



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005259
(43) 공개일자 2017년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/02 (2006.01) C25D 11/12 (2006.01)
C25D 11/16 (2006.01) C25F 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25D 11/02 (2013.01)
C25D 11/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0094483
(22) 출원일자 2015년07월02일
심사청구일자 2015년07월02일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자
주진수
서울특별시 중랑구 신내로21길 16, 525동 402호(묵동, 신내5단지두산아파트)

홍영기
서울특별시 성북구 송인로2길 61 103동 1603호 (길음동, 동부센트레빌아파트)

(74) 대리인
김등용, 김홍석

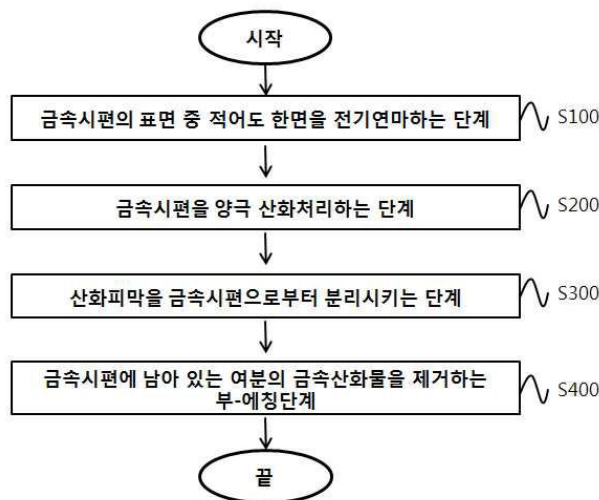
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법은 금속시편을 양극 산화처리(anodizing)하는 단계 및 상기 양극 산화처리로 인해 상기 금속시편에 형성되는 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계를 포함하고, 상기 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계는 상기 상기 금속시편에 역방향 전압(Reverse Bias)을 인가하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C25D 11/16 (2013.01)

C25F 3/20 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M3A6B3063710

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 글로벌프런티어사업

연구과제명 전자기 파동에너지 극한제어 기술

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2014.09.01 ~ 2016.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법으로서,

금속시편을 양극 산화처리(anodizing)하는 단계; 및

상기 양극 산화처리로 인해 상기 금속시편에 형성되는 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계를 포함하고,

상기 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계는 상기 상기 금속시편에 역방향 전압(Reverse Bias)을 인가하는 것을 특징으로 하는 양극 산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속시편을 양극 산화처리하는 단계는

상기 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면을 산성 전해질 용액에 담귀, 상기 금속시편에 양극 산화처리를 위한 순방향 전압(Forward Bias)을 인가하는 사전-양극산화단계;

상기 사전-양극산화단계로 인해 생성된 사전-산화피막(Pre-Anodized Oxide Layer)을 제거하는 주-에칭단계; 및

상기 주-에칭단계를 통해 텍스처링(texturing)된 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면을 산성수용액에 담그고, 텍스처링된 상기 금속시편에 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하여 주-산화피막(Main-Anodized Oxide Layer)을 형성시키는 주-양극산화단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 주-산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리하는 주-산화피막 분리단계 이후,

금속시편에 남아 있는 여분의 금속산화물을 제거하기 위한 부-에칭단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 사전-양극산화단계, 상기 주-에칭단계, 상기 주-양극산화단계, 상기 주-산화피막 분리단계 및 상기 부-에칭단계를 적어도 2회이상 반복 수행하는 것을 특징으로 하는 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속시편을 양극 산화처리하는 단계 이전에,

상기 금속시편의 표면 중 적어도 한면을 전기연마(electro polishing)하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 6

(a) 알루미늄 시편을 준비하는 단계;

- (b) 상기 알루미늄 시편의 표면을 과염소산(perchloric acid)과 에탄올이 포함된 용액에서 전기연마하는 단계;
- (c) 상기 전기연마된 알루미늄 시편을 황산수용액에 담귀 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 인가하는 사전-양극산화단계;
- (d) 상기 사전-양극산화단계로 인해 생성된 사전-산화알루미늄(Pre-AAO)을 크롬산 수용액을 이용하여 제거하는 주-에칭단계;
- (e) 상기 주-에칭단계를 통해 텍스처링(texturing)된 알루미늄 시편의 적어도 하나 이상의 표면을 황산수용액에 담그고, 텍스처링된 상기 알루미늄 시편에 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하여 주-산화알루미늄(Main-AAO)을 형성시키는 주-양극산화단계; 및
- (f) 상기 주-양극산화단계로 인해 생성된 주-산화알루미늄을 상기 알루미늄 시편에서 분리하기 위해 상기 알루미늄 시편에 역방향 전압을 인가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (f)단계 이후,

- (g) 상기 알루미늄 시편에 남아 있는 여분의 산화알루미늄을 제거하기 위한 부-에칭단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

- 상기 (c)단계 내지 (g)단계를 적어도 2회 이상 반복하는 것을 특징으로 하는 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법에 관한 것으로서, 고효율 및 친환경적인 공정을 통해서 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산성전해질(Acidic Electrolyte)에서 금속에 전기장(Electric Field)을 가하면 금속표면에 나노다공성(Nanoporous)구조를 가지는 산화층(Oxide Layer)이 형성되며, 이와같은 현상을 양극산화(Anodization)라 한다.

