있다.

[0078] 이와 같이 실리케이트 또는 실리카의 제조 시 졸-겔 반응을 위한 반응물(또는 실리카 전구체)은 전형적으로 금속 알콕사이드에 해당하는 실리콘 알콕사이드로서, 예를 들면 TMOS(tetramethoxyorthosilane), TEOS(tetraethoxyorthosilane), APTES(3-Triethoxysilylpropylamine) 등으로부터 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[0079] 이러한 전구체는 물과 용이하게 반응하여 하기 반응식 2와 같이 가수분해 반응을 거치고, 후속적으로 하기 반응식 3과 같이 축합 반응을 거친다.

[0080]

[0081] [반응식 2]

[0082] $Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH$

[0083] [반응식 3]

[0084] $Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$

[0085]

[0086] 예시적 구체예에 따르면, 수계 혼화성 졸-겔 반응물은 실리카 전구체를 함유하는 액상 매질로서, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알코올(구체적으로 에탄올), 물 또는 이의 조합일 수 있다. 예시적 구체예에 따르면, 수계 혼화성의 졸-겔 반응물 내 무기 산화물(구체적으로 실리카) 전구체의 량은 액상 매질 기준으로, 예를 들면 약 5

내지 20 체적%, 구체적으로 약 8 내지 15 체적%, 보다 구체적으로 약 9 내지 12 체적% 범위 내에서 조절될 수 있다. 또한, 예시적으로, 수계 혼화성의 졸-겔 반응물의 pH는, 예를 들면 약 2 내지 13, 구체적으로 약 4 내지 10, 보다 구체적으로 약 7 내지 8 범위일 수 있다. 또한, 졸-겔 반응은, 예를 들면 약 20 내지 100 ℃, 구체적으로 약 30 내지 70 ℃, 보다 구체적으로 약 40 내지 50 ℃ 범위에서 수행될 수 있다.

[0087] 예시적 구체예에 따르면, 이러한 수계 혼화성의 졸-겔 반응물은 액상 유체 형태로 제3 미세채널(15, 15')를 통하여 도입되며, 이의 주입 속도 또는 유속은, 예를 들면 약 0.5 내지 2000 μl/min, 구체적으로 약 1 내지 1000 μl/min, 보다 구체적으로 약 5 내지 500 μl/min의 범위 내에서 정하여질 수 있다. 또한, 퀜칭 영역(16)의 폭 및 높이는 각각 예를 들면 약 25 내지 2000 ㎛(구체적으로 약 50 내지 1000 ㎛) 및 약 25 내지 2000 ㎛(구체적으로 약 50 내지 1000 ㎛) 범위 내에서 정하여질 수 있으나, 이는 예시적인 취지로 이해될 수 있다.

[0088] 택일적 구체예에 따르면, 졸-겔 반응물은 실리카 전구체 대신에 졸-겔 반응이 가능한 다른 무기산화물 전구체를 함유할 수 있다. 이와 같이 실리카 이외의 무기산화물의 예로서, 티타니아, 이트리아(Y_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등을 예시할 수 있다.

[0089] 졸-겔 반응물이 티타니아 전구체를 함유하는 경우, 이러한 티타니아 전구체의 예는 티타늄(IV) 부톡사이드, 티타늄(II) 클로라이드, 티타늄(III) 클로라이드, 티타늄(IV) 클로라이드, 티타늄 디이소프로폭사이드 비스(아세틸아세토네이트), 티타늄(IV) 에톡사이드, 티타늄(IV) 이소프로폭사이드, 티타늄(IV) 프로폭사이드 등일 수 있고, 이중 1 또는 2종을 사용할 수 있다. 졸-겔 반응물이 이트리아 전구체를 함유하는 경우, 이트리아 전구체의 예는 이트륨 아세테이트, 이트륨 아세틸아세토네이트, 이트륨 부톡사이드, 이트륨 클로라이드, 이트륨 이소프로폭사이드, 이트륨 니트레이드, 이트륨 설페이트 등일 수 있고, 이중 1 또는 2종을 사용할 수 있다. 또한, 졸-겔 반응물이 지르코니아 전구체를 함유하는 경우, 지르코니아 전구체의 예는 지르코늄(IV) 아세테이트, 지르코늄(IV) 아세틸아세토네이트, 지르코늄(IV) 부톡사이드, 지르코늄(IV) 에톡사이드, 지르코늄(IV) 프로폭사이드 등일 수 있고, 이중 1 또는 2종을 사용할 수 있다.

[0090] 전술한 바와 같이 실리카 이외의 금속산화물의 전구체를 함유하는 액상 매질로서, 예를 들면 탄소수 1 내지 4의 알코올(구체적으로 에탄올), 물 또는 이의 조합을 사용할 수 있으며, 또한 수계 혼화성 졸-겔 반응물의 pH는, 실리카 전구체 함유 졸-겔 반응물에서와 유사하게 예를 들면 약 2 내지 13, 구체적으로 약 4 내지 10, 보다 구체적으로 약 7 내지 8 범위 내에서 조절될 수 있으나, 이는 예시적으로 이해될 수 있다.

