(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102619
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 101/00 (2006.01) *B05D 1/18* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
G01N 31/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 101/00 (2013.01)
B05D 1/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0023189
(22) 출원일자 2018년02월26일
심사청구일자 2018년02월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
재단법인 다차원 스마트 아이티 융합시스템 연구단
대전광역시 유성구 대학로 291 , 한국과학기술원 김병호 아이티 융합빌딩 312호(구성동)
(72) 발명자
이병양
서울특별시 강남구 압구정로 401, 51동 903호 (압구정동, 한양아파트)
송원빈
서울특별시 중구 퇴계로 72, 메이플2401호 (회현동1가, 리더스뷰남산)
(74) 대리인
김종선, 이형석

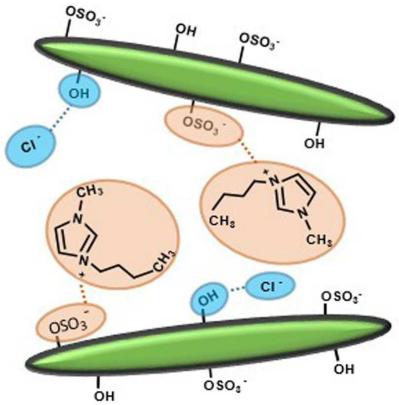
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **셀룰로오스 막 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 명세서는 셀룰로오스 나노입자가 분산된 수용액으로서, 상기 수용액에는 이온물질이 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막 형성용 조성물; 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물을 포함하는 셀룰로오스 막으로서, 상기 셀룰로오스 나노입자의 적층구조는 두께방향으로 나선형 피치를 포함하며, 상기 셀룰로오스 막의 두께 편차가 1 % 이하인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막; 본 발명의 셀룰로오스 막이 하나 이상 포함되며, 상기 셀룰로오스 막에 포함된 하나 이상의 글루코오스 분자의 수산화기 중 일부 또는 전부가 아민기로 치환된 것을 특징으로 하는 알데하이드 검출용 센서;를 개시한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05D 7/24 (2013.01)
C09D 7/63 (2018.01)
G01N 31/223 (2013.01)
B05D 2203/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711053037
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 글로벌프론티어지원
연구과제명 바이오헬스 분석 시스템
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2017.05.01 ~ 2018.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노입자가 분산된 수용액으로서, 상기 수용액에는 이온물질이 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막 형성용 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 이온물질은 이미다졸륨계 화합물인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막 형성용 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노입자와 상기 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막 형성용 조성물.

청구항 4

셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물을 포함하는 셀룰로오스 막으로서,

상기 셀룰로오스 나노입자의 적층구조는 두께방향으로 나선형 피치를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막.

청구항 6

제 4항의 셀룰로오스 막이 하나 이상 포함되며,

상기 셀룰로오스 막에 포함된 하나 이상의 글루코오스 분자의 수산화기 중 일부 또는 전부가 아민기로 치환된 것을 특징으로 하는 알데하이드 검출용 센서.

청구항 7

제 2항의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계;

상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계; 및

상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰

로오스 막을 얻는 제3단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노입자와 상기 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

풀링속력은 3㎛/min 이상 내지 10㎛/min 사이인 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막의 제조방법.

청구항 10

제 7항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 셀룰로오스 막의 제조방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 셀룰로오스 막.

청구항 11

제 2항의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계;

상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계;

상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰로오스 막을 얻는 제3단계; 및

상기 셀룰로오스 막을 아미노실레인(aminosilane)이 포함된 용액에 침지하는 제4단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 알데하이드 센서의 제조방법.

청구항 12

제 11항의 알데하이드 센서의 제조방법에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 알데하이드 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 셀룰로오스 나노결정으로 이루어진 박막 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상기 박막을 형성하기 위한 조성물, 상기 박막을 포함하는 알데하이드 센서, 및 상기 박막 및 알데하이드 센서의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 셀룰로오스(Cellulose)는 D-글루코오스(D-glucose)가 반복적으로 결합하여 만들어진 다당류의 일종으로서, 식물로부터 쉽게 얻을 수 있고 화학적 변형 또한 용이하여 범용적으로 활용된다. 가령, 도료, 도막, 막, 건축자재, 의약품, 및 식료품 등을 셀룰로오스가 활용되는 예시로서 제시할 수 있다. 특히, 셀룰로오스를 막 형태로 가공함으로써 넓은 표면적을 확보할 수 있다.

[0004] 다만, 종래에는 흔히 자연건조를 통하여 셀룰로오스 막을 제조하였다. 용액에 분산되어 있던 셀룰로오스 나노입

자를 자연건조 시킴으로써, 셀룰로오스 나노입자가 자기조립(Self-assembly)되므로 비교적 일정한 적층구조를 유지할 수 있다. 그러나, 자연건조 방식은 대면적의 셀룰로오스 막 형성 시에 막의 두께를 조절하거나, 균일성을 유지하는 것이 어렵다는 한계점이 있다.

[0005] 한편, 산업현장 및 실생활공간에서 접촉할 수 있는 대표적인 유해물질의 예시로서 포름알데하이드(Formaldehyde)를 위시한 알데하이드를 꼽을 수 있다. 특히, 기체 상인 알데하이드는 무색, 무취이며, 과흡입 시 신체에 치명적이고 영구적인 손상을 입힐 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히, 새집증후군의 주원인물질 중 하나로 지적되는 포름알데하이드는 세계보건기구 산하 국제암연구기관(IARC)에서 1군 발암물질로 분류한바 있다.

[0006] 기체 상인 유해물질을 감지하기 위하여, 가스 크로마토그래피(Gas chromatography), 저항변화식 가스센서, 및 색변화 센서 등 다양한 종류의 센서들을 활용할 수 있다. 다만, 가스 크로마토그래피는 정량분석이 가능하다는 장점이 있으나, 고가의 장비이며 부피가 상당하여 일상생활에서 쉽게 활용할 수 없다는 치명적인 한계점이 있다. 반면, 저항변화식 가스센서는 반도체를 활용한 센서로서 비교적 휴대가 용이하다는 장점이 있으나, 인체에 유해한 무기화합물이 포함되거나 고가의 전도성 고분자의 사용이 요구되는 등 몇몇 고질적인 단점이 해결되지 않은 상태이다.

[0007] 가스 크로마토그래피 및 저항변화식 가스센서와 달리, 색변화 센서는 특별한 지식이 없이도 나안으로 가스의 유출을 확인할 수 있으며, 추가적인 회로의 설계 및 측정설비가 요구되지 않는다는 장점이 있다. 그러나, 색변화 센서는 다른 종류의 센서에 비하여 감도가 낮고, 유해가스에 대한 선택성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서, 색변화 센서의 감도와 선택성을 개선하고자 하는 연구가 지속되어 왔다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1800474호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 과제를 해결하고자 제안된 것이다. 본 발명은 셀룰로오스 막을 제조하는 방법으로서 대면적의 셀룰로오스 막을 균일하게 형성할 수 있는 제조방법 및 상기 제조방법을 통하여 제조된 셀룰로오스 막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 아울러, 상기 제조방법에 사용되는 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0011] 또한, 상기 셀룰로오스 막을 활용하는 알데하이드 센서의 제조방법 및 상기 제조방법을 통하여 제조된 알데하이드 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상술한 과제를 달성하기 위한 수단으로서, 본 명세서는 셀룰로오스 나노입자가 분산된 수용액으로서, 상기 수용액에는 이온물질이 첨가되어 있는 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 개시한다.

[0015] 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 있어서, 상기 이온물질은 이미다졸륨계 화합물인 것이 바람직하다. 더하여, 상기 셀룰로오스 나노입자와 상기 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 더욱 바람직하다.

[0017] 또한, 본 명세서는 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물을 포함하는 셀룰로오스 막으로서, 상기 셀룰로오스 나노입자의 적층구조는 두께방향으로 나선형 피치를 포함하며, 상기 셀룰로오스 막의 두께 편차가 10 % 이

하인 셀룰로오스 막을 개시한다. 더하여, 본 발명의 셀룰로오스 막에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 더욱 바람직하다.

[0019] 또한, 제 4항의 셀룰로오스 막이 하나 이상 포함되며, 상기 셀룰로오스 막에 포함된 하나 이상의 글루코오스 분자의 수산화기 중 일부 또는 전부가 아민기를 포함한 반응기로 치환되어 알데하이드 검출용 센서를 개시한다.

[0021] 또한, 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법은 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계; 상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계; 및 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰로오스 막을 얻는 제3단계;를 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 있어서, 상기 셀룰로오스 나노입자와 상기 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 더욱 바람직하다. 더불어, 풀링속력은 3㎛/min 이상 내지 10㎛/min 사이인 것이 더욱 바람직하다.

[0025] 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법은, 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계; 상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계; 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰로오스 막을 얻는 제3단계; 및 상기 셀룰로오스 막을 아미노실레인(aminosilane)이 포함된 용액에 침지하는 제4단계;를 포함할 수 있다.

[0027] 아울러, 본 명세서는 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 따라 제조된 셀룰로오스 막을 추가로 개시한다. 또한, 본 명세서는 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법에 따라 제조된 알데하이드 센서를 개시한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물 및 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법을 통하여, 대면적의 셀룰로오스 막을 균일하게 제조하는 것이 가능하다. 또한, 상기 셀룰로오스 막의 제조방법에 있어서, 풀링속력을 조절함으로써 셀룰로오스 막의 두께 및 색을 쉽게 조절할 수 있다.

[0030] 더불어, 본 발명의 셀룰로오스 막 및 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법을 통하여, 친환경적인 공정을 통하여 알데하이드 센서를 염가에 대량으로 제조하는 것이 가능하다.

[0031] 본 발명의 알데하이드 센서는 구조색을 활용하여 별도의 전원이 요구되지 않으며, 알데하이드의 검출에 대한 높은 신뢰성, 민감성, 선택성을 제공한다. 또한, 본 발명의 알데하이드 센서는 알데하이드의 검출 이후 재생이 용이하다는 특장점을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물 내의 상호작용을 묘사한 개념도이다.

도 2는 본 발명의 이온물질의 농도변화에 따른 셀룰로오스 막 형성양상을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 대한 개념도이다.

도 4는 풀링방법의 원리를 간략하게 표현한 개념도이다.

도 5는 본 발명의 풀링방법을 통하여 제조된 셀룰로오스의 막의 단면도이다.

도 6은 풀링속력과 셀룰로오스 막의 두께 사이의 상관관계를 도시한 것이다.

도 7은 풀링속력과 셀룰로오스 막의 색의 상관관계를 도시한 것이다.

도 8은 셀룰로오스 막의 두께와 색의 상관관계를 도시한 것이다.

도 9은 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법에 대한 개념도이다.

도 10는 본 발명의 알데하이드 센서의 알데하이드 검출에 따른 결합 및 두께 변화를 도시한 것이다.

도 11은 본 발명의 알데하이드 센서의 알데하이드 검출에 따른 색변화를 도시한 것이다.

도 12은 본 발명의 알데하이드 센서의 반응특이성을 측정한 것이다.

도 13는 본 발명의 알데하이드 센서의 반응민감성을 측정한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다"등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

[0035] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다.

