(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069344
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 65/00 (2018.01) *B08B 3/12* (2025.01)
B29D 7/01 (2006.01) *C25D 11/04* (2006.01)
C25D 11/16 (2006.01) *H01M 50/105* (2021.01)
B29L 31/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 66/026 (2013.01)
B08B 3/12 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155929
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인
국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김정한
대전광역시 유성구 덕명로 26 운암네오미아아파트 107동 101호
한병준
대전광역시 유성구 유성대로642번길 38 럭키빌라 1동 203호
박진웅
충청남도 논산시 연산면 화악3길 20-5
(74) 대리인
윤의상

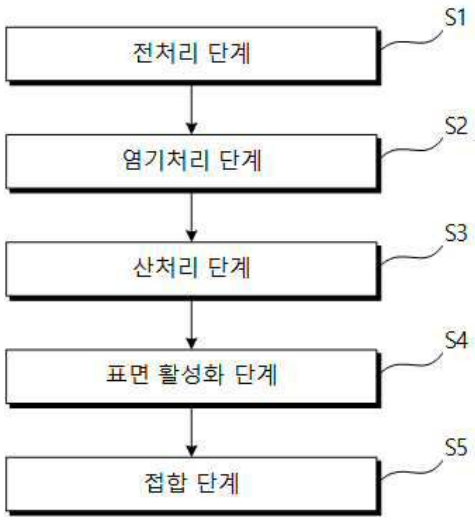
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **고분자수지-금속 간 분자접합 방법, 그리고 분자접합 방법으로 제조된 접합체**

(57) 요 약

별도의 접착제층 없이 금속 기재의 표면을 활성화시켜 고분자 수지와 직접 화학적 접합을 실현시켜 단단한 접합 강도를 유지하면서도 접착층의 두께를 최소화할 수 있는 고분자수지-금속 간 분자접합 방법과, 접합체를 개시한다. 본 발명의 접합 방법은 금속 재질의 제1부재와 수지 재질의 제2부재를 각각 하나 이상 준비하여, 증류수와 에탄올로 세척하는 전처리 단계(S1); 상기 단계(S1) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 염기성 수용액에 침지하여 처리하는 염기처리 단계(S2); 상기 단계(S2) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 산성 수용액에 침지하여 처리하는 산처리 단계(S3); 상기 단계(S3) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 활성화 용액에 침지시킨 후 양극 산화를 진행하는 표면 활성화 단계(S4); 그리고 상기 단계(S4) 후, 상기 하나 이상의 제1부재와 상기 하나 이상의 제2부재를 접합시켜 접합체를 제조하는 접합 단계를 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B29C 66/72321 (2013.01)
B29C 66/7422 (2013.01)
B29D 7/01 (2013.01)
C25D 11/04 (2013.01)
C25D 11/16 (2013.01)
H01M 50/105 (2021.01)
B29L 2031/7146 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711197933
과제번호	00234757
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	분자접합 적용 이차전지 파우치용 알루미늄/고분자 복합시트 원천기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교산학협력단
연구기간	2023.04.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속-수지 접합체의 제조방법으로서,

금속 재질의 제1부재와 수지 재질의 제2부재를 각각 하나 이상 준비하여, 증류수와 에탄올로 세척하는 전처리 단계(S1);

상기 단계(S1) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 염기성 수용액에 침지하여 처리하는 염기처리 단계(S2);

상기 단계(S2) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 산성 수용액에 침지하여 처리하는 산처리 단계(S3);

상기 단계(S3) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 활성화 용액에 침지시킨 후 양극 산화를 진행하는 표면 활성화 단계(S4);

그리고 상기 단계(S4) 후, 상기 하나 이상의 제1부재와 상기 하나 이상의 제2부재를 접합시켜 접합체를 제조하는 접합 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전처리 단계(S1)에서 증류수와 에탄올 세척 시, 초음파 세척기를 통하여 상기 제1부재 및 제2부재를 세척하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 염기처리 단계(S2)에서 상기 하나 이상의 제1부재에 대한 염기성 수용액에 침지 처리 시, 초음파 세척기를 통하여 제1부재를 침지 처리하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 염기처리 단계(S2)에서 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨(NaOH) 수용액 또는 수산화칼륨(KOH) 수용액 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 산처리 단계(S3)에서 상기 하나 이상의 제1부재에 대한 산성 수용액에 침지 처리 시, 초음파 세척기를 통하여 제1부재를 침지 처리하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 산처리 단계(S3)에서 상기 산성 수용액은 염산(HCl), 황산(H2SO4), 질산(HNO3), 플루오르화수소산(HF) 수용액 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 표면 활성화 단계(S4)에서 상기 활성화 용액은, 1종 이상의 산성 용액과 1종 이상의 커플링제를 포함하는

것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 산성 용액은 황산(H2SO4) 수용액을 포함하고, 커플링제는 트리아진 디티올계 화합물을 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속-수지 접합체의 제조방법.

청구항 9

제 1항의 금속-수지 접합체의 제조방법을 통하여 제조된 금속-수지 접합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 고분자수지-금속 간 접합방법과 접합체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 별도의 접착제층 없이 금속 기재의 표면을 활성화시켜 고분자 수지와 직접 화학적 접합을 실현시켜 단단한 접합강도를 유지하면서도 접착층의 두께를 최소화할 수 있는 고분자수지-금속 간 분자접합 방법과, 접합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 이종 소재, 특히 금속재와 수지재 간의 접합은 각 소재 고유의 물리적 및 화학적 특성과 표면 상태가 상이하므로 그 접합이 용이하지 않은 경우가 대부분이므로, 종래 이러한 문제를 해결하고자 금속 표면 개질 후 접착제를 이용한 접합, 금속 표면의 미세 앵커링 효과에 의한 기계적 접합과 수지 수축에 의한 박리 억제를 통한 결합, 사출 성형기, 초음파, 레이저, 고주파를 이용한 용해, 융착, 열압착 결합, 엘라스토머 시트를 이용한 레이저 접합, 또는 고주파 유전 가열에 의한 접합 등과 같은 다양한 방법에 의한 이종 접합체가 제안되고 있다.

[0003] 특히 근래 들어, 모바일 기기, 퍼스널 컴퓨터, 또는 백색 가전 등과 같은 다양한 전기전자 또는 기계전자 제품의 케이싱 또는 하우징은 경량화와 아울러, 고급감 있는 미려한 외관이 요구되고 있는데, 금속 고유의 높은 방열성 및/또는 강성이 요구되는 케이싱 또는 하우징을 경량성의 수지재로 대체하는 데에는 일정한 한계가 있으므로, 금속재의 두께를 감소시켜 경량화하면서도 방열성 또는 강성의 희생은 최소화 할 수 있도록 이들 이종 소재를 접합시킨 복합 재료의 필요성이 대두되어 왔다.

[0004] 상기와 같은 이종 소재를 접합시킨 수지-금속 복합재료로서 각광받는 것 중 하나가 리튬이차전지에 사용되는 파우치 필름이다. 리튬이차전지용 파우치 필름은 리튬이차전지의 하우징 그 자체를 이룰 수도 있으며, 또는 이차전지에 사용되는 다양한 부품의 케이스 및 몸체가 될 수 있다. 특히 파우치형 이차전지는 에너지 밀도가 높고 성형성이 좋아 고속 성장세인 이차전지 시장에서도 크게 각광받고 있는 전지 형태 중 하나이다.