[0091] 상술한 졸-겔 반응 결과, 무기 산화물(구체적으로 실리카) 겔 내에 나노입자가 매립된(embeded) 형태의 복합체가 형성될 수 있다. 이때, 주목할 점은 반응 영역 내에서 형성된 나노입자의 합성 반응이 인-시튜 퀜칭 영역 내 졸-겔 반응에 의하여 퀜칭되어 추가적인 성장이 억제되는 바, 졸-겔 반응 생성물 내에 매립된 나노입자를 모니터링함으로써 밀리센컨드 스케일의 짧은 시간에 합성된 나노입자의 성상 등을 정확하게 파악할 수 있다는 것이다. 즉, 졸-겔 반응에 의하여 형성된 무기산화물은 나노입자의 합성 반응에 대한 퀜처(quencher)로 작용하게 되는 것이다.

[0092] 이와 같이, 반응 영역 후단에 연속적으로 졸-겔 반응에 의한 퀜칭 영역을 구비함으로써 나노입자의 성상 및/또는 합성 단계(핵 생성, 융합, 숙성 및/또는 성장)를 밀리세컨드 스케일로 모니터링할 수 있고, 따라서 기존에 알려지지 않은 나노입자의 합성 경로를 파악할 수 있다. 더욱이, 이러한 인-시튜 졸-겔 반응에 의하여 미세액적과 같은 제한된 용적의 마이크로반응기 내 나노입자의 핵 생성 및 성장이 조절됨으로써 나노입자의 합성 경로 중 가장 중요한 초기 단계에 관한 성상을 정확하게 규명할 수 있다. 이러한 모니터링 결과에 근거하여 반응 영역의 반응 시간에 영향을 미치는 적어도 하나의 파라미터 또는 변수를 변경하여 반응 시간을 밀리세컨드 스케일로 정확하게 조절할 수 있고, 더 나아가 원하는 성상의 나노입자를 제조할 수 있다.

[0093] 한편, 일 구체예에 따르면, 퀜칭 영역(16) 내에서 이루어진 졸-겔 반응 생성물로부터 나노입자를 모니터링하기 위한 장치로는 투과전자 현미경(구체적으로, 고해상도 투과전자 현미경), XRD, UV-Vis 등을 단독으로 또는 함께 이용할 수 있다.

[0094] 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 명확히 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적에 불과하며 발명의 영역을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0095] 실시예

[0096] 본 실시예에서 사용된 물질 및 실험 절차는 하기와 같다:

[0097] - 소디움 테트라클로로팔라데이트(Sodium tetrachloropalladate (II) (>99.99%, Aldrich)), 브롬화 칼륨(FT-IR

grade, ≥99% trace metals basis, Aldrich), 염화칼륨(BioReagent, ≥99.0%), L-아스코르브산(Reagent grade, 결정), 폴리비닐피롤리돈(M_w: 약 55,000, Aldrich), 헥사데칸(99%, Aldrich), 에탄올(200 proof, ACS reagent, ≥99.5%, Aldrich) ABIL EM 90 (개질된 폴리에테르-폴리실록산, Evonik Industry), 및 TEOS(Wako) 각각은 추가적인 정제 과정 없이 시판 중인 종류를 입수하여 그대로 사용하였다.

[0098] 또한, (111) 실리콘 웨이퍼는 샘플 관찰을 위하여, K1 solution(대전, 한국)으로부터 구입하여 다이아몬드 커터를 이용하여 1㎝ × 1㎝ 크기의 슬라이스로 절단하였다. 탈이온수로서 Millipore purification system (Billerica, MA, USA)로부터 입수 가능한 Milli-Q 워터를 사용하였다.

[0099] - 본 실시예에서 실리카 겔 내에 매립된 Pd 나노입자(NP) 샘플은 하기와 같이 처리한 후에 TEM 분석을 실시하였다. 상층액(연속 상, 헥사데칸)을 디캔팅하였고, 남은 샘플을 원심분리한 후에 에탄올 내에서 재분산시켰다. 에탄올 세척 및 재분산을 반복하였다. TEM 사진은 200 kV의 가속 전압으로 작동하는 Tecnai G2 F20 (FEI, 미국)을 이용하여 촬영하였다.

[0100] 100 μL의 Pd NPs@SiO_2 용액을 TEM 그리드(FCF300-CU, Formvar/Carbon 300 Mesh, Copper, Electron Microscopy Science) 상으로 한 방울씩 캐스팅하였고, 상온에서 건조시켰다. Pd 나노입자의 평균 사이즈 및 표준 편차는 TEM 이미지 내 약 200개의 입자를 사용하여 이미지 처리 툴(Image J 1.50i)에 의하여 측정하였다.

[0101] 또한, XRD 분석은 동일한 샘플을 이용하여 수행되었는 바, Thin-Film X-Ray Diffractometer (Ultima IV, RIGAKU, 일본)을 이용하여 측정하였다.

[0102] - 미세유체 액적 생성장치의 제작

[0103] 접합(merging) 플랫폼을 구비한 미세유체 액적 생성장치를 제작하기 위하여 통상의 소프트 리소그래피 테크닉을 이용하였다. 접합 영역을 구비한 흐름-포커싱 액적 생성장치는 4-인치 실리콘 웨이퍼 상에 형성하였고, 이는 HMDS(hexamethyldisilazane; ReagentPlus㎭, 99.9% Aldrich)으로 처리하여 표면을 소수화하였다. 네거티브 포토레지스트 SU-8 50 (MicroChem, 미국)을 실리콘 웨이퍼 상으로 10초 동안 1000 rpm에서 스핀-코팅하였고, 그 다음 30초 동안 2000 rpm에서 스핀-코팅하였다. 웨이퍼는 8분 동안 65℃에서 소프트-베이킹한 후에 25분 동안 95℃에서 소프트-베이킹하여 잔여 용매를 증발시켰다. 투명 필름 포토마스크를 통하여 자외선(10 mJ $cm^{-2}s^{-1}$)을 SU-8 50 상에 40초 동안 조사하여 고화시켰고, 이후 미세패턴을 경화시키기 위하여 각각 1 분 및 8 분 동안 65 ℃ 및 95℃에서 후-베이킹하였다.

