(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0000923
(43) 공개일자 2018년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B44C 1/00 (2006.01) *C25D 11/26* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B44C 1/00 (2013.01)
C25D 11/26 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0079229
(22) 출원일자 2016년06월24일
심사청구일자 2016년06월24일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
최진섭
경기도 부천시 원미구 조마루로 212, 1202동 1202호 (중동, 무지개마을 동신)
김선규
충청남도 홍성군 홍성읍 문화로80번길 32-14, 104동 303호 (경성큰마을아파트)
정민경
인천광역시 남구 한나루로477번길 121, 롯데파크 303호 (용현동)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 장식성 타이타늄 산화막 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 의해 제조된 타이타늄 산화막은 기존과 같은 색상을 띄면서, 표면은 더 높은 친수성을 띄어 표면 특성을 향상시킬 수 있으며, 또한, 타이타늄 산화막에 소수성 처리를 함으로써 표면은 더 높은 소수성을 띄게 할 수 있어, 내지문성, 습윤성 등의 기능성 향상뿐만 아니라 심미적인 장식성으로 응용이 가능하다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 S2282724
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 중소기업청
연구사업명 뿌리기업 공정기술개발사업
연구과제명 내지문 방지용 타이타늄 양극산화 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 주식회사 영광와이케이엠씨
연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

혼합용액에서 타이타늄 기판을 1차 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막을 형성하는 단계(제1단계);

산이 용해된 전해액에 상기 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막이 형성된 타이타늄 기판을 담지한 후 2차 양극산화를 수행하여 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 형성하는 단계(제2단계); 및

상기 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 소수성 처리하는 단계(제3단계)를 포함하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 혼합용액은,

0.8 내지 1.2 M의 인산(H_3PO_4), 0.8 내지 1.2 M의 수산화나트륨(NaOH), 및 0.3 중량% 불산(HF)을 탈이온수에 첨가하여 제조하는 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1단계는,

혼합용액에서 타이타늄 기판을 10 내지 20 V의 전압으로 2 내지 4시간 동안 양극산화하는 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 산은,

황산, 인산, 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 산은,

0.1 내지 1.0 M(mol/L)인 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2단계는,

산이 용해된 전해액에 상기 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막이 형성된 타이타늄 기판을 담지한 후 10 내지 120 V의 전압으로 30초 내지 90초 동안 양극산화를 수행하는 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제2단계는,

30 내지 120 V의 전압으로 양극산화를 수행하는 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제3단계는,

2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 120 내지 180 μM의 옥타데실포스포닉산(Octadecylphosphonic acid)의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액에서 20 내지 24시간 동안 담지하여 소수성 처리하는 것을 특징으로 하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 1차 양극산화 이후 2차 양극산화를 통해 고유의 색상을 유지하며, 높은 친수성 또는 소수성을 갖는 타이타늄 산화막을 제조할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 타이타늄 산화막은 다른 금속과 달리 높은 굴절률에 인한 빛의 간섭 현상에 의해 색상을 띄어 장식성으로 널리 적용되고 있다. 특히, 두께에 따라 다양한 색상을 띄어 장식성 소재로 널리 이용되고 있으며, 타이타늄을 양극산화하면 인가해 주는 전압 크기에 따라 산화막 두께를 용이하게 변화시킬 수 있다.

[0003] 그러나, 타이타늄 표면에 수산기(-OH)가 있어 기름기, 먼지 등의 오염물질로 인하여 색상에 변화가 일어나며, 또한 기름성분, 사람의 지문 등에 의해 쉽게 자국이 남는 등의 내지문성 하락의 문제가 발생한다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위한 방안으로서 불소계의 코팅액 등을 사용하는 방법이 제안되었으나, 볼소계 코팅액은 인체에 해로우며, 코팅법이 복잡하다는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 타이타늄 산화막이 기존과 같은 색상을 띄면서, 표면은 더 높은 친수성 또는 후처리에 따른 높은 소수성을 가질 수 있는 단순하면서도 효율적인 양극산화법의 연구 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2013-0110992호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막은 나노튜브 형태의 표면을 갖으면서, 색상을 유지하는 2차 양극산화법을 통해 타이타늄 산화막이 기존과 같은 색상을 띄면서 표면은 더 높은 친수성 또는 소수성을 띄게하여 개선된 타이타늄 산화막을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 혼합용액에서 타이타늄 기판을 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막을 형성하는 단계(제1단계); 황산이 용해된 전해액에 상기 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막이 형성된 타이타늄 기판을 담지한 후 2차 양극산화를 수행하여 나노튜브 하부에 배리어 형태의

