



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월11일
(11) 등록번호 10-1285406
(24) 등록일자 2013년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/56 (2006.01) C23F 1/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0040497
(22) 출원일자 2013년04월12일
심사청구일자 2013년04월12일
(56) 선행기술조사문헌
J.Phys.Chem.C vol.114,13219-13225 (2010)
Chin.Phys.B vol.21,No.12, 126801 (2012)

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인화로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
경기도 부천시 원미구 중2동 그린타운 1315-702
김지영
경상남도 김해시 한림면 가산리 158-3
김재훈
경상남도 창원시 마산합포구 월영동 현대1차아파트 (201~302동) 301동 1003호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

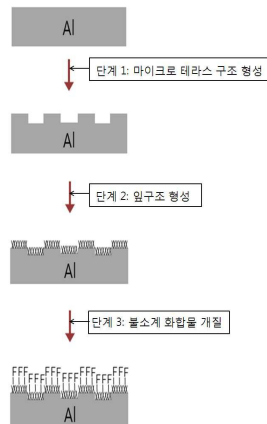
심사관 : 여경숙

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

(57) 요약

본 발명은 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법 및 이에 의해 표면이 초소수화된 알루미늄 기재에 관한 것이다. 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 알루미늄 기재 표면을 마이크로 테라스 구조 및 나노 잎 구조를 포함하는 계층구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질됨으로써 현저히 우수한 초소수성을 가질 뿐만 아니라, 알루미늄 기재 표면의 개질된 계층구조는 우수한 내구성을 가짐으로써 저온, 상온 및 고온에서 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없으므로 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도8



특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로겐화 염이 용해된 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 2

알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl) 및 브롬화나트륨(NaBr)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 할로겐화 염이 용해된 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 입 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2는 알루미늄(Al) 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 1의 산성용액은 불소산, 염산, 브롬산 또는 이들의 2 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 1의 산화처리는 5초 내지 15초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2의 입 구조 유도는 10분 이상 수행되는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2의 입 구조 유도는 10분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면

의 가공방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 2에서 유도되는 일 구조의 두께는 5 nm 내지 50 nm인 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 9

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-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-triethoxysilane), 트라이플루오로프로필-트라이에톡시실란(trifluoropropyl-triethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이메톡시실란(tridecafluorooctyl-trimethoxysilane), 트라이데카플루오로옥틸-트라이에톡시실란(tridecafluorooctyl-triethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트라이메톡시실란(heptadecafluorodecyl-trimethoxysilane) 및 헵타데카플루오로데실-트라이에톡시실란(heptadecafluorodecyl-triethoxysilane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 단계 3은 불소계 화합물로 개질된 알루미늄(Al) 기재를 90℃ 내지 110℃에서 열처리하는 하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법.

청구항 11

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

명세서

기술분야

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

배경기술

[0002] 소수성(hydrophobicity)은 물에 친화력을 가지지 않는 특성을 의미하며, 친수성(hydrophilicity)은 물에 대하여 친화력을 갖는 특성을 의미한다. 고체 표면의 친/소수 특성을 규명하는 방법의 하나로 접촉각 측정을 들 수 있다. 일반적으로 고체 표면 위에 물을 떨어뜨렸을 때, 표면 위에 형성되는 물과 표면의 접촉각이 90° 보다 작은 경우에는 친수성 표면, 90° 보다 큰 경우에는 소수성 표면이라고 칭한다. 특히, 상기 접촉각이 10° 보다 작은 각을 이루며 넓게 퍼진 경우에는 초친수성(super hydrophilicity), 상기 접촉각이 150° 이상의 큰 각을 이루며 접촉각 이력 혹은 경사각도(sliding angle 또는 rolling angle)가 10° 이하로 표면에 동그랗게 맺혀있는 경우에는 초소수성(super hydrophobicity)이라고 한다.

