



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 4, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.4.151>

알루미늄의 발수 표면처리 기술 개발

변은연^{a,b}, 이승훈^a, 김종국^a, 김양도^b, 김도근^{a*}

^a재료연구소 표면기술연구본부 플라즈마코팅연구실, ^b부산대학교 재료공학부

Development of Surface Treatment for Hydrophobic Property on Aluminum Surface

Eun-Yeon Byun^{a,b}, Seunghun Lee^a, Jong-Kuk Kim^a, Yang-Do Kim^b, Do-Geun Kim^{a*}

^aPlasma Coating Technology Department, Korea Institute of Materials Science 797 Changwondaero, Changwon, Kyungnam 641-831, Korea

^bMaterial Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received August 27, 2012 ; revised August 29, 2012 ; accepted August 30, 2012)

Abstract

A hydrophobic surface has been fabricated on aluminum by two-step surface treatment processes consisting of structure modification and surface coating. Nature inspired micro · nano scale structures were artificially created on the aluminum surface by a blasting and Ar ion beam etching. And a hydrophobic thin film was coated by a trimethylsilane ((CH₃)₃SiH) plasma deposition to minimize the surface energy of the micro · nano structure surface. The contact angle of micro · nano structured aluminum surface with the trimethylsilane coating was 123° (surface energy: 9.05 mJ/m²), but the contact angle of only trimethylsilane coated sample without the micro · nano surface structure was 92° (surface energy: 99.15 mJ/m²). In the hydrophobic treatment of aluminum surface, a trimethylsilane coated sample having the micro · nano structure was more effective than only trimethylsilane coated sample without the micro · nano structure.

Keywords: Hydrophobic, Aluminum, Micro · Nano scale structure, Contact angle, Surface energy

1. 서 론

발수 표면처리 기술은 스포츠, 레저용 의류의 표면 방수 기능, 우천시 자동차 유리의 시야 확보를 위한 발수 기능, 금속 소재의 오염이나 부식 방지 및 건축 구조물의 내구성 향상 등 다양한 분야에 활용되고 있다^{1,2)}. 발수란 특정 표면에 물이나 유기 액체가 붙거나 젖지 않는 특성을 말한다. 일반적으로 발수 특성은 고체 표면에 물을 떨어뜨렸을 때 약 90° 이상의 물 접촉각을 나타내는 특성을 말하며, 표면의 물 접촉각이 150° 이상일 때 초발수성이라 정의한다. 여기서 접촉각은 고체와 액체 사이의 계면장력, 액체의 표면장력, 고체의 표면에너지 및

표면형상에 따라 결정된다. 특히 고체와 접촉하는 액체의 경우 고유한 표면에너지를 가지므로 고체의 표면형상과 표면에너지에 따라서 접촉각이 결정되며, 접촉각 거동은 주로 Wenzel 모델과 Cassie-Baxter 모델³⁻⁵⁾로 설명할 수 있다.

발수 표면은 연잎이나 곤충의 날개, 도마뱀의 발바닥 등 자연계의 여러 곳에서 확인할 수 있다. 특히 연잎의 표면에서 나타나는 초발수 특성이 마이크로·나노 복합구조로 형성된 표면과 에피큐티클(epicuticle) 왁스에 기인한다는 것이 밝혀지면서, 마이크로·나노 크기 복합구조를 적용한 기하학적 구조 형성 및 표면에너지 제어를 위한 기능성 코팅을 적용한 발수 표면처리 기술이 활발히 연구되고 있다⁶⁾. 예를 들면, 최근 이중 크기(dual scale)의 거친 구조를 형성하기 위해 플라즈마-화학기상증착법

*Corresponding author. E-mail : dogeunkim@kims.re.kr

(plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD)⁷⁾, 화학적 에칭(chemical etching)⁸⁾, 졸-겔(sol-gel) 합성법⁹⁾, 양극산화(anion oxidation)¹⁰⁾, 자가 조립법(self-assembly)¹¹⁾ 등을 이용한 발수 표면처리 기술이 보고되고 있다. 이러한 발수 표면처리 기술들은 폴리머, 유리, 섬유, 강철(steel) 등 다양한 소재 표면에 적용 가능하며 각 표면처리 소재에 적합한 공정들이 개발되고 있다.