산화막을 형성하는 단계(제2단계); 및 상기 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 소수성 처리하는 단계(제3단계)를 포함하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따른 2단계 양극산화를 통해 제조된 장식성 타이타늄 산화막을 통해 표면 성질을 향상시킴과 동시에 기존의 색을 구현함으로써 내지문성, 습윤성 등의 기능성 향상뿐만 아니라 심미적인 장식성으로 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 0.5 M 황산 전해질에서의 양극산화 전압에 따른 타이타늄 산화막 시료를 나타낸 도면이고,

도 2는 도 1의 시료들의 사진을 도형으로 나타낸 도면이며,

도 3은 TiO_2 nanotubes를 성장시킨 SEM 이미지를 나타낸 도면이고,

도 4는 실시예 1에 따른 1차 양극산화를 수행하여 나노튜브를 성장시킨 후(왼쪽), 기존의 방법으로 2차 양극산화를 수행하여 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 생성(오른쪽)을 나타낸 도면이며,

도 5는 가시광선 영역에서 UV-VIS을 이용하여 저전압 구간과 중전압 구간의 반사도 측정을 나타낸 도면이고,

도 6은 가시광선 영역에서 UV-VIS을 이용하여 고전압 구간의 반사도 측정을 나타낸 도면이며,

도 7은 CIE Lab의 원리를 나타낸 도면이고,

도 8은 저전압 구간과 중전압 구간의 색분석을 나타낸 도면이며,

도 9는 고전압 구간의 색분석을 나타낸 도면이고,

도 10은 100 V 이상의 고전압 구간의 색분석을 나타낸 도면이며,

도 11은 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 산화막(B)의 전압에 따른 산화막의 SEM 이미지를 나타낸 도면이고,

도 12는 고전압에서 색이 주기적으로 반복됨을 확인하기 위해 색조(h) 값을 계산하여 나타낸 도면이며,

도 13은 1차 양극산화하여 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막 형성하는 단계에서 10 V 또는 20 V의 전압 인가에 따른 특성을 비교한 도면이고,

도 14는 소수성 처리 없이 물접촉각 측정값을 나타낸 도면이며,

도 15는 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 소수성 처리한 후 물접촉각 측정값을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명의 발명자들은 종래 타이타늄 산화막 제조방법을 대신하여, 2단계 2단계 양극산화를 통해 기존과 같은 색상을 띄면서, 표면은 더 높은 친수성을 띄어 표면 특성을 향상시키며, 또한, 타이타늄 산화막에 소수성 처리를 함으로써 표면은 더 높은 친수성을 띄며, 소수성 또한 향상시킬 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0013] 본 발명은 혼합용액에서 타이타늄 기판을 양극산화하여 상기 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막을 형성하는 단계(제1단계); 산이 용해된 전해액에 상기 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막이 형성된 타이타늄 기판을 담지한 후 2차 양극산화를 수행하여 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 형성하는 단계(제2단계); 및 상기 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 소수성 처리하는 단계(제3단계)를 포함하는, 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조 방법을 제공한다.

[0014] 상기 혼합용액은 0.8 내지 1.2 M의 인산(H_3PO_4), 0.8 내지 1.2 M의 수산화나트륨(NaOH), 및 0.3 중량% 불산(HF)을 탈이온수에 첨가하여 제조할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 상기 제1단계는 혼합용액에서 타이타늄 기판을 10 내지 20 V의 전압으로 2 내지 4시간 동안 양극산화 할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 상기 산은 황산, 인산, 및 옥살산으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아

니다.

[0017] 상기 산은 0.1 내지 1.0 M(mol/L)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 상기 제2단계는 산이 용해된 전해액에 상기 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막이 형성된 타이타늄 기판을 담지한 후 10 내지 120 V의 전압으로 30초 내지 90초 동안 양극산화를 수행할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 제2단계는 30 내지 120 V의 전압으로 양극산화를 수행할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 상기 제3단계는 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 120 내지 180 μM의 옥타데실포스포닉산(Octadecylphosphonic acid)의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액에서 20 내지 24시간 동안 담지하여 소수성 처리할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 이하, 하기 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 이러한 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0022] **<실시예 1>** 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막 제조

[0023] 1. TiO_2 산화막 제조 (anodization)

