



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월25일  
(11) 등록번호 10-1010336  
(24) 등록일자 2011년01월17일

(51) Int. Cl.  
B82B 3/00 (2006.01) C25D 11/04 (2006.01)  
B82Y 40/00 (2011.01)  
(21) 출원번호 10-2009-0019132  
(22) 출원일자 2009년03월06일  
심사청구일자 2009년03월06일  
(65) 공개번호 10-2010-0100311  
(43) 공개일자 2010년09월15일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020050110613 A  
KR1020090021270 A  
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자  
한국표준과학연구원  
대전 유성구 도룡동 1  
(72) 발명자  
이우  
대전광역시 유성구 관평동 한화아파트 110동 104호  
김재천  
대전광역시 유성구 신성동 210-51  
(74) 대리인  
김중관, 권오식, 박창희

심사관 : 정현진

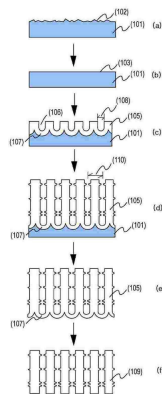
(54) 동공직경이 규칙적으로 변형된 나노다공성 알루미늄의 경제적 제작 공정

(57) 요약

본 발명은 a)금속재료의 표면을 전처리하는 단계; b)상기 전처리 된 금속재료를 전해질이 담긴 전해조에 침지한 뒤, 하드애노다이징을 하여 상기 금속재료상에 금속산화물층을 갖는 동공을 형성하는 단계; 및 c)상기 전해조에 연속적으로 전압 또는 전류를 인가하고, 상기 전압 또는 전류의 인가 과정을 제어함으로써 상기 동공을 축방향으로 직경이 변하도록 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 제조방법은 나노다공성금속산화물의 동공구조에 변화를 줌으로써, 상기 나노다공성금속산화물의 규칙적인 굴절률의 변화를 유도하여, 동공구조에 따라 고유한 색을 가지도록 하는 장점이 있다. 또한 본 발명에 의한 나노다공성금속산화물은 형상이 제어된 나노선, 나노튜브, 그리고 광결정소자와 같은 저차원 나노구조체의 제조에 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 08071004

부처명 기관고유사업

연구관리전문기관

연구사업명 연구성과 실용화 사업

연구과제명 애노다이징 공정을 통한 다기능성 나노다공성 알루미늄 산화 피막의 개발과 응용

기여율

주관기관 한국표준과학연구원

연구기간 2008년08월01일~2009년07월31일

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

a) 금속재료의 표면을 전처리하는 단계;  
 b) 상기 전처리 된 금속재료를 전해질이 담긴 전해조에 침지한 뒤, 하드애노다이징을 하여 상기 금속재료상에 동공을 갖는 금속산화물 층을 형성하는 단계; 및  
 c) 상기 전해조에 연속적으로 전압 또는 전류를 인가하고, 상기 전압 또는 전류의 인가 파형을 제어함으로써 상기 동공을 축방향으로 직경이 변하도록 성장시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,  
 상기 b) 단계에서 전해질은 황산, 인산, 옥살산 또는 이들의 혼합물을 포함하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기 동공은 축방향으로 직경패턴을 가지는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 4**

제 3항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기 직경패턴은 상기 연속적으로 인가되는 전압 또는 전류의 파형에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 5**

제 3항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기 직경패턴은  $n \geq 2$  [상기 n은 정수이다.]인 n개의 패턴으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기  $n \geq 2$  [상기 n은 정수이다.]인 n개의 패턴은 각각 서로 다른 전압 또는 전류의 파형에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기 전압 또는 전류는 톱니파, 사각파 및 사인파로 이루어진 군에서 하나이상 선택된 파가 연속되어 인가되거나, 둘 이상 선택된 파가 중첩된 중첩파로 인가되는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,  
 상기 c) 단계에서 상기 파는 3.5 mHz ~ 10 Hz의 진동수를 가지는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 9**

제 8항에 있어서,

상기 c)단계에서 상기 파는 톱니파이고, 상기 톱니파는 상승시간이 하강시간보다 긴 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 10**

제 5항에 있어서,

상기 c)단계에서 상기 파는 톱니파이며, 상기 톱니파는 두 가지 이상의 파형을 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 11**

제 10항에 있어서,

상기 c)단계에서 n개의 패턴에서 선택된 제 1 패턴은 하나이상의 톱니파에 의해 형성되며 상기 n은  $n \geq 2$ 의 정수인 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물제조방법.