- [0003] 이 중 초소수성이 구현된 표면을 갖는 물질이나 재료는 유기물의 오염이 문제가 되는 전자제품의 외장재 또는 습도나 이물질 오염 예방이 필수적인 건축자재에 폭넓게 적용이 가능하다. 예를 들어, 이러한 초소수성 표면을 갖는 물질이나 재료는 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션, 노트북, PC 등의 전자기기, TV, 오디오 등의 고급 가전제품, 주방용품, 엘리베이터 내장재, 인테리어용 건물 내외장재, 간판, 옥실자재, 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재, 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에 적용이 가능하므로, 초소수성 표면을 구현하기 위한 연구가 다각도로 이루어지고 있다.
- [0004] 이러한 초소수성은 두 가지 요인에 의해서 결정된다. 그 중 첫 번째는 화학적 요인으로서, 고체의 표면 에너지나 액체 방울의 표면장력에 의해서 결정된다. 고체의 표면 에너지가 낮으면 소수성을 나타내고, 반대로 표면 에너지가 큰 경우 친수성을 나타낸다. 두 번째는 물리적 요인으로서 고체 표면의 거칠기(roughness), 즉 표면의 거친 정도에 따라서 친수성 또는 소수성이 변한다. 고체 표면에 있어 상기 두 가지 요인을 적절히 제어하면 접촉각이 180°에 가까운 초소수성 표면이나 접촉각이 0°에 가까운 초친수성 표면을 형성하는 것이 가능하다.
- [0005] 한편, 알루미늄은 지구의 지각을 이루는 원소로 가볍고 연성과 전성 및 내구성이 우수하여 캔, 주방용기를 포함하는 생활용품뿐만 아니라 항공기나 선박 차량 등에 주로 사용된다. 이러한 알루미늄 기재 표면에 초소수성을 부여함으로써 습기제거, 미세먼지 등의 오염을 예방하고, 전자, 항공 자동차 등의 다양한 산업분야에 적용하고자 하는 움직임이 활발하다.
- [0006] 종래에 알루미늄 기재 표면의 미세구조를 변화시킴으로써 초소수성의 알루미늄 기재 표면을 구현하는 방법에 대한 연구가 많이 이루어졌으며, 그 예들로는 다음과 같다.
- [0007] 먼저, 스퍼팅 공정에 의해 증착된 알루미늄 기재 표면을 옥살산 전해질에 침적시킨 다음, 전압을 인가하여 알루미늄 기재 표면에 다양한 직경의 나노홀을 형성함으로써 초소수성을 향상시킨 기술이 공지된 바 있다(비특허문헌 1).
- [0008] 다음으로, 알루미늄 기판을 황산구리(CuSO_4) 및 차아염소산나트륨(NaClO_4) 수용액에서 전압을 인가하여 구리 도금함으로써 초소수성을 향상시킨 기술이 공지된 바 있다(비특허문헌 2).
- [0009] 다음으로, 알루미늄 기판을 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 샌드블라스팅하여 표면 거칠기를 조절한 후, 구리 전극과 함께 인산용액에서 전압을 인가하여 식각하고 불소계 화합물로 처리하여 알루미늄 기재 표면에 초소수성을 부여하는 기술이 공지된 바 있다(비특허문헌 3).
- [0010] 마지막으로, 알루미늄 호일(aluminium foil)을 물에 침적시킨 후, 80℃의 불소계 화합물이 용해된 용액에 침적시켜 알루미늄 기재 표면을 개질하는 기술이 공지된 바 있다(비특허문헌 4).
- [0011] 그러나, 상기 방법들은 산화공정을 다회 수행하거나, 전압인가 등을 위한 설비가 요구되며 또한 공정시간이 많이 소요된다는 점에서 실제 공정에 적용하는데 어려운 한계가 있다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 알루미늄 기재 표면의 초소수성 구현 방법에 대하여 연구하던 중, 알루미늄 기재 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하고 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 일 구조를 유도하여 계층구조를 형성한 후, 불소계 화합물을 이용하여 상기 계층구조를 개질한 알루미늄 기재가 172° 이상의 높은 접촉각을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) 대한기계학회, 5, (2010) 405-407;
 (비특허문헌 0002) Nano-Micro Letters, 3(3), 160-165 (2011);
 (비특허문헌 0003) Journal of Materials Science, 45, (2010) 4963-4969;
 (비특허문헌 0004) Chinese Physics B, 21(12), 126801 (2012).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 제공하는데 있다.
 [0015] 본 발명의 다른 목적은 상기 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 알루미늄 기재를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여
 [0017] 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및
 [0018] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 제공한다.
 [0019] 또한, 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);
 [0020] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및
 [0021] 상기 단계 2는 알루미늄(Al) 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 제공한다.
 [0022] 나아가, 본 발명은 상기 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 알루미늄 기재를 제공한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기체는 알루미늄 기재 표면을 마이크로 테라스 구조 및 나노 잎 구조를 포함하는 계층구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질됨으로써 현저히 우수한 초소수성을 가질 뿐만 아니라, 알루미늄 기재 표면의 개질된 계층구조는 우수한 내구성을 가짐으로써 저온, 상온 및 고온에서 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없으므로 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명에 따른 실험에 1에서 산성 용액 처리 시간에 따른 마이크로 테라스 구조의 형성 정도를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영한 사진이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 실험에 2에서 염화나트륨 수용액 처리 시간에 따른 알루미늄 기재 표면에 대한 나노 잎 구조의 형성 정도를 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영 및 접촉각 측정한 결과를 도시한 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 실험에 2에서 염화나트륨 수용액 처리 시간에 따른 나노 잎 구조의 $25 \times 10^4 \text{ nm}^2$ 당 밀도를 도시한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실험에 2에서 염화나트륨 수용액을 20분 동안 처리한 알루미늄 기재의 -15°C , 공기 중 및 150°C 에서 시간 경과에 따른 접촉각 및 슬라이딩 각도를 도시한 그래프이다(A는 상온 조건; B는 150°C 의 고온 조건; 및 C는 -15°C 의 저온 조건의 결과를 나타낸 것이다).
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 2에서 가공된 알루미늄 기재 표면에 대한 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영 및 접촉각 측정한 결과를 도시한 사진이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 2에서 가공된 알루미늄 기재의 -15°C , 공기 중 및 150°C 에서 시간 경과에 따른 접촉각 및 슬라이딩 각도를 도시한 그래프이다(A는 상온 조건; B는 150°C 의 고온 조건; 및 C는 -15°C 의 저온 조건의 결과를 나타낸 것이다).
- 도 7은 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- 도 8은 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1); 및
- [0027] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 잎 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 제공한다.
- [0028] 이하, 본 발명에 따른 상기 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.
- [0029] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성시키는 단계로서, 보다 구체적으로는 알루미늄(Al) 기재를 산성용액에 침적시킴으로써 마이크로 크기의 테라스 구조, 즉 주사위(dice) 형태의 결정들이 알루미늄(Al) 기재 표면에 적층되는 구조를 형성하는 단계이다.
- [0030] 이때, 본 발명에 따른 상기 산성 용액으로는 예를 들면, 불소산, 염산, 브롬산 또는 이들의 2 이상의 혼합용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 불소산과 염산을 1 대 10-20의 부피 비율로 혼합한 용액을 사용할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 5초 내지 15초 동안 산화처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 산화처리를 5초 미만으로 수행할 경우, 미세구조 변화가 발생하기에 충분한 시간이 주어지지 않아 표면의 변화가 일어나지 않는 문제가 있으며, 15초를 초과하는 경우에는 긴 습식 식각의 진행으로 인하여 주사위 형태

의 결정이 손상을 받으면서 테라스 구조가 파괴되는 문제가 있다(실험예 1 참조).

[0033] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 90℃ 내지 110℃의 온도에서 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 일 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계로서, 상기 단계 1에서 형성된 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 일 구조가 유도된 계층구조를 형성함으로써 표면 거칠기를 최대화하고 이로 인하여 소수성을 극대화시키는 단계이다.