[0037] <1. 셀룰로오스 막 형성용 조성물>

[0038] 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물은 셀룰로오스 나노입자가 분산된 수용액으로서, 상기 수용액에는 이온물질이 첨가되어 있다. 이하에서는 셀룰로오스 나노입자와 이온물질에 대하여 더욱 상세히 서술한다.

[0040] <1-1. 셀룰로오스 나노입자>

[0041] 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 사용되는 셀룰로오스 나노입자의 형태는 막대형태인 것이 바람직하다. 막대형태는 길이 및 길이와 구별되는 직경을 가지는 형태를 의미한다. 막대형태의 셀룰로오스 나노입자는 표면적이 넓어, 수소결합을 위시한 셀룰로오스 나노입자간의 상호작용이 더욱 강하게 발생한다. 따라서, 자기조립방식을 활용하여 셀룰로오스 막을 직조하는 본 발명의 풀립방법에 있어서, 막대형태의 셀룰로오스 나노입자를 활용하는 것이 생산속도 및 막의 치밀함 측면에서 바람직하다.

[0043] 구체적으로, 균일한 적층을 유도하기 위하여, 각 셀룰로오스 나노입자의 길이는 300 nm 이하인 것이 바람직하며, 직경은 20 nm 이하인 것이 바람직하다. 셀룰로오스 나노입자의 길이가 300 nm를 초과하는 경우에는, 셀룰로오스 막의 단면방향으로 치밀함이 부족하다. 비슷한 맥락에서, 셀룰로오스 나노입자의 직경이 20 nm를 초과하는 경우에는, 셀룰로오스 막의 두께방향으로 치밀함이 부족하다.

[0044] 반대로, 셀룰로오스 나노입자의 길이가 100 nm 미만인 경우에는 풀링방법을 활용한 셀룰로오스 막의 직조속도가 생산성을 충분히 확보하기 어렵다. 비슷한 맥락에서, 셀룰로오스 나노입자의 직경이 5nm 미만인 경우에는 풀링방법을 활용하여 100 nm 이상 두께의 셀룰로오스 막을 형성할 경우, 생산성의 측면에서 몹시 불리하다.

[0046] <1-2. 이온물질>

[0047] 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 포함되는 이온물질은 이미다졸륨계 화합물일 수 있다. 이미다졸륨계 화합물은 방향족성을 띠고 있는 헤테로 고리(Hetero-aromatic ring)로서, 고리에 포함된 질소원자가 양전하를 가지는 것을 특징으로 한다. 이미다졸륨 고리 상의 질소원자는 공명구조를 통하여 모두 양전하를 띠게 된다는 점이 중요하다.

[0048] 본 발명에 사용되는 이미다졸륨계 화합물의 질소에 치환되는 알킬기의 탄소수 및 결합양상에는 특별한 제한이 있는 것은 아니나, 후술할 셀룰로오스 나노입자와의 핵심적인 상호작용을 고려하였을 때, 알킬기의 탄소수는 7개 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 따라서, 본 발명의 이미다졸륨계 화합물의 예시로서, 1-메틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-이소프로필-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-세크부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-터셔리부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-세크부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-세크펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-이소펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-터셔리펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-네오펜틸-3-메틸이미다졸륨, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-세크헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-이소헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-네오헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-터셔리헥실-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-3-에틸이미다졸륨, 1-프로필-3-에틸이미다졸륨, 1-이소프로필-3-에틸이미다졸륨, 1-부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-세크부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-터셔리부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-세크부틸-3-에틸이미다졸륨, 1-펜틸-3-에틸이미다졸륨, 1-세크펜틸-3-에틸이미다졸륨, 1-이소펜틸-3-에틸이미다졸륨, 1-터셔리펜틸-3-에틸이미다졸륨, 1-네오펜틸-3-에틸이미다졸륨, 1-헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-세크헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-이소헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-네오헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-터셔리헥실-3-에틸이미다졸륨, 1-헥실-3-프로필이미다졸륨, 1-헥실-3-부틸이미다졸륨, 1-헥실-3-펜칠이미다졸륨, 및 1-헥실-3-헥실이미다졸륨 등을 모두 포함한다.

[0052] <1-3. 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 상호작용>

[0053] 본 발명은 셀룰로오스 나노입자와 이온물질을 혼합한 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 활용함으로써 종래 기술의 문제점을 해결하고 있다. 이하에서는 셀룰로오스 나노입자와 이온물질 사이의 상호작용에 대하여 상술한다.

[0054] ① 상호작용의 양상

[0055] 도 1은 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물 내의 상호작용을 묘사한 개념도이다. 도 1에는 셀룰로오스 나노입자의 크기를 균일하게 유지하고자 전처리하는 과정에서 치환된 황산음이온기 및 글루코오스의 수산화기가 도시되어 있다. 또한, 이미다졸륨계 화합물 및 염을 이루는 염소 음이온이 도시되어 있다. 이미다졸륨계 화합물의 양전하는 셀룰로오스 나노입자의 황산음이온기 또는 수산화기의 산소원자와 정전기적으로 상호작용한다. 비슷한 맥락에서, 이미다졸륨계 화합물과 염을 이루는 음이온은 수산화기의 수소원자와 정전기적으로 상호작용한다.

[0056] 상술한 상호작용을 통하여, 셀룰로오스 나노입자의 부분음전하 및 부분양전하가 상쇄된다. 만일, 셀룰로오스 나노입자만이 용해된 수용액을 증발시킨다면, 셀룰로오스 나노입자 사이의 정전기적 반발에 의하여 셀룰로오스 막의 형성이 균일하게 이루어지지 않는다. 본 발명은 셀룰로오스 나노입자의 전하를 상쇄시킬 수 있는 이온물질을 추가로 수용액에 첨가함으로써, 셀룰로오스 나노입자 간의 정전기적 반발을 최소화한다. 그 결과, 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 사용하면 균일한 셀룰로오스 막의 형성이 가능해진다. 더불어, 셀룰로오스 막의 균일성이 담보된 결과 셀룰로오스 막의 구조색 또한 균일하게 유지할 수 있다.

[0058] ② 이온물질의 농도

[0059] 도 2는 본 발명의 이온물질의 농도변화에 따른 셀룰로오스 막 형성양상을 도시한 것이다. 도 2의 (a) 내지 (d)는 셀룰로오스 나노입자가 4mg/ml로 일정한 수용액에 이미다졸륨계 화합물을 각각 1.2mg/ml, 0.8mg/ml, 0.4mg/ml, 및 0.2mg/ml로 첨가하여 만든 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 사용하여 셀룰로오스 막을 형성한 결과이다. 풀링속력은 3㎛/min부터 9㎛/min까지 순차적으로 증가시켰다.

[0060] 도 2의 (a), (c), 및 (d)를 참조하면, 셀룰로오스 막이 균일하게 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이미다졸륨계 화합물을 각각 1.2mg/ml 포함된 도 2의 (a)의 경우, 풀링속력이 낮을 때(적색영역)는 비교적 균일한 형태의 셀룰로오스 막을 제조할 수 있었으나, 풀링속력이 높아짐에 따라(청색영역) 육안으로도 돌기 등의 형성됨을 확인할 수 있다. 이미다졸륨계 화합물이 과다하게 포함되어, 셀룰로오스 막 형성용 조성물의 점성이 지나치게 증가한 까닭으로 사료된다. 점성의 증가는 수분 증발속도의 감소로 이어진다.

[0061] 반면, 이미다졸륨계 화합물이 0.4mg/ml 이하로 포함된 경우, 풀링속력과는 별개로 셀룰로오스 막이 균일하게 형성되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 이미다졸륨계 화합물이 불충분하게 포함되어, 셀룰로오스 나노입자 사

이의 정전기적 반발력이 상쇄되지 않은 까닭으로 사료된다. 종합하자면, 상기 셀룰로오스 나노입자와 상기 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비는 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 바람직하다. 즉, 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이일 때, 셀룰로오스 막을 균일하게 형성된다.

[0063] <2. 셀룰로오스 막>

[0064] 이하에서는 상술한 막 형성용 조성물을 사용하여 본 발명의 셀룰로오스 막을 제조하는 방법 및 본 발명의 셀룰로오스 막에 관하여 상술한다. 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법은 간단한 공정으로도 대면적의 셀룰로오스 막을 균일하게 제조할 수 있다는 특장점이 있으며, 제조되는 셀룰로오스 막의 두께 및 구조색을 쉽게 조절할 수 있다. 더불어, 본 발명의 셀룰로오스 막은 적층구조가 균일하여 각 영역별로 일관성 있는 구조색을 가진다.

[0066] <2-1. 셀룰로오스 막의 제조방법>

[0067] ① 셀룰로오스 막의 제조방법

[0068] 도 3은 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 대한 개념도이다. 본 발명의 셀룰로오스 막은 풀링(Pulling)방법에 의하여 제조된다. 구체적으로, 셀룰로오스 막의 제조방법은 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계; 상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계; 및 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰로오스 막을 얻는 제3단계;를 포함한다.

[0070] 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 사용되는 셀룰로오스 나노입자의 원료에는 특별한 제한이 없다. 가령, 본 발명의 셀룰로오스 나노입자는 목재에서 얻어지는 면상 펄프, 기계식 펄프, 화학식 펄프, 반화학식 펄프 등의 천연 셀룰로오스 및 레이온 등의 인공 셀룰로오스로부터 모두 유래할 수 있다.

[0071] 다만, 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 사용되는 셀룰로오스 나노입자의 형태는 막대형태인 것이 바람직하다. 막대형태는 길이 및 길이와 구별되는 직경을 가지는 형태를 의미한다. 막대형태의 셀룰로오스 나노입자는 표면적이 넓어, 수소결합을 위시한 셀룰로오스 나노입자간의 상호작용이 더욱 강하게 발생한다. 따라서, 자기조립방식을 활용하여 셀룰로오스 막을 직조하는 본 발명의 풀립방법에 있어서, 막대형태의 셀룰로오스 나노입자를 활용하는 것이 생산속도 및 막의 치밀함 측면에서 바람직하다.

[0073] 구체적으로, 균일한 적층을 유도하기 위하여, 각 셀룰로오스 나노입자의 길이는 300 nm 이하인 것이 바람직하며, 직경은 20 nm 이하인 것이 바람직하다. 셀룰로오스 나노입자의 길이가 300 nm를 초과하는 경우에는, 셀룰로오스 막의 단면방향으로 치밀함이 부족하다. 비슷한 맥락에서, 셀룰로오스 나노입자의 직경이 20 nm를 초과하는 경우에는, 셀룰로오스 막의 두께방향으로 치밀함이 부족하다.

[0074] 반대로, 셀룰로오스 나노입자의 길이가 100 nm 미만인 경우에는 풀링방법을 활용한 셀룰로오스 막의 직조속도가 생산성을 충분히 확보하기 어렵다. 비슷한 맥락에서, 셀룰로오스 나노입자의 직경이 5nm 미만인 경우에는 풀링방법을 활용하여 100 nm 이상 두께의 셀룰로오스 막을 형성할 경우, 생산성의 측면에서 몹시 불리하다.

