



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월13일
 (11) 등록번호 10-1373728
 (24) 등록일자 2014년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B82B 1/00 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
 B82Y 40/00 (2011.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0130706
 (22) 출원일자 2011년12월08일
 심사청구일자 2011년12월08일
 (65) 공개번호 10-2013-0064209
 (43) 공개일자 2013년06월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 Jie Li et al. J. Phys. Chem. C 2011, Vol. 115, pp. 16934-16940 (2011.06.21.)*
 Feng-Ming Chang et al. Appl. Phys. Lett. 2010, Vol. 96, pp. 114101*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국기계연구원
 대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
 (72) 발명자
 이승모
 대전광역시 유성구 노은서로100번길 5 (노은동)
 김재현
 대전광역시 유성구 어은로 57, 127동 208호 (어은동, 한빛아파트)
 이학주
 대전광역시 서구 대덕대로 415, 102동 807호 (만년동, 상아아파트)
 (74) 대리인
 김종관, 박창희, 권오식

전체 청구항 수 : 총 15 항

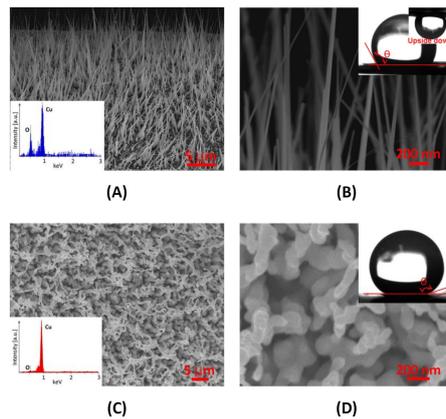
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 **초소수성 나노구조체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 초소수성 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 장축 방향에 따라 불규칙하게 휘어진 굴곡진 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체 및 a) 산화분위기에서 구리를 열산화시켜 구리산화물 나노선을 형성하는 산화단계; 및 b) 환원분위기에서 상기 구리산화물 나노선을 열환원시켜 초소수성 나노구조체를 형성하는 환원단계;를 포함하는 초소수성 나노구조체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 NM7110
 부처명 교육과학기술부
 연구사업명 교과부-국가연구개발사업(I)
 연구과제명 10nm급 측정 원천기술개발(4/4)
 기여율 1/2
 주관기관 한국기계연구원
 연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 NK162B
 부처명 지식경제부
 연구사업명 기본사업-기관고유
 연구과제명 나노 기반 연속생산시스템 핵심요소기술 개발 (3/3)
 기여율 1/2
 주관기관 한국기계연구원
 연구기간 2011.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

밀도가 400 내지 2500 개/ μm^2 인 침상형 구리 산화물 나노선을 환원성 분위기에서 열처리하는 구리 산화물 나노선의 환원에 의해 제조되어, 상기 열처리시 구리 산화물 나노선에서 동시다발적으로 발생하는 구리 핵의 생성, 성장 및 구리산화물이 구리로 환원되면서 발생하는 부피의 변화에 의해 야기되는 굴곡진 형상을 갖는 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 구리 나노선은 그 표면에 자연산화층을 갖는 초소수성 나노구조체.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 구리 나노선은 장축 방향에 따라 불규칙하게 휘어진 나노선인 초소수성 나노구조체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 구리 나노선에 의해 160° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 초소수성 나노구조체.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 구리 나노선에 의해 2° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 초소수성 나노구조체.

청구항 7

제 1항 내지 제 3항 및 제 5항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항의 초소수성 나노구조체가 표면에 구비된 기재.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항 및 제 5항 내지 제 6항에서 선택된 어느 한 항에 따른 초소수성 나노구조체의 제조방법이며,

- a) 산화분위기에서 구리를 열산화시켜 구리산화물 나노선을 형성하는 산화단계; 및
 - b) 환원분위기에서 상기 구리산화물 나노선을 열처리하여 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체를 형성하는 환원단계;
- 를 포함하는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,
상기 환원분위기는 H_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 또는 이들의 혼합 가스를 포함하는 분위기인 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,
상기 산화단계는 400 내지 650 °C에서 수행되는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,
상기 환원단계는 100 내지 400 °C에서 수행되는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,
상기 b) 단계에 의해 굴곡진 구리 나노선이 형성되는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,
상기 초소수성 표면은 160 ° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,
상기 초소수성 표면은 2 ° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,
상기 산화단계 또는 환원단계가 수행된 후 1 내지 5°C/분으로 냉각하는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

청구항 16

제 8항에 있어서,
상기 b) 단계가 수행된 후,
c) 상기 구리 나노선에 자연산화막을 형성하는 단계;를 더 포함하는 초소수성 나노구조체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 초소수성을 갖는 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 구리를 기반으로, 160 ° 이상의 수 접촉각을 가지며, 2 ° 이하의 흐름각을 갖는 초소수성 나노구조체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로, 표면 특성은 물방울 접촉각에 의하여 구분되는 데 물방울 접촉각이 10도 이하를 초친수, 10도에서 40도까지를 친수, 70도에서 110도까지를 소수(또는 발수), 110도에서 180도까지를 초소수(또는 초발수)라 부른다.

[0003] 이러한 물체의 표면 특성은 물체 표면의 표면 에너지, 물체의 표면과 물간의 고-액 계면 에너지 및 물과 기체간의 기-액 계면 에너지에 관련이 있다.

[0004] 물과 물체 표면 사이에 작용하는 힘이 물 분자 사이의 응집력보다 강하면 물 분자는 물체 표면에 강한 인력을 받아 물체의 표면을 적시게 되고, 반대의 경우에는 물이 물체의 표면을 적시지 않는 것이다.

[0005] 초소수성의 표면을 갖는 물체는 낮은 표면에너지로 인하여 물을 포함한 다른 물질의 표면 응집을 효과적으로 예

방할 수 있으며, 사람의 지문과 같은 유기물질과 먼지와 같은 이물질이 표면에 부착되는 것을 막는 효과가 있다.

[0006] 이러한 초소수성 표면은 방오특성을 이용하여 전자제품 또는 건축자재의 오염을 방지할 수 있으며, 민물 또는 바닷물과 장시간 접촉하는 구조물의 바이오 파울링을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 미세하게 유체의 흐름을 제어할 필요가 있는 마이크로플루이딕스 또는 바이오센서 분야와 같은 다양한 분야에 활용 가능하다.

