(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0035891
(43) 공개일자 2009년04월13일

(51) Int. Cl.
C23C 28/00 (2006.01) *C25D 11/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0100921
(22) 출원일자 2007년10월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지
(72) 발명자
이규백
서울특별시 성북구 정릉1동 우성아파트 105동 902호
(74) 대리인
박진호

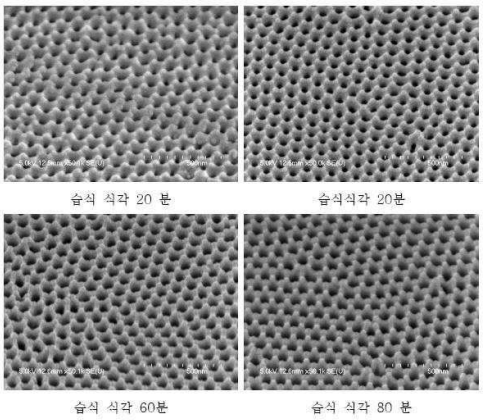
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 알루미늄 소재의 자가세정능 부여를 위한 표면 개질 방법

(57) 요 약

본 발명은 연꽃잎의 표면이 초소수성 특성을 띔으로서 자가세정능을 갖는 연꽃잎 효과 (lotus effect)를 알루미늄 소재의 표면에 부여함으로서 알루미늄 소재의 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다. 이를 위한 본 발명은 알루미늄 소재를 양극산화하여 표면에 양극산화 알루미늄을 형성하는 단계; 양극산화 알루미늄에 요철을 형성하는 단계; 알무미늄의 요철에 소수성 자기조립 단분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 알루미늄으로 이루어진 모든 종류의 소재에 적용할 수 있으며 자가세정능 특성을 쉽고 빠르게 부여할 수 있는 특징을 가진다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10543
부처명	서울특별시
연구사업명	서울시 산학현 협력사업(기술기반구축사업)
연구과제명	나노바이오 시스템 및 응용 소재
주관기관	서울대학교 산학협력재단
연구기간	2005년 12월 1일 ~ 2010년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 소재를 양극산화하여 표면에 양극산화 알루미늄을 형성하는 단계;

양극산화 알루미늄에 요철을 형성하는 단계;

알무미늄의 요철에 소수성 자기조립 단분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 소재의 자가세정능 부여를 위한 표면 개질 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄 소재의 양극산화는 수산법, 황산법, 인산법, 크롬산법, 붕산법, 및 설파민산법 중에서 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 알루미늄의 요철을 형성하는 단계는 습식에칭을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 습식에칭은 인산계, 질산계, 및 크롬산계 용액 중 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항의 어느 한 항에 있어서,

상기 양극산화 알루미늄에 요철을 형성하는 단계에서는 정적 접촉각이 150° 이상이 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항 내지 제 4항의 어느 한 항에 있어서,

양극산화 알루미늄의 표면의 소수성 단분자막은 실란기를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 실란기의 형성은 HDFS 등 플루오르알킬기를 포함하는 화학구조를 가짐으로써 소수성 특성을 갖는 실란을 사용하여 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 연꽃잎의 표면이 초소수성 특성을 띔으로서 자가세정능을 갖는 연꽃잎 효과 (lotus effect)를 알루미늄 소재의 표면에 부여함으로서 알루미늄 소재의 표면을 개질하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 독일의 식물학자 Barthlott Wilhelm은 여러 식물 잎의 표면을 전자 현미경으로 관찰하여 표면의 요철이 심할수록 물을 밀어내는 성질이 강하며, 발수성 요철구조의 표면은 표면 상의 오염물이 물방울만으로도 쉽게 세

정되는 자기 세정력(self-cleaning)을 가지는 것을 발견하였다. 연꽃 잎 등의 식물 잎에서 나타나는 자가세정 현상을 연꽃잎 효과(Lotus effect)라고 명명하였다(Neinhuis C, Barthlott W, "Charaterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces", Annals of Botany(1997), 79, 667-677). 자연계에서 나타나는 이러한 현상의 원인은 잎의 표면에 소수성의 특성을 지닌 epicuticular wax로 코팅되어 있다는 점과 마이크로미터 내지 나노미터 사이즈의 돌출된 구조물 형태로 표면이 이루어져 있다는 점을 들 수 있다. 이러한 표면구조는 건축물, 자동차, 기차, 선박 등의 표면에 적용할 경우 쉽게 미세 먼지 등을 제거할 수 있으며, 물방울 자체가 표면에 접촉하지 않으므로 표면의 부식을 원천적으로 차단시킬 수 있어 외장재의 수명을 거의 영구적으로 연장시킬 수 있다.