**청구항 12**

제 7항에 있어서,

상기 c)단계에서 사각파는 상승시 제1 상승과 제 2상승으로 이루어지되 제 1상승시 파형의 경사도가 제 2상승시 파형의 경사도보다 큰 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**청구항 13**

제 1항내지 제 12항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 a)단계에서 금속재료는 알루미늄인 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 나노다공성금속산화물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 동공의 직경이 반복적인 패턴을 가지는 나노다공성금속산화물의 제조방법에 관한 것이다

**배경기술**

[0002] 알루미늄의 애노다이징을 통해 얻어지는 다공성 알루미늄 피막은 알루미늄을 기반으로 하는 산업 전반에 걸쳐 금속 표면에 절연막형성, 내마모코팅, 다공성 알루미늄의 동공에 적절한 염료를 넣은 후 동공을 밀봉함으로써 금속 표면이 반영구적으로 색을 갖도록 하는 등, 표면개질 목적으로 다양하게 응용되어져왔다. 1995년 일본 메트로폴리탄 대학의 마수다 교수에 의해 균일한 동공 배열을 갖는 나노다공성 알루미늄을 제작할 수 있는 단단계 마일드 애노다이징 공정기술이 개발된 이후( H. Masuda *et al.* Science 268, 1466 (1995)) 종래 산업계에서 이용되어져 왔던 애노다이징 공정은 나노과학기술분야에 새로운 관심을 불러일으켰다. 마일드 애노다이징 공정으로 얻어지는 다공성 알루미늄은 원통형의 나노동공들이 밀집 구조를 이루며 알루미늄기판에 대해 수직하게 정렬되어 있어, 벌집과 유사한 구조를 갖고 있다. 통상 동공직경이 20 - 200nm, 동공밀도가  $10^8 - 10^{10}/\text{cm}^2$  에 이르는 나노다공성 알루미늄을 알루미늄의 마일드 애노다이징 공정을 통해 얻을 수 있다.

[0003] 최근 들어, 나노과학기술 분야에서는 광전자소자, 센서, 메모리 등에 응용이 가능한 나노점, 나노선, 나노튜브와 같은 고 기능성 저차원 나노구조체 제작에 있어 나노다공성 알루미늄의 잘 정의된 원통형의 동공을 주형(template)으로 이용 하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 나노다공성 알루미늄을 주형으로 이용하여 저차원 나노구조체를 제작하는 경우, 종래 초고진공(UHV) 장치 및 전자빔을 이용하는 첨단 리소그래피 공정에 비해 비

용, 시간, 그리고 생산성 면에서 유리한 장점을 가지고 있다.

[0004] 마일드 애노다이징 공정은 균일한 동공직경을 갖는 나노다공성 알루미늄을 얻어낼 수 있다는 장점이 있으나, 2 일 이상의 긴 시간을 요구하는 다단계 공정이라는 단점을 지니고 있다. 아울러, 종래 마일드 애노다이징 공정으로는 동공의 직경이 규칙적으로 변화된 삼차원적 동공구조를 갖는 나노다공성 알루미늄을 얻어낼 수 없다는 한계를 가지고 있었다. 삼차원적 동공구조를 갖는 나노다공성 알루미늄은 형상이 제어된 나노선이나 나노튜브와 같은 고기능성 나노구조체 제작과 광결정 소자 제작에 있어 중요한 물질로 사용될 수 있다.

