



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0029138
(43) 공개일자 2013년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 19/00 (2006.01) B01J 19/02 (2006.01)
B01J 10/02 (2006.01) C07C 245/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0092321
(22) 출원일자 2011년09월14일
심사청구일자 2011년09월14일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김동표
대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 905호 (어은동, 한빛아파트)
박찬필
경기도 용인시 기흥구 마북동 정광아파트 102동 404호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 웰-엘엔케이

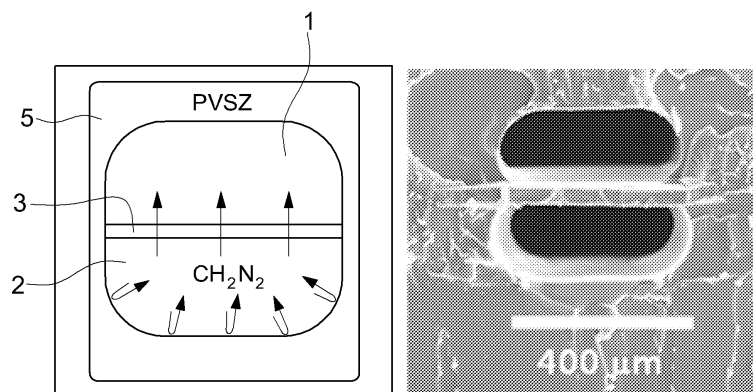
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이중 채널 마이크로리액터, 그의 제조방법 및 그를 이용한 기-액 혼합반응 방법

(57) 요약

기체 투과막으로 분리된 평행한 이중 채널의 내벽을 내화화성 물질로 코팅한 마이크로리액터와 이를 이용하여 기-액 혼합 반응을 실행할 수 있도록 하여 생성물의 수율을 극대화시킬 수 있도록 한 이중 채널 마이크로리액터, 그의 제조방법 및 그를 이용한 기-액 혼합반응 방법이 개시되어 있다. 본 발명에 따른 기-액 혼합반응방법은 마이크로리액터를 사용하는 기-액혼합반응 방법으로서, 일종 이상의 액체 용액을 상층채널에 투입시키고, 다양한 기체를 하층채널에 투입시킨 후, 하층채널에서 반응 생성된 기체생성물이 기체투과막을 통과하여 상층채널로 확산되어 상층채널에서 액체 반응물과 반응하여 반응생성물을 획득하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

람 아와타 마우라

대전광역시 유성구 대학로163번길 69, 204호 (공동)

이장한

대전광역시 대덕구 범2동 보람아파트 104동 602호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-0061983

부처명 교육과학기술부

연구사업명 창의적연구진흥사업

연구과제명 미세유체응용화학연구단

주관기관 충남대학교

연구기간 2011.03.01 ~ 2012.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

상층채널, 하층채널, 및 그들 사이에 접합되어 설치되는 기체투과막으로 구성되는 마이크로리액터에 있어서,
상기 상층채널과 하층채널의 내측면에 내화학성물질이 코팅된 코팅층을 구비하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 내화학성물질은, 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane(PVSZ)), 폴리카르보실란(polycarbosilane(PCS)), 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol(PEG)), 테트라에틸오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate(TEOS)), 투명 불소고분자로부터 선택된 어느 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 마이크로리액터.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 기체투과막은,

폴리다이메틸실록산 (polydimethylsiloxane (PDMS)), 불소 고분자, 고어 시트(gore sheet)와 알루미늄(Alumina), 지르코니아(zirconia), 타이타니아(titania), 및 실리콘카바이드(silicon carbide(SiC))로 이루어진 세라믹 투과막, 또는 음극산화알루미늄(anodic aluminum oxide(AAO))과 같은 금속으로 구성된 물질로부터 선택된 어느 하나의 물질로 제조되는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터.

청구항 4

고분자재료, 유리 또는 석영으로 상층 채널과 하층 채널을 형성하는 단계;

고분자재료 또는 다공성물질로 기체투과막을 형성하는 단계;

내화학성물질에 광 개시제와 열 개시제를 혼합하여 준비하는 단계;

상층채널과 하층채널 표면에 산소 플라즈마 처리하는 단계;

준비된 내화학성물질 혼합물을 상층채널과 하층채널에 스핀코팅하는 단계;

코팅이 완료된 상층채널과 하층채널을 평평한 유리를 이용하여 채널 이외의 부분을 닦아내는 단계;

상층채널과 하층채널을 경화시키는 단계; 및

경화가 완료된 상층채널과 하층채널의 사이에 기체 투과막을 위치시켜 접합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 고분자재료는 폴리다이메틸실록산(PDMS)이고, 상기 내화학성물질은 폴리바이닐실라잔(PVSZ)인 것을 특징으로 하는 마이크로리액터의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 스핀코팅하는 단계에 있어서,

코팅의 두께는 스핀코터의 rpm을 변화시킴에 따라 조절하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 경화 단계는,

자외선 경화기를 이용하여 경화시킨 후에 바로 120~180도의 온도에서 열적 경화를 실시하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 접합 단계는,