[0024] 타이타늄 호일(Titanium foil, 0.127 mm, 99.7% purity)을 아세톤, 에탄올, 증류수로 각각 15분 동안 초음파 세척을 한 뒤, 질소 분위기에서 건조시켰다. 2전극 전기화학 장치로 양극(anode)에 타이타늄 호일, 음극(cathode)에 메쉬(mesh) 형태의 백금(platinum)을 두었다. 전해질을 1 M H_3PO_4, 1 M NaOH, 및 0.3 중량%의 불산(HF)의 수용액으로 이루어진 혼합용액에 10 V 또는 20 V의 전압으로 3시간 동안 타이타늄을 양극산화하여 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막을 제조하였다. 그 후에, 0.5 M 황산 전해질에서 10 V부터 120 V까지 1분 동안 2차 양극산화하여 TiO_2 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 생성하였다.

[0025] 2. 소수성 처리

[0026] 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 150 μM 옥타데실포스포닉산(Octadecylphosphonic acid)의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액에서 24시간 동안 담지하여 소수성 처리하였다.

[0027] **<비교예 1> 타이타늄 산화막 제조**

[0028] 타이타늄 기판을 0.5 M 황산 전해질에서 10 V부터 120 V까지 전압을 올려가면서 1분 동안 양극산화하여 배리어 형태 산화막을 형성한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건이었다.

[0029] **<실험예 1>** 내지문 특성을 가지고 있는 장식용 타이타늄 산화막**의 특성 분석**

[0030] 1. 타이타늄 산화막 시료

[0031] 도 1은 0.5 M 황산 전해질에서의 양극산화 전압에 따른 타이타늄 산화막 시료를 나타낸 도면이다. 첫 번째 행(B)은 비교예 1에 따라 1차 양극산화(나노튜브) 없이 기존 배리어 형태의 산화막 시료이고, 두 번째(NT10B)와 세 번째(NT20B) 행은 실시예 1에 따라 1차 양극산화를 수행하여 나노튜브를 성장시킨 후, 2차 양극산화를 통해 TiO_2 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 형성한 시료이다.

[0032] 상기 NT10은 나노튜브 형성 양극산화 전압이 10 V, NT20은 나노튜브 형성 전압이 20 V를 의미한다. 두 번째 행과 세 번째 행의 차이는 나노튜브를 성장시킬 때의 전압 조건이다. 예를 들어 NT20B50은 20 V로 나노튜브를 성장시킨 후에, 50 V로 2차 양극산화 했음을 의미한다.

[0033] 도 2는 도 1의 시료들의 사진을 도형으로 나타낸 것으로서, 결과를 총 4개의 구역으로 나눌 수 있다. 첫 번째 구역은 저전압 구간(Low Voltage)이다. 저전압 (10 ~ 20 V) 구간에서는 NT10B와 NT20B의 색이 뚜렷하게 B의 색깔로 구현되지 않았다. 중전압 구간(Medium Voltage, 30 ~ 50 V)에서는 NT10B와 NT20B의 색이 B의 색깔로 구현되었다. 고전압 구간(High Voltage, 60-90 V)에서는 10 V 차이로 색이 구현되었다.

[0034] 즉 기존 B70의 색이 NT10B70, NT20B70에서 나오지 않고, NT10B60, NT20B60에서 구현되었다. 마지막으로 100 V가 넘는 초 고전압(Very High Voltage)에서는, B에서는 색이 나오지 않지만, 오히려 NT10B, NT20B에서 특정 색깔을 나타내었다.

[0035] 2. TiO_2 나노튜브

[0036] 도 3은 TiO_2 나노튜브를 성장시킨 SEM 이미지를 나타낸 것으로서, 왼쪽은 전압 10 V, 오른쪽은 20 V 전압을 인가하여 1차 양극산화를 수행하였다. 일반적으로 양극산화 시, 전압의 크기가 커질수록, 튜브의 사이즈가 커진다. 20 V를 인가하여 1차 양극산화 시 튜브의 평균직경(76 ~ 97 nm)이 10 V를 인가하여 1차 양극산화한 평균직경(28 ~ 35 nm)보다 크고, 20 V를 인가하여 1차 양극산화 시 튜브 벽의 평균두께(28 nm)도 10 V를 인가하여 1차 양극산화한 튜브 벽의 평균두께(14-21 nm)보다 더 두꺼움을 알 수 있었다. 마찬가지로 3시간 동안 20 V를 인가하여 1차 양극산화 시 튜브의 평균길이(1340 nm)도 10 V를 인가하여 양극산화한 튜브의 평균길이(635 nm)보다 약 2배 정도 길었다. 1차 양극산화 시 인가되는 전압의 차이는 색 차이, 친수성, 및 소수성 차이로 귀결됨을 알 수 있다.