[0005] 이러한 종래 마일드 애노다이징 공정의 기술적 한계는 최근 개발된 하드애노다이징 공정과 펄스애노다이징 공정으로 어느 정도 해결 될 수 있게 되었다.(W. Lee *et al.* Nature Mater. 5, 741 (2006).)하지만, 새로 개발된 하드 애노다이징 공정들을 통한 삼차원적 동공구조를 갖는 나노다공성 알루미늄 제작의 경우, 애노다이징 과정에서 전해질을 주기적으로 교체해주어야 한다는 번거로움이 있으며, 펄스애노다이징 공정의 경우 전해질이 황산의 경우에 대해서 그 공정기술이 정립되어 있다는 단점을 가지고 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0006] 본 발명의 목적은 종래의 알루미늄 애노다이징 공정들의 여러 가지 한계를 극복하고 동공의 직경이 목적에 맞게 규칙적으로 변형된 즉 삼차원적 동공구조를 갖는 나노다공성금속산화물을 연속적으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은 연속적으로 전압 또는 전류를 인가하고 파형을 제어함으로써, 다양한 전해질을 주기적으로 교체하지 않고도 동공의 직경이 목적에 맞게 규칙적으로 변형된 즉 삼차원적 동공구조를 갖는 나노다공성금속산화물 제조하는 방법을 제공한다.

[0008] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 삼차원적 동공구조를 이용하여 나노선, 나노튜브, 광결정소자를 제조하는데 사용할 수 있는 나노다공성금속산화물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 동공의 직경패턴의 길이, 동공직경, 동공간의 거리를 적절히 조절함으로써 동공에 염료를 채운 후 밀봉하는 종래의 채색과정을 거치지 않고도 나노다공성금속산화물층 자체가 다양한 색을 가지도록 하는 기술을 제공하는데 있다.

**과제 해결수단**

[0010] 본 발명에 따른 나노다공성금속산화물 제조방법은 시간에 따라 특정 파형을 이루며 주기성을 가지고 연속적으로 변화하는 전압 또는 전류를 이용하는 전기화학적 방법으로 제조된다.

[0011] 보다 구체적으로 본 발명은,

[0012] a)금속재료의 표면을 전처리하는 단계;

[0013] b)상기 전처리된 금속재료를 전해질이 담긴 전해조에 침지한 뒤, 하드애노다이징을 하여 상기 금속재료 상에 동공을 갖는 금속산화물 층을 형성하는 단계; 및

[0014] c)상기 전해조에 연속적으로 전압 또는 전류를 인가하고, 상기 전압 또는 전류의 인가 파형을 제어함으로써 상기 동공을 축방향으로 직경이 변화도록 성장시키는 단계;

[0015] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 나노다공성금속산화물 제조방법에 관한 것이다. 이하 본 발명을 도면을 참조하여 보다 구체적으로 설명하고자 한다.

[0016] 상기 금속재료의 예로는 알루미늄을 사용할 수 있지만, 본 발명에서는 애노다이징이 가능한 금속이라면 이에 제한받지 않고 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 나노다공성금속산화물의 동공은 축방향으로 반복적인 직경패턴을 가짐으로써, 동공에 염료를 채운 후 밀봉하는 종래의 채색공정을 거치지 않고도, 나노다공성금속산화물층 자체가 다양한 색을 가질 수 있다. 본 발명에서 말하는 동공의 직경은, 측정된 동공의 직경 값에서 최대값을 말한다. 본 발명에서 말하는 직경패턴은 동공의 직경의 변화가 일정한 모양을 가지고 있는 것을 의미한다.

[0017] 본 발명에서 상기 c)단계 후, d) 금속재료를 제거하여 나노다공성금속산화물층을 분리하는 단계; e)나노다공성금속산화물의 바닥에 형성된 반구형태의 산화물 저항층을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 통해 얻어지는 나노다공성금속산화물층은 광결정 소자제작, 나노점, 나노선, 나노튜브와 같은 고 기능성 저차원 나노

구조체를 제조하는데 주형으로써 응용할 수 있다.