110~150도의 오븐에서 4~12시간 동안 방치한 후 냉각시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터의 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 기재된 마이크로리액터를 사용하는 기-액혼합반응 방법으로서, 일종 이상의 액체 용액을 상층채널에 투입시키고, 다양한 기체를 하층채널에 투입시킨 후, 하층채널에서 반응 생성된 기체생성물이 기체투과막을 통과하여 상층채널로 확산되어 상층채널에서 액체 반응물과 반응하여 반응생성물을 획득하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터를 이용한 기-액 혼합반응 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 하층채널에서 반응 생성된 기체생성물이 독성이 강한 다이아조메탄이고, 이를 이용해 기체와 액체의 혼합반응을 실행하는 것을 특징으로 하는 마이크로리액터를 이용한 기-액 혼합반응 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이중 채널 마이크로리액터에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 기체 투과막으로 분리된 평행한 이중 채널의 내벽을 내화학적 물질로 코팅한 마이크로리액터와 이를 이용하여 기-액 혼합 반응을 실행할 수 있도록 하여 생성물의 수율을 극대화시킬 수 있도록 한 이중 채널 마이크로리액터, 그의 제조방법 및 그를 이용한 기-액 혼합반응 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 마이크로리액터(micro reactor)는 마이크로 화학공학에서 통상적으로 폭과 넓이가 수백 마이크로 이하의 채널로 구성된 반응기를 통칭하며, 유체가 미세 채널을 통과하면서 혼합되도록 하고, 혼합된 유체를 배출할 수 있는 반응기를 말한다. 마이크로리액터를 제작하는 기술은 전자공학에서 유래된 방법에서부터, 마이크로 식각기술, 최신의 초정밀 공정기술까지 다양하다. 이러한 선택의 다양성이 3차원 구조와 같이 다양한 형상의 제작을 가능하게 하였다. 기존의 반응기에 사용되었던 재료는 금속을 포함하여 실리콘, 유리, 고분자 재료 등이며, 특히 실리콘은 건식 또는 습식 식각을 이용한 반도체 공정에 주로 활용되고 있다.

[0003] 마이크로리액터를 제작하는 기술은 본 출원인의 공개특허 제10-2011-0024992호 "고분자필름을 이용한 마이크로리액터 및 그의 제조방법"에 개시되어 있다. 이 공개특허는 혼합될 유체가 투입되는 유체투입부, 투입된 유체가 혼합되는 유체혼합부와 혼합된 유체가 배출되는 유체배출부로 이루어지고, 상기 유체혼합부의 기재필름으로 사용되는 열가소성고분자 필름의 성질에 따라서 특정 유체에 대한 내성 및 내열성, 광투과성 등의 특성을 갖는 화학반응용 마이크로 리액터에 대한 기술이다.

- [0004] 또한, 본 출원인의 등록특허 제10-0837829호(2008.06.05)는 무기고분자 및 친수성 고분자를 이용한 미세, 나노 유체소자 및 MEMS 미세구조물 제조방법이 개시되어 있다.
- [0005] 또한, 본 발명자의 2010년에 발표한 논문 "Dual Channel Microreactor for Gas-Liquid Syntheses (Journal of the American Chemical Society, 132, 10102-10106, 2010)"에는 가스-액체 혼합을 위한 이중채널 마이크로리액터가 개시되어 있다. (도 1 및 도 2 참조)
- [0006] 이 논문에 따르면, 도 1에 도시된 바와 같이, 기체 투과막으로 분리된 이중 채널을 가진 마이크로리액터는 기체 투과막을 사이에 두고 각각 상층채널과 하층채널로 구성된다. 이때, 빛 투과성이 좋은 고분자재료 (polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA)를 이용하여 300 μm 너비와 200 μm 깊이의 미세 상층채널을 형성하고, 같은 너비와 깊이의 미세 하층채널을 형성하며, 45 μm 두께의 기체 투과막을 기체 투과성이 좋은 고분자 재료 (polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA)를 이용하여 형성한 후, 각각의 상층 채널과 하층채널을 기체 투과막을 사이에 두고 적층하여 200g 이상의 금속 추를 올려놓은 뒤 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 각 채널과 미세 막이 접합되도록 방치한 후 냉각시켜 제작하였다.
- [0007] 도 2는 이중 채널을 가진 마이크로리액터를 이용하여 기체와 액체의 혼합반응인 옥시데이티브 Heck 반응 (oxidative heck reaction)을 실시한 것을 개략적으로 도시하고 있다.
- [0008] 그러나, 상기와 같은 인용문헌들에 따른 마이크로리액터는 코팅처리들이 되어 있지 않아서, 독성을 갖는 화학물 질등에 취약한 단점이 있다.
- [0009] 기체와 액체의 혼합반응을 위한 기존의 화학반응은 전통적으로 플라스크 내에서 반응이 진행되어져 왔다. 하지만 이러한 반응기는 반응물의 공급이 하나의 플라스크에 한정되어 있으며, 기체와 액체의 혼합 반응 시 두 상의 접촉 면적은 반응 부피에 비하여 매우 한정되어 있다. 반응 부피당 접촉 면적은 반응 부피가 커짐에 따라 작아지기 때문에 반응 부피를 늘리면 반응 수율이 급격히 감소하게 된다. 또한 기체가 액체의 표면에서 확산되어 반응이 진행될 때 일반적으로 높은 압력과 섞어주는 힘, 그리고 초음파와 같은 여러 가지 추가적인 기술이 필요하게 되는 단점이 있다.
- [0010] 이러한 전통적인 플라스크 내 반응의 단점을 극복하고자 모세관 마이크로리액터에서 기체와 액체의 혼합반응을 할 때, 기체와 액체의 혼합 반응을 위해 기체의 버블과 액체의 액적이 조각으로 나뉘어져 흐르며 각각의 버블과 액적의 접촉면으로 반응이 이루어져 반응에 필요한 기체와 액체의 접촉 면적이 상대적으로 증가하는 노력이 최근에 수행되어져 왔다. 하지만, 여전히 반응 수율이 높지 않으며, 하나의 미세유체 채널 안에서 버블과 액적의 유체 흐름을 조절하는 것에 많은 어려움이 있어 그 응용 범위가 제한된다.
- [0011] 매우 독성이 강하고 냄새 없고 폭발적인 기체중의 하나인 다이아조메탄은 유기 화학에서 탄소-탄소, 탄소-헤테로원자 결합에 가장 만능의 반응물로 사용되고 있다. 이러한 다양한 장점에도 불구하고 실험실적인 측면이나 대량으로 사용 시 이러한 기체들의 준비, 분리, 정제, 치환 및 분해에서 그 자체의 폭발성과 독성으로 인해 안전성 확보가 가장 큰 문제로 알려져 있다. 이러한 기체가 여러 가지 안정된 조건에서 선 처리 되어 사용된다 하더라도 여러 가지 불순물에 의해서 이들이 손상될 수 있으며 증류와 같은 기존의 분리 방식은 독성이 강한 기체에는 적합한 분리 방법이 아니고, 다른 여러 가지 방법들 역시 분리 조건을 조절하기 어렵다는 단점들이 있다.
- [0012] 또한, 현재의 마이크로리액터의 주 재료로 사용되는 것 중 내성이 뛰어난 금속과 유리의 경우 마이크로리액터로서의 가공 시 많은 비용과 시간을 들이게 되는 단점이 있으며, 값이 싸고 제조 공정이 단순한 일반적으로 사용되는 물질인 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane (PDMS))은 그 물성이 유기 용매에 취약하여 여러 유기 합성 응용반응에 제한이 따른다.
- [0013] 이러한 요소들에 의하여 기존의 마이크로리액터 내에서의 반응은 여전히 문제점을 보였으며, 기존의 플라스크 반응과 마이크로리액터의 단점을 보완하며 저비용 단순 공정을 통해 쉽고 빠르게 제작 가능할 수 있는 새로운 마이크로리액터의 도입이 필요하다.
- [0014] 또한, 종래의 플라스크 반응기 및 단일 모세관 마이크로리액터는 낮은 부피당 접촉 면적의 특성으로 인해 기체와 액체의 낮은 접촉 면적과 각각의 액적의 압력조절의 어려움이 있으며, 빛 투과율이 낮아 광산화 반응을 위