[0003] 도1은 금속의 표면에 형성된 나노 다공성 구조를 갖는 산화피막의 모식도이다.

[0004] 양극산화된 나노다공성 산화피막은 도1과 같이 육각형단위셀(Hexagonal Unit Cell)이 주기적으로 배치된 벌집구조(Honeycomb Structure)를 가지며, 단위셀의 정중앙에 중횡비(Aspect Ratio)가 상대적으로 큰 나노기공(Nanopore)이 존재한다.

[0005] 양극산화기술은 금속표면의 부식방지를 위한 보호층을 형성하는 유서깊은 기술이다. 최근에는 기능성 나노구조체(Nanostructure)를 제작하기 위한 나노다공성 템플레이트, 필터, 에너지저장 및 바이오분야 등에 적용하는 연구들이 활발히 진행되고 있다.

[0006] 이를 위해서는 나노기공들이 넓은영역에서 규칙적으로 정렬된 양극산화된 산화금속이 필요하며, 제작된 산화피막을 금속시편에서 분리하는 과정과 산화층장벽(Barrier Oxide Layer)을 제거하여 나노기공(Nanopore)의 양쪽을 개방하는 과정이 선택적으로 수반되어야한다.

[0007] H. Masuda에 의해 보고된 2단계 양극산화기술(2-Step Anodization)은 성장속도가 상대적으로 느린MA(Mild Anodizing)을 두번 반복하여 상대적으로 넓은 영역에서 규칙적으로 정렬된 나노다공성 산화알루미늄(Anodic

Aluminum Oxide, AAO)를 제작할 수 있는 방법이다.

- [0008] 구체적 제작 과정은 사전-양극산화(Pre-Anodizing) 공정을 통해 형성된 AAO를 화학적식각(Chemical Etching)을 통해 제거하여 알루미늄 표면을 텍스처링(Texturing)한 후, 주-양극산화공정을 다시 진행하면 양극 바이어스(Anodic Bias)에 의한 전기장을 주기적으로 집중시킬수 있다.
- [0009] 그 결과로서 균일한 지름을 가지는 나노기공(Nanopore)이 형성된다. 알루미늄의 표면거칠기를 감소시키기 위한 전기연마(Electro-polishing)과정은 텍스처링에 소요되는 시간을 줄이기 위한 목적을 가지고 있다. 이와 같이 제작된 AAO를 남아있는 알루미늄에서 분리하기 가장 널리 사용되는 방법은 염화수은(Mercury Chloride: HgCl₂)이나 염화구리(Copper Chloride) 용액으로 알루미늄을 용해시키는것이다. 이 과정에서 알루미늄 제거용 시약이 나노기공 내부로 진입하는 현상을 방지하기 위해 AAO의 상부(Barrier Oxide 반대쪽)를 유기(Organic) 물질로 코팅하는 과정이 추가되기도 하며, 분리된 AAO를 상기 응용분야에 적합한 형태로 가공하기 위해 산화층 장벽제거 및 나노기공 확장(Nanopore Widening)과정등을 거친다.
- [0010] AAO를 형성하는 양극산화단계와 AAO를 알루미늄에서 분리하는 단계로 구성된 종래의 기술은 전체공정에 소요되는 시간이 매우 길며, 인체 및 환경에 유독한 시약을 사용해야하고, 자원을 효율적으로 사용하지 못하는 등의 단점을 가지고 있다.
- [0011] 공정시간의 경우, 종래기술은 AAO 성장속도가 느린 상대적으로 MA(Mild Anodizing)을 두차례 반복해야 하는 2단계 양극산화에 소요되는 시간에 추가로 남아있는 알루미늄을 용해하는 시간도 고려해야 한다.
- [0012] 위와 같은 문제점을 극복하기 위해 제안된 HA(Hard Anodizing)은 AAO의 성장속도 및 규칙성을 크게 향상시킬수 있으나, 높은 Anodic Current에 의한 발열을 제어하기 위해 고가의 냉각장비가 필요하다. 또한, 나노기공의 크기(지름)가 작은 AAO를 얻을수 없으므로 응용분야에 제약이 있다.
- [0013] 또한, AAO분리과정에서 사용되는 염화수은(HgCl₂)은 인체 및 환경에 매우 유해한 물질이다. 또한, 알루미늄의 두께에 따라 결정되는 용해시간을 줄이기 위해 얇은 시편을 사용하는 경우 취급에 어려움이 있다.
- [0014] 최근에는 펄스타입의 양극바이어스(Pulse-Type Anodic Bias)를 이용하여 알루미늄으로부터 AAO를 직접 분리하는 연구결과들이 보고되었으나, 분리용 전해질(Detaching Electrolyte)로 부탄디온(Butanedione)이나 과염소산(Perchloric Acid)기반의 용액등과 같이 유독하거나 반응성이 높은 위험한 시약을 사용해야 한다. 또한, 양극산화용 전해질과 분리용 전해질이 다르기 때문에 세척단계가 추가되는 등 공정의 복잡성이 증가하는 단점이 있다.
- [0015] 또한, 기존에 사용되는 AAO분리기술은 남아있는 알루미늄을 녹여서 제거하기때문에 재사용할수 없는 단점이 있다.
- [0016] 마지막으로, 위에 언급된 종래기술은 알루미늄 시편의 단일표면(Mono-Surface)에만 적용되므로, 전체공정을 통해 1개의 AAO만을 제작할수 있다. 또한, 다각형(Polygonal)형태의 시편을 사용하는 경우, 대상표면(Target Surface) 이외의 다른 표면들에 대한 양극산화방지 처리과정 또는 장치가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 목적은 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 효율을 개선시키는 방법을 제공하는데 있으며, 제작과정에서 발생할 수 있는 오염물질의 사용이 필요치 않은 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법은 금속시편을 양극 산화처리(anodizing)하는 단계 및 상기 양극 산화처리로 인해 상기 금속시편에 형성되는 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계를 포함하고, 상기 나노다공성 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계는 상기 상기 금속시편에 역방향 전압(Reverse Bias)을 인가하는 단계를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노 다공성 템플레이트 제작방법은 (a) 알루미늄 시편을 준비하는 단계, (b) 상기 알루미늄 시편의 표면을 과염소산(perchloric acid)과 에탄올이 포함된 용액에서 전기연마하는 단계, (c) 상기 전기연마된 알루미늄 시편을 황산수용액에 담궈 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 인가하는 사전-양극산화단계, (d) 상기 사전-양극산화단계로 인해 생성된 사전-산화알루미늄(Pre-AAO)을 크롬산 수