- [0018] 이하 본 발명의 제조공정에 대하여 도면을 사용하여 상세히 설명한다.
- [0019] 상기 a)단계는 금속재료 표면의 탈지과정 및/또는 전해연마과정을 포함하여 수행하는 것이 바람직하다. 상기 탈지과정은 도 1 a)에서 표면에 존재하는 기름성분(102)을 제거하며 보다 구체적으로 아세톤을 사용하여 제거할 수 있다.
- [0020] 일반적으로 금속재료의 표면은 생산자의 기계적 성형공정에 의해 거칠 수 있다. 이러한 표면의 거칠음은 전해연마과정을 통하여 도1 b)의 거울면(103)처럼 만들어주는 것이 바람직하다. 전해연마과정에서는 전해질로서 당분야에서 사용하는 통상의 전해질을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 과염소산(HClO<sub>4</sub>)와 에틸알콜(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)의 혼합용액을 사용할 수 있고, 보다 바람직하게는 과염소산과 에틸알콜의 부피비가 1 : 1 ~ 6이 되도록 혼합한 혼합용액을 사용할 수 있다. 상기 전해연마과정에서는 정전압에서 실시하는 것이 바람직하며, 예를 들면, 20 ~ 40V에서 실시 할 수 있다.
- [0021] 상기 b)단계의 하드애노다이징단계는 상기 전해 연마된 금속재료를 정전압조건에서 금속산화물 층의 동공들이 배열 형성하는 단계이며, 상기 배열은 구체적으로 육방밀집배열일 수 있다.
- [0022] 상기 b)단계에서 전해질은 금속의 양극산화시 사용할 수 있는 전해질은 제한받지 않고 사용가능하다. 구체적인 예로는 황산, 인산, 옥살산 또는 이들의 혼합물도 사용할 수 있으며, 예를 들면 0.1 ~ 0.4M의 옥살산 수용액을 사용할 수 있고, 상기 전해질의 농도에 따라 동공의 직경이 달라질 수 있다. 그리고, 본 발명에서 사용되는 전해질은 종래 발명에 비해 주기적으로 교체할 필요가 없이, 연속적으로 사용할 수 있는 장점이 있으며, 다양한 전해질을 사용할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 상기 b)단계에서 상기 하드애노다이징 과정을 통하여 얻어지는 나노다공성금속산화물의 동공간 거리(D<sub>int</sub>)는 일정한 전류 와 전해질에 대해 전압(V)에 비례하여 증가하며, D<sub>int</sub>=1.8 - 2.0nm/V의 관계가 있다.
- [0024] 또한 주어진 전압(V) 및 전해질에 대해 상기 동공간 거리(D<sub>int</sub>)는 전류밀도(j)에 반비례하여 증가할 수 있다. 따라서 하드애노다이징시 전압(V) 또는 전류밀도(j)의 적절한 제어를 통하여 다양한 동공간 거리(D<sub>int</sub>)와 동공직경(D<sub>p</sub>)를 갖는 나노다공성금속산화물을 얻을 수 있다.
- [0025] 상기 b)단계는 정전압조건에서 수행하여 규칙적인 육방밀집배열을 형성할 수 있다. 상기 전압은 보다 구체적으로 100 ~ 160V일 수 있으며, 10 ~ 30분간 하드애노다이징을 수행할 수 있다. 또한 하드애노다이징의 수행은 0 ~ 10℃에서 수행할 수 있다. 본 발명에서 동공간 거리는 측정된 동공간 거리의 최단거리를 말한다.
- [0026] 본 발명에서 상기 c)단계는 시간에 따라 특정파형을 이루며, 특정 주기를 가지며, 연속적으로 변화하는 전압 또는 전류를 공급할 수 있는 장치를 사용한다. 상기 c)단계에서 나노다공성금속산화물은 인가되는 전압 또는 전류의 파형과 주기에 따라 상기 동공의 직경과 축방향으로 성장되는 길이가 결정된다. 상기 동공의 규칙적인 구조 변화는 나노다공성금속산화물층의 규칙적 굴절률(refractive index)변화를 일으켜, 동공에 염료를 채운 후 밀봉하는 종래의 특별한 채색과정이 없이도, 나노다공성금속산화물층 자체가 동공 구조에 따라 고유한 색을 가질 수 있다.
- [0027] 보다 구체적으로 상기 c)단계의 상기 동공은 축방향으로 직경패턴을 가지는 것을 특징으로 하며, 상기 직경패턴은 상기 인가되는 전압 또는 전류의 파형에 의해 형성될 수 있다.
- [0028] 여기서, 상기 직경패턴은 한 주기 동안의 직경의 패턴을 의미한다. 또한 상기 직경패턴은 단일한 패턴 일 수 있으며, 복수개의 패턴으로 이루어질 수도 있다. 구체적으로 상기 직경패턴은 n≥2인 n개의 패턴으로 이루어질 수 있으며, 이때 상기 n은 정수이다. 상기 n≥2인 n개의 패턴은 각각 서로 다른 전압 또는 전류의 파형에 의해 형성될 수 있고, 보다 구체적인 예시로 제 1패턴과 제 2패턴으로 이루어 질 수도 있다. 상기 직경패턴의 길이를 제어함으로써 상기 나노다공성금속산화물의 색을 제어할 수 있다.
- [0029] 뿐만 아니라, 본 발명은 상기 동공의 직경패턴의 길이, 동공직경, 동공간의 거리를 연속적으로 인가되는 전압 또는 전류의 제어를 통해서, 나노다공성금속산화물층 자체가 다양한 색을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 c)단계에서 인가되는 전압 또는 전류는 구체적으로 톱니파, 사각파, 구형파, 및 사인파로 이루어지는 군에서 하나이상 선택된 파가 인가되거나, 둘 이상 선택된 파가 중첩된 중첩파로 인가될 수 있으며, 상기 파는 3.5 mHz ~ 10 Hz의 진동수를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명에서 인가되는 전압 또는 전류의 파형을 구체적