[0005] 도 1은 일반적인 리튬이차전지 파우치 필름의 구조도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 통상의 리튬이차전지 파우치 필름은 최소 5층~12층의 구조를 가지는데, 예를 들어 외층필름-접착제-알루미늄 호일-접착제-내층필름 의 최소 5겹의 구조를 가질 수 있다. 이중 알루미늄 호일층은 수증기를 포함하는 가스에 대한 높은 방호성을 부여하기 위해 사용되며 수지로 구성되는 외층필름 및 내층필름은 각각 기계적 안정성과 화학적 안정성을 위해 도입된다. 그리고 수지와 알루미늄 호일 간 접착을 위하여 접착제층이 사이사이에 들어가는 것이다.

[0006] 그런데 이러한 통상의 리튬이차전지 파우치 필름은 낙하, 충격, 압착 등 외부 요인에 의해 상기 접착제층이 손상되면서 내구성이 현저히 저하되는 단점을 가지고 있다. 접착제층의 파손으로 인하여 파우치 필름을 하우징으로 사용하는 리튬이차전지 내부의 플루오르화수소산(HF)과 같은 고반응성 화학제가 알루미늄과 반응하여 급격한 발열반응을 일으킬 수 있으며, 또한 필름 자체에 크랙이 발생하여 전해액이 외부로 유출되면서 리튬과 대기가 반응하여 발화할 수도 있다.

[0007] 상기와 같은 안전사고의 문제는 실제로 파우치형 배터리를 사용하는 전기차 등의 장치에서 잦은 폭발 및 화재사고가 발생하는 등의 문제로 현실화되고 있어 인명사고 및 경제적 손실을 발생시키고 있다. 이러한 통상의 문제를 해결하기 위하여 통상의 금속-수지 파우치 필름에 대하여 졸-겔 코팅, 프라이머 처리 등 다양한 형태가 연구되고 있으나 점차 대용량화되어 가는 이차전지 개발에 있어서 알루미늄 표면 개절만으로는 상기 문제점을 해결하기 어려우며, 내열성/내화학성/내구성이 뛰어난 금속-수지 파우치 필름의 개발 필요성이 대두되고 있다.

[0008] 하지만 상기와 같은 통상의 에폭시, 크로메이트, 실란계열 접착제를 사용하는 접착제층 구조의 필름은 구조 자체에서 시효효과에 따른 접착제층 경화, 열팽창계수 차이로 인한 응력발생 등으로 균열, 박리 등 파손이 빈번하게 일어날 수밖에 없으며, 보다 근본적인 파우치 필름의 구조 변경을 통하여 상기와 같은 접착제층을 사용함으로서 발생할 수 있는 다양한 단점들을 제거할 필요성이 발생하게 되었다.

[0009] 한편, 금속과 수지의 접합은 접착제를 이용하는 방법과, 금형 내부에 금속을 삽입한 후 수지를 주입하여 인서트 사출하는 방법이 주류를 이루고 있다. 근래에는 인서트 사출 이전에 금속 표면을 전해 산화(양극 산화)시켜 다공성 산화 피막을 형성한 다음, 인서트 사출하여 접합하는 방법이 개발되어 적용되고 있으며, 이는 보다 합리적인 방법으로 선호되고 있다.

[0010] 상기와 같은 금속과 수지의 접합 방법은 한국 등록특허 제10-1493768호, 한국 등록특허 제10-1606567호, 한국 공개특허 제10-2014-0035926호, 한국 공개특허 제10-2014-0135209호, 한국 공개특허 제10-2015-0103107호, 한국 공개특허 제10-2017-0092209호, 일본 공개특허 특개2004-243729호 및 미국 공개특허 US 2016-0160371호 등에 개시되어 있다.

[0011] 그러나 종래 기술에 따른 금속-수지 접합체 및 그 제조방법은 금속과 수지 간의 접합성(접합강도) 및 기밀성이 충분하지 않다. 또한, 내구성이 약하여 신뢰성이 떨어지는 문제점이 있다. 구체적으로, 종래 기술에 따른 금속-수지 접합체는 소정의 시간이 지난 후에는 금속과 수지 간의 접합강도 및 기밀성이 떨어지고, 특히 외부에서 열이 가해지거나 고온/고습의 환경에 노출되는 경우, 금속과 수지 간의 접합강도와 기밀성이 현저히 낮아져 신뢰성(내구성)이 떨어지는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고 보다 나은 금속-수지 접합체, 특히 알루미늄 파우치 필름을 만들기 적합한 금속-수지 접합체의 제조방법과, 만들어진 접합체를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 금속-수지 접합체의 제조방법으로서, 금속 재질의 제1부재와 수지 재질의 제2부재를 각각 하나 이상 준비하여, 증류수와 에탄올로 세척하는 전처리 단계(S1); 상기 단계(S1) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 염기성 수용액에 침지하여 처리하는 염기처리 단계(S2); 상기 단계(S2) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 1종 이상의 산성 수용액에 침지하여 처리하는 산처리 단계(S3); 상기 단계(S3) 후, 상기 하나 이상의 제1부재를 활성화 용액에 침지시킨 후 양극 산화를 진행하는 표면 활성화 단계(S4); 그리고 상기 단계(S4) 후, 상기 하나 이상의 제1부재와 상기 하나 이상의 제2부재를 접합시켜 접합체를 제조하는 접합 단계를 포함하는 금속-수지 접합체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기 전처리 단계(S1)에서 증류수와 에탄올 세척 시, 초음파 세척기를 통하여 상기 제1부재 및 제2부재를 세척하는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 염기처리 단계(S2)에서 상기 하나 이상의 제1부재에 대한 염기성 수용액에 침지 처리 시, 초음파 세척기를 통하여 제1부재를 침지 처리하는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 염기처리 단계(S2)에서 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨(NaOH) 수용액 또는 수산화칼륨(KOH) 수용액 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하ㄷ.

[0018] 상기 산처리 단계(S3)에서 상기 하나 이상의 제1부재에 대한 산성 수용액에 침지 처리 시, 초음파 세척기를 통하여 제1부재를 침지 처리하는 것이 바람직하다.

[0019] 상기 산처리 단계(S3)에서 상기 산성 수용액은 염산(HCl), 황산(H2SO4), 질산(HNO3), 플루오르화수소산(HF) 수용액 중 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0020] 상기 표면 활성화 단계(S4)에서 상기 활성화 용액은, 1종 이상의 산성 용액과 1종 이상의 커플링제를 포함하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 산성 용액은 황산(H2SO4) 수용액을 포함하고, 커플링제는 트리아진 디티올계 화합물을 1종 이상 포함하는

것이 바람직하다.

[0022] 또한 본 발명의 금속-수지 접합체의 제조방법을 통하여 제조된 금속-수지 접합체를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 별도의 접착층 없이 금속과 수지의 직접적인 접합을 통해 접합체를 제조하여 보다 얇고 미세한 접합체를 제조할 수 있으며, 또한 접착제 층의 파손 등의 문제가 발생하지 않고 강고한 접합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 종래의 알루미늄 파우치 필름 구조도.