[0007] 물체에 초소수성 특성 부여하고자 하는 방법은 크게, 대한민국 공개특허 제2011-0059173호와 같이 물질 자체의 특성상 초소수성을 갖는 물질을 도포 또는 코팅하는 방법, 대한민국 공개특허 제2009-0102922호와 같이 마이크로몰드 인젝션을 이용하여 연잎과 같은 초미세 나노구조를 갖는 고분자층을 표면에 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0008] 그러나, 테프론과 같은 불소계 소수성 물질을 코팅하는 방법의 경우, 내구성이 떨어져 장시간 균일한 초소수 특성을 유지할 수 없으며, 값비싼 원료에 의한 제조비 상승 및 진공장비와 같은 고가의 장비를 사용해야 하는 단점이 있으며 대면적 처리가 어려운 단점이 있다.

[0009] 또한, 마이크로몰드 인젝션을 이용하는 경우, 나노구조를 갖는 고분자 물질의 기계적 강도가 약해 그 활용 분야가 제한되며, 금형틀로 사용되는 마이크로몰드의 제조 자체가 용이하지 않아, 역시 제조비용의 상승 및 대면적 처리가 용이하지 않은 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) KR 2011-0059173 A
- (특허문헌 0002) KR 2009-0102922 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 기계적 강도가 우수하며, 임의의 기재에 초소수성을 부여할 수 있으며, 우수한 흐름특성을 가지며, 저가의 비용으로 대면적의 제조가 가능한 나노구조체를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 고가의 장비 및 표면 거칠기 제어를 위한 리쏘그라피와 같은 고도의 공정이 불필요하며, 저가의 비용으로 극히 단순한 방법을 이용하여 우수한 기계적 강도를 갖는 초소수성 나노구조체의 제조가 가능한 방법을 제공하는 것이며, 대면적의 초소수성 나노구조체를 단시간에 대량생산할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명에 따른 나노구조체는 굴곡진 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체인 특징이 있다. 상세하게, 본 발명에 따른 나노구조체는 상기 굴곡진 구리 나노선을 포함하며, 상기 굴곡진 구리 나노선에 의해 초소수성을 갖는 특징이 있다. 상기 굴곡진 구리 나노선은 장축 방향에 따라 불규칙하게 휘어진 나노선을 포함한다.

[0014] 상기 굴곡진 구리 나노선은 구리 산화물 나노선의 환원에 의해 제조되어, 상기 환원에 의해 굴곡진 형상을 갖는 특징이 있으며, 상기 구리 나노선은 그 표면에 자연산화층을 갖는 특징이 있다.

[0015] 상세하게, 상기 나노구조체는 상기 굴곡진 구리 나노선에 의해, 160° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 특징이 있으며, 상기 구리 나노선에 의해 2° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 특징이 있다.

[0016] 본 발명은 상술한 초소수성의 나노구조체가 표면에 구비된 기재를 제공하며, 상기 기재는 나노구조체와 동종 또는 이종 물질일 수 있으며, 상기 기재는 벌크를 포함한 3차원 구조체, 포일(foil) 또는 필름(film)을 포함하는 2차원 구조체 또는 와이어(wire)를 포함하는 1차원 구조체일 수 있다.

[0017] 본 발명에 따른 초소수성 나노구조체의 제조방법은 a) 산화분위기에서 구리를 열산화시켜 구리산화물 나노선을 형성하는 산화단계; 및 b) 환원분위기에서 상기 구리산화물 나노선을 열환원시켜 구리 나노선을 포함하는 초소

수성 나노구조체를 형성하는 환원단계;를 포함한다. 이때, 상기 나노구조체는 굴곡진 구리 나노선을 포함한다.

- [0018] 상기 산화분위기는 산소를 함유하는 가스 분위기를 포함하며, 상기 환원분위기는 H₂, CH₄, C₂H₅OH 또는 이들의 혼합 가스를 함유하는 분위기를 포함한다.
- [0019] 산화단계는 산소의 존재하에 수행되며, 상기 환원단계는 수소의 존재하에 수행되는 것이 바람직하며, 상기 산화단계는 400 내지 650 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 환원단계는 100 내지 400 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0020] 상기 환원단계의 구리산화물 나노선의 열환원에 의해 굴곡진 구리 나노선이 형성되는 특징이 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 제조방법에 있어, 상기 산화단계 또는 환원단계가 수행된 후의 냉각은 1 내지 5 °C/분으로 냉각 속도로 냉각하는 것이 바람직하며, 상기 b) 단계의 열환원이 수행된 후, c) 상기 구리 나노선에 자연산화막을 형성하는 단계;가 더 수행될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 제조방법에서 제조되는 초소수성 나노구조체는 160° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 특징이 있으며, 2° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 특징이 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 따른 나노구조체는 수 접촉각(contact angle)이 160° 이상인 초소수성을 갖는 장점이 있으며, 초소수성을 가지면서도 2° 이하의 흐름각을 갖는 매우 우수한 흐름 특성을 갖는 장점이 있으며, 약 300kPa의 집중 하중에서도 구리 나노선이 파괴되지 않고, 접착성이 충분이 있는 PDMS 렌즈와의 접착/탈착에도 구조물이 떨어져 나가지 않는 우수한 물리적 강도를 갖는 장점이 있으며, 값싼 구리를 기반으로 한 우수한 유동저항 절감 특성과 초소수성을 갖는 표면 구조체임에 따라, 마이크로플루이딕스, 바이오센서, 부식 방지, 안티 바이오파울링(anti-biofouling), 유동저항감소(drag-reduction)등 다양한 분야에 활용 가능한 장점이 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 나노구조체의 제조방법은 값싼 구리를 단순 산화 열처리 및 단순 환원 열처리하여 제조됨에 따라, 고가의 장비 및 표면 거칠기 제어를 위한 리프로그래피와 같은 고도의 공정이 불필요하며, 저 비용으로 단시간에 초소수성 나노구조체를 대면적으로 대량생산 가능한 장점이 있으며, 초소수성을 부여하고자 하는 기체의 형상과 무관하게 단지 기체 표면에 구리층을 형성한 후, 이를 열산화 및 열환원시킴으로써 기체 표면에 초소수성 및 우수한 흐름특성을 부여할 수 있는 장점이 있으며, 제조과정에서 강산과 같은 폐액 또는 처리되어야 할 폐기물이 발생하지 않는 환경 친화적인 방법인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 구리 나노선을 관찰한 주사전자현미경 사진이며,
- 도 2는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 구리 나노선을 관찰한 투과전자현미경 사진이며,
- 도 3은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 구리 나노선의 WAXD(Wide Angle X-ray Diffraction) 결과(도 3(A)), 라만 분광결과(도 3(B)) 및 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과(도 3(C))를 도시한 도면이며,
- 도 4는 냉각 속도에 따른 구리 나노선의 박리를 관찰한 광학 사진이며,
- 도 5는 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 구리 나노선의 물리적 강도를 측정하기 위해 사용된 마이크로트라이보미터(mictotribometer)의 모식도이며,
- 도 6은 마이크로트라이보미터(mictotribometer)를 이용한 하중 인가 조건 및 하중 인가 후의 PDMS 렌즈를 관찰한 광학사진이며,
- 도 7은 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 구리 나노선이 구비된 구리와이어를 이용하여 제조된 소금쟁이 모형의 수 부상능을 관찰한 광학사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 나노구조체를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소