[0034] 이때, 본 발명에 따른 상기 단계 2의 할로젠 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl), 브롬화나트륨(NaBr) 또는 이들의 2 이상의 혼합물이 용해된 수용액을 사용할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 2의 계층구조 유도는 10분 이상 수행될 수 있다. 바람직하게는 10분 내지 60분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0036] 상기 계층구조를 유도하는 시간이 10분 미만인 경우, 나노 일 구조가 충분히 형성되지 않아 소수성이 저하되는 문제가 있으며, 계층구조를 유도하는 시간이 60분을 초과하는 경우에는 60분을 초과하여 수행하였을 경우 형성되는 나노 일 구조의 형성높이, 깊이 및 형태 정도가 60분 경과하였을 때와 그 값이 동일하므로 60분을 초과하여 수행함으로 인한 시간적 가공효율이 감소하는 문제가 있다(실험예 2 참조).

[0037] 나아가, 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 형성되는 나노 일 구조의 두께는 5 nm 내지 50 nm로 유도될 수 있으며, 바람직하게는 10 nm 내지 15 nm로 유도될 수 있다.

[0038] 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 알루미늄 기재 표면에 마이크로 테라스 구조 및 나노 일 구조를 포함하는 계층구조로 구현함으로써 172° 이상의 접촉각을 나타내는 우수한 초소수성을 갖는다. 또한, 알루미늄 기재 표면의 계층구조는 우수한 내구성을 가져 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없다는 장점이 있다(실험예 3 참조).

[0039] 따라서, 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법은 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어 용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소재의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성하는 단계(단계 1);

[0041] 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 일 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계(단계 2); 및

[0042] 상기 단계 2는 알루미늄(Al) 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 제공한다.

[0043] 이하, 본 발명에 따른 상기 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0044] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 본 발명은 알루미늄(Al) 기재를 산성용액으로 식각하여 표면에 마이크로 테라스 구조를 형성시키는 단계로서, 보다 구체적으로는 알루미늄(Al) 기재를 산성용액에 침적시킴으로써 마이크로 크기의 테라스 구조, 즉 주사위(dice) 형태의 결정들이 알루미늄(Al) 기재 표면에 적층되는 구조를 형성하

는 단계이다.

[0045] 이때, 본 발명에 따른 상기 산성 용액으로는 예를 들면, 불소산, 염산, 브롬산 또는 이들의 2 이상의 혼합용액을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 불소산과 염산을 1 대 10-20의 부피 비율로 혼합한 용액을 사용할 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 5초 내지 15초 동안 산화처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기 산화처리를 5초 미만으로 수행할 경우, 미세구조 변화가 발생하기에 충분한 시간이 주어지지 않아 표면의 변화가 일어나지 않는 문제가 있으며, 15초를 초과하는 경우에는 긴 습식 식각의 진행으로 인하여 주사위 형태의 결정이 손상을 받으면서 테라스 구조가 파괴되는 문제가 있다(실험예 1 참조).

[0048] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 마이크로 테라스 구조가 표면에 형성된 알루미늄(Al) 기재를 90℃ 내지 110℃의 온도에서 할로젠 이온을 포함하는 수용액으로 처리하여 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 일 구조가 유도된 계층구조를 형성하는 단계로서, 상기 단계 1에서 형성된 마이크로 테라스 구조상에 나노 크기의 일 구조가 유도된 계층구조를 형성함으로써 표면 거칠기를 최대화하고 이로 인하여 소수성을 극대화시키는 단계이다.

[0049] 이때, 본 발명에 따른 상기 단계 2의 할로젠 이온을 포함하는 수용액은 불화나트륨(NaF), 염화나트륨(NaCl), 브롬화나트륨(NaBr) 또는 이들의 2 이상의 혼합물이 용해된 수용액을 사용할 수 있다.

[0050] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 2의 계층구조 유도는 10분 이상 수행될 수 있다. 바람직하게는 10분 내지 60분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 계층구조를 유도하는 시간이 10분 미만인 경우, 나노 일 구조가 충분히 형성되지 않아 소수성이 저하되는 문제가 있으며, 계층구조를 유도하는 시간이 60분을 초과하는 경우에는 60분을 초과하여 수행하였을 경우 형성되는 나노 일 구조의 형성넓이, 깊이 및 형태 정도가 60분 경과하였을 때와 동일하므로 60분을 초과하여 수행함으로써 인한 가공효율이 감소하는 문제가 있다(실험예 2 참조).

[0052] 나아가, 본 발명에 따른 상기 단계 2에서 형성되는 나노 일 구조의 두께는 5 nm 내지 50 nm로 유도될 수 있으며, 바람직하게는 10 nm 내지 15 nm로 유도될 수 있다.

[0053] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2는 알루미늄 기재 표면을 불소계 화합물로 표면개질하는 단계이다. 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법은 물리적으로 표면적을 최대화시키는 계층구조를 알루미늄 기재 표면에 구현함으로써 알루미늄 기재 표면에 초소수성을 부여함과 동시에 화학적으로 알루미늄(Al) 기재 표면의 계층구조상에 불소계 화합물로 개질하여 표면 에너지를 감소시킴으로써 초소수성을 극대화하여 172° 이상의 접촉각을 갖게 한다(도 5 참조).

[0054] 이때, 상기 불소계 화합물로는 예를 들면, 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 사

용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 또한, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 불소계 화합물로 개질된 알루미늄(Al) 기재를 90℃ 내지 110℃에서 0.5시간 내지 2시간 동안 열처리하는 하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 알루미늄 기재 표면에 마이크로 테라스 구조 및 나노 잎 구조를 포함하는 계층구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질되어 가공됨으로써 물에 대한 172° 이상의 접촉각을 나타내는 현저히 우수한 초소수성을 갖는다. 또한, 알루미늄 기재 표면의 계층구조는 우수한 내구성을 가져 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없다는 장점이 있다(실험예 3 참조).

[0057] 따라서, 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법은 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0058] 나아가, 본 발명은 상기 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공방법에 의해 표면이 초소수화된 알루미늄 기재를 제공한다.

[0059] 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 알루미늄 기재 표면에 마이크로 테라스 구조 및 나노 잎 구조를 포함하는 계층구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질되어 가공됨으로써 물에 대한 172° 이상의 접촉각을 나타내는 현저히 우수한 초소수성을 갖는다. 또한, 알루미늄 기재 표면의 계층구조는 우수한 내구성을 가져 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없다는 장점이 있다(실험예 3 참조).

