



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0145884
(43) 공개일자 2016년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) C01B 31/04 (2006.01)
C07K 14/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0206 (2013.01)
C01B 31/0226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0081880
(22) 출원일자 2015년06월10일
심사청구일자 2015년06월10일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
신관우
서울특별시 강남구 선릉로 221 (도곡동, 도곡테크아파트) 402동 1201호
고효진
제주특별자치도 제주시 연화로 16 104동 305호 (노형동, 해오름아파트)
캐빈 파커
미국 메사추세츠 02452 월섬 스쿨4가
(74) 대리인
윤대웅, 공병욱

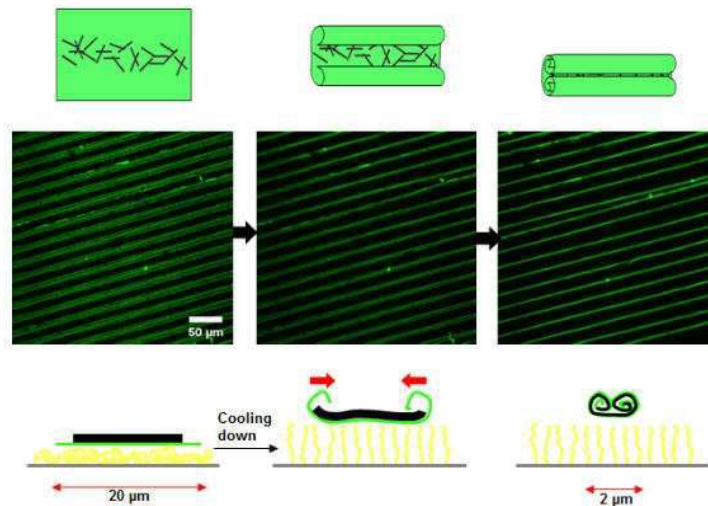
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 섬유형 탄소나노물질의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 섬유형 탄소나노물질 및 고분자의 제조방법, 및 섬유형 탄소나노물질 및 고분자를 제공한다. 본 발명의 섬유형 탄소나노물질 및 고분자의 제조방법은 탄소나노물질로 이루어진 원하는 크기의 섬유를 제조할 수 있고, 상기 방법에 의해 제조된 섬유형 탄소나노물질 및 고분자는 종래의 탄소나노물질 및 고분자와 비교하여 향상된 전기 전도도 및 물리적 강도를 나타낸다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C01B 31/043 (2013.01)

C07K 14/78 (2013.01)

C01P 2004/17 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K1A4A3055268

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 해외우수연구기관유치사업

연구과제명 서강-하버드 질병 바이오펠리 연구센터

기 여 율 20/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2014.09.01 ~ 2015.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017539

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(도약)

연구과제명 인공세포 구조 및 기능 모사 연구

기 여 율 50/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014H1A8A1020296

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 미래기초과학사업 핵심리더양성사업

연구과제명 프로그래밍 가능한 이성질 층 구조에 의한 혼성물질의 자가성형

기 여 율 30/100

주관기관 서강대학교

연구기간 2014.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는 섬유형(fibrous) 탄소나노물질의 제조 방법:

- (a) 희생층(sacrificial layer)-코팅 기판(substrate) 상에 단백질 및 탄소나노물질(carbon nanomaterials)을 다중층(multilayer)으로 미세접촉 인쇄(microcontact printing)하여 다중층 패턴을 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)의 결과물의 희생층을 제거하여 상기 다중층 패턴을 이탈(release)시켜 자가-롤링을 유도하는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)의 결과물을 수득하는 단계.

청구항 2

다음의 단계를 포함하는 섬유형(fibrous) 고분자의 제조 방법:

- (a) 희생층(sacrificial layer)-코팅 기판(substrate) 상에 단백질 및 폴리스티렌 유도체를 다중층으로 미세접촉 인쇄(microcontact printing)하여 다중층 패턴을 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)의 결과물의 희생층을 제거하여 상기 다중층 패턴을 이탈(release)시켜 자가-롤링을 유도하는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)의 결과물을 수득하는 단계.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 희생층은 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 수용성 또는 온도 감응성 물질은 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)[Poly(N-isopropylacrylamide)], 수크로즈(sucrose) 또는 덱스트란(dextran)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단백질은 피브로넥틴인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 탄소나노물질은 탄소나노튜브 또는 산화그래핀인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서, 상기 단계 (a)의 폴리스티렌 유도체는 폴리스티렌 설포네이트(polystyrene sulfonate) 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 설포네이트[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene]

sulfonate]인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 단계 (b) 이후에 단백질을 제거하는 단계(bc)를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 단계 (bc)는 400℃ 이상 가열 또는 플라스마(plasma) 처리에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

상기 청구항 제 1 항의 방법에 의해 제조된 섬유형(fibrous) 탄소나노물질.

청구항 11

상기 청구항 제 2 항의 방법에 의해 제조된 섬유형(fibrous) 고분자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 섬유형 탄소나노물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기계적 물성이 매우 다른 이중층 구조는 역학적으로 비대칭(mechanical asymmetry)을 야기하게 되고, 각 층의 기계적인 변화는 동일한 자극이 주어졌을 때, 물리적으로 특정한 방향으로의 거시적인(macroscopic) 구조변화를 이끌어낸다. 이를 자가 성형(self-shaping) 또는 자가 롤링(self-rolling)이라 한다.