[0104] PDMS 캐스팅을 통하여 미세채널, 액적 생성장치, 그리고 가열, 접합 및 퀜칭 영역을 제작하였다. PDMS는 1 : 10의 비율로 경화제와 혼합하였다. 그 다음, PDMS 및 경화제의 혼합물을 SU-8 몰더 상에 붓고, 30분 동안 완전히 탈가스시켰으며, 그리고 8 시간 동안 오븐 내에서 85℃로 열 경화시켰다.

[0105] 본 실시예에서는 액적 반응기를 이용하여 Pd 나노입자의 균일한 핵 생성 및 성장을 유도하였다. 또한, Pd 나노입자의 합성 반응은 제작된 칩 상에서 에탄올과 탈이온수(반응 용매) 내에 용해된 TEOS를 접합함으로써 순간적인 졸-겔 가수분해 및 축합 반응을 통하여 퀜칭시켰다. 퀜칭이 일어나기에 앞서 미세유체 채널 길이를 변화시켜 반응 시간(200, 400, 600, 800, 및 1000 ms)을 조절함으로써 밀리세컨드 스케일의 시간 경과 후 Pd 나노입자의 합성 궤적을 모니터링할 수 있도록 하였다.

[0106]

[0107] 미세채널 내 졸-겔 반응을 통한 Pd 나노입자 합성 반응의 퀜칭

[0108]

[0109] 도 2a는 순간적인 Pd 나노입자의 퀜칭이 일어나는 인-시튜 졸-겔 반응(중합 반응)을 통하여 Pd 나노입자의 합성 반응을 밀리세컨드(ms) 시간 스케일로 모니터링하기 위한 미세유체 디바이스의 개략적인 구성을 도시한다. 이때, 흐름-포커싱(집중) 타입의 미세유체 액적 발생장치 및 가장 외측의(outermost)의 코-플로우 미세채널은 통상의 소프트 리소그래피 테크닉을 이용하여 통합하였다. 밀리세컨드 시간 스케일 모니터링 마이크로디바이스는 2개의 주된 구성 요소로 이루어져 있는 바, 이중 하나는 나노입자 합성 반응기로 기능하는 4.19 nL의 수계 액적을 균일하게 생성하는 미세액적 생성장치이고, 나머지는 반응 퀜칭 저수조로 작용하는 최외측 코-플로우(에탄올에 용해된 10v/v% TEOS) 흐름이다.

[0110] 액적 생성부에서는 2개의 수계 흐름, 즉 소디움 테트라클로로팔라데이트(Na_2PdCl_4, 3mL 탈이온수 내 57 mg), 그

리고 탈이온수(8 mL)에 용해된 폴리비닐피롤리돈(PVP, 105 mg), L-아스코르브산(L-AA, 60 mg) 및 브롬화칼륨(KBr, 300 mg)의 혼합물이 존재하며, 도 2a에 도시된 바와 같이 분산 상을 형성하였다.

[0111] 2개의 수계 상의 유속은 각각 1.25 ㎕/min이었고, 상기 구성 요소 간 몰 비는 일정하게 유지하였다. 탄화수소 오일(Hexadecane, Aldrich)을 미세유체 채널 내 연속 상으로 3.0 ㎕/min으로 주입하였고, 이때 3 중량%의 ABIL EM 90의 계면활성제를 첨가하여 생성된 미세액적을 안정화시켰다. 그 결과, 흐름-포커싱 디바이스는 Pd 나노입자 합성을 위한 높은 처리량의 균일한 액적 반응기(각각 4.19 nL)를 생성하였다.

[0112] 일단 Na_2PdCl_4, PVP, L-AA 및 KBr을 함유하는 수계 흐름이 상기 흐름-포커싱 영역에서 접합되면, 이는 미세액적으로 분할되었고, 미세액적은 가열 영역을 통과하였다. 가열 영역은 필름 히터로 이루어지며 45℃로 유지되었다. 또한, 액적은 도 2c 및 도 2e에 도시된 바와 같이, 필름 히터 상의 구불구불한 미세채널을 통과하였다. Pd 나노입자 합성용 반응물은 미세액적 내에서 균일하게 혼합되었고, 극히 작은 체적을 가지면서 균일한 Pd 나노입자가 정확하게 합성될 수 있었다.

[0113] 본 실시예에서는 미세채널 내 Pd 나노입자의 인-시튜 성장 억제를 유도하기 위하여, 10% v/v TEOS/에탄올이 5.5 ㎕/min의 유속으로 가장 외측의 미세채널을 통하여 주입되었는 바, 여기서 수계 액적과 연속 흐름(도 2a에서 푸른색 채널) 간에 접합(merge)이 이루어졌다. 가장 외측의 미세유체 흐름에서는 에탄올의 존재로 인하여 계면 장력이 감소하였고, 채널 표면 상에서의 젖음성이 현저히 증가하였다. 따라서, 가장 외측의 흐름은 분할된 액적 상이 아닌 연속 상으로서 퀜칭 영역을 통과하였다.