[0037] 3. 본 발명의 실시예에 따른 2차 양극산화

[0038] 도 4는 실시예 1에 따른 1차 양극산화를 수행하여 나노튜브를 성장시킨 후(왼쪽), 기존의 방법으로 2차 양극산화를 수행하여 나노튜브 하부에 배리어 형태의 산화막을 생성(오른쪽)한 타이타늄 산화막을 나타낸 것으로서, 오른쪽과 같이 윗부분은 나노튜브 형태를 갖고, 튜브 밑에 새로운 배리어 형태의 산화막이 생성되었음을 알 수 있다. 이에 표면은 튜브형태로 인한 다른 성질을 가짐과 동시에, 튜브 밑 부분은 배리어 형태를 가짐으로써 기존의 색이 유지됨을 알 수 있었다.

[0039] 4. 색 분석

[0040] 도 5는 가시광선 영역에서 UV-VIS을 이용하여 저전압 구간과 중전압 구간의 반사도 측정을 나타낸 것으로서, 총 4구간 중, 저전압 구간과 중전압 구간의 결과를 나타내었다. 저전압 구간은 2차 양극산화를 수행하여도 색이 구현되지 않는 구간이며, 왼쪽 그래프 결과, NT10B20과 NT20B20이 기존의 B20의 그래프 거동을 보이지 않음으로서 색이 구현되지 않음을 알 수 있다. 그러나, 색이 구현되는 중전압 구간을 살펴보면, 2차 양극산화 수행을 통해 시료들이 기존의 B의 그래프 거동을 따라가면서 특정 색을 띄고 있음을 알 수 있다.

[0041] 도 6은 가시광선 영역에서 UV-VIS을 이용하여 고전압 구간의 반사도 측정을 나타낸 것으로서, 10 V 차이로 색이 구현되는 고전압 구간을 나타내었다. 왼쪽은 그 10 V차이를 적용하지 않은 것(B80, NT10B80, NT20B80)과 오른쪽은 10 V차이를 적용(B80, NT10B70, NT20B70)한 시료들을 나타내었다. 그래프의 볼록한 구간과 오목한 구간의 파장대가 왼쪽보다 오른쪽에서 더 일치함을 알 수 있다. 즉 고전압 구역에서는 10 V 차이로 색이 구현됨을 알 수 있다.

[0042] 도 7은 CIE Lab 원리를 나타낸 것으로서, 색을 분석하는 기기 중, 분광측색계(spectrophotometry)가 있다. 이는 색의 RGB나 Lab값을 읽어 시료들의 색을 측정한다. 본 발명의 색 분석은 Lab값을 이용하였다. L은 명도, a*는 가로축, b*는 세로축을 나타내어 각 시료의 Lab값을 측정하여 대입한다. 도 7을 CIE Lab라 하여, 색상들의 차이, 채도(Chrom), 색조(Hue) 값을 계산할 수 있다.

[0043] 도 8은 저전압 구간과 중전압 구간의 구간별로 CIE Lab에 대입하여 색분석을 나타낸 것으로서, 색이 구현되지 않는 저전압 구역에서는 2차 양극산화를 수행한 시료들과 기존 시료의 위치가 동떨어져 있음을 알 수 있다. 하지만 색이 구현되는 중전압 구역에서는 각 시료들의 위치가 한 곳에 몰려있어, 같은 색을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

[0044] 도 9는 고전압 구간의 구간별로 CIE Lab에 대입하여 색분석을 나타낸 것으로서, 10 V 차이를 두고 색이 구현되었던 고전압 구간으로서, 그 차이를 적용하지 않은 것(왼쪽)과 10 V 차이(오른쪽)를 두고 비교한 것이다. 왼쪽보다 오른쪽에서 3개의 위치들이 더 한 곳에 몰려있음을 알 수 있다.