[0076] 상기 제2단계의 구체적인 사항은 다음과 같다. 제2단계에서는 셀룰로오스 막을 형성하기 위한 기판으로서 실리콘 기판을 제시하고 있다. 다만, 반드시 실리콘 기판이 사용되어야 하는 것은 아니며, 셀룰로오스와의 친화성이 비교적 높고 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물과 부반응이 일어나지 않는 소재를 기판으로 사용하는 것 또한 가능하다. 가령, 유기고분자 기판을 활용하는 방안을 고려할 수 있다.

[0078] 다만, 셀룰로오스 막 형성용 조성물로부터 기판 상에 셀룰로오스 막을 적층함에 있어서, 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비를 달리 함으로써 상이한 결과를 얻을 수 있다. 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 포함된 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물 사이의 질량비는 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 바람직하다. 4:0.6 내지 4:1 사이일 때, 셀룰로오스 막을 균일하게 형성할 수 있기 때문이다.

[0079] 특히, 이미다졸륨계 화합물의 상대적인 질량비가 0.6 이하인 경우에는, 셀룰로오스 나노입자의 음전하를 충분히 안정시키지 못하여, 셀룰로오스 나노입자 사이의 반발력이 상쇄되지 아니하는 바, 본 발명의 풀링방법을 통하여 균일한 셀룰로오스 막의 제조가 제한된다. 반대로, 이미다졸륨계 화합물의 상대적인 질량비가 1 이상인 경우에는, 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물의 점성이 지나치게 증가하여 풀링방법을 통해 대면적의 균일한 셀룰로오스 막의 제조가 제한된다.

[0081] 상기 제3단계는 상기 조성물에 침지된 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하는 단계이다. 상기 조성물의 수평면은 상기 조성물과 대기 사이의 계면을 의미한다. 또한, 수직이라 함은 상기 실리콘 기판을 구성하는 면 중 적어도 하나 이상의 면이 상기 조성물의 수평면과 수직한 것을 의미한다. 일면이라도 수직하면, 상기 실리콘 기판과 상기 조성물 사이에서 안정적으로 메니스커스가 형성될 수 있다. 다만, 셀룰로오스 막의 생산량 증대의 측면에서, 상기 실리콘 기판을 구성하는 면 중 표면적이 가장 넓은 면이 상기 조성물의 수평면과 수직한 것이 가장 바람직하다.

[0083] 더불어, 상기 "풀링"은 상기 조성물의 외부로 상기 실리콘 기판을 꺼내는 것을 의미한다. 풀링을 통하여, 외부로 노출된 기판의 일면과 상기 조성물 사이에서 메니스커스(Meniscus)가 형성된다. 메니스커스는 기판과의 접촉면 사이에서 형성되는 곡면을 의미하며, 메니스커스 형성의 주원인은 상기 실리콘 기판과 상기 조성물 사이의 인력 및 상기 조성물의 계면장력 간의 균형이다.

[0085] 또한, 풀링속력은 3㎛/min 이상 내지 10㎛/min 사이인 것이 바람직하다. 풀링속력은 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 외부로 꺼내는 속력을 의미한다. 만일, 풀링속력이 3㎛/min 이하이면, 하이드로겔과 같은 형태의 백색 필름 응집체가 셀룰로오스 막의 표면에 일부 들러붙게 된다는 문제점이 있다. 또한, 실리콘 기판의 표면에 셀룰로오스 나노입자가 지나치게 적층되어 적외선을 반사하게 되는바 나안으로 색변화를 관찰할 수 없게 된다. 반대로, 풀링속력이 10㎛/min 이하이면, 메니스커스로부터 용매의 증발이 충분히 일어나지 못하여 셀룰로오스 나노입자의 적층이 균일하게 이루어지지 않는다.

[0087] ② 풀링방법의 원리

[0088] 도 4는 풀링방법의 원리를 간략하게 표현한 개념도이다. 도 4에 도시된 각각의 셀룰로오스 막은 자연광을 조사하였을 때 반사하는 광을 기준으로 채색되어 있다. 풀링의 방향은 전술한 바와 같이 조성물의 수평면에 수직한 것으로 도시되어 있다. 도 4의 조성물 내에 도시된 막대모양은 셀룰로오스 나노입자를 도시한 것이다.

[0089] 본 발명의 풀링방법은 상기 조성물과 상기 실리콘 기판 사이의 메니스커스에서 일어나는 용매의 증발을 기초로 한다. 메니스커스의 최상단은 삼상이 접촉하는 특별한 상태를 유지하게 된다. 이 때 삼상이란, 각각 실리콘 기판의 고체상, 조성물의 액체상, 및 대기의 기체상을 의미한다. 상기 메니스커스의 최상단에서 조성물에 포함된 용매의 증발이 일어나면서 조성물 내에 포함되어 있던 셀룰로오스 나노입자가 상기 기판의 표면에 적층된다.

[0091] ③ 풀링방법의 효과

[0092] 다른 조건이 동일하다면 메니스커스의 최상단에서 용매가 증발하는 속력 또한 동일하므로, 기판 상에 셀룰로오스 나노입자가 적층된 두께는 오로지 풀링속력에 의존적이다. 풀링속력이 빠를수록 셀룰로오스 나노입자가 적층된 두께가 더 얇다. 다만, 풀링속력이 일정하게 유지된다면 적층된 셀룰로오스 나노입자의 양 또한 일정하게 유지될 것임은 자명하다.

[0093] 도 5는 본 발명의 풀링방법을 통하여 제조된 셀룰로오스의 막의 단면도이다. Si라고 표시된 하부는 실리콘 기판을 의미하며, 그 위에 CNC로 표시된 부분은 셀룰로오스 막을 의미한다. 도 5를 참조하면, 본 발명의 풀링방법을 통하여 두께가 매우 균일한 셀룰로오스 막을 제조할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0095] 또한, 도 5를 자세히 살펴보면, 셀룰로오스 막 내부에 층위가 형성되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 상기 층위

가 기판의 수평방향으로 평행하고 일정하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 층위는 본 발명의 셀룰로오스 막 제조방법을 활용하였을 때, 셀룰로오스 막의 두께방향으로 나선형 피치가 형성되어 있음을 시사한다.

[0096] 상술한 바와 같이, 본 발명이 셀룰로오스 나노입자를 적층하는 방식은 메니스커스 최상단에서의 일정하게 나타나는 용매의 증발을 활용하는 것이다. 따라서, 증발만 일정하게 일어난다면 적층된 셀룰로오스 나노입자의 적층 구조 또한 일정할 것이라 기대된다. 그러므로, 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법을 활용하면, 도 5에서 나타난 것과 같이 기판의 수평방향으로 나선형 피치가 반복되는 셀룰로오스 막을 얻을 수 있다.

[0098] ④ 풀링속력과 막의 특성 사이의 상관관계

[0099] 상기 제3단계에서는 풀링하는 속력을 일정하게 유지하는 것을 전제로 한다. 다만, 제3단계가 반드시 1회 진행되어야 하는 것은 아니며, 복수회의 제3단계를 진행하는 것이 가능하다. 따라서, 가령 상기 제3단계는 어느 한 속력으로 일정하게 실리콘 기판을 풀링하는 세부단계와 또 다른 한 속력으로 일정하게 실리콘을 풀링하는 세부단계를 포함할 수 있다. 특히, 세부단계의 수는 특별히 제한되지 않으며, 셀룰로오스 막의 용도에 비추어 통상의 기술자가 변형하여 적용할 수 있다.

[0100] 셀룰로오스 막을 균일하게 형성하기 위하여, 상기 제3단계에서 풀링하는 속력을 일정하게 유지한다는 점은 전술하였다. 균일한 막을 형성할 수 있다는 것은 특정 풀링속력에 의존적이지 않다. 즉, 풀링속력을 일정하게 유지하면, 제조된 셀룰로오스 막도 균일할 것이라 기대된다.

[0101] 다만, 풀링속력을 달리하면 셀룰로오스 막의 두께가 달라질 것이라 예측할 수 있다. 메니스커스의 최상단이 기판의 특정지점과 오래 접촉하여 있을수록 상기 특정지점에 적층되는 셀룰로오스 나노입자의 수도 증가하게 될 것이 자명하기 때문이다.

[0102] 도 6은 풀링속력과 셀룰로오스 막의 두께 사이의 상관관계를 도시한 것이다. 풀링속력이 증가할수록 형성되는 막의 두께는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 풀링속려과 막의 두께 사이에서 음의 상관관계를 확인할 수 있다. 특히, 풀링속력이 10㎛/min을 초과할 경우에는 셀룰로오스 나노입자의 적층이 충분히 이루어지지 못하여, 내구성 있는 셀룰로오스 막을 얻기가 어렵다.

[0103] 구체적으로, 풀링속력이 3㎛/min일 때, 두께가 약 250㎚이고 두께편차가 10 % 미만인 셀룰로오스 막을 얻을 수 있다. 또한, 반대로 풀링속력이 9㎛일 때에는, 두께가 약 100㎚이고 두께편차가 10 % 미만인 셀룰로오스 막을 얻을 수 있다. 그러므로, 본원발명의 풀링방법을 활용함으로써, 필요에 따라 풀링속력을 조절하여 원하는 두께의 셀룰로오스 막을 높은 정확도로 제조할 수 있다.

[0105] 도 7은 풀링속력과 셀룰로오스 막의 색의 상관관계를 도시한 것이다. 풀링속력이 빨라질수록 청색에 가까운 색이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 상기 색은 셀룰로오스의 적층구조에서 유래한 구조색(Structural color)으로서, 염료의 유무와 무관하게 나타나는 색이다. 특히, 도 7을 참조하면, 적층된 셀룰로오스 나노입자의 수가 많아질수록 반사되는 광의 파장이 짧아지게 되는 것을 확인할 수 있다.

[0106] 다만, 풀링속력이 3㎛/min 미만으로 유지하여 얻은 셀룰로오스 막의 경우에는, 하이드로겔과 같은 형태의 백색 필름 응집체가 셀룰로오스 막의 표면에 일부 들러붙게 된다는 문제점이 있다. 또한, 적외선 영역의 광을 반사하게 되어 나안으로 반사광을 확인할 수 없게 된다는 단점이 있다. 아울러, 풀링속력이 10㎛/min를 초과하는 경우에는 내구성 있는 셀룰로오스 막을 얻기가 어려울 뿐만 아니라, 근자외선 영역의 광을 반사하여 마찬가지로 나안으로 반사광을 확인할 수 없게 된다.

[0108] 따라서, 본 발명의 셀룰로오스 막의 제조방법에 있어서, 풀링속력은 3㎛/min 이상 내지 10㎛/min 사이인 것이 바람직하다. 상기 범위 내의 풀링속력을 유지하면, 셀룰로오스의 적층구조가 균일하고 막의 내구성이 상당하며 나안으로도 구조색을 확인할 수 있는 셀룰로오스 막을 얻을 수 있다.

[0110] <2-2. 셀룰로오스 막의 특성>

[0111] 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물을 포함하는 셀룰로오스 막으로서, 상기 셀룰로오스 나노입자의 적층구조는 두께방향으로 나선형 피치를 포함하며, 상기 셀룰로오스 막의 두께 편차가 1 % 이하이다. 더불어, 상술한 바와 같이 본 발명의 셀룰로오스 막의 두께는 100 nm 내지 250 nm 사이이다.