용액을 이용하여 제거하는 주-에칭단계, (e) 상기 주-에칭단계를 통해 텍스처링(texturing)된 알루미늄 시편의 적어도 하나 이상의 표면을 황산수용액에 담그고, 텍스처링된 상기 알루미늄 시편에 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하여 주-산화알루미늄(Main-AAO)을 형성시키는 주-양극산화단계 및 (f) 상기 주-양극산화단계로 인해 생성된 주-산화알루미늄을 상기 알루미늄 시편에서 분리하기 위해 상기 알루미늄 시편에 역방향 전압을 인가하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법에 의하면 금속의 여러면을 동시에 양극산화하기 때문에, MA(Mild Anodizing) 조건에 기반한 2단계 양극산화(2-Step Anodization)방법을 사용하더라도 나노 다공성 산화피막의 제작효율을 크게 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법에 의하면 종래기술과 달리 인체 및 환경유해성을 크게 감소시킬수 있다.
- [0022] 또한 금속시편을 녹이지 않고 나노 다공성 산화피막을 분리하기 때문에 공정시간을 크게 단축할수 있으며, 남아 있는 금속을 재사용할수 있기 때문에 자원을 효율적으로 활용할수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도1은 금속의 표면에 형성된 나노다공성 구조를 갖는 산화피막의 모식도이다.
- 도2는 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법의 순서도이다.
- 도3은 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법의 상세순서도이다.
- 도4는 본 발명인 나노다공성 템플레이트 제작방법을 반복하여 양극 산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 순서도이다.
- 도5는 알루미늄시편을 이용한 본 발명의 실시예인 양극산화된 산화알루미늄 나노다공성 템플레이트를 제작하는 순서도이다.
- 도6은 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작을 위한 전극배치도이다.
- 도7은 알루미늄 시편에 가해지는 역전압의 세기에 따른 전류-시간 변화를 도시한 그래프이다.
- 도8은 실제 알루미늄 시편과 분리된 나노다공성 주-산화알루미늄피막의 실제사진이다.
- 도9는 알루미늄 시편을 이용하여 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트의 실제 제작 흐름도이다.
- 도10은 하나의 알루미늄 시편으로 연속해서 여섯 번의 나노다공성 템플레이트 제작과정을 반복수행한 결과를 측정한 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope: SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 명세서에 개시되어 있는 본 발명의 개념에 따른 실시 예들에 대해서 특정한 구조적 또는 기능적 설명은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시 예들을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 개념에 따른 실시 예들은 다양한 형태들로 실시될 수 있으며 본 명세서에 설명된 실시 예들에 한정되지 않는다.
- [0025] 본 발명의 개념에 따른 실시 예들은 다양한 변경들을 가할 수 있고 여러 가지 형태들을 가질 수 있으므로 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예들을 특정한 개시 형태들에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함한다.
- [0026] 제1 또는 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만, 예컨대 본 발명의 개념에 따른 권리 범위로부터 벗어나지 않은 채, 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고 유사하게 제2 구성 요소는 제1 구성 요소로도 명명될 수 있다.
- [0027] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성 요소가 존재할 수도 있다고

이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는 중간에 다른 구성 요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다. 구성 요소들 간의 관계를 설명하는 다른 표현들, 즉 "~사이에"와 "바로 ~사이에" 또는 "~에 이웃하는"과 "~에 직접 이웃하는" 등도 마찬가지로 해석되어야 한다.