도 2는 본 발명의 접합체 제조 순서도.

도 3은 본 발명의 접합체 개략 사시도.

도 4 내지 도 8은 본 발명의 접합체 제조에 따른 기재 변화 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하에서는 바람직한 실시예 및 첨부되는 도면 및 그림을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 하기의 설명은 본 발명의 이해와 실시를 돕기 위한 것이지 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자들은 당업자들은 이하의 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 내에서 다양한 변형이나 변경 또는 수정이 있을 수 있음을 이해할 것이다.

[0026] 도 2는 본 발명의 금속-수지 접합체(이하 '접합체')의 제조방법을 도시한 순서도이며, 도 3은 본 발명의 접합체의 간단한 예시 구조도이다.. 이하에서는 도 2를 통하여 본 발명의 접합체를 제조하기 위한 제조방법 및 순서에 대하여 설명한다.

[0027] 먼저 전처리 단계(S1)가 실시된다. 상기 전처리 단계(S1)는 우선, 접합체를 제조하기 위한 부재(10, 20)를 준비하는 단계를 포함한다. 부재 중 어느 하나(10; 제1부재)는 금속 재질이며, 다른 하나(20; 제2부재)는 수지 재질로 이루어진다. 여기서 상기 제1부재(10) 및 제2부재(20)는 하나 이상 구성되어 사용될 수 있다. 예를 들어 제1부재(10)가 하나로 구성되고, 제2부재(20)가 둘로 구성될 경우 상기 제1부재(10)의 상하면에 부착될 수도 있다.

[0028] 그리고 상기 제1부재(10)를 형성하는 금속은 그 종류에 제한되지 않는다. 예를 들면, 단일 금속 또는 합금이다. 예를 들면, Be, Mg, Ca, St, Ba, Ra, Sc, It, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, 로듐, Ir, Ni, 팔라듐, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ge, Sn, Pb, An, Bi, 네오디뮴 등을 들 수 있다. 철 합금, 구리 합금, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 아연 합금, 주석 합금, 니켈 합금, 금 합금, 은 합금, 백금 합금, 팔라듐 합금, 납 합금, 티타늄 합금, 카드뮴 합금, 지르코늄 합금, 코발트 합금, 크롬 합금, 몰리브덴 합금, 텅스텐 합금, 망간 합금, 페라이트계 스테인리스, 마르텐사이트계 스테인리스, 오스테나이트계 스테인리스(austenite-based stainless steel), 석출 강화형 스테인리스, 니켈-티타늄 합금, 철-망간-티타늄 합금, 초탄성 합금(니켈-티타늄 합금) 등을 들 수 있다. 그 외, 기능성 금속, 아모퍼스 금속, 섬유 강화 금속, 형상기억 합금, 초탄성 합금이어도 된다. 상기한 금속 및 합금 외에도, 제1부재(10)는 전체 또는 일부가 금속 재질로 된 물질이라면 사용자의 필요에 따라 선택되어 사용될 수 있다.

[0029] 그리고 도 3에는 상기 제1부재(10)가 직사각형 바 형태로 도시되어 있지만, 상기 제1부재(10)의 형상과 모양은 제작되는 물품 및 필요에 따라 다르게 제작될 수 있다. 예를 들어, 필름을 제조하기 위하여 박형으로 상기 제1부재(10)가 이루어질 수도 있는 것이다.

[0030] 마찬가지로, 상기 제2부재(20)를 구성하는 수지의 종류는 제한되지 않는다. 상기 수지는, 예를 들면 C-H 결합 또는 Si-O 결합을 갖는다. 특히, C-H 결합을 갖는다. 상기 폴리머는, 경화성 수지(예를 들면, 열경화성 수지, 광경화성 수지, 전자선 경화성 수지)이다. 또는, 열가소성 수지이다. 혹은, 섬유 강화 수지이다. 혹은, 가황 고무나 미가황 고무이다. 그 외에도, 폴리머(바인더 수지)를 함유하는 도막이 표면에 마련된 것이어도 된다. 상기 폴리머는 이차원 선상 구조이다. 또는, 삼차원 망목 구조이다. 기체A의 형상은 용도에 따라 결정된다. 예를 들면, 필름상, 시트상, 판상, 기둥상, 봉상, 틀상(frame shape), 상자상, 섬유상, 사상(絲狀), 포상(布狀), 부직포상, 발포체상과 같은 형상일 수 있다.

[0031] 상기 폴리머 등의 구체예로서는, 예를 들면 셀룰로오스 및 그 유도체, 히드록시에틸셀룰로오스, 전분, 2아세트산셀룰로오스, 표면 비누화 아세트산비닐 수지, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 석유 수지, 폴리스티렌, 신디오택틱-폴리스티렌, 스티렌 공중합체, 크로만-인덴 수지, 테르펜 수지, 스티렌-디비닐벤젠 공중합체, 아크릴니트릴-부타디엔-스티렌 공중합 수지, 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산에틸, 폴리아크릴니트릴, 폴리아크릴산메틸, 폴리메타크릴산메틸, 폴리메타크릴산에틸, 폴리시아노아크릴레이트, 폴리아세트산비닐, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체 수지, 폴리비닐알코올, 폴리비닐포르말, 폴리비닐아세탈, 아세트산비닐 공중합체, 폴리염화비닐, 염화비닐-아세트산비닐 공중합체, 염화비닐-에틸렌 공중합체, 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴-에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-프로필렌 공중합체, 폴리1,4-트랜스폴리부타디엔, 폴리1,2-트랜스폴리부타디엔, 폴리옥시메틸렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 페놀-포르말린 수지, 크레졸-포르말린 수지, 레조르신 수지, 멜라민 수지, 자일렌 수지, 톨루엔 수지, 글리프탈 수지, 변성 글리프탈 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르아크릴레이트, 알릴에스테르 수지, 폴리카보네이트, 6-나일론, 6',6-나일론, 6',10-나일론, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리벤즈옥사졸, 폴리벤즈티아졸, 폴리아미드이미드, 규소 수지, 부가 경화형 실리콘 고무, 중합 경화형 실리콘 고무, 축합 경화형 실리콘 고무, 부가 경화형 실리콘 수지, 퓨란 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리디메틸페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌옥사이드 또는 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 트리알릴이소시아누레이트의 블렌드 폴리머(폴리머 얼로이), 폴리페닐렌옥사이드 또는 폴리디메틸페닐렌옥사이드와 트리알릴이소시아누르산퍼옥사이드의 블렌드 폴리머(폴리머 얼로이), 폴리자일렌, 폴리페닐렌설파이드, 폴리시클로올레핀, 폴리설폰, 폴리에테르설폰, 폴리에테르에테르케톤, 폴리이미드, 액정 수지(LCP), 천연 고무, 1,4-시스부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 폴리클로로프렌, 스티렌-부타디엔 공중합 고무, 수소 첨가 스티렌-부타디엔 공중합 고무, 아크릴니트릴-부타디엔 공중합 고무, 수소 첨가 아크릴니트릴-부타디엔 공중합 고무, 폴리부텐 고무, 폴리이소부틸렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 에틸렌옥사이드-에피클로로히드린 공중합체 고무, 염소화 폴리에틸렌 고무, 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무, 알킬화 클로로설폰화 폴리에틸렌 고무, 클로로프렌 고무, 염소화 아크릴 고무, 브롬화 아크릴 고무, 불소 고무, 에피클로로히드린 공중합 고무, 염소화 에틸렌-프로필렌 고무, 염소화 부틸 고무, 브롬화 부틸 고무, 테트라플로로에틸렌, 헥사플로로프로필렌, 불화비닐리덴 및 테트라플루오로에틸렌 등의 단독 중합체 고무 및 이들의 이원 및 삼원 공중합체 고무, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합 고무, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합 고무, 에틸렌아크릴 고무, 퍼옥사이드형 실리콘 고무, 부가형 실리콘 고무, 축합형 실리콘 고무, 에폭시 고무, 우레탄 고무, 양말단 불포화기 엘라스토머 등을 들 수 있으며, 이외에도 제2부재(20)는 전체 또는 일부가 수지로 된 물질이라면 사용자의 필요에 따라 선택되어 사용될 수 있다.

