creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

碩 士 學 位 論 文

폴리이미드 필름 기반 미세반응기의 제조 및 유기합성 응용 연구

忠南大學校　大學院

工業化學科 工業化學專攻

閔　庚　翼

指導敎授　金　東　杓

2009　年　　**2**　月

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

폴리이미드 필름 기반 미세반응기의 제조 및 유기합성 응용 연구

指導敎授　金 東 杓

이 論文을　工學碩士學位
請求論文으로　제출함

2009　年　2　月

忠 南 大 學 校　大 學 院

工業化學科　工業化學專攻

閔　庚　翼

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

閔庚翼 의 工學碩士學位
請求論文을 認准함

2009 년 2 월

委員長 _____ (인)

委員 _____ (인)

委員 _____ (인)

忠 南 大 學 校 大 學 院

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

목 차

Ⅰ. 서론 ····· 1

Ⅱ. 이론적 배경 ····· 5
2.1. 폴리 이미드의 특성 ····· 5
2.2. 엑시머레이저의 원리와 특성 ····· 11
2.2.1 엑시머레이저의 원리와 종류 ····· 13
2.2.2 엑시머레이저에 의한 광화학적 현상 ····· 17
2.3. 미세유체소자 시스템 ····· 21
2.3.1 미세유체소자의 유체역학적 특성 ····· 22
2.3.2 Lab on a Chip ····· 24
2.3.3 Micro Reactor ····· 25

Ⅲ. 실험방법 ····· 27
3.1. 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기의 제조 ····· 27
3.1.1. 필름 기반 미세채널의 제조 ····· 27
3.1.2. 마이크로 믹서패턴 구조의 제조 ····· 31
3.1.3. 마이크로 반응기의 제조 ····· 35
3.2. 마이크로 믹서구조의 효율 ····· 37
3.3. 유기합성 응용 연구 ····· 38
3.3.1. Knovenagel 축합반응 ····· 38
3.2.2. Beckmann rearrangement ····· 40

Ⅳ. 결과 및 고찰 ····· 42
4.1. 필름기반 마이크로 반응기의 형태 분석 ····· 42
4.1.1. 용매내성 ····· 42
4.1.2. 마이크로 반응기의 형태 분석 ····· 44
4.1.3. 마이크로 믹서의 형태 분석 ····· 46
4.2. 마이크로 믹서패턴의 혼합 효율 분석 ····· 49
4.2.1. 단위패턴별 혼합 효과 분석 ····· 49
4.2.2. 단순 채널과 믹서 채널의 혼합 효과 비교 분석 ····· 51
4.3. 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기의 응용 ····· 53

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.3.1. Knovenagel 축합반응 ····· 53
4.3.2. Beckmann rearrangement ····· 59

Ⅵ. 결론 ····· 61

참고문헌 ····· 62

Abstract ····· 64

dCollection @ cnu

Chungnam National University Digital Library
충남대학교도서관

List of table

Table 2.1 Thermal properties of Kapton® HN Film ····· 8
Table 2.2 Chemical properties of Kapton® HN Film ····· 9
Table 2.3 Typical properties of Kapton® EKJ Film ····· 10
Table 2.4 Laser types and their wavelength ····· 12
Table 2.5 Data of commercial excimer laser ····· 16

Table 4.1 Solvent resistance test of polyimide film at RT, 75℃, 100℃ for 24hours ····· 43
Table 4.2 Summarized performance of Knovenagel condensation reaction as a function of flow rate, solvent and reaction temperature ····· 55
Table 4.3 Synthesis of ε-caprolactam with polyimide film microreactor as a function of reaction temperature and amount of sulfuric acid ····· 60

Collection @ cnu

Chungnam National University Digital Library
충남대학교도서관

List of figures

Figure 1.1 Lap-on-a-chip의 개념도 ····· 4

Figure 2.1 General scheme of synthesis of polyimide ····· 7
Figure 2.2 The energy curve which it follows in atom for distance of the ArF excimer laser. ····· 15
Figure 2.3 Strengths of some common molecular chemical bonds compared with excimer laser photon energies. ····· 19
Figure 2.4 Ink-jet printer nozzles drilled by an excimer laser. The diameter of the nozzles is about 30mm and the substrate is polyimide. ····· 20

Figure 3.1 The image of used 193nm ArF excimer laser ····· 29
Figure 3.2 Fabrication scheme of microfluidic from polyimide film using excimer laser ····· 30
Figure 3.3 Staggered herringbone mixer (SHM). (A) Schematic diagram of one-and-a-half cycles of the SHM. (B) Confocal micrographs of vertical cross sections of a channel as in (A). (C) Performance of SHM. ····· 32
Figure 3.4 The design of mixer mask ····· 33
Figure 3.5 Fabrication scheme of mixer unit in the microchannel using excimer laser ····· 34
Figure 3.6 Schematic diagram for bond between polyimide films ····· 36
Figure 3.7 Reaction scheme for Knovenagel condensation ····· 39
Figure 3.8 Reaction scheme for Beckmann rearrangement ····· 41

Figure 4.1 SEM image of photo ablated microchannels using excimer laser ····· 45

dCollection @ cnu

Chungnam National University Digital Library
충남대학교도서관

Figure 4.2 Optical(top) and SEM(bottom) image of photo ablated micro mixers in the channel using excimer laser ····· 47
Figure 4.3 Example of a polyimide film based microreactor obtained by laser ablation ····· 48
Figure 4.4 Fluorescence image of micromixer per each unit (1cycle = 1380um) ····· 50
Figure 4.5 Fluorescence distribution along the microchannel A) without or B) with a mixing unit integrated to the microchip. (The unit length of A is 1cm and B is 690um) ····· 52
Figure 4.6 Knovenagel condensation yield as a function of flow rate, solvent at room temperature ····· 56
Figure 4.7 Knovenagel condensation yield as a function of flow rate, solvent at 60℃ ····· 57
Figure 4.8 Knovenagel condensation yield at differential reaction systems ····· 58

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Ⅰ. 서론

미세유체소자(microfluidics)는 1mm보다 작은 마이크로스케일 혹은 메조스케일에서 유체의 거동을 비롯한 이동현상을 연구하는 물리, 화학, 공학, 생명기술을 망라한 새로운 학문 분야이며 동시에 이러한 스케일에서 유체의 흐름과 열전달, 물질전달을 다루고 제어하기 위한 장치와 방법을 위한 기술을 일컫는다.[1] 일반적으로 마이크로 화학공학에서 마이크로 크기로 된 것을 통칭하여 마이크로반응기라 부르고 있으나, 엔지니어링 공정에 필요한 혼합기, 흡수장치, 증발기, 및 추출기 등을 포함하지 않기 때문에 엄밀하게 말해 마이크로 구조(microstructure) 또는 마이크로 채널장치(microchannel apparatus)로 부르는 것이 보다 명확하다.[2] 마이크로 단위는 1/1,000 mm 크기를 말하고 있으나, 마이크로 반응기의 크기에 대한 상한 및 하한 경계가 명확히 설정되어있는 것은 아니다. 따라서 마이크로 반응기를 마이크로화학기술 또는 마이크로화학 공정의 개념으로써, 즉 수단이 아닌 목적이나 방법으로 구분하여 정의하는 것이 명확하다.

MEMS(microelectromechanical systems) 기술로 만들어진 미세유체소자 시스템은 1970년대 말에 만들어진 잉크젯 인쇄용 노즐어레이[3,4]와 마이크로 기체크로마토그래프[5]에서 시작되었다고 볼 수 있다. 획기적인 이 기체크로마토그래프는 한 장의 실리콘 웨이퍼에 제작되어 칼럼이 있는 웨이퍼에 기계적으로 부착되었다. 그러나 당시에는 미세유체소자 시스템으로 볼 수 있는 이러한 장치들이 잉크젯 노즐 외에는 주목을 받지 못하여 미세유체소자 시스템보다는 실리콘을 소재로 하는 마이크로펌프[6,7] 마이크로밸브[8,9] ISFET과 같은 화학센서에 대한 연구가 주종을 이루었다.

1990년대에 들어서서 소형화된 통합화학분석시스템(miniaturized total analysis system, μTAS)이 Manz등[10]에 의하여 제안되었는데, 소형화의 주목적은 소형화 그 자체 보다는 분석 성능을 높이기 위함이었다. 그러나 그 외에도 소형화에 의하여 소모품이 적게 필요하여 크로마토그래프를 예를 들면 운반체, 시약, 이동상 등의 소모량이 줄게 된다. 또한, 통합화를 가능하게 함으로써 한 장치로 시료의 전처리, 분석, 검출을 처리할 수 있다. 여러 가지 장점을 가지는 μTAS의 필수 기술인 미세유체소자 또한 주목을 받게 되었다. 즉, 미세유체소자 시스템은 소량의 유체를 정확한 양으로 처리할 수 있으며, 반응시간이 빠르고, 반응 조건의 제어가 용이하고, 소량의 동력만을 필요로 하고, 전기장, 가열, 초음파 등 비전통적인 방법에 의하여 유체를 다룰 수 있다. 1990년대에 들어서 μTAS에 적용하기 위해 미세유체소자에 관한 연구가 활발히 수행되었다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

초기의 미세유체소자 장치는 MEMS기술에 의하여 만들어졌지만, MEMS관련 학술지 외에 Lap on a chip, 분석화학 혹은 생물 관련 학술지에 더 많은 편수의 미세유체소자 관련 논문이 실린 것으로도 추정할 수 있다.

1990년대 말에 이르러서는 보다 많은 기능의 소자들을 반도체 칩과 같이 한 칩 위에 집적하는 소위 Lap-on-a-chip의 개념이 제안되었다. Figure 1.1 은 간단한 Lap-on-a-chip의 개념을 나타내었다. Burns등[11]이 제안한 칩은 소형화에 의하여 화학분석, 혼합, 분리, 가열, 검출 등 화학공학의 전통적인 단위조작의 기능을 가지는 소자들과 화학분석의 기능을 가지는 소자들을 한 칩 위에 집적한 것이다. 칩 위에 여러 가지 기능을 가지는 마이크로디바이스 혹은 나노디바이스를 집적하게 되면 여러 가지 장점을 가진다. 예를 들어 높은 표면적대 부피 비, 물질 전달 속도, 반응물과 생성물의 부피에 대한 시간적, 공간적 제약이 적다.[12,13] 자세히 살펴보면, 높은 면적 대 부피 비는 열전달에 이점이 있고 이는 급격한 온도 변화가 있는 발열 반응이나 흡열반응을 안정하게 진행하는 데 도움이 된다.[14] 또한 작은 크기의 마이크로 반응기에서는 반응기 내 반응물의 확산속도가 빠르다.[15] 2000년대에 들어서는 집적화도가 증가하여 Thorsin 등[16]은 750pl 정도의 부피를 가지는256개의 반응 챔버를 하나의 칩 위에 구현하였다.

마이크로 반응기(microreactor)를 제작하는 기술은 전자공학에서 유래된 방법에서부터 마이크로 식각기술, 최신의 초정밀 공정기술까지 다양하다. 이러한 선택의 다양성이 3차원 구조와 같이 다양한 형상의 제작을 가능하게 하였다. 그리고 이와 같은 기술의 다양성이 마이크로 반응기에 사용할 수 있는 재료의 선택의 폭을 넓혀주었다. 기존의 반응기에 사용 되었던 재료는 금속을 포함하여 실리콘, 유리, 고분자 재료 등 이며 특히 실리콘은 건식 또는 습식 식각을 이용한 고비용 반도체 공정의 미세 화학 시스템(MEMS, Microelectromechanical Systems)의 응용분야로 널리 이용되었다.[2] PDMS나 PMMA와 같은 고분자는 소프트리소그래피를 이용하여 경제적이고 다루기 편리하기 때문에 MEMS에서 큰 부분을 차지하였고, PET(poly ethylene terephthalate) 필름, PP(poly propylene)필름 등의 소재 또한 레이저 공정을 통해 정교하게 제작이 가능하여 각광받고 있다. 그러나 이러한 고분자는 낮은 기계적 강도와 대부분의 유기용매에 대한 내성이 낮아 유기반응에는 응용의 한계를 갖고 있다. 선행된 폴리머 필름 기반의 미세반응기의 연구를 보면 수용액상의 물질전달이 대부분이며, 다양한 유기용매, 온도 등에서 행해진 연구는 아직까지 보고되지 않았다. 그러므로 다양한 응용을 위한 반응기로서 고분자 재료의 장점인 간단한 제조공정을 갖으며, 유리나 금속재료처럼 강한 내구성을 갖는 미세반응기의 필요성이 증대되었다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

본 연구에서는 최근 폴리이미드 필름을 재료로 엑시머레이저를 이용하여 마이크로 믹서구조를 가진 마이크로 반응기(microreactor)의 간단한 제조법을 확립하였다. 본 연구에 사용된 폴리이미드 필름은 내화학성, 내열성, 내산성을 가지고 있어, 기존의 폴리머 필름이 가지는 유기용매의 한계 및 열 안정성에 대해 큰 장점을 가지며, 유리나 금속재료보다 간단한 공정으로 미세반응기의 제작이 가능하다. 또한 높은 혼합효율을 가지는 믹서구조를 필름 기반 미세반응기 안에 제작하였으며, 마이크로 반응기(microreactor)의 응용으로 반응기 내에서 유기합성이 수행되었다. Knovenagel 축합반응, Beckmann rearrangement 등 2개의 다른 유기 반응에 의해 수행되었으며, 일반적으로 많이 사용되는 Ethanol, THF, DCM, DMSO 등이 용매로 사용되었다. 이는 폴리이미드 필름 마이크로 반응기(microreactor)내에서 유기반응이 수행된 최초 시도이다. 또한 제조된 폴리이미드 필름 마이크로 반응기가 고온의 마이크로화학반응 응용에 있어 충분한 가능성이 있음을 입증하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

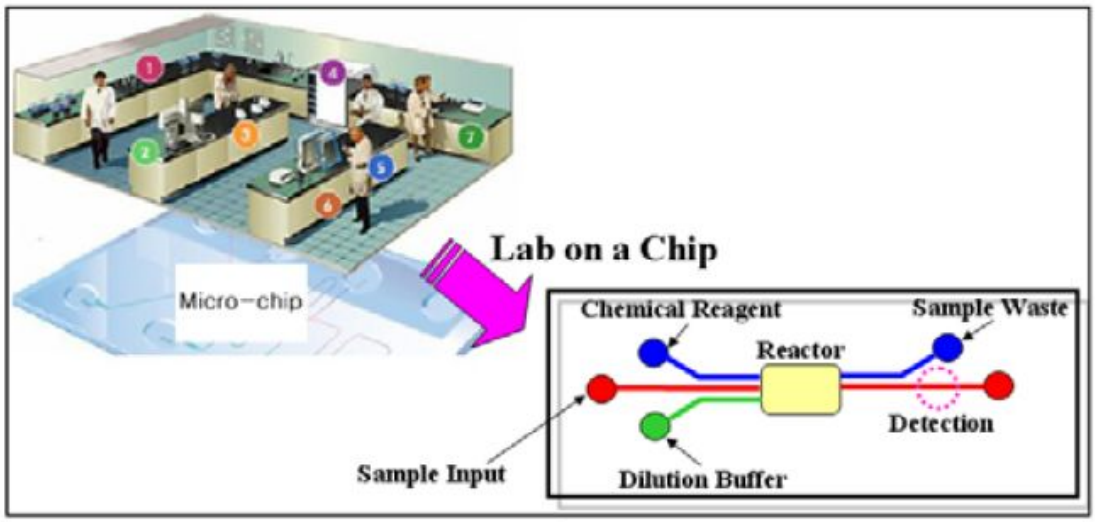

Figure 1.1 Lap-on-a-chip의 개념도[11]

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Ⅱ. 이론적 배경

2.1. 폴리이미드의 특성

현대를 polymer age라고 할 만큼 많은 종류의 중합체가 우리 생활에 이용되고 있으며 해가 갈수록 그 종류와 용도가 다양화되고 있다. 그 중 PE(poly ethylene) 필름, PET(poly ethylene terephthalate) 필름, PP(poly propylene) 필름, 테프론(teflon) 필름 등 다양한 폴리머 필름들이 이용되고 있다. 그러나 대부분의 중합체가 유기물질이기 때문에 열에 약하여 열분해가 일어나게 됨에 따라 그 물리적 성질이 변하게 되어 용도에 제한을 받게 된다. 이러한 약점을 보완하기 위하여 많은 종류의 내열성 중합체가 개발되어 왔다.