[0112] 본 발명의 풀링방법을 활용하여 셀룰로오스 막을 제조할 경우, 셀룰로오스 나노입자의 길이방향이 셀룰로오스 막의 단면방향과 평행하게 위치하게 된다. 또한, 동일한 단면 상에 적층된 셀룰로오스 나노입자의 배열은 국소적으로 평행하나, 대면적 전체에 있어서 상기 셀룰로오스 나노입자의 배열이 평행한 것은 아니다. 더불어, 셀룰로오스 나노입자의 적층구조는 두께방향으로 나선형 피치를 포함하며, 그 까닭은 전술한 바와 같다.

[0114] 상기 셀룰로오스 나노입자와 이미다졸륨계 화합물의 질량비가 4:0.6 내지 4:1 사이인 것이 바람직하다. 이미다졸륨계 화합물의 상대적인 질량비가 0.6 이하인 경우에는, 셀룰로오스 나노입자의 음전하를 충분히 안정시키지 못하여, 셀룰로오스 나노입자 사이의 반발력이 상쇄되지 아니하는 바, 본 발명의 풀링방법을 통하여 균일한 셀룰로오스 막의 제조가 제한된다. 반대로, 이미다졸륨계 화합물의 상대적인 질량비가 1 이상인 경우에는, 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물의 점성이 지나치게 증가하여 풀링방법을 통해 대면적의 균일한 셀룰로오스 막의 제조가 제한된다.

[0115] 또한, 이미다졸륨계 화합물의 질량비가 0.6 미만이거나 1 초과인 경우에는, 상술한 바와 같은 단면방향 및 두께방향에 있어서의 규칙성을 공히 관찰할 수 없다. 따라서, 셀룰로오스 막 전반에 걸쳐 균일한 발색이 이루어지지 않게 될 것임을 알 수 있다.

[0117] <2-3. 셀룰로오스 막의 두께와 발색성의 상관관계>

[0118] 풀링속력과 셀룰로오스 막의 두께와의 상관관계는 전술한 바와 같다. 풀링속력이 느릴수록 막의 두께는 증가하며, 반대로 풀링속력이 빠를수록 막의 두께가 감소한다. 셀룰로오스 막의 두께변화와 셀룰로오스 막의 색의 구체적인 상관관계는 다음과 같다.

[0119] 도 8은 셀룰로오스 막의 두께와 색의 상관관계를 도시한 것이다. 도 8의 (a)는 셀룰로오스 막의 색을 측정하는 방식을 묘사한 것이다. UV-Vis-NIR 분광광도계(spectrophotometer)를 활용하여, 셀룰로오스 막으로부터 반사되는 광의 파장 및 각 파장에 따른 반사율을 측정하였다.

[0120] 도 8의 (b) 내지 8의 (h)의 실선은 실제 두께변화에 따른 반사광의 변화를 도시한 것이다. 도 8의 (b)의 셀룰로오스 막의 두께가 가장 두꺼우며(263nm), 도 8의 (h)로 갈수록 막의 두께가 얇아진다. 도 8의 (h)의 두께는 111nm이다. 셀룰로오스 막의 두께가 두꺼울수록 적색 계통의 광이 반사되며, 반대로 두께가 얇을수록 자색 계통의 광의 반사된다.

[0122] 도 8의 (b)는 풀링속력이 3㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 장파장의 빛이 주로 반사된 결과 셀룰로오스 막에서 적색이 관찰된다. 도 8의 (c)는 풀링속력이 4㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (b)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 주황색을 띤다. 도 8의 (d)는 풀링속력이 5㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (c)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 노란색을 띤다. 도 8의 (e)는 풀링속력이 6㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (d)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 연녹색을 띤다. 도 8의 (f)는 풀링속력이 7㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (e)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 진한 녹색을 띤다. 도 8의 (g)는 풀링속력이 8㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (e)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 연한 청색을 띤다. 도 8의 (h)는 풀링속력이 9㎛/min일 때의 셀룰로오스 막을 측정한 결과이며, 반사광이 도 8의 (g)에 비하여 단파장으로 이동하여 셀룰로오스 막이 진한 청색을 띤다.

[0124] 생각건대, 셀룰로오스 나노입자가 적층된 각 층의 계면에서 각각 반사된 광들은 서로 상쇄간섭을 일으켜 반사를 방지하는 효과가 유발된다. 또한, 최소반사율을 보이는 파장의 값은 셀룰로오스 막의 두께에 따라 달라지며, 두께가 증가할수록 더 장파장으로 이동하게 된다. 또한, 최소반사율 근방의 파장에서 양방향으로 모두 반사율이

급격히 높아지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로, 셀룰로오스 막의 두께가 증가할수록 반사율의 피크 위치는 더 긴 파장으로 이동하게 된다.

[0126] 도 8의 (b) 내지 도 8의 (h)에 도시된 점선은 셀룰로오스 나노입자의 배열패턴을 분석하고자, FDTD 방식으로 시뮬레이션을 진행한 결과를 도시한 것이다. 구체적으로 셀룰로오스 나노입자의 배열방향을 특정하지 않고, 다만 대면적 전체에 걸쳐 셀룰로오스 나노입자가 균일하게 배열되어 있는 것을 전제로 시뮬레이션하였다. 시뮬레이션 결과, 셀룰로오스 나노입자가 균일하게 배열되어 있는 것을 전제로 하였을 때, 셀룰로오스 막의 두께와 반사광의 상관관계가 실제 관찰결과와 상당히 일치하는 것을 도 8의 (b) 내지 도 8의 (h)에서 확인할 수 있다. 이는, 본 발명의 풀링방법을 통하여 제조된 셀룰로오스 막에 있어서, 셀룰로오스 나노입자가 대면적에 걸쳐 균일하게 적층되어 있음을 의미한다.

[0128] <3. 알데하이드 센서>

[0129] 본 발명의 셀룰로오스 막은 소정의 공정을 거쳐 알데하이드 센서로서 사용될 수 있다. 이하에서는 본 발명의 알데하이드 센서에 관하여 상세히 서술한다. 본 발명의 알데하이드 센서는 제조공정이 간단하고, 알데하이드에 대한 민감도, 및 알데하이드의 검출에 대한 신뢰성이 높다. 또한, 알데하이드의 유무 확인에 특별한 지식 및 장비의 수반이 요구되지 않으며, 재활용이 용이하다는 장점이 있다.

[0131] <3-1. 알데하이드 센서의 제조방법>

[0132] 도 9은 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법에 대한 개념도이다. 알데하이드 센서의 제조방법은 크게, 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 단계, 상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 단계; 풀링을 통하여 셀룰로오스 막을 얻는 단계; 상기 셀룰로오스 막을 아미노실레인이 포함된 용액에 침지하는 단계로 세분화된다.

[0134] 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법은, 더욱 구체적으로, 본 발명의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 제조하는 제1단계; 상기 조성물에 실리콘 기판을 침지하는 제2단계; 상기 실리콘 기판을 상기 조성물의 수평면과 수직이 되도록 유지하고, 일정한 속력으로 풀링(pulling)하여 셀룰로오스 막을 얻는 제3단계; 및 상기 셀룰로오스 막을 아미노실레인(aminosilane)이 포함된 용액에 침지하는 제4단계;를 포함한다.

[0136] 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법 중 제1단계 내지 제3단계는 상술한 셀룰로오스 막의 제조방법과 동일하다. 때문에, 상기 "(2-1) 셀룰로오스 막의 제조방법"에서 기재된 바는 알데하이드 센서의 제조방법에 있어서도 동일하게 적용된다. 다만, 상기 제4단계는 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법에서 새로이 도입된 단계로서 이하에서 상술한다.

[0138] 제4단계는 셀룰로오스 막을 구성하는 글루코오스(D-glucose) 분자의 작용기를 치환하는 단계로서 의미를 가진다. 특히, 셀룰로오스 막을 구성하는 글루코오스는 다량의 수산화기(Hydroxyl group) 포함되어 있으며, 경우에 따라서는 셀룰로오스 나노입자의 형성과정에서 생성되는 황산기(Sulfategroup)가 포함되어 있을 수 있다.

[0140] 상기 수산화기와 황산기 등은 아미노실레인(Aminosilane)과 같은 실레인 계통의 분자와 반응할 시에, 아민기(Amine)와 같이 다른 반응기로 치환된다. 구체적인 반응메커니즘의 일 예시는 다음과 같다. 다만, 본 발명의 사상은 아민기를 활용하고자 함에 있다고 보아야 하며, 이하의 메커니즘에 의하여 특별히 제한되는 것은 아님에 주의할 필요가 있다.

[0141] 수산화기 내지 황산기가 아미노실레인의 규소와 친핵성 첨가반응을 진행한다. 친핵성 첨가반응의 결과, 규소에 치환된 모든 결합의 친핵성이 증가하며, 첨가반응을 진행한 수산화기 내지 황산기는 좋은 이탈기가 된다. 그 후, 높은 친핵성도를 가진 아미노실레인의 아민기가 분자내 치환반응을 진행하게 되며, 수산화기 내지는 황산기

가 아민기로 치환된 생성물을 얻게 된다.

[0143] 상기 아미노실레인으로서, APTES((3-aminopropyl)-triethoxysilane), APDEMS((3-aminopropyl)-diethoxy-methylsilane), APDMES((3-aminopropyl)-dimethyl-ethoxysilane), 및 APTMS((3-aminopropyl)-trimethoxysilane)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 아미노실레인의 사용할 수 있다. 알콕시기의 숫자 및 종류는 아민기의 도입에 있어서 중요한 요소가 아니며, 3-aminopropyl외의 3-aminobutyl, 3-aminopentyl 등 다양한 종류의 Aminoalkyl 기의 사용이 가능하다. 다만, 반응속도와 수율의 측면에서 3-aminopropyl기가 치환된 아미노실레인을 사용하는 것이 바람직하다.

[0145] 더하여, 본 발명의 알데하이드 센서의 제조방법에 있어서, 글루코오스에 도입된 아민기의 친핵성도를 증가시키고자 메틸화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 특히, 모노-메틸레이션(Monomethylation)된 아민기는 친핵성이 증가하는 동시에 이민기 또한 형성이 가능하여, 모노-메틸레이션을 통하여 알데하이드 센서로서의 민감도 및 신뢰도를 모두 증가시킬 수 있다.

[0147] <3-2. 알데하이드 센서의 구성>

[0148] 본 발명의 알데하이드 검출용 센서에는 본 발명의 셀룰로오스 막이 하나 이상 포함되며, 상기 셀룰로오스 막에 포함된 하나 이상의 글루코오스 분자의 수산화기 중 일부 또는 전부가 아민기로 치환된 것이다. 상기 수산화기가 아민기로 치환되는 정도가 크면 클수록 본 발명의 알데하이드 센서의 감도가 증가한다.

[0149] 본 발명의 알데하이드 센서는 하나의 셀룰로오스 막으로만 구성될 수 있으며, 셀룰로오스 막 이외의 별도의 회로 내지 전원공급이 요구되지 않는 것이 중요한 특징이다. 이는 본 발명의 알데하이드 센서가 셀룰로오스 막의 구조색 변화를 토대로 알데하이드의 유무를 확인하기 때문이다.

