



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월27일
(11) 등록번호 10-1465562
(24) 등록일자 2014년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/50 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)
C23F 1/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0101738
(22) 출원일자 2013년08월27일
심사청구일자 2013년08월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130097487 A
KR1020100011213 A
KR1020090013413 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
경기 부천시 원미구 부흥로 237, 1315동 702호 (중동, 한신그린타운)
김재훈
경남 창원시 마산합포구 월영마을로 27, 301동 1003호 (월영동, 현대아파트)
김지영
경상남도 김해시 한림면 가산리 158-3
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 여경숙

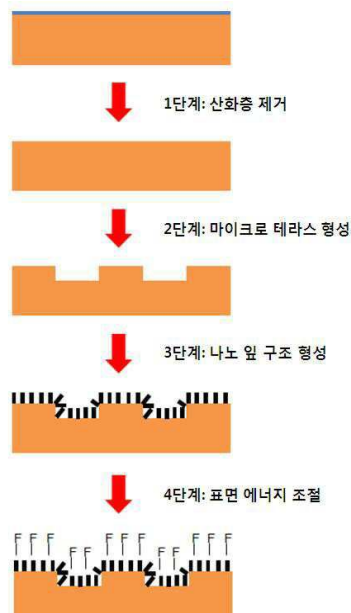
(54) 발명의 명칭 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법 및 이에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재

(57) 요약

본 발명은 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법 및 이에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재에 관한 것으로, 상세하게는 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법 및 이에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재에 관한 것이다.

본 발명은 구리 기재 표면을 할로겐 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조를 형성하고, 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 나노 잎 구조를 형성하여 저렴하고 간단한 공정으로 초소수성 표면을 구현할 수 있고, 상기 구리 기재에 계층구조를 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질함으로써 현저히 우수한 초소수성을 구현할 수 있다. 또한, 상기 제조방법에 따라 제조된 구리 기재는 우수한 내구성을 가짐으로써 상온에서 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없으므로 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하며,

상기 할로젠 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로겐화 염이 용해된 수용액인 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법.

청구항 2

구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 구리 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);를 포함하며,

상기 할로젠 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로겐화 염이 용해된 수용액인 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 1의 수행 전, 구리기재를 산성용액에 침지하여 구리 기재의 산화층을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 1의 식각은 90 내지 110 ℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 1의 식각은 15 내지 25시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2의 과황산염을 포함하는 수용액은 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 과황산염이 용해된 수용액인 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2의 수산화기를 포함하는 수용액은 NaOH 및 KOH로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수산화기가 용해된 수용액인 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2의 일 구조 유도는 5분 내지 25분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공 방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 단계 3의 불소계 화합물은 트라이클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)

실란(trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane), 트리클로로(3,3,3-트라이플

루오로프로필)실란(trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane), 트라이클로

로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실)실란(trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)

silane), 트라이플루오로프로필-트라이메톡시실란(trifluoropropyl-triethoxysilane), 트라이플루오로프로필-

트라이에톡시실란(trifluoropropyl-triethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이메톡시실란

(tridecafluorooctyl-trimethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이에톡시실란(tridecafluorooctyl-

triethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트라이메톡시실란(heptadecafluorodecyl-trimethoxysilane) 및 헵타

데카플루오로데실-트라이에톡시실란(heptadecafluorodecyl-triethoxysilane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는

1종 이상인 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공 방법.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 단계 3의 수행 후, 불소계 화합물로 개질된 구리 기재를 190℃ 내지 210℃에서 0.5시간 내지 2시간 동안 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공 방법

청구항 12

제1항 또는 제2항의 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법 및 이에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 초소수 표면의 자기세정, 내지문 특성 등의 기능성 표면으로의 응용을 위하여 인공적으로 표면에 미세구조를 형성하거나 표면의 에너지를 조절하여 초소수(superhydrophobic) 표면을 구현하는 연구가 주목을 받고 있다.

[0003] 이러한 연구는 독일 본 대학의 식물학자인 Wilhelm Barthlott가 로터스(lotus) 효과를 발견함으로써 시작되었다. 로터스 잎의 표면은 초소수성(superhydrophobicity)을 띠고 있어서 물방울이 잎에 떨어지면 넓게 퍼지는 대신 140° 이상의 접촉각을 형성하여 조금이라도 잎이 기울어지면 물방울은 굴러 떨어지며, 이러한 이유로 로터스 잎은 폭우가 쏟아지는 동안에도 항상 건조한 상태로 유지가 된다. 또한 물방울이 굴러 떨어지는 과정에서 잎 표면에 묻어 있는 작은 입자들을 가지고 함께 떨어지기 때문에 자정 작용이 동시에 일어난다.

[0004] 이러한 로터스 효과는 로터스 잎이 아주 미세한 나노구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 직경 1 nm 가량의 소수성 왁스결정으로 잎 표면이 코팅되어 표면에너지를 크게 낮추기 때문으로 알려져 있다.

[0005] 고체 표면의 친/소수성을 규명하는 방법의 하나로 접촉각 측정이 있다. 고체 표면에 액체방울을 떨어뜨렸을 때 표면 위에 형성되는 액체방울의 접촉각이 90° 보다 작은 경우에는 친수(hydrophilic), 90° 보다 큰 경우에는 소수(hydrophobic) 표면이라고 일컬어지며, 접촉각이 10° 보다 작은 경우에는 초친수(superhydrophilicity), 150° 보다 크며 sliding angle(rolling angle)이 10° 이하일 경우에는 초소수(superhydrophobicity) 표면이라고 한다.

[0006] 한편, 상기 초소수 코팅층의 표면 젖음성 제어는 크게 2 가지 방법이 가능하다. 첫째는 화학적(chemical)으로 코팅층의 표면조성을 나노스케일로 제어하는 방법이고, 둘째는 물리적(physical)으로 코팅층의 표면구조를 제어하는 것이다.

[0007] 화학적 방법에 있어서, 이미 알려진 방법으로 코팅층의 표면에너지를 작게 함으로써 소수성을 증가시키는 연구가 많이 이뤄지고 있다. 그러나 표면에너지를 줄이기 위해서는 코팅층을 제작하는데 두 번의 공정을 요구할 뿐만 아니라, 표면에너지를 낮추는데 한계가 있기 때문에 표면에너지를 감소시키는 것만으로 180° 에 가까운 초소수성 코팅층을 제작할 수 없다는 문제점이 있다.