[0003] 1900년대 초반 Stoney가 금속 다중박막을 가지고, 각각의 박막이 다른 압박(stress)을 받기 때문에 곡면을 만들면서 평형을 유지하게 되는 현상을 발견했고, 최근에는 금속 박막뿐만이 아니라 다양한 고분자 재료를 가지고도 자가 롤링에 관한 활발한 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³ 예를 들어 고분자 하이드로젤은 팽창(swelling) 또는 수축(contraction)을 하면서 굉장히 큰 부피변화를 나타내며, 이 성질을 이용하여 이중층의 능동층(active layer)으로 사용된다. 또한 하이드로젤 박막의 팽창의 경우 박막 전체에 균일하게 일어나는 것이 아니라 바깥 가장자리 부분부터 시작해서 서서히 일어나기 때문에 이로 인해 만들어지는 구조도 달라진다. 즉, 만들어지는 곡면의 지름이 작으면 박막이 튜브 형태로 말리게 된다. 하이드로젤 박막의 가로 세로의 비(aspect ratio)를 다르게 하면 원하는 형태로 접힘(folding)을 제어할 수 있다. 한쪽의 가로나 세로의 길이가 길 때에는 긴 방향에서의 접힘이 크게 작용하여 튜브 형태를 만들지만, 가로 세로 비가 비슷할 때에는 사선(diagonal) 방향, 또는 그 크기에 따라 모든 방향에서의 접힘이 일어나게 된다. 이러한 시나리오는 이중 박막의 두께를 바꾸면서 또한 달라지고 이러한 조건들을 바꾸는 방식으로 3D 구조를 컨트롤할 수 있다.⁴ 이와 같이 두 개의 다른 외부 자극 응답성을 갖는 고분자를 사용한다면, 금속과 고분자처럼 완전히 물성이 다른 두 개의 물질을 하나의 층으로 만들어 수동적/능동적(passive/active) 이중층 구조를 만들기도 하고, 위쪽은 수축하고 아래쪽은 팽창하는 형태로도 만들 수 있지만, 그 큰 원리는 모두 ‘물성이 다른 물질로 이루어진 이중층 구조에 의한 변형’이다.

[0004] 1. G. G. Stoney, Proc. R. Soc. Lond. 1909, 82, 172175.

- [0005] 2. R. Fernandes, D.H. Gracias, Adv. Drug Deliv. Rev. 2012, 64, 15791589.
- [0006] 3. L. Ionov, Adv. Funct. Mater. 2013, 23, 45554570.
- [0007] 4. G. Stoychev, S. Zakharchenko, S. Turcaud, J. W. C. Dunlop, L. Ionov, ACS Nano 2012, 6, 39253934.
- [0008] 5. A. Kumar, G. M. Whitesides, Appl. Phys. Lett. 1993, 63, 2002.
- [0009] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명자들은 탄소나노물질의 섬유화 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 미세접촉 인쇄(microcontact printing) 방법을 통해 기관 상에 세포외기질단백질 및 탄소나노물질을 다중 인쇄하고 이를 상기 기관으로부터 이탈(release)시켜 자가-롤링(self-rolling)을 유도하여 섬유형(fibrous) 탄소나노물질을 제조함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 섬유형 탄소나노물질의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 섬유형 고분자의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명의 또다른 목적은 섬유형 탄소나노물질을 제공하는 데 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 섬유형 고분자를 제공하는 데 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 섬유형(fibrous) 탄소나노물질의 제조 방법을 제공한다:
- [0017] (a) 희생층(sacrificial layer)-코팅 기판(substrate) 상에 단백질 및 탄소나노물질(carbon nanomaterials)을 다중층(multilayer)으로 미세접촉 인쇄(microcontact printing)하여 다중층 패턴을 제조하는 단계;
- [0018] (b) 상기 단계 (a)의 결과물의 희생층을 제거하여 상기 다중층 패턴을 이탈(release)시켜 자가-롤링을 유도하는 단계; 및
- [0019] (c) 상기 단계 (b)의 결과물을 수득하는 단계.
- [0020] 본 발명자들은 탄소나노물질의 섬유화 방법을 개발하고자 노력하였다. 그 결과, 미세접촉 인쇄 방법을 통해 기관 상에 단백질 및 탄소나노물질을 다중 인쇄하고 이를 상기 기관으로부터 이탈(release)시켜 자가-롤링(self-rolling)을 유도하여 섬유형 탄소나노물질을 제조하였다.
- [0021] 본 발명의 자가-롤링 탄소나노물질의 제조 방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0022] 단계 (a): 다중층 패턴의 제조