들을 나타낸다.

- [0027] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0028] 본 발명에 따른 나노구조체는 굴곡진(wavy) 구리 나노선을 포함하는 초소수성(superhydrophobic) 나노구조체인 특징이 있다.
- [0029] 상기 굴곡진 구리 나노선은 나노선의 장축 방향(길이 방향)에 따라 불규칙하게 휘어진 나노선을 포함한다.
- [0030] 상기 구리 나노선은 서로 상이한 굴곡진 형상을 가질 수 있으며, 불규칙한 배향성을 가질 수 있다. 이때, 상기 불규칙한 배향성은 구리 나노선의 밀도와 팁의 양 단을 잇는 직선상의 방향이 일정하지 않음을 포함한다.
- [0031] 상기 구리 나노선의 굴곡진 형상, 나아가 구리 나노선간의 불규칙한 배향성은 직선형상의 통상의 나노선 형상을 갖는 구리산화물 나노선의 환원에 의해 야기된 것으로, 상세하게, 상기 구리산화물 나노선의 환원시 동시다발적으로 발생하는 구리 핵의 생성 및 성장, 구리산화물이 구리로 환원되면서 발생하는 부피의 변화에 의해 야기된 것이다.
- [0032] 상기 구리 나노선의 상기 구리 나노선의 밀도(단위 면적당 구리 나노선의 개수)는 400~2500 개/ μm^2 인 것이 바람직하다
- [0033] 상기 구리 나노선의 밀도는 균질한 초소수성을 가지면서도 300kPa (300mN)의 집중 하중에서도 구리 나노선이 파괴되지 않고, 접착성이 충분이 있는 PDMS 렌즈와의 접착/탈착에도 구조물이 떨어져 나가지 않는 우수한 물리적 강도를 갖는 조건이다.
- [0034] 상기 구리 나노선은 그 표면에 자연산화층이 형성된 구리 나노선을 포함하며, 상기 자연산화층은 Cu_2O 를 포함한다.
- [0035] 본 발명에 따른 나노구조체는 상기 굴곡진 구리 나노선에 의해 160° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 특징이 있으며, 2° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 특징이 있다.
- [0036] 초소수성은 마이크로플루이딕스 및 바이오센서 분야의 분석 대상액의 흐름 제어, 부식 방지, 안티 바이오파울링(anti-biofouling), 유동저항감소(drag-reduction)등 다양한 분야에 활용 가능하나, 이를 위해서는 초소수성 특성뿐만 아니라, 원활한 유체의 흐름 또한 필수적이다.
- [0037] 상기 나노구조체는 상기 구리 나노선이 상기 불규칙하게 굴곡진 형상을 가짐에 따라, 물을 포함한 접촉 대상 유체가 상기 나노선 내부로 침투하지 못하여 2° 이하의 극히 우수한 흐름각(sliding angle)을 갖는다.
- [0038] 본 발명에 따른 상기 나노구조체는 상술한 굴곡진 구리 나노선과 함께, 상기 구리 나노선을 지지하는 지지체를 더 포함할 수 있다.
- [0039] 상기 지지체는 초소수성을 야기하는 상기 굴곡진 구리 나노선과 물리/화학적으로 결합(부착)하여, 상기 굴곡진 구리 나노선을 안정하게 지지하는 역할을 수행함에 따라, 상기 지지체는 상기 구리 나노선과 동종 또는 이종의 물질일 수 있다. 일 예로, 구리 나노선과 지지막 간의 증대된 결합력 및 제조의 용이함을 고려하여, 상기 지지체는 구리일 수 있다.
- [0040] 상기 지지체의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 일 예로, 상기 지지체는 포일(foil) 또는 필름(film)을 포함하는 2차원 형상 또는 와이어(wire)를 포함하는 1차원 형상을 가질 수 있다.
- [0041] 본 발명은 상술한 초소수성의 나노구조체가 표면에 구비된 기체를 포함하며, 상기 기체는 상술한 나노구조체와 동종 또는 이종 물질일 수 있으며, 목적하는 용도에 따른 형상, 구조 및 재질을 가질 수 있다.
- [0042] 상기 나노구조체는 활용 용도에 부합하는 형상 및 구조를 갖는 기체의 표면에 부착 또는 구비되어, 상기 기체 표면에 초소수성을 부여할 수 있으며, 나노구조체가 부착 또는 구비되는 영역을 조절하여, 상기 기체 표면의 일 부분에 일정 패턴으로 초소수성을 부여할 수 있음은 물론이다.
- [0043] 일 예로, 상기 나노구조체는 포일(foil) 형상의 구리 지지체 및 상기 구리 지지체 상에 형성된 상기 굴곡진 구리 나노선을 포함하며, 상기 기체는 안티-바이오파울링을 요구하는 선박의 밀부분, 발전소의 열교환기 또는 의료기구일 수 있으며, 지지체인 구리 포일을 상기 기체에 부착시킴으로써, 기체에 초소수성 및 우수한 흐름각을

부여할 수 있다.