[0008] 반면, 물리적 방법으로 코팅층의 표면구조를 제어하는 방법을 이용하는 경우 단 한번의 공정으로 제작이 가능하며, 나노사이즈의 표면형상을 잘 구현하면 180° 에 가까운 초소수성 표면을 구현하는 것이 가능하다는 장점이 있다.

[0009] 이와 같이 초소수 표면을 구현하기 위해서는 표면의 거칠기를 극대화하면서 동시에 표면에너지를 낮게 가져가야 한다. 표면의 거칠기를 크게 하기 위해 에칭, 리소그래피, 미세기계가공 등이 적용되고 있으며, 표면에너지를 낮추기 위해서는 불소계열의 고분자 물질을 표면에 형성시켜 주는 방법이 주로 사용되고 있다.

[0010] 한편, 구리의 경우 천연으로는 드물게 홀원소물질로서 산출되기도 하며 광석에서 추출하는 방법도 비교적 간단하여 여러 금속 중 가장 먼저 이용이 되었다. 그리고 전성, 연성, 가공성이 매우 뛰어나 뿐만 아니라 강도도 있기 때문에 실생활에 매우 다양하게 활용되어지고 있으며 열 및 전기전도율은 은에 이어 2번째로 크고 그 가격 또한 은에 비해 매우 저렴하기 때문에 전자, 전기 분야에서 주로 사용된다.

[0011] 구리의 경우 순수한 건조공기 중에서는 산화하지 않지만, 대한민국과 같이 습도가 높은 곳에서는 특히 습기로 인해서 쉽게 녹이 슬게 된다. 이러한 구리 표면에 물리적으로 거칠기를 주고 표면불소화 처리를 통해 화학적으로 안정한 표면에너지를 만들어주면 초소수성의 표면을 가지는 구리를 형성할 수 있다.

- [0012] 이러한 초소수성 구리 표면은 습기제거 및 미세 먼지 등에 의한 기체의 오염을 방지할 수 있으므로 전기, 전자 제품 등의 다양한 산업분야에 적용할 수 있다.
- [0013] 종래에 구리 기재 표면의 미세구조를 변화시킴으로써 초소수성의 알루미늄
- [0014] 님 기재 표면을 구현하는 방법에 대한 연구가 많이 이루어졌으며, 그 예들로는 다음과 같다.
- [0015] 먼저, 비특허문헌 1(Applied Surface Science 257 (2011) 10910-10916)에서는 1200#, 1500# 메탈로그래픽 페이퍼(metallographic paper)로 연마된 구리 기판을 0.2M 의 NaCl 전해질 용액에 담근 뒤 30V의 전압을 1 ~ 12초 인가하는 양극산화 공정을 통해 형성된 구리 기판을, 1 중량% 플루오르알킬실란-에탄올(fluoroalkylsilane-ethanol) 용액에 담근 후 80° C 열처리를 통해 초소수성 구리 기판을 형성한 후 접촉각을 측정한다. 인가된 전압시간에 따라 접촉각의 변화가 생겼고, 2초 이전의 시간에서는 소수성 표면이 3초 이상의 시간에서는 초소수성의 표면을 형성하였다.
- [0016] 상기 양극산화법으로 형성한 표면은 최대 164° 의 접촉각과 9° 이하의 슬라이딩 앵글의 초소수성 구리 표면을 나타낸다.
- [0017] 그러나, 알루미늄을 제외한 금속의 경우 두꺼운 산화피막이 생성되지 않고, 2차 가공이 곤란하며 9° 의 높은 슬라이딩 앵글을 실제로 응용을 하는 것에 어려움이 있다.
- [0018] 다음으로, 비특허문헌 2(Thin Solid Films 515 (2007) 7190-7194)에서는 연마된 구리 기판을 옥살산(oxalic acid) 0.5 중량%의 용액에 약 5 ~ 7일 정도 공기분위기에 담근 후 1 중량%의 184 경화제를 포함하는 폴리(디메틸실록산) 비닐 말단기(PDMSVT(poly (dimethylsiloxane) vinyl terminated))를 사용하여 2500~3000 rpm 에서 30 초간 스핀코팅을 한 뒤 120° C에서 2시간 오븐에 넣어 초소수성 표면을 형성하였다.
- [0019] 상기와 같이 옥살산(oxalic acid)용액에 담근 기판의 경우 최대 154° 의 접촉각을 나타낸다.
- [0020] 그러나, 담금 시간과 스핀 코팅(spin-coating) 열처리 등에 너무 많은 시간이 소모되므로 경제적이지 않아 실제 응용에 어려움이 있다.
- [0021] 다음으로, 비특허문헌 3(Applied Surface Science 527 (2010) 1707-1711)에서는 약한 염산을 통해 산화층을 제거한 구리웨이퍼를 1.2mM의 CTAB를 포함하는 5M 질산 용액에 20분간 담궈 에칭시킨다. 에칭된 구리는 5mM의 퍼플루오로데실트리에톡시실란(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilane)의 메탄올 솔루션을 60°C에서 12시간 담근 후 150° C에서 1시간 오븐에서 건조시켰다. 이렇게 형성된 표면은 최대 157.3° 의 물 접촉각을 가진다.
- [0022] 상기와 같이, 화학적인 에칭을 통해 구현한 최대의 물 접촉각이 157° 정도로 비교적 높지 않기 때문에 실제 응용에 사용하는 것에 제한적이며, 상기 논문에서는 구리 금속이 아닌 웨이퍼를 사용했기 때문에 좀 더 높은 반응성을 나타냈다면, 실제 구리 금속에서는 더 낮은 물 접촉각이 나올 것이다.
- [0023] 다음으로, 비특허문헌 4에서는 다공성의 구리 기판을 1mM ~ 24mM 의 HAuCl₄ 용액에 10분 ~ 1시간 동안 실온에 담근 후 공기 중에 건조를 하는 아주 간단한 공정으로 최대 물 접촉각은 154° 를 가진다.
- [0024] 상기 방법은 간단하고 빠른 처리시간으로 매우 효율적으로 보이지만, 사용한 HAuCl₄의 가격이 비싸고 물 접촉각이 시간에 따라 줄어들기 때문에 실제로 응용하기 어려운 문제점이 있다.
- [0025] 상기 초소수성 구리 기재의 구현방법과 관련된 종래의 기술로서, 대한민국 등록특허 제10-0599358호에서는 소수성을 향상시키기 위한 금속 표면 처리 방법 및 장치가 개시된 바 있다. 구체적으로는, (a) 진공조 내에 위치한 전도성 시료대 위에 금속 시료를 위치시키는 단계, (b) 진공조 내에 플라스마원 기체를 도입하는 단계, (c) 도입된 플라스마원 기체로부터 플라스마를 발생시키는 단계, (d) 음의 고전압 펄스를 상기 금속 재료에 가하여, 플