[0114] Pd 나노입자 합성을 위한 모든 반응물을 함유하는 수계 미세액적이 접합 영역에서 가장 외측의 연속 흐름(에탄올에 용해된 TEOS)과 접촉할 경우, 수계 상은 양쪽 면 상에서 에탄올 상 내로 신속하게 접합되거나 합쳐진 반면, 오일 상은 채널의 중앙 부위를 따라 흐르는 것이 관찰되었다. 도 2c에 도시된 바와 같이 양쪽 면 상에서 졸-겔 반응이 개시되었다. 졸-겔 반응(TEOS의 가수분해 및 축합 반응)은 TEOS가 물과 만나자마자 일어났다.

[0115] 졸-겔 가수분해는 졸-겔 전이를 가이드하여 pH 7-8(실리카의 등전점 초과)에서 실리카로 이루어지는 강성의 겔을 생성하였다. 일단 실란올(Si-OH 중간체)이 생성되면, 실리카 표면 상의 화학적으로 결합된 히드록시기(알콕시실란으로부터 Si-O-Si 화학 결합의 네트워크 구조를 형성하는 가용성 실록산과 추가적으로 반응할 수 있음)로 인하여 실리카 구체를 형성할 수 있다. 후속적으로, 겔은 상온에서 건조시키는 방식으로 처리된다. 이와 같이 형성된 실리카는 Pd 나노입자를 매립하여 Pd 나노입자의 합성 반응을 퀜칭시킬 수 있고, 추가적인 성장은 억제될 수 있다(도 2b 참조). 그 결과, 제한된 미세유체 반응기 내 Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장이 인-시튜 졸-겔 반응을 통하여 조절되어 Pd 나노입자의 합성 궤적에 있어서 중요한 초기 단계에 대한 연구를 가능하도록 함이 확인되었다.

[0116] <u>Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장을 위한 반응 시간의 조절</u>

[0117] 수십 밀리세컨드의 시간 스케일에서 Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장을 관찰하기 위하여, 반응 시간을 변화시키면서 가장 외측의 연속적인 코-플로우 흐름과 Pd 나노입자를 합성하는 미세액적을 접합시켰다. 반응 시간은 가열 영역 내 구불구불한 미세채널의 길이에 의하여 조절되었으며, Pd 나노입자의 합성을 위한 반응 시간은 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000, 및 5,000 ms으로 조정되었다. Pd 나노입자를 미세액적 내에서 지정된 시간으로 합성한 후, Pd 나노입자가 혼입된 실리카(Pd@SiO_2) 복합체를 추가적인 특성화를 위하여 바이얼 내에 수집하고 에탄올로 3회 세척하였다.

[0118] 반응 시간은, 도 3a에 나타낸 바와 같이, 분산 상 및 연속 상의 유속의 합 및 미세채널의 치수에 기초하여 산출하였다. 구불구불한 미세채널의 높이 및 폭(각각 75 μm 및 222 μm) 및 분산 상과 연속 상의 유속(총 5.5 ㎕/min)에 따르면, 액적의 선형 유속은 하기 수학식 1과 같이 5510 μm s^{-1}으로 산출되었다.

[0119]

[0120] [수학식 1]

[0121] $$\frac{5.5\ \mu L}{min} \times \frac{(10\ cm)^3}{1\ L} \times \frac{1}{222 \times 75\ (\mu m)^2} = 5510\ \mu m/s$$

[0122] 도 3b 내지 3i에 나타낸 바와 같이(5000 ms의 경우는 제외함), 가열 영역 상의 구불구불한 미세채널의 길이는

각각 1102, 2204, 3306, 4408, 5510, 11020, 및 27550 μm으로 특정되었다. 따라서, 각각 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 2000, 및 5000 ms의 합성 시간 조절이 성공적으로 달성되었다.

[0123] Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장의 밀리세컨드 시간 경과 모니터링

[0124] Pd 나노입자 합성의 인-시튜 졸-겔 반응-매개된 밀리세컨드 시간 스케일 모니터링을 미세유체 디바이스 상에서 수행하였다. 먼저, 2개의 대조군 실험(비-퀜칭 및 에탄올 퀜칭)을 수행함으로써 Pd 나노입자의 퀜칭을 위한 졸-겔 반응의 유효성을 평가하였다(도 4 참조). 합성된 Pd 나노입자(반응 시간: 1초)의 사이즈 및 형태학적 특징에 비추어, 졸-겔 퀜칭 방법은, 비-퀜칭 및 에탄올 퀜칭 접근방식과 비교하면, 보다 작은 사이즈, 보자 좁은 사이즈 분포 및 균일한 형상을 나타내었다. 졸-겔 퀜칭의 경우에 있어서 Pd 나노입자 사이즈(3.84±0.58 nm)는 비-퀜칭의 1/4, 그리고 에탄올 퀜칭의 1/2 수준이었다. 따라서, 미세유체 플랫폼 상에서 Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장의 인-시튜 조절을 위한 퀜처로서 졸-겔 반응을 채택하는 것이 합리적임을 알 수 있다.