[0045] 5. 초 고전압 구간

[0046] 도 10은 100 V가 넘는 초 고전압 구간의 CIE Lab에 대입하여 색분석을 나타낸 것이다. 일반적으로 타이타늄을 배리어로 양극산화 시, 2.5 nm/V의 비율로 막의 평균두께가 결정된다. 즉 50 V의 전압을 인가할 경우 125 nm의 평균두께로 성장하며, 또한 100 V의 전압을 인가할 경우 250 nm의 평균두께가 성장된다. TiO_2 두께가 두꺼워짐에 따라 도 10의 오른쪽 스펙트럼처럼 파랑-초록-노랑-주황-빨강으로 변화하며, TiO_2 두께가 더 두꺼워지면 다시 파랑으로 순환하면서 색이 반복된다. 하지만 기존 양극산화법(B)를 보면 100 V가 넘어서면 색이 구현되지 않고 흑색 빛을 띄게 됨을 알 수 있다. 그러나, 2차 양극산화(NT10B, NT20B)를 수행한 시료들은 100 V가 되면 붉은색 빛을 띠면서 다시 색이 반복되고 있음을 알 수 있다.

[0047] 도 11은 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 산화막(B)의 전압에 따른 산화막의 SEM 이미지를 나타낸 것으로서,

보통 양극산화를 하게 되면 왼쪽과 같은 평평한 배리어가 형성되어야 한다. 하지만 양극산화 시, 100 V 이상의 전압이 인가될 경우 금속표면에 플라즈마가 국부적으로 형성되어 플라즈마 전해 산화(Plasma Electrolytic Oxidation; PEO)를 통해 금속표면에 분화구와 같은 형태를 띠게 된다. 따라서 표면이 매끄럽지 못하고 거칠기 때문에 빛이 제대로 굴절, 반사되지 못하는 난반사가 일어나게 된다. 이에 매우 높은 고전압에서는 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 산화막(B)이 흑색 빛깔을 띠게 된다. 하지만 실시예 1에 따라 제조된 장식성 타이타늄 산화막은 1차 양극산화 이후 2차 양극산화를 수행하기 때문에 매우 높은 전압에서도 플라즈마 발생 없이 산화막이 성장되어 그 고유한 색을 띄게 됨을 알 수 있다.

[0048] 도 12는 고전압에서 색이 주기적으로 반복됨을 확인하기 위해 색조(h) 값을 계산하여 나타낸 것으로서, 왼쪽 그래프에서, 전압이 증가함에 따라 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 산화막(B)은 h의 값이 반복되다가, 고전압에서 올라가지 못하는 반면, 실시예 1에 따라 제조된 장식성 타이타늄 산화막 시료들은 다시 올라가면서 주기를 반복함을 알 수 있다. 오른쪽은 B100, NT10B100, 및 NT20B100의 UV-VIS을 나타내었다. B100은 특정 반사도를 보이지 않지만, 2차 양극산화한 시료들은 특정 그래프 거동을 보이면서 해당 파장의 빛을 나타냄을 알 수 있다.

[0049] 6. 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막 형성 시 10 V 또는 20 V의 전압 인가에 따른 특성 비교

[0050] 도 13은 1차 양극산화하여 타이타늄 기판 상에 나노튜브 형태의 타이타늄 산화막 형성하는 단계에서, 10 V 또는 20 V의 전압 인가에 따른 특성을 비교한 도면이다. 위는 NT10B30과 NT20B30의 E, C, h값과, 기존 B30의 값의 차이를 비교한 것이다. NT10B30이 NT20B30보다 그 편차가 더 작음을 알 수 있다. NT10이 NT20보다 튜브의 평균길이가 반 정도 짧다. 즉 튜브의 평균길이가 짧으면 빛의 간섭 시 방해가 덜 되기 때문에, 색이 더 선명하고 정확히 표현될 수 있음을 확인하였다.

[0051] 7. 접촉각 측정

[0052] 2차 양극산화 시료는 표면이 나노튜브 형태이기 때문에 기존에 비해 다른 표면 특성을 나타낸다. TiO_2는 일반적으로 표면에 -OH가 달려있어 친수성 (hydrophilic)이다.