라즈마로부터 추출된 이온이 고에너지를 보유한 채 상기 금속 시료의 표면에 주입되도록 하는 단계, 및 (e) 이온 주입 후, 시료의 온도를 상승시켜 열처리하는 단계를 포함하는, 금속 표면의 소수성을 향상시키는 방법이 개시된 바 있다.

[0026] 하지만, 상기와 같은 플라즈마를 사용하는 방법은 비용이 많이 소모되는 문제점이 있다.

[0027] 이에, 본 발명자들은 구리 기재 표면의 초소수성 구현 방법에 대하여 연구하던 중, 구리 기재 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하고 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 잎 구조를 유도하여 계층구조를 형성한 후, 불소계 화합물을 이용하여 상기 계층구조를 개질한 구리 기재가 168 ° 이상의 높은 접촉각 및 1 ° 이하의 낮은 슬라이딩 각을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0028] 본 발명의 목적은

[0029] 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 제공하는 데 있다.

[0030] 본 발명의 다른 목적은

[0031] 상기 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0032] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

[0033] 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및

[0034] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은,

[0036] 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);

[0037] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및

[0038] 상기 단계 2의 구리 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);를 포함하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 제공한다.

[0039] 나아가, 본 발명은,

[0040] 상기 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재를 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따라 가공된 구리 기재는 구리 기재 표면을 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로

테라스 구조를 형성하고, 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 나노 입 구조를 형성하여 저립하고 간단한 공정으로 초소수성 표면을 구현할 수 있고, 상기 구리 기재에 계층구조를 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질함으로써 현저히 우수한 초소수성을 구현할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 제조방법에 따라 제조된 구리 기재는 우수한 내구성을 가짐으로써 상온에서 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없으므로 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 대한 모식도이고;
 도 2는 순수한 구리와 산화층을 제거한 구리를 주사전자현미경과 에너지 분광 분석기로 관찰한 사진이고;
 도 3은 산화층을 제거하지 않은 구리 기재의 표면을 단계 1의 식각 수행 시간에 따라 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고;
 도 4는 단계 1의 식각 수행 시간에 따른 구리 기재 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진과 접촉각 측정기로 관찰한 사진이고;
 도 5는 실시예 1 내지 4에 의해 제조된 구리 기재 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진과 접촉각 측정기로 관찰한 사진이고;
 도 6은 실시예 6에서 제조된 초소수성 구리 기재 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진과 접촉각 측정기로 관찰한 사진 및 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 그래프이고,
 도 7은 실시예 1, 5 및 비교예 1, 2에서 제조된 구리 기재 표면을 접촉각 측정기로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 본 발명은,
 [0045] 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및
 [0046] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 제공한다.
 [0047] 이때, 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법의 일례를 도 1의 그림을 통해 개략적으로 도시하였으며,
 [0048] 이하, 본 발명에 따른 상기 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
 [0049] 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 있어서, 상기 단계 1은 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계로서, 보다 구체적으로는, 구리(Cu) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액에 침지시킴으로써 마이크로 크기의 테라스 구조, 즉 주사위(dice) 형태의 결정들이 구리 기재 표면에 형성되는 단계이다.
 [0050] 본 발명에서는 상기와 같이 할로젠 이온을 포함하는 수용액에 구리 기재를 침지시키는 간단한 공정으로 마이크로 테라스 구조를 형성할 수 있다.
 [0051] 이때, 본 발명에 따른 상기 단계 1의 할로젠 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로젠화 염이 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 염화나트륨(NaCl)이 용해된 수용액을 사용할 수 있다.

- [0052] 상기 할로젠 이온을 포함하는 수용액에 구리 표면을 침지시키는 경우, 구리표면이 할로젠이온에 의해 식각되어 마이크로 테라스 구조를 형성할 수 있다.
- [0053] 또한, 상기 식각은 15 내지 25시간 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 25시간 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0054] 만약, 상기 식각이 15시간 미만으로 수행되는 경우에는 마이크로 테라스 구조가 균일하게 분포되어 있지 않고 형성되지 않는 곳도 발생하는 문제점이 있고, 상기 식각이 25시간을 초과하여 수행되는 경우에는 25시간을 초과하기 전에 이미 충분히 마이크로 테라스 구조가 형성되므로 시간적 가공효율이 감소하는 문제가 있다.
- [0055] 또한, 상기 식각은 90 내지 110 °C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0056] 만약, 상기 단계 1의 식각이 90°C 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 마이크로 테라스 구조의 성장이 일어나지 않는 문제점이 있으며, 상기 단계 1의 식각이 110°C 초과의 온도에서 수행되는 경우에는 마이크로 테라스 구조를 제조하는 데 필요 이상의 온도 상승을 하여, 비용이 증가되는 문제점이 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계로서, 상기 단계 1에서 형성된 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 입 구조가 유도된 계층구조를 형성함으로써 표면 거칠기를 최대화하고 이로 인하여 소수성을 극대화시키는 단계이다.
- [0058] 상기 단계 2에서는 단계 1에서 제조된 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액에 침지시키는 간단한 공정으로 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리 기재 위에 연속적으로 나노 입 구조를 형성하여 계층구조를 가진 구리기재를 제조할 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 단계 2의 과황산염을 포함하는 수용액은 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 과황산염이 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 과황산칼륨을 포함하는 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 또한, 단계 2의 수산화기를 포함하는 수용액은 NaOH 및 KOH로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수산화기가 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 NaOH를 포함하는 수용액을 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 과황산염 및 수산화기가 용해된 수용액에 단계 1에서 제조된 마이크로 테라스 구조를 가진 구리 기재를 침지시킴으로써, 나노 입 구조가 형성된 계층구조를 가진 구리기재를 제조할 수 있다.
- [0062] 한편, 상기 단계 2의 입 구조 유도는 5분 내지 25분 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 25분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0063] 만약, 상기 계층구조를 유도하는 시간이 5분 미만인 경우, 나노 입 구조가 충분히 형성되지 않아 소수성이 저하되는 문제가 있으며, 계층구조를 유도하는 시간이 25분을 초과하는 경우에는 나노 입 구조가 무너지는 문제점이 있다.
- [0064] 한편, 상기 단계 1의 수행 전 구리기재를 산성용액에 침지하여 구리 기재의 산화층을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0065] 구리는 금속의 부식 생성물이 표면을 피복함으로써 부식을 억제하는 부동태화 현상이 일어나는 금속으로, 본 발명에 따라 계층구조를 형성하기 위해서는 우선적으로 구리에 자연적으로 생겨나는 산화층을 제거하는 것이 바람직하다.