[0125] 도 5와 관련하여, 45℃에서 50 ms에서 5000 ms까지 시간 스케일을 변화시키면서 Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장을 모니터링하였다.

[0126] 제조된 Pd NP@SiO_2는 투과전자 현미경(TEM) 내에서 분석하였고, 사이즈 및 형태학적 특징은 하기와 같이 측정되었다:

[0127] Pd 나노입자의 사이즈는 각각 2.59±0.22, 2.75±0.24, 3.22±0.25, 3.62±0.24, 3.48±0.36, 3.73±0.33, 3.83±0.28, 3.84±0.26, 및 3.88±0.33 nm로 변화하였다. Pd 나노입자의 사이즈 및 사이즈 분포에 대한 시간-경과(time-lapse) 경향을 도 5 및 도 6에 나타내었다. 나노입자 합성 궤적은 크게 3가지 주된 단계로 구분될 수 있다: 회합 또는 집합(aggregation), 융합(coalescence) 및 숙성; 그리고 정상 상태(steady state). 초기 상태에서 400 ms까지의 반응 시간에서, 핵 및 준안정성(metastable) 입자 집합이 일어나 Pd 나노입자의 사이즈는 2.59±0.22에서 3.62±0.24 nm까지 증가하였다. 집합 단계 후, 400 내지 600 nm의 반응 시간에서는 융합 및 숙성 과정이 이루어졌는 바, Pd 나노입자의 사이즈 변동은 3.62±0.24 nm와 3.48±0.36 nm 사이로 유도되었다. 입자 사이즈 변동은 합성 과정 중 준안정성 나노입자의 일종의 용해(dissolution)로부터 기인하는 것으로 판단된다.

[0128] 마지막으로, Pd 나노입자의 성장은 공간적으로 제한된 반응기 내 한정된 전구체 농도로 인하여 약 3.8 nm의 입자 사이즈에서 정상 상태에 도달하였다.

[0129] 도 7을 참조하면, 고해상도 TEM 사진은 인접하는 입자의 융합 현상을 명확히 보여주는 바, 이는 나노입자의 공격적인 핵 생성 및 성장을 뒷받침한다. 특히, 50 ms에서 400 ms까지의 초기 반응시간에서 입자 대 입자의 융합은 Pd 나노입자 표면 상에서 핵 자체의 배향된 부착(oriented attachment)에 비하여 입자 사이즈의 급격한 증가에 기여하는 점이 관찰되었다.

[0130] 고해상도 TEM에 의한 Pd 나노입자의 사이즈 분포 분석 이외에도, XRD 피크 분석을 통하여 형태학적 변화를 개략적으로 모니터링하였다. 이와 관련하여, 도 8은 50 ms에서 5000 ms까지의 시간-경과 XRD 피크를 보여준다. 또한, 하기 표 1에서는 미세유체 채널 상에서의 졸-겔 반응을 통하여 퀜칭된 Pd 나노입자의 사이즈 분포를 나타낸다.

표 1

[0131]

	50 ms	100 ms	200 ms	400 ms	600 ms	800 ms	1000 ms	2000 ms	5000 ms
평균 사이즈 (nm)	2.59	2.75	3.22	3.62	3.48	3.73	3.83	3.84	3.88
표준편차 (nm)	0.22	0.24	0.25	0.24	0.36	0.33	0.28	0.26	0.33

[0132] 도 8에 따르면, 도 5 및 표 1에서와 유사하게, 상기 도면 내 (111) 면(facets)의 회절 피크 세기는 미리세컨드 시간 스케일의 피크 경향과 동일하였다.

[0133]

[0134] 결론

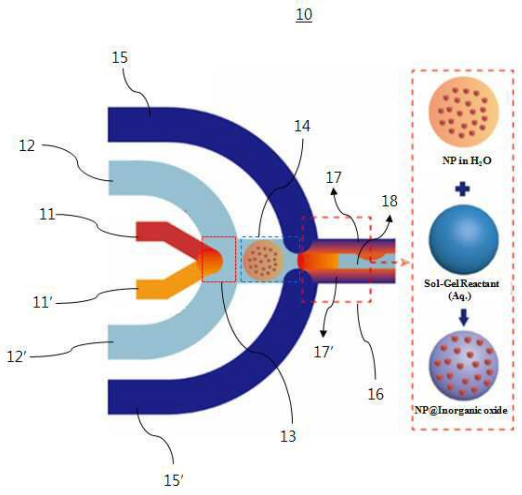
[0135] 본 실시예에서는 Pd 나노입자의 핵 생성 및 성장의 초기 단계를 관찰하기 위하여 밀리세컨드 시간 스케일의 모니터링 미세 디바이스를 이용하였다. 미세액적 반응기는 가장 외측의 연속적 흐름(에탄올에 용해된 TEOS)과 접합되어 실리카 겔을 형성하였는 바, 상기 실리카 겔은 Pd 나노입자의 합성 반응에 대한 퀜처로 작용하였다. 실리카 겔 내에 Pd 나노입자를 매립함으로써(Pd@SiO_2) 밀리세컨드 스케일의 반응 시간을 정확하게 조절할 수 있었다. 고해상도 TEM 및 XRD 분석을 통하여 Pd 나노입자가 이의 합성 시 핵 생성 및 성정 과정 중 사이즈 변동 및 입자-입자 융합을 거친다는 점이 확인되었다.