[0151] 또한, 알데하이드의 검출여부의 신뢰성을 증진시키기 위하여 복수개의 셀룰로오스 막을 포함할 수 있다. 상기 셀룰로오스 막이 둘 이상인 경우에는, 상기 셀룰로오스 막의 두께가 각각 상이한 것이 바람직하다. 막의 두께가 상이하면 구조색 또한 상이하기 때문이다. 또한, 상기 복수개의 셀룰로오스 막의 물리적인 배치상에 특별한 제한은 없으나, 셀룰로오스 막의 제조 시에 풀링속력을 조절하는 것으로서 복수개의 셀룰로오스 막들을 용이하게 병렬적으로 배치할 수 있다.

[0152] 상술한 바와 같이 복수개의 셀룰로오스 막을 포함하는 알데하이드 센서는 서로 다른 색을 가지는 복수개의 영역으로 구성된다. 각 영역의 색상이 셀룰로오스 막의 두께에 의하여 결정된다는 점은 상술한 바와 같다. 또한, 상기 각 영역이 알데하이드에 노출되었을 때에 서로 다른 색변화를 나타내게 되며, 따라서, 복수회의 색변화를 일거에 관측하여 알데하이드의 존재 유무에 대한 확인의 신뢰도를 높일 수 있다.

[0154] 본 발명의 알데하이드 센서는 셀룰로오스 막에 포함된 하나 이상의 글루코오스 분자의 수산화기 중 일부 또는 전부가 아민기로 치환된 것이다. 또한, 본 발명의 알데하이드 센서는 알데하이드와 선택적으로 반응하므로 신뢰도가 높으며, 그 이유는 상기 아민기와 관련이 있다.

[0155] 상술한 제4단계를 통하여, 본 발명의 셀룰로오스 막을 구성하는 글루코오스에 아민기가 도입된다. 아민기는 알데하이드와 친핵성 첨가반응을 진행하며, 친핵성 첨가반응의 결과 이민기(Imine group)가 형성된다. 강친핵체 및 강전자체일수록 반응속도가 빨라지므로 대표적인 강친전자체인 알데하이드와 강친핵체인 아민기의 반응은 반응자리 선택성(regio-selectivity)을 가진다. 더불어, 이민기는 π_{CN} 결합을 가진 안정한 작용기로서, 역반응 또한 제한적이므로 추가적인 작업의 수행이 있기 전까지 색변화가 유지될 수 있다.

[0157] 상기 추가적인 작업이란, 약산성 조건의 수용액으로 알데하이드가 결합된 본 발명의 알데하이드 센서를 씻어주는 것을 의미한다. 이민기는 약산 조건의 수용액에 노출될 시에 쉽게 가수분해되어 아민기를 회복하게 된다. 따라서, 본 발명의 알데하이드 센서에 포함된 아민기는 알데하이드에 노출되어 영구적으로 기능을 상실하게 되는

것이 아니며, 간단한 처리만으로도 다시금 회복될 수 있다. 이는, 본 발명의 알데하이드 센서를 반복적으로 사용하는 것이 가능하다는 것을 의미한다.

[0159] 아울러, 수산화기 또한 친핵체이나, 수산화기는 알데하이드와 반응하여 헤미아세탈(Hemiacetal)을 형성하나, 상기 헤미아세탈은 알데하이드에 비하여 불안정한 물질로서 곧바로 역반응이 진행된다. 따라서, 알데하이드와 선택적으로 반응하며, 안정한 생성물을 얻을 수 있는 아민기를 글루코오스에 도입함으로써 본 발명의 알데하이드 센서를 제조하는 것이 본 발명의 중요한 일 특징 중 하나이다.

[0161] <3-3. 알데하이드 센서의 검출원리>

[0162] 도 10는 본 발명의 알데하이드 센서의 알데하이드 검출에 따른 결합 및 두께 변화를 도시한 것이다. 도 10의 (a)는 알데하이드 노출에 따른 본 발명의 알데하이드 센서 내 결합의 변화양상을 IR spectrometry로 확인한 것이고, 도 10의 (b)는 알데하이드 노출에 따른 본 발명의 알데하이드 센서의 두께 변화를 측정한 것이다. 각 도면 상에 흑색으로 도시된 그래프는 알데하이드 노출 전의 측정결과이고, 적색으로 도시된 그래프는 알데하이드 노출 후의 측정결과이다.

[0164] 본 발명의 알데하이드 센서에 포함된 셀룰로오스 막은 그 두께에 따라 각기 다른 구조색을 가진다. 상기 구조색은 특정 구조에 의하여 발현되는 색이므로 구조의 변화는 곧 구조색의 변화를 의미한다. 따라서, 본 발명의 알데하이드 센서에 포함된 아민기가 알데하이드와 반응하여 이민기가 만들어지는 과정에서 초래되는 셀룰로오스 막의 구조변화가 본 발명의 알데하이드 센서 상에 색변화가 나타나는 근본적인 원인이다.

[0165] 특히, 이민기의 형성에 따른 결합의 변화를 셀룰로오스 막의 구조변화의 일 요인으로 고려할 수 있다. 도 10의 (a)를 참조하면, 실제 셀룰로오스 막의 광 흡수양상이 달라지는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 이민기의 형성에 따라 광의 흡수가 달라지므로 구조색 또한 달라질 것임을 유추할 수 있다. 다른 한편으로, 도 10의 (a) 상에 나타난 1600 파수 초반대의 흡수 peak은 이민기의 형성을 시사한다.

[0166] 또한, 이민기의 형성에 따른 셀룰로오스 막의 두께 변화를 주목할 필요가 있다. 도 10의 (b)를 참조하면, 알데하이드에 노출됨으로써, 본 발명의 알데하이드 센서의 두께가 증가하게 되는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 셀룰로오스 막의 팽윤은 곧 셀룰로오스 막의 구조변화를 의미한다.

[0168] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세히 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장 되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0170] {실시예 및 제조예}

[0171] {실시예와 비교예}

[0172] 실시예 1: 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 질량비가 4 : 0.8인 막 형성용 조성물

[0173] 황산조건 하에서 가수분해반응을 통하여 셀룰로오스 나노입자를 준비하였다. 이 과정에서 64부피% 농도의 황산(대정화학사)이 사용되었다. 가수분해가 완료된 셀룰로오스 나노입자를 원심분리, 삼투를 통해 정제하였다. 얻어진 셀룰로오스 나노입자를 3차 정제수에 용해하여 셀룰로오스 나노입자 수용액을 준비하였으며, 이 때 셀룰로오스 나노입자의 농도는 4mg/ml였다. 그 후, 농도가 0.8mg/ml인 이온물질(Bimim Cl)을 상기 수용액에 첨가하고, 10분간 소니케이션(Sonication, 40W)하여 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 준비하였다.

[0175] 비교예 1: 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 질량비가 4 : 1.2인 막 형성용 조성물

[0176] 실시예 1과 동일하게 진행하되, 이온물질의 농도는 1.2mg/ml이었다.

[0177]

[0178] 비교예 2: 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 질량비가 4 : 0.4인 막 형성용 조성물

[0179] 실시예 1과 동일하게 진행하되, 이온물질의 농도는 0.4mg/ml이었다.

[0181] 비교예 3: 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 질량비가 4 : 0.2인 막 형성용 조성물

[0182] 실시예 1과 동일하게 진행하되, 이온물질의 농도는 0.2mg/ml이었다.

[0184] {실시예와 비교예의 평가}

[0185] (1) 셀룰로오스 막의 제조방법

[0186] 실리콘 기판의 표면에 친수성 특성을 부여하기 위하여 상기 실리콘 기판의 표면을 O_2 플라즈마 클리너에 10분 내외로 노출시킨다. 진동 등의 외부영향이 제한된 밀폐공간에서 질소 분위기 하에 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 각각 수직으로 침지한다. 10여분간 방치하여 평형조건을 유도한 후, 3㎛/min ~ 9㎛/min의 속력으로 풀링한다.

[0188] (2) 셀룰로오스 막의 형성 확인

[0189] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 활용한 경우에는 균일한 형태의 셀룰로오스 막을 얻을 수 있었다(도 2의 (b) 참조). 실시예 1의 풀링에 대해서는 {시험예}에서 더욱 자세히 후술한다.

[0190] 반면, 비교예 1 내지 3의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 활용하여 셀룰로오스 막을 얻고자 한 경우에는 균일한 막이 형성되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 비교예 1의 경우, 막의 표면이 균일하게 형성되지 않았으며, 일부 셀룰로오스 나노입자가 과다하게 적층된 부분을 확인할 수 있었다. 과량의 이온물질이 첨가되어 셀룰로오스 막 형성용 조성물의 점성이 지나치게 증가한바, 셀룰로오스 나노입자가 덩어리진 형태로 적층된 까닭으로 판단된다(도 2의 (a) 참조).

[0191] 반면, 실시예 2 내지 3의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 활용한 경우에는 셀룰로오스 막의 형성 자체가 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는, 이온물질이 미량 첨가되어, 셀룰로오스 나노입자 간의 정전기적 척력이 해소되지 않았기 때문인 것으로 판단된다. 셀룰로오스 나노입자들이 서로 반발하여 균일하게 적층될 수 없는 것이다(도 2의 (c) 및 (d) 참조).

[0193] {시험예}

[0194] 이하의 시험예는 셀룰로오스 나노입자와 이온물질의 농도를 동일하게 유지하고 풀링속력 만을 달리하여, 셀룰로오스 막 형성에 있어서 풀링속력의 영향을 확인하기 위하여 실시되었다. 상기 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 동일하게 사용하였다.

[0196] 시험예 1: 풀링속력이 2㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0197] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형조건을 유도한 후 2㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0199] 시험예 2: 풀링속력이 3㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0200] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형

조건을 유도한 후 3㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0202] 시험예 3: 풀링속력이 4㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0203] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 4㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0205] 시험예 4: 풀링속력이 5㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0206] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 5㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0208] 시험예 5: 풀링속력이 6㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0209] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 6㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0211] 시험예 6: 풀링속력이 7㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0212] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 7㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0214] 시험예 7: 풀링속력이 8㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0215] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 8㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0217] 시험예 8: 풀링속력이 9㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0218] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 9㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0220] 시험예 9: 풀링속력이 10㎛/min일 때의 셀룰로오스 막의 형성

[0221] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물에 상기 실리콘 기판을 수직으로 침지하였다. 10여분간 방치하여 평형 조건을 유도한 후 10㎛/min의 풀링속력으로 풀링하여 셀룰로오스 막을 형성하였다.

[0223] {시험예의 평가}

[0224] (1) 셀룰로오스 막의 발색성 평가

[0225] 시험예 1 내지 9에서 모두 균일한 두께의 셀룰로오스 막을 얻을 수 있었다. 다만, 시험예 1과 시험예 9의 셀룰로오스 막은 나안으로 색을 확인할 수 없었다. 시험예 1의 경우, 적외선 영역의 광을 주로 반사하는 것으로 판단되며, 시험예 9의 경우, 자외선 영역의 광을 주로 반사하는 것으로 사료된다. 반면, 시험예 2 내지 8의 셀룰로오스 막은 나안으로 발색성을 확인할 수 있었다.