한 광원을 효과적으로 반응기 내부에 공급해 줄 수 없었고, 그 결과 장시간의 반응 시간과 산소 기체의 충분한 공급을 위한 용매의 낭비로 인해 마이크로리액터의 가동 조건이 제한되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 기체 투과막으로 분리된 평행한 이중 채널의 내벽을 내화학적 물질로 코팅함으로써, 유체의 독성에 대한 안전성을 확보할 수 있도록 한 마이크로리액터 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적은 기체와 액체의 혼합 반응에 안정한 기체 투과막으로 분리된 평행한 다중 채널의 내벽을 내화학적 물질로 코팅한 마이크로리액터 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0017] 본 발명의 또 다른 목적은 기체 투과막으로 분리된 다중 채널 마이크로리액터의 구현을 통해 다양한 기체와 액체의 반응에 관련된 응용을 기대할 수 있으며, 단위 면적 당 기존의 단일 채널 마이크로리액터보다 많은 양의 기체와 액체의 접촉 면적을 포함함으로써, 다양한 기체와 액체의 혼합반응을 가능하게 할 수 있도록 한 기-액 혼합반응 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 마이크로리액터는, 상층채널, 하층채널, 및 그들 사이에 접합되어 설치되는 기체투과막으로 구성되는 마이크로리액터에 있어서,
- [0019] 상기 상층채널과 하층채널의 내측면에 내화학적물질이 코팅된 코팅층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 내화학적물질은, 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane(PVSZ)), 폴리카르보실란(polycarbosilane(PCS)), 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol(PEG)), 테트라에틸오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate(TEOS)), 투명 불소고분자로부터 선택된 어느 하나의 물질인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 기체투과막은, 폴리다이메틸실록산 (polydimethylsiloxane (PDMS)), 불소 고분자, 고어 시트(gore sheet)와 알루미늄아(alumina), 지르코니아(zirconia), 타이타니아(titania), 및 실리콘카바이드(silicon carbide(SiC))로 이루어진 세라믹 투과막, 또는 음극산화알루미늄 (anodic aluminum oxide(AAO))과 같은 금속으로 구성된 물질로부터 선택된 어느 하나의 물질로 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에 따른 마이크로리액터의 제조방법은,
- [0023] 고분자재료, 유리 또는 석영으로 상층 채널과 하층 채널을 형성하는 단계;
- [0024] 고분자재료 또는 다공성물질로 기체투과막을 형성하는 단계;
- [0025] 내화학적물질에 광 개시제와 열 개시제를 혼합하여 준비하는 단계;
- [0026] 상층채널과 하층채널 표면에 산소 플라즈마 처리하는 단계;
- [0027] 준비된 내화학적물질 혼합물을 상층채널과 하층채널에 스핀코팅하는 단계;
- [0028] 코팅이 완료된 상층채널과 하층채널을 평평한 유리를 이용하여 채널 이외의 부분을 닦아내는 단계;
- [0029] 상층채널과 하층채널을 경화시키는 단계; 및
- [0030] 경화가 완료된 상층채널과 하층채널의 사이에 기체 투과막을 위치시켜 접합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 고분자재료는 폴리다이메틸실록산(PDMS)이고, 상기 내화학적물질은 폴리바이닐실라잔(PVSZ)인 것을 특징으로

한다.