- [0028] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 본 명세서에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 각 블록 또는 각 단계는 특정된 논리적 기능(들)을 실행하기 위한 하나 이상의 실행 가능한 인스트럭션들을 포함하는 모듈, 세그먼트 또는 코드의 일부를 나타낼 수 있다. 또, 몇 가지 대체 실시예들에서는 블록들 또는 단계들에서 언급된 기능들이 순서를 벗어나서 발생하는 것도 가능함을 주목해야 한다. 예컨대, 잇달아 도시되어 있는 두 개의 블록들 또는 단계들은 사실 실질적으로 동시에 수행되는 것도 가능하고 또는 그 블록들 또는 단계들이 때때로 해당하는 기능에 따라 역순으로 수행되는 것도 가능하다.
- [0030] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 가진다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 명세서에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0031] 이하, 본 명세서에 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 상세히 설명한다.
- [0032] <계1실시예> - 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법
- [0033] 도2는 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법의 순서도이다.
- [0034] 도3은 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법의 상세순서도이다.
- [0035] 도2에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법은 금속시편의 표면중 적어도 한 면을 전기연마하는 단계(S100), 금속시편을 양극산화처리(anodizing)하는 단계(S200) 및 상기 양극산화처리로 인해 상기 금속시편에 형성되는 산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계(S300)를 포함한다.
- [0036] 상기 전기연마하는 단계(S100)는 금속시편의 여러 면을 동시에 연마하여 다수의 산화피막을 동시에 형성할 수 있으며, 상기 전기연마하는 단계는 금속표면상의 유기물을 제거하기 위한 초음파 처리단계를 포함할 수 있다.
- [0037] 금속시편을 양극산화처리하는 단계(S200)는 산성 전해질 용액에 금속시편을 담그고 금속시편에 양극을 연결하여 전기장을 가하면 금속의 표면에 나노다공성 구조를 갖는 산화층(산화피막)이 형성된다.
- [0038] 도3을 참고하여 보다 상세하게 설명하면, 금속시편을 양극산화처리하는 단계(S200)는 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면을 산성 전해질 용액에 담그 금속 시편에 양극산화처리를 위한 순방향 전압을 인가하는 사전-양극산화단계(S210), 사전-양극산화단계로 인해 생성된 사전-산화피막을 제거하는 주-에칭단계(S220) 및 주-에칭단계를 통해 텍스처링된 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면을 산성수용액에 담그고, 텍스처링된 금속시편에 양극산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하여 주-산화피막을 형성시키는 주-양극산화단계(S230)를 포함한다.
- [0039] 사전-양극산화단계(S210)는 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면을 텍스처링하기 위한 목적을 가지고 있으며, 이를 통해서 금속표면에 상대적으로 덜 정렬된 사전-산화피막이 형성된다. 사전-산화피막은 다시 주-에칭단계를 통해서 금속표면상에서 제거된다.
- [0040] 사전-산화피막을 화학적 식각단계인 주-에칭단계(S220)를 통해서 제거하여 텍스처링한 후, 다시 양극산화처리를 진행하면 양극 바이어스(anodic Bias)에 의한 전기장을 주기적으로 집중시킬 수 있어 균일한 지름을 갖는 나노기공을 형성할 수 있다.
- [0041] 주-에칭단계(S220)를 통해 텍스처링된 금속시편에 양극산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하는 주-양극산화단계(S230)를 통해서 실제 균일한 나노기공으로 구성된 주-산화피막을 형성한다.

- [0042] 금속시편의 모든 표면 또는 적어도 한 면 이상이 산성 전해질 용액에 담겨져 사전-양극산화단계(S210)를 통해 생성되는 사전-산화피막과 주-양극산화단계(S230)를 통해 생성되는 주-산화피막은 금속시편의 적어도 하나 이상의 표면 상에 형성될 수 있다.