[0226] 도 7을 참조하면, 나안으로 관찰하였을 때 구체적으로, 시험예 2는 자색 및 적색이 혼합된 가까운 발색을 보였다. 시험예 3은 자색과 적색 중 적색의 비중이 증가된 발색을 보였다. 시험예 4는 자색과 밝은 적색이 혼합된 발색을 보였다. 시험예 5는 녹색과 황색이 혼합된 발색을 보였다. 시험예 6은 녹색과 청색이 혼합된 색을 보였다. 시험예 7은 옥색과 청색이 혼합된 색을 보였다. 시험예 8은 청색을 보였다. 이와 같은 관찰결과는 도 8에

나타난 반사패턴에 잘 부합하는 것으로 사료된다.

[0228] {제조예}

[0229] 제조예 1: 알데하이드 센서

[0230] 실시예 1의 셀룰로오스 막 형성용 조성물을 활용하여, 셀룰로오스 막을 형성하였다. 풀링속력을 달리하여, 상기 셀룰로오스 막을 세부분으로 나누었다. 제1 밴드 형성 시 풀링속력은 6㎛/min이었고, 제2 밴드 형성 시 풀링속력은 3㎛/min이었으며, 제3 밴드 형성 시 풀링속력은 4.5㎛/min이었다.

[0231] 톨루엔과 APTES((3-aminopropyl)triethoxysilane)이 각각 99질량% : 1질량% 포함된 용액에 상기 셀룰로오스 막을 완전히 침지하고, 60℃에서 60분간 가열하였다. 그 후, 상기 셀룰로오스 막을 꺼내어 흐르는 톨루엔으로 수차례 씻어주었다. 마지막으로, 상기 셀룰로오스 막을 120℃ 가열판 위에 놓고 10여분간 어닐링(Annealing)하여 본 발명의 알데하이드 센서를 제조하였다.

[0233] ① 알데하이드 노출에 따른 색변화평가

[0234] 도 11은 본 발명의 알데하이드 센서의 알데하이드 검출에 따른 색변화를 도시한 것이다. 도 11의 (a)는 제조예 1의 알데하이드 센서가 100ppm의 포름알데하이드에 노출되었을 때의 색변화를 촬영한 것이다. 도 11의 (b)는 제조예 1의 알데하이드 센서의 색변화와 알데하이드 농도의 상관관계를 도시한 것이다.

[0235] 도 11의 (a)를 참조하면, 포름알데하이드에 노출됨에 따라 제조예 1의 알데하이드 센서에 있어서 전반적인 색변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 제조예 1의 알데하이드 센서는 크게 세 개의 밴드를 포함하고 있으며, 도 11의 (a)의 최상부 밴드를 제1 밴드, 가운데 밴드를 제2 밴드, 최하단의 밴드를 제3 밴드로 지칭한다. 각 밴드는 두께가 상이하여 그 구조색 또한 상이하다. 그러나, 포름알데하이드에 노출된 경우에는, 동일하게 색변화 현상이 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 다만, 각 밴드에 있어서 색변화의 양상은 상이하다.

[0236] 구체적인 색변화 양상은 도 11의 (b)를 참조하여 파악할 수 있다. 그래프의 가로축은 시간변화(s)를 나타내고, 세로축은 색변화(ΔRGB)를 나타낸다. 10ppm 및 100ppm은 각 농도의 포름알데하이드에 노출된 시점을 표시한 것이며, N_2는 질소분위기 하에서 약간의 수분을 공급한 시점을 의미한다.

[0238] 제1 밴드의 경우, 10ppm의 포름알데하이드 노출 시 적색이 증가하고 청색이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 100ppm의 포름알데하이드에 노출된 경우에는 적색의 증가하고 청색이 감소하는 정도가 심화되는 것을 관찰할 수 있다. N2 및 수분에 노출된 경우, 점차적으로 최초의 RGB가 회복되는 것을 확인할 수 있다.

[0239] 제2 밴드의 경우, 10ppm의 포름알데하이드 노출 시 적색 및 녹색이 감소하고 청색이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 100ppm의 포름알데하이드에 노출된 경우에는 적색 및 녹색이 증가하고 청색이 증가하는 정도가 심화되는 것을 관찰할 수 있다. N2 및 수분에 노출된 경우, 점차적으로 최초의 RGB가 회복되는 것을 확인할 수 있다.

[0240] 제3 밴드의 경우, 10ppm의 포름알데하이드 노출 시 적색이 약간 증가하고 청색이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 100ppm의 포름알데하이드에 노출된 경우에는 적색의 증가하고 청색이 감소하는 정도가 심화되는 것을 관찰할 수 있다. N2 및 수분에 노출된 경우, 점차적으로 최초의 RGB가 회복되는 것을 확인할 수 있다.

[0242] 종합하자면, 본 발명의 알데하이드 센서는 상기 알데하이드 센서에 포함된 본 발명의 셀룰로오스 막의 두께가 상이하더라도 그 기능을 발휘함에 있어서 제한이 없음을 알 수 있다. 또한, 다양한 색상의 셀룰로오스 막을 복수 개 포함하여, 알데하이드의 유무를 단일 알데하이드 센서만으로도 일시에 알데하이드의 유출 대한 복수회의 확인이 가능하다. 이는 알데하이드 유출 여부 등의 확인에 있어서 본 발명의 알데하이드 센서의 신뢰도가 높음을 의미한다. 더불어, 도 11의 (c)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 알데하이드 센서는 쉽게 그 구조색을 회복할 수 있으므로 재사용이 용이하다는 특장점이 있다.

[0244] ② 선택성 평가

[0245] 도 12은 본 발명의 알데하이드 센서의 반응특이성을 측정한 것이다. 도 12의 (a)는 제조예 1의 알데하이드 센서가 가스에 노출되었을 시의 색변화를 흑색에 대비하여 도시한 것이고, 도 12의 (b)는 가스에 제조예 1의 알데하이드 센서가 가스에 노출되었을 시에 RGB 값의 변화를 주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)한 것이다. 도 12의 (a)와 (b)의 데이터를 측정 시에 각 가스의 농도는 100ppm으로 동일하였다.

[0246] 도 12의 (a)를 참조하면, 제조예 1의 알데하이드 센서가 알데하이드와 선택적으로 반응한다는 것을 직관적으로 확인할 수 있다. 알데하이드의 일종인 프로파날(Propanal)과 포름알데하이드(Formalehyde)에 노출되었을 시에는 본 발명의 알데하이드 센서 상에 색변화가 초래되었다. 반면, 본 발명의 알데하이드 센서는 알데하이드가 아닌, 자일렌(Xylene), 이소프로판올(Isopropanol), 및 클로로포름(Chloroform)에 노출되었을 시에 색변화를 나타내지 않았다.

[0248] 도 12의 (b)의 흑색 사각점은 프로파날(Propanal)에 노출 시 알데하이드 센서의 색변화를 분석한 것이고, 적색 원점은 포름알데하이드(Formalehyde)에 노출 시 알데하이드 센서의 색변화를 분석한 것이다. 또한, 청색 삼각점은 클로로포름(Chloroform)에 노출 시 알데하이드 센서의 색변화를 분석한 것이고, 자주색 역삼각점은 이소프로판올(Isopropanol)에 노출 시 알데하이드 센서의 색변화를 분석한 것이며, 녹색 능형점은 자일렌(Xylene) 노출 시 알데하이드 센서의 색변화를 분석한 것이다.

[0249] 11의 (b)를 참조하면, 제조예 1의 알데하이드 센서가 알데하이드에 속하지 않는 화합물과 일관적으로 반응을 진행하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 알데하이드 외의 화합물들은 PCA 그래프상 세로축 값이 유사한 것으로 나타났다. 반면, 알데하이드의 일종인 프로파날(Propanal)과 포름알데하이드(Formalehyde)는 각각 상이한 좌표상에 도시된 것을 확인할 수 있다.

[0250] 도 12에 나타난 바를 토대로, 본 발명의 알데하이드 센서의 작동원리를 다시금 확인할 수 있다. 본 발명의 알데하이드 센서의 반응 선택성은 상술한 <3-3. 알데하이드 센서의 검출원리> 항목에서 설명한 바에 기초하여 이해할 수 있다. 본 발명의 알데하이드 센서가 알데하이드를 검출하는 기본적인 원리는 본 발명의 셀룰로오스 막에 치환된 아민기가 공기 중의 알데하이드와 친핵성 첨가반응을 진행할 수 있다는 유기화학적 사실에 기초한다. 강한 친전자체인 알데하이드와 달리, 방향족 고리인 자일렌 및 알코올인 이소프로판올은 친전자체가 아닌바 아민기와 반응을 진행하지 않는다. 한편, 클로로포름은 친전자체의 일종으로 이해할 수 있으나, 클로라이드가 다 치환되어 친핵성 치환반응 시 전이상태가 불안정해지는바, 일반적인 조건에서 아민기와 친핵성 치환반응을 진행하지 않는다.

[0252] 상술한 바의 연장선상에서 보았을 때, 본 발명의 알데하이드 센서는 카르보닐기(Carbonyl group)를 포함하는 화합물의 검출에 응용될 수 있다. 반응속도의 고저에는 차이가 있을 수 있으나, 카르보닐기와 아민기가 친핵성 첨가반응을 진행한다는 점은 분명하기 때문이다. 따라서, 본 발명의 알데하이드 센서가 카르복시산 유도체의 일종인 카르복시 할라이드, 카르복시산 등에 노출되었을 시에도 색변화가 유발될 것임을 예상할 수 있다. 더불어, 케톤의 경우에도 유사한 색변화를 관찰할 수 있을 것임이 유기화학의 반응론에 비추어 자명하다.

[0254] ③민감도 평가

[0255] 도 13는 본 발명의 알데하이드 센서의 반응민감성을 측정한 것이다. 도 13의 (a)는 제조예 1의 알데하이드 센서가 500ppb, 1ppm, 6ppm, 및 10ppm 농도의 포름알데하이드에 노출되었을 때의 색변화를 흑색에 대비하여 도시한 것이다. 도 13의 (b)는 포름알데하이드의 농도변화에 따른 제조예 1의 알데하이드 센서의 RGB 변화를 도시한 것이다.

[0256] 도 13의 (a)를 참조하면, 제조예 1의 알데하이드 센서는 1ppm 근방에서부터 육안으로 색변화를 관찰할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 더불어, 알데하이드의 농도가 진할수록 색변화의 정도가 더욱 크게 나타나는 것을 육안으로 관찰할 수 있다.

[0257] 도 13의 (b)에 도시된 곡선은 검량선(Calibration Curve)이며, 특히 제조예 1의 제2 밴드의 해리상수(Dissociation constant)는 7.3ppm으로 나타났다. 상기 해리상수의 값은 Hill's equation을 활용하여, 아민기

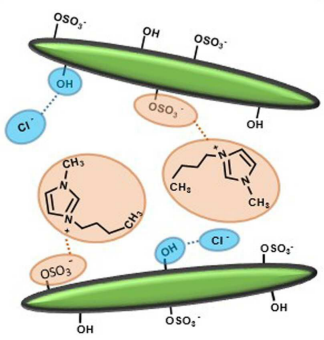
와 포름알데하이드 사이의 상호작용을 토대로 산출된 것이다. 즉, 도 13의 (b)에 나타난 바는, 본 발명의 알데하이드 센서는 7.3 ppm의 미량의 포름알데하이드까지도 검출할 수 있다는 것을 의미한다.