<3> 또한, 반도체 공정 기술의 발전에 따라 인공적으로 표면에 마이크로미터 단위의 구조물을 제작하여 이러한 표면에서도 연꽃잎 효과가 나타남을 관찰한 바 있으며 최근에는 마이크로 단위를 넘어 나노미터 단위의 가공기술이 개발됨에 따라 이를 이용한 연꽃잎 효과에 대한 연구가 이루어지고 있다. 다만, 이러한 요철 구조는 크기가 작아질수록 요철구조의 강도가 약해지는 단점이 있고 크기를 감소시키는 것이 어려워 자가 세정력을 향상시키는 것이 용이하지 않다.

<4> 한편, 어떤 표면이 연꽃잎 효과를 나타내기 위해서는 다음과 같은 조건이 성립되어야 하는 것으로 알려져 있다.

<5> 첫째, 표면의 접촉각이 150° 를 넘어야 한다.

<6> 둘째, 동적 접촉각에서 전진각과 후퇴각의 차이가 최소화되어야 한다.

<7> 금속소재에 양극을 가하고 용액에 음극을 가해서 금속소재에 산화피막을 입히는 표면처리를 양극산화라고 한다. 입혀진 산화피막은 산화피막의 종류에 따라서 내식성, 내구성, 접착성 등을 좋게 한다. 또한 용액은 붕산, 인산, 황산, 크롬산 을 사용하고 있다. 피막의 표면이 울퉁불퉁하기 때문에 표면을 봉공처리하여 내식성을 좋게 하거나 그 표면에 염색액을 넣어 양극 피막을 다양하게 착색하기도 한다. 이러한 양극 산화방법(애노다이징)은 가전제품, 기계부품 등에 장식용 피막처리로 사용되거나, 옥외의 심한 환경에서 내후성이 요구되는 건축용 제품에 사용되거나, 항공기 부품 등 내식성이 요구되는 제품에 사용되고 있다. 양극산화의 가장 대표적인 소재는 Al이고 그 외에 Mg, Zn, Ti, Ta, Hf, Nb 의 금속 소재상에도 애노다이징 처리를 하고 있다.

<8> 알루미늄의 표면처리 방법중의 하나로 양극산화가 있으며, 양극산화를 통하여 표면에 규칙적인 나노미터 단위 구조물을 가진 양극산화 알루미늄을 형성시킬 수 있고 산업적으로도 상당히 많은 응용이 이루어지고 있다. 그리고 양극산화는 상대적으로 간단한 전기화학 반응으로 알루미늄 표면상에 단단하고 투명한 산화피막을 형성시킬 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<9> 본 발명은 알루미늄에 연꽃잎 효과를 갖는 양극 산화 피막을 생성하여 자기세정 기능을 갖도록 표면을 개질하는 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결수단

<10> 이를 위한 본 발명은 알루미늄 소재를 양극산화하여 표면에 양극산화 알루미늄을 형성하는 단계; 양극산화 알루미늄에 요철을 형성하는 단계; 알무미늄의 요철에 소수성 자기조립 단분자막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄 소재의 자가세정능 부여를 위한 표면 개질 방법을 제공한다. 상기 알루미늄 소재의 양극산화는 수산법, 황산법, 인산법, 크롬산법, 붕산법, 및 설파민산법 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 상기 알루미늄의 요철을 형성하는 단계는 습식에칭을 통하여 이루어지며, 습식에칭은 인산계, 질산계, 및 크롬산계 용융 중 선택하여 사용할 수 있다. 상기 양극산화 알루미늄에 요철을 형성하는 단계에서는 정적 접촉각이 150° 이상이 되는 것이 바람직하며, 양극산화 알루미늄의 표면의 소수성 단분자막은 실란기를 형성하여 이루어지는 것이 바람직하다.