- [0032] 상기 스핀코팅하는 단계에 있어서, 코팅의 두께는 스핀코터의 rpm을 변화시킴에 따라 조절하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 경화 단계는, 자외선 경화기를 이용하여 경화시킨 후에 바로 120 ~ 180도의 온도에서 열적 경화를 실시하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 접합 단계는, 110 ~ 150도의 오븐에서 4 ~ 12시간 동안 방치한 후 냉각시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 따른 마이크로리액터를 이용한 기-액 혼합반응 방법은,
- [0036] 제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 기재된 마이크로리액터를 사용하는 기-액혼합반응 방법으로서, 일종 이상의 액체 용액을 상층채널에 투입시키고, 다양한 기체를 하층채널에 투입시킨 후, 하층채널에서 반응 생성된 기체생성물이 기체투과막을 통과하여 상층채널로 확산되어 상층채널에서 액체 반응물과 반응하여 반응생성물을 획득하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 하층채널에서 반응 생성된 기체생성물이 독성이 강한 다이아조메탄이고, 이를 이용해 기체와 액체의 혼합 반응을 실행하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에 의해 제조되는 기체 투과막으로 분리되고 내화학성 물질로 구성된 이중 채널을 가진 마이크로리액터는 기체 투과막으로 인해 단위 면적당 기체와 액체의 넓은 접촉 면적을 갖는 특징을 가지고 있으며, 일련의 반응을 연속적으로 수행할 수 있을 뿐만 아니라, 재순환 반응을 가능하게 함으로써 다양한 촉매의 재순환과 광산소화 반응과 같은 광촉매 반응 및 독성과 폭발성이 강한 기체와 여러 유기 용매의 혼합 반응에 사용될 마이크로리액터의 응용을 기대할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 마이크로리액터에 의하면, 폭발성과 독성을 지닌 다양한 기체를 안정하게 이용할 수 있다는 장점이 있다.
- [0040] 본 발명에 의해 제조된 기체 투과막으로 분리되고 내화학성물질로 구성된 이중 채널을 가진 마이크로리액터는 기체투과막으로 두 개의 채널을 분리함으로써 종래의 단일 채널보다 단위 면적당 기체와 액체의 높은 접촉 면적을 갖게 되므로 높은 수율의 반응 결과물을 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1는 종래의 마이크로리액터를 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 종래의 마이크로리액터를 이용하여 기체와 액체의 혼합 반응인 산화 Heck 반응(oxidative Heck reaction)의 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 기체투과막으로 분리되고 내화학성 물질로 코팅된 이중 채널 구조의 마이크로리액터를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 본 발명에 따라 내화학성 물질인 PVSZ가 코팅된 이중채널의 제조공정을 도시한 개략도이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 내화학성물질이 코팅된 마이크로리액터에서 다이아조메탄의 생성, 분리 및 반응을 도시한 개략도이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 이중채널 구조의 마이크로리액터를 도시한 광학 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예에 따른 마이크로리액터, 그 제조방법 및 그를 이용한 기-액혼합 반응 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0043] 본 발명에 따른 마이크로리액터는 기체 투과막으로 분리된 이중 채널로 구성되며, 상기 이중 채널에는 내화학성 물질이 코팅되어 있다.
- [0044] 상기 마이크로리액터의 기체 투과막은 평평한 플라스틱 물질 위에 기체투과성을 지닌 고분자 재료를 스핀 코팅(spin coating)하여 제조하거나 통상의 상업적으로 이용 가능한 다공성의 박막을 포함하며, 기체 투과성을 갖는 폴리다이메틸실록산 (polydimethylsiloxane (PDMS)), 불소 고분자, 고어 시트(gore sheet)와 알루미늄아(alumina), 지르코니아(zirconia), 타이타니아(titania), 및 실리콘카바이드(silicon carbide(SiC))로 이루어진 세라믹 투과막, 또는 음극산화알루미늄 (anodic aluminum oxide(AAO))과 같은 금속으로 구성된 물질들이 이에 해당된다.
- [0045] 이중의 미세 채널과 기체투과막의 접합공정은 고분자 재료의 용융점 아래의 온도로 가온 가압시켜 기체 투과막을 기준으로 두 개의 채널을 일체로 접합시키는 것이나 물리적 힘으로 결합시키는 공정을 포함한다.
- [0046] 또한, 상기 이중의 미세 채널은 유체가 유입되는 유체 투입부, 투입된 유체가 흐르는 미세 채널부 또는 유입된 유체가 배출되는 유체 배출부를 형성하며, 유리나 폴리다이메틸실록산(polydimethylsiloxane (PDMS)) 및 빛 투과성이 좋은 물질로 제조된다.
- [0047] 상기 미세 채널은 수 마이크로론으로부터 수백 마이크로론의 두께와 수 마이크로론으로부터 수 밀리미터의 너비로 사용 목적에 따라 미세 채널의 깊이와 너비를 조절하여 제조될 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 기체 투과막으로 분리된 이중 채널을 가진 마이크로리액터를 이용한 광산화 반응은 기존의 플라스크 반응기에서의 낮은 기체와 액체의 접촉면적과 낮은 광자(photon)의 공급으로 인한 낮은 반응 수율을 획기적으로 상승시킬 수 있는 것이다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 기체 투과막으로 분리되고 내화학성 물질로 구성된 이중 채널을 가진 마이크로리액터를 이용한 다양한 기체와 액체의 혼합반응은 기존의 플라스크 반응기에서의 낮은 기체와 액체의 접촉면적으로 인한 장시간 반응시간 및 쉽게 조절이 가능한 기체와 액체의 공급으로 인한 높은 선택성과 반응 수율을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 또한, 기체 투과막으로 분리되고 내화학성 물질로 구성된 다중 채널을 가진 마이크로리액터는 독성과 폭발성이 높은 기체와 내부식성이 강한 액체를 손쉽게 안전하게 반응기내에 공급하여 반응하는 것을 특징으로 한다.
- [0051] 본 발명에 따른 마이크로리액터의 미세 채널에 코팅되는 내화학성물질은 내화학성과 빛 투과율이 우수한 물질로서, 폴리바이닐실라잔 (polyvinylsilazane(PVSZ)), 폴리카르보실란(polycarbosilane (PCS)), 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol(PEG)), 테트라에틸오쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate(TEOS)), 및 투명 불소 고분자로부터 선택된 어느 하나의 물질인 것이 바람직하다. 그러나, 내화학성 물질은 여기에 국한된 것이 아니고 다양한 유기 및 무기 복합재료들로부터 선택적으로 사용될 수 있는 것이다.
- [0052] 본 발명에 의해 제조된 기체 투과막으로 분리되고 내화학성물질로 구성된 이중 채널을 가진 마이크로리액터는 기체투과막으로 두 개의 채널을 분리함으로써 종래의 단일 채널보다 단위 면적당 기체와 액체의 높은 접촉 면적을 갖게 되므로 높은 수율의 반응 결과물을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 특히 내화학성물질이 코팅되어 있어 독성이나 유기화학 반응에 안정하게 이용될 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 특히, 상기에서 기체 투과막으로 분리되고 내화학성 물질로 구성된 다중 채널을 가진 마이크로리액터를 제조할 때, 다양한 재료의 기체 투과막과 내화학성 물질을 사용함으로써 다양한 기체와 액체의 혼합 반응의 응용을 기