[0259] 통상적으로, 박테리오파지 기반의 색변화 센서와 톨루엔 사이의 해리상수가 20 ppm 이상임을 고려할 필요가 있다. 상술한 바와 같은 본 발명의 알데하이드 센서의 민감도는 당해 기술분야의 통상의 기술자가 예측할 수 없는 본 발명 특유의 현저한 효과이다.

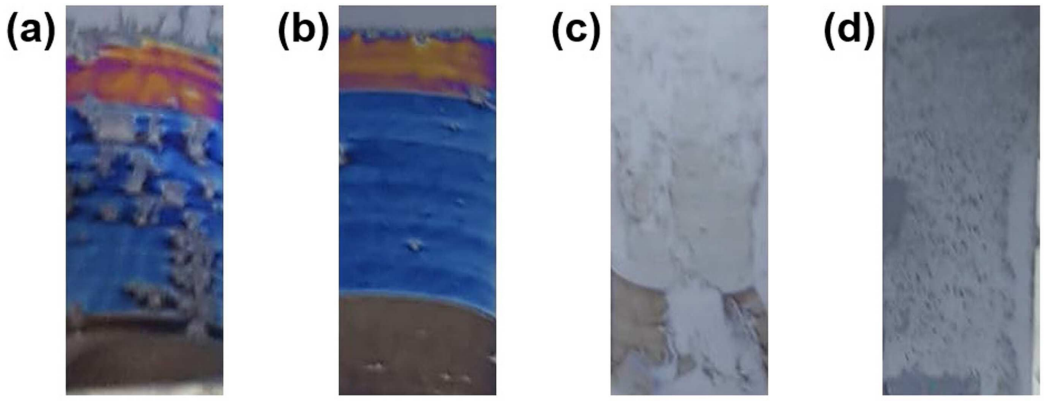
[0261] 종합하자면, 본 발명의 알데하이드 센서는 구하기 쉬운 셀룰로오스 및 단순한 공정을 통하여 제조가 가능하여 염가에 제작할 수 있으며, 셀룰로오스 막의 구조색을 알데하이드 검출에 활용함으로써 외부의 전원공급 없이도 반복적으로 알데하이드의 검출이 가능하다. 또한, 상기 구조색의 변화는 육안으로도 관찰이 가능하며, 검출여부 판단에 특별한 지식이 요구되지 않는바 본 발명의 알데하이드 센서는 범용적으로 쉽게 사용이 가능하다. 또한, 본 발명의 알데하이드 센서는 7.3 ppm 이상의 알데하이드를 검출함으로써 매우 높은 민감도를 보인다. 또한, 높은 민감도는 알데하이드에 대하여 보이는 것으로서, 본 발명의 알데하이드 센서는 알데하이드 외의 기체와는 반응하지 않는바, 오작동의 염려가 없다.