- [0066] 상기 단계와 같이 산화층을 제거하지 않고, 곧바로 할로겐 이온이 포함된 용액에 침지하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 경우에는 구리의 부동태화로 인하여 식각이 제대로 수행되지 않는 문제점이 있다.
- [0067] 또한, 본 발명은,
- [0068] 구리(Cu) 기재를 할로겐 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);
- [0069] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및
- [0070] 상기 단계 2의 구리 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);을 포함하는 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 제공한다.
- [0071] 이때, 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법의 일례를 도 1의 그림을 통해 개략적으로 도시하였으며,
- [0072] 이하, 본 발명에 따른 상기 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [0073] 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 있어서, 상기 단계 1은 구리(Cu) 기재를 할로겐 이온을 포함하는 수용액으로 식각하여 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계이다.
- [0074] 이때, 본 발명에 따른 상기 단계 1의 할로겐 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로젠화 염이 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 염화나트륨(NaCl)이 용해된 수용액을 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 식각은 15 내지 25시간 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 25시간 동안 수행하는 것이 바람직하고, 상기 식각은 90 내지 110 °C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [0076] 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 구리 기재를 과황산염 및 수산화기를 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계이다.
- [0077] 이때, 상기 단계 2의 과황산염을 포함하는 수용액은 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 과황산칼륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 과황산염이 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 과황산칼륨을 포함하는 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0078] 또한, 단계 2의 수산화기를 포함하는 수용액은 NaOH 및 KOH로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수산화기가 용해된 수용액을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 NaOH를 포함하는 수용액을 사용할 수 있다.
- [0079] 한편, 상기 단계 2의 입 구조 유도는 5분 내지 25분 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 25분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0080] 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2는 구리 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계이다.
- [0081] 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법은 물리적으로 표면적을 최대화시키는 계층구조를 구리 기재 표면에 구현함으로써 구리 기재 표면에 초소수성을 부여함과 동시에 화학적으로 구리 기재 표면의 계층구조

상에 불소계 화합물로 개질하여 표면 에너지를 감소시킴으로써 초소수성을 극대화하여 168° 이상의 접촉각을 가질 수 있다.

- [0082] 이때, 상기 불소계 화합물로는 트라이클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란{trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane}, 트리클로로(3,3,3-트라이플루오로프로필)실란{trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane}, 트라이클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실)실란{trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)silane}, 트라이플루오로프로필-트라이메톡시실란(trifluoropropyl-trimethoxysilane), 트라이플루오로프로필-트라이에톡시실란(trifluoropropyl-triethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이메톡시실란(tridecafluorooctyl-trimethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이에톡시실란(tridecafluorooctyl-triethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트라이메톡시실란(heptadecafluorodecyl-trimethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트라이에톡시실란(heptadecafluorodecyl-triethoxysilane) 등을 사용할 수 있으나, 상기 불소계 화합물이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 한편, 상기 단계 1의 수행 전 구리기재를 산성용액에 침지하여 구리 기재의 산화층을 제거하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 단계 3의 수행 후, 불소계 화합물로 개질된 구리 기재를 190℃ 내지 210℃에서 0.5시간 내지 2시간 동안 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 열처리를 수행함으로써, 구리 표면의 수산화 그룹과, 저표면에너지를 만들기 위한 불소계 화합물의 화학적 결합이 잘 이루어지게 할 수 있다.
- [0096] 나아가, 본 발명은,
- [0097] 상기 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 구리 기재를 제공한다.
- [0098] 본 발명에 따라 가공된 구리 기재는 구리 기재 표면에 마이크로 테라스 구조 및 나노 윙 구조를 포함하는 계층 구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질되어 가공됨으로써 물에 대한 168° 이상의 접촉각 및 1° 에 가까운 경사각을 나타내는 현저히 우수한 초소수성을 갖는다.
- [0099] 또한, 구리 기재 표면의 계층구조는 우수한 내구성을 가져 상온에서도 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 시간적 한계가 없다는 장점이 있다.
- [0100] 따라서, 본 발명에 따른 초소수성 구리 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 구리기재는 습기제거 및 미세 먼지 등에 의한 기재의 오염을 방지할 수 있으므로, 전기, 전자제품 등의 다양한 산업분야에 적용할 수 있다.
- [0101] <실시예 1> 초소수성 구리 기재 표면의 가공 1
- [0102] 단계 1: 10 중량 %의 질산용액에 초소수성 표면을 구현하고자 하는 구리기재를 5분 동안 침지하여 구리 표면의 산화층을 제거하였다.