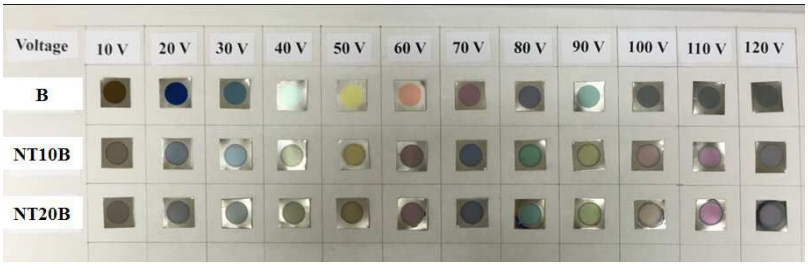
[0053] 도 14는 B, NT10B50, NT20B50을 소수성 처리 없이 물접촉각 측정값을 나타낸 것으로서, 기존 방법에 의한 B50은 약 63°의 접촉각을 나타내었으나, 2차 양극산화를 추가적으로 수행한 시료(NT10B50, 및 NT20B50)들은 떨어뜨리자마자 물방울이 퍼지면서 superhydrophilic (초친수성)을 나타내었다.

[0054] 도 15는 위 시료들은 2차 양극산화로 생성된 타이타늄 산화막을 150 μM 옥타데실포스포닉산(Octadecylphosphonic acid)의 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 용액에서 24시간 동안 담지하여 소수성 처리한 후 물접촉각 측정값을 나타낸 것으로서, 기존의 방법 (B50)이 약 93°의 접촉각을 나타내는 반면, 2차 양극산화한 시료들은 141°의 높은 소수성을 나타내었다. 보통 150°부터 초소수성 (superhydrophobic)이라 한다. 즉, 2차 양극산화를 수행할 경우, 기존보다 친수성은 더 높은 친수성을 나타내며, 타데실포스포닉산으로 소수성 처리할 경우 더 높은 소수성을 나타내었다.

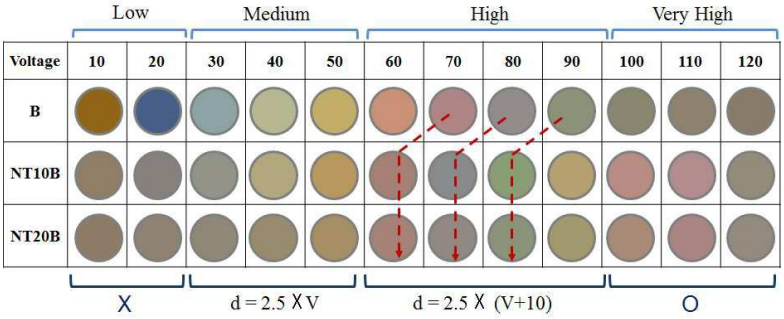
[0055] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