도면

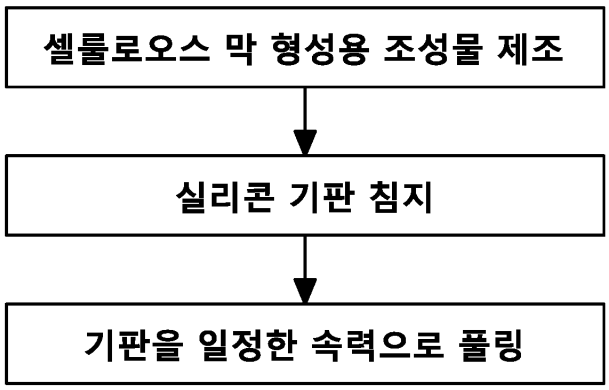
도면1



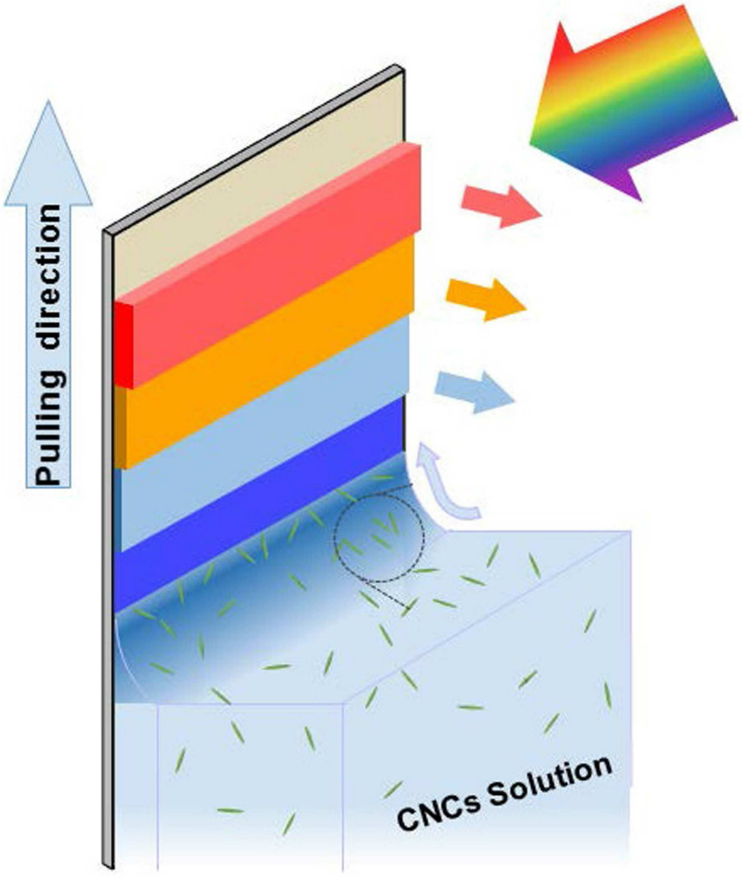
도면2



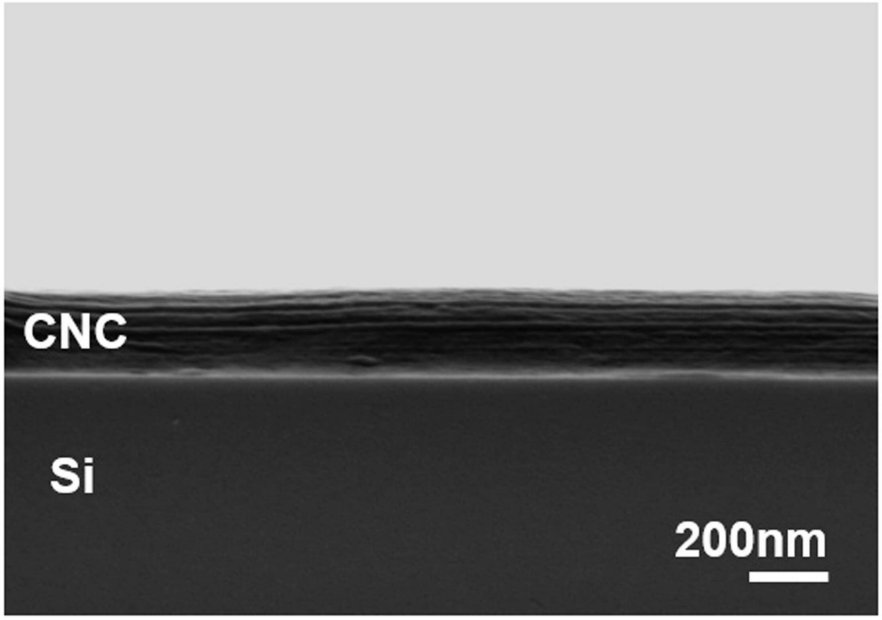
도면3


셀룰로오스 막 형성용 조성물 제조
실리콘 기판 침지
기판을 일정한 속력으로 풀링

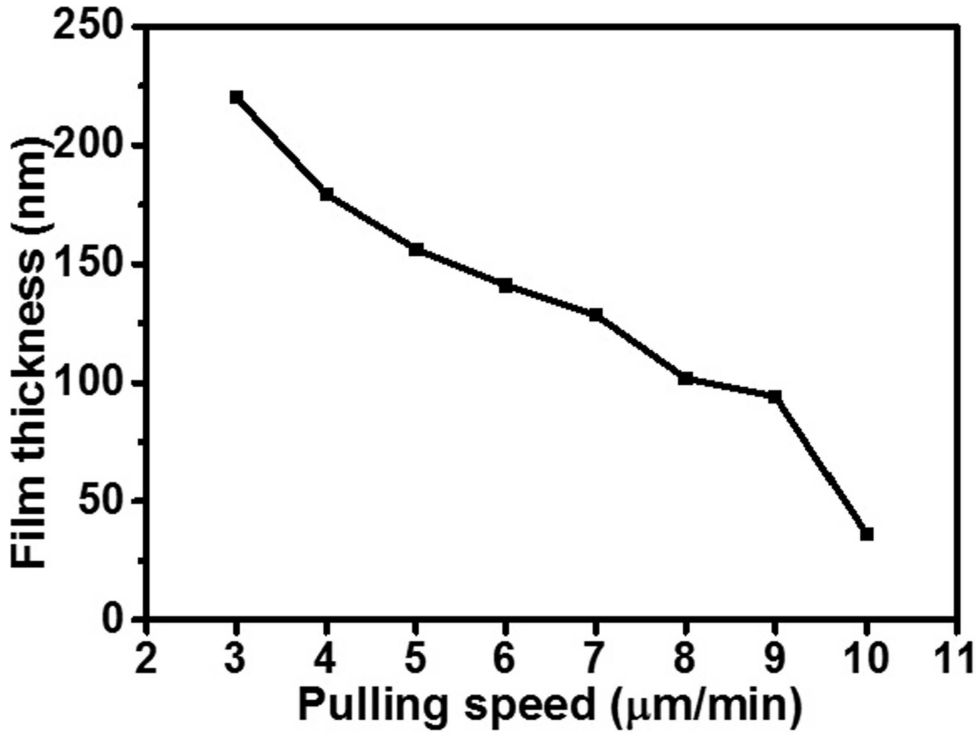
도면4


Pulling direction
CNCs Solution

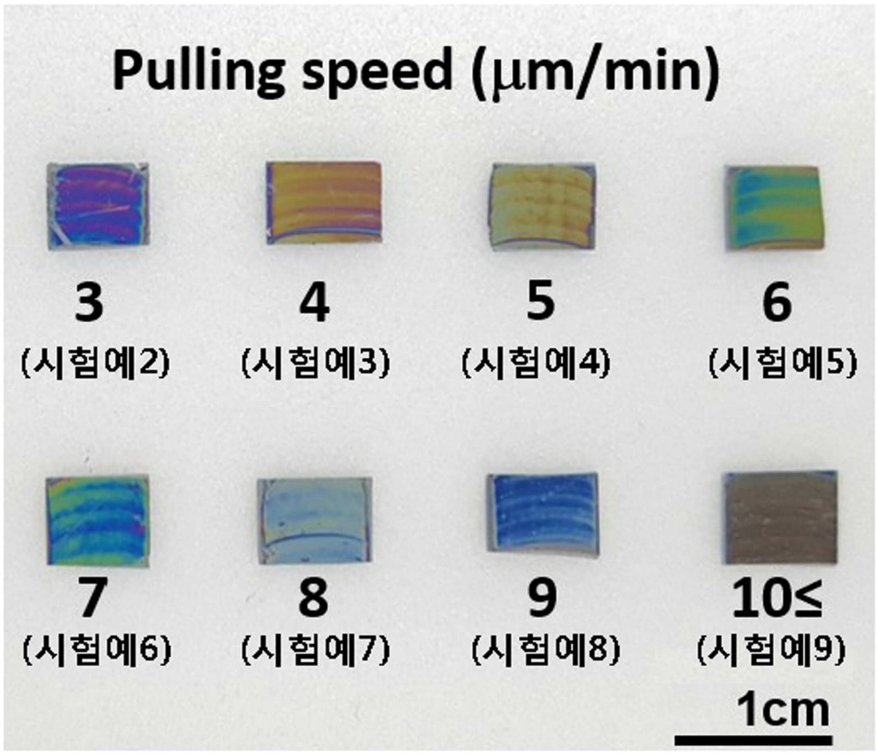
도면5


CNC
Si
200nm

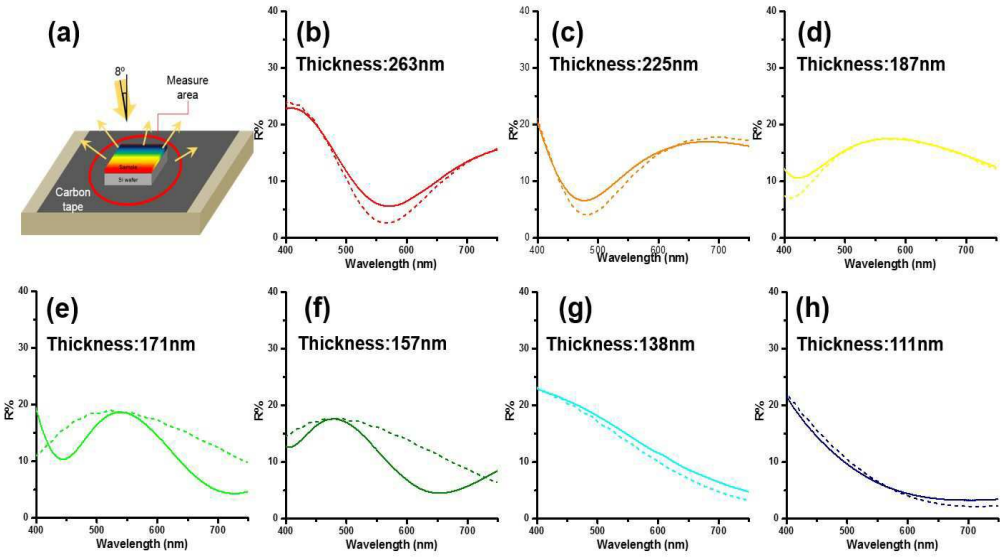
도면6


Film thickness (nm)
250
200
150
100
50
0
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Pulling speed (μm/min)

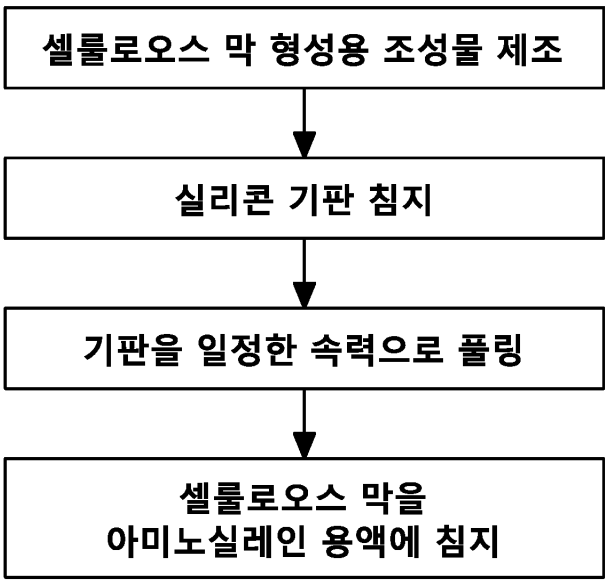
도면7


Pulling speed (μm/min)
3
(시험예2)
4
(시험예3)
5
(시험예4)
6
(시험예5)
7
(시험예6)
8
(시험예7)
9
(시험예8)
10≤
(시험예9)
1cm

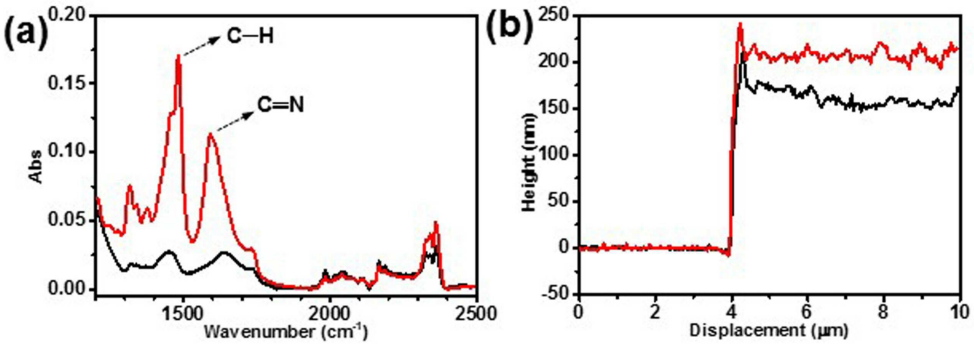
도면8


(a)
8°
Measure area
Carbon tape
(b)
Thickness:263nm
(c)
Thickness:225nm
(d)
Thickness:187nm
(e)
Thickness:171nm
(f)
Thickness:157nm
(g)
Thickness:138nm
(h)
Thickness:111nm
R%
Wavelength (nm)

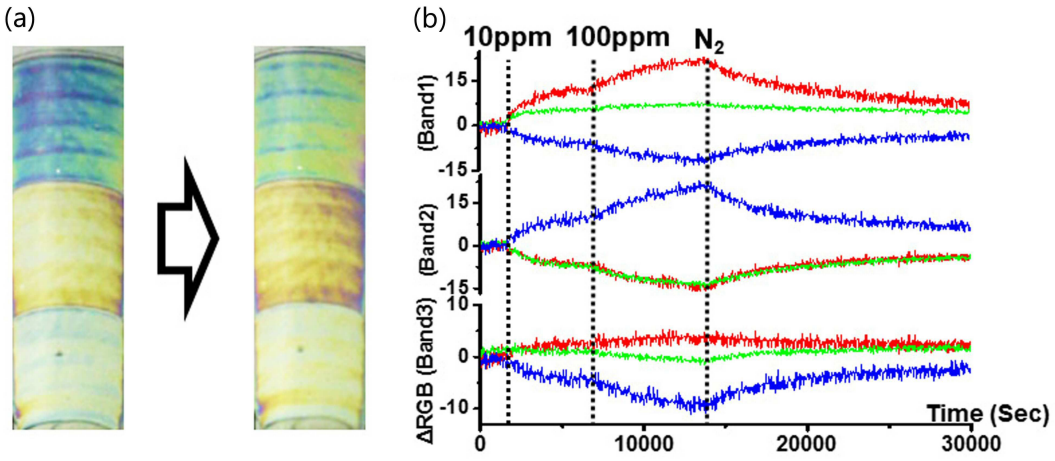
도면9



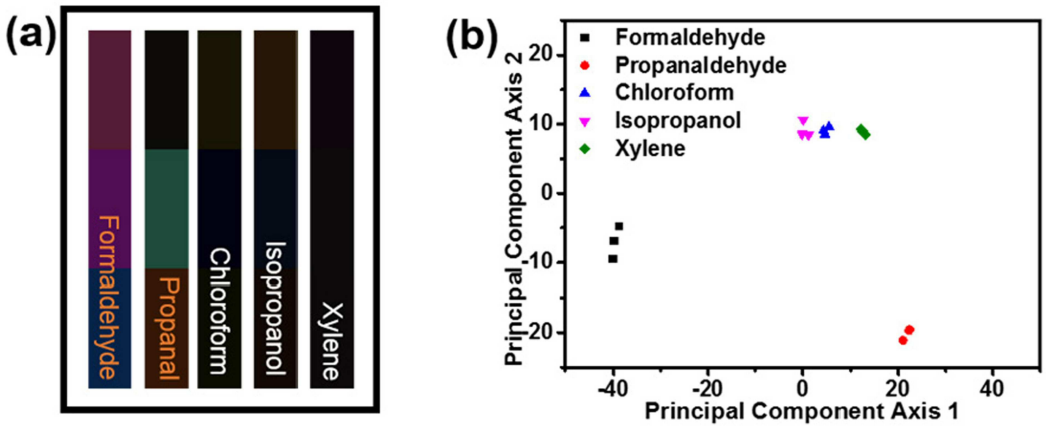
도면10



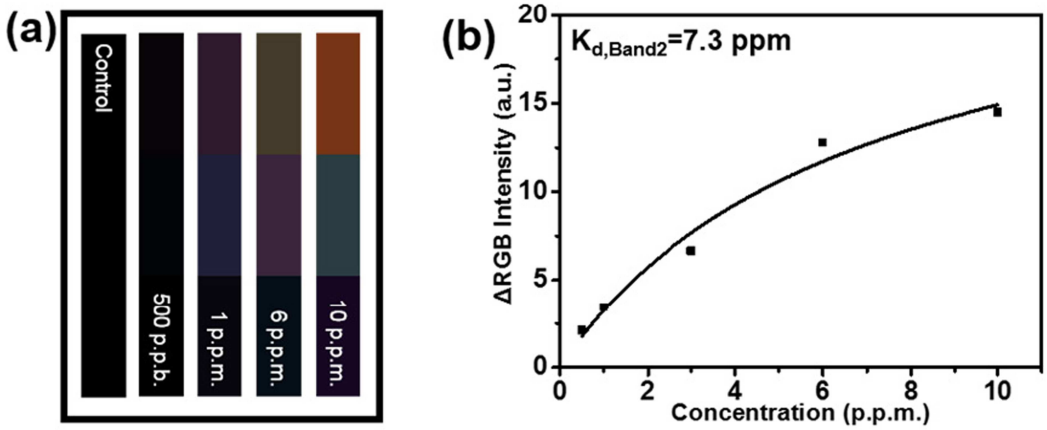
도면11



도면12


(a)
Formaldehyde
Propanal
Chloroform
Isopropanol
Xylene
(b)
Formaldehyde
Propanaldehyde
Chloroform
Isopropanol
Xylene
Principal Component Axis 2
Principal Component Axis 1
20
10
0
-10
-20
-40
-20
0
20
40

도면13


(a)
Control
500 p.p.b.
1 p.p.m.
6 p.p.m.
10 p.p.m.
(b)
$K_{d,Band2}$=7.3 ppm
ΔRGB Intensity (a.u.)
Concentration (p.p.m.)
20
15
10
5
0
0
2
4
6
8
10