[0032] 그리고 도 3에는 상기 제2부재(20)가 직사각형 바 형태로 도시되어 있지만, 상기 제2부재(20)의 형상과 모양은 제작되는 물품 및 필요에 따라 다르게 제작될 수 있다. 예를 들어, 필름을 제조하기 위하여 얇은 필름형으로 상기 제2부재(20)가 이루어질 수도 있는 것이며, 상기 제2부재(20)가 2장의 얇은 필름형으로 구성되어 상기 제1부재(10)의 상하면에 위치하여 부착된다면 파우치용 필름으로서 사용될 수 있다..

[0033] 또한 상기 제2부재(20)는, 필요에 따라, 각종의 첨가제(예를 들면, 가교제, 가교 촉진제, 가교 조제, 라디칼 개시제, 양이온 개시제, 광중합 개시제, 스코치 방지제(scorch retarder), 안정제, 노화 방지제, 자외선 방지제, 충전제, 보강제, 가소제, 연화제, 착색제, 점도 조정제 등) 등을 더 포함할 수 있다.

[0034] 그리고 상기 전처리 단계(S1)는, 상기와 같이 준비된 부재(10, 20)에 대하여, 각각의 부재(10, 20)를 증류수와 95~99.9%농도의 에탄올로 세척하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때 상기 증류수 세척 및 에탄올 세척은 각각 상온에서 4~6분 행하는 것이 바람직하다.

[0035] 또한 상기 증류수 세척 및 에탄올 세척 단계는, 통상의 침지 방식이 아닌 초음파 세척기를 통하여 세척하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 통상의 초음파 세척기의 세척통에 증류수를 담은 뒤 제1부재(10) 및 제2부재(20)를 침지시키고 상온에서 4~6분 초음파 세척한 뒤 꺼내어 건조시키고, 통상의 초음파 세척기의 세척통에 상기 에탄올을 담은 뒤 제1부재(10) 및 제2부재(20)를 침지시키고 상온에서 4~6분 초음파 세척한 뒤 꺼내어 건조시킬 수 있다.

[0036] 그리고 상기 재료준비 및 증류수 세척, 에탄올 세척 단계를 포함하는 전처리 단계(S1) 종류 후, 염기처리 단계(S2)가 실시된다.

[0037] 상기 염기처리 단계(S2)는, 금속재인 하나 이상의 제1부재(10)를 대상으로 실시되는데, 상기 염기처리 단계(S2)의 주 목적은 제1부재(10)의 표면에 있는 유분을 제거하는 것 뿐 아니라, 불순물을 겉으로 드러내기 위한 것

이다. 특히 상기 제1부재(10)는 금속재이므로, 금속 내 기타조성 원자/분자나 불가피하게 포함된 불순물을 제거하기 위한 전 단계이다.

[0038] 상기 단계(S2)에서는, 상기 제1부재(10)를 1종 이상의 염기성 수용액에 침지 처리하는데, 상기 염기성 수용액으로서 사용될 수 있는 용액에는 특별한 제한 없이 통상의 염기성 용액을 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, NaOH, KOH와 같은 강염기성 수산화물 용액을 사용하는 것이 바람직하나, 다른 염기성 용액을 사용할 수도 있다. 또한 상기 염기성 수용액을 2종 이상 선택하여 혼합한 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0039] 그리고 상기 염기성 용액 처리는 각각 상온에서 2~4분 간 행하는 것이 바람직하며, 처리 후에는 반응이 사라질 때까지 증류수에 담가 놓음으로서 세척하고 건조하는 것이 바람직하다. 상기 염기성 용액 처리는 2분 미만으로 수행 시 염기성 용액 처리로 인한 효과 발생이 어렵고, 4분을 초과할 경우 더 이상의 효과를 기대할 수 없기 때문에 상기 시간 범위 내에서 실시한다.

[0040] 또한 상기 단계(S2)는, 염기성 수용액에 상기 제1부재(10)를 통상의 침지 방식이 아닌 초음파 세척기를 통하여 처리하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 통상의 초음파 세척기의 세척통에 선택된 1종 이상의 염기성 수용액(또는 2종 이상의 염기성 용액의 혼합액)을 담은 뒤 제1부재(10)를 침지시키고 상온에서 2~4분 초음파 세척한 뒤 꺼내어 세척 및 건조시킬 수 있다.

[0041] 도 4는 상기 제1부재(10)의 일예시인 알루미늄 합금(A18079)의 기본 조성 표면에 대한 사진이고, 도 5는 상기 알루미늄 합금에 상기 단계(S2)까지 실시한 후의 표면에 대한 사진이며, 도 6은 상기 알루미늄 합금에 상기 단계(S2) 실시 시 염기성 수용액의 몰농도를 다르게 하여 실시한 후의 표면에 대한 사진이다.

[0042] 도 4와 도 5를 비교할 수 있는데, 도 5에서 A는 상기 단계(S2)에서 염기성 수용액으로서 KOH를 사용한 것이고, 도 5에서 B는 상기 단계(S2)에서 염기성 수용액으로서 NaOH를 사용한 것이다. 도 4에 도시된 바와 같이, 상기 알루미늄 합금에서는 불가피하게 포함되는 타 금속 불순물로서 철(Fe)이 두드러지는데, 도 5를 참조하면, 도 5에서 붉은 원 내로 드러나 있는 것이 상기 불순물인 철(Fe) 성분들이다. 이를 통하여 상기 단계(S2)를 실시하였을 때 상기 알루미늄 합금의 표면에 철 성분이 돌출되어 나타나는 것이 확인되었다.

[0043] 또한 상기 염기성 수용액의 몰 농도에 따라 상기 불순물이 드러나는 정도가 달라질 수 있다는 것 또한 확인하였는데, 이때 상기 염기성 수용액의 몰 농도는 0.3~1.2M 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 그 이유는 0.3M 미만의 몰농도 염기성 수용액으로 염기 처리시에는 효과가 거의 없었고, 1.2M 농도를 초과한 염기성 수용액의 경우 사용하였을 때 그 이하 몰농도의 염기성 수용액과 차이가 거의 나지 않아 비경제적이며, 오히려 이후 세척을 어렵게 하기 때문에 상기 범위 내의 몰 농도에서 상기 염기성 수용액의 농도가 정해진다.