폴리이미드 수지는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내열성, 내화학성, 내마모성과 내후성 등을 보이며 그 외에도 낮은 열팽창율, 저 통기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다. 다방면에 적용 가능한 물성들을 활용하여 고온 접착제, 엔지니어링 플라스틱 소재, 우주 항공 분야, 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기 까지 널리 사용되어 왔으며, 세부 목적에 적합한 단량체들과 합성법 등의 개발이 보다 다양하고 정교하게 진전되면서 그 응용 범위가 점차 확대되고 있다. 전통적으로 선형 방향족 폴리이미드는 폴리아믹산(polyamic acid(PAA)) 형태로 만들어진 후 적절한 과정을 거쳐 polyimide로 된다.[17] 이러한 방향족 폴리이미드의 합성법은 1908년 처음 보고 되었으며, 1950년대 미국의 듀폰 (Dupont)에서 처음으로 상업적 목적으로 개발되어 1960년대에 첫 상업화 제품이 출시되었다.[18] 'Kapton'이라는 상품명을 가진 이 폴리이미드 수지는 방향족 무수물인 pyromellitic dianhydride와 방향족 디아민인 4,4'-oxydianiline을 이용하여 폴리아믹산을 합성한 후 이를 경화하여 만들어졌으며, 오늘날에 이르기까지 같은 방식의 폴리이미드 합성법이 널리 이용되고 있다. 이후 열 안정성과 기계적 강도 및 전기적 절연성을 가진 불화 폴리이미드가 중합되었으며 그 외에도 용도에 따라 수지 골격의 다양한 변화에 의해 많은 폴리이미드 수지 종류가 개발되었다.

일반적으로 폴리이미드는 축합(condensation)반응이나 부가(addition) 반응으로 얻어질 수 있으며 그 방법에 따라 얻어진 폴리이미드를 각각 C-형[18,19], A-형[20] 폴리이미드라고 부른다. 또 C-형 폴리이미드는 불용, 불융 (insoluble, infusible)인 열경화성수지[21]와 가용, 가융(soluble, fusible)인 열가소성수지[22]로 나누어진다.

C-형 폴리이미드는 Figure 2.1과 같은 반응에 의해 제조되며[23] A및 R의 종류에 따

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

라서 여러 종류의 폴리이미드가 가능하다[24]. 이렇게 제조된 열경화성 폴리이미드는 내열성이 우수하지만 가공성이 좋지 않아 고분자 주사슬에 -O-, -CH_2-, -CO-, -$C(CH_3)_2$- 등과 같은 결합을 포함시켜 가공성을 개선한 것이 열가소성 폴리이미드이다. 이때 일반적으로 열이나 화학적 방법에 의해 두 번째 단계인 이미드화를 일으킬 수 있다.[25]

최근에는 미국의 Dupont사에서 고기능성 폴리이미드 필름을 개발하여 그 이용과 응용범위를 넓히고 있는데, 본 연구에서는 미세유체 채널부분으로 Dupont사의 Kapton HN 필름(Kapton® HN Film, www.dupont.com)과 그리고 미세유체의 덮개 부분으로 Dupont사의 Kapton EKJ 필름(Kapton® EKJ Film, www.dupont.com)을 이용하였다. Table 2.1과 Table 2.2, Tale 2.3에서는 위 필름들의 특성을 보여주고 있다.[26]

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

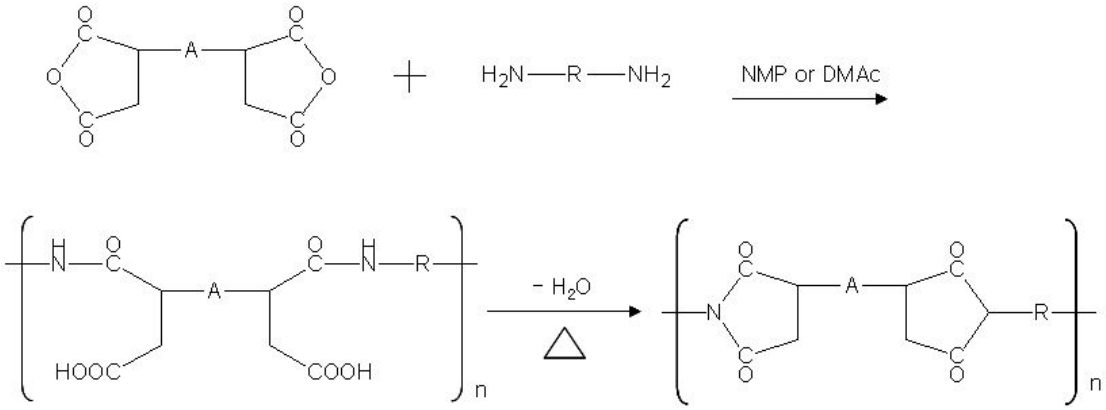

Figure 2.1 General scheme of synthesis of polyimide

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 2.1 Thermal properties of Kapton® HN Film[26]

Thermal Property	Typical Value	Test Condition	Test Method
Melting Point	None	None	ASTM E-794-85 (1989)
Thermal Coefficient of Linear Expansion	20 ppm/°C (11 ppm/°F)	-14 to 38°C (7 to 100°F)	ASTM D-696-91
Coefficient of Thermal Conductivity, W/m•K $\frac{cal}{cm \bullet sec \bullet °C}$	0.12 2.87×10^{4}	296 K 23°C	ASTM F-433-77 (1987)
Specific Heat, J/g•K (cal/g•°C)	1.09 (0.261)		Differential calorimetry
Heat Sealability	not heat sealable		
Solder Float	pass		IPC-TM-650, method 2.4.13A
Smoke Generation	D_m=<1	NBS smoke chamber	NFPA-258
Shrinkage, % 30 min at 150°C 120 min at 400°C	 0.17 1.25		IPC-TM-650 Method 2.2.4A; ASTM D-5214-91
Limiting Oxygen Index, %	37-45		ASTM D-2863-87
Glass Transition Temperature (T_g)	A second order transition occurs in Kapton® between 360°C(680°F) and 410°C(770°F) and is assumed to be the glass transition temperature. Different measurement techniques produce different results within the above temperature range.		

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 2.2 Chemical properties of Kapton® HN Film[26]

Property	Typical Value		Test Condition	Test Method
	Tensile Retained, %	Elongation Retained, %		
Chemical Resistance				
Isopropyl Alcohol	96	94	10 min at 23°C	IPC TM-650 Method 2.2.3B
Toluene	99	91		
Methyl Ethyl Ketone	99	90		
Methylene Chloride/ Trichloroethylene (1:1)	98	85		
2 N Hydrochloric Acid	98	89		
2 N Sodium Hydroxide	82	54		
Fungus Resistance	Nonnutrient			IPC TM-650 Method 2.6.1
Moisture Absorption	1.8% Types HN and VN		50% RH at 23°C	ASTM D-570-81 (1988)$^{\epsilon 1}$
	2.8% Types HN and VN		Immersion for 24 h at 23°C (73°F)	
Hygroscopic Coefficient of Expansion	22 ppm/% RH		23°C (73°F), 20–80% RH	

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 2.3 Typical properties of Kapton® EKJ Film[26]

Property	Typical Value	Test Method
Tg (Adhesive), °C	220	
Tg (Core), °C	>340	
Tensile Strength, Kpsi	30	ASTM D-882-83, Method A
Modulus, Kpsi	700	ASTM D-882-83, Method A
Elongation, %	70	ASTM D-882-83, Method A
Moisture Content, %	2.0	DuPont 5204
Dielectric Strength, v/mil	6000	ASTM D-149-81
Dielectric Constant	3.5	ASTM D-150-81
CTE, ppm/°C	25	ASTM D-696-79
Dimensional Stability, %	0.05	IPC-TM-650, 2-2-4, Method B
Flammability	94-V0	UL-94 (2-8-85)
Adhesion to:	pli	IPC-TM-650, Method B
RA Copper (oxide)	12	
ED Copper (oxide)	20	
Steel	14	
Aluminum	8	
Ceramics	>10	
Kapton® HN	6	

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.2. 엑시머레이저의 원리와 특성

레이저란 “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", 즉 유도방출에 의한 빛의 증폭이란 말의 첫머리 글자로, 전자기파의 일종이다. 레이저의 종류는 대단히 많으며, 이들의 분류는 레이저빔을 발진시키는 활성매질의 형태, 출력의 형태, 출력의 강도, 레이저빔의 파장 등 여러 가지 방법으로 나타낼 수 있으며, Table 2.4에 일반적으로 많이 쓰이는 레이저와 그들의 파장을 나타내었다. 표에서 보이는 여러 종류 중에서 질소레이저와 엑시머레이저가 가장 많이 사용되는 레이저이다. 본 연구에서는 자외선 구역의 펄스빔을 방출하는 엑시머레이저를 사용하여 고분자의 광화학가공 공정을 통해 미세반응기를 제작하였다. 2.2.1에서는 엑시머레이저의 원리와 종류를 설명하고, 2.2.2에서 엑시머레이저에 의한 광화학적 현상에 대하여 설명하겠다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 2.4 Laser types and their wavelength.

Laser type	Wavelength (nm)
Argon Fluoride (UV)	193
Krypton Fluorid (UV)	248
Nitrogen (UV)	337
Argon (blue)	488
Argon (green)	514
Helium Neon (red)	633
Rhodamine 6G Dye (tunable)	570-650
Ruby ($CrAlO_3$) (red)	694
Nd:YAG (NIR)	1064
Carbon Dioxide (FIR)	10600

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.2.1. 엑시머레이저의 원리와 종류

엑시머레이저는 자외선 구역의 펄스빔을 방출하는 레이저로서 세라믹재료의 정밀가공과 고분자의 광화학가공 등에 많이 사용된다. 첫 번째 엑시머 레이저는 바소프(Basov)에 의해 1970년에 실험실에서 성공을 보였다.[27] 엑시머란 전기적으로 여기된 상태에서 존재하는 두 개의 원자로 구성된 분자를 의미하나, 정확한 표현으로는 여기된 복합체이다. 대표적인 엑시머는 ArF, KrF, XeCl 및 XeF와 같이 불활성가스 원자와 할로겐가스 원자의 두 원자로 구성되어 있으며, 이것은 여기된 상태에서는 안정하고 기저상태에서는 불안정한 성질을 가지고 있다. 정상적인 분자의 경우에는 기저상태에서 두 원자 사이의 거리에 따른 분자의 에너지를 보면 두 원자의 평형거리에서 최소에너지를 나타내며, 여기된 상태에서도 비슷한 관계를 보여준다.[28] 그러나 이중체의 경우에는 Figure 2.2과 같이 여기된 상태에서는 최소에너지를 나타내는 원자간 거리가 있으나 기저상태에서는 그렇지 못하다. 이렇게 이중체는 기저상태에서 원천적으로 불안정하므로 평형조건에서는 기저상태에 존재하는 이중체는 거의 없다. 그러므로 이중체를 기저상태에서 직접적으로 여기시킬 수는 없고 전기적인 방전에 의하여 간접적으로 여기시킬 수 있다.[29,30]

이중체를 여기시키는 예로서 ArF의 경우에 다음과 같은 과정으로 이루어진다. 즉 전기적인 방전에 의하여 불소분자에 전자를 가하면 불소분자는 두 개의 불소원자로 분리되며, 한 개는 음전하를 가지게 된다. 이렇게 형성된 음이온은 용기 내에 존재하던 양이온과 결합하여 여기된 이중체를 형성하게 된다. 이러한 반응경로는 간접적으로 보이나 여기된 이중체를 얻는데 매우 효과적인 방법이다.

$$e + F_2 = F^- + F$$
$$Ar^+ + F^- = (ArF)^*$$

이중체는 기저상태에서는 거의 존재하지 않으므로 용이하게 분포반전을 얻을 수 있다. 또한 기저상태는 원천적으로 불안정하므로 레이저발진이 일어나도 기저상태의 밀도는 매우 적다. 일단 이중체가 기저상태에 있게 되면 원자들은 급속히 분리되어 떨어지므로 이중체는 독립된 원자들로 분해된다.

엑시머레이저는 발진시간이 매우 짧음에도 불구하고 매우 큰 이득을 주는 기구이다. 모든 엑시머레이저의 혼합가스는 불활성가스(Ar, Kr, Xe), 할로겐가스(F, Cl)와 완충가스(He, Ne)로 구성되어 있으며, 완충가스의 역할은 여기된 이중체분자에 효과적으로 에너지를 전달하는 것이다. 혼합가스의 압력은 일반적으로 3-5기압 정도

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

이며, 그 구성비는 불활성가스가 5-10%, 할로겐가스가 0.1-0.5%, 나머지는 He 혹은 Ne으로 된 완충가스이다. 엑시머레이저의 구조는 TEA 레이저와 비슷하게 사각형 모양의 횡적 방전구역을 가진다. 그리고 광학적인 구조는 안정형 공진기의 경우에 두 개의 수평거울로 이루어지며, 엑시머의 큰 이득으로 인하여 효과적인 빔을 방출하는 거울의 반사도는 10-30%정도가 요구되고 빔의 발산은 3mrad 정도이다. 빔의 발산을 적게 하려면 광선이 상대적으로 적은 수의 왕복진행수를 가지도록 비교적 큰 배율(약 10X)을 가진 불안정형 공진기 형태를 가지도록 한다. 이런 경우에 빔의 발산각은 약 0.2-0.4mrad 정도를 주게 된다. 여기과정에서 사용되는 전극들은 구조에 따라 일반적으로 길이가 50-100cm, 폭이 1-2cm이며, 전극 사이의 간격은 약 1cm 정도이다. 방출되는 레이저빔의 단면은 가로/세로의 비율이 약 1-3정도 되는 사각형의 형태로서 일반적으로 1cm×2.5cm 정도이다. 그리고 레이저를 장시간 동작함에 따라 발생한 불순물들은 광학부품에 부착되어 레이저의 효율과 출력을 저하시킨다. 그러므로 이러한 광학부품들은 주기적으로 세정하고 교환하여 주어야 한다.