- [0044] 일 예로, 상기 나노구조체는 와이어 형상의 구리 지지체 및 상기 구리 지지체 상에 형성된 굴곡진 구리 나노선을 포함하며, 상기 기체는 수 부상을 요하는 전자장치일 수 있으며, 상기 전자장치에 다수개의 구리 와이어의 일 단을 부착시켜 상기 전자장치를 상기 다수개의 구리 와이어가 지지하도록 함으로써, 상기 기체에 수 부상능을 부여할 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명에 따른 초소수성 나노구조체의 제조방법을 상술한다.
- [0046] 본 발명에 따른 초소수성 나노구조체의 제조방법은 a) 구리를 열산화시켜 구리산화물 나노선을 형성하는 산화단계; 및 b) 상기 구리산화물 나노선을 열환원시켜 초소수성 나노구조체를 형성하는 환원단계를 포함한다.
- [0047] 상세하게, 상기 산화단계는 산소를 함유하는 산화분위기에서 상기 구리를 열처리하여 수행되며, 상기 환원단계는 H₂, CH₄, C₂H₅OH 또는 이들의 혼합 가스를 함유하는 환원분위기에서 상기 구리산화물 나노선을 열처리하여 수행된다.
- [0048] 상기 구리산화물 나노선의 열환원에 의해, 상술한 굴곡진 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체가 수득되며, 이때, 상기 a) 단계의 구리는 구리산화물 나노선(구리 나노선) 제조를 위한 원료로 사용됨과 동시에 구리 나노선을 지지하는 상술한 지지체의 역할을 수행할 수 있음은 물론이다.
- [0049] 상기 열산화에 의한 구리산화물 나노선의 제조는 통상의 탑-다운(Top-Down) 방식의 통상의 나노선 제조시 요구되는 고가의 장비 및 나노 패터닝을 포함한 복잡한 공정이 불필요하며, 바텀-업(Bottom-Up) 방식의 통상의 나노선 제조시 요구되는 촉매 또한 불필요하며, 단지 구리를 산화 분위기에서 적절한 온도로 열처리 하는 간단하고 단순한 공정으로 단시간 내에 대면적의 구리산화물 나노선의 제조가 가능한 장점이 있다.
- [0050] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 단순하고 용이한 열처리에 의해 고 밀도의 구리산화물 나노선을 대면적으로 용이하게 형성할 수 있다.
- [0051] 상세하게, 산화분위기에서의 열처리에 의해 구리산화물 나노선이 제조되기 위해, 상기 산화단계의 열처리는 400 내지 650 °C에서 수행되는 것이 바람직하며, 상기 산화분위기는 산소를 함유하는 불활성기체 분위기 또는 공기인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 산화분위기에 함유된 산소의 함량은 상기 구리를 산화시키는데 필요한 양이면 족하며, 실질적인 일 예로, 산소를 5 내지 35 부피% 함유할 수 있으며, 균일한 산화력을 제공하기 위해 10 내지 100sccm의 흐름량으로 공급될 수 있다.
- [0053] 상기 산화단계에서 열처리되는 구리는 포일(foil) 또는 필름(film)을 포함하는 2차원 형성 또는 와이어(wire)를 포함하는 1차원 형상을 가질 수 있으며, 용도에 적합한 구조 및 형상을 갖는 이종 기체에 후막 또는 박막형상으로 구리가 코팅된 이종접합체를 포함한다.
- [0054] 상기 산화단계에서 상기 구리의 표면이 산화되며 상기 구리산화물 나노선이 제조됨에 따라, 산화단계가 수행된 후 잔류하는 구리가 지지체 역할을 수행할 수 있으며, 상기 잔류하는 구리에 부착된 상기 구리 산화물 나노선이 수득될 수 있다.
- [0055] 상기 구리산화물 나노선이 열환원에 의해 굴곡진 구리 나노선으로 환원됨에 따라, 상기 구리산화물 나노선의 밀도 및 구리산화물 나노선의 길이 및 장단축비(aspect ratio)는 구리 나노선의 밀도와 함께 구리 나노선의 물리적 강도에 영향을 미칠 수 있다.
- [0056] 균일한 초소수성 특성 및 우수한 유체 흐름 특성을 가지면서도, 기계적 강도가 우수한 나노구조체를 제조하기 위해, 상기 구리산화물 나노선의 크기, 장단축비(aspect ratio) 및 밀도(개수/단위면적)가 조절되는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 구리산화물 나노선의 밀도 및 장단축비는 상기 열산화시의 온도에 의해 가장 크게 영향을 받으며, 구리산화물 나노선의 크기는 열산화 시간에 의해 크게 영향을 받는데, 상기 열처리 온도 및 시간은 구리산화물 나노선의 밀도가 400 내지 2500 개/ μm^2 , 구리산화물 나노선의 길이가 1 내지 20 μm , 구리산화물 나노선의 장단축비가 20 내지 1000이 되도록 조절되는 것이 바람직하다.
- [0058] 상술한 바람직한 구리산화물 나노선의 제조를 위해, 상기 열산화시의 온도는 400 내지 650°C인 것이 바람직하며, 상기 열산화를 위한 열처리 시간은 3 내지 5시간인 것이 바람직하다.