- [0023] 먼저, 희생층-코팅 기판 상에 단백질 및 탄소나노물질을 다중층으로 미세접촉 인쇄하여 다중층 패턴을 제조한다.
- [0024] 본 발명의 섬유형 탄소나노물질은 미세접촉 인쇄 방법을 통해 제조한다. 본 명세서에서, 용어 “미세접촉 인쇄”는 소프트 리소그래피(soft lithography)의 하나로, 실리콘 웨이퍼와 같은 평평한 표면에 광레지스트(photo resist)와 같은 UV 경화성 고분자를 원하는 부분만 경화시켜 특정 패턴을 제작하고, 그 위에 PDMS(polydimethylsiloxane)과 같은 고분자를 부어 스탬프(stamp)를 제조한 후, 상기 스탬프를 이용하여 원하는 물질을 기판의 표면 상에 자가-조립 단일층(SelfAssembled Monolayer; SAM)의 패턴을 형성시키는 방법을 의미한다(참조; http://en.wikipedia.org/wiki/Microcontact_printing).
- [0025] 상기 미세접촉 인쇄 방법을 이용하여 기판 상에 단백질 패턴을 인쇄한다.
- [0026] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 희생층-코팅 기판 상에 단백질 패턴을 인쇄하고, 동일한 위치에 탄소나노물질 패턴을 인쇄하여 다중층 패턴을 제조한다.
- [0027] 본 발명의 다중층 패턴은 2층 이상 패터닝하여 실시할 수 있다.
- [0028] 상기 기판은 희생층이 코팅되어 있다.
- [0029] 본 명세서에서, 용어 “희생층”은 기판으로부터 다중층 패턴을 이탈시키기 위해 코팅된 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질로 이루어진 층을 의미한다. 본 발명의 섬유형 탄소나노물질을 제조하기 위해, 기판으로부터 다중층 패턴을 이탈시키기 위해 물(예컨대, 저온)을 처리하여 희생층을 용해 또는 상전이(phase transition) 시킴으로서, 다중층 패턴을 이탈되게 한다.
- [0030] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 희생층은 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질이다.
- [0031] 상기 수용성 물질은 수용성 천연, 수용성 합성 고분자 또는 겔일 수 있다. 수용성 고분자는 불수용성 고분자의 주 사슬(main chain) 가수분해, 측쇄 사슬(side chain) 가수분해 또는 이의 조합(예컨대, 약산 처리)에 의해 유래된 수용성 고분자 일 수 있다. 또한, 본 명세서에서 용어, “수용성”은 사용된 특정 물질에 pH 특이적일 수 있다. 예컨대, 유리 섬유는 수성 HF(Hydrogen fluoride) 용액, 소금물(brines) 및 중산성(mild acid) 용액에서 용해되므로 수용성이다. 금속은 적절한 염 또는 산과 함께 가용될 수 있다. 세라믹, 스틸, 알루미늄 및 구리와 같은 금속은 불용성 및/또는 비분해성 물질이다(참조; 미국 공개특허 US20090255674).
- [0032] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질은 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)[Poly(N-isopropylacrylamide)], 수크로즈(sucrose) 및 덱스트란(dextran)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질이다.
- [0033] 본 명세서에서, 용어 “온도 감응성 물질”은 외부 온도에 따라 그 성질이 바뀌는 물질을 의미한다. 본 발명에서 사용한 온도 감응성 물질은 아래 임계 용해 온도(Lower Critical Solution Temperature; LCST)를 갖는 온도 감응성 고분자이다. 상기 온도 감응성 고분자는 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)[Poly(N-isopropylacrylamide); PIPAAm 또는 pNIPAAm], 폴리(N,N-디에틸아크릴아마이드)[Poly(N,N-diethylacrylamide); pDEAM], 폴리(N-에틸메타크릴아마이드)[poly(N-ethylmethacrylamide); pNEMAM], 폴리(메틸 비닐 에테르)[poly(methyl vinyl ether); pMVE], 폴리(2-에톡시에틸 비닐 에테르)[poly(2-ethoxyethyl vinyl ether); pEOVE], 폴리(N-비닐카프로락탐)[poly(N-vinylcaprolactam); pNVCa], 폴리(N-비닐이소부티라마이드)[poly(N-vinylisobutyramide); pNVIBAM] 및 폴리(N-비닐-n-부티라마이드)[poly(N-vinyl-n-butyramide); pNVBAM]으로 구성된 군으로부터 선택되는 온도 감응성 고분자이다.
- [0034] 본 발명은 섬유형 탄소나노물질을 제조하기 위해 단백질 및 탄소나노물질로 구성된 다중층 패턴을 제조한다.
- [0035] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 단백질은 세포외기질단백질이다.
- [0036] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 단백질은 피브로넥틴, 라미닌, 콜라겐 및 엘라스틴으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 세포외기질단백질이다.
- [0037] 본 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 단백질은 피브로넥틴이다.