엑시머레이저에서 방출되는 레이저빔의 파장은 사용하는 가스의 종류에 따라 120-500nm의 범위이며, 일반적으로 가장 많이 사용되는 것은 ArF(193nm), KrF(248nm), XeCl(308nm) 및 XeF(351nm)이다. 상용화된 엑시머레이저의 데이터는 Table 2.5과 같다. 엑시머레이저는 짧은 펄스기간, 적은 귀환기구 및 큰 다중모드의 특성으로 인하여 출력된 빔은 공간적으로나 시간적으로 가간섭성이 적다. 공간적으로 높은 가간섭성은 과도한 회절현상을 주므로 특정한 포토리소그라피 응용에서 상세한 형상을 저해시키므로 문제를 준다. 따라서 엑시머레이저의 낮은 공간적 가간섭성은 반도체산업에서 유리하게 이용될 수 있다. 그리고 짧은 파장과 짧은 펄스길이는 레이저빔을 재료에 조사시키는 경우에 가시광선과 적외선 구역의 레이저빔과는 다른 현상을 나타낸다. 즉 레이저빔의 광자에너지가 고분자재료 혹은 세라믹 재료의 원자간 결합력보다 큰 경우에 원자간 결합본드를 직접 절단하게 된다. 그러므로 재료에 열적인 손상을 최소화 하면서 깨끗하게 많은 재료를 제거시킬 수 있어 고분자의 정밀가공과 광화학 가공 등에 많이 이용된다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

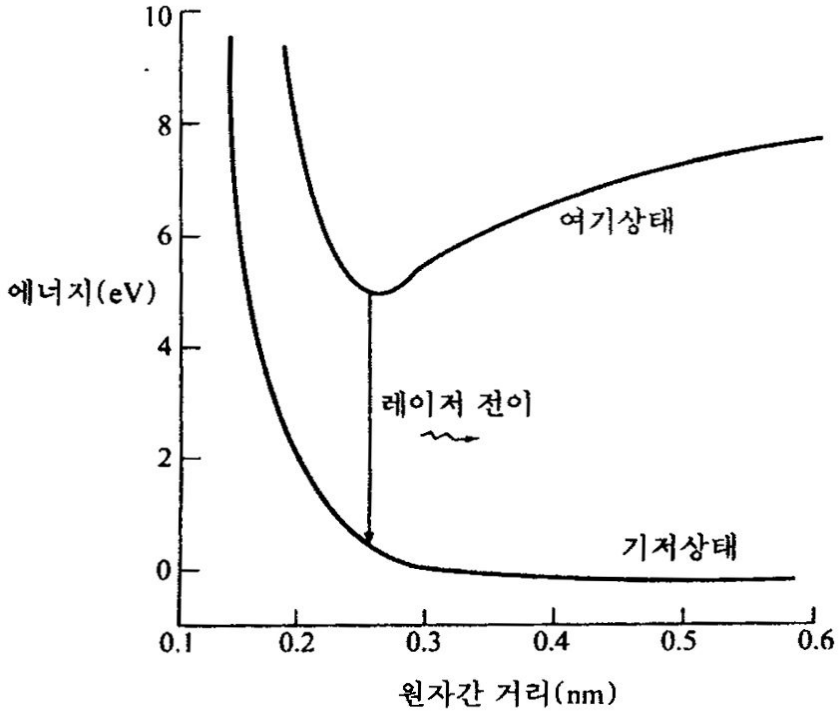

Figure 2.2 The energy curve which it follows in atom for distance of the ArF excimer laser.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 2.5 Data of commercial excimer laser

매질	파장 [nm]	펄스에너지 [mJ/Hz]	펄스지속 [ns]	최고출력 [Mw/Hz]	평균출력 [W]
ArF	193	500	14	10	10
KrF	249	1000	15	15	20
XeCl	308	500	13	9	10
XeF	351	400	14	6	6

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.2.2. 엑시머레이저에 의한 광화학적 현상

레이저 미세가공이 실질적으로 생산현장에 적용 가능할 뿐 아니라 다른 가공방법에 비해 우수한 제품을 생산할 수 있게 하는 기술이라는 것을 인식하게 된 데에는 엑시머레이저가 결정적인 역할을 하였다.[31] 엑시머레이저는 기본적으로 파장이 짧은 자외선 영역의 빛을 출력하는데 엑시머레이저에서 활용 가능한 파장 영역은 157-351nm 정도이다. 엑시머레이저 빛의 파장이 위에서 언급한 것처럼 짧다는 사실은 레이저 미세가공에서 매우 중요한 의미가 있다. 우선 포토리소그라피 공정에서는 마스크에 있는 회로 패턴을 실리콘 웨이퍼에 이미징하여야 하는데 이때 이미지의 최소크기 R은 $R=0.8\lambda/NA$로[28] 표시되며 여기서 NA는 수차 (numerical aperture)이다. 이 식에서 알 수 있듯이 파장이 짧을수록 회로간의 최소간격을 작게 유지할 수가 있으며 이것은 다시 말해 단위면적당 회로집적율을 증가시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 엑시머레이저의 짧은 파장은 포토리소그라피 이외의 미세가공에도 매우 유리한 특성을 갖고 있다. 앞에서 설명한 바와 같이 레이저 에너지는 대부분의 경우 물체에 흡수되면 열에너지로 변환되는데 이때 레이저 빛과 물체와의 상호작용은 빛을 구성하는 광자(photon)의 에너지에 크게 좌우된다. 폴리머와 같은 재료는 물체 자체가 화학적 결합(chemical bonding)으로 구성되어 있으므로 원자간의 결합에너지에 해당하는 만큼의 에너지가 공급되면 결합이 끊어지게 된다. 레이저 파장에 따른 광자의 에너지는 $Ep=hc/\lambda$로 표시되는데 여기서 h는 플랑크 상수이다. 이 식에서 보는 것처럼 레이저 빛의 파장이 짧을수록 광자의 에너지는 크며 따라서 파장이 짧은 자외선 영역의 빛을 내는 엑시머레이저의 경우 Nd-YAG나 CO_2레이저에 비해 광자에너지가 훨씬 크다. 레이저의 유형에 따른 파장 및 광자에너지의 크기와 대표적인 화학결합에서의 결합에너지를 Figure 2.3에 나타내었다.[28] Figure 2.3에서 볼 수 있는 것처럼 엑시머레이저의 경우 광자에너지가 화학적 결합에너지와 거의 같은 크기이므로 엑시머레이저 빛이 폴리머에 조사되면 결합에너지가 비교적 작은 부분이 끊어지면서 화학적 결합의 파괴를 통해 재료가 원자 혹은 분자 형태로 제거된다. 이때 레이저 에너지는 열에너지로 바뀌는 대신 바로 화학결합의 파괴에 이용되므로 열적 현상은 매우 작고 따라서 초점부 주변 재료의 용융 및 재응고 등과 같은 현상이 크게 줄어든다. 이 같은 엑시머 레이저에 의한 폴리머 가공의 특성을 미세가공에 적용할 경우 레이저 빛에 노출된 부분에서만 재료가 제거되고 주변 재료에 거의 영향을 미치지 않는 정밀한 가공이 가능하게 된다. (Figure 2.4) 이와 같이 광자에 의해 화학적 결합의 파괴를 유도하여 재료를 제거하는 공정을 포토에블레이션(photoablation)이라고 하며 플라스틱이나 세라믹, 피부

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

조직 등과 같은 재료를 대상으로 적용되고 있다

본 연구에서는 ArF 엑시머레이저를 이용하여 폴리이미드 필름 포토에블레이션을 통해 미세유체채널 및 마이크로 믹서를 제작하는 것을 3.1에 설명하였다. 미세유체채널의 uTAS의 응용성을 제시하여 기존의 마이크로채널의 새로운 공정으로 활용될 수 있는 시작품을 제안하였다.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

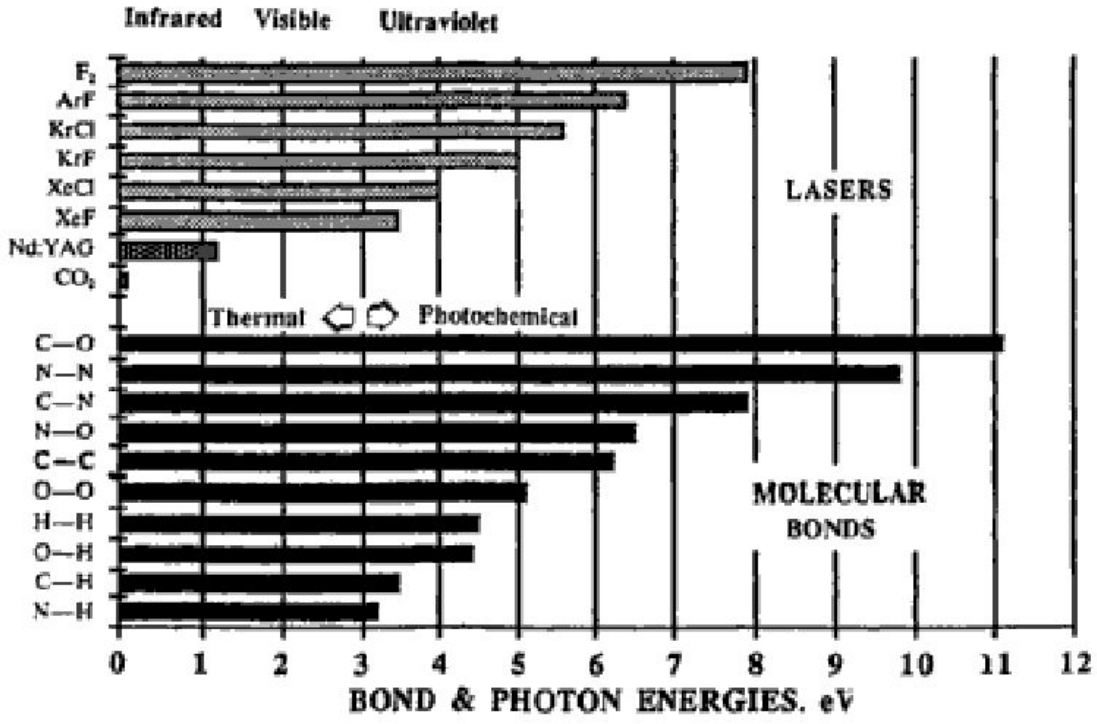

Figure 2.3 Strengths of some common molecular chemical bonds compared with excimer laser photon energies.[28]

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

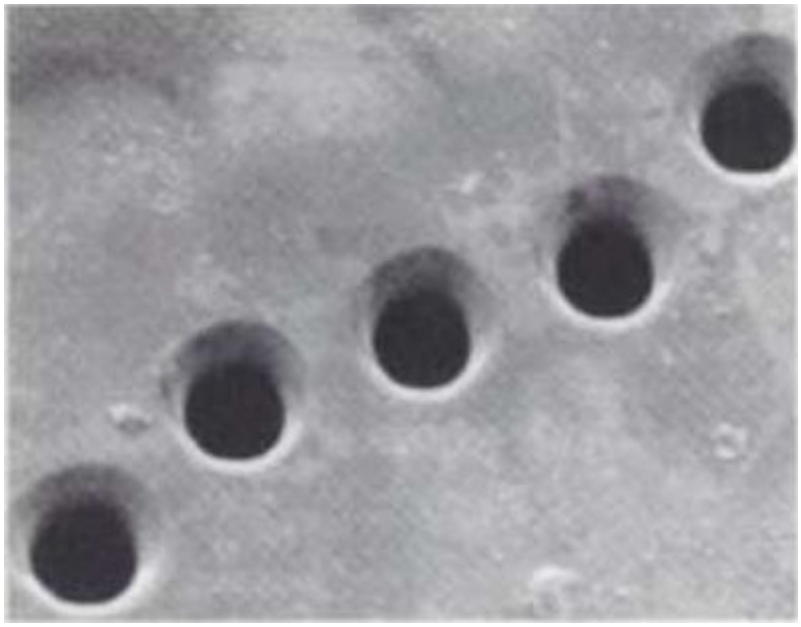

Figure 2.4 Ink-jet printer nozzles drilled by an excimer laser. The diameter of the nozzles is about 30um and the substrate is polyimide.[32]

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.3. 미세유체소자 시스템

최근 많은 이론적인 연구와 실험적인 관찰로부터 마이크로 크기로 소형화가 괄목할 만한 성장을 이루었다. 소형화함으로써 물질전달 및 열전달 속도가 현저하게 증가되어 짧은 접촉시간 동안에 반응이 이루어지게 하였다. 이에 따라 미세크기 영역의 새로운 분야를 개척하기위한 마이크로 구조의 정밀성을 향상시키는 것과, 반응기 형태의 개발과 재질의 다양성이 새로운 화두로 제시되고 있다.[2] 또한 화학공학, 화학, 마이크로전자공학, 일반 마이크로기술, 기계공학 및 최근의 모사기술등의 다른 분야와 연구협력이 활발하게 이루어지고 있다.

미세유체소자는 micro total analysis system(u-TAS)에 사용되기 시작한 이래 그 응용범위를 계속 확장해 가고 있으며, 그 응용분야는 lab on a chip, 마이크로 반응기, 생물분석, 셀로믹스, 약물전달, 조직공학 등 화학, 생물 분야에 광범위하게 응용되었다.

micro total analysis system(u-TAS)이란 화학, 생체의학, 환경 등의 시료, 시약분석을 위해 MEMS(micro electronic mechanical system)타입의 마이크로유체 디바이스들을 하나의 마이크로 종합분석 시스템으로 구성하는 새로운 기술개념을 의미한다. u-TAS는 기술적으로는 ul 또는 sub-ul체적을 갖는 유체 시스템에서 과거 수분 단위의 분석 시간대를 수초 단위로 단축시키는 시스템이다. 시스템을 구성하는 디바이스들은 크기가 um단위로 소형화되어 왔고, 초기의 화학분석 응용 중심에서 현재에는 DNA분석, 혈액세포분석, 환경모니터링 등을 위한 중요한 도구로 연구되고 있다. 최근에는 유체공학(Microfluidics) 또는 LOC(Lab-On-A-Chip)가 μTAS를 위한 용어로 불릴 만큼 국제적으로 μTAS의 연구 열기는 대단하다.

본 연구에서 다루는 미세유체시스템에 대한 이해를 돕기 위해, 매크로 스케일과 다른 특성을 보이는 마이크로 스케일에서의 유체 흐름에 수반되는 이동현상에 대한 유체역학적 특성과 미세유체소자 시스템에서의 Lap on a Chip, 그리고 본 연구의 목표인 미세화학반응기(micro reactor)에 대해 알아보고자 한다.