- [0103] 상기 산화층이 제거된 구리 기재를 100℃의 0.1 중량%의 NaCl 용액에 24시간 동안 침지하여 마이크로 테라스 구조를 형성하였다.
- [0104] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리기재를 혼합을 위해 30분간 교반을 수행한 $K_2S_2O_8$ 0.05 M 및 NaOH 1 M이 포함된 수용액에 20분간 침지하여 나노 잎 구조를 형성하여 계층구조가 형성된 구리 기재를 얻었다.
- [0105] <실시예 2>
- [0106] 단계 2의 나노 잎 구조 유도를 1분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리기재를 제조하였다.
- [0107] <실시예 3>
- [0108] 단계 2의 나노 잎 구조 유도를 5분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리 기재를 제조하였다.
- [0109] <실시예 4>
- [0110] 단계 2의 나노 잎 구조 유도를 10분 동안 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리기재를 제조하였다.
- [0111] <실시예 5>
- [0112] 단계 1의 마이크로 테라스 구조 형성을 위해 불화나트륨(NaF)에 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리 기재를 제조하였다.
- [0113] <실시예 6> 초소수성 구리 기재 표면의 가공 2
- [0114] 단계 1: 10 중량 %의 질산용액에 초소수성 표면을 구현하고자 하는 구리기재를 5분 동안 침지하여 구리 표면의 산화층을 제거하였다.
- [0115] 상기 산화층이 제거된 구리 기재를 100℃의 0.1 중량%의 NaCl 용액에 24시간 동안 침지하여 마이크로 테라스 구조를 형성하였다.
- [0116] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리기재를 $K_2S_2O_8$ 0.05 M 및 NaOH 1 M이 포함된 수용액에 침지하여 30분간 교반하여 나노 잎 구조를 형성하였다.
- [0117] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 마이크로 테라스와 나노 잎의 계층구조가 형성된 구리기재에 트라이클로로실란(PEOS) 0.048 g을 10 ml 의 헥산에 용해시킨 용액에 상기 단계 2에서 제조된 계층구조를 가진 구리기재를 상온에서 5 분간 침지침지한 후, 200℃에서 1시간 동안 열처리하여 표면이 불소화 화합물로 개질된 구리 기재를 얻었다.
- [0118] <비교예 1>
- [0119] 단계 1의 마이크로 테라스 구조 형성을 위해 수산화나트륨(NaOH)에 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리 기재를 제조하였다.

- [0120] <비교예 2>
- [0121] 단계 1의 마이크로 테라스 구조 형성을 위해 수산화칼륨(KOH)에 침지한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 계층구조가 형성된 구리 기재를 제조하였다.
- [0122] <분석>
- [0123] (1) 산화층이 제거된 구리 기재의 표면관찰
- [0124] 본 발명의 제조방법에 따른 단계 1의 수행 전, 산화층을 제거한 구리 기재의 표면을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 조성을 측정하기 위해 EDS(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)로 분석하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0125] 도 2에 나타난 바와 같이, 순수한 구리에서 산소(O)의 조성이 6.19 중량 %, 20.75 원자%, 구리(Cu)의 조성이 93.81 중량%, 79.25 원자%로 나타난 반면, 질산용액으로 산화층을 제거한 구리기재는 산소(O)의 조성이 1.01 중량%, 3.89 원자%, 구리(Cu)의 조성이 98.99 중량%, 96.11 원자%로 산화층을 제거한 경우에 산소의 중량비가 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에 따른 단계 1의 수행 전, 산화층을 제거하지 않은 구리 기재에 마이크로 테라스 구조를 형성하기 위해 4 중량%의 NaCl 용액에서 100 ℃에서 1시간, 3시간, 6시간, 24시간 동안 침지한 후, 표면을 SEM으로 관찰하고, 그 결과를 도 3에 도시하였다.
- [0127] 도 3에 나타난 바와 같이, 1시간에서 24시간까지 시간이 경과되어도 마이크로 테라스 구조의 형성이 제대로 이루어 지지 않음을 확인할 수 있다.
- [0128]
- [0129] 이를 통해, 구리 기재에 산화층이 형성되어 있는 경우에는 구리의 부동태화로 인해 구리 기재에 마이크로 테라스 구조가 용이하게 형성될 수 없음을 알 수 있다.
- [0130] (2) 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리 기재의 표면관찰
- [0131] 본 발명의 제조방법에 따른 단계 1에서 제조된 마이크로 테라스 구조가 형성된 구리 기재의 표면을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 상기 구리 기재의 접촉각을 측정하기 위해 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)로 측정하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0132] 도 4에 나타난 바와 같이, 3시간 동안 식각을 수행한 경우에는 마이크로 테라스 구조가 균일하게 분포되어 있지 않고, 형성되어 있지 않은 곳도 많은 것으로 나타났다. 6시간 동안 식각을 수행하는 경우에는 마이크로 테라스 구조가 3시간 동안 식각을 수행한 시편에 비하여 성장하긴 했지만 균일하게 분포되어 있지 않은 것으로 나타났다. 24시간 동안 식각을 수행한 경우에는 마이크로 테라스 구조가 균일하게 형성되어 안정적인 것으로 나타났다.
- [0133] 또한, 3시간 동안 식각을 수행하여 마이크로 테라스 구조가 형성된 경우에는 97° , 6시간 동안 식각을 수행하여 마이크로 테라스 구조가 형성된 경우에는 122° , 24시간 동안 식각을 수행하여 마이크로 테라스 구조가 형성된 경우에는 148° 로 24시간 동안 식각을 수행한 경우에 가장 좋은 소수성을 가지는 것으로 나타났다.
- [0134] 이와 같이, 단계 1의 식각이 24시간 수행되는 경우 가장 안정적이고 균일한 마이크로 테라스 구조가 형성되며, 이에 따라 우수한 소수성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0135] <실험예 1> 나노 잎 구조 유도 시간에 따른 구리 기재 관찰
- [0136] 상기 실시예 1 내지 4에 의해 제조된 구리 기재 표면을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하고, 상기 구리 기재의 접촉각을 측정하기 위해 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)로 측정한 후,

그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0137] 도 5에 나타난 바와 같이, 5분 내지 20분 동안 잎 구조 유도를 수행한 실시예 1, 3, 4의 경우, 1분 동안 잎 구조 유도를 수행한 실시예 2의 경우보다 잎사귀의 수가 많고, 밀도가 높은 것으로 나타났다.