[0044] 도 6에서 A는 상기 단계(S2)에서 염기성 수용액으로서 NaOH 0.1M의 용액을 사용한 것이고, 도 6에서 B는 상기 염기성 수용액으로서 NaOH를 0.5M 사용한 것이다. 도 6에 도시된 바와 같이, 알루미늄 합금에 있어서 철 성분(붉은색 원)이 NaOH 0.5M을 사용하였을 때 더 두드러지게 나타나는 것을 확인하였다.

[0045] 상기와 같은 염기처리 단계(S2)를 완료한 제1부재(10)에 대하여, 산처리 단계(S3)가 실시된다. 상기 단계(S3)에서는, 선택된 1종 이상의 산성 수용액에 상기 제1부재(10)를 침지하여 산성 용액 처리함으로서 겉으로 드러난 불순물을 제거하기 위한 것이다.

[0046] 상기 단계(S2)에서 사용할 수 있는 1종 이상의 산성 수용액은 특별한 제한 없이 통상적으로 사용되는 1종 이상의 산성 수용액을 사용할 수 있다. 예를 들어 염산(HCl), 황산(H2SO4), 질산(HNO3), 플루오르화수소산(HF) 등을 사용할 수 있으나 다른 산성 용액을 사용할 수도 있다. 또한 상기 산성 수용액을 2종 이상 선택하여 혼합한 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0047] 여기서, 상기 산성 수용액으로서 선택될 수 있는 산성 성분은, 질산(HNO3)의 경우 35~48%, 불산(HF)의 경우 0.4~10.5%, 황산(H2SO4)의 경우 2~3% 범위의 농도 내에서 선택되는 것이 바람직한 것으로 확인되었다.

[0048] 그리고 상기 산성 용액 처리는 각각 상온에서 2~6분 간 행하는 것이 바람직하다. 상기 산성 용액 처리는 2분 미만으로 수행 시 산성 용액 처리로 인한 효과를 기대하기 어렵고, 6분을 초과할 경우 더 이상의 효과를 기대할 수 없으며 과도한 산성용액 노출에 따른 기재의 내구성 저하 및 파손 문제가 발생할 수 있으므로 상기한 시간 범위 내에서 산성 용액 처리가 수행된다.

[0049] 또한 상기 단계(S3)는, 산성 수용액에 상기 제1부재(10)를 통상의 침지 방식이 아닌 초음파 세척기를 통하여 처리하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 통상의 초음파 세척기의 세척통에 선택된 1종 이상의 산성 수용액(또는 2종 이상의 염기성 용액의 혼합액)을 담은 뒤 제1부재(10)를 침지시키고 0.5분(30초)~3분 간 초음파 세척한 뒤

꺼내어 건조시킬 수 있다.

[0050] 상기 단계(S3)에서 산성 용액 처리를 초음파 세척기를 통하여 처리할 경우, 초음파 세척기로 인한 진동 효과로 인하여 산성 수용액이 상기 제1부재(10)에 더 많이 접촉할 수 있어 시간이 단축되는 것이 확인되었다. 초음파 세척기를 사용할 경우, 상기 산성 용액 처리는 0.5분(30초) 미만으로 수행 시 산성 용액 처리로 인한 효과를 기대하기 어렵고, 3분을 초과할 경우 더 이상의 효과를 기대할 수 없으며 과도한 산성용액 노출에 따른 기재의 내구성 저하 및 파손 문제가 발생할 수 있으므로 상기한 시간 범위 내에서 산성 용액 처리가 수행된다.

[0051] 도 7은 상기 단계(S3)의 실시에 따른 상기 제1부재(10)의 표면 사진이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 이전 단계(S2)에서 염기성 수용액으로서 NaOH 수용액에 의해 처리되어 철 원자가 표면에 두드러지게 많이 나타나 있는 알루미늄 합금에 대하여 상기 단계(S3)에서 HNO3 48%, HF 0.5%에 증류수를 혼합하여 제조한 산 수용액에 상온에서 침지 처리하면서, 30초 간격으로 사진을 촬영하여 표면을 확인하였다. 도 7에 도시된 바와 같이, 상기 단계(S3)를 지속적으로 진행함에 따라, 표면의 철 등 불순물이 거의 제거되었음을 확인할 수 있었다.

[0052] 도 8은 상기 단계(S3)에서, 단순 침지(A)와 초음파 세정기를 이용한 초음파 세정(B)을 실시한 후의 제1부재(10; 알루미늄 합금)에 대한 표면 사진이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 단순 침지(A)보다는 초음파 세정(B)을 실시하는 쪽이 산 용액이 표면에 더 잘 침투하여 불순물을 제거하기 용이하고, 표면 거칠기가 더 커져 차후 접합을 위한 앵커 조성 등에 더 유리해졌음을 확인하였다.

[0053] 상기 단계(S3) 실시 후, 상기 제1부재(10)의 표면을 활성화시키는 표면 활성화 단계(S4)가 실시된다. 상기 단계(S4)에서는, 상기 제1부재(10)를 (+)극으로 하여 활성화 용액에 침지시킨 후, 실온 조건, 전류밀도 1A/dm^2 환경 하에서 13~23분간 양극 산화를 진행한다.

[0054] 여기서 상기 활성화 용액은 1종 이상의 산성 용액과, 분자 접합을 위한 1종 이상의 커플링제를 포함한다.

[0055] 상기 활성화 용액에 포함될 수 있는 1종 이상의 산성 수용액은 특별한 제한 없이 통상적으로 사용되는 산성 수용액을 사용할 수 있다. 예를 들어 염산(HCl), 황산(H2SO4), 질산(HNO3), 플루오르화수소산(HF) 등을 사용할 수 있으나 다른 산성 용액을 사용할 수도 있다. 또한 상기 산성 수용액을 2종 이상 선택하여 혼합한 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0056] 바람직하게는, 상기 산성 수용액은 황산(H2SO4)을 사용하고, 그 농도는 3~7%로 한다. 그 이유는 상기 황산(H2SO4)에 포함된 황(S) 원자가 상기 커플링제의 활성화에 필요하기 때문이며, 상기 황산의 농도가 3% 미만일 경우 커플링제의 활성화가 원활하게 이루어지지 않고, 7%를 초과할 경우 상기 커플링제 활성화에 대한 유의미한 증가 효과가 없어 비경제적일 뿐 아니라 지나치게 산 농도가 높아져 기재의 손상을 유발할 수 있기 때문에 상기 농도 범위 내에서 결정되는 것이 바람직하다.