- [0059] 상기 산화 단계가 수행된 후, 상기 환원 단계에서 상기 구리산화물 나노선의 열환원에 의해 나노선의 길이 방향으로 불규칙하게 굴곡진 구리 나노선이 제조된다.
- [0060] 상기 환원 단계는 환원성 분위기에서 수행되는데, 상기 환원성 분위기는 수소가 존재하는 분위기를 의미하며, 상기 환원성 분위기는 H₂, CH₄, C₂H₅OH 또는 이들의 혼합 가스를 함유하는 분위기를 포함한다.
- [0061] 상기 환원성 분위기에 함유된 수소의 함량은 상기 구리산화물 나노선을 산화시키는데 필요한 양이면 족하며, 실질적인 일 예로, 순수한 수소 또는 수소를 10 내지 30 부피% 함유하는 불활성 기체일 수 있으며, 균일한 환원력을 제공하기 위해 10 내지 100sccm의 흐름량으로 공급될 수 있다.
- [0062] 상기 환원 단계에서 상기 구리산화물 나노선이 구리 나노선으로 환원되게 되는데, 이때, 상기 구리산화물에서 산소가 빠져 나가면서 발생하는 부피 감소 및 구리산화물 나노선의 여러 영역에서 동시다발적으로 발생하는 구리의 핵생성 및 성장에 의해 침상형의 구리산화물 나노선이 굴곡진 구리 나노선으로 변형되게 된다.
- [0063] 구리산화물 나노선의 열환원시, 나노선의 장축 방향에 따라 구리 나노선이 불규칙적으로 여러 번 휘어지는 고도의 물리적 변형을 야기하기 위해, 상기 환원단계는 100 내지 400 °C에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 환원 단계의 열처리 시간은 상기 구리산화물 나노선이 모두 환원되는 시간이면 족하며, 실질적인 일 예로, 상기 환원단계는 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다.
- [0065] 상기 환원 단계는 상기 산화 단계에 이어 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다.
- [0066] 상기 연속적 수행은 상기 산화 단계의 열처리가 수행된 후, 환원 단계의 열처리 온도까지 온도를 변화시키고 분위기를 산화 분위기에서 환원 분위기로 변화시켜 바로 열처리가 수행되는 것을 의미하며, 상기 불연속적 수행은 상기 산화 단계를 수행한 후 구리산화물 나노선이 형성된 구리를 상온 까지 냉각시킨 후 다시 환원을 위한 열처리가 수행되는 것을 의미한다.
- [0067] 구리산화물 나노선 또는 구리 나노선이 제조된 후 발생하는 온도의 변화는 나노선과 지지체인 구리간의 열 응력을 야기하며, 이 열 응력에 의해 제조된 구리산화물 나노선 또는 구리 나노선의 박리가 발생할 수 있다.
- [0068] 상기 연속적 수행시의 냉각 속도(환원단계가 수행된 후의 냉각을 포함함) 또는 불연속적 수행시의 냉각 및 가열 속도를 제어하여 제조된 나노선의 박리를 방지할 수 있으며, 이를 위해, 상기 냉각시의 냉각 속도 또는 가열 속도는 1 내지 5°C/분인 것이 바람직하다.
- [0069] 구리가 공기중에 노출되는 경우, 구리 표면에 자연적으로 구리산화물이 형성되는 것으로 알려져 있다.
- [0070] 본 발명의 제조방법에 있어, 상기 열환원 단계에서 제조된 구리 나노선을 포함하는 구조체가 시간에 따라 변화되지 않는 안정적인 초소수성 특성을 갖기 위하여, 상기 구리산화물 나노선의 열환원이 수행된 후, 상기 구리 나노선에 자연산화막(native oxide layer, patina)을 형성하는 단계가 더 수행될 수 있다.
- [0071] 상기 자연산화막의 형성 단계는 상기 구리 나노선을 공기중에 8주 이상 방치하여 구리 나노선의 표면에 자연산화막을 형성하거나, 공기중 150 내지 400 °C에서 1 시간 내지 3시간 동안 어닐링하여 보다 단시간 내에 안정적인 자연산화막을 형성할 수 있다. 이때, 상기 자연산화막은 Cu₂O를 함유하는 산화물을 포함한다.
- [0072] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 구리를 산화분위기에서 열처리하는 단순한 공정을 통해 구리산화물 나노선을 제조하며, 구리산화물 나노선의 열환원에 의해 굴곡진 구리 나노선을 포함하는 초소수성 나노구조체가 제조되는 특징이 있다. 본 발명의 제조방법에서 제조되는 초소수성 나노구조체는 160° 이상의 수 접촉각(contact angle)을 갖는 특징이 있으며, 2° 이하의 흐름각(sliding angle)을 갖는 특징이 있다.
- [0073] 도 1은 구리 포일을 이용하여 본 발명의 제조방법에 따라 구리 나노선을 관찰한 주사전자현미경 사진으로, 도 1(A)는 산화단계에서 수득된 구리산화물 나노선의 저배율 주사전자 현미경 사진이며, 도 1(B)는 산화단계에서 수득된 구리산화물 나노선의 고배율 주사전자 현미경 사진이며, 도 1(C)는 환원단계에서 수득된 구리 나노선의 저배율 주사전자 현미경 사진이며, 도 1(D)는 환원단계에서 수득된 구리 나노선의 고배율 주사전자 현미경 사진이다. 이때, 도 1(A) 및 도 1(C) 왼쪽 하단에 첨부된 도면은 각 나노선의 EDAX 분석 결과이며, 도 1(C) 및 도 1(D)의 오른쪽 상단에 첨부된 도면은 5μl의 액적이 각 나노선의 표면에 위치할 때의 접촉각을 관찰한 사진이다.
- [0074] 상세하게, 상기 도 1의 구리산화물 나노선 샘플(도 1(A) 및 (B))은 구리 포일(99.9%순도, 20mmx30mm, 0.1mm 두께)을 열처리 로에 장입한 후, 50sccm의 공기가 흐르는 분위기에서 430°C로 240분 동안 열처리하고 3.83°C/분의 냉각속도로 상온까지 냉각하여 수득된 것이며, 상기 도 1의 구리 나노선 샘플(도 1(C) 및 (D))은 구리 포일을

열처리 로에 장입한 후, 50sccm의 공기가 흐르는 분위기에서 430℃로 240분 동안 열처리한 후, 3.83℃/분의 냉각속도로 200℃까지 냉각 한 후, 수소를50sccm으로 흘리면서 120분간 환원 열처리하고, 환원 열처리가 끝난 후 상온까지 2.92℃/분의 냉각속도로 냉각하여 수득된 것이다.