본 연구에서는 금속 소재인 알루미늄(Al)의 마이크로·나노 복합구조 표면 형성 및 표면에너지 제어가 가능한 알루미늄의 발수 표면처리 공정을 개발하였다. 알루미늄 표면의 블라스팅(blasting)과 Ar 이온빔 에칭(ion beam etching) 처리로 기계적 특성이 안정한 마이크로·나노 표면을 제작하였으며, 표면에너지를 낮추기 위해 trimethylsilane(TMS)를 이용한 플라즈마 발수코팅으로 알루미늄 표면의 발수 특성을 구현하였다. 발수 특성의 알루미늄 표면을 개발함으로써 열 교환기, 자동차·건축 외장재 등 다양한 산업에 응용 가능하다.

2. 실험 방법

기계적 연마된 1.5 cm²의 평평한 알루미늄 표면(Ra: 200~300 nm)에 마이크로 크기의 구조 형성을 위해 연마재를 이용하여 블라스팅처리 하였다. 블라스팅 공정에서는 28~70 μm 크기의 알루미나(Al₂O₃) 분말을 이용해 0.4 MPa 압력으로 30초 동안 표면처리 하였으며, 이후 진공 분위기에서 선형

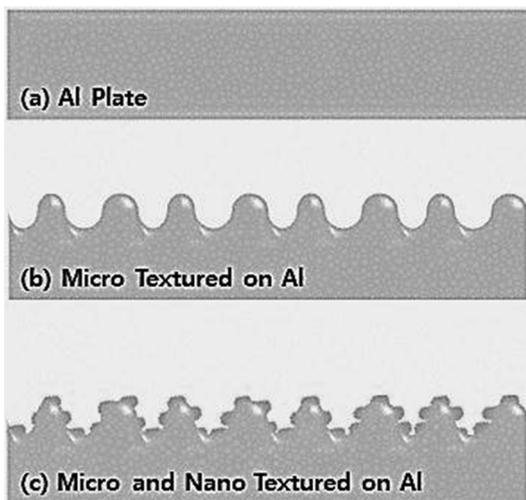


Fig. 1. Schematics of micro·nano scale texturing process on bare aluminum surface. (a) bare aluminum plate, (b) micro texturing on bare aluminum by blasting, (c) nano texturing on micro textured aluminum surface by Ar ion beam etching.

이온소스를 이용한 약 1 keV 에너지 대의 Ar 이온빔 에칭으로 마이크로 형상 위에 나노 크기의 구조를 형성하였다. 이러한 구조 표면을 TMS 및 Ar분 위기의 플라즈마로 처리하여 발수 표면을 제작하였다. 그림 1은 마이크로·나노 크기를 형성하는 과정의 알루미늄 표면 형상 모식도이다.

이와 같이 제작된 알루미늄 표면의 발수 특성을 관찰하기 위해 Field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, JSM 6700F)과 접촉각 측정기(Phoenix 300, SEO)를 사용하였다. FE-SEM 이미지를 통해 표면에 형성된 마이크로·나노 구조를 확인하였으며, 표면의 접촉각을 측정함으로써 알루미늄의 표면에너지를 구할 수 있었다. 표면에너지는 극성, 무극성의 두 가지 액체를 이용하는 Owens-Wendt 방정식^{12,13)}을 통해 산출하였으며, 접촉각 측정 용액으로써 증류수와 글리세롤(glycerol)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 표면처리 전과 후 알루미늄 표면을 FE-SEM을 통해 관찰한 사진이다. 그림 2(a), (b), (c)는 각각 표면처리 전, 블라스팅처리 후, 이온빔 에칭 후의 알루미늄 표면을 1000배 확대한 사진이다.