으로 예시하면 하기 도 4와 같이 나타낼 수 있다.

- [0031] 상기 c)단계에서 상기 파는 하기 도 5와 같이 톱니파 일수 있다. 상기 톱니파는 제한 받지 않지만, 상승시간(도 5의 t1)이 하강시간(도5의 t3)보다 길 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 톱니파의 상승시간과 하강시간의 비는 1:0 ~ 0.9일 수 있다.
- [0032] 그리고 하기 도 3에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 의한 톱니파는 두 가지이상의 파형을 포함할 수 있으며, n개의 패턴에서 선택된 제 1패턴은 하나이상의 톱니파에 의해서 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 구체적으로, 파형이 두 개일 경우, 제 2파형의 주기가 제 1파형의 주기의 1 ~ 3배 일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 톱니파는 한 주기에서, 제 1파형 4개와 제 2파형 2개로 이루어 질 수 있다.
- [0034] 상기 c)단계에서 상기 파는 사각파 일 수 있으며, 사각파는 하기 도 6의 모양으로 나타낼 수 있다.상기 사각파는 상승시간(t1+t2)와 하강시간(t3)로 이루어 져있으며, 상기 사각파는 상승시 제1 상승과(도6의 t1) 제 2상승(도6의 t2)으로 이루어지되 제 1상승시 파형의 경사도가 제 2상승시 파형의 경사도보다 큰 주기신호일 수 있다.여기서 제 1상승은 도6의 t1동안 일어나는 상승파로 정의되고, 제 2상승은 도6의 t2구간에서 일어나는 상승파로 정의한다.
- [0035] 상기 d)단계에서는 금속재료를 화학적으로 제거하는 단계로써, 애칭용액으로 사용할 수 있는 것은 제한받지 않고 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 CuCl<sub>2</sub>, HCl혼합액을 사용할 수 있다. 상기 CuCl<sub>2</sub>, HCl혼합액을 애칭용액으로 사용하였을 때, 금속재료를 제거한 후 질산용액으로 부산물로 석출된 구리를 제거한 후 증류수로 세척할 수 있다.
- [0036] 상기 e)단계에서는 나노다공성금속산화물의 바닥에 형성된 반구형태의 산화물 저항층을 제거하는 단계로써, 건식애칭법과 습식애칭법을 통해서 이루어질 수 있다. 건식애칭법의 경우 구체적으로 가속된 아르곤(Ar)플라즈마를 이용하는 것이 바람직하며, 습식 애칭법의 경우 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)수용액을 이용하는 것이 바람직하며, 상기 인산수용액은 동공간 거리(D<sub>int</sub>)에 영향을 주지 않고 추가적으로 동공직경을 증가시킬 수 있다. 이는 상기 인산수용액이 상기 동공의 기벽을 애칭시킴으로써 동공직경을 증가시킬 수 있다.
- [0037] 이때 상기 d)단계, e)단계에서 애칭시간은 저항층의 두께에 따라 달라질 수 있다.