.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.3.1. 미세유체소자의 유체역학적 특성

미세유체소자 시스템에서의 흐름은 여러 가지 구동력에 의하여 실현할 수 있다. 구동력의 예로는 압력 기울기, 표면장력, 표면장력 기울기, 전기장, 자기장, 원심력 등이 있다. 표면장력 기울기는 화학적, 열적, 전기적, 광학적인 조건의 국부적인 차이에 의하여 발생한다. 미세유체소자 시스템에서와 같이 마이크로 스케일로 스케일이 축소되면, 표면적/부피의 비가 증가하여 표면에 미치는 힘의 효과가 상대적으로 중요하게 되고, 유체가 흐르는 채널 벽의 상태가 유체의 흐름에 영향을 미친다. 이러한 채널 벽의 표면 상태를 특성 짓는 예로는 표면의 기하학적 특성, 화학적 특성, 기계적 특성 등을 들 수 있다.

구동력과 독립적으로 표면 상태를 변화시킬 수 있으므로 구동력과 표면상태의 적절한 조합에 의하여 유체의 흐름을 조금 더 자유로이 제어할 수 있다. 미세유체소자는 평면 리소그래피에 의하여 제작되므로 유체가 흐르는 마이크로채널이 사각형의 단면을 가지고, 흐르는 유체는 물인 경우가 가장 많다. 대부분의 경우 레이놀즈수(Reynolds number)Re=ρul/μ는 1보다 작은데, 1보다 크더라도 Navier-Stokes식에서 관성항을 무시할 만큼 작다. 여기서 ρ는 밀도, u는 특성속도, l은 특성길이, μ는 액체의 점도다. 예를 들어 깊이가 100μm인 채널의 점도가 0.01 g/cm·sec인 물이 1cm/sec의 속도로 흐르면 레이놀즈수는 1이다. 작은 레이놀즈수에서 유체의 흐름은 층류에 속하므로 압력에 의하여 유체가 흐르는 경우에는 속도 분포가 포물선 모양을 가지고, 전기삼투흐름(EOF, electro-osmotic flow)에서는 균일한 속도 분포를 가지는데 일반적인 경우에는 두 분포가 중첩된 분포를 가진다. 따라서 유체의 흐름은 비압축성 유체의 가정과 안 미끄러짐 조건을 적용한 Stokes식으로 묘사될 수 있다.

그러나 작은 스케일에서 측정할 수 있는 기술의 발달과 미세유체소자의 내부 벽을 화학처리나 사용하는 재료에 의하여 소수성으로 만들 수 있기 때문에 안 미끄러짐 조건의 적용은 작은 분자의 액체에 대해서조차 의문시되기도 하였다. 첫 번째는 원형관 과 사각형 채널에서 압력 기울기에 의한 흐름의 유속을 측정하는 것이고, 두 번째는 압착흐름(squeeze flow)에서 힘과 속도의 관계를 측정하는 것이며, 세 번째는 PIV(particle image velocimetry)와 같은 방법을 사용하여 표면 근처에서 직접 속도를 측정하는 것이다. 이러한 실험들로부터 얻어진 잠정적인 결론은 예외는 있지만 표면을 적시는 유체의 경우에는 대부분 안 미끄러짐 조건을 적용할 수 있다는 것이다. 그러나 표면을 완전히 적시지 못하는 유체의 흐름에서는 미끄러짐이 관찰되었는데 미끄러짐 조건이 적용되는 경우라도 표면에 거칠기(roughness)를 부여하

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

면 안 미끄러짐 조건을 적용할 수 있다. 결국 특별한 경우를 제외하고는 수십 nm 이상의 스케일에서는 안 미끄러짐 조건의 가정이 유효하다고 할 수 있다. 미세유체소자에서는 기-액 혹은 액-액의 다상이 함께 흐르는 다상 흐름의 경우가 자주 있다. 이러한 다상 흐름에서는 점성력, 표면장력, 중력 효과의 경쟁에 의하여 유체의 흐름이 결정된다. 점성력과 표면장력의 비는 모세관수(capillary number) Ca = μu/σ로 정의 되는데 μ는 점도, u는 특성속도, σ는 두상 사이의 계면장력이다. 물의 점도(0.01 g/cm·sec)와 1-10cm/sec의 특성속도, 계면활성제가 용해된 수용액의 표면장력(30g/sec^2, 물의 공기에 대한 표면장력=72.88g/sec^2)의 값을 사용하면 Ca=10^{-3}-10^{-2}정도의 값을 가진다. 중력과 표면장력의 비는 본드 수 (Bond number) $B_0=\Delta\rho g l^2/\sigma$로 정의되는데 여기서 Δρ는 두상의 밀도차이, g는 중력가속도, l은 특성길이, σ는 표면장력이다. 채널의 깊이를 특성 길이로 하여 10micron의 값을 사용하고, Δρ로 O(1)g/cm^{3}의 값과 물의 표면장력을 사용하면 본드 수 $B_0=10^{-4}$ 보다 작은 값을 가진다. 따라서 미세유체소자에서는 다상흐름에서는 점성력이나 중력보다 표면장력이 가장 큰 영향이 미치는 것을 알 수 있다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.3.2. Lab on a Chip

랩온어칩(lab on a chip)은 초미세 회로의 반도체 기술과 나노기술, 생명공학기술 등의 집적으로 손톱만한 크기의 칩에서 실험실에서 할 수 있는 연구를 가능하게 만든 장치다. DNA칩이나 단백질 칩을 한 단계 발전시킨 바이오칩의 일종으로, DNA칩이나 단백질칩이 기판 위에 바이오 물질을 배열한 것이라면 랩온어칩은 이를 한 단계 더 발전시켜 시료의 처리와 분리 등의 과정도 함께 구현한 것을 말한다. 다시 말해 실험실의 각종 장비가 수행하는 기능들을 하나의 칩으로 통합한 것이다. 1979년 처음으로 스탠퍼드 대학교에서 시작되었으나 실용화는 더디게 진행되었고, 1990년대에 들어서야 미세유체공학(microfluidics)와 관련된 MEMS(Micro Electro Mechanical System)기술을 기존의 분석기술에 접목시켜 nanoliter에 해당하는 적은 양의 액체 시료를 칩 상에서 다룰 수 있게 되었다. 랩온어칩은 모든 산업을 10억분의 1 나노 단위에 담아내는 초소형 정밀 기계기술(MEMS)의 집약이다.
플라스틱 소재나 유리에 머리카락의 수백분의 일 크기로 미세 채널을 제작할 수 있고, 이를 통해 극미량의 샘플이나 시료만으로 기존 실험 방법을 대체할 수 있다. 즉 칩 하나만으로 연구소가 수행하는 모든 기능을 소화해낼 수 있는 차세대 스마트 칩을 지향하고 있다. 각종 암 진단이나 백혈구, 적혈구 세포 개수 등 임상 검사를 가장 빠른 속도로 스크리닝 할 수 있으며, 향후 의료부문 뿐만 아니라 농업, 축산 분야로까지 파급효과가 이어지는 차세대 NT기술로 조명받고 있다. 최근에는 단백질과 펩타이드 전달까지 가능한 의료제품 개발이 완료되어 세포의 종류에 따라 최적의 시약과 프로그램을 제공할 수 있게 됐다. 이는 신약 개발에 소요되는 연구기간을 대폭 단축해준다. 랩온어칩은 하나의 칩에서 모든 과정을 수행하기 때문에 편리하고 신속한 진단이 가능할 뿐만 아니라, 휴대가 가능하기 때문에 언제 어디서나 진단이 가능하다는 장점이 있다. 또한 질병 별로 칩을 만들 수도 있고, 다양한 질병을 한 번에 진단할 수 있는 종합 칩도 만들 수 있다. 더구나 저렴하게 제작할 수 있기 때문에 머지않아 누구나 일회용 랩온어칩으로 질병을 조기에 간편하게 진단할 수 있을 것으로 예상되고 있다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

2.3.3. Micro Reactor

마이크로 반응기(micro reactor)는 1mm이하, 즉 마이크로 단위 이하의 공간 안에서 화학 반응을 일으키는 장치를 말한다. 일반적으로 마이크로 반응기는, 마이크로 흐름(flow)반응기를 지칭하며, 이는 일반적인 플라스크 상의 batch 반응기와 반대되는 개념으로서, 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

① 1:1 고속혼합 효과

혼합은 분자확산에 의존하며, 분자확산에 의한 혼합에 있어, 혼합에 필요한 시간은 확산거리의 제곱에 비례한다. 그러므로 마이크로반응기의 채널은 굉장히 작기 때문에, 채널 안의 확산거리 또한 굉장히 작아진다. 즉, 채널 안에서의 분자확산이 굉장히 빠르게 이루어진다. 따라서 마이크로 반응기를 이용함으로써, 통상의 혼합방법으로는 실현할 수 없을 정도의 고속, 효율 혼합이 이루어진다.

② 효과적인 온도 제어

크기가 작아지면, 단위부피당 표면적이 커진다는 것은 잘 알려져 있다. 이것을 반응용기에 적용한다면, 마이크로 반응기의 단위 표면적은 굉장히 커지고, 이것은 단위유량당 표면적이 크다는 것을 의미한다. 열 이동은 관표면에서 이루어지므로 단위 표면적이 커지면, 온도제어가 효율적으로 이루어진다. 이 특징은 정밀한 온도제어를 필요로 하는 반응, 급격한 가열, 냉각을 필요로 하는 반응계의 제어에 특히 두드러진 효과를 나타낸다. 예를 들어, 일반적인 플라스크 반응에서는 부분적인 온도상승에 의해 폭발할 가능성이 있는 반응도, 마이크로 반응기를 사용하면 제어가 가능해진다. 이와 같은 특징은, 마이크로 반응기를 이용해 공업적인 생산을 하는 경우에도 유효하다.

③ 효율적인 계면 반응

단위 표면적이 크므로, 마이크로 유로를 사용하여 기-액, 액-액, 기-고, 고-액 반응과 같이 계면에서의 효율적인 반응과, 상을 이용한 반응 후의 분리, 정제에 이용할 수 있는 것이 기대된다. 또한 불균일계 촉매반응과 전극 반응 등 표면에서 일어나는 반응도 더 효율적으로 일어난다.

④ 간단한 병렬화

마이크로 반응기의 또 한가지 특징은 병렬화를 통해 대량합성을 한다는 점이다. 일반적인 플라스크 반응기를 공업적으로 적용하려면 scale-up 이 필요하지만, 마이크로 반응기는 각각의 마이크로 반응기의 크기는 그대로 유지한 채, 그것들을 다수 병렬화(numbering-up) 하는 것으로 생산량을 증대시킬 수 있다. 따라서 반응조건을 실험실 레벨의 수치를 그대로 공업적으로 적용할 수 있는 장점이 있다. 이와 같

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

이 반응의 최적화는 실험실 레벨의 소규모에서 진행한 뒤, 그것을 단순히 넘버링업 하는 것으로, 최적의 공업 프로세스를 얻을 수 있다.

본 연구는 마이크로 반응기의 제작과 응용으로서 높은 혼합효율과 유기용매 내성 및 열 안정성을 가진 폴리이미드 필름기반 마이크로 반응기(microreactor)의 간단한 제조법을 확립하였고, 마이크로 반응기(microreactor)의 응용으로 반응기 내에서 유기화학반응이 수행되었다.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Ⅲ. 실험방법

3.1. 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기의 제조

3.1.1. 필름 기반 미세채널의 제조

최근에는 엑시머레이저를 이용하여 다양한 미세구조의 제작방법이 알려져 그 이용과 응용범위를 넓히고 있는데, 본 연구에서는 독일의 Lambda Physik사에서 만든 193nm ArF 엑시머레이저를 사용하였다. 본 실험에서 사용되어진 엑시머레이저 장비의 모습을 Figure 3.1에 나타내었다. 사용되어진 엑시머레이저가 갖는 장점은 자체 제작한 소프트웨어를 통해서 간편하게 구조 제작이 가능하며, 장비에 부착된 트랜슬레이션 스테이지 컨트롤러(Translation stage controller)가 0.01um까지 정밀한 위치변환이 가능하게 한다. 또한 마스크를 이용하여 다양한 기하학적인 모양의 구조까지 제작할 수 있으며, 마스크 모양의 10:1의 축소된 비율로 구조를 제작하기 때문에 나노크기의 구조도 제작이 가능하다.

한편 마이크로 반응기 제작에 사용된 필름의 재료로 열적, 화학적 안정성이 매우 우수한 폴리이미드로서, 미국 Dupont사의 Kapton® HN 필름을 사용하였다. 사용되어진 Kapton® HN 필름은 125um 두께의 갈색 필름이며, 광범위한 온도범위(-269°C ~ 400°C) 에서 모든 폴리이미드 필름에서 요구되는 우수한 성능을 유지한다.

본 실험에서 다루어진 마이크로 반응기를 만드는 과정은 다음과 같다. 엑시머레이저 에너지 셋팅 → Kapton® HN 필름의 세척 및 스테이지에 위치 → 프로그램 선택 → 마스크 선택 및 위치 → 광노광 → 세척 순으로 한다. Figure 3.2에서 제작방법의 순서를 보이고 있다. 엑시머레이저의 전원을 켠 후 15분의 시간이 지나면 장비의 에너지 셋팅이 되며, 이때 채널을 제작하기 위하여 2mm × 1cm의 금속마스크를 선정하여 자리에 위치한다. 사전에 계획한 모양의 채널을 얻기 위하여 좌표를 정하고 프로그램을 통하여 엑시머레이저의 초점 위치를 장비에 부착되어 있는 레이저 포인터를 사용하여 원점에 위치시킨다. 원점에 위치시킨 레이저 포인터의 레이저를 확인하고, 폴리이미드 필름을 적당한 크기로 자른 후 레이저 초점이 맞춰진 스테이지에 위치시킨다. 프로그램 상에서 에너지 및 펄스 값, 트랜슬레이션 스테이지의 이동스피드를 입력한다. 에너지, 펄스 값, 트랜슬레이션 스테이지의 이동스피드에 따라 다양한 깊이의 채널을 제작할 수 있다. 원하는 깊이의 채널을 얻기

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

위해 폴리이미드 필름에 여러 다른 값을 입력한 5mm길이의 단순 채널을 제작하여 단차 비교 측정이 가능한 디지털 광학 현미경으로 깊이를 확인한 후 에너지, 펄스 값, 트랜슬레이션 스테이지의 이동스피드를 입력한다. 또한 엑시머레이저의 포토에블레이션(photo ablation)은 오토캐드(AutoCAD) 프로그램처럼 좌표에 의하여 모양이 그려지기 때문에 정확한 좌표를 찾는 것이 중요하다. 원점의 위치에서부터 원하는 길이의 채널을 수평으로 포토에블레이션하고, 제조된 채널의 양쪽 끝의 좌표입력 후 엑시머레이저의 고정샷(static shot)을 통해 인렛/아웃렛 구멍을 낸다. 2번째 채널을 만들어 주기 위해 채널용 마스크를 90° 회전한다. 원점에서 X축, Y축으로 1cm, 1cm떨어진 곳에서 채널 쪽으로 1cm 길이의 채널을 수직으로 포토에블레이션한 후 좌표 1cm, 1cm의 채널 입구에 같은 방법으로 구멍을 낸다. 이렇게 제작된 단순 T자형 채널을 우선 isopropyl alcohol로 세척 후 O_2 플라즈마 처리를 통하여 불순물을 제거한다. 폴리이미드 필름의 구조는 탄소가 들어있기 때문에 포토에블레이션 동안 탄소 나노 파티클이 형성되어 제조된 채널의 외부와 채널 바닥에 검은 그을음을 만든다. 이것을 확실히 제거하기 위해서는 간단히 세척된 폴리이미드 필름을 황산과 과산화수소가 2:1 또는 그 이상의 비율을 갖는 피라나 용액(piranha solution)에 1분간 담갔다가 증류수, 에탄올로 세척, 질소 가스를 이용하여 건조시킨다.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Figure 3.1 The image of used 193nm ArF excimer laser.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