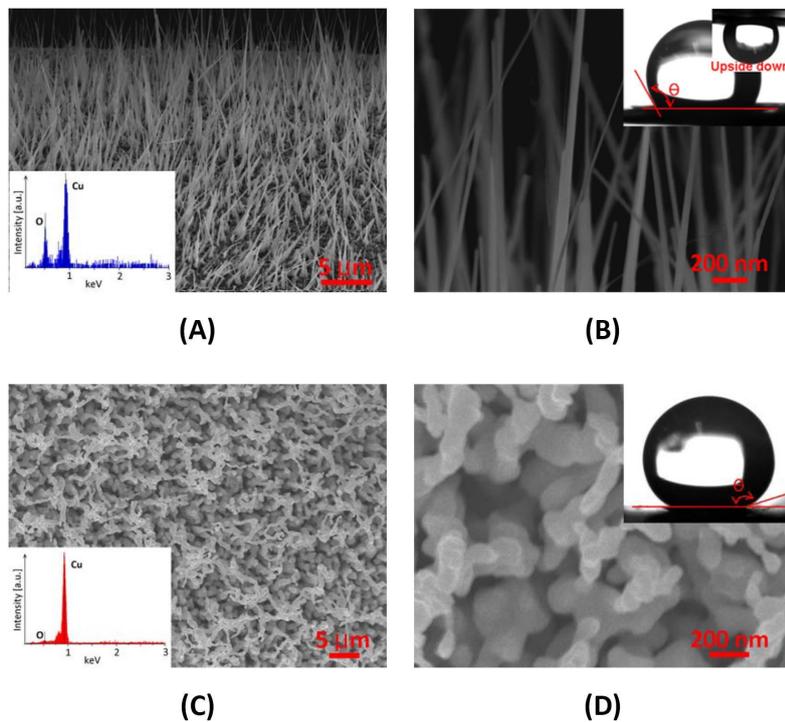
- [0075] 도 1에서 알 수 있듯이, 산화 열처리에 의해, 구리 포일에 밀도가 약 500개/ μm^2 인이며, 길이가 약 10 μm 이고, 구리산화물 나노선의 장단축비가 약 100인 구리산화물 나노선이 제조되며, 이때 구리산화물 나노선과 수 액적과의 접촉각은 114.2°이었으며, 도 2(B) 오른쪽 최상부에 도시한 바와 같이, 수 액적이 아래로 오도록 샘플을 뒤집은 경우에도 액적이 흘러내리거나 표면에서 떨어지지 않음을 확인하였다.
- [0076] 도 1에서 알 수 있듯이, 구리산화물 나노선의 환원 열처리에 의해 불규칙하게 굴곡진 형상의 구리 나노선이 제조됨을 알 수 있으며, 이때, 구리 나노선과 수 액적과의 접촉각은 162.8°이었으며, 흐름각이 2° 이하임을 확인하였다.
- [0077] 도 2는 도 1과 동일한 구리산화물 나노선 샘플 및 구리 나노선 샘플의 투과전자현미경 사진으로, 도 2(A)의 왼쪽도면은 수득된 구리산화물 나노선의 투과전자현미경 사진이며, 왼쪽도면의 상부에는 첨부된 도면은 관찰하는 구리산화물 나노선의 전자회절패턴(SAED)이며, 오른쪽도면은 투과전자현미경 사진에 푸른색 사각형으로 표시된 영역의 고배율 투과전자현미경(HR-TEM)사진이며, 도 2(B)의 왼쪽도면은 수득된 구리나노선의 투과전자현미경 사진이며, 왼쪽도면의 상부에는 첨부된 도면은 관찰하는 구리 나노선의 전자회절패턴(SAED)이며, 오른쪽도면은 투과전자현미경 사진에 붉은색 사각형으로 표시된 영역의 고배율 투과전자현미경(HR-TEM)사진이다.
- [0078] 도 2의 전자회절패턴 및 HR-TEM 이미지에서 알 수 있듯이, 상기 산화 열처리에 의해, CuO 및 Cu₂O로 이루어진 구리 산화물 나노선이 제조됨을 알 수 있으며, 상기 환원 열처리에 의해 Cu (220)면의 면간 간격과 일치하는 1.81Å을 갖는 구리 나노선이 제조됨을 알 수 있다.
- [0079] 도 2(A)의 결과로부터, 구리산화물 나노선의 내부는 CuO (220) 면의 면간 간격과 일치하는 2.32Å이, 표면층은 Cu₂O (111)면의 면간 간격과 일치하는 2.45Å이 관찰됨에 따라, CuO 구리산화물 나노선에 그 표면층으로 Cu₂O층이 존재함을 알 수 있다. 이는 구리의 산화시 Cu가 Cu₂O로, Cu₂O가 다시 CuO로 산화되는 2단계 프로세스에 의해 이루어진다는 잘 알려진 사실과 부합하는 결과이다.
- [0080] 도 3의 WAXD(Wide Angle X-ray Diffraction) 결과(도 3(A)), 라만 분광결과(도 3(B)) 및 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과(도 3(C))의 결과로부터, 수득된 구리 나노선의 표면에 Cu₂O를 함유하는 자연 산화물 표면층이 형성되어 있음을 확인하였다. 이때, 도 3에서 Cu/N의 검은색 그래프는 구리산화물 나노선의 제조를 위해 사용된 구리 포일의 결과를 의미하며, CuO/S의 푸른색 그래프는 도 1의 구리산화물 나노선 샘플과 동일하게 제조된 구리산화물 나노선의 결과를 의미하며, Cu/S의 붉은색 그래프는 도 1의 구리 나노선 샘플과 동일하게 제조된 구리 나노선의 결과를 의미한다.
- [0081] 도 4는 도 1과 동일한 방법으로 제조된 구리산화물 나노선 샘플(도 4(B), CuO/S) 및 구리 나노선 샘플(도 4(D), Cu/S)와 함께, 유사한 방법으로 구리산화물 나노선 샘플 및 구리 나노선 샘플을 제조하되, 산화열처리가 수행된 후 13.5℃/분의 냉각 속도로 상온 또는 200℃까지 냉각하여 수득된 구리산화물 나노선 샘플(도 4(A), CuO/R), 환원열처리가 수행된 후 13.5℃/분의 냉각 속도로 상온까지 냉각하여 수득된 구리 나노선 샘플(도 4(C), Cu/R)의 광학현미경 사진이다.
- [0082] 도 4의 도면에서 알 수 있듯이, 냉각 속도의 조절에 의해, 구리 포일 표면에 형성된 나노선의 박리가 방지됨을 확인하였다.
- [0083] 도 1의 구리 나노선 샘플 및 도 1의 구리산화물 나노선 샘플의 물리적 강도를 측정하기 위해, 도 5의 모식도와 유사하게 마이크로트라이보미터(microtribometer)를 제조하였다.
- [0084] 구리 나노선에 압점 하중을 인가하는 물질로 PDMS(polydimethylsiloxane) 렌즈를 사용하였다.
- [0085] 상세하게, 도 6(A) 및 도 6(B)에 도시한 바와 같이, 샘플을 일정한 속도로 이동시켜 PDMS와 접촉시키고 10초 내에 정해진 하중까지 하중을 인가하고 측정 대상 샘플에 일정 하중을 60초 동안 인가한 후, 5초 내에 다시 하중을 제거하였으며, 하중이 제거된 후 촬상소자를 이용하여 PDMS렌즈 표면을 관찰하여 샘플의 파괴 여부를 확인하였다.
- [0086] 도 6(C)는 하중 인가 테스트 전 PDMS 렌즈의 표면을 관찰한 광학 사진이며, 도 6(D)는 구리산화물 나노선 샘플