대할 수 있다.

- [0054] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 마이크로리액터는 상층채널(1), 하층채널(2), 및 그들 사이에 접합되어 설치되는 기체투과막(3)으로 구성되는데, 상기 상층채널(1)과 하층채널(2)의 내측면에는 내화학성물질이 코팅된 코팅층(5)이 구비되는 것이 큰 특징이다.
- [0055] 도 3의 마이크로리액터의 단면사진을 보면, 상부채널(1) 및 하부채널(2)에 코팅된 코팅층(5)은 상부에서 15 μ m이고 코너부에서 80 μ m의 범위인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에서는 마이크로리액터의 미세 채널에 코팅되는 내화학성물질로서 폴리바이닐실라잔(PVSZ)을 주로 사용하고 있지만, 상기에 언급된 바와 같이 이에 국한되지 않고 다양한 내화학성 물질들이 사용될 수 있다. 본 발명에서와 같이, PVSZ가 코팅된 상층채널(1) 및 하층채널(2)은 용매나 독성을 갖는 기체에 대한 내구성이 크게 향상되게 된다.
- [0057] 특히, 본 발명의 기-액 혼합반응에서 사용되는 디아조메탄(diazomethane)은 독성 및 폭발성이 강한 기체로서, 그 위험성이 크기 때문에, 마이크로리액터의 상층채널 및 하층채널의 어느 측벽에서도 기체의 확산이 진행되면 안되는 것이다. 따라서, 기체의 확산을 방지하기 위하여, 상기 상층채널(1) 및 하층채널(2)의 내벽면 모두에 내화학성 물질을 코팅하는 것이 반드시 필요한 것이다.
- [0058] 도 4를 참조하여, 본 발명에 따른 광산소화반응용 마이크로리액터의 제조방법에 대해 살펴보면 다음과 같다.
- [0059] 1. 상층 채널과 하층 채널을 형성한다.
- [0060] 빛 투과성이 좋은 고분자 재료(polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA), 유리 또는 석영을 이용하여 300 μ m 너비와 200 μ m 깊이의 미세 상층 채널을 형성하고, 같은 너비와 깊이의 하층 미세 채널을 형성한다.
- [0061] 2. 기체투과막을 형성한다.
- [0062] 45 μ m 두께의 기체 투과막을 기체 투과성이 좋은 고분자 재료(polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA) 또는 다공성물질을 이용하여 형성한다.
- [0063] 3. 내화학성물질인 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane (PVSZ (KiON-VL20)), claiant, USA)에 광 개시제와 열 개시제를 혼합하여 준비한다. 이는, 내화학성 물질이 광이나 열에 의해 쉽게 경화될 수 있도록 하기 위함이다.
- [0064] 4. 상층채널과 하층채널의 표면에 산소 플라즈마 처리를 한다.
- [0065] 5. 준비된 폴리바이닐실라잔 혼합물을 상층채널 및 하층채널에 코팅한다.
- [0066] 폴리바이닐실라잔 혼합물을 스핀코터를 이용하여 1000~2000rpm에서 40~60초 동안 스핀코팅을 해준다. 이때, 코팅의 두께는 스핀코터의 rpm을 변화시킴에 따라 10~40 μ m의 두께까지 조절할 수 있다.
- [0067] 6. 코팅이 완료된 상층채널 및 하층채널을 평평한 유리를 이용하여 채널 이외의 부분을 닦아낸다.
- [0068] 7. 상층채널과 하층채널을 경화시킨다.
- [0069] 30분간 자외선 경화기(λ = 250-400nm)를 이용하여 경화시킨 후에 바로 120~180도의 온도에서 열적 경화를 실시한다. 이때, 120~180도에서 3시간 경화를 시킨 후 점차 단계적으로 온도를 하강시켜 채널의 온도를 식혀준다.
- [0070] 8. 경화가 완료된 상층채널과 하층채널의 사이에 기체 투과막을 위치시켜 접합시킨다.
- [0071] 상기 상층채널, 기체투과막 및 하층채널을 제 위치에 위치시키고, 200g 이상의 금속 추를 올려놓은 뒤 70 $^{\circ}$ C의 온도에서 3시간 동안 각 채널과 기체 투과막이 접합되도록 방치한 후, 접합 공정의 완성을 위해 110~150도의 오븐에서 4~12시간 동안 방치한 후 냉각시켜 제작한다.
- [0072] 상기의 제조방법에 의해 제작된 마이크로리액터는 내화학성 물질인 폴리바이닐실라잔(PVSZ)이 코팅되어 있기 때