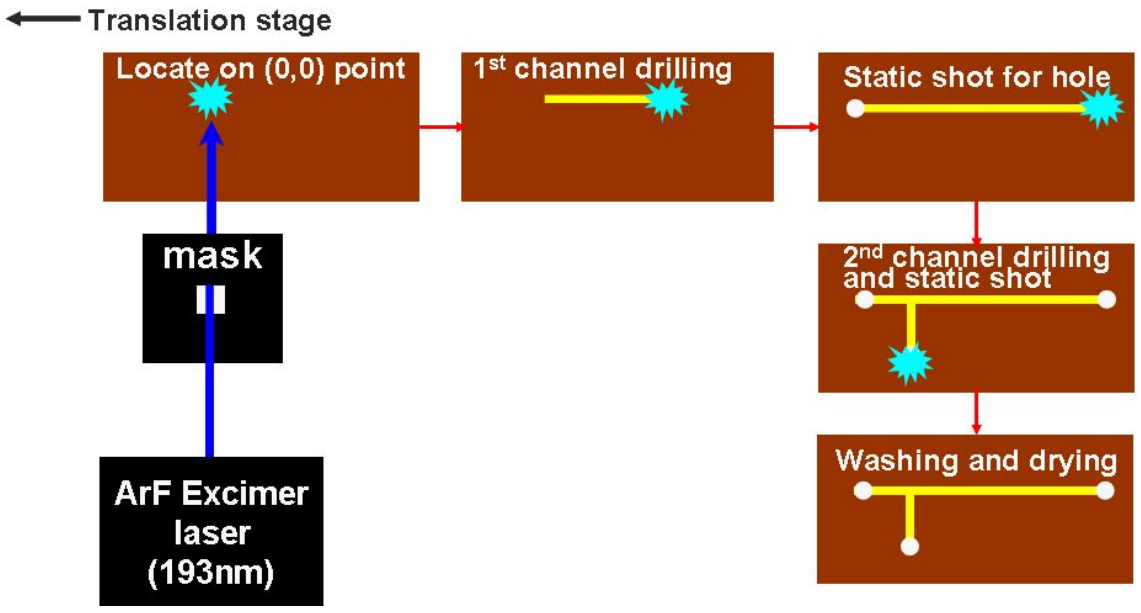

Figure 3.2 Fabrication scheme of microfluidic from polyimide film using excimer laser

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

3.1.2. 마이크로 믹서패턴 구조의 제조

마이크로 반응기에서의 유체의 혼합은 화학, 생물학 반응에 있어서 매우 중요하다. 마이크로 채널에서의 유체의 흐름은 소용돌이전이를 위한 임계값보다 작은 전형적인 2자리 Reynolds 수를 가지기 때문에 라미나 (laminar) 형태로 흐르게 된다. 대부분의 화학, 생화학반응에서 사용되는 분자는 매우 작은 확산도를 가지고 있기 때문에 긴 반응시간이 요구된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 채널 내에 마이크로 믹서구조를 포함한다. 마이크로반응기내에서의 믹서구조는 반응기의 길이를 짧게 할 뿐만 아니라 빠른 물질 교환 및 전달이 가능하게 하여 고효율의 생성물을 얻게 하고, 부반응물의 생성을 억제한다.[33,34]

본 연구에서 사용한 믹서구조는 Whiteside 교수 연구팀이 2002년 Science에 발표한 카오틱 믹서(chaotic mixer)구조인 Staggered herringbone mixer(SHM)로써, 3.1.1에서 제작된 폴리이미드 필름 기반 채널 안에 제작하였다. 용어의 편의를 위해 SHM이란 용어로 설명을 하겠다. SHM에서의 유체흐름은 Figure 3.3에서 나타난바와 같다. 폴리이미드 필름 기반 채널에 믹서구조를 넣기 위한 방법은 다음과 같다. 3.1.1에서 설명한바와 같이 2번째 채널의 구조까지 포토에블레이션을 한 후 미리 준비해 둔 믹서용 금속마스크를 채널용(2mm×1cm) 금속마스크와 교체한다. 사용되는 믹서용 마스크의 디자인은 Figure 3.4에서 나타내었다. 주 채널의 시작에서부터 채널을 따라 1.5cm떨어진 곳부터 690um간격으로 15회 믹서구조를 고정샷한다. 이때 믹서의 구조를 넣기 위한 깊이는 20um로 미리 계산되어진 에너지, 펄스값을 통해 입력하여 제작한다. 또한 나머지 반의 믹서구조를 제작하기 위해 믹서용 마스크를 반전하여 위치한 후 같은 방법으로 690um간격을 두고 이미 만들어진 믹서구조의 사이에 포토에블레이션을 한다. 이렇게 하여 얻어진 폴리이미드 필름을 3.1.1에서 나타낸 방법과 같이 세척한다. 믹서구조를 가진 폴리이미드 필름 기반의 채널 제작방법을 Figure 3.5에서 간단히 나타내었다.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

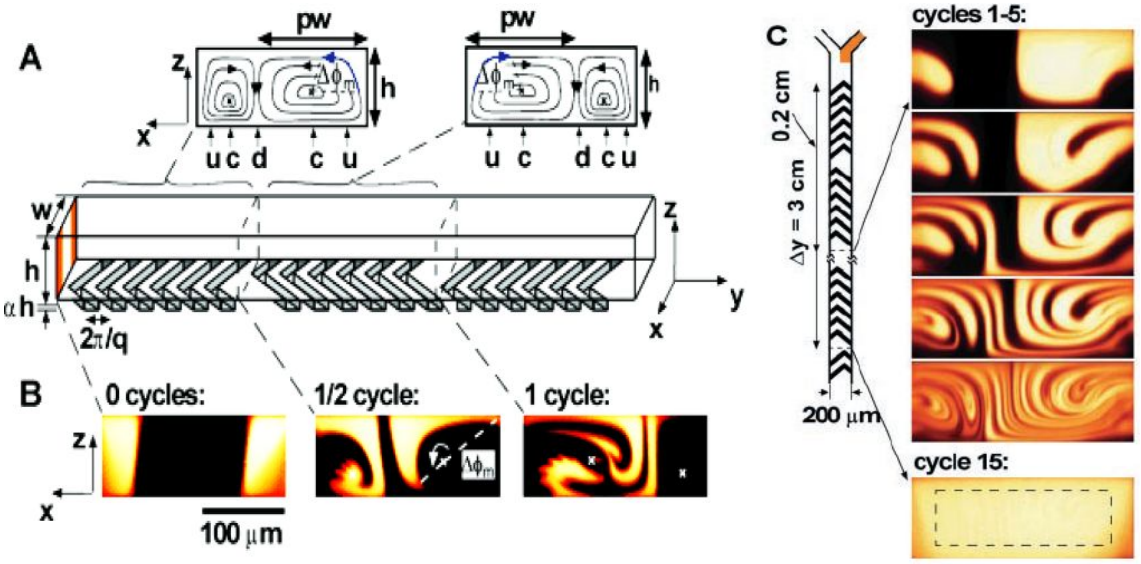

Figure 3.3 Staggered herringbone mixer (SHM). (A) Schematic diagram of one-and-a-half cycles of the SHM. (B) Confocal micrographs of vertical cross sections of a channel as in (A). (C) Performance of SHM.[34]

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

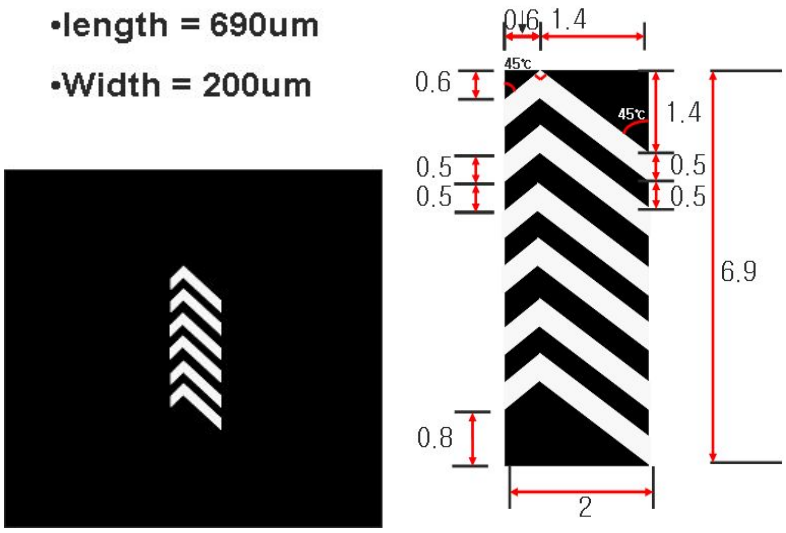

Figure 3.4 The design of mixer mask.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

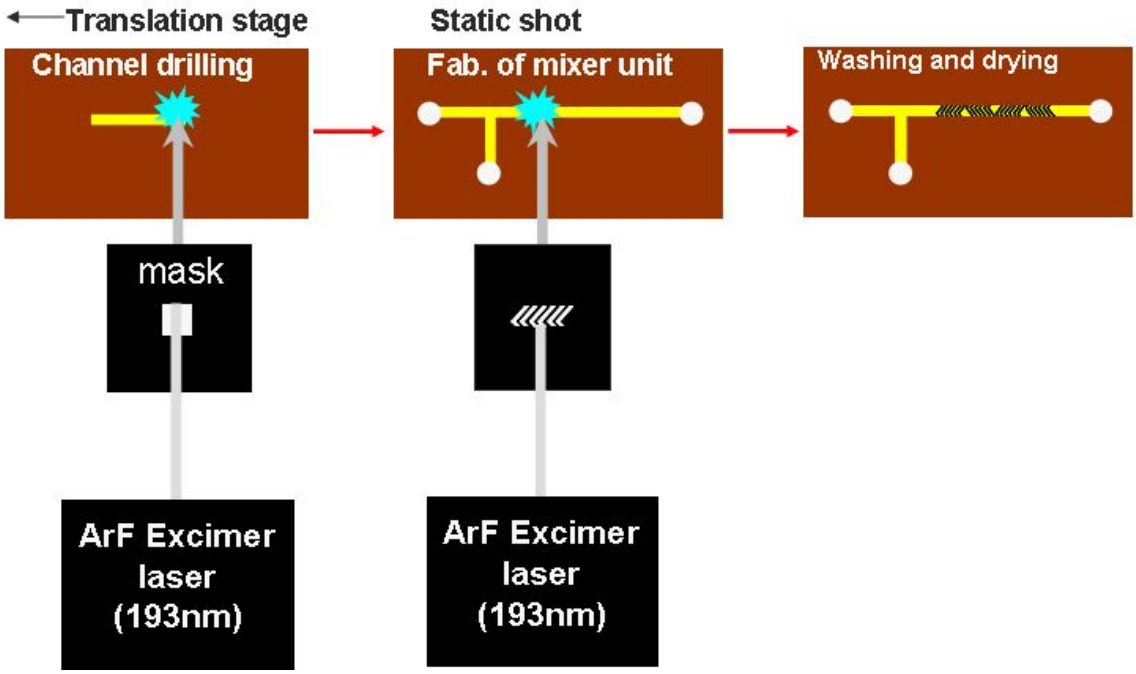

Figure 3.5 Fabrication scheme of mixer unit in the microchannel using excimer laser

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

3.1.3. 마이크로 반응기의 제조

열적, 기계적, 화학적으로 안정하며, 고수율의 생성물을 얻기 위해 믹서구조를 가진 폴리이미드 필름 기반 미세패턴은 엑시머레이저를 이용하여 만들었다. 지금부터는 4면이 폴리이미드필름으로 된 마이크로 반응기를 만드는 방법을 설명하겠다. 일반적인 폴리이미드 필름은 화학적, 열적으로 매우 안정하여 같은 종류의 폴리이미드와 접합이 되지 않는다. 따라서 본 연구에서는 폴리이미드의 다른 종류인 미국 Dupont사의 Kapton® EKJ 필름을 사용하였다. Kapton® EKJ 필름은 저분자 폴리이미드 필름이 일반적인 폴리이미드 필름의 양쪽에 코팅되어 있어 다양한 기판에 추가적인 접착제 없이 300도 이상에서 접착성을 나타내는 두께 50um인 연한 갈색 폴리이미드 필름이다. 이 필름은 현재 상용화하지 않으며, 본 연구를 위해 미국 Dupont사에서 샘플을 얻어서 제작하였다. 같은 특성을 띠는 폴리이미드 필름은 일본의 UBE사에서 UPILEX VT(www.ube.com)를 판매하고 있다. 미세채널 및 믹서구조를 가지고 있는 Kapton® HN 필름과 Kapton® EKJ를 접합하기 위하여 Figure 3.6에서 보이는 것처럼 두께 100um의 테플론 필름(Teflon film, Dupont)으로 두 폴리이미드를 감싸고, 유리 기판으로 샌드위치처럼 감쌌다. 테플론 필름으로 감싸는 이유는 Kapton® EKJ 필름이 접착성이 좋아 유리기판과 접합하기 때문이며, 또한 두께 100um의 테플론 필름이 채널을 보호하면서 두 폴리이미드 필름을 완벽히 접합시켜주기 때문이다. 이렇게 테플론 필름과 유리 기판으로 둘러싸인 폴리이미드 필름 세트 위에 골고루 압력을 주기 위해 금속 추를 올리고 300도 가열로에서 30분 동안 열을 가한다. 완벽히 접합된 폴리이미드 기반 마이크로 반응기에 실린지 펌프로 화학반응을 위한 반응용액을 넣기 위하여 튜빙을 하였다. 튜빙에 사용된 재료는 미국 Upchurch Scientific사에서 판매하고 있는 Nanoport 124를 채널의 인렛/아웃렛 부분에 고정하고 capillary 튜브(ID=100um, OD=360um)를 연결하였다. 완성된 마이크로 반응기의 모양은 SEM(FE-SEM, XL30SFEG, Philips, Netherland, 5kV)와 Digital imaging technique(AQM image acquistion software)를 이용하여 확인하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