[0136] 이처럼, 밀리세컨드 시간 스케일로 모니터링할 수 있는 미세 디바이스는 나노입자의 핵 생성 및 성장을 관찰하기 위한 개선된 플랫폼을 제공함으로써 나노입자의 합성 궤적을 파악할 수 있는 방안을 제공함이 확인되었고, 이에 기초하여 나노입자의 성상 역시 조절 가능함을 알 수 있다.

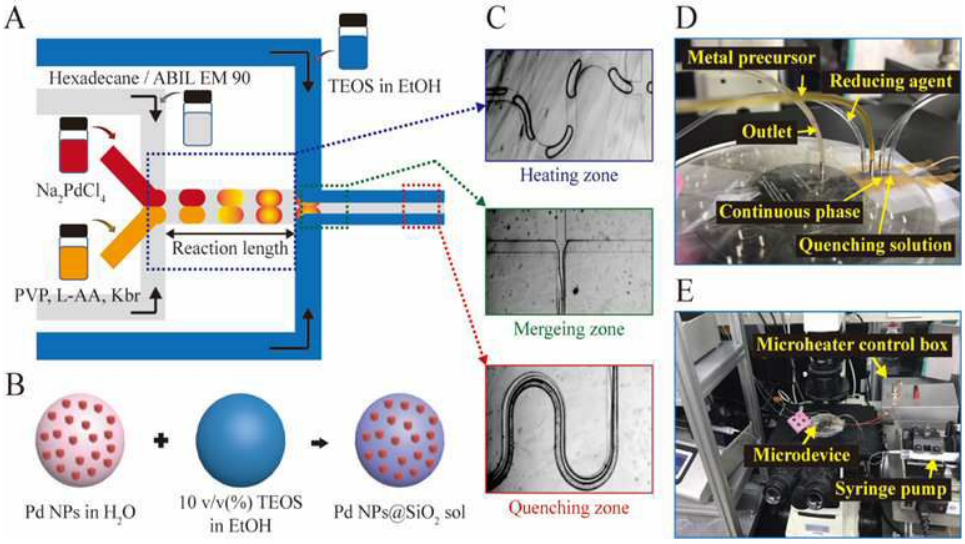
[0137] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로, 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