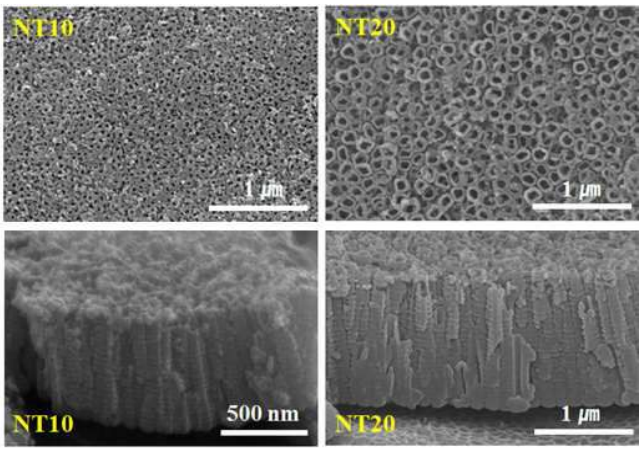
도면1



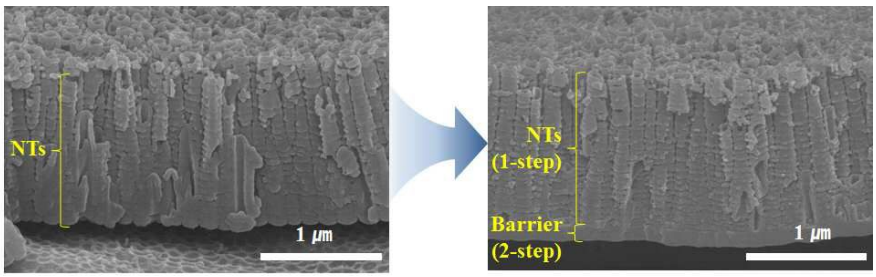
도면2



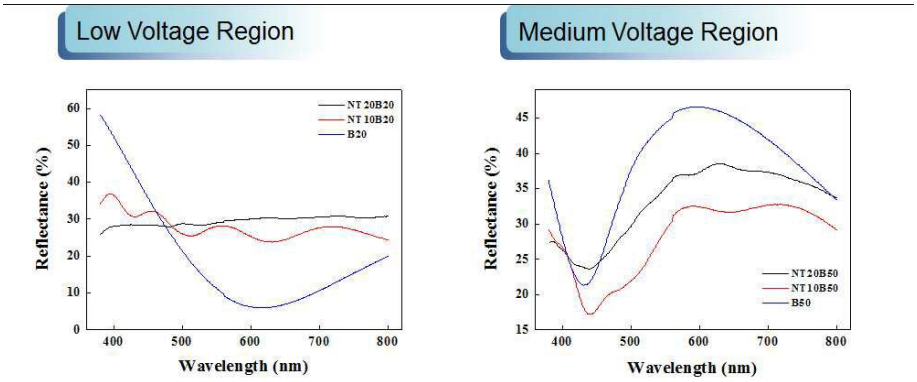
도면3



도면4

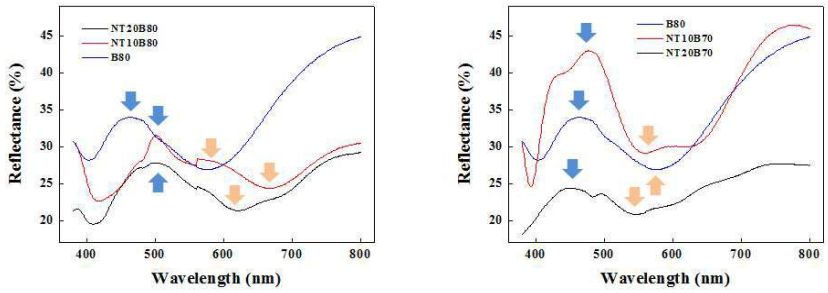


도면5



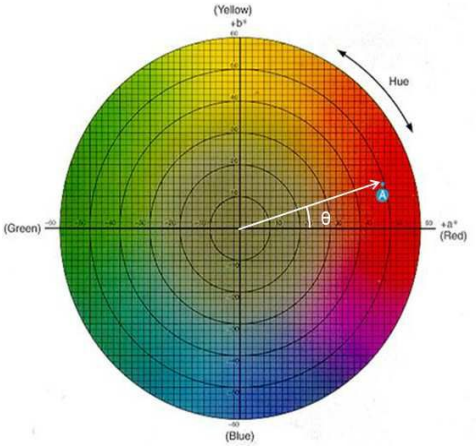
도면6

High Voltage Region



도면7

CIE Lab



L*: Lightness

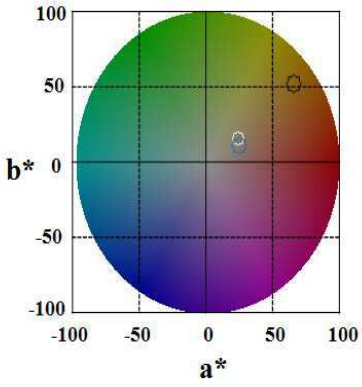
a*: Red ↔ Green

b*: Yellow ↔ Blue

- Color difference, ΔE
  $= [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$
- Chroma, C
  $= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$
- Hue, h
  $= \arctan(b^*/a^*)$

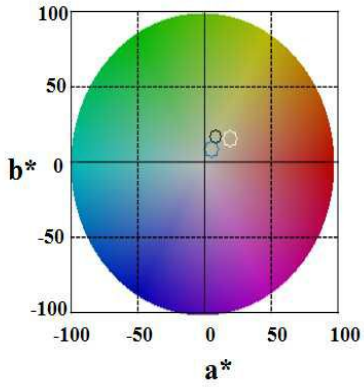
도면8

Low Voltage Region



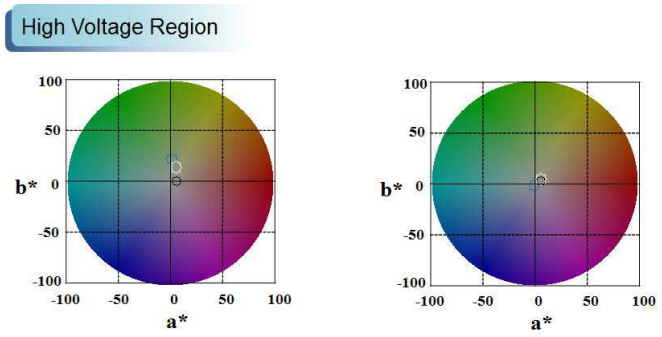
Black: **B10**
Blue: **NT10B10**
White: **NT20B10**