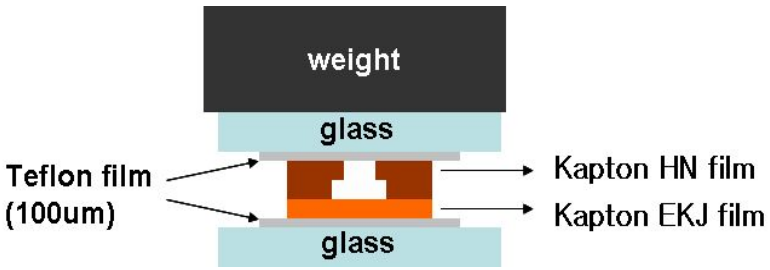

Figure 3.6 Schematic diagram for bonding between polyimide films.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

3.2. 마이크로 믹서구조의 효율

엑시머레이저를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름 기반의 마이크로 반응기 믹서구조의 효율을 확인하기 위하여 다음과 같이 실험을 수행하였다. 3.1.1에서의 방법처럼 제작한 길이 5cm의 단순 마이크로 반응기와 2.07cm길이의 믹서구조를 가진 3cm의 마이크로 반응기를 제작하였다. 형광물질로서 Fluorescein sodium salt(Sigma-Aldrich)를 증류수 2ml속에 0.1g을 녹여 준비하고, 기준물질로서 증류수를 준비하였다. 두 용액은 실린지 펌프(KDS 100, KD Scientific Inc., Holliston, MA, USA)를 사용하여 증류수는 메인채널에 4ul/min의 유속으로 유입되고, 형광물질이 녹아있는 증류수는 2번째 채널로 1ul/min의 유속으로 유입되었다. 유입된 두 용액은 형광현미경(Axiovert 200 and CCD-IRIS camera, Sony)을 이용하여 이미지를 촬영하였다. 5cm 길이의 단순구조 마이크로 반응기에서는 두 용액이 만나는 부분에서부터 매 1cm단위로 이미지를 촬영하였다. 한편 2cm 길이의 믹서구조 마이크로 반응기에서는 두 용액이 만나는 부분에서부터 발광의 표준성을 부여하기 위해 매 믹서구조단위(690um)의 동일한 부분에서 촬영하였다. 촬영된 모든 이미지는 Igor software(Wavemetrics, Portland, OR)를 사용하여 Profile을 추출하였고, 추출된 모든 형광 profile 데이터를 C 언어 프로그램을 통해 조합하였다. 그리고 Ubuntu Linux 7.04 프로그램 하에서 Gnuplot 4.2 software를 사용하여 삽입, 플롯(plot)화하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

3.3. 유기합성 응용 연구

3.3.1. Knovenagel 축합반응

본 실험에서는 Ethylcyanoacetate(Aldrich, purity: 98%, b.p:208-210℃, m.p:-22℃ d: 1.063), 4-bromobenzaldehyde(Aldrich, 99%, m.p: 55-58℃), Piperazine(Aldrich, 99%, b.p: 145-146℃, m.p: 109-112℃)을 별도의 정제과정 없이 사용하였고 온도별 용매별로 다르게 진행되었는데 용매는 Ethanol, THF(Tetrahydrofuran), DCM(Dichloromethane)등을 사용하였고, 온도는 상온, 60℃에서 진행되었다. 본 반응의 메카니즘은 Figure 3.7 에 나타내었다. 사용된 마이크로 반응기는 2.07cm의 믹서구조를 가진 폴리이미드필름 기반의 넓이 200μm, 깊이 50μm, 길이 3cm의 T형태를 갖고 있었다.

두 반응물은 실린지 펌프(KDS 100, KD Scientific Inc., Holliston, MA, USA)를 사용하여 1-10μl/min으로 마이크로 반응기 안에 주입되었고, 비교실험을 위하여 단순채널과 비커(ID=1cm, working volume 1.57ml)에서 Ethanol을 용매로 하여 같은 조건하에 반응하였다. 단순채널에서 60℃, 1ul/min의 유속으로 반응을 수행하였고, 비커에서 매크로 단위의 실험이 Ethanol을 용매로 하여 같은 조건하에 20분 동안 반응하였다.

정량분석은 GC-MS(HP 5890 GC/5972MSD, capillary column HP-5, 0.25μm*30m*0.32mm)로 하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

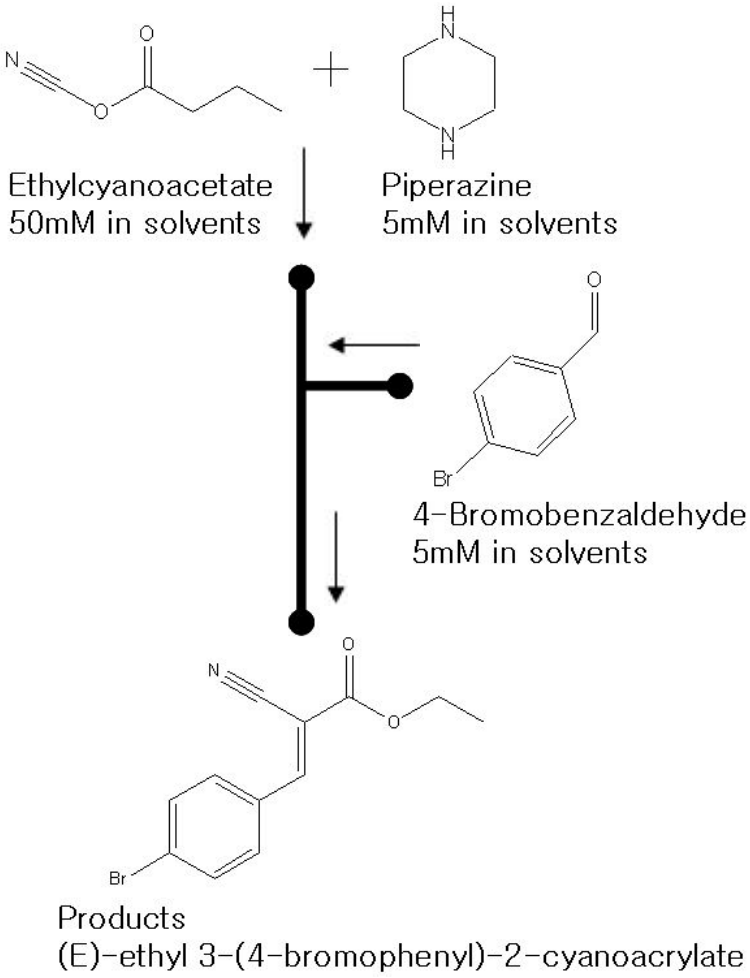

Figure 3.7 Reaction scheme for Knovenagel condensation.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

3.3.2. Beckmann rearrangement

본 실험에서는 반응물로 Cyclohexanone oxime(Aldrich, 97%), 황산(Aldrich, 95-98%)을 별도의 정제과정 없이 사용하였고 용매로는 DMSO(Dimethyl sulfoxide)가 사용되었다. 본 반응의 메카니즘은 Figure 3.8에 나타내었다. 사용된 마이크로 반응기는 2.07cm의 믹서구조를 가진 폴리이미드필름 기반의 넓이 200μm, 깊이 50μm, 길이 3cm의 T형태를 갖고 있었다. DMSO에 20mM로 용해시킨 Cyclohexanone oxime과 같은 용매인 DMSO에 2mM, 20mM로 녹인 황산을 각각 10uml/min의 속도로 실린지 펌프(KDS 100, KD Scientific Inc., Holliston, MA, USA)를 사용하여 마이크로 반응기 안에 주입하였고, 상온, 80도, 130도의 온도에서 비교실험을 수행하였다.
매크로 단위의 실험과 비교를 위하여 비커(ID=1cm, working volume 1.40ml)에서 황산과 반응용액 1:1의 비율로 같은 조건하에 1시간 동안 반응하였다.
정량분석은 GC-MS(HP 5890 GC/5972MSD, capillary column DB-35MS, 0.25μm*30m*0.32mm)로 하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

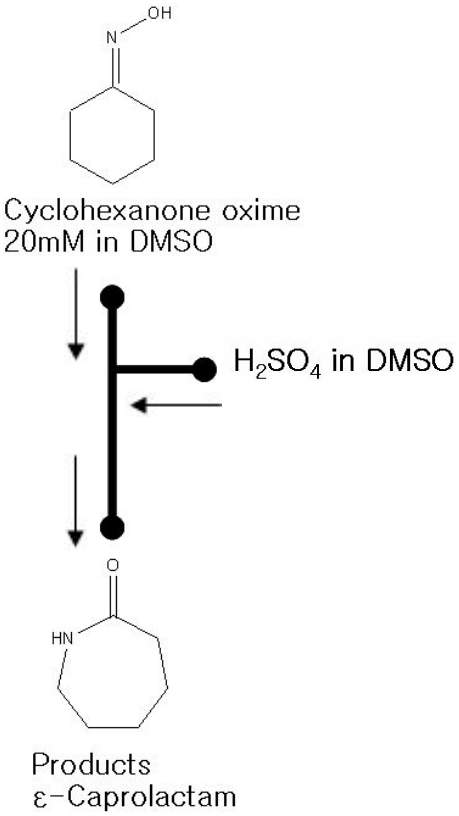

Figure 3.8 Reaction scheme for Beckmann rearrangement.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Ⅳ. 결과 및 고찰

4.1. 필름 기반 마이크로 반응기의 형태 분석

4.1.1. 용매내성

용매내성은 수용성이나 비수용성에서의 반응을 위해 요구되는 중요한 특성이다. 용매내성은 물을 포함하여 다양한 용매에서 측정되었다. Table 4.1에 폴리이미드 필름의 용매내성을 나타내었다. 실험에는 가로, 세로 길이가 각각 1cm인 폴리이미드 필름이 이용되었다. 준비된 폴리이미드 필름은 24시간 동안 상온, 75℃, 100℃에서 각각의 용매에 담근 후 현미경을 이용하여 크기 변화를 측정하여 용매내성을 측정하였다.

폴리이미드 필름은 전체적으로 강한 용매내성을 나타내었다. 수용액 및 강한 유기용매인 DMSO, DMF, THF, toluene등의 용매에서도 높은 온도와 장시간의 측정실험을 거쳐도 강한 내성을 나타내고 있다. 더욱이 일반 폴리머에서는 견디기 힘든 조건인 100℃에서 24시간동안 2N 황산용액에서 폴리이미드 필름의 변화는 관찰되지 않는다는 것을 증명하였다.

따라서 폴리이미드 필름은 강한 용매내성을 갖고 있어 유기합성에 응용하기 위한 마이크로 반응기의 재료로 이용가능하다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 4.1 Solvent resistance test of polyimide film at RT, 75℃, 100℃ for 24hours.

Solvent, Temp, Time	Chemical resistance	Solvent, Temp, Time	Chemical resistance
Water, 100℃, 24h	1.00	n-Hexane, 75℃, 24h	1.00
Acetone, RT, 24h	1.01	DMSO, 100℃, 24h	1.01
Ethanol, 75℃, 24h	1.01	DCM, RT, 24h	1.02
Toluene, 100℃, 24h	1.02	DMF, 100℃, 24h	1.02
THF, 75℃, 24h	1.02	2N H_2SO_4, 100℃, 24h	1.00
Numbers mean experimentally measured swelling ratio = D/D_0, where D and D_0 are length of polyimide film in solvent and length of dried polyimide film, respectively.			

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.1.2. 마이크로 반응기의 형태 분석

엑시머레이저의 포토에블레이션을 통해 폴리이미드 필름 미세유체채널을 제작하였고, 패턴은 금속마스크의 크기와 ArF 엑시머레이저의 작동 소프트웨어를 통하여 원하는 형태를 제작할 수 있었다. Figure 4.1 에 제작된 마이크로 채널의 SEM 사진을 나타내었다. 1.5mm × 1cm 금속마스크의 10:1의 비율로 축소되었고, 원하는 깊이의 채널을 얻기 위하여 수행한 값은 200mJ, 50Hz, 120um/sec이며, 얻어진 채널의 깊이는 50um, 너비 150um이다. 또한, 채널의 외부에 열적 현상에 의한 채널 외부 벽의 뭉개짐은 관찰되지 않으며, 일반적인 포토리소그라피 공정을 통해 제작된 다른 채널과 같이 깨끗하게 제작되었음을 확인하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

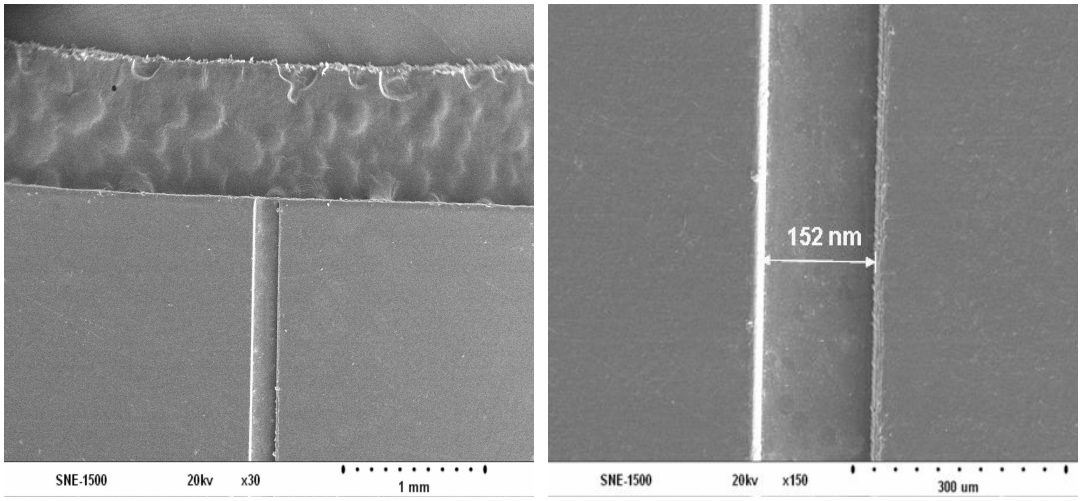

Figure 4.1 SEM image of photo ablated microchannels using excimer laser.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.1.3. 마이크로 믹서의 형태 분석

마이크로 믹서는 유체 내부의 확산을 더욱 향상시키며, 분자간 충돌횟수를 높이는 등 마이크로 채널에서 매우 중요한 부분이다. 본 연구에서 엑시머레이저를 이용하여 폴리이미드 필름 미세유체 채널에 제작된 마이크로 믹서구조는 Figure 4.2와 같이 제작하였으며, Figure 4.2에 나타낸 바와 같이 채널 내부에 균일한 정밀도를 가질 수 있는 마이크로 믹서구조를 제작하였다. 또한 채널 내부에 열적 현상에 의한 채널 내부 표면의 뭉개짐은 관찰되지 않으며 깨끗하게 제작되었음을 확인하였다. 즉, 제작된 마이크로 믹서에 의해 유체간의 흐름에 믹서효과를 넣어 화학반응에 필요한 반응시간을 줄일 수 있으며, 반응 수율을 높일 수 있음을 제시하였다.