- [0043] 산성 전해질 용액은 황산수용액일 수 있으며, 사전-양극산화단계(S210)와 주-양극산화단계(S230)에서 사용되는 산성 전해질 용액은 동일한 용액일 수 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 도3과 같이 사전-양극산화단계(S210), 주-에칭단계(S220), 주-양극산화단계(S230)를 포함하는 금속시편을 양극산화처리하는 단계(S200) 이후에 주-양극산화단계(S230)를 통해서 금속시편의 표면에 형성된 주-산화피막을 금속시편으로부터 분리시키는 단계(S300)를 진행한다.
- [0045] 주-산화피막을 상기 금속시편으로부터 분리시키는 단계(S300)는 상기 금속시편에 역방향 전압을 인가한다. 금속시편에 가해지는 역전압은 계단형 역전압(Stair-like Reverse Bias)일 수 있다. 실제 금속시편에 역전압을 가하는 경우 금속시편과 주-산화피막 사이에 아무런 변화가 없으나 단계적으로 역전압을 증가시키게 되면 주-산화피막과 금속시편의 계면에서 기포가 발생하기 시작하면서 전류가 흐르게 되고, 마침내 임계전압이 가해지면서 주-산화피막과 금속시편은 분리된다.
- [0046] 주-산화피막을 금속시편으로부터 분리시키는 단계(S300)는 사전-양극산화단계(S210)와 주-양극산화단계(S230)에서 사용되었던 산성전해질 용액과 동일할 수도 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 분리된 주-산화피막은 아세톤, 에탄올 및 초순수(D.I Water)를 이용하여 수차례 세척된다.
- [0048] 또한 주-산화피막을 금속시편으로부터 분리한 이후에는 금속시편에 남아 있는 여분의 금속산화물을 제거하는 부-에칭단계(S400)를 수행한다. 이는 금속시편을 다시 사용하기 위한 단계로 앞서 주-에칭단계(S220)와 동일한 과정을 통해 남아 있는 금속산화물을 제거한다.
- [0049] 도4는 본 발명인 나노다공성 템플레이트 제작방법을 반복하여 양극 산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 순서도이다.
- [0050] 도4에 도시된 바와 같이 금속시편에 남아있는 금속산화물에 제거한 후, 금속시편이 남아 있는 경우, 다시 제 n 차 ($n = 1, 2, 3 \dots$) 사전-양극산화단계(S210)에 의해 생성된 제 n 차 사전-산화피막을 금속시편에서 에칭하는 제 n 차 주-에칭단계(S220), 제 n 차로 텍스처링된 금속시편에 제 n 차 주-양극산화단계(S230) 및 제 n 차 주-산화피막을 금속시편으로부터 분리하는 단계(S300)를 거쳐, 금속시편에 남아 있는 금속산화물을 제거하는 제 n 차 부-에칭단계(S400)까지의 과정을 적어도 2회 이상 반복 수행하여 주-산화피막, 즉 나노다공성 템플레이트를 대량생산할 수 있다.
- [0051] <제2실시예> - 산화알루미늄 나노다공성 템플레이트 제작방법
- [0052] 이하 본 발명의 실시예에 따른 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트 제작방법을 알루미늄 금속에 적용하여 나노다공성 구조를 갖는 산화알루미늄 템플레이트를 제작하는 과정에 대해서 살펴본다.
- [0053] 본 실시예에서 언급되는 수치는 본 발명의 제2실시예를 설명하기 위한 예시에 불과할 뿐이고, 본 발명의 권리범위가 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [0054] 도5는 알루미늄시편을 이용하여 본 발명의 실시예인 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 순서도이다.
- [0055] 알루미늄 시편을 이용한 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 방법은 알루미늄 시편을 준비하는 단계(S1000), 상기 알루미늄 시편의 표면을 과염소산(perchloric acid)과 에탄올이 포함된 용액에서 전기연마하는 단계(S2000), 상기 전기연마된 알루미늄 시편을 황산수용액에 담겨 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 인가하는 사전-양극산화단계(S3000), 상기 사전-양극산화단계로 인해 생성된 사전-산화알루미늄피막(Pre-Anodized AAO)을 크롬산 수용액을 이용하여 제거하는 주-에칭단계(S4000), 상기 주-에칭단계를 통해 텍스처링(texturing)된 알루미늄 시편의 적어도 하나 이상의 표면을 황산수용액에 담그고, 텍스처링된 상기 알루미늄 시편에 양극산화처리를 위한 순방향 전압을 제차 인가하는 주-양극산화단계(S5000) 및 상기 주-양극산화단계로 인해 생성된 주-산화알루미늄피막(Main-Anodized AAO)을 상기 알루미늄 시편에서 분리하기 위해 상기 알루미늄 시편에 역방향 전압을 인가하는 단계(S6000)를 포함한다.