효 과

<11> 본 발명은 알루미늄의 표면처리 방법으로 많이 쓰이는 양극산화 방법에 더하여 간단한 처리를 추가함으로서 알루미늄으로 이루어진 모든 종류의 소재에 연꽃잎 효과를 부여함으로써 자가세정능을 부여하는 방법을 제공하고

있다. 손쉬운 조작을 통하여 표면 개질하여 직접적으로 특정 기능성을 부여하는 것을 가능하게 하였다는 차별화된 방법론과 목적성을 가지며 산업적으로도 매우 유용할 것으로 판단된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 본 발명은 알루미늄 표면을 양극 산화하여 양극 산화 알루미늄으로 변화시킨 후 습식에칭을 통하여 양극 산화 알루미늄의 표면에 나노미터 크기의 무수한 요철을 형성하고 소수성 자기조립 단분자막이 그 표면에 만들어지도록 한다.

<13> 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 하며, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지기술 혹은 구성에 대한 구체적인 설명은 본 발명의 요지를 모호하지 않게 하기 위하여 생략한다.

<14> 알루미늄의 양극산화는 알루미늄 금속의 표면상에 전기화학적 전해(Electrolytic)방법을 이용하여 산화알루미늄(Al_2O_3)의 층을 형성시켜 알루미늄 표면의 경도, 내식성, 내마모성, 전기적, 절연성 등 기능적인 특성을 극대화하여 주는 방법이다. 일정한 액속에 +, -의 전극을 주어 알루미늄을 산화시키면 여러 개의 공이 만들어져 알루미늄 표면에 하나의 막을 형성하는 것이라고 볼 수 있다. 음극에는 납판을 많이 쓰고 양극에는 알루미늄을 위치시키는데, 양극에서는 산소가 발생하고 산화가 이루어지는데 산화란 알루미늄이 산소와 화합해서 공이 생기고 알루미늄이 용해되는 것을 말한다. 얇은 피막을 형성하는 경우에는 대개 비교적 낮은 전압을 걸어주나 본 발명에서는 어느 정도의 두께를 형성하여야 하기 때문에 비교적 높은 전압을 걸어주는 것이 바람직하다. 또한 온도도 피막 형성에 영향을 미치는데, 일반적으로는 연질 양극산화방법에서는 20℃ 내외의 온도에서 작업을 하나 조건에 따라서는 저온 환경에서 작업을 하기도 하며, 경질 양극산화방법에서는 -5~0℃의 저온이 바람직하다. 연질 양극산화피막은 알루미늄 금속의 부식방지와 다양한 색상처리에 의한 장식성 효과의 극대화를 목적으로 한 피막처리 방법이며, 경질 산화피막은 피막층의 두께가 두껍고 경도가 높기 때문에 기능성을 부여하기 위한 피막 처리 방법으로 이용된다. 경질 양극 산화피막은 기능성 피막처리로써 원래의 알루미늄 금속 표면에 경질 양극산화피막 처리를 행하여 그 기능성이나 특성을 증가시킬 뿐만 아니라 알루미늄이 가지고 있는 연성을 보강함과 동시에 금속이 가지고 있는 취약한 결합성을 보완할 수 있다.

<15> 양극산화방법으로는 수산법, 황산법, 인산법, 크롬산법, 붕산법, 설파민산법 등을 사용할 수 있을 것이며, 경질 양극산화방법의 경우 수산법, 황산법, 인산법, 크롬산법 등을 사용하여 어느 정도의 포러스를 형성할 수 있도록 하는 것도 바람직하다. 수산법은 초기 피막 두께가 시간에 따라 직선적으로 증가하며 두껍고 강하고 내식성이 좋은 장점이 있고, 중첩시키는 기술이 중요하다. 형성되는 피막은 다양한 제작 조건의 부여에 따라 두께와 형태를 조절할 수 있다. 경질 양극 산화피막의 두께 증가율은 알루미늄 금속의 합금성분에 의하여 달라질 수 있고, 양극 산화피막 처리후 두께 증가에 의한 부가치수는 합금 종류에 의하여 다소 차이가 발생한다.