[0060] 따라서, 본 발명에 따른 표면이 초소수화된 알루미늄 기재는 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0061] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0062] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0063] <실시예 1> 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공 1

[0064] 단계 1: 마이크로 테라스 구조 형성

[0065] 먼저, 2.5 mL의 불소산(HF)와 40 mL의 염산(HCl)을 12.5 mL의 증류수에 혼합하여 식각 용액을 준비하였다. 그 후, 2 cm × 2 cm × 0.03 cm 크기의 알루미늄 기재 시편을 상온에서 식각 용액에 10초 동안 침적시켰다. 10초가 경과하면 증류수로 식각 용액을 세척하여 마이크로 테라스 구조가 형성된 알루미늄 기재를 얻었다.

[0066] 단계 2: 나노 크기의 잎 구조 형성

[0067] 1 중량%의 염화나트륨 수용액(50 mL)을 준비하고, 100℃로 가열한 다음, 준비된 염화나트륨 수용액에 상기 단계 1에서 얻은 알루미늄 기재를 투입시켜 20분 동안 등온방치시켰다. 그 후, 증류수로 염화나트륨 수용액을 세척하여 나노 크기의 잎 구조가 형성된 알루미늄 기재를 얻었다.

[0068] <실시예 2> 초소수성 알루미늄 기재 표면의 가공 2**[0069] 단계 1: 마이크로 테라스 구조 형성**

[0070] 먼저, 2.5 mL의 불소산(HF)와 40 mL의 염산(HCl)을 12.5 mL의 증류수에 혼합하여 식각 용액을 준비하였다. 그 후, $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.03\text{ cm}$ 크기의 알루미늄 기재 시편을 상온에서 식각 용액에 10초 동안 침적시켰다. 10초가 경과하면 증류수로 식각 용액을 세척하여 마이크로 테라스 구조가 형성된 알루미늄 기재를 얻었다.

[0071] 단계 2: 나노 크기의 잎 구조 형성

[0072] 1 중량%의 염화나트륨 수용액(50 mL)을 준비하고, 100℃로 가열한 다음, 준비된 염화나트륨 수용액에 상기 단계 1에서 얻은 알루미늄 기재를 투입시켜 20분 동안 등온방치시켰다. 그 후, 증류수로 염화나트륨 수용액을 세척하여 나노 크기의 잎 구조가 형성된 알루미늄 기재를 얻었다.

[0073] 단계 3: 계층구조의 불소계 화합물 개질

[0074] 트라이클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란(PFOS, 0.048 g)을 10 mL의 헥산에 용해시킨 용액에 상기 단계 2에서 제조된 알루미늄 기재를 상온에서 20분 동안 침적시켰다. 그 후, 알루미늄 기재를 건조하고 100℃에서 열처리하여 표면이 불소계 화합물로 개질된 알루미늄 기재를 얻었다.

[0075] <실험예 1> 마이크로 테라스 구조 공정의 최적화

[0076] 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면을 구현하기 위하여 기초가 되는 표면 구조인 마이크로 테라스 구조의 형성공정을 최적화하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0077] 먼저, 2.5 mL의 불소산(HF)와 40 mL의 염산(HCl)을 12.5 mL의 증류수에 혼합하여 식각 용액을 준비하였다. 그 후, $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.03\text{ cm}$ 크기의 알루미늄 기재 시편을 5개준비하고, 이를 상온에서 식각 용액에 각각 1초, 5초, 10초, 20초 또는 30초 동안 침적시켰다. 식각이 종료되면 증류수로 식각 용액을 세척하였으며, 제조된 알루미늄 기재 표면의 마이크로 테라스 구조 형성 정도를 평가하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영하였다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0078] 도 1에 나타난 바와 같이, 알루미늄 기재 표면의 마이크로 테라스 구조 형성은 산성용액인 식각 용액인 산성 용액의 처리 시간에 따라 현저히 상이한 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 알루미늄 기재를 식각 용액으로 1초 및 5초 동안 처리한 경우, 알루미늄 기재 표면의 미세구조 변화는 관찰되지 않는 것을 확인되었다. 또한, 20초 및 30초 동안 식각 용액을 처리한 경우에는 긴 습식 식각으로 주사위 형태의 결정이 손상되어 테라스 구조가 파괴되는 것으로 확인되었다. 반면, 10초로 처리한 경우, 주사위(dice) 형태의 결정들이 적층되어 마이크로 크기의 테라스 구조가 형성되는 것으로 확인되었다. 이는 알루미늄이 입정정 결정구조를 지니고 있으며, 가장 에너지가 낮은 (111)면이 노출되는 방식으로 습식 식각이 발생하여 주사위 모양의 결정형태를 나타낸다. 그러나, 습식 식각 시간이 길어질 경우 주사위 모양의 결정의 모서리 부분이 급속히 식각이 발생하면서 테라스 구조가 파괴되는 것을 의미한다.

[0079] 이로부터, 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면을 가공하기 위하여 수행되는 알루미늄 기재 표면에 마이크로 테라스 구조 형성은 5 내지 15초 이내로 수행되는 것 마이크로 테라스 구조 형성 효율이 우수한 것을 알 수 있다.

[0080] <실험예 2> 나노 잎 구조 공정의 최적화

[0081] 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면을 구현하기 위하여 마이크로 테라스 구조상에 계층구조를 형성하는 나노 잎 구조의 형성공정을 최적화하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0082] 1 중량%의 염화나트륨 수용액(50 mL)을 준비하고 100℃로 가열한 다음, 준비된 염화나트륨 수용액에 2 cm × 2 cm × 0.03 cm 크기의 알루미늄 기재 시편 4개를 준비하여 이를 투입시켜 각각을 10분, 20분, 30분 또는 40분 동안 등온방치시켰다. 그 후, 증류수로 염화나트륨 수용액을 세척하였으며, 제조된 알루미늄 기재 표면의 나노 및 구조 형성 정도를 평가하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영하였다. 또한, 알루미늄 기재 표면에 형성된 일 구조의 밀도를 500 nm × 500 nm 면적당 평균 일 구조수로 측정하여 형성 정도를 평가하였다. 나아가, 20분 동안 염화나트륨 수용액에 처리하여 제조된 알루미늄 기재를 -15℃, 공기 중 및 150℃에서 30일 동안 방치하고, 5일 간격으로 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)를 이용하여 접촉각을 측정하여 측정된 접촉각 크기를 통한 나노 및 구조의 내구성을 평가하였다. 상기 결과를 도 2 내지 도 4에 나타내었다.