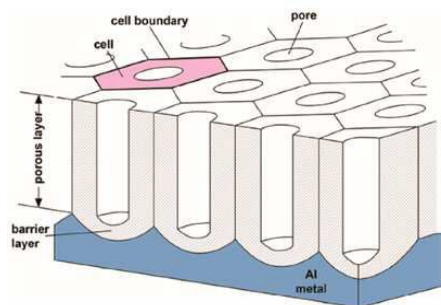
- [0056] 또한 알루미늄 시편을 이용한 양극산화된 금속산화물 나노다공성 템플레이트를 제작하는 방법은 상기 알루미늄 시편에 남아 있는 여분의 산화알루미늄을 제거하기 위한 부-에칭단계(S7000)를 더 포함한다.
- [0057] <실험예>
- [0058] 양극산화에 의해 나노다공성 구조를 갖는 산화알루미늄(Anodic Aluminum Oxide) 템플레이트를 제작하기 위해서 이중벽 비이커, 자석교반기, 전원장치 및 저온순환장치를 준비한다. 자석교반기 위에 장착된 이중벽 비이커를 저온순환장치에 연결하여 전체 실험과정에서 온도를 제어하였다. 초순수와 에탄올(95%)을 1:1비율로 혼합하여 순환용액으로 사용하였다.
- [0059] 도6은 양극산화된 산화알루미늄 템플레이트 제작을 위한 전극배치도이다.
- [0060] 도7은 알루미늄 시편에 가해지는 역전압의 세기에 따른 전류-시간 변화를 도시한 그래프이다.
- [0061] 도6과 같이 원통형(길이 50.0mm/지름 1.0mm) 백금(Pt)을 대응전극으로 사용하였고, 전기연마와 양극산화과정에서는 알루미늄에 순방향 전압을 가하고, 산화피막과 알루미늄 시편을 분리하는데는 알루미늄에 역방향 전압을 가하였다.
- [0062] 알루미늄 시편을 준비하는 단계(S1000)는 순도 99.99%이상으로 정제된 알루미늄 시편을 직육면체 형태로 가공하여 표면의 유기물을 제거하기 위해 아세톤 용액에서 30분 이상 초음파처리하고 초순수(DI Water)로 수차례 세척하였다.
- [0063] 알루미늄 시편의 표면을 과염소산과 에탄올이 포함된 용액으로 전기연마하는 단계(S2000)는 표면 거칠기를 줄이기 위해 알루미늄 시편의 여러 표면을 동시에 전기연마하였다. 전해질 용액으로 과염소산(60%)와 에탄올 용액을 1:4의 비율로 섞어 사용하고, +20V의 순방향 전압을 5분 이내로 인가하였다. 전기연마 과정동안 전해질 용액의 온도를 7℃로 유지하였다. 전기연마가 완료된 알루미늄 시편은 에탄올(95%)과 초순수(DI Water)를 이용하여 수차례 세척한다.
- [0064] 전기연마된 알루미늄 시편을 황산수용액에 담겨 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 인가하는 사전-양극산화단계(S3000)는 0.3M의 황산수용액에 알루미늄 시편을 담그고 +25V의 순방향 전압(forward bias)를 인가하였으며, 산성 전해질 용액을 자기교반(800~1000rpm)하여 사전-양극산화단계 동안 온도를 0℃로 유지시켰다.
- [0065] 사전-양극산화단계(S3000)로 인해 생성된 사전-산화알루미늄피막을 크롬산 수용액을 이용하여 제거하는 주-에칭단계(S4000)는 알루미늄의 시편의 다중표면에 형성되는 사전-산화알루미늄피막을 60℃로 유지된 크롬산 수용액을 이용하여 제거한다. 이러한 과정을 통해 알루미늄 시편의 여러 표면을 동시에 텍스처링할 수 있다.
- [0066] 주-에칭단계(S4000)를 통해 텍스처링된 알루미늄 시편의 적어도 하나 이상의 표면을 황산수용액에 담그고, 텍스처링된 알루미늄 시편에 양극 산화처리를 위한 순방향 전압을 재차 인가하는 주-양극산화단계(S5000)는 사전-양극산화단계(S3000)와 같은 조건으로 산성 전해질 용액인 황산수용액(0.3M)에서 알루미늄 시편에 +25V, 전해질 용액이 0℃를 유지하고 800~1000rpm으로 자기교반하였다.
- [0067] 주-양극산화단계(S5000)로 인해 생성된 주-산화알루미늄피막을 알루미늄 시편에서 분리하기 위해 알루미늄 시편에 역방향 전압을 인가하는 단계(S6000)는 도6을 참고하여 설명하면 도7 (a)와 같이 알루미늄 시편에 -15V의 역전압이 가해진 초기 1.5mA이하의 매우 낮은 전류가 관찰된다. 이는 주-산화알루미늄피막에 의해 알루미늄의 모든 표면이 덮여 있는 상태이며, 다중모서리의 갈라진 부분이 알루미늄의 표면까지 도달하지 않았고, 주-산화알루미늄피막과 알루미늄 시편이 분리되기 시작하는 초기상태이기 때문이다. 그러나 다시 -16V의 역전압을 가하게 되면 기포가 발생하기 시작하며, 전류가 최대값을 향해 증가한다.
- [0068] 도 7(b)에 의하면 전압의 인가시간이 증가함에 따라 전류가 급격히 증가하는 시점이 2회(1,230초, 1,650초) 관찰되는데 이것은 각각 알루미늄 시편의 앞면과 뒷면에서 각각 주-산화알루미늄피막이 분리되는 시점이다. 상기 과정 중에 산성 전해질 용액이 알루미늄 시편과 주-산화알루미늄피막 사이로 침투하고, 알루미늄 시편과 주-산화알루미늄피막사이에 축적되었던 스트레스가 방출되며 분리과정을 촉진시킨다.
- [0069] 도8은 실제 알루미늄 시편과 분리된 주-산화알루미늄피막의 실제사진이다.
- [0070] 도8에서 확인할 수 있다시피 알루미늄 시편에 역전압을 인가함으로써, 알루미늄 시편과 같은 크기의 주-산화알루미늄피막이 분리됨을 확인할 수 있다.
- [0071] 주-산화알루미늄피막이 분리된 알루미늄 시편에 남아 있는 여분의 산화알루미늄을 제거하기 위한 부-에칭단계