- [0038] 상기 다중층 패턴은 단백질 패턴 상에 동일한 위치에 인쇄된 탄소나노물질 패턴을 갖는다.
- [0039] 본 발명의 탄소나노물질은 당업계에 공지된 어떠한 탄소나노물질도 가능하다. 예컨대, 탄소나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 탄소나노섬유, 탄소나노입자, 탄소블랙, 나노다이아몬드, 풀러렌 및 이의 조합이 가능하며 이에 한정되지 않는다.
- [0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 탄소나노물질은 탄소나노튜브 또는 산화그래핀이다.
- [0041] 상기 희생층이 코팅된 기판 상에 단백질 패턴을 인쇄한 후, 탄소나노물질 패턴을 동일한 위치에 인쇄한다.
- [0042] **단계 (b): 자가-롤링의 유도**
- [0043] 다음, 상기 단계 (a)의 결과물의 희생층을 제거하여 상기 다중층 패턴을 이탈시켜 자가-롤링을 유도한다.
- [0044] 상기 수용성 물질 또는 온도 감응성 물질로 이루어진 희생층은 물을 처리하여 제거할 수 있다. 상기 희생층이 수용성 물질로 이루어져 있는 경우, 물을 처리하여 상기 수용성 물질을 용해시켜 다중층 패턴이 이탈되게 한다. 예컨대, 수크로즈 또는 텍스트란 등으로 코팅된 기판은 물 처리에 의해 용이하게 다중층 패턴을 이탈시킬 수 있다. 상기 희생층이 온도 감응성 물질로 이루어진 경우, 아래 임계 용해 온도 이하의 물을 처리하거나, 물을 처리한 후 아래 임계 온도 이하로 냉각하면, 온도감응성 물질의 상 전이로 다중층 패턴이 이탈되게 된다. 예컨대, 상기 온도감응성 고분자는 폴리(N-이소프로필아크릴아마이드)이다. 상기 수용액 상의 PIPAAm은 32℃에서 LCST를 갖는다. LCST보다 낮은 온도에서 PIPAAm은 고분자의 극성 부분과 물 분자간의 수소결합에 의해 물에 분산되어 있다. 대조적으로, LCST 이상의 온도에서는 소수성인 이소프로필 기의 탈수화(dehydration)가 일어나 고분자 내의 소수성 결합이 주도적인 힘으로 작용하게 되어 고분자의 응축(precipitation)이 일어난다. 결과적으로, PIPAAm은 온도 감소에 의해 구형에서 코일(globule-to-coil)로의 부피 전이가 일어난다. PNIPAAm의 온도 감응성 성질은 다양한 물질을 도입 함으로써 조절할 수 있다. PNIPAAm에 소수성 그룹을 도입할 경우에는 LCST를 낮출 수 있다. 또한 고분자의 토폴로지(topology)를 변형하여 부피 전이의 속도를 조절할 수 있다. 이 고분자에 올리고-NIPAAm이나 폐길화(PEGylation)하면 외부 온도 변화에 대해 더 빠르게 반응하도록 그 성질을 바꿀 수 있다(참조: 남궁란 외, *Biomaterials Research* 2010 14(2) 86-94)
- [0045] 상기 희생층 제거에 의해 다중층 패턴이 이탈되어 자가-롤링한다.
- [0046] 본 명세서에서, 용어 “자가-롤링”은 면(sheet)이 바닥면에서 떨어져 나왔을 때 모든 방향으로 수축하면서 면의 긴 면으로 롤링하는 형태를 의미한다. 이는 양 면에서 이루어져 도 3의 형태를 나타낸다.
- [0047] **단계(c): 섬유형 탄소나노물질의 수득**
- [0048] 상기 단계 (b)의 자가-롤링된 탄소나노물질을 수득한다. 상기 자가-롤링된 탄소나노물질은 섬유형을 나타낸다.
- [0049] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 섬유형 고분자의 제조 방법을 제공한다:
- [0050] (a) 희생층-코팅 기판 상에 단백질 및 폴리스티렌 유도체를 다중층으로 미세접촉 인쇄하여 다중층 패턴을 제조하는 단계;
- [0051] (b) 상기 단계 (a)의 결과물의 희생층을 제거하여 상기 다중층 패턴을 이탈시켜 자가-롤링을 유도하는 단계; 및
- [0052] (c) 상기 단계 (b)의 결과물을 수득하는 단계.
- [0053] 상기 섬유형 고분자의 제조 방법은 상기 섬유형 탄소나노물질의 제조방법과 거의 동일하기 때문에, 이 둘 사이에 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재 생략한다.
- [0054] 상기 섬유형 고분자의 제조방법은 탄소나노물질 대신 고분자를 적용하여 제조한다.
- [0055] 간략하게, 희생층-코팅 기판 상에 단백질 패턴을 인쇄하고 상기 단백질 패턴 상에 폴리스티렌(polystyrene) 유도체를 인쇄한다.

- [0056] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 폴리스티렌 유도체는 폴리스티렌 설포네이트(polystyrene sulfonate) 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오피렌)폴리스티렌 설포네이트[poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate]이다.
- [0057] 상기 폴리스티렌 설포네이트는 황산기가 붙은 정도(sulfonation degree)가 다른 폴리스티렌, 그리고 다양한 분자량을 갖는 폴리스티렌을 모두 포함한다. 또한, 상기 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오피렌) 폴리스티렌 설포네이트는 전도성 고분자이다.
- [0058] 본 발명의 섬유형 탄소나노물질 또는 섬유형 고분자의 제조방법은 단계 (b) 및 (c) 사이에 단백질을 제거하는 단계 (bc)를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 (bc)는 400℃ 이상 가열 또는 플라즈마(plasma) 처리에 의해 실시된다.
- [0060] 상기 섬유형 탄소나노물질 또는 섬유형 고분자는 단백질이 제거되어 자가-롤링된 단일층의 섬유형 탄소나노물질 또는 섬유형 고분자를 수득할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 또다른 양태에 따르면, 상기 방법에 의해 제조된 섬유형 탄소나노물질을 제공한다.
- [0062] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 상기 방법에 의해 제조된 섬유형 고분자를 제공한다.
- [0063] 상기 섬유형 탄소나노물질 및 섬유형 고분자는 상기 섬유형 탄소나노물질의 제조방법 및 섬유형 고분자의 제조방법에 의해 제조되어 거의 동일하기 때문에, 이 둘 사이에 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재 생략한다.