[0083] 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 알루미늄 기재 표면의 나노 및 구조의 형성 정도는 할로겐 이온이 포함된 수용액의 처리 시간에 따라 상이한 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 도 2 및 도 3을 통하여 알루미늄 기재를 염화나트륨 수용액으로 10분 처리한 경우에는 나노 및 구조의 밀도는 $25 \times 10^4 \text{ nm}^2$ 당 약 7로서 충분한 밀도의 나노 및 구조가 유도되지 않으며, 이로 인하여 알루미늄 기재의 소수성을 나타내는 접촉각은 151°로 초소수성이 구현되기는 하나, 그 정도가 다소 낮은 것을 알 수 있다. 반면, 염화나트륨 수용액으로 20분 이상 처리하는 경우에는 나노 및 구조의 밀도는 $25 \times 10^4 \text{ nm}^2$ 당 약 8 이상으로서 충분한 밀도의 나노 및 구조가 유도되는 것을 확인되었으며, 이로 인하여 알루미늄 기재 표면에서의 접촉각은 약 164° 이상으로 그 정도가 우수한 것을 알 수 있다. 나아가, 염화나트륨 수용액으로 20분 이상 처리한 경우의 나노 및 구조의 두께는 10 nm - 15 nm인 것으로 확인되었다. 이와 더불어, 도 4를 통하여 염화나트륨 수용액으로 20분 동안 처리한 알루미늄 기재 시편의 경우 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 물에 대한 접촉각 및 슬라이딩 각도가 유지되는 것을 알 수 있다. 이로부터 본 발명에 따른 초소수성 알루미늄 기재 표면을 가공하기 위하여 수행되는 알루미늄 기재 표면에 나노 및 구조 형성은 20분 이상 수행되는 것 형성 효율이 우수하며, 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 나노 및 구조의 변형이 발생되지 않음을 통하여 알루미늄 기재 표면의 개질된 계층구조의 내구성이 현저히 우수한 것을 알 수 있다.

[0084] <실험예 3> 본 발명에 따라 가공되는 알루미늄 기재 표면의 초소수성 평가

[0085] 본 발명에 따라 가공되는 알루미늄 기재 표면의 초소수성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0086] 본 발명에 따른 상기 실시예 2에서 가공된 알루미늄 기재 표면의 계층 구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 촬영을 수행하였다. 또한, 가공으로 인한 알루미늄 기재 표면의 초소수성을 평가하기 위하여 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE) 표면의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 또한, -15℃, 공기 중 및 150℃에서 72시간 동안 방치하였다. 그 후, 방치 경과시간에 따라 접촉각 측정기(DFK61AUC02, IMAGINGSOURCE)를 이용하여 접촉각 및 슬라이딩 각도를 측정하고, 측정된 접촉각 및 슬라이딩 각도 크기를 통하여 나노 및 구조의 내구성을 평가하였다. 상기 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0087] 도 5 및 도 6에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 초소수성 및 내구성이 현저히 우수한 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 도 5의 주사전자현미경 사진을 통하여 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 알루미늄 기재는 표면이 마이크로 테라스 구조상에 나노 및 구조가 유도된 계층 구조를 이루는 것을 확인할 수 있으며, 물에 대한 접촉각이 172° 이상인 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 6을 통하여 알루미늄 기재 표면의 계층 구조는 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 물에 대한 접촉각 및 슬라이딩 각도가 유지되는 것을 알 수 있다.

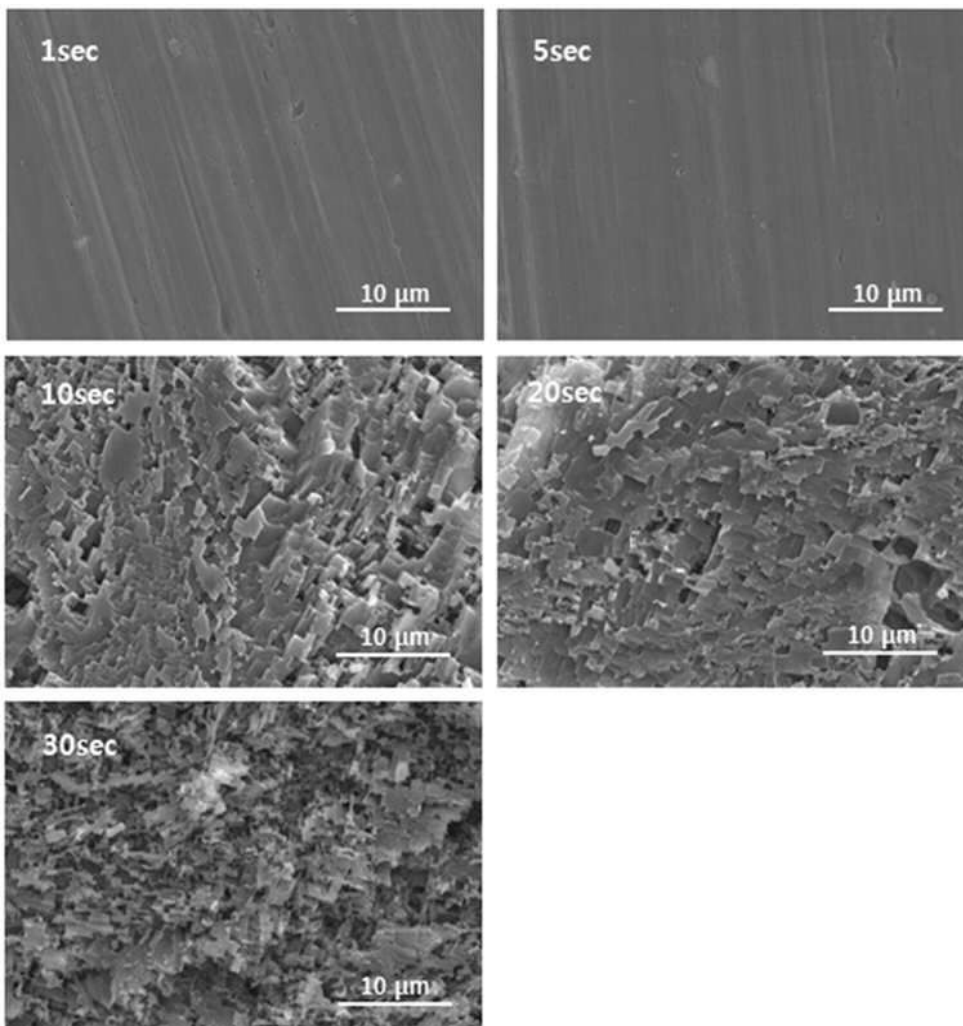
[0088] 이로부터 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 마이크로 테라스 구조상에 나노 및 구조가 유도된 계층 구조에 불소화계 화합물로 개질되어 물에 대한 172° 이상의 접촉각을 갖는 현저히 우수한 초소수성이 구현되는 것을 알 수 있을 뿐만 아니라, 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 제조되는 나노 및 구조의 변형이 발생되지 않