(S7000)는 주-산화알루미늄피막이 분리된 알루미늄 시편에 남아 있는 산화알루미늄을 제거하기 위해 주-에칭단계(S4000)와 같은 조건에서 30분동안 수행한다.

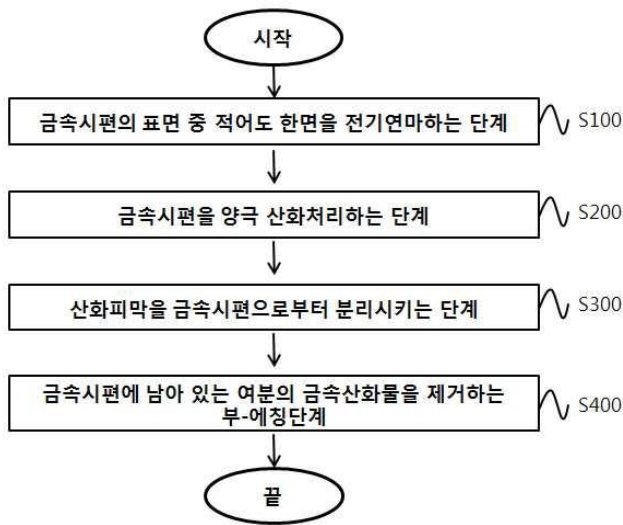
- [0072] 도9는 알루미늄 시편을 이용한 나노다공성 산화알루미늄 템플레이트의 실제 제작 흐름도이다.
- [0073] 부-에칭단계를 거친 알루미늄 시편을 다시 사전-양극산화단계(S3000)와 주-에칭단계(S4000)를 통해 텍스처링하고, 주-양극산화단계(S5000)를 통해 주-산화알루미늄피막을 형성하고, 역전압을 가하여 주-산화알루미늄피막을 알루미늄 시편에서 분리하며, 다시 알루미늄 시편을 부-에칭단계에서 산화알루미늄이 남아 있지 않도록 하는 과정을 도9와 같이 반복함으로써, 알루미늄의 낭비없이 지속적으로 나노다공성 산화알루미늄 템플레이트(주-산화알루미늄피막)를 제작할 수 있게 된다.
- [0074] 즉, 도9의 (a)와 같은 알루미늄 시편을 도9의 (b)와 같이 전기연마하고, 도시 도9의 (c)와 같이 제 n 차 사전-양극산화단계($n = 1, 2, 3, \dots$)와 제 n 차 주-에칭단계를 거쳐 도9(d)와 같이 알루미늄 시편이 텍스처링된 표면을 갖도록 하고, 다시 도9(e)와 같이 제 n 차 주-양극산화단계를 통해 나노다공성 템플레이트인 제 n 차 주-산화알루미늄피막을 형성하게 된다. 만일 알루미늄이 남아 있다면 도9의 (f)와 같이 제 n 차 부-에칭단계를 수행하여 텍스처링이 사라진 알루미늄 시편을 얻게 되고 다시 도8의 (c)와 같은 제($n+1$)차 사전-양극산화단계를 진행한다. 또한 도9의 (e)단계를 거쳐 생성된 제($n+1$)차 주-산화알루미늄피막은 역전압 인가를 통해서 도9의 (g)와 같이 알루미늄 시편으로부터 분리될 수 있다.
- [0075] 도10은 하나의 알루미늄 시편으로 연속해서 여섯 번의 나노다공성 산화알루미늄 템플레이트 제작과정을 반복수행한 결과 SEM 사진이다.
- [0076] 도10의 (a)는 알루미늄 시편의 전면에서 생성된 나노다공성 템플레이트이고, 도10의 (b)는 알루미늄 시편의 후면에서 생성된 나노다공성 템플레이트사진이다.
- [0077] 고효율 및 친환경적으로 나노다공성 템플레이트를 생산하기 위해서 본 발명의 실시예에 따른 제작과정을 6회 반복하여 적용한 결과, 각 반복과정에서 생성된 산화알루미늄 나노다공성 템플레이트의 나노기공의 직경과 기공사이의 거리 및 두께는 대부분 동일했음을 확인할 수 있고, 이러한 결과는 시편의 다중 표면에 양극산화 및 역전압을 인가하여 나노다공성 템플레이트를 제작/분리하는 과정이 각 반복과정마다 독립적으로 작용하는 것을 알 수 있다.
- [0078] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명이 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