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

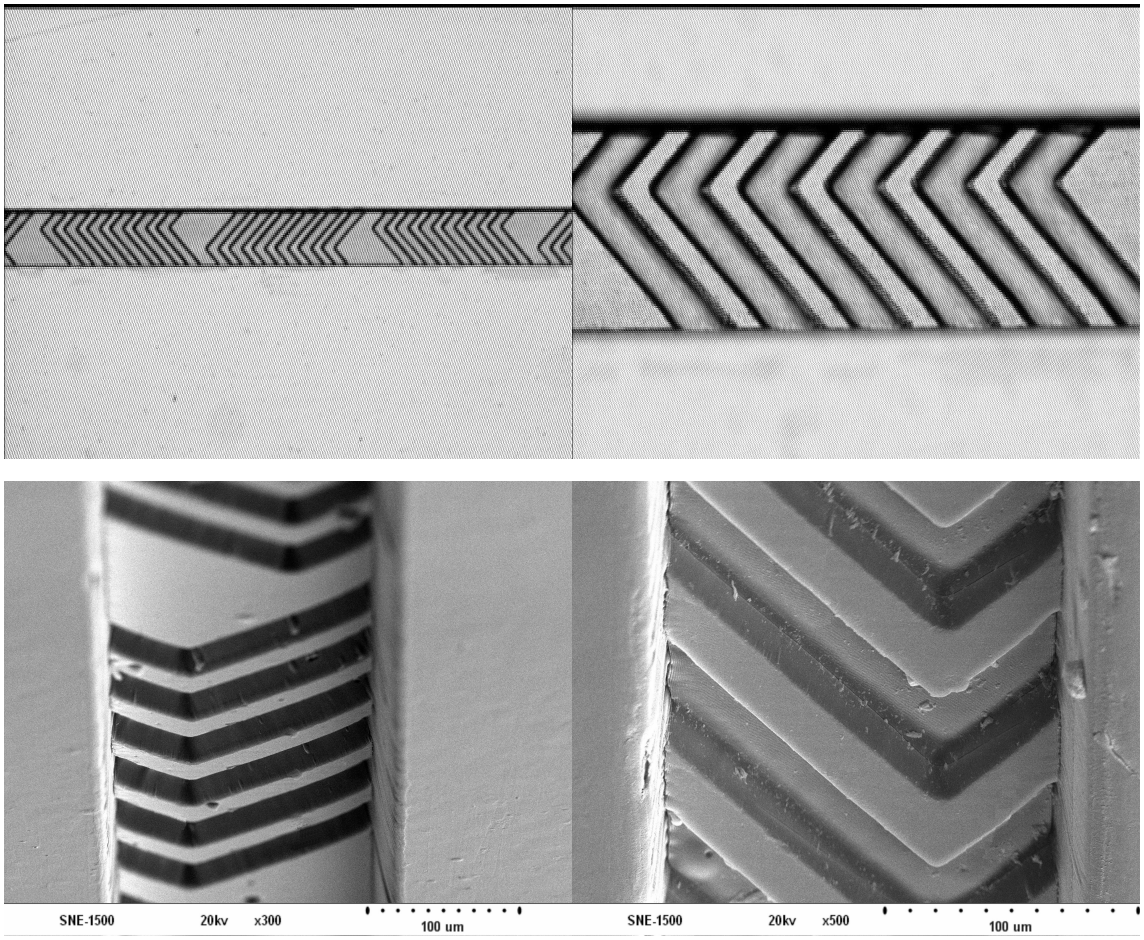

Figure 4.2 Optical(top) and SEM(bottom) image of photo ablated micro mixers in the channel using excimer laser.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

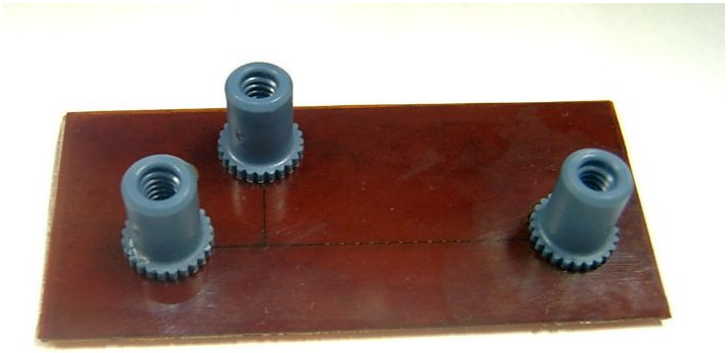

Figure 4.3 Example of a microreactor obtained by laser ablation in Kapton.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.2. 마이크로 믹서패턴의 혼합 효율 분석

4.2.1. 단위패턴별 혼합 효과 분석

제작된 마이크로 믹서채널의 믹싱효과를 확인을 위하여 각 단위별 믹서구조마다 형광이미지를 촬영하였고, Figure 4.4에 나타내었다. Figure 4.4에 보이는 바와 같이 두 용액이 믹서구조를 지나기 전에 라미나 흐름(laminar flow)을 유지하고 있으며, 이때의 유체의 섞임은 오직 분자간의 확산 의하여 결정됨을 볼 수 있다. 하지만 위쪽의 형광물질이 녹아 있는 용액이 믹서구조를 지날 때, 채널 내에 제작된 믹서구조, 즉 채널속의 파여진 홈을 따라 이동됨을 볼 수 있다. 또한 아래쪽의 증류수 용액이 믹서구조를 지날 때마다 형광을 점점 띠는 것을 볼 수 있다. 최종적으로 보았을 때, 두 용액이 5사이클이 되기 전, 즉 믹서구조 길이 5.520mm(4cycle × 690um)를 통과하였을 때 완벽히 섞이는 것을 확인하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

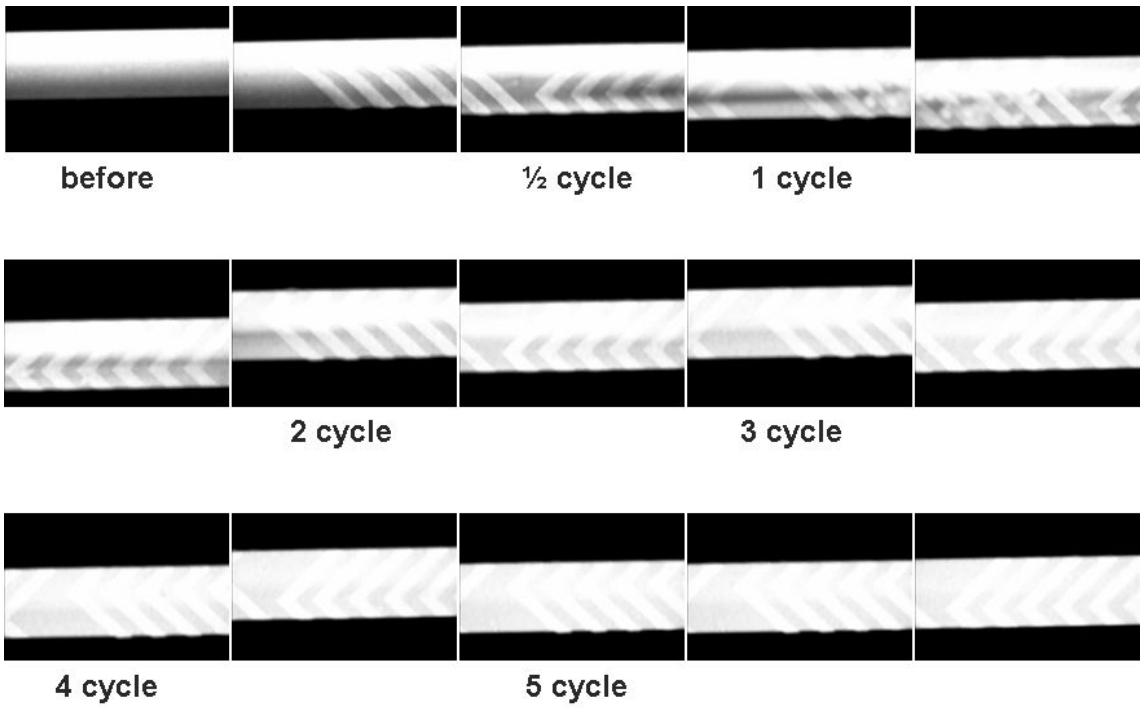

Figure 4.4 Fluorescence image of micromixer per each unit. (1cycle = 1380um)

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.2.2. 단순 채널과 믹서 채널의 혼합 효과 비교 분석

단순한 구조의 마이크로 반응기와 믹서구조를 가진 마이크로 반응기에서의 형광 분포를 Figure 4.5에 나타낸 바와 같이 비교하였다. 단순한 채널에서의 형광분포를 보면, 채널길이 5cm(1unit = 1cm)를 지나도 두 용액(증류수, 형광용액)이 완벽히 섞이지 않고 있음을 보여준다. 이것은 채널 내에 유입되는 유체에서의 물질 확산에만 의존하는 것을 보여준다. 반면에 믹서구조를 가진 채널에서의 형광 분포를 보면 단순한 채널에 비해 매우 짧은 길이 10unit(1unit = 690um) 내에 완벽히 섞이는 것을 보여준다. 7mm 내에 두 용액이 완벽히 섞이는 것은 단순한 길이의 채널과 비교하였을 때 월등히 빠른 물질의 섞임을 보여주며, 이것은 마이크로 반응기에서의 반응시간을 최소화하며, 반응 생성물을 효과적으로 생성할 수 있는 것을 보여준다. 또한 마이크로 반응기내에서의 유체의 잔류시간을 최소화하여 반응기의 길이를 줄일 수 있음을 보여준다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

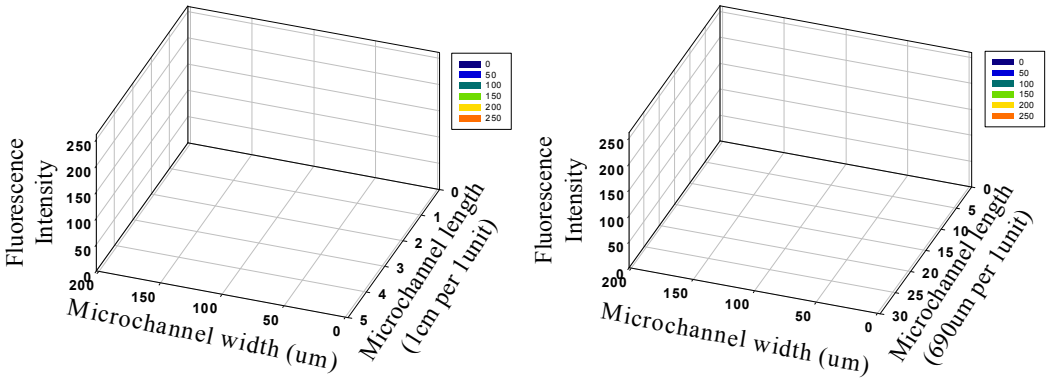

Figure 4.5 Fluorescence distribution along the microchannel (left) without or (right) with a mixing unit integrated to the microchip.(The unit length of A is 1cm and B is 690um)

dCollection @ cnu

Chungnam National University Digital Library
충남대학교도서관

4.3. 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기의 응용

4.3.1. Knovenagel 축합반응

Knovenagel 반응은 알데하이드(aldehyde)나 케톤(ketone)이 활성화된 메틸렌기(methylene group)와 축합하는 반응이다. 이 반응은 1차아민이나 2차 아민과 같은 유기물을 기본으로 한다. 이 반응에 사용된 활성메틸렌기는 니트로(nitro), 시아노(cyano), 아실(acyl)기 등을 포함한다. 이 반응은 폴리이미드 필름 기반의 마이크로 채널에서 수행 되었다. 채널은 Figure 4.2과 같은 믹서를 가진 형태로서 길이는 3cm, 넓이는 200μm, 깊이는 50μm의 형태를 갖고 있는 것을 사용하였다. Knovenagel 축합반응은 온도, 유속, 용매 등을 다양화 하여 여러 조건에서 실험을 수행하였다. 실험 결과로 생성물의 수율은 Table 4.2과 Figure 4.6, 4.7에 나타내었으며 생성물은 4-(4-bromophenyl)-3-ethoxy- 2-oxo-but-3-enenitrile이다.

Table 4.2과 Figure 4.6, 4.7에서 볼 수 있듯이 반응시간이 증가할수록 반응 수율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 모든 용매에서 동일하게 나타났으며 각각 다른 온도에서 수행했을 때도 같은 결과를 얻었다. 온도에 대한 수율변화는 같은 유속에서 온도가 높을수록 수율이 증가하였다. 또한 같은 유속과 온도에서도 용매의 종류에 따라 큰 수율의 변화를 보였고, 상온, 60℃의 온도에서 용매에 따른 수율의 변화를 Figure 4.6, 4.7에 나타내었다. 상온에서는 Ethanol에서의 수율이 가장 높았고 DCM에서의 수율이 가장 낮은 것으로 나타났다. 유속이 최소일 때 모든 용매에서 수율이 가장 높았으나 두 용매의 수율 차이는 모든 유속에서 20%이상으로 나타났다. 또한 60℃에서도 상온에서의 결과와 비슷한 결과를 얻었다. 60℃에서 10μl/min의 속도로 반응을 수행했을 때는 ethanol을 용매로 사용할 때의 수율이 92.5%로 DCM을 용매로 사용한 65.2%보다 27%이상 수율 차이를 보여 용매에 따른 수율의 차이를 확실히 보여주었다. 앞의 결과들을 종합 하여 볼 때, Knovenagel 축합반응에 대한 용매의 적합성은 다음과 같다.

Ethanol > THF > DCM

이러한 결과는 각각의 용매가 다른 극성을 갖고 있어 반응의 속도에 영향을 미친 것으로 보인다. 마이크로 채널이 매크로 단위의 반응 보다 매우 작은 양의 시료를 필요로 하며, 표면적과 부피의 비가 증가함에 따라 가열/냉각 등 열전달 속도가 증가하여 수율이 우수하다는 것은 이미 알려진 사실이며, 또한 유체 속의 반응물질 전달을 더욱 효율적으로 해주는 믹서구조 채널이 반응의 수율을 더욱 높여준다는 사실 또한 알려져 있다. 따라서 비교실험으로 단순 채널과 비커(ID = 1cm, working volume 1.57 ml)에

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

서 마이크로채널과 같은 조건으로 반응을 각각 수행하였다. 비커에서 Ethanol을 용매로 하여 마이크로 채널의 반응시간보다 긴 20분 동안 반응 시켰으나 수율은 50.6%에 불과하였다. 또한 믹서구조가 없는 단순 채널에서의 반응 수율은 87.5%로 믹서구조가 있는 채널에서의 반응수율보다 6%가량 더 낮다. Figure 4.8에서 반응수율을 비교하여 나타내었다. Figure 4.8에서 알 수 있듯이 마이크로 채널에 믹서구조가 있을 때 단순한 마이크로 반응기보다 반응의 수율은 더욱 증가하므로 마이크로 믹서구조의 우수한 유체 혼합 결과를 보여준다. 이러한 유기반응은 이전에 마이크로 채널의 재료로 널리 활용되던 PDMS나 플라스틱 기반의 마이크로 채널에서는 시도되지 않았고 유일하게 유리 기반 마이크로채널에서 가능하였다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 4.2 Summarized performance of Knovenagel condensation reaction as a function of flow rate, solvent and reaction temperature.