[0138] 또한, 실시예 1의 경우에는 161° , 실시예 3의 경우에는 155° , 실시예 4의 경우에는 153° 의 접촉각을 갖는 것으로 나타났고, 실시예 2의 경우에는 147° 의 접촉각을 갖는 것으로 나타났다.

[0139] 이와 같이, 5분 미만으로 잎 구조 유도를 수행한 경우에는 잎사귀의 수가 많지 않고 듬성듬성하며, 이에 따라 낮은 접촉각을 가지며, 잎 구조 유도를 5분 이상 수행한 경우에는 점점 높은 밀도의 잎사귀를 가지며, 이에 따라 높은 접촉각을 갖는 표면을 구현할 수 있음을 알 수 있다.

[0140] <실험예 2> 초소수성 구리 표면의 내구성 관찰

[0141] 상기 실시예 6에서 제조된 구리 기재의 내구성을 관찰하기 위해서, 상온의 공기 분위기에서 30일 동안 상기 구리 기재의 접촉각 및 슬라이딩 앵글(sliding angle)을 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)로 관찰하고, 그 결과를 도 6에 도시하였다.

[0142] 도 6에 도시한 바와 같이, 실시예 6에서 제조된 구리 기재는 마이크로 테라스 구조와 그 위로 나노스케일의 잎 구조가 형성되어 168° 의 우수한 접촉각과 1° 의 낮은 슬라이딩 앵글을 갖는다. 이러한 특성은 30일 후에도 유지되는 것으로 나타났다.

[0143] 이를 통해, 상온의 대기 분위기에서도 장시간 동안 내구성을 갖는 초소수성 구리 기재 표면의 구현이 가능함을 알 수 있다.

[0144] <실험예 3> 마이크로 테라스 구조 형성을 위한 식각 용액에 따른 구리 기재의 초소수성 관찰

[0145] 상기 실시예 1, 5 및 비교예 1, 2에서 제조된 구리 기재의 초소수성을 관찰하기 위해, 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)로 관찰하고, 그 결과를 표 1 및 도 7에 도시하였다.

표 1

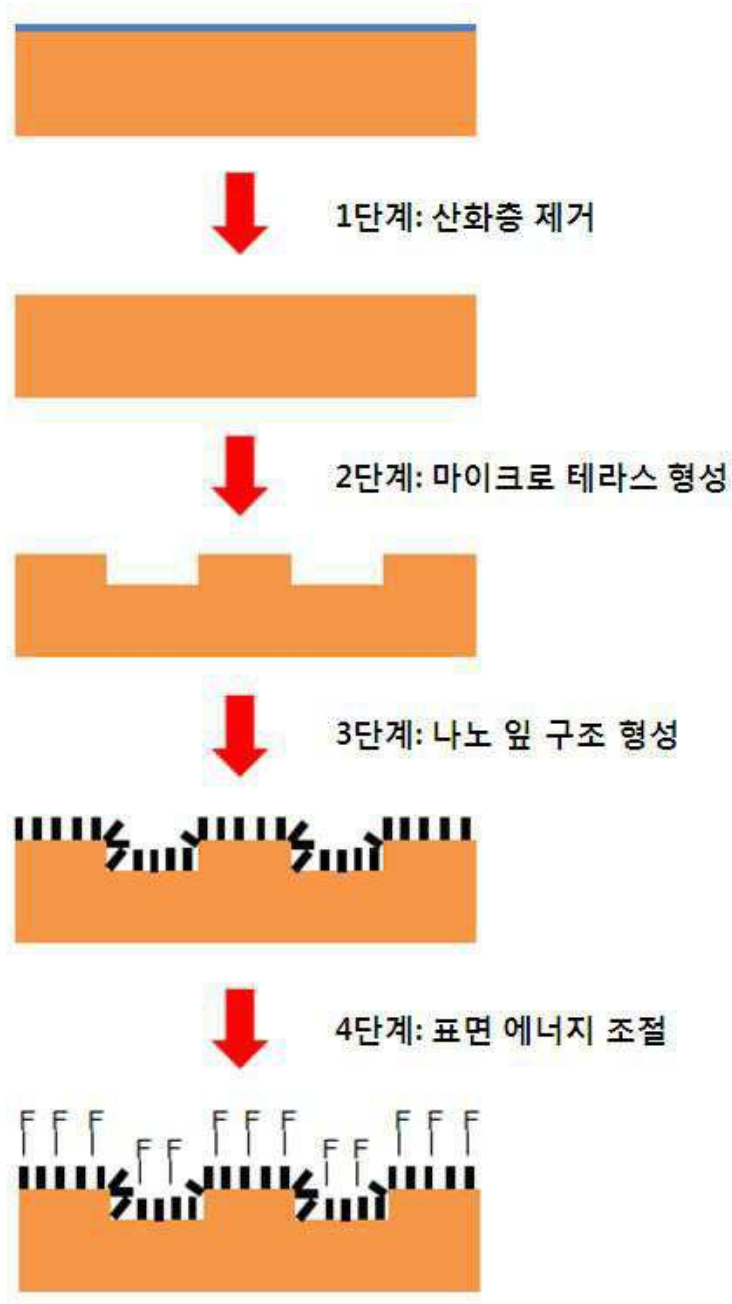
[0146]