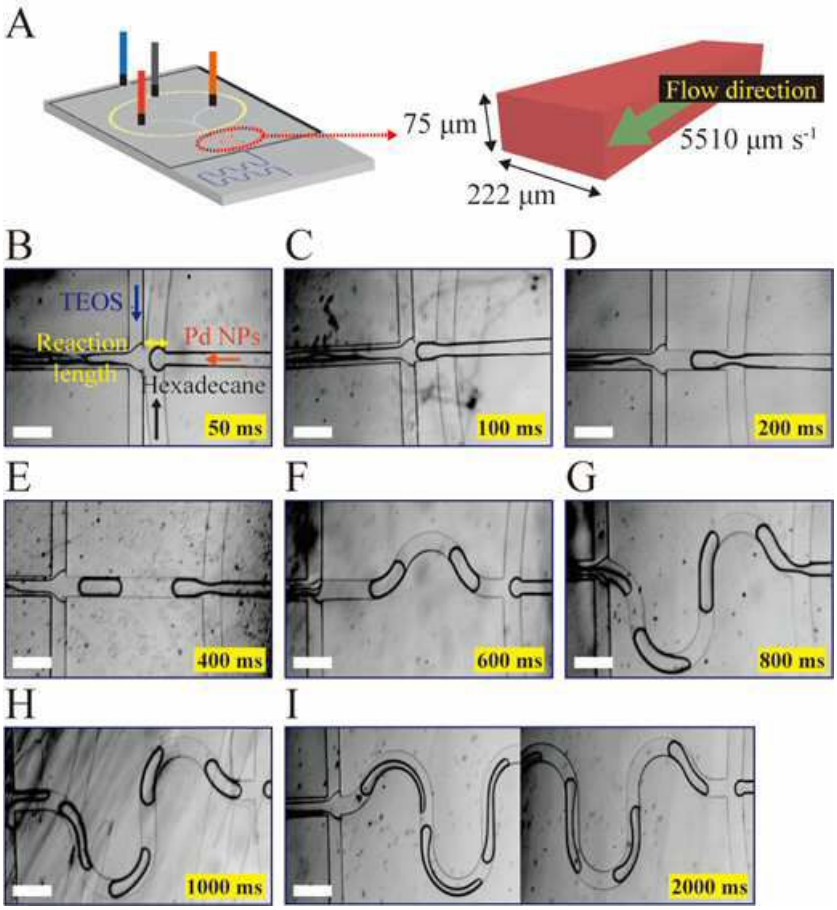
도면1



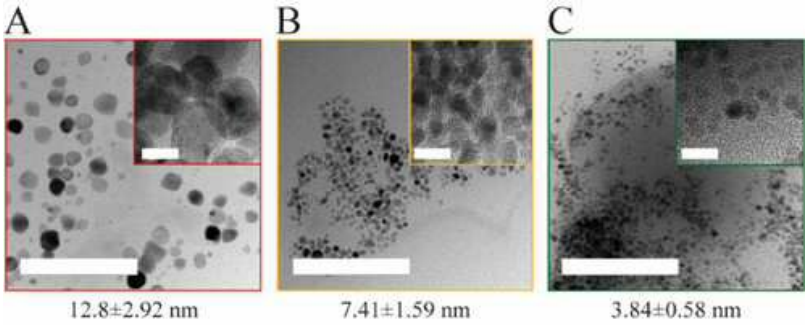
도면2



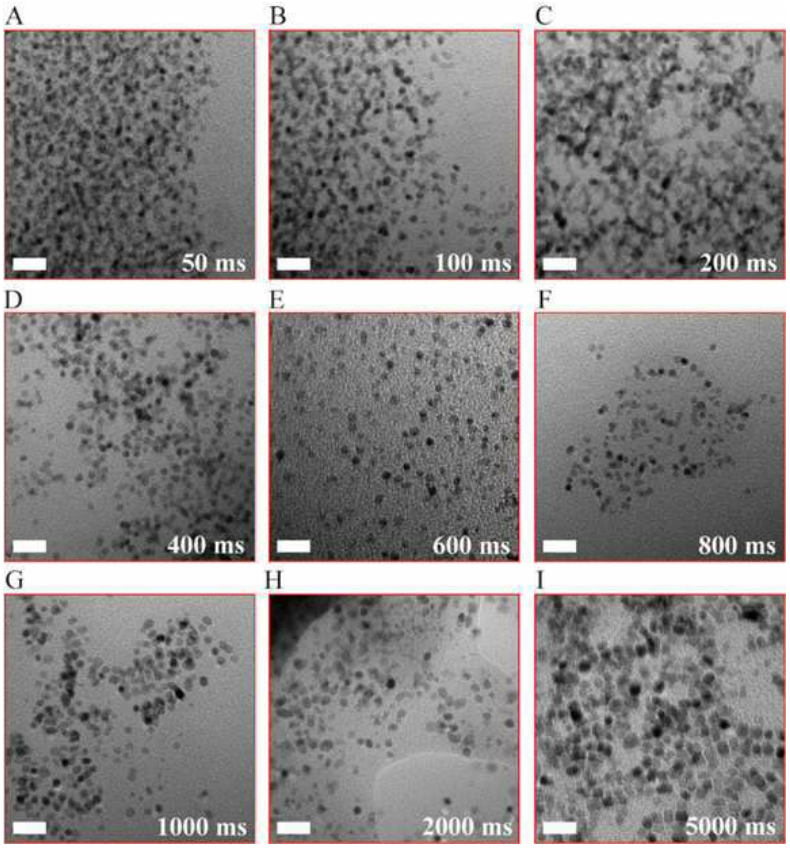
도면3


A
75 μm
Flow direction
5510 μm s-1
222 μm
B
TEOS
Reaction length
Pd NPs
Hexadecane
50 ms
C
100 ms
D
200 ms
E
400 ms
F
600 ms
G
800 ms
H
1000 ms
I
2000 ms