<16> 알루미늄을 양극산화하여 표면을 일부 개질한 후 이를 습식에칭하여 나노미터 크기의 무수한 요철을 형성하도록 한다. 에칭액은 불산(fluorinated acid)과 질

<17> 산과 아세트산과 물의 혼합액, 불산과 질산과 물의 혼합액, 불산과 불화암모늄과 물의 혼합액, 염산과 질산의 혼합액, 질산이암모늄 세륨(IV)과 질산과 물의 혼합액, 질산 이암모늄 세륨(IV)과 과염소산과 물의 혼합액, 인산과 질산과 아세트산과

<18> 물의 혼합액, 또는 인산과 질산과 물의 혼합액 등이 알려져 있다. 또한 크롬산계 용액도 사용되기도 하며, 다만 환경적 요인을 고려하여 그 사용을 줄여나가고 있는 실정이다. 이들 중에서 인산계의 에칭액이 안정하고 값이 저렴하고 다른 절연막에 대한 영향이 적고 에칭의 제어성이 우수하기 때문에 많이 이용되고 있다. 캡 금속이나 장벽 금속으로는 Ti 혹은 Ti-W 가 사용될 수 있다. 한편, 상기 요철의 형상은 테이퍼(taper) 형상으로 제어하는 것이 바람직하다. 그리고 에칭액에서 질산의 농도가 높은 경우에 있어서, 요철의 표면에 균열이 생길 수 있으며, 경계면에는 에칭액이 스며들어 속칭 에칭흔이 발생하기도 한다.

<19> 이러한 과정을 통하여 생긴 요철의 정적 접촉각은 연꽃 효과를 충분히 발휘하기 위해서 150° 이상이 되도록 조절하는 것이 바람직하며, 전진각과 후퇴각의 차이가 줄어드는 것이 바람직하다. 전진각과 후퇴각의 차이는 정적 접촉각이 150° 이상이 된 이후로 조금씩 더 줄어들기 때문에 이 이상이 될 때까지 습식 식각과정을 지속해 줄 필요가 있다.

<20> 다음으로는 이러한 표면처리된 알루미늄의 표면에 소수성의 자가조립막을 형성한다. 이를 통해 연꽃효과가 더욱 더 발휘될 수 있도록 표면을 개질하는 것이다. 분자 자기조립은 단위 분자들이 자발적인 분자간 상호작용을 통하여 조립되어 특정한 구조형태를 형성하는 것으로 고체 표면의 원하는 위치에 기능성을 갖는 박막

들을 형성하는 것이다. 양극산화 알루미늄의 성분인 알루미나 표면에 대한 자가조립 단분자막의 형성은 실란 화합물을 이용하여 만들 수 있으며 알루미나 표면의 -OH 관능기와 실란이 공유결합하여 치밀한 단분자막을 스스로 형성하는 것으로 알려져 있다. 소수성의 자기조립 단분자막은 플루오르 알킬기의 기능기를 포함하는 화합물 등을 사용하여 알루미늄 표면에 소수성을 부여할 수 있다.

<21> 이하, 본 발명의 실시 예를 통하여 본 발명을 설명한다.

<22> <알루미늄의 표면의 미세 구조 형성>

<23> 알루미늄을 경질양극 산화하여 알루미늄 표면에 양극산화 알루미늄을 형성하고 습식식각을 하여 알루미늄 표면에 나노미터 수준으로 제어된 미세 구조물을 제작한다. 우선, 알루미늄 기판을 25% 과염소산 에탄올 용액에 넣고 약 5분간 20V의 전위를 가해 준다. 온도는 7° C로 유지한다. 이후 0.3M 옥살산용액에서 5분 동안 0° C, 40V의 조건으로 양극산화시킨다. 또한, 0.3M 옥살산용액에서 6시간 동안 0° C, 140V의 조건으로 양극산화 시키고, 크롬산 용액(크로믹옥사이드 9g + 인산 20.3ml + 증류수 = 500ml)에 65° C를 유지하며 12시간 동안 담궈서 표면에 1차적으로 형성된 양극산화 알루미늄을 제거한다. 그 다음 2차적 양극산화를 시킨다. 0.3M 옥살산용액에서 5분 동안 0° C, 40V의 조건으로 양극산화 시키고, 0.3M 옥살산용액에서 6시간 동안 0° C, 140V의 조건으로 양극산화 시킨다. 이후, 인산용액(인산 5.765g + 증류수=500ml)에서 30° C를 유지하며 20분, 40분, 60분, 80분 동안 습식식각한다.