Solvent	1ul/min (18s)		5ul/min (3.6s)		10ul/min (1.8s)	
	RT	60 ℃	RT	60 ℃	RT	60 ℃
EtOH	82.1	93.7	80.5	92.6	79.2	92.5
THF	62.8	69.4	61.4	68.9	61.1	68.8
DCM	53.2	67.7	51.8	66.4	50.2	65.2
simple channel (EtOH, 60℃, 1ul/min)	87.5					
Batch system (EtOH, 60℃, 20min)	50.6					

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

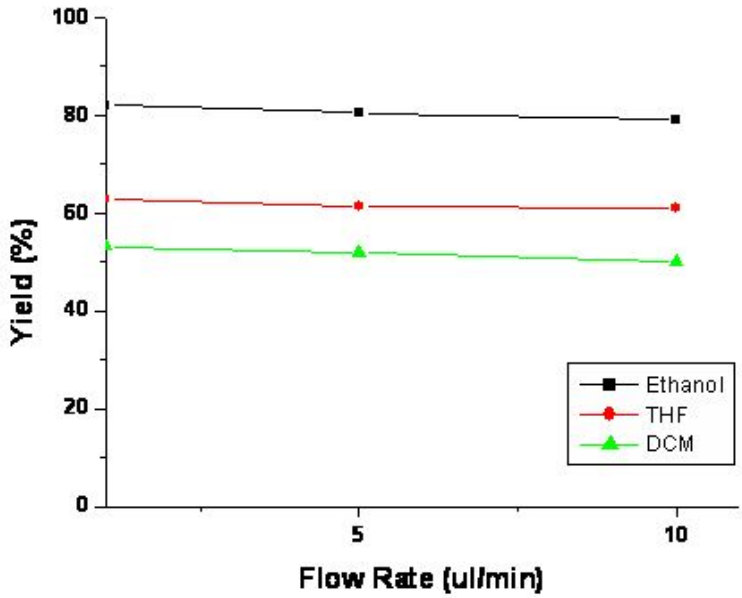

Figure 4.6 Knovenagel condensation yield as a function of flow rate, solvent at room temperature.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

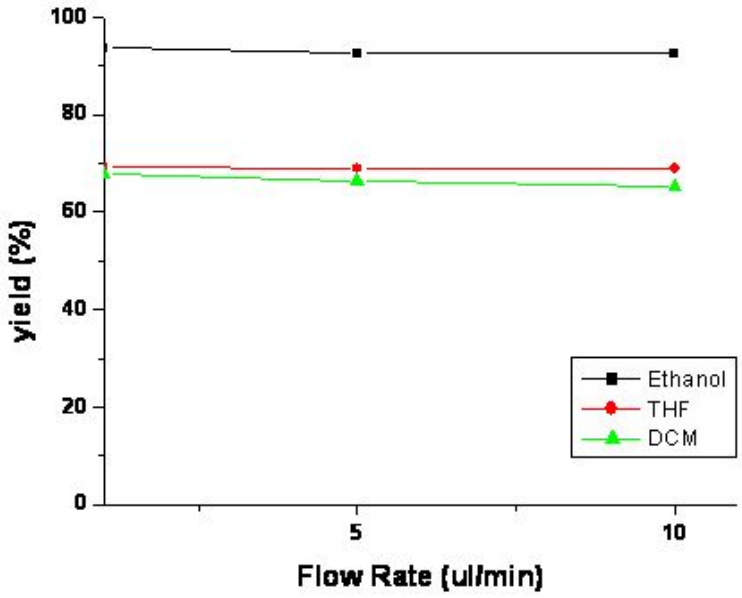

Figure 4.7 Knovenagel condensation yield as a function of flow rate, solvent at 60℃.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

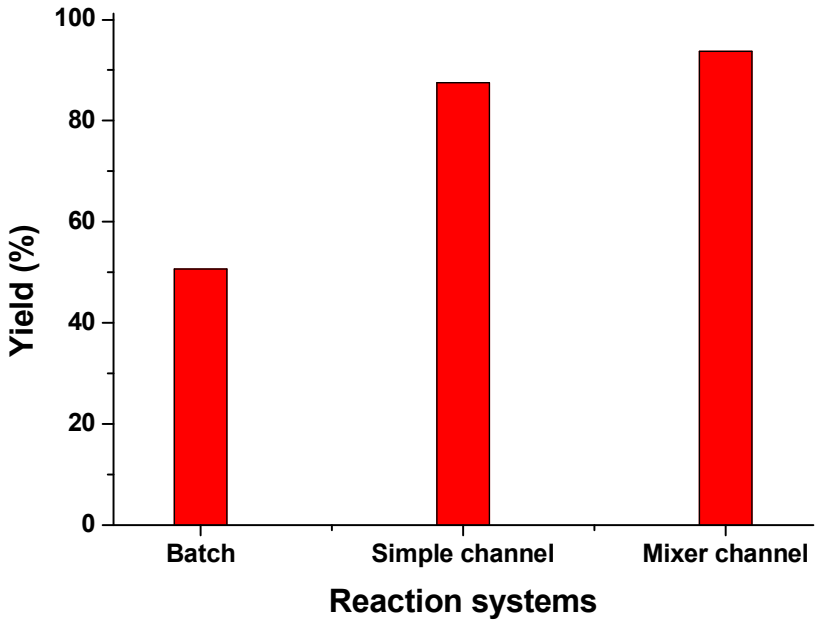

Figure 4.8 Knovenagel condensation yield at differential reaction systems.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

4.3.2. Beckmann rearrangement

ε-caprolactam은 Nylon의 원료로 사용되는 중간체로서 황산과 cyclohexanone oxime의 Beckmann 자리옮김을 통해 합성되어지며, 이 반응의 반응조건이 혹독하기 때문에 폴리머 기반의 마이크로 채널에서는 아직까지 합성이 시도되지 못했다. 본 연구에서는 폴리이미드 필름 마이크로 반응기(너비: 200um, 깊이: 50um, 길이: 3cm)를 이용하여 수행하였다. 이 실험의 결과는 Table 4.3에 나타내었다. 반응에 필요한 황산의 양이 반응물과 10:1의 비율로 있을 때보다 1:1의 비율로 있을 때 반응 수율이 좋았다. 또한 온도가 상온일 때는 반응수율이 가장 낮으며, 온도가 130도일 때 반응의 수율이 제일 높았다. 이것은 폴리머 기반의 마이크로 반응기에서의 최초 시도이며, 130도 이상의 고온에서 유기용매 및 산 용액을 포함한 반응을 견뎌낼 수 있다는 것을 보여주며, 미세화학반응기로서 기존의 폴리머들이 갖고 있던 문제점을 해결해주고 있다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

Table 4.3 Synthesis of ε-caprolactam with polyimide film microreactor as a function of reaction temperature and amount of sulfuric acid.

Ratio (Cyclohexanone oxime : H_2SO_4)	Yield (%) at flow rate 10ul/min (1.8sec)		
	RT	80℃	130℃
10:1	none	none	none
1:1	21.6	30.8	45.6
Batch system (1:1, 130℃, 1hour)		28.4	

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

V. 결론

본 연구에서는 최근 새롭게 각광받고 있는 레이저 공정을 이용하여 폴리이미드 필름 기반으로 경제적이고 간단한 마이크로 반응기의 제조 방법을 확립하였다. 뿐만 아니라, 내용매성과 내산성을 동시에 가진 마이크로 반응기로서 각종 유기화합물의 반응 및 검출이 가능한 마이크로 반응기의 응용성을 제안하였다. 제작된 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기는 현미경과 SEM을 통하여 형태를 분석하였다.

유기반응에 응용 가능한 마이크로 반응기로서의 기능성을 위해 용매내성이나 내열성, 내산성 평가를 위해 2가지 모델반응을 통하여 증명하였다. 모델반응은 Knovenagel 축합반응, Beckmann rearrangement이며, 그 중 Knovenagel 축합반응은 다양한 온도 및 용매에서 성공적으로 수행되었다. 또한 내산성과 내열성을 가진 마이크로 반응기의 평가로 ε-caprolactam을 성공적으로 합성하였다. 폴리이미드 필름 기반 마이크로 반응기와 매크로단위의 반응을 통하여 수행된 유기 합성의 생성물은 기체크로마토그래피로 분석하여 수율을 계산하였다. 비교실험 결과 폴리이미드 필름 마이크로 반응기에서 수행된 유기 합성의 경우 매크로 단위의 반응과 비교하여 더 짧은 반응시간 동안 더 높은 수율을 얻었다. 또한 혹독한 반응조건에서의 반응인 Beckmann rearrangement의 경우 기존의 폴리머 마이크로 반응기에서 가지는 단점을 해결하였다. 유기용매에 의해 쉽게 팽윤되는 등 화학적 안정성이 낮은 각종 플라스틱 재료에 비해 안정성이 우수한 폴리이미드 재료는 다양한 화학반응을 재현실험을 통하여 마이크로화학에 활용할 수 있는 가능성을 증명하였다. 또한 폴리이미드 재료는 기존의 플라스틱 재료만큼 다루기 쉬우며 경제적이고 유리만큼 내화학성과 강도가 있다는 것이 증명 되었으며 이를 통하여 내화학성, 내열성, 내산성이 요구되는 미세 소자의 부품으로서 높은 활용성을 갖추고 있는 것으로 예상할 수 있다.

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

References

1. 김도현, *Korea Chem. Eng. Res.*, **42**, 375-386 (2004)
2. W. Enrfeld, V. Hessel, H. Lowe, Microreactors, Wiley-VCH, Weinheim (2000)
3. E. Bassous, H. H. Taub, L. Kuhn, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(2), 135 (1977)
4. K. E. Petersen, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**(12), 1918 (1979)
5. S. C. Terry, J. H. Jerman, J. B. Angell., *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-26**(12), 1880 (1979)
6. F. C. M. van de Pol, H. T. G. van Lintel, M. Elwenspoek, J. H. J. Fluitman, *Sens. Actuators A*, **21**(1), 198 (1990)
7. J. G. Smits, *Sens. Actuators A*, **21**(3), 203 (1990)
8. S. Shoji, M. Esashi, T. Matsuo, *Sens. Actuators,* **14**(2), 101 (1988)
9. M. Esashi, *Sens. Actuators A*, **21**(1-3), 161 (1990)
10. A. Manz, N. Graber, H. M. Widmer, *Sens. Actuators B,* **1**(1-6), 244 (1990)
11. M. A. Burns, B. N. Johnson, S. N. Brahmasandra, K. Handique, J. R. Webster, M. Krishnan, T. S. Sammarco, P. M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C. H. Mastrangelo, D. T. Burke, *Science*, **282**(5388), 484 (1998)
12. X. Zhang, S. J. Haswell, *MRS Bull.*, **31**, 95 (2006)
13. D. S Kim, S. W. Lee, T. H. Kwon, S. S. Lee, *J. Micromech. Microeng.*, **14**, 798 (2004)
14. G. Kolb, V. Hessel, *Chem. Eng. J.*, **98**, 1 (2004)
15. St. Walter, St. malmberg, B. Schmidt, M. A. Liauw, *Catalysis Today,* **110**, 15 (2005)
16. T. Thorsen, S. J. Maerkl, S. R. Quake, *Science*, **298**(5593), 580 (2002)
17. W. M. Edwadrds , I. M. Robinson , US Patents 2710853 (1955)
18. E. I. DuPont de Nemours, French Patent No. 1,239,491 (1960)
19. L. W. Frost, I. Kesse, *J. Appl. Poly. Sci.*, **8**, 1039 (1964)

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

20. R. C. P. Cubben, *Polymer*, **6**, 419 (1965)
21. F. P. Darmory, Adhes. *Age*, **17**, 22 (1974)
22. F. P. Darmory, M. Dibenedetto, U. S. Patent No. 3,705,869 (1972) : 3,338,748 (1973)
23. G. Odian, Principles of Polymerization, 2nd ed., p.153, Wiley-Interscience, New York (1981)
24. C. E. Sroog, *Macromolecular Reviews*, 161 (1976)
25. C. E. Sroog, A. L. Endrey, S. V. Abramo, C. E. Berr, M. W. Edwards, K. L. Olivier, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 1373 (1965)
26. Dupont, http://www.dupont.com/kapton/
27. N. G. Basov, V. A. Danilychev, Yu. M. Popov, D. D. Khodkevich, *JETP Lett.* **12**, 329 (1970)
28. R. C. Crafer, P. J. Oakley, Laser processing in manufacturing, Chapman (1993)
29. C. Breck Hitz, J. J. Ewing, J. Hecht, Introduction to Laser Technology 3e, New York (2001)
30. 김도훈, 레이저가공학, 경문사 (2005)
31. 이종명, Laserss and Cleaning Process, 한림원 (2002)
32. M. C. Gower, Excimers tackle micromachining, Industrial laser solutions for manufacturing, April, pp.14 (1999)
33. S. Hardt, K.S. Drese, V. hessel, F. Schonfeld, *Microfluid Nanofluid*, **1**, 108 (2005)
34. A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Science* **295**, 647 (2002)

Collection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

ABSTRACT*

Fabrication of polyimide film based micro reactor and its application for organic synthesis

Kyoung-Ik Min

Deparment of Industrial Chemistry, Graduate School,
Chungnam National University, Daejeon, Korea

(Supervised by Professor Dong-Pyo Kim)

Interest of chemical synthesis in microreactor has grown rapidly due to improved yields at impressive selectivities and with reduced overall effort. Many kinds of materials like glass, PDMS(Polydimethysiloxane), Teflon etc. are used to fabricate miniaturized devices. However, the properties of these polymers, including low mechanical strength and poor solvent resistance against most non-aqueous solutions, restrict their applications in particular for organic reaction systems. Thus, there has been an increasing need to

dCollection @ cnu

Chungnam National University
Digital Library
충남대학교도서관

develop novel materials with reliable durability for the fabrication of microfluidic devices by adopting the well-developed facile fabrication process, leading to potential replacement of current glass or metal based microfluidic devices for versatile applications. Polyimide which has solvent resistant and high thermal stability is a new material of microreactor.

In this study, we report the successful fabrication of polyimide film derived microreactors with solvent resistance and thermal stability, via excimer laser process, followed by photo ablation. To fabricate the microreactor, polyimide film, Kapton® HN(Dupont, USA) and Kapton® EKJ(Dupont, USA) were used. And micro mixer, staggered herringbone mixer(SHM), was fabricated by photoablation in the channel. Eventually, the performance of the fabricated microreactors was investigated in a comparative manner to batch system by choosing two model reactions; Knoevenagel condensation and Beckmann rearrangement in organic conditions. It is for the first time, that the polyimide film-based microreactors with mixer fabricated via a simple technique demonstrated the reliable microchemical performance in organic solvents and acidic conditions, high temperature with no swelling, which is very promising for developing an integrated microfluidics by taking advantage of available microstructuring techniques of the polymers.

* A thesis submitted to the committee of Graduate School, Chungnam National University in a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Engineering conferred in February 2009

Collection @ cnu