문에, 코팅되지 않은 마이크로리액터의 채널에서보다 벽을 통해 확산이 거의 이루어지지 않거나 장시간 동안 확산이 이루어지는 것을 방지할 수 있게 된다.

[0073] 이하, 다양한 실시 예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이때, 하기의 실시 예들은 설명의 목적을 위한 것으로서, 본 발명이 이에 한정되지는 않는다.

[0074] [실시예 1]

[0075] 빛 투과성이 좋은 고분자 재료(polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA)을 이용하여 300 μm 너비와 200 μm 깊이의 미세 상층 채널을 형성하고, 같은 너비와 깊이의 하층 미세 채널을 형성한다. 그리고, 45 μm 두께의 기체 투과막을 기체 투과성이 좋은 고분자 재료(polydimethylsiloxane (PDMS), Dow corning., USA)를 이용하여 형성한다. 준비된 상층채널과 하층채널 표면에 산소 플라즈마 처리를 한 후, 미리 광 개시제와 열 개시제를 혼합한 폴리바이닐실라잔(polyvinylsilazane (PVSZ (KiON-VL20)), claiant, USA)을 스핀코터를 이용하여 2000rpm에서 60초 동안 스핀코팅을 해준다. 코팅이 완료된 채널을 준비된 평평한 유리를 이용하여 채널 이외의 부분을 닦아내고 30분간 자외선 경화기(250-400nm)를 이용하여 경화시킨 후에 바로 180도의 온도에서 열적 경화를 실시한다. 이때, 180도에서 3시간 경화를 시킨 후 점차 단계적으로 온도를 하강시켜 채널의 온도를 식혀준다. 경화가 완료된 상층채널과 하층채널의 사이에 기체 투과막을 위치시켜 200g 이상의 금속 추를 올려놓은 뒤 70 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 각 채널과 기체 투과막이 접합되도록 방치한 후, 접합 공정의 완성을 위해 150도의 오븐에서 4시간 동안 방치한 후 냉각시켜 제작하였다. (도 4 참조)

[0076] [실시예 2]

[0077] 실시예1에 따라 제조한 기체 투과막으로 분리되고 내화학적 물질로 구성된 다중 채널 마이크로리액터에 폭발성과 독성이 강한 다이아조메탄기체를 합성하여 이를 이용해 기체와 액체의 혼합 반응을 수행하였다. 500 μm 의 내경을 가진 PFA모세관과 다중 채널을 연결하여 구성된 다중 채널 마이크로리액터를 25%로 희석된 아세트산(acetic acid)에 담가 놓는다. 1.0M의 다이아잘드(diazald)를 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide (DMF))와 혼합하여 하층채널의 하나의 유체투입구에 주사기를 이용하여 투입하고, 2.0M의 수산화칼륨(KOH)을 0.01%의 aliquat 336이 포함된 물과 섞어 주사기를 이용하여 하층채널의 다른 유체투입구에 넣어 그들을 반응을 시키면 다이아조메탄이 생성된다. 상층채널의 유체 투입구엔 0.5M의 벤조산(benzoic acid)과 DMF를 섞은 반응물을 끊임없이 흘려준다. 하층채널에서 생성된 다이아조메탄이 기체 투과막을 통과하여 상층채널의 벤조산 반응물과 만나 반응이 이루어진다. 반응 후 생성된 물질은 유리병에 담아 보관한다. 보관된 생성물은 가스크로마토그래피와 질량분석기(GS/MS)를 통하여 분석하였다.

[0078] 도 5 에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 기-액 혼합반응은 다음과 같이 반응이 이루어진다.

[0079] 1. 다이아잘드(Diazald: *N*-methyl-*N*-nitroso-*p*-toluenesulfonamide)는 하층채널(2) 내부에서 수산화칼륨(KOH)와 빠르게 반응하여 다이아조메탄(diazomethane) 기체를 발생시킨다.