음을 통하여 알루미늄 기재 표면의 개질된 계층구조의 내구성이 현저히 우수한 것을 알 수 있다.

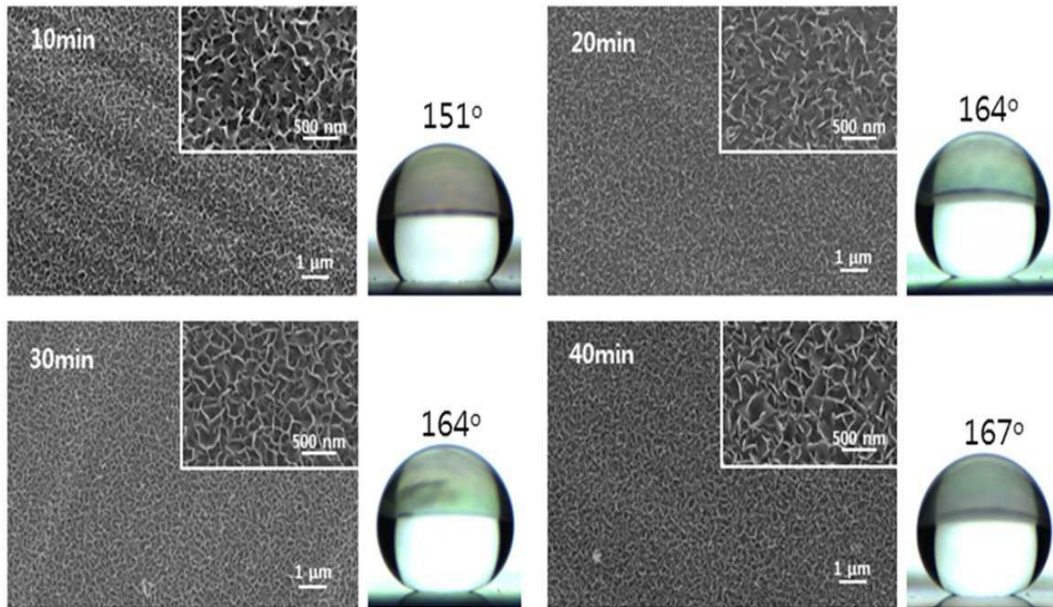
[0089] 따라서, 본 발명에 따라 가공된 알루미늄 기재는 알루미늄 기재 표면을 마이크로 테라스 구조 및 나노 잎 구조를 포함하는 계층구조로 구현한 후 불소계 화합물로 표면 개질됨으로써 현저히 우수한 초소수성을 나타낼 뿐만 아니라, 알루미늄 기재 표면의 계층구조는 우수한 내구성을 가져 저온, 상온 및 고온에서도 장시간 동안 구조의 변형이 없으며, 이로 인하여 발현된 초소수성의 온도 및 시간적 한계가 없으므로 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션; 노트북, PC 등의 전자기기; TV, 오디오 등의 고급 가전제품; 주방용품; 엘리베이터 내장재; 인테리어용 건물 내외장재; 간판; 욕실자재; 자동차 강판, 자동차 유리 등의 자동차 소재; 전자제품 소자의 분리막 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