<24> 도 1에 경질양극산화 공정으로 제작한 양극산화 알루미늄 표면의 주사 전자 현미경 사진을 나타내었다. 습식식각 시간이 증가함에 따라 알루미늄 표면에 뾰족한 나노미터 크기의 돌출물이 선명하게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

<25> <연질양극 산화를 통한 알루미늄의 표면의 미세 구조 형성>

<26> 알루미늄 기판을 25% 과염소산 에탄올 용액에 넣고 약 5분간 20V의 전위를 가해 준다. 온도는 7° C로 유지한다. 이후 0.3M 옥살산용액에서 5분 동안 0° C, 40V의 조건으로 양극산화시킨다. 크롬산 용액(크로믹옥사이드 9g + 인산 20.3ml + 증류수 = 500ml)에 65° C를 유지하며 12시간 동안 담궈서 표면에 1차적으로 형성된 양극산화 알루미늄을 제거한다. 그 다음 2차적 양극산화를 시킨다. 0.3M 옥살산용액에서 5분 동안 0° C, 40V의 조건으로 양극산화시킨다. 이후, 인산용액(인산 5.765g + 증류수=500ml)에서 30° C를 유지하며 일정한 시간 간격 동안 습식식각한다.

<27> <소수성 단분자막의 형성>

<28> 위에서 제작한 양극산화 알루미늄 표면을 5% Nochromix 용액으로 상온에서 20분간 세척하고 증류수로 다시 세척한 후 진공에서 말린 다음 상온의 0.1% volume% HDFS(heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyltrichlorosilane)/n-hexane 용액에 10분간 담근 후 꺼내어 n-hexane과 증류수로 세척한다.

<29>

<30> 도 2는 경질양극산화 시킨 알루미늄 표면에 소수성 자기조립단분자막을 형성한 샘플의 정적접촉각을 측정한 결과이다. 습식식각 시간이 지남에 따라 정적접촉각이 150° 이상으로 증가하는 것을 확인할 수 있다.

<31>

<32> 도 3은 연질양극산화시킨 알루미늄 표면에 소수성 자기조립단분자막을 형성한 샘플에서 전진각과 후퇴각의 변화를 나타내는 그래프이다. 습식식각 시간이 지남에 따라 전진각이 150° 이상으로 증가하며 동시에 전진각과 후퇴각의 차이가 급격히 감소함을 확인할 수 있다.

<33>

<34> 이상 상술한 바와 같이 본 발명의 기술적 구성은 본 발명의 기술적 핵심사항이나 필수적으로 수반되는 조건, 즉 알루미늄의 양극산화에 이은 습식식각 및 소수성 자가조립막 형성이라는 개념을 유지한 채 다른 구체적인 형태로 실시 될 수도 있기 때문에, 본 발명에서 기술한 실시 예는 모든 면에서 예시적인 것으로 해석되어야 하고, 한정적인 것으로 이해되어서는 안 된다.

<35> 따라서 본 발명의 구체적 범위는 상기 기술한 실시 예보다는 특허청구범위에 의하여 한정 지어지며, 특허청구범위의 의미와 범위 및 그 등가적 개념으로 도출되는 모든 변경 및 변형된 형태를 본 발명의 범위로 포함하여 해석하여야 한다.