발명의 효과

- [0064] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:
- [0065] (a) 본 발명의 섬유형 탄소나노물질 및 고분자의 제조방법, 및 섬유형 탄소나노물질 및 고분자를 제공한다.
- [0066] (b) 본 발명의 섬유형 탄소나노물질 및 고분자의 제조방법은 탄소나노물질로 이루어진 원하는 크기의 섬유를 제조할 수 있다.
- [0067] (c) 본 발명의 섬유형 탄소나노물질 및 고분자는 종래의 탄소나노물질 및 고분자와 비교하여 향상된 전기 전도도 및 물리적 강도를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0068] 도 1은 다중 미세접촉 인쇄(multilayer microcontact printing)를 모식도로 나타낸다.
- 도 2a 및 2b는 미세접촉 인쇄 방법으로 패터닝한 피브로넥틴 패턴 상에 PSS 및 PEDOT-PSS를 패터닝하여 제조한 섬유의 형광이미지를 나타낸다.
- 도 3은 기질 상에 패터닝된 단백질의 나노패브릭(nanoFabrics) 제작 과정을 모식도로 나타낸다.
- 도 4는 피브로넥틴-탄소나노튜브 2중 패턴의 자가-롤링(self-rolling)을 형광이미지 및 모식화하여 나타낸다.
- 도 5a 및 5b는 희생층(sacrificial layer)로 수크로즈 및 텍스트란을 코팅하여 제조한 피브로넥틴-탄소나노튜브 섬유의 형광이미지를 나타낸다.
- 도 6a 내지 6c는 피브로넥틴-산화그래핀 섬유의 현미경 이미지를 나타낸다. 도 6a는 공초점 현미경 이미지(위 패널: 형광, 공초점 및 병합 이미지; 아래 패널: 형광 이미지에서 빨간 선 부분을 형광 세기를 측정하여 그래프로 나타냄) 및 두께를 측정한 결과를 나타낸다. 도 6b 및 6c는 주사형 전자 현미경 이미지 및 원자간력 현미경 이미지를 나타낸다.

도 7에서 윗 부분은 피브로넥틴-산화그래핀 섬유에서 피브로넥틴을 제거하는 과정을 AFM으로 측정한 결과이다. 첫 번째는 피브로넥틴-산화그래핀 섬유이고, 두 번째는 피브로넥틴을 제거한 산화그래핀 섬유이며, 세 번째는 환원형 산화그래핀 섬유이다. 도 7의 아랫 부분은 전도도를 측정하기 위해 기판 위에 금 전극을 올린 현미경 사진과 전도도를 측정한 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0070] **실시예**
- [0071] *이중 미세접촉 인쇄(microcontact printing)*
- [0072] 세포외기질 단백질부터 고분자와 나노 물질까지 다양한 물질들을 패턴화하기 위해 미세접촉 인쇄(microcontact printing) 방법을 사용하였다. 미세접촉 인쇄란 실리콘 웨이퍼와 같이 평평한 표면에 포토 레지스트(photo resist)와 같은 UV 경화성 고분자를 원하는 부분만 경화시켜 특정 패턴을 제작하고, 그 위에 PDMS (polydimethylsiloxane)과 같은 고분자를 부어 스탬프(stamp)를 제조한 후 상기 스탬프를 이용하여 원하는 물질을 패터닝하는 방법이다.⁵ 원하는 물질을 수용액 상태의 잉크로 만들어 PDMS 스탬프 패턴 위에 올려 일정 시간 인큐베이션 한 후 수용액을 제거하면 스탬프 표면 위에 얇은 층으로 물질이 코팅된다. 원하는 기판 위에 이 스탬프를 올려 특정 물질을 원하는 패턴으로 트랜스퍼(transfer) 할 수 있게 된다. 본 발명에서는 이 방법을 이용하여 첫 번째 패턴 위에 두 번째 물질을 한 번 더 패턴하는 다중 미세접촉 인쇄 방법으로 기존의 방법으로는 결합하기 힘든 물질들을 하나의 기판 위에, 원하는 모양으로, 원하는 위치에 함께 패턴하는 방법을 이용하였다(도 1).
- [0073] 본 실시예에서는 유리 또는 실리콘 웨이퍼 기판 위에 희생층[PIPAAm(1 g/ml in 부탄올, sigma-aldrich), 수크로즈(1 g/ml in 탈염수, sigma-aldrich) 또는 텍스트란(1 g/ml in 탈염수, sigma-aldrich) 용액]을 스핀코팅(6000 rpm, 60초)의 방법으로 코팅하여 사용하였다.
- [0074] 세포외기질 단백질인 피브로넥틴(Human plasma fibronectin, Gibco)을 기판 상에 첫 번째 층으로 인쇄하고, 그 위에 다시 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube; CNT, 본 연구실에서 제작) 또는 산화 그래핀(graphene oxide, 한국 원자력연구원 제공)과 같은 탄소나노물질을 동일한 위치에 인쇄하였다. 패턴은 길이 2 cm, 너비 15, 20, 50 및 100 μm 의 크기로 인쇄하였다. 피브로넥틴 용액(50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ in PBS 완충액)을 PDMS 스탬프 위에 2시간 올려놓은 후 용액을 제거하고 도장 표면에 남아있는 물질을 원하는 표면(본 실험에서는 희생층을 코팅한 유리 기판)에 올려놓으면 도장이 찍히듯이 패턴이 표면 위에 올라가게 된다. 같은 방법으로 탄소나노튜브(150 $\mu\text{g}/\text{ml}$) 또는 산화그래핀(1 mg/ml) 용액을 피브로넥틴 패턴 위에 인쇄하였다.
- [0075] 또한 폴리스티렌설포네이트(polystyrene sulfonate; PSS, 구입처 Polymer source) 및 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)폴리스티렌 설포네이트[poly(3,4-ethylenedioxythiophene)polystyrene sulfonate; PEDOT-PSS 1.3 wt%, Sigma-Aldrich]를 탄소나노물질을 대체하여 적용한 결과, 탄소나노물질과 동일한 결과를 얻을 수 있었다(도 2a 및 2b).
- [0076] 본 발명 실시예의 모든 도면에서 녹색의 형광 이미지는 단백질의 아민(amine)기에 달라붙는 형광물질(Alexa Fluor 488, 구입처 life technologies, 1g/mL in PBS buffer)을 붙여 공초점 형광 현미경으로 관찰한 것이다.
- [0077] *나노패브릭(NanoFabrics) 방법을 사용한 다중막 패턴의 섬유화*
- [0078] 피브로넥틴과 같은 부드럽고 탄력있는 물질들은 미세접촉 인쇄 방법으로 기판(Human plasma fibronectin, Gibco) 상에 패턴했을 때는 당김(pre-strain)이 걸려있는 상태이다. 이러한 면이 기질의 바닥면에서 떨어져 나왔을 때 모든 방향으로 수축하면서 패턴에서의 긴 면으로 롤링(rolling)하는 형태의 관형(tubular) 섬유를 형성하게 된다. 이를 나노패브릭(nanoFabrics)이라고 한다(도 3).
- [0079] 상기 제작한 다중 패턴은 첫 번째 층에 부드럽고 탄력성을 갖는 물질인 피브로넥틴을 패터닝하고, 두 번째 층에