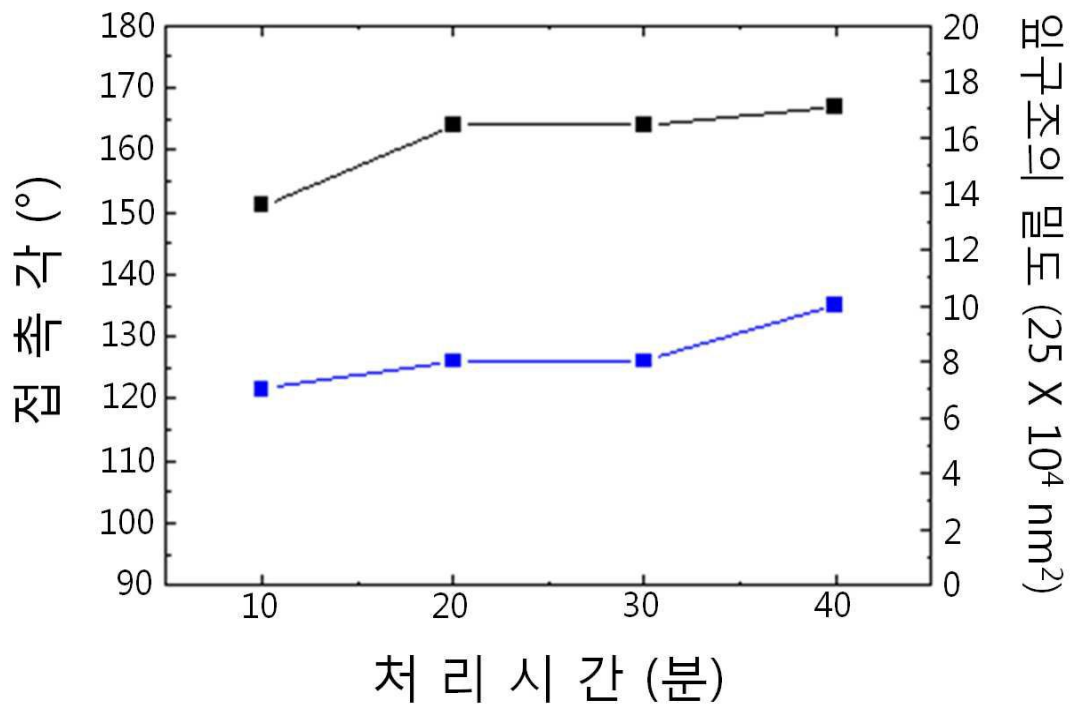
도면1



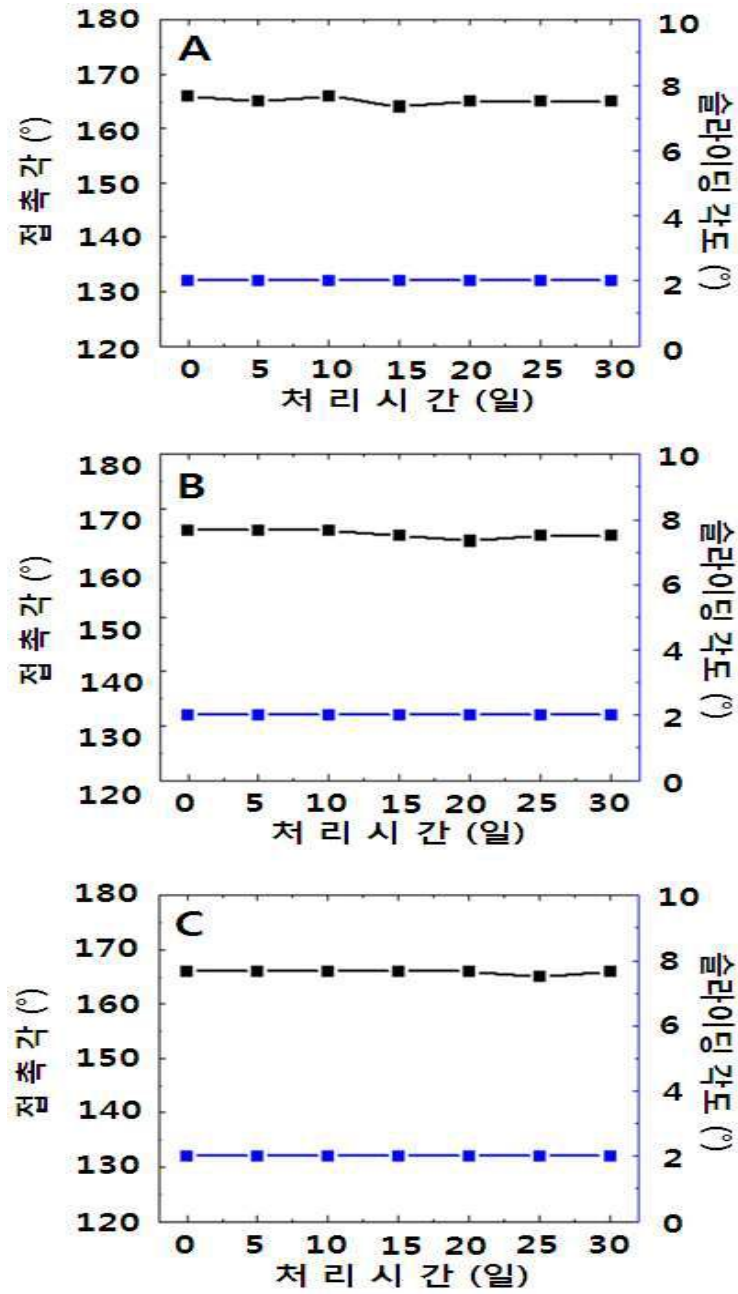
도면2



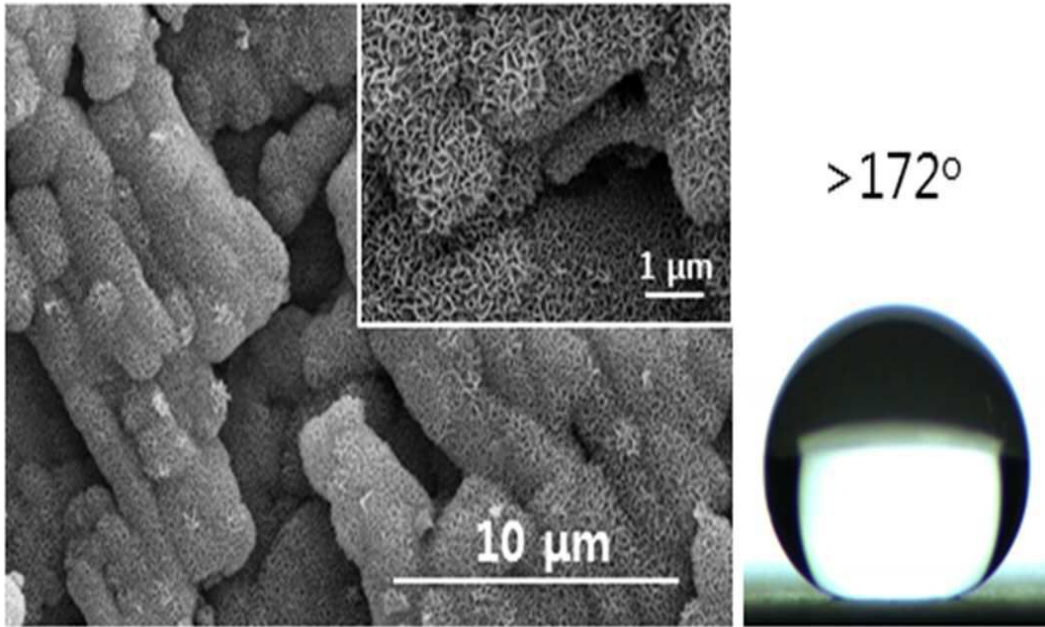