[0057] 여기서 상기 1종 이상의 커플링제는 바람직하게는, 알콕시실릴기 및 아자드기를 가지고 있는 트리아진계 화합물이다. 상기 트리아진계 화합물은 예를 들어, 이 종류의 화합물로서, 예를 들면 6-아지드-2,4-비스(에탄올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(헥산올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(데칸올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3,4-비스히드록시페닐)아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(2,2-디히드록시메틸)에틸아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(트리스메탄올메틸)메틸아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-(1,2-디히드록시프로필)아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-트리에톡시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진(TE-MAZ), 6-아지드-2,4-비스(3-메틸에틸케톡시미노실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-메틸에틸케톡시미노실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드 2,4-비스(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-트리아세톡시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드2,4-비스(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-트리벤즈옥시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(디에탄올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(디헥산올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(디데칸올아미노)-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(3-트리에톡시실릴프로필)아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드-2,4-비스(6-트리에톡시실릴헥실)아미노-1,3,5-트리아진, 6-아지드2,4-비스(10-트리에톡시실릴도데실)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(N,N-디데칸올)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3,4-비스히드록시페닐)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(2,2-디히드록시메틸)에틸아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(트리스메탄올메틸)메틸아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(1,2-디히드록시프로필)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리에톡시실릴프로필)아미노-1,3,5-트리아진(TE-DAZ), 2,4-디아지드-6-비스(3-메틸에틸케톡시미노실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-비스(3-메틸에틸

케톡시미노실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리아세톡시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리이소프로폭시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(3-트리벤즈옥시실릴)프로필아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-비스(디히드록시에틸)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(N,N-디헥산올)아미노-1,3,5-트리아진, 2,4-디아지드-6-(N,N-디데칸올)아미노-1,3,5-트리아진 등이 있으며 본 발명의 커플링제는 상기 트리아진계 화합물 중 선택된 어느 한 종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0058] 더 바람직하게는, 상기 커플링제는 트리아진계 화합물 중 트리아진 디티올(Triazine(dithiol)) 계 화합물을 사용하며, 구체적으로는 트리아진(2-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-4,6-디티올) 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0059] 상기와 같이 커플링제로서 트리아진 디티올 계 화합물이 본 발명에서 사용하기 적합한 이유는, 트리아진 디티올 계 성분이 양극으로 사용된 제1기재(10)의 표면을 활성화시키고, 전해액과 함께 트리아진 분자구조 내에 있는 티올(Thiol)을 음이온화하여 디설파이드(Disulfide; 이황화물) 폴리머를 형성시키게 되며, 이렇게 형성된 디설파이드 폴리머는 고분자 수지가 제1기재(10)의 표면에 접합되는 촉매 역활을 할 수 있기 때문이다. 따라서 상기 단계(S4)는, 상기 제1기재(10) 표면에 디설파이드 폴리머를 형성시키는 과정으로서 본 발명의 접합체를 제조하기 위한 단계에서 필요한 것이다.

[0060] 상기와 같이 표면 활성화 단계(S4)를 실시하여 상기 제1기재(10)의 표면을 활성화 시킨 뒤, 상기 하나 이상의 제2기재(20)와 접합시켜 접합체를 제조하는 접합 단계(S5)가 실시된다. 상기 접합 단계(S5)는 통상의 용융된 수지의 인서트 사출, 또는 고체 수지와의 정위치 후 고온 고압 핫 프레싱 방식 등을 사용할 수 있다.

[0061] 이하에서는 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 접합체 제조방법, 그리고 실시예를 통하여 제조된 접합체들의 인장강도 시험 결과에 대하여 설명한다.

실 시 예 1

[0062] 단계 S1 : 통상의 알루미늄 합금(A18079)을 일정 크기로 절단한 시편을 제1기재(10)로, 통상의 폴리프로필렌 일정 크기로 절단한 시편을 제2기재(20)로 하여 초음파 세정기를 이용하여 증류수에 5분 간 세정하고 건조한 뒤, 농도 99.9% 의 에탄올 용액으로 초음파 세정기를 이용하여 5분 간 세정한 뒤 건조하였다.

[0063] 단계 S2 : 농도 0.5M의 수산화나트륨(NaOH) 용액을 염기성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 염기성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S1)에서 준비된 제1기재(10)를 상기 염기성 수용액에 침지시킨 후 3분 간 초음파 세정하여 염기처리를 완료하였다.

[0064] 단계 S3 : 48%의 질산(HNO3), 0.5%의 불산(HF)에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0065] 단계 S4 : 농도 5%의 황산(H2SO4)와 농도 0.18g/ℓ의 트리아진(2-디부틸아미노-1,3,5-트리아진-4,6-디티올)을 혼합한 활성화 용액을 준비하였다. 통상의 전해조에 상기 활성화 용액을 투입하고, 상기 단계(S3)에서 산처리 완료된 제1기재(10)를 (+)극으로 하고, 통상의 티타늄 바를 (-)극으로 하여 온도 60℃, 전류밀도 1A/dm^2 조건하에서 15분 동안 양극산화를 진행하여 표면 활성화 단계를 완료하였다.

[0066] 단계 S5 : 상기 단계(S4)에서 표면 활성화 완료된 제1기재(10)에 제2기재(20)를, 도 3과 같은 형태로 상기 제1기재(10)의 하단 일부에 포개여 위치시켰다. 이로서 상기 제1기재(10)와 제2기재(20)간 접착면(100)이 형성되었고, 통상의 핫 프레스 장치를 이용하여 300℃, 0.6MPa 압력 조건으로 2분간 핫 프레싱를 실시하여 접합체를 완료하였다.

실 시 예 2

[0067] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0068] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0069] 단계 S3 : 35%의 질산(HNO3), 0.4%의 불산(HF)에 나머지 증류수를 혼합하여 200㎖의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0070] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0071] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 3

[0072] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0073] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0074] 단계 S3 : 질산 117㎖, 불산 2㎖, 황산 6㎖ 에 나머지 증류수를 혼합하여 500㎖의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 통상의 용기에 상기 산성 수용액을 투입하고 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 2분 간 침지시켜 산 처리를 완료하였다.

[0075] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0076] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 4

[0077] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0078] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0079] 단계 S3 : 질산 117㎖, 불산 2㎖, 황산 6㎖ 에 나머지 증류수를 혼합하여 500㎖의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0080] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0081] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 5

[0082] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0083] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0084] 단계 S3 : 질산 86㎖, 불산 2㎖, 황산 6㎖ 에 나머지 증류수를 혼합하여 500㎖의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0085] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0086] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 6

[0087] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0088] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0089] 단계 S3 : 질산 86㎖, 불산 2㎖, 황산 6㎖ 에 나머지 증류수를 혼합하여 500㎖의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 통상의 용기에 상기 산성 수용액을 투입하고 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 2분 간 침지시켜 산 처리를 완료하였다.

[0090] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0091] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 7

[0092] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0093] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0094] 단계 S3 : 35%의 질산, 0.4%의 불산, 2%의 황산에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 통상의 용기에 상기 산성 수용액을 투입하고 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 2분 간 침지시켜 산 처리를 완료하였다.

[0095] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0096] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 8

[0097] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0098] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0099] 단계 S3 : 35%의 질산, 0.4%의 불산, 2%의 황산에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0100] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0101] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 9

[0102] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0103] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0104] 단계 S3 : 48%의 질산, 0.5%의 불산, 2%의 황산에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 초음파 세정기에 상기 산성 수용액을 투입하고, 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 침지시킨 후 1분 간 초음파 세정하여 산 처리를 완료하였다.

[0105] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0106] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 10

[0107] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0108] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0109] 단계 S3 : 48%의 질산, 0.5%의 불산, 2%의 황산에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 통상의 용기에 상기 산성 수용액을 투입하고 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 2분 간 침지시켜 산 처리를 완료하였다.

[0110] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0111] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

실 시 예 11

[0112] 단계 S1 : 실시예1과 동일.