에 300mN의 하중을 60초동안 인가 한 후 PDMS 렌즈의 표면을 관찰한 광학 사진이며, 6(E)는 구리 나노선 샘플에 300kPa의 하중을 60초동안 인가 한 후 PDMS 렌즈의 표면을 관찰한 광학 사진이다.

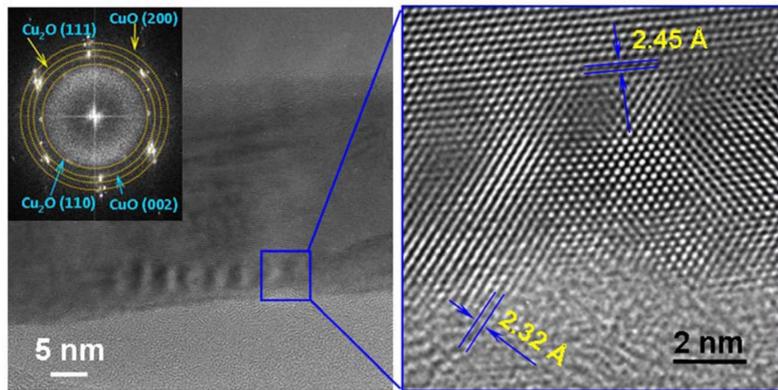
- [0087] 도 6(E)에서 알 수 있듯이, 제조된 구리 나노선 샘플의 경우 300kPa의 집중 하중에도 파괴(fracture)되지 않고, 구리표면으로부터 박리가 되지 않는 물리적 강도를 가짐을 확인하였다.
- [0088] 도 7은 본 발명의 제조방법에 따라 초소수성 구조체가 구비된 구리 와이어를 이용하여 제조된 소금쟁이 모형의 수 부상능을 관찰한 광학사진 및 구리 와이어에 구비된 초소수성 구조체의 주사전자현미경 사진이다.
- [0089] 상세하게, 도 7의 소금쟁이 모형(0.1g)에 다리로 사용된 구리 와이어는 도 1의 샘플과 동일한 방법으로 제조하되, 구리 포일 대신, 500 μ m의 직경을 갖는 구리 와이어를 이용하여 제조한 것이며, 초소수성 구조체가 구비된 구리 와이어를 제조한 후, 유선형의 고분자 기관에 제조된 구리 와이어의 일단을 부착시킨 것이다.
- [0090] 도 7에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 초소수성 구조체에 의해, 0.1g의 소금쟁이 모형을 안정적으로 지지하면서도 수부상이 이루어짐을 확인 할 수 있다.
- [0091] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0092] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

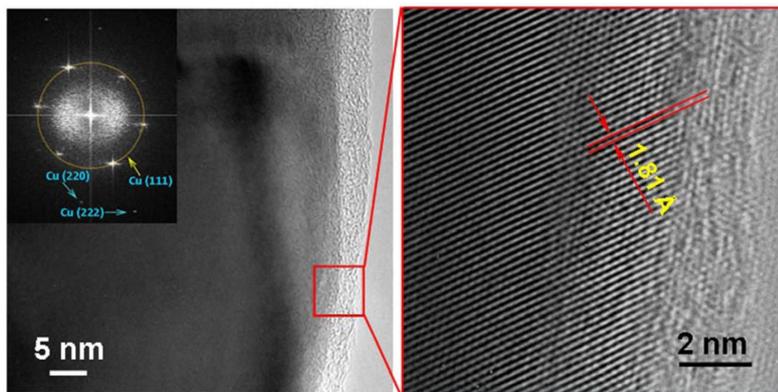
도면1



도면2

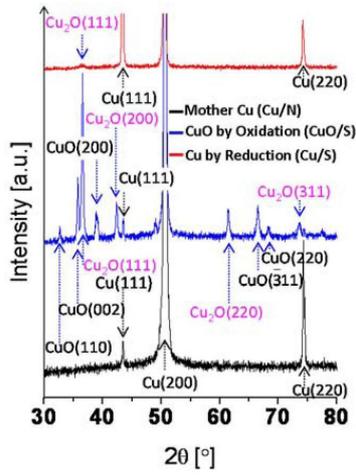


(A)

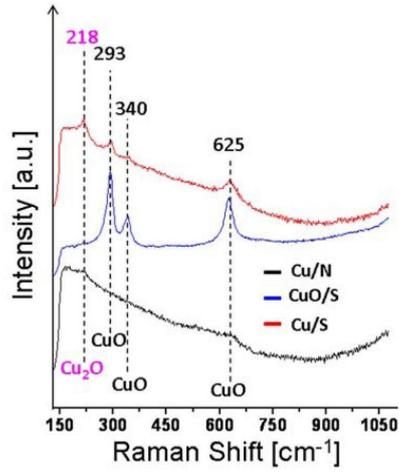


(B)

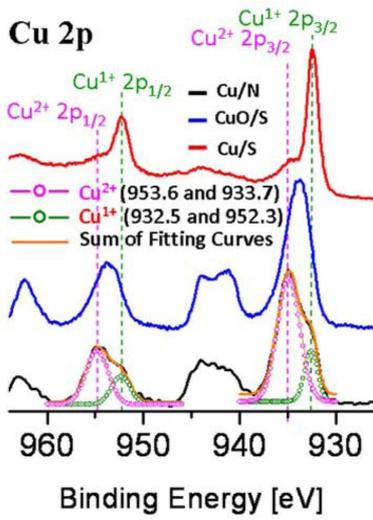
도면3



(A)