도면의 간단한 설명

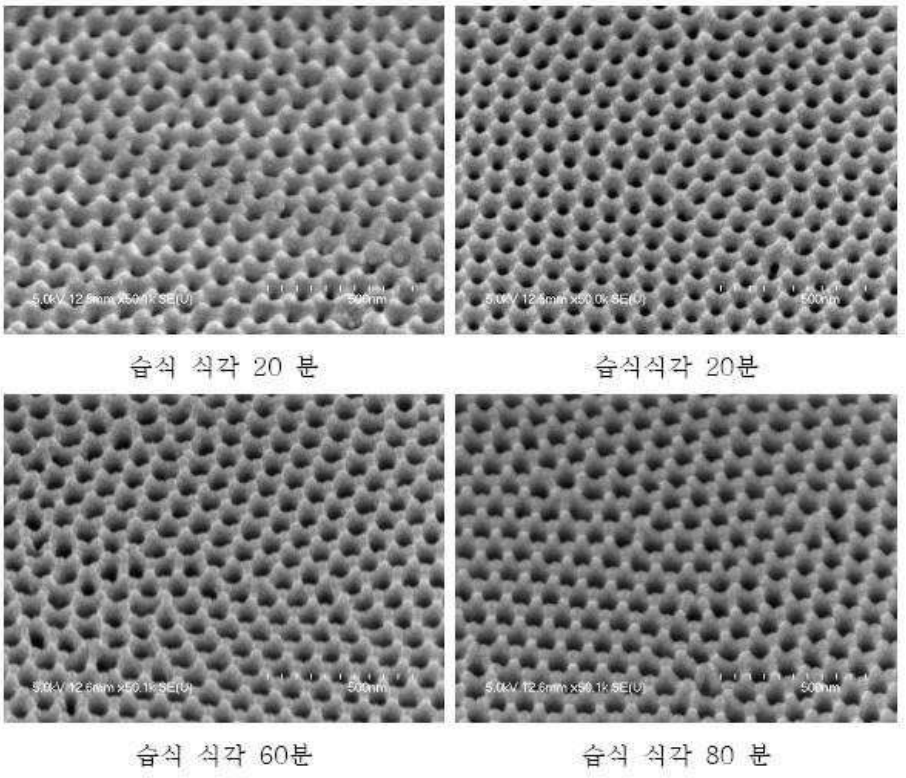
<36> 도 1은 옥산산 용액에서 경질양극산화를 통하여 형성된 양극산화알루미늄이 인산용액을 이용한 습식식각 시간에 따라 표면의 구조가 바뀌는 사진.

<37> 도 2는 옥산산 용액에서 경질양극산화를 통하여 형성된 양극산화알루미늄이 인산용액을 이용한 습식식각 시간에 따라 정적 접촉각이 150° 이상으로 증가하는 그래프.

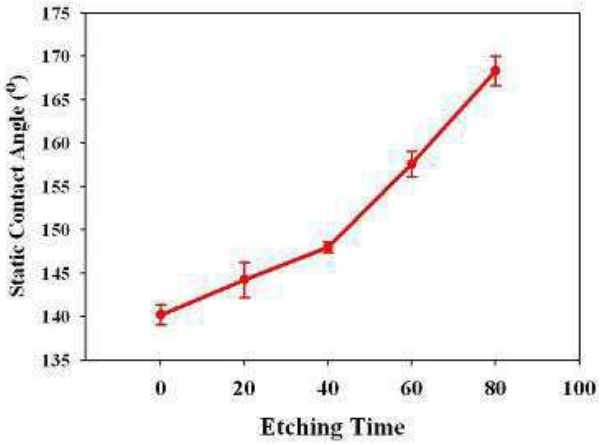
<38> 도 3은 옥산산 용액에서 연질 양극산화를 통하여 형성된 양극산화알루미늄이 인산용액을 이용한 습식식각 시간에 따라 전진각 150° 이상으로 증가하며 전진각과 후퇴각의 차이가 줄어드는 그래프.

도면

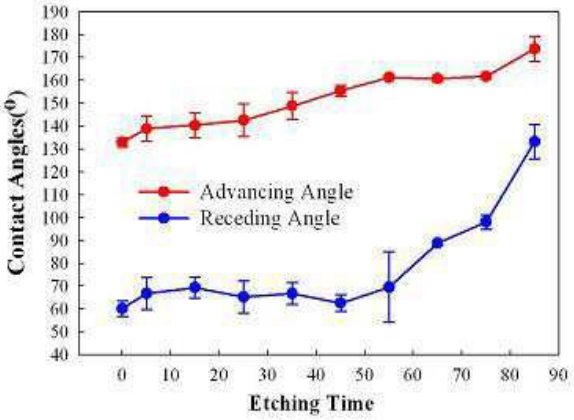
도면1



도면2


Static Contact Angle (°)
175
170
165
160
155
150
145
140
135
0
20
40
60
80
100
Etching Time

도면3


Contact Angles(°)
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Etching Time
Advancing Angle
Receding Angle