물성이 완전히 다른 탄소나노튜브 또는 산화그래핀(GO)을 상기 피브로넥틴 상에 패터닝하면, 두 가지 물질이 하나의 표면에 겹쳐 2중 패턴을 형성하게 된다. 이를 표면의 희생층(sacrificial layer, PIPAAm, polyscienc e)를 제거하여 표면에서 이탈(release)시키면 2중 패턴이 롤링하여 관형(tubular) 형태의 섬유 구조를 얻을 수 있다(도 3).

[0080] 피브로넥틴을 패터닝한 층은 희생층에서 떨어져나오면서 모든 방향으로 수축하여 스스로 롤링하는 성질이 있는데, 위의 경우처럼 그 위에 또 다른 물질이 올라가 있으면 안쪽에 그 물질을 포함하는 형태로 롤링하게 된다. 물성이 다른 두 개의 물질이 만나는 경계면에서 곡면을 이루게 되며 이와 같은 원리로 본 발명에서는 탄소나노 물질이 올라간 단백질 막을 이용하여 스스로 롤링하는 과정을 통해 튜브 형태의 섬유를 제작하였다.

[0081] 세포 외막단백질로 둘러싸인 탄소나노물질 관형 섬유의 제작

[0082] 다중미세접촉 인쇄 방법으로 제작한 세포외기질 및 탄소나노튜브의 이중막 패턴이 표면에서부터 이탈 되면서 자가-롤링에 의해 관형 섬유 형태를 제조하였다. 먼저 프린팅한 피브로넥틴은 역변형이 존재하는 상태에서 바닥 의 고분자 브러쉬의 형태가 변함에 따라 당김(strain)이 풀리면서 모든 방향으로 수축하게 된다. 이때 표면에 함께 프린팅된 탄소나노튜브를 안쪽에 포함하는 형태의 자가-롤링 구조를 형성하게 된다(도 4).

[0083] 상기 실시예에서는 희생층으로 PIPAAm[Poly(N-isopropylacrylamide), Polyscience]를 사용하였으나, 이는 수크 로즈(sucrose), 덱스트란(dextran) 등으로 대체 가능하며 본 발명자들에 의해 그 기능이 입증되었다(도 5a 및 5b).

[0084] 이렇게 제작한 관형 섬유는 초기 미세접촉 인쇄 방법으로 제작한 크기에 따라 그 두께와 길이가 정해지며, 도 6a는 100 너비의 피브로넥틴 패턴이 산화그래핀 패턴과 함께 자가-롤링 섬유를 형성하여 그 너비가 약 10 가 된 것을 공초점 현미경으로 확인한 결과이다. 또한 미세 구조를 분석하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)및 AFM(Atomic Force Microscope)으로 제작한 섬유를 관찰하였다(도 6b 및 6c).

[0085] 세포 외막단백질을 제거한 탄소나노물질 관형 섬유의 제작

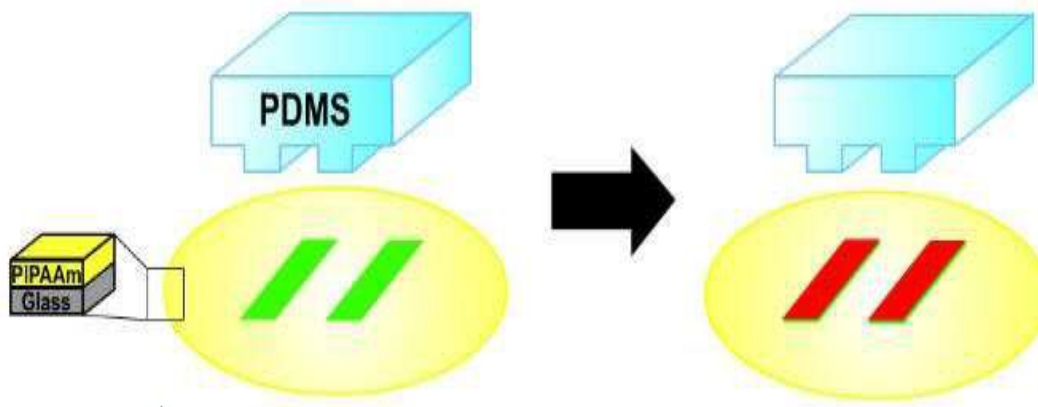
[0086] 본 발명의 방법으로 기존의 방법으로는 제작하기 힘든 세포외기질 단백질로 둘러싸인 탄소나노물질의 섬유화가 가능했으며, 표면의 단백질을 제거하여 오로지 탄소나노물질로만 이루어진 섬유로의 변환도 가능하다. 예로, 탄소나노튜브는 그 자체가 매우 우수한 전도도와 물리적 강도를 지니지만, 각각의 나노튜브가 서로 연결되어있 지 않을 때는 앞의 두 특성을 얻을 수 없다. 본 발명의 방법으로 외부의 탄력성을 갖는 단백질 층이 내부의 나노물질들을 감싸 함께 말려 관형 섬유 형태를 만들면, 기존의 2D 패턴보다 그 10분의 1 정도의 두께를 지니게 되므로, 밀도가 증가하여 향상된 전기적 및 물리적 특성을 지닐 것으로 예상할 수 있으며, 도 6에서 전도도를 확인하였다. 단백질을 제거하는 방법으로는 용광로(furnace)를 이용하여 400 ℃ 이상의 고온에서 태우는 방법 과 에어 플라스마(air plasma)를 3분 동안 처리하는 방법이 있으며, 본 발명에서는 두 가지 방법이 모두 사용될 수 있음을 확인하였다