[0080] 2. 다이아조메탄 기체는 상부채널(1)로 용이하게 확산하여 그곳에서 메인 반응물(reactant)과 반응한다. 이때, 소수성인 기체투과막은 KOH, 물, 및 칼륨 *p*-toluenesulfonamide이 하층채널(2)로부터 상층채널(1)로 확산하는 것을 방지시킨다. 유사하게, 상층채널(1) 내부에 있는 유기반응물이나 다이아조메탄과 반응하여 생성된 생성물은 하부채널로 확산하는 경향이 매우 적다.

[0081] 다이아잘드와 KOH의 반응은 매우 빠르게 이루어지기 때문에, 하층채널에서 다이아조메탄의 잔류시간은 다이아잘드와 KOH의 반응시간과 거의 동등하다. 다이아조메탄이 상층채널에서 연속적으로 소모되기 때문에, 하층채널로부터 상층채널로의 다이아조메탄의 확산은 끊임없이 이루어질 수 있는 것이다.

[0082] 벤조산 반응물과 다이아조메탄의 반응은 순간적이면서도 양이 많은 것으로 잘 알려져 있다. 따라서, 벤조산 반응물이 상층채널에 충분히 존재하면, 하층채널로부터 확산된 다이아조메탄은 순간적으로 소모되게 된다.

[0083]

표 1을 참조하면, 다이아조메탄과 벤조산 반응물의 동일한 농도와 유속(혼합비율: flow rate) 하에서, 반응수율(conversion)은 이중채널에서 보다 효율적으로 나타나는 것을 알 수 있다. 표 1에서의 모든 실험은 상온에서 실시하였다.

표 1

이중채널 마이크로리액터에서 다이아메탄과 벤조산의 반응

Entry	Flow rate [$\mu\text{L min}^{-1}$]		Conversion [%] ^[b]
	diazomethane (KOH+diazald)	benzoic acid	
1	4	4	63 (34) ^[d]
2	4	2	100 (77) ^[d]
3	4	1.3	100 (100) ^[d]
4	10	10	45 (26) ^[d]
5	10	5	92 (50) ^[d]
6	10	3.3	100 (78) ^[d]

[0084]

[0085]

상기 표 1에서 (b)conversion(반응수율%)은 GC/MS분석에 의해 결정되고, (c)괄호안의 수치는 내화학성물질이 코팅되지 않은 PDMS 이중채널로부터 얻어진 결과치이다.

[0086]

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 반응수율(conversion)은 Entry 1의 반응에서는 내화학성물질이 코팅된 이중채널에서의 반응수율이 63%이고, 코팅되지 않은 이중채널에서의 반응수율이 34%로 나타나 있다.

[0087]

이외에도, Entry 2 ~ Entry 6의 반응에서도 내화학성물질이 코팅된 이중채널의 반응수율이 월등히 높게 나타나는 것을 볼 수 있다.

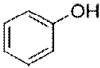
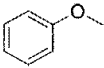
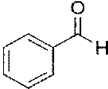
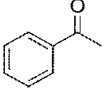
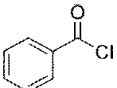
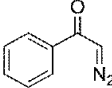
[0088]

따라서, 본 발명에서와 같이 내화학성 물질이 상층채널과 하층채널 모두에 코팅된 마이크로리액터를 사용하여 기-액 혼합반응을 할 경우에, 획득되는 반응수율도 극대화됨을 알 수 있는 것이다.

[0089]

또한, 하기 표 2에서는 다양한 벤조산 반응물에 대한 반응에서 얻어지는 반응수율을 나타내고 있다. 표 2의 반응은 실온에서 PVSZ 코팅된 이중채널 마이크로리액터에서 이루어진 반응으로 실시예 2의 혼합물들의 반응이다. 단, 투입되는 벤조산 반응물들의 종류를 다양하게 하여 다이아조메탄과 반응시켜 얻어진 반응물들의 반응수율을 나타낸 것이다.

卣 2

Entry	Substrate	Flow rate [$\mu\text{L min}^{-1}$]	KOH + Diazald flow rate [$\mu\text{L min}^{-1}$]	Product	Yield [%] ^[b]	Daily output [mmol]
1		4	10		> 99	2.88
2		1	4		> 99	0.72
3		1	4		81	0.58
4 ^[c]		1	4		90	0.65

[0090]

[0091]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 이중채널 구조의 마이크로리액터에서는 어떠한 종류의 반응물들을 반응시켜도 반응수율을 극대화할 수 있는 것이다.

부호의 설명

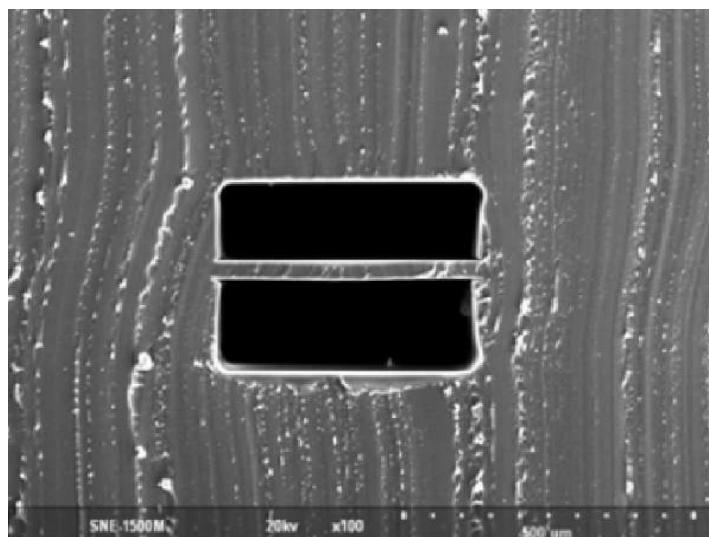
[0092]