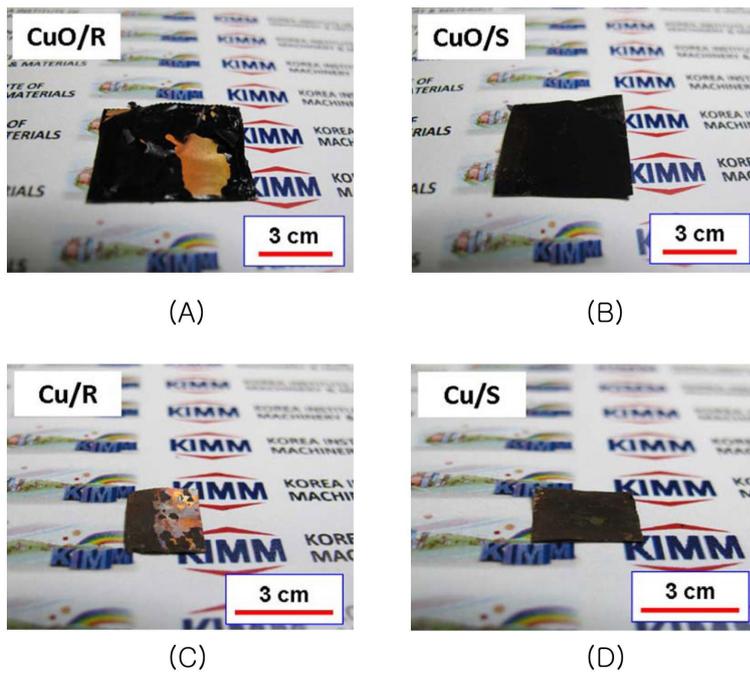


(B)

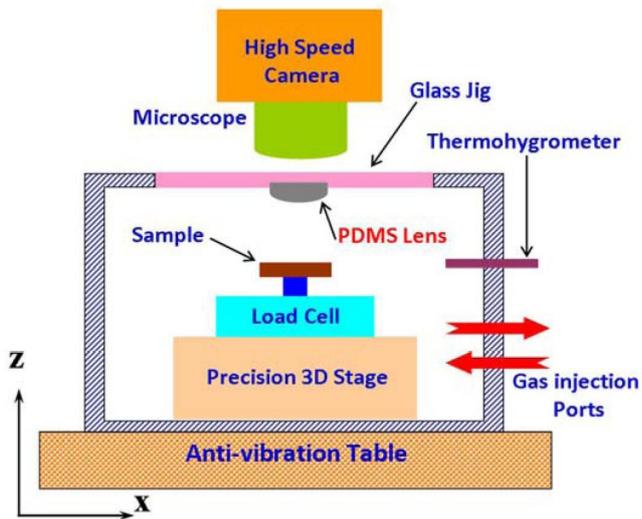


(C)

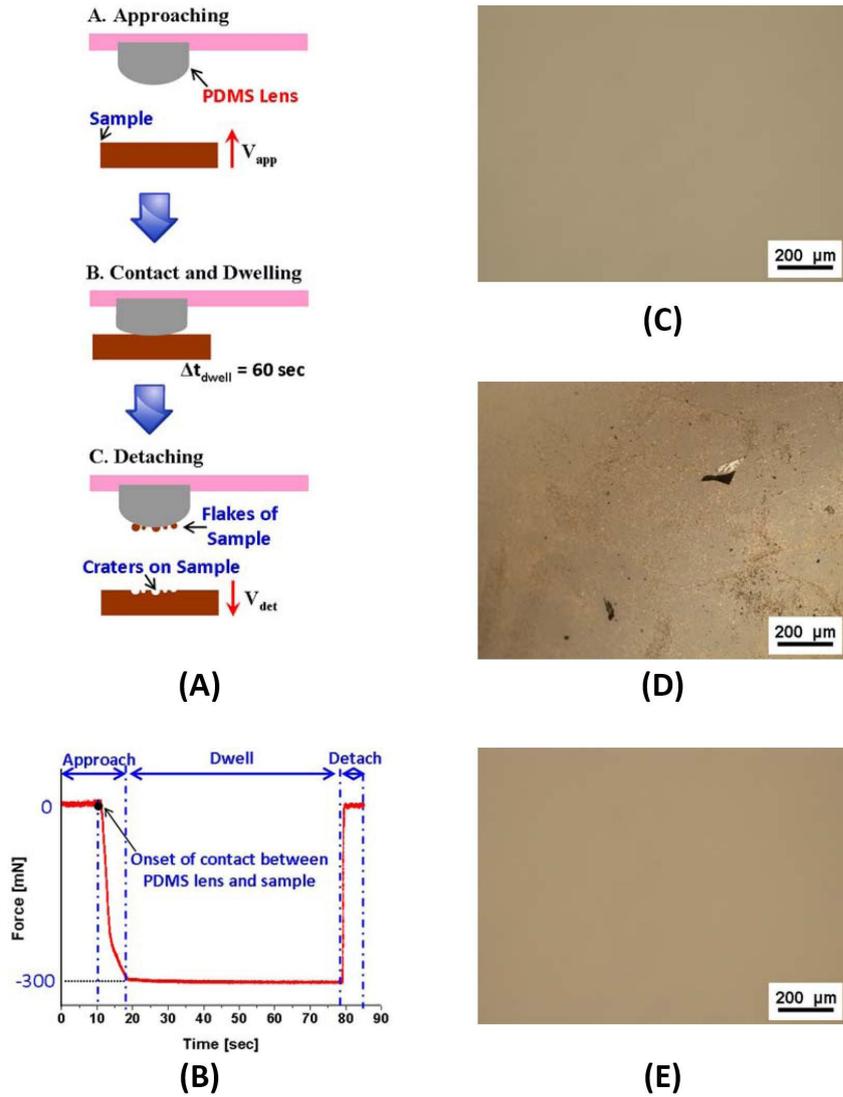
도면4



도면5



도면6



도면7