도면3



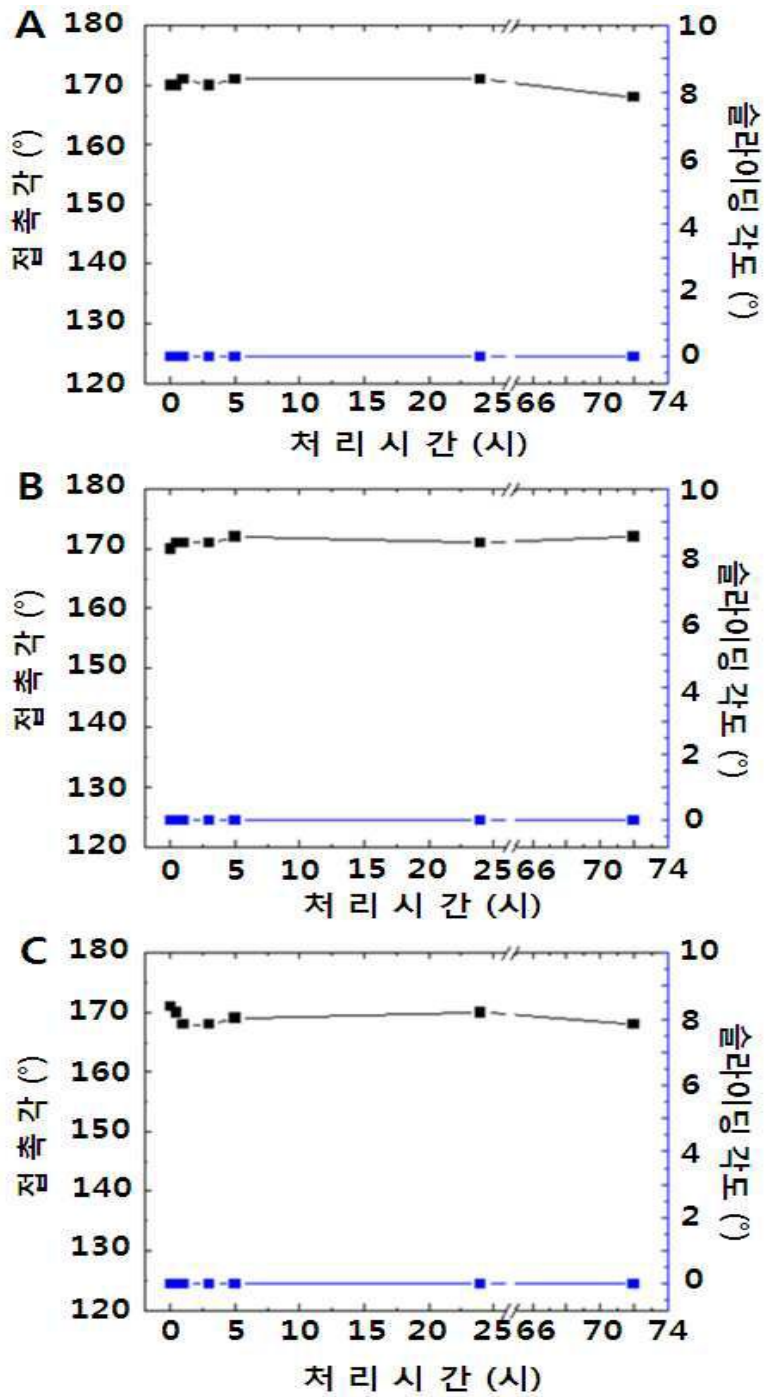
도면4



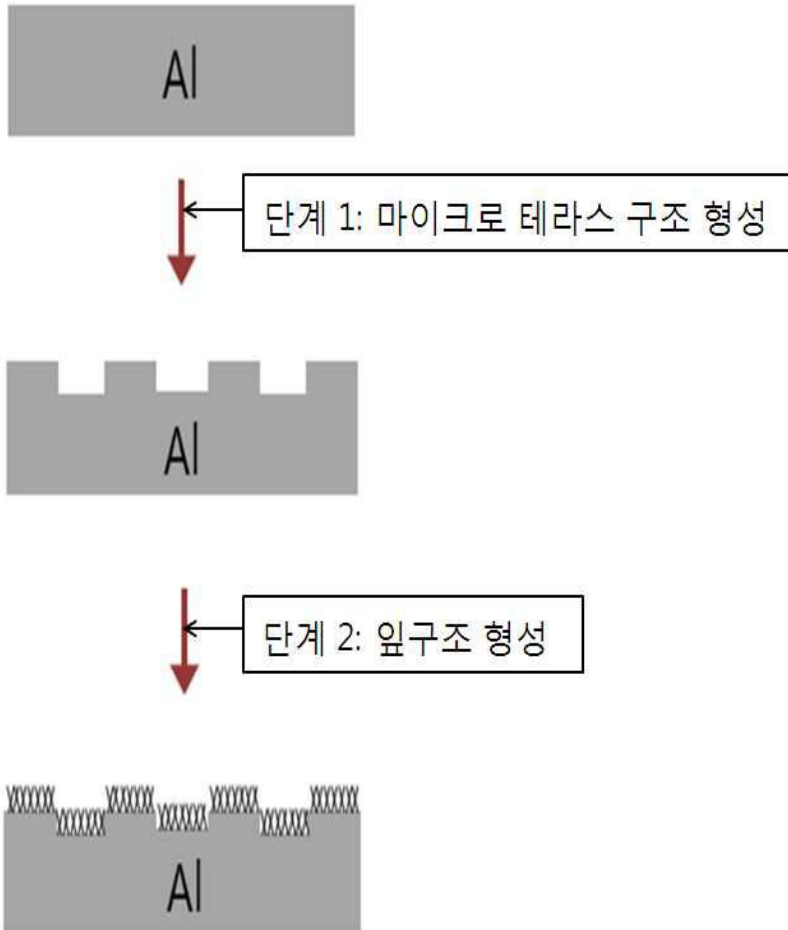
도면5



도면6



도면7



도면8