**효 과**

- [0038] 본 발명에 따른 나노다공성금속산화물 제조방법은 두 가지 종류 이상의 전해질을 규칙적으로 교체해야하는 종래의 번거로운 과정 없이 한 가지 종류의 전해질을 사용하는 연속적 공정을 제공함으로써 그 공정 과정이 간단하고 시간이 단축할 수 있다. 또한 본 발명은 종래의 방법에서는 볼 수 없는, 연속적으로 인가되는 전압 또는 전류의 파형과 주기의 제어를 통한 새로운 방법으로, 목적에 맞게 동공 직경이 규칙적으로 변화된 삼차원적 동공 구조를 갖는 나노다공성 알루미늄이나를 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 제공한다.
- [0039] 그리고, 종래에는 나노동공에 염료를 채운 후 밀봉함으로써 나노다공성금속산화물층이 색을 갖도록 하는 채색공정이 있으나, 본 발명에 의한 제조방법은 나노다공성금속산화물의 동공구조에 변화를 줌으로써, 상기 나노다공성금속산화물층의 규칙적인 굴절률의 변화를 유도하여, 동공구조에 따라 고유한 색을 가지도록 하는 장점이 있다.
- [0040] 이에, 본 발명에 의한 나노다공성금속산화물층은 형상이 제어된 나노선, 나노튜브, 그리고 광결정소자와 같은 저차원 나노구조체의 제조에 용이하게 응용할 수 있으며, 다양한 전해질에 대해서도 공정기술이 쉽게 확장이 가능하다는 장점이 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0041] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 동공이 연속적인 직경패턴을 가지고 주기적으로 변화된 나노다공성금속산화물의 제조방법을 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 해당분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 다른 형태로 변경 및 구체화 할 수 있음은 자명하다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0042] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서, 다른 정의가 없다면, 이발명이 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.

[0043] [실시예1]

[0044] 하기 도 1은 실시예1에 따른 제조방법을 도시화한 공정도이다.

[0045] 실시예로 사용된 알루미늄(101)은 Goodfellow사의 순도99.999%를 사용하였으나 원재료인 알루미늄의 생산처와 순도는 실시예에 국한되지 않는다.

[0046] **1)알루미늄의 전처리 과정**

[0047] 도 1의 (a)와 (b)는 알루미늄의 전처리 과정을 나타낸 것으로 알루미늄 표면의 탈지과정(도 1의 (a))과 전해연마과정(도 1의 (b))으로 구성된다.

[0048] 알루미늄(Goodfellow사, 순도99.999%)을 아세톤으로 세척함으로써 알루미늄 표면에 존재하는 기름 성분(102)을 제거하였다. 탈지과정을 거친 알루미늄을 과염소산(HClO<sub>4</sub>)과 에틸알콜(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)이 1:4의 부피비로 혼합된 용액을 전해질로 하여 30V에서 4분간 전해연마를 함으로써, 거울면처럼 매끈한 알루미늄 표면(103)을 얻어냈다.

[0049] **2)알루미늄을 하드에노다이징하여 동공을 형성하는 과정**

[0050] 하기 도 1의 (c)는 상기 전해 연마된 알루미늄을 기판으로 하여 정전압 조건에서 하드에노다이징하여 동공(106)을 가진 나노다공성알루미나(105)층이 육방밀집 배열을 형성하는 과정을 나타낸 것이다.