표면처리 전과 블라스팅 및 이온빔 에칭 후 표면 사진을 비교하였을 때, 표면 전체에 걸쳐 텍스처링된 형상을 볼 수 있다. 알파-스텝(a-step)을 이용하여 표면 거칠기를 측정된 결과 아무런 처리도 않은 알루미늄 표면 중심선 평균 거칠기(Ra) 값이 200~300 nm, 블라스팅한 표면의 Ra가 0.9~1.3 μm이고 이온빔 에칭한 표면의 경우 Ra가 0.6~1.1 μm로 나타났다. 이것으로 평평한 표면을 표면처리 한 결과, 마이크로 크기의 표면 거칠기와 나노 크기의 표면 거칠기가 형성되어 표면이 더욱 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 그림 3은 표면 형상을 더 확대 관찰한 사진으로 마이크로·나노 크기의 표면이 형성됨을 보여준다. 그림 3(a)는 마이크로 크기의 분말을 이용한 블라스팅 공정 후 알루미늄 표면 사진으로 5만배 FE-SEM 사진을 통해 마이크로 크기의 구조가 형성된 것을 보여준다. 여러 부분의 FE-SEM 관찰을 통해 25~60 μm 크기의 구조가 형성된 것을 확인 하였다. 그림 3(b)는 블라스팅한 표면에 이온빔 에칭처리한 것으로 마이크로 크기 구조 위에 나노 크기 구조들이 형성된 것을 볼 수 있다. 블라스팅처리만 하였을 경우 마이크로 구조들이 찢어진 듯 거친 형상이 관찰되며, 이온빔 처리를 통해 마이크로 구조의 찢어진 듯한 부분에서 우선적으로 에

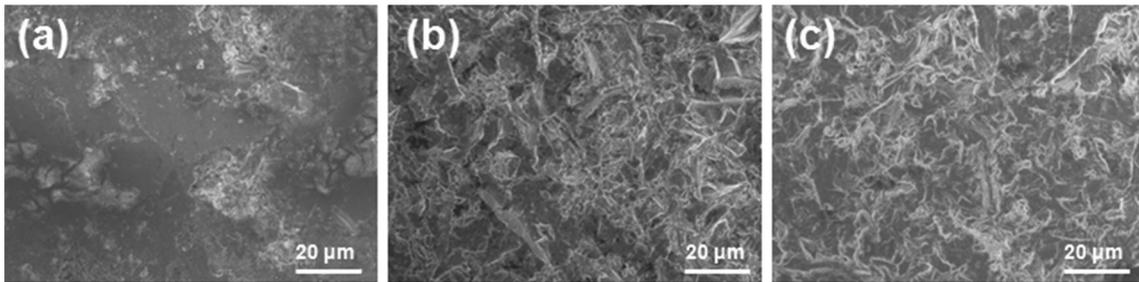


Fig. 2. FE-SEM images of the aluminum surface (magnification: 1000). (a) bare aluminum, (b) with blasting treatment, (c) with blasting and ion beam etching treatments.

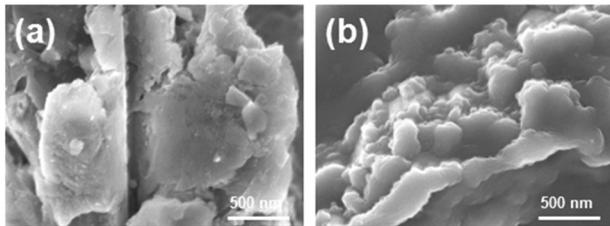


Fig. 3. FE-SEM images of the textured aluminum surface (magnification: 50000). (a) with blasting treatment, (b) with blasting and ion beam etching treatments.

칭되어 둥글둥글한 형태의 나노 구조들이 형성된 것으로 판단된다. 마이크로·나노 복합 구조를 가진 표면의 접촉각 값 54°와 표면처리 전 알루미늄 표면 접촉각 값 59°을 비교하였을 때 다소 친수 특성을 보이며, 알루미늄 소재의 경우 미세구조 제어만으로는 발수 특성이 구현되지 않는다. 이것은 알루미늄은 특성상 공기 중에서 표면에 Al₂O₃ 산화막이 쉽게 생성되며, Al₂O₃와 같은 산화물은 하이드록실(OH) 표면이 우세하여 물에 대해 친수 특성을 갖기 때문이다^{14,15}. 결론적으로 블라스팅 및 이온빔 처리를 통해 마이크로·나노 복합구조는 형성되었지만 표면의 Al₂O₃ 산화막에 의해 표면처리하지 않은 시편보다 다소 친수 특성을 나타낸다.