1: 상층채널 2: 하층채널

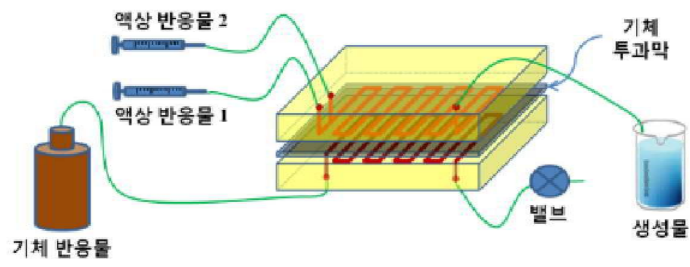
3: 기체투과막 5: 코팅층

도면

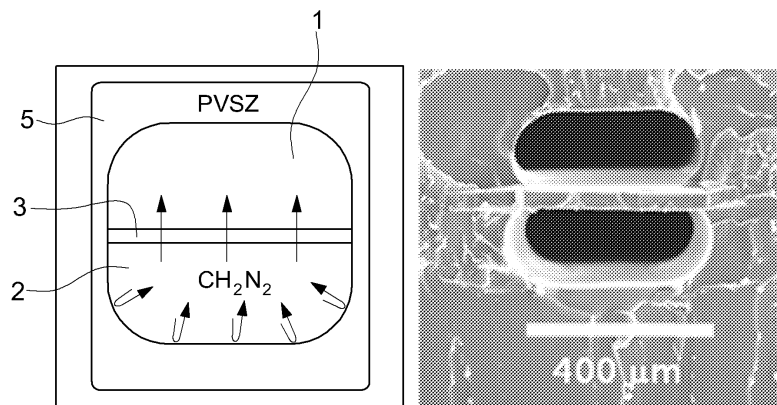
도면1



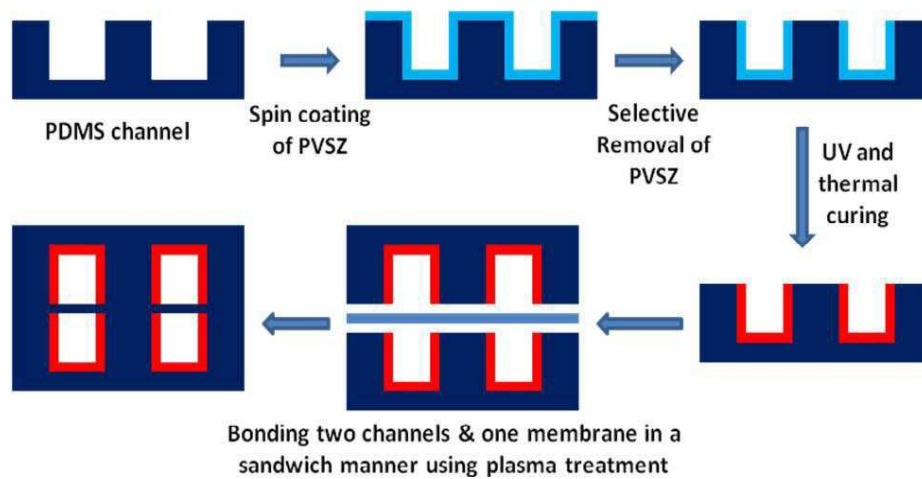
도면2



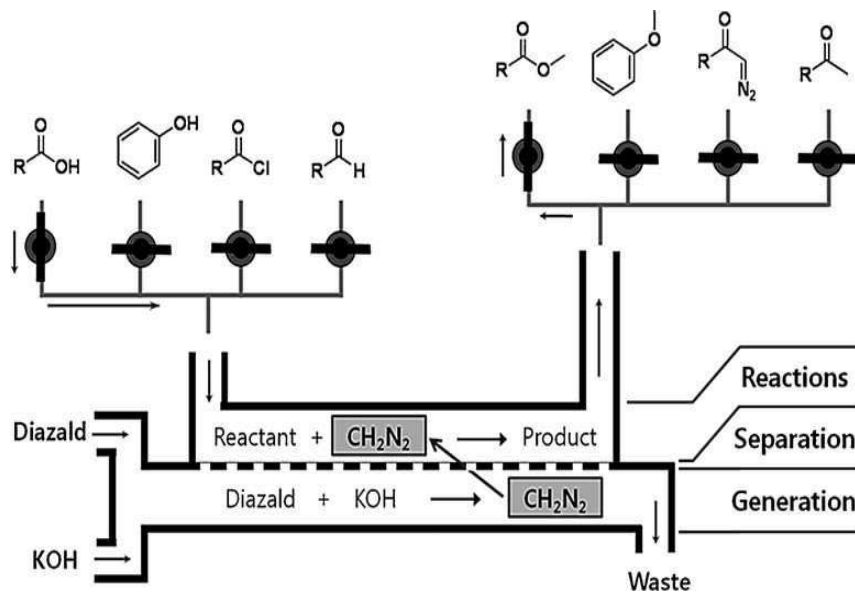
도면3



도면4



도면5



도면6