	실시예 1 (염화나트륨)	실시예 5 (불화나트륨)	비교예 1 (수산화나트륨)	비교예 2 (수산화칼륨)
접촉각	161°	155°	144°	130°

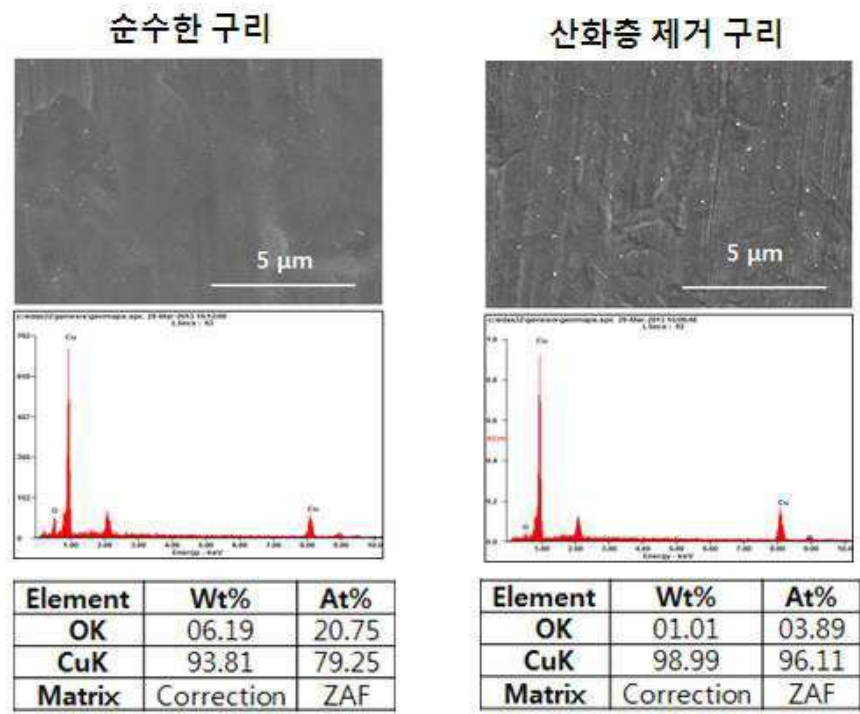
[0147] 표 1 및 도 7에 나타난 바와 같이, 불화나트륨을 사용한 실시예 5에서는 155° , 염화나트륨을 사용한 실시예 1의 경우에는 161° 의 접촉각을 나타내며, 수산화나트륨을 사용한 비교예 1의 경우에는 144° , 수산화칼륨을 사용한 비교예 2의 경우에는 130° 로 나타나, 할로젠 이온인 Br이나 Cl을 포함하지 않는 비교예의 경우 접촉각이 현저히 저하하는 것으로 나타났다.

도면

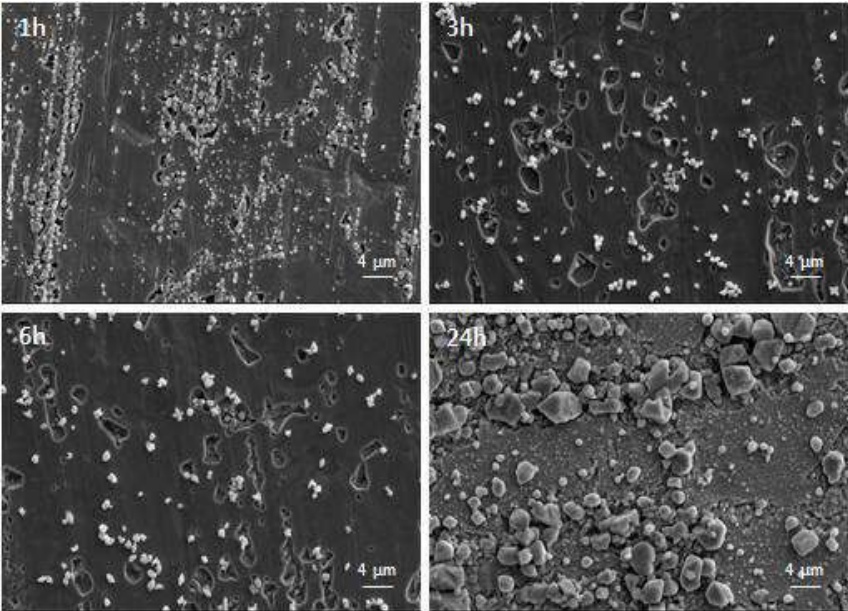
도면1



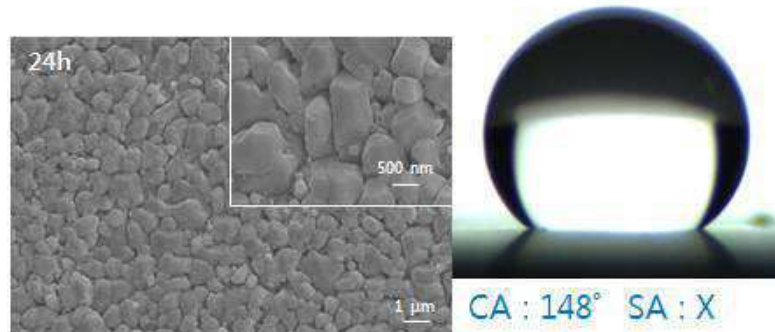
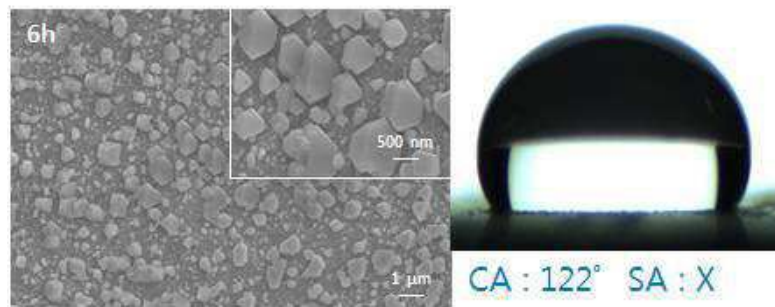
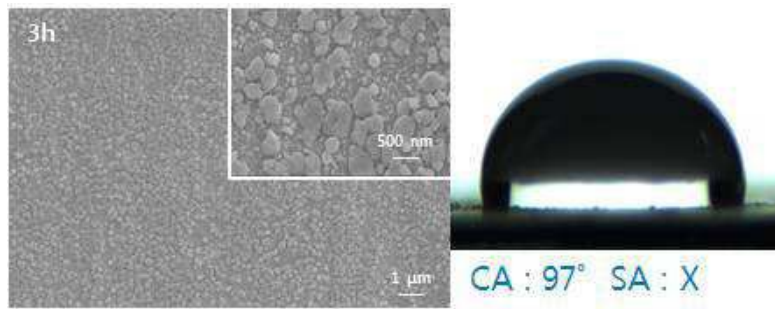
도면2