[0051] 상기 전해연마 된 알루미늄 표면을 1℃에서 0.3M 옥살산(H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)수용액을 사용하여 140V 정전압 조건에서 20분간 하드에노다이징을 하였다. 이 과정으로부터 원통형 동공(106)을 가진 나노다공성알루미나(105)층의 동공이 상기 알루미늄 기판에 대해 축방향으로 육방밀집 구조를 이루어 형성하였다. 이 과정으로 얻어지는 나노다공성알루미나의 동공간 거리(  $D_{int}$  )는 280nm이고 동공직경(108,  $D_p$ )는 45nm이었다.

[0052] **3)동공을 축방향으로 직경이 변하도록 성장시켜 나노다공성알루미나를 제조하는 과정**

[0053] 하기 도 1의 (d)는 동공의 직경이 축방향으로 반복적인 직경패턴을 가지는 나노다공성알루미나를 제조하는 과정을 나타낸 것이다. 하기 도 2는 실시예 1에서 본 과정에서 인가되는 전압의 파형을 나타낸 것이다.

[0054] 상기 2)과정을 통해 형성된 동공(106)에, 하기 도 2의 전압파형으로 인가를 하여 나노다공성알루미나를 제조하였다. 여기서 사용된 전압파는 하기 도 2와 같이 톱니파이며, 최소전압(V1)은 40V, 최대전압(V2)은 140V, 상승시간(t1)은30sec, 주기(P)은 30sec였다. 또한 본 과정에서 사용된 전압파의 총갯수는 1,000개였다. 얻어지는 나노다공성알루미나의 절단면을 직경이 규칙적으로 변형되도록 성장시켜 나노다공성알루미나를 제조하였다.

[0055] 상기 제조된 나노다공성알루미나의 절단면을 주사현미경으로 관찰하여 하기 도 7의 좌측에 나타내었다. 상기 실시예 1로부터 제조된 나노다공성알루미나는 진한 초록색을 띄었다. 이를 통하여 전압파의 변수를 적절히 제어함으로써 색깔을 갖는 다양한 나노다공성알루미나를 제조할 수 있음을 알 수 있었으며, 이는 종래기술에서 동공에 염료를 채운 후 밀봉하는 채색공정을 사용하지 않고도 본 발명을 통해 알루미나 자체가 동공 구조에 따라 고유한 색을 갖도록 할 수 있음을 알 수 있었다. 상기 제조된 나노다공성알루미나의 직경패턴의 길이는 150 nm였다.

[0056] **4)알루미늄 제거**

[0057] 하기 도 1의 e)는 상기 제조된 나노다공성알루미나에서 기판인 알루미늄을 제거하는 단계를 나타낸 것이다.

[0058] 상기 제조된 나노다공성알루미나에서 알루미늄(101)은 CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 6.8g, HCl 100ml, H<sub>2</sub>O 100ml 을 혼합한 혼합용액을 사용하여 제거하였다. 알루미늄을 제거한 후 얻어지는 나노다공성알루미나에 석출된 구리는 진한 질산(HNO<sub>3</sub>)을 사용하여 제거하였으며, 상기 질산 처리후 증류수로 세척한 다음 200℃에서 건조하였다.

[0059] **5)나노다공성알루미나의 산화물저항층 제거**

[0060] 하기 도 1의 f)는 나노다공성알루미나의 바닥에 형성되어있는 산화물저항층(107)을 제거함으로써 양쪽이 뚫린 나노다공성알루미나(109)를 얻어내는 과정을 나타낸 것이다.

[0061] 나노다공성알루미나의 바닥에 형성되어있는 산화물저항층(107)은 45℃, 5wt.% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 제거하였다.