[0087] 도 7은 순서대로 피브로넥틴으로 둘러싸인 GO 섬유, 단백질을 제거한 GO 섬유, 그리고 GO를 환원시켜 얻은 환원 형 산화그래핀(reduced graphene oxide; rGO) 섬유의 AFM 사진을 나타낸다. 상기 환원형 산화그래핀은 산화그 래핀을 환원시킨 것으로, 우수한 전도도를 갖는다. 도 7의 아랫 부분은 단백질을 제거한 CNT만 남아있는 섬유 위에 금으로 된 전극을 얹어 제작한 섬유의 전도도를 측정한 결과이다.

[0088] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

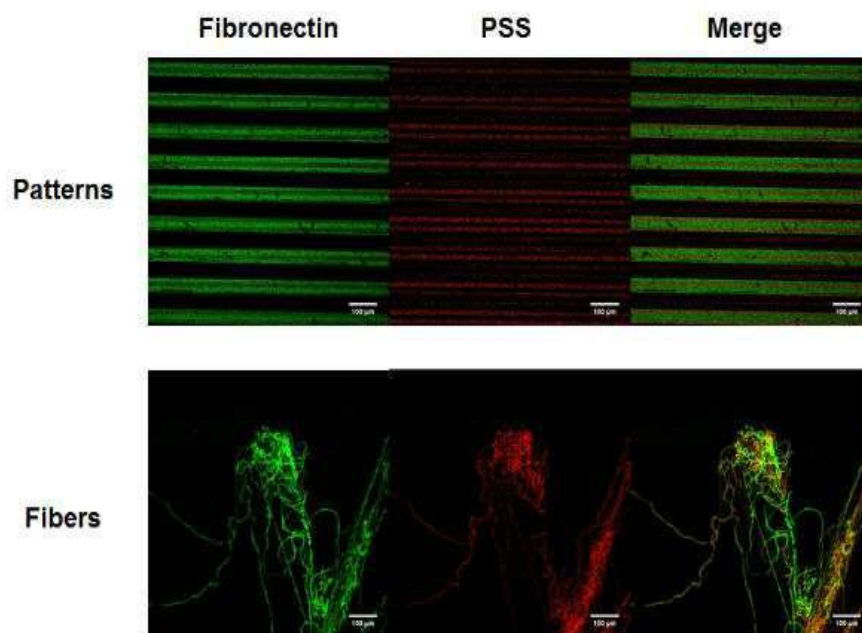
도면

도면1



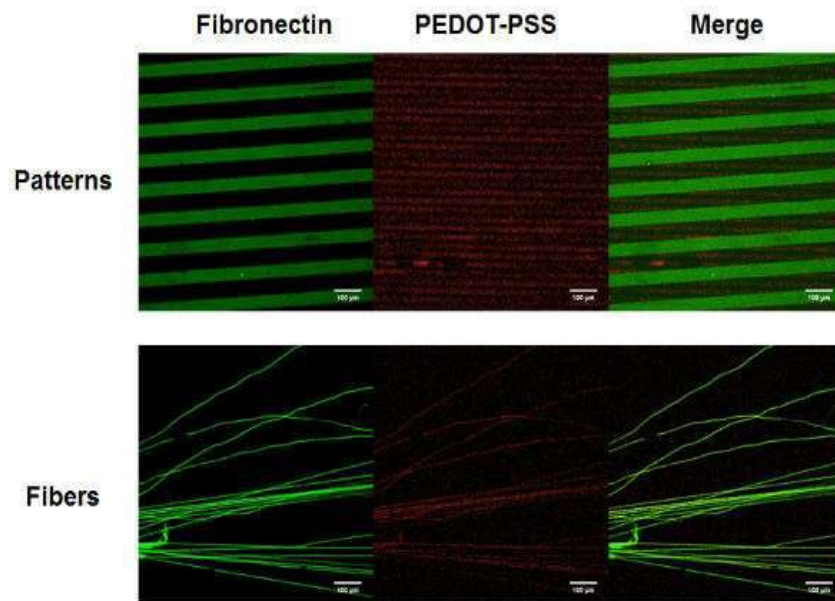
도면2a

PSS on FN

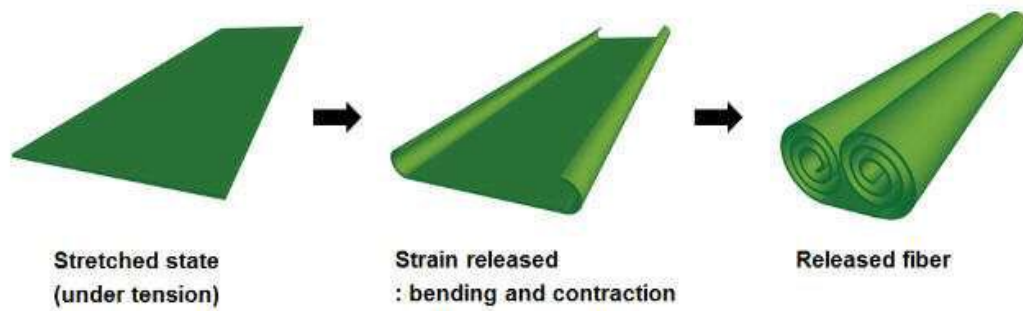


도면2b

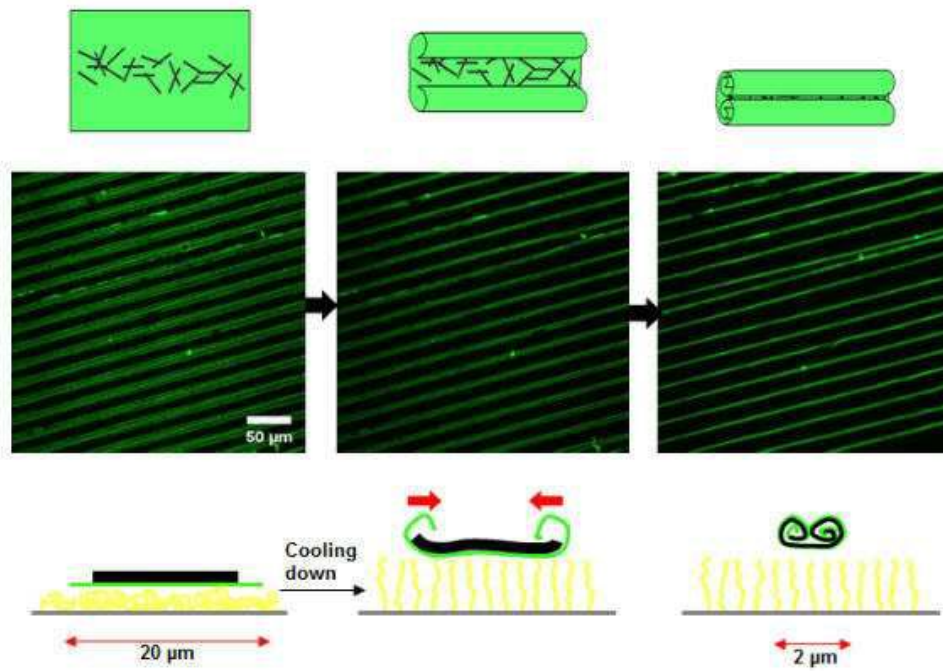
PEDOT-PSS on FN



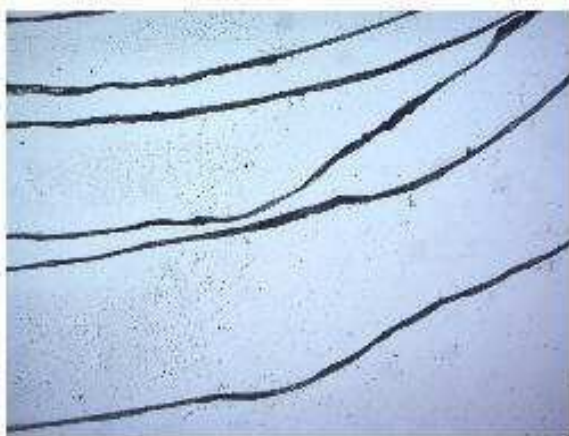
도면3



도면4



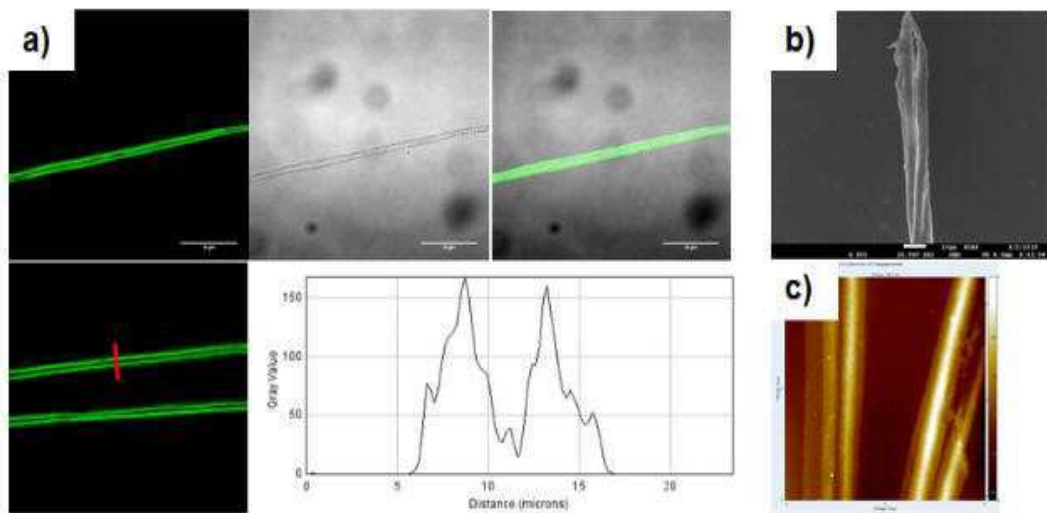
도면5a



도면5b



도면6



도면7