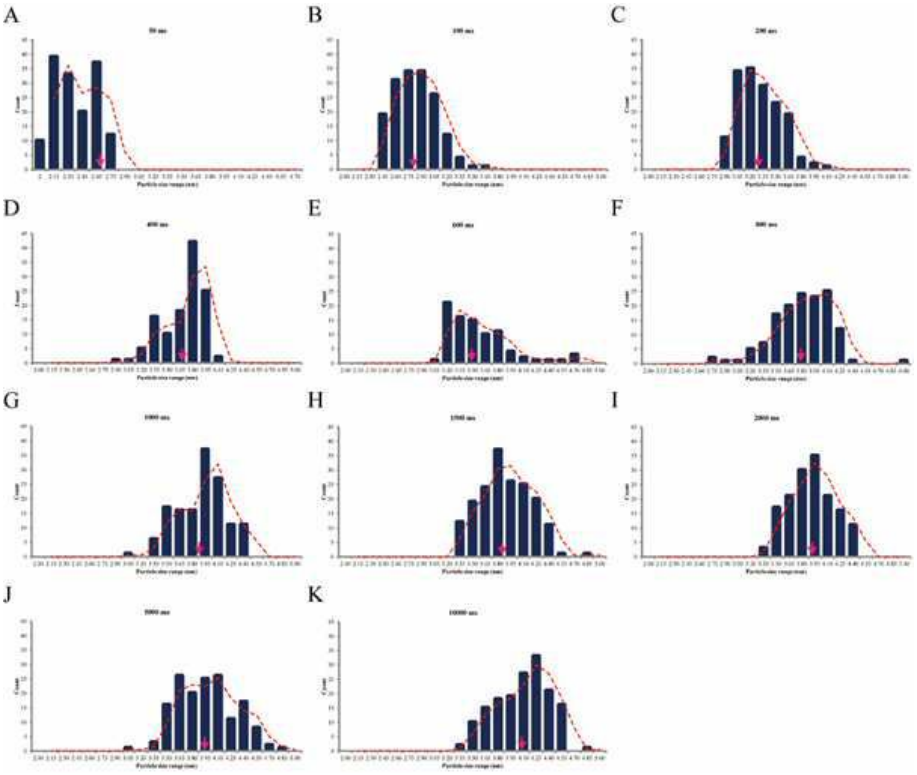
도면4


A
B
C
12.8±2.92 nm
7.41±1.59 nm
3.84±0.58 nm

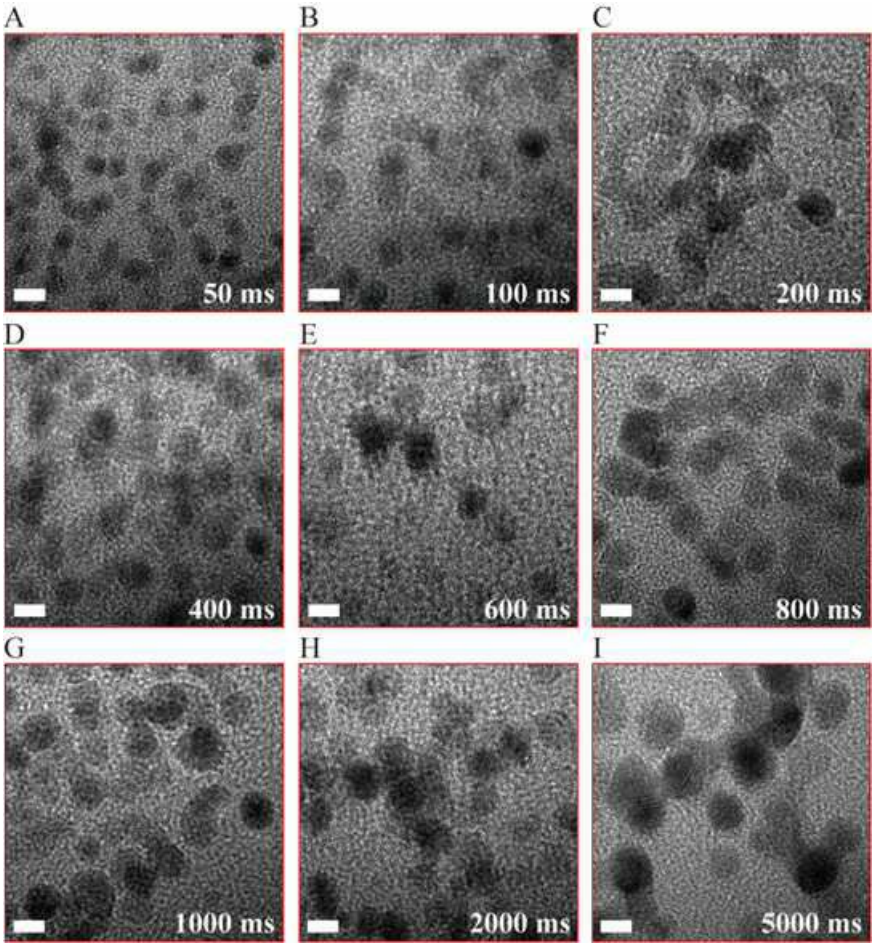
도면5


A
B
C
50 ms
100 ms
200 ms
D
E
F
400 ms
600 ms
800 ms
G
H
I
1000 ms
2000 ms
5000 ms

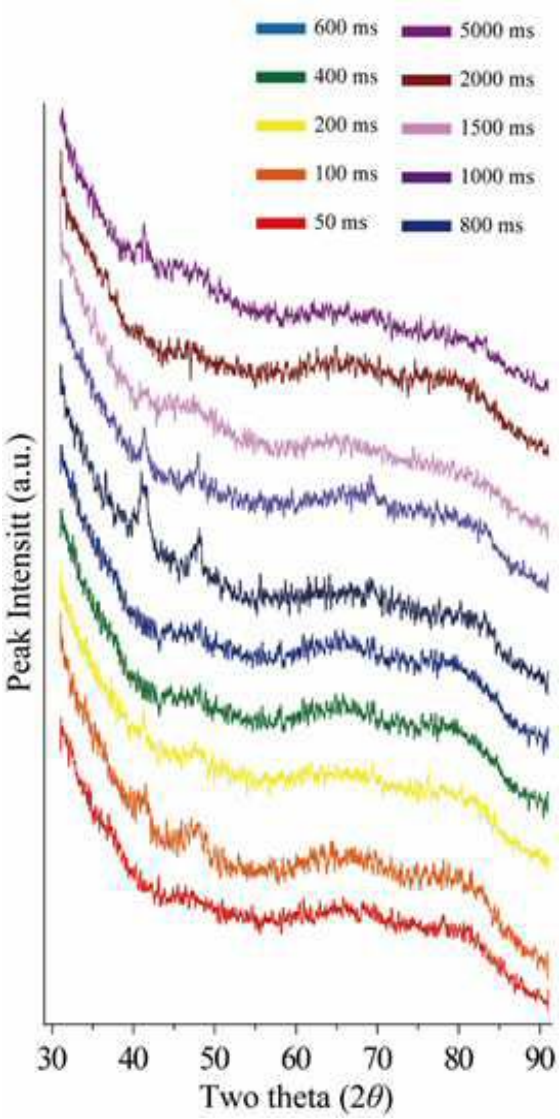
도면6


A
B
C
D
E
F
G
H
I
J
K

도면7


A
50 ms
B
100 ms
C
200 ms
D
400 ms
E
600 ms
F
800 ms
G
1000 ms
H
2000 ms
I
5000 ms

도면8


600 ms
5000 ms
400 ms
2000 ms
200 ms
1500 ms
100 ms
1000 ms
50 ms
800 ms
Peak Intensitt (a.u.)
30
40
50
60
70
80
90
Two theta (2θ)