[0113] 단계 S2 : 실시예1과 동일.

[0114] 단계 S3 : 2%의 황산에 나머지 증류수를 혼합하여 200ml의 용액을 산성 수용액으로서 준비하였다. 통상의 용기에 상기 산성 수용액을 투입하고 상기 단계(S2)에서 염기처리 완료된 제1기재(10)를 상기 산성 수용액에 2분 간 침지시켜 산 처리를 완료하였다.

[0115] 단계 S4 : 실시예1과 동일.

[0116] 단계 S5 : 실시예1과 동일.

[0117] 그리고 상기 실시예 1~11과의 비교를 위하여, 아래와 같이 비교예1~3을 수행하였다.

[0118] [비교예 1]

[0119] 단계 S1 : 실시예 1과 동일하게 제1기재 및 제2기재를 준비하되, 증류수 및 에탄올 세척을 수행하지 않았다.

[0120] 단계 S2 : 수행하지 않았다.

[0121] 단계 S3 : 수행하지 않았다.

[0122] 단계 S4 : 수행하지 않았다.

[0123] 단계 S5 : 실시예 1과 동일

[0124] [비교예 2]

[0125] 단계 S1 : 실시예 1과 동일.

[0126] 단계 S2 : 수행하지 않았다.

[0127] 단계 S3 : 수행하지 않았다.

[0128] 단계 S4 : 수행하지 않았다.

[0129] 단계 S5 : 실시예 1과 동일

[0130] [비교예 3]

[0131] 단계 S1 : 실시예 1과 동일.

[0132] 단계 S2 : 수행하지 않았다.

[0133] 단계 S3 : 수행하지 않았다.

[0134] 단계 S4 : 수행하지 않았다.

[0135] 단계 S5 : 실시예 1과 동일하되, 접합 전 제1기재 접합면에 통상의 실란계 접착제를 도포하였다.

[0136] [접합강도 측정]

[0137] 상기와 같은 실시예 1~11에 대하여, 각각의 실시예 당 총 3개의 시편을 제작하고, 3개의 시편에 대한 접합강도를 각각 측정한 뒤 평균을 내어 해당 실시예의 접합강도로서 확정하였다. 접합강도의 측정은 통상의 인장 시험기(Universal Tensile-testing Machine)을 사용하였고 시험 중 금속재인 제1부재 시편에 신율계를 부착해 시험하였으며 적용된 스트로크는 1.5/min 으로 하였다.

[0138] 상기 실시예 1~11에 대한 접합강도 측정 결과를 아래 표 1에 개시하였다. 접합강도는 소숫점 1자리에서 반올림하였다.

표 1

[0139]

범례	염기성 수용액 조성(S2)	산성 수용액 조성(S3)	산 처리 방식(S3)	활성화 용액 조성(S4)	접합강도(MPa)
실시예 1	NaOH 0.5M	HNO3 48%, HF 0.5%	초음파세정 1분	H2SO4, 트리아진(디티올)	31MPa
실시예 2	실시예1과 동일	HNO3 35%, HF 0.4%	초음파세정 1분	실시예1과 동일	26.7MPa
실시예 3	실시예1과 동일	HNO3 117㎖, HF 2㎖, H2SO4 6㎖(500㎖)	침지 2분	실시예1과 동일	25.5MPa
실시예 4	실시예1과 동일	HNO3 117㎖, HF 2㎖, H2SO4 6㎖(500㎖)	초음파세정 1분	실시예1과 동일	26.3MPa
실시예 5	실시예1과 동일	HNO3 86㎖, HF 2㎖, H2SO4 6㎖(500㎖)	초음파세정 1분	실시예1과 동일	25.6MPa
실시예 6	실시예1과 동일	HNO3 86㎖, HF 2㎖, H2SO4 6㎖(500㎖)	침지 2분	실시예1과 동일	24.9MPa

실시예 7	실시예1과 동일	HNO3 35%, HF 0.4%, H2SO4 2%	침지 2분	실시예1과 동일	27MPa
실시예 8	실시예1과 동일	HNO3 35%, HF 0.4%, H2SO4 2%	초음파세정 1분	실시예1과 동일	26.1MPa
실시예 9	실시예1과 동일	HNO3 48%, HF 0.5%, H2SO4 2%	초음파세정 1분	실시예1과 동일	26MPa
실시예 10	실시예1과 동일	HNO3 48%, HF 0.5%, H2SO4 2%	침지 2분	실시예1과 동일	27.3MPa
실시예 11	실시예1과 동일	H2SO4 2%	침지 2분	실시예1과 동일	31.8MPa

[0140] 또한 비교예 1~3에 대한 접합강도를 측정하였다. 측정 방법은 상기 실시예 1~11에 대한 측정 방법과 동일하게 진행하였으며, 측정 결과를 아래 표 2에 개시하였다.

표 2

[0141]

범례	단계 S1	단계 S2	단계 S3	단계 S4	접합강도(MPa)
비교예 1	수행하지 않음	수행하지 않음	수행하지 않음	수행하지 않음	8MPa
비교예 2	수행	수행하지 않음	수행하지 않음	수행하지 않음	10MPa
비교예 3	수행	수행하지 않음	수행하지 않음	수행하지 않음, 대신 통상의 실란계 접착제 도포	18MPa

부호의 설명

[0142] 10 : 제1부재. 20 : 제2부재.

100 : 접착면.