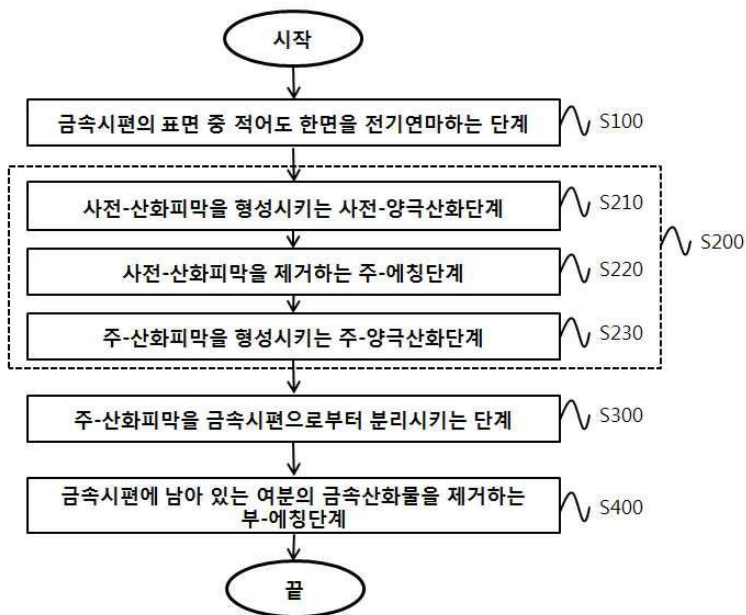
도면1



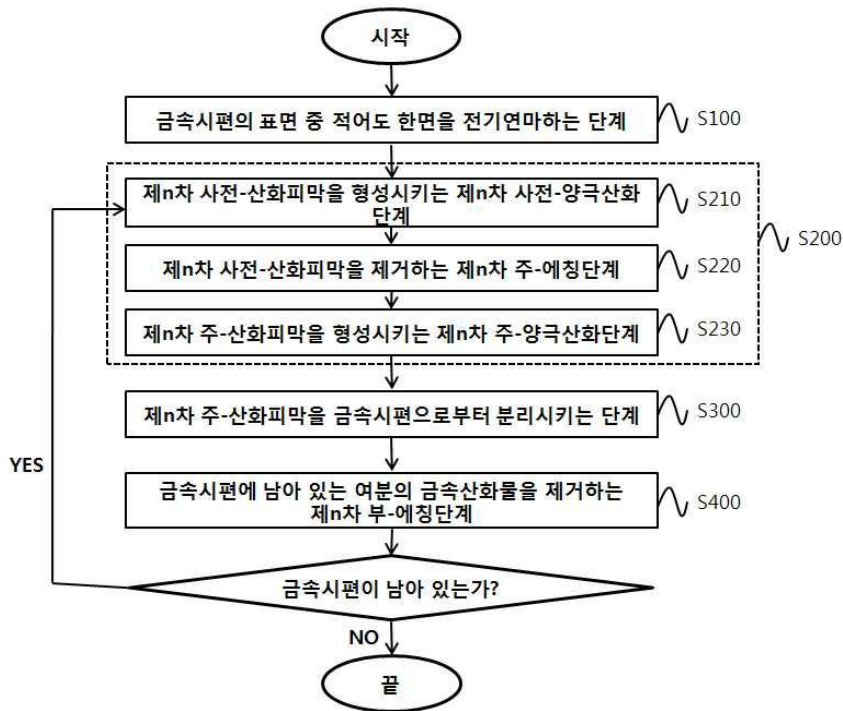
도면2



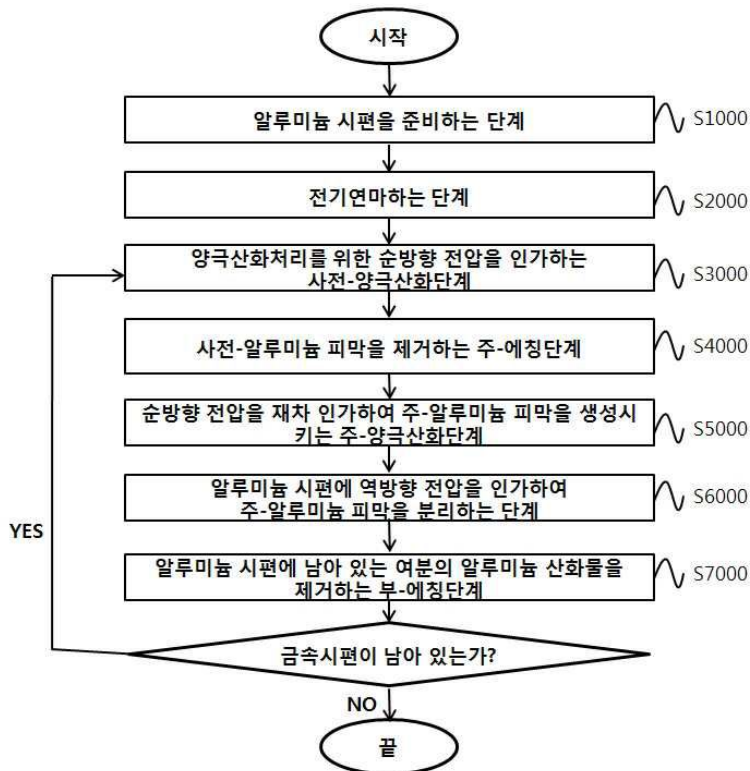
도면3



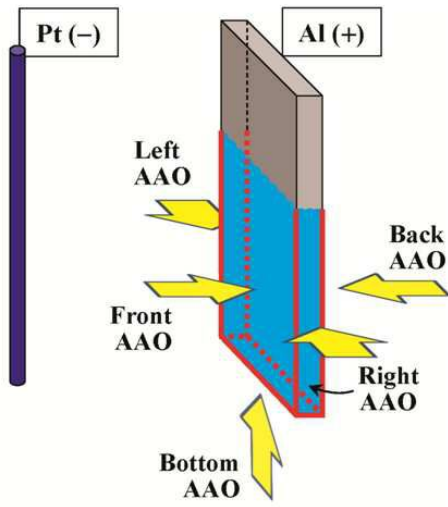
도면4



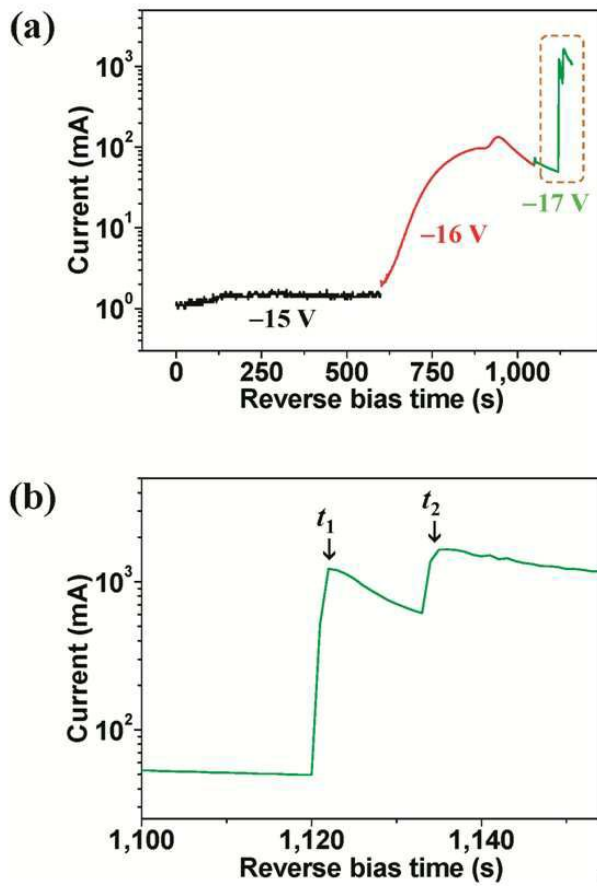
도면5



도면6



도면7



도면8