연일 구조와 같이 마이크로·나노 크기의 구조를 형성한 표면의 발수 특성을 향상시키기 위해서는 에피큐티클 왁스와 같은 발수성 코팅이 요구된다. 마이크로·나노 구조의 알루미늄 표면에너지 제어하기 위해 TMS 및 Ar 분위기의 플라즈마 표면 처리를 수행하였다. 본 과정에서는 TMS를 이용하여 알루미늄 표면에 -Si(CH₃)₃을 형성하게 된다. 실리콘(Si)기를 포함한 -Si(CH₃)₃기는 낮은 표면에너지와 높은 접촉각을 가지는 발수 표면을 형성할 수 있다¹⁶. 마이크로·나노 복합구조를 가진 알루미늄 표면 위에 TMS를 이용한 발수 코팅 결과 123°로 접촉각이 크게 향상되었다. 그림 4는 시편의 표면 처리에 따른 접촉각 측정 결과이다. 그림 4(a), (c)

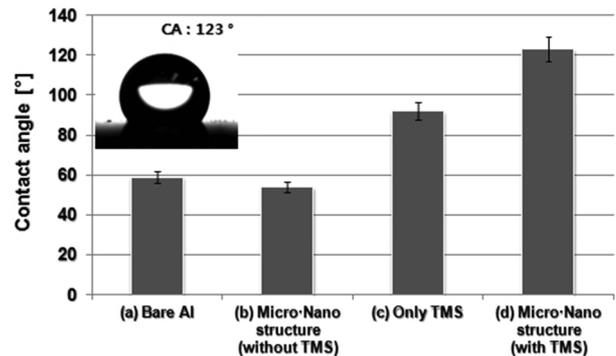


Fig. 4. Contact angle (CA) measurement. (a) bare aluminum surface (CA: 59°), (b) micro·nano textured aluminum surface without a TMS coating (CA: 54°), (c) bare aluminum surface with a TMS coating (CA: 90°), (d) micro·nano textured aluminum surface with a TMS coating (CA: 123°).

를 비교 했을 때, 마이크로·나노 복합구조 형상이 존재하지 않는 알루미늄 표면은 발수코팅 후 접촉각이 59°에서 90°로 증가하였다. 그리고 마이크로·나노 복합구조 형상이 존재하는 그림 4(b), (d)의 경우 발수코팅 전과 후 접촉각이 54°에서 123°로 크게 향상되었다. 이것으로 플라즈마 표면처리를 통해 -Si(CH₃)₃를 알루미늄 표면에 증착함으로써, 표면에너지 제어가 가능함을 의미하며, 마이크로·나노 구조 상에서 그 효과가 극대화 됨을 확인하였다.

TMS를 이용한 발수코팅의 표면에너지 제어 효과를 평가하기 위해 위해 Owens-Wendt geometric mean을 이용하여 표면에너지를 측정하였다. Owens-Wendt 방정식은 액체의 표면에너지는 액체의 분산(dispersive)에너지와 극성(polar) 에너지로 분리된다고 보고 Young 식^{3,17}을 더욱 확장시킨 형태이다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_{LV} - 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p + \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (1)$$

(1)의 식을 Young 식을 포함해 나타내면,

$$\gamma_{LV}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p + \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (2)$$

(2)와 같은 식이 된다. d와 p는 고체와 액체 사이

Table 1. Information about the measurement of contact angle

Probe liquids	Tension (mJ/m ²)	Dispersive (mJ/m ²)	Polar (mJ/m ²)	Contact angle (°)		Surface energy (mJ/m ²)	
				without TMS	with TMS	without TMS	with TMS
Water	72.80	21.80	51.00	90	123	99.75	9.05
Glycerol	63.70	33.90	29.80	108	118		

의 모든 분산 성분(d)과 극성 성분(p)과 관계되며, 분산과 극성 성분의 표면장력 합으로 고체의 표면 에너지(γ_s)를 구할 수 있다. Owens-Wendt 방정식은 측정용액으로써 두 가지 액체를 필요로 한다. 각 액체의 분산에너지와 극성 에너지를 알고 고체 표면과 액체와의 접촉각을 구해 (1) 식과 (2) 식을 연립으로 풀면 고체의 표면 에너지를 구할 수 있다. 표 1은 마이크로·나노 복합 구조 표면에 발수코팅하지 않은 시편과 코팅처리 한 시편에 증류수와 글리세롤(glycerol) 두 액체를 이용하여 액체의 표면장력, 분산에너지와 극성에너지 그리고 접촉각을 각각 측정한 결과이다.