도면

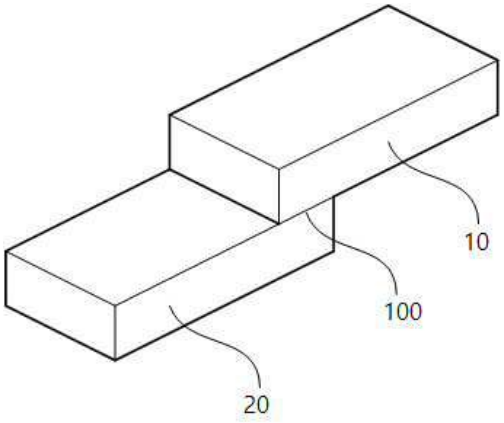
도면1



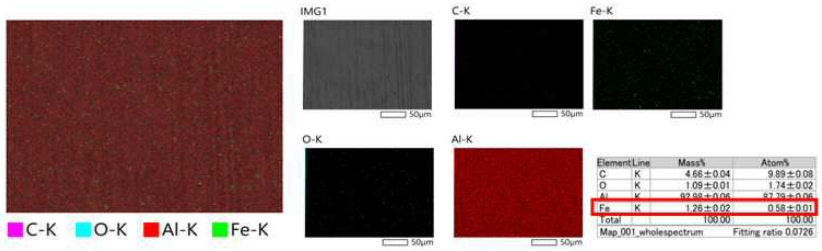
도면2


S1
전처리 단계
S2
염기처리 단계
S3
산처리 단계
S4
표면 활성화 단계
S5
접합 단계

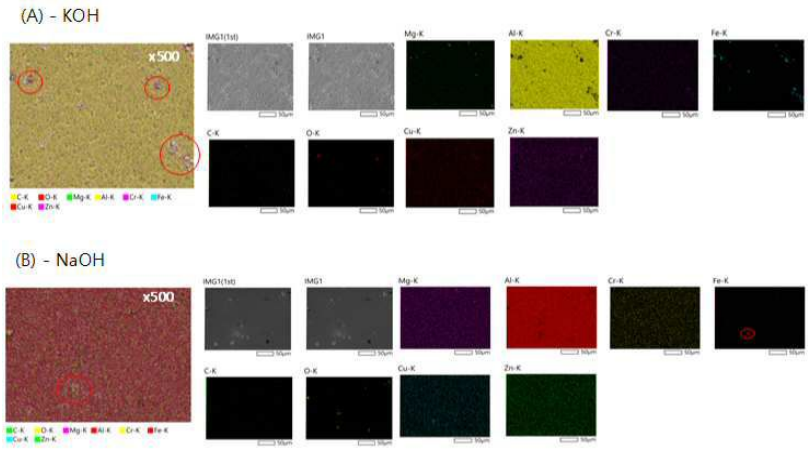
도면3


10
100
20

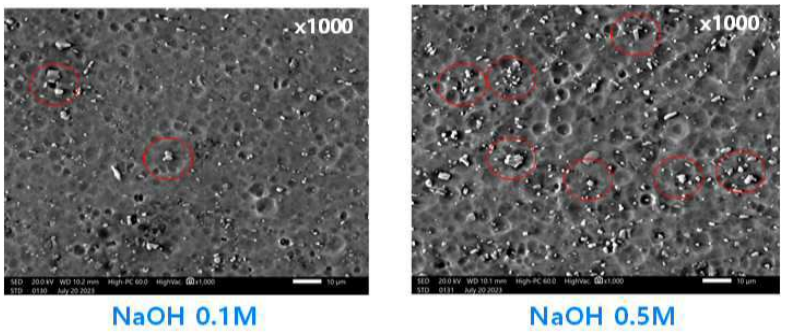
도면4


C-K
O-K
Al-K
Fe-K
IMG1
C-K
Fe-K
O-K
Al-K
Element Line Mass% Atom%
C K 4.66±0.04 9.89±0.08
O K 1.09±0.01 1.74±0.02
Al K 92.98±0.06 87.19±0.06
Fe K 1.26±0.02 0.58±0.01
Total 100.00 100.00
Map_001_wholespectrum Fitting ratio 0.0726

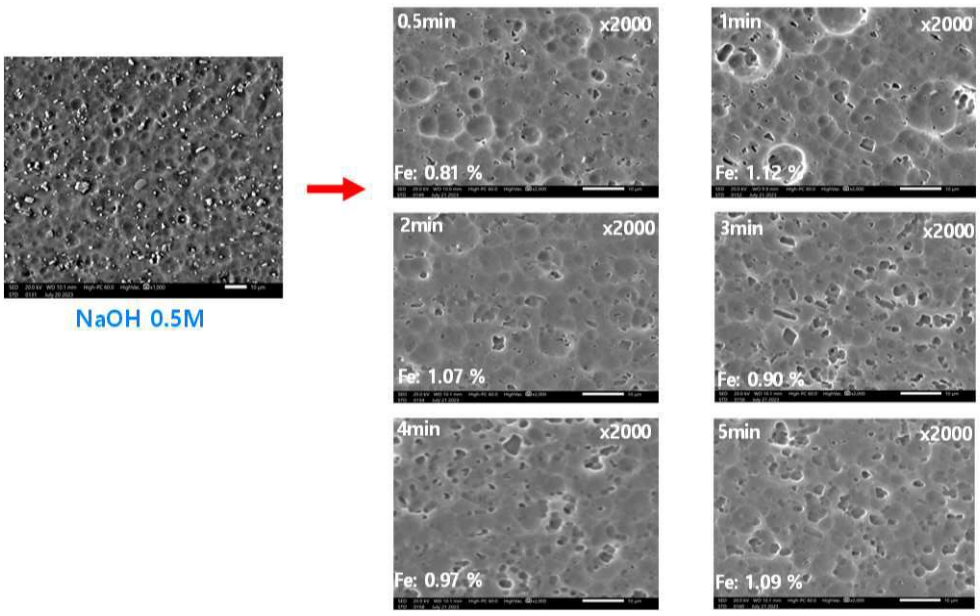
도면5


(A) - KOH
x500
(B) - NaOH
x500

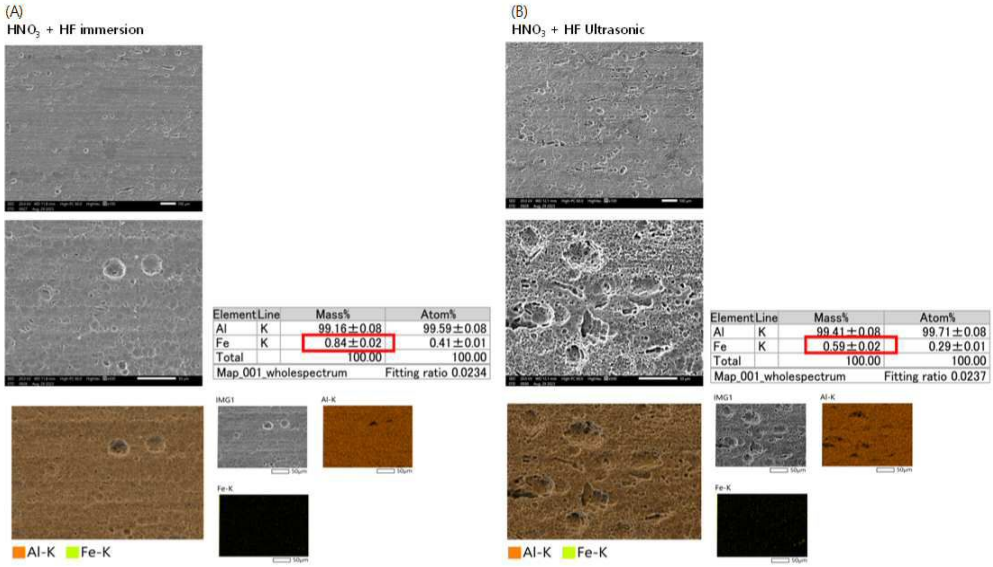
도면6


x1000
x1000
NaOH 0.1M
NaOH 0.5M

도면7


NaOH 0.5M
0.5min
x2000
Fe: 0.81 %
1min
x2000
Fe: 1.12 %
2min
x2000
Fe: 1.07 %
3min
x2000
Fe: 0.90 %
4min
x2000
Fe: 0.97 %
5min
x2000
Fe: 1.09 %

도면8


(A)
HNO_3 + HF immersion
Element Line Mass% Atom%
Al K 99.16±0.08 99.59±0.08
Fe K 0.84±0.02 0.41±0.01
Total 100.00 100.00
Map_001_wholespectrum Fitting ratio 0.0234
IMG1
Al-K
Fe-K
Al-K Fe-K
(B)
HNO_3 + HF Ultrasonic
Element Line Mass% Atom%
Al K 99.41±0.08 99.71±0.08
Fe K 0.59±0.02 0.29±0.01
Total 100.00 100.00
Map_001_wholespectrum Fitting ratio 0.0237
IMG1
Al-K
Fe-K
Al-K Fe-K