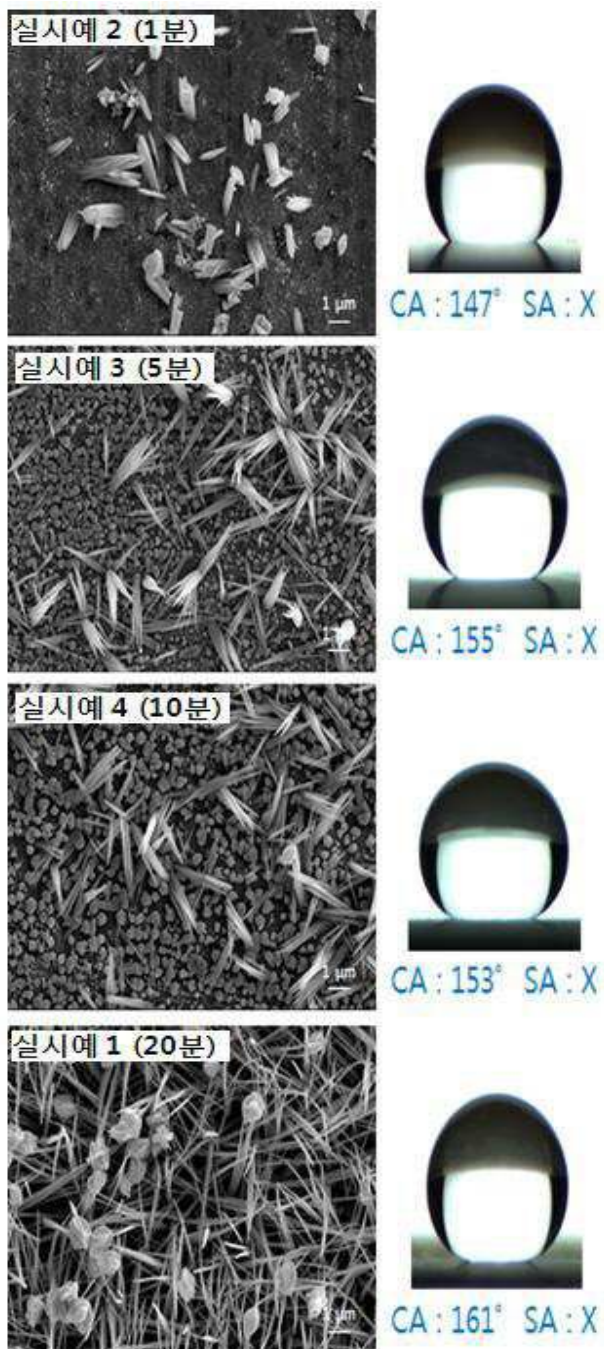
도면3



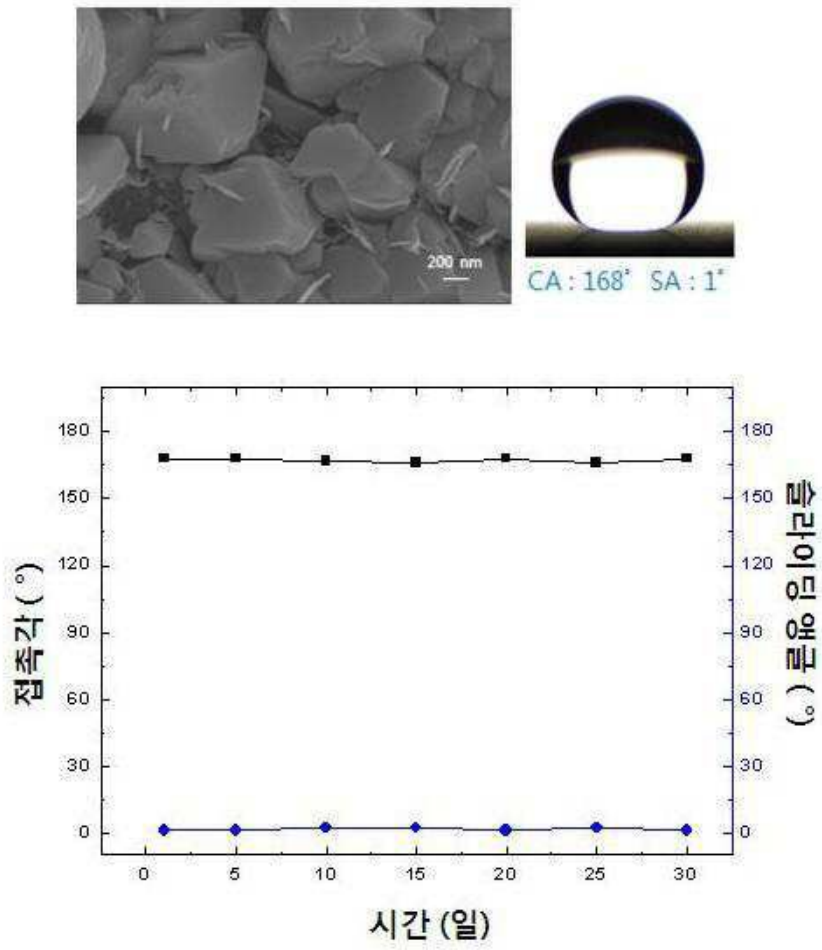
도면4



도면5

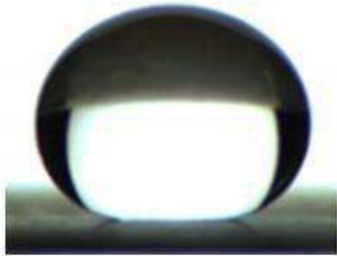


도면6

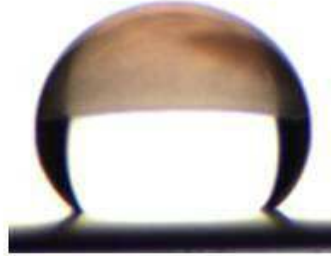


도면7

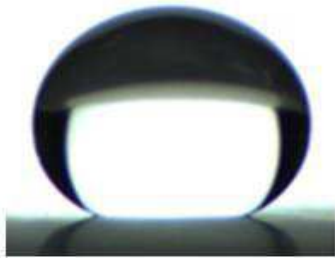
실시예 1 (NaCl) 161°



비교예 1 (NaOH) 144°



실시예 5 (NaF) 155°



비교예 2 (KOH) 130°