Medium Voltage Region

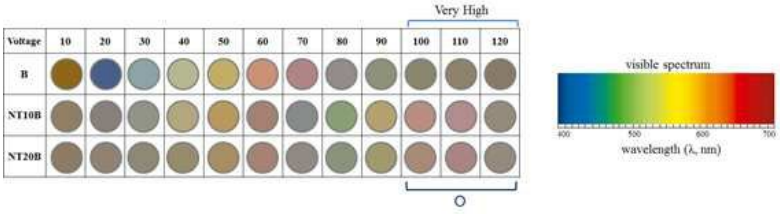


Black: **B40**
Blue: **NT10B40**
White: **NT20B40**

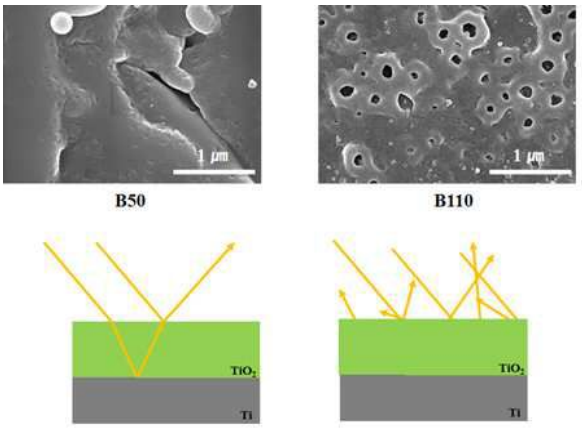
도면9



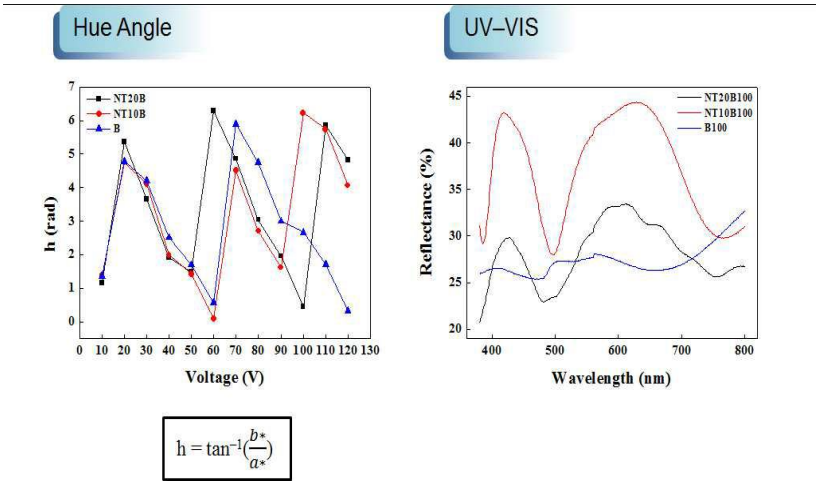
도면10



도면11

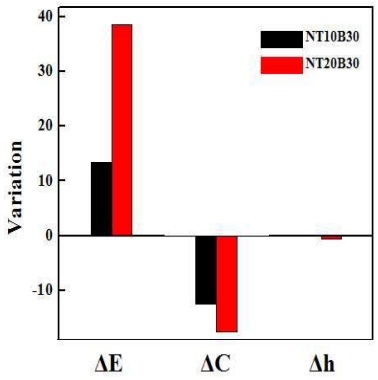


도면12



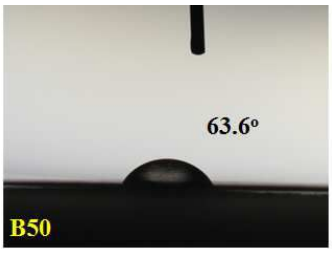
$$h = \tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$

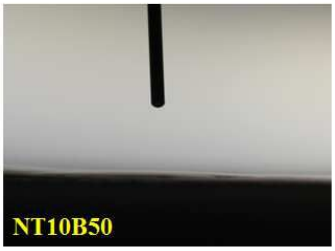
도면13



- Color, E
  $= [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$
- Chroma, C
  $= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$
- Hue, h
  $= \arctan(b^*/a^*)$

도면14







도면15