이러한 수치를 Owens-Wendt 방정식에 대입하여 표면 에너지를 측정한 결과, TMS 발수코팅처리하지 않은 표면의 경우 99.75 mJ/m²로 표면 에너지가 높은 반면에 TMS 발수코팅처리한 표면의 경우 9.05 mJ/m²로 표면 에너지가 급격히 감소함을 알 수 있다. 발수코팅 없이 표면처리한 한 알루미늄 표면의 경우 Al₂O₃ 산화막 생성으로 마이크로와 나노 크기의 구조만으로는 발수 특성이 나타나지 않는다. 하지만 마이크로·나노 복합구조가 존재하는 표면에 TMS를 이용하여 발수코팅 했을 때 표면 에너지가 낮아지고, 이를 통해 표면 접촉각이 향상되어 초발수에 가까운 발수 특성을 지닌 알루미늄 표면처리가 가능함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 연잎의 초발수 표면을 응용하여 알루미늄 표면 형상을 제어함으로써 발수 특성을 개발하였다. FE-SEM으로 블라스팅 및 이온 빔 에칭 표면처리 공정을 통해 마이크로·나노 복합구조가 형성된 것을 확인하였다. 물리적으로 구조가 제어된 알루미늄 표면에 TMS를 이용하여 화학적 표면처리 한 결과 접촉각이 123°로 발수 특성이 나타났다. 발수 특성을 가지는 표면의 표면 에너지를 측정했을 때 TMS 발수코팅하기 전에 비해 표면 에너지가 99.75 mJ/m²에서 9.05 mJ/m²로 급격히 낮아진 것을 확인했다. 마이크로·나노의 이중 크기 구조와

기능성 코팅으로 발수 특성을 지닌 알루미늄 표면처리 기술은 용이하고 믿을 만한 방법으로 발수성을 부여한 알루미늄 표면을 적용하여 열 교환기, 건축 자재 등 다양한 산업에 응용 가능하다.

후 기

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(K00060752)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. D. H. Jung, I. J. Park, S. B. Lee, H. S. Park, J. Kor. Inst. Chem., 5 (2002) 39.
2. B. Qian, Z. Shen, Langmuir, 21 (2005) 9007.
3. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., 28 (1936) 988.
4. A. B. D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc., 40 (1944) 546.
5. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, Monatshefte für Chemie, 132 (2001) 31.
6. L. Jiang, Y. Zhao, J. Zhai, Angew. Chem. Int. Ed, 43 (2004) 4338.
7. Y. Wu, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, Chem. Vap. Deposition, 8 (2002) 47.
8. J. Zhang, X. Cao, Adv. Funct. Mater., 17 (2007) 593.
9. R. A. Caruso, J. H. Schattkc, A. Greiner, Adv. Mater., 13 (2001) 1577.
10. H. Wang, D. Dai, X. Wu, Appl. Surf. Sci., 254 (2008) 5599.
11. X. Song, J. Zhai, Y. Wang, L. Jiang, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 4048.
12. Y. C. Hong, D. H. Shin, S. C. Cho, H. S. Uhm, Chem. Phys. Lett., 427 (2006) 390.
13. Y. H. Kim, J. Kor. Inst. Chem., 8(3) (2005) 82.
14. S. H. Bang, S. J. Lee, S. Y. Jeom, I. S. Shin, H. H. Park, H. T. Jeon, Semicond. Sci. Technol., 24 (2009) 025008.
15. P. S. Flavio, C. Elson, C. Marcelo, C. L. M. Francisco, Mater. Res., 6(3) (2003) 353.
16. N. D. Hegde, H. Hirashima, A. V. Rao, J. Porous. Mater., 14 (2007) 165.
17. T. Young, Phil. Trans. R. Soc. London, 95 (1805) 65.