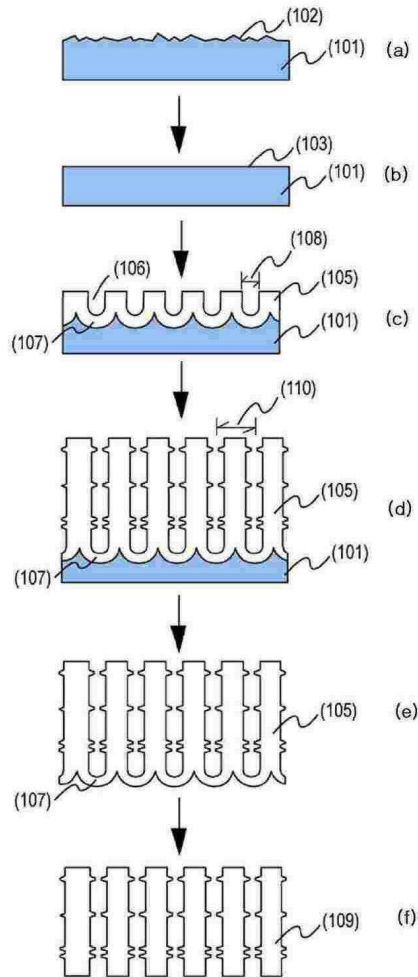


- [0062] [실시예2]
- [0063] **1)알루미늄의 전처리 과정**
- [0064] 상기 실시예1과 동일하게 시행하였다.
- [0065] **2)알루미늄을 하드애노다이징하여 동공을 형성하는 과정**
- [0066] 상기 실시예1과 동일하게 시행하였다.
- [0067] **3)동공을 축방향으로 직경이 변하도록 성장시켜 나노다공성알루미나를 제조하는 과정**
- [0068] 하기 도 3은 실시예2에서 본 과정에서 인가되는 전압 또는 전류의 파형을 나타낸 그림이다.
- [0069] 상기 2)과정을 통해 형성된 동공에, 하기 도3의 전압파형으로 인가를 하여 나노다공성알루미나를 제조하였다. 여기서 사용된 전압파는 제1파형은 5개와 제2파형 2개로 이루어진 톱니파였다.
- [0070] 상기 제 1파형의 최소전압(V1)은40V, 최대전압(V2)은140V, 상승주기( $t_{1a}=P_a$ (주기))은30sec이고, 제2파형의 최소 전압(V1)은40V, 최대전압(V2)은140V, 상승주기( $t_{1b}=P_b$ (주기))는60sec이었다. 상기 톱니파에서 한 싸이클의 전체 주기( $P=5xP_a+2xP_b=270sec$ )는 270sec이었다.
- [0071] 상기 제조된 나노다공성알루미나의 절단면을 주사현미경으로 관찰하여 하기 도 7의 우측에 나타내었다. 상기 실시예2를 통해 주기가 서로 다른 전압파형을 조합함으로써 복잡한 삼차원 동공구조를 갖는 나노다공성 알루미나를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 상기 제조된 나노다공성알루미나의 직경패턴의 길이는 1,200nm였다.
- [0072] **4)알루미늄 제거**
- [0073] 상기 실시예1과 동일하게 시행하였다.
- [0074] **5)나노다공성알루미나의 산화물저항층 제거**
- [0075] 상기 실시예1과 동일하게 시행하였다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0076] 도 1은 실시예 1의 제조과정을 나타낸 것이다.
- [0077] 101 알루미늄
- [0078] 102 전처리전 알루미늄표면의 기름성분
- [0079] 103 전처리한 알루미늄표면
- [0080] 105 알루미나
- [0081] 106 동공
- [0082] 107 나노다공성알루미나의 바다에 형성되어있는 산화물 저항층
- [0083] 108 동공직경( $D_p$ )
- [0084] 109 양쪽이 뚫린 나노다공성알루미나
- [0085] 110 동공간 거리( $D_{int}$ )
- [0086] 도 2는 실시예 1에서 인가되는 전압의 파형을 나타낸 것이다.
- [0087] 도 3은 실시예 2에서 인가되는 전압의 파형을 나타낸 것이다.
- [0088] 도 4는 본 발명에 따른 인가되는 전압 또는 전류의 파형을 구체적으로 예시한 그림이다.
- [0089] 도 5는 본 발명에 따른 인가되는 전압의 파형 또는 전류의 파형중 톱니파를 예시한 그림이다.
- [0090] 도 6은 본 발명에 따른 인가되는 전압의 파형 또는 전류의 파형중 사각파를 예시한 그림이다.
- [0091] 도 7의 좌측은 실시예 1에 따라 제조된 나노다공성알루미나의 절단면을 주사현미경으로 관찰하여 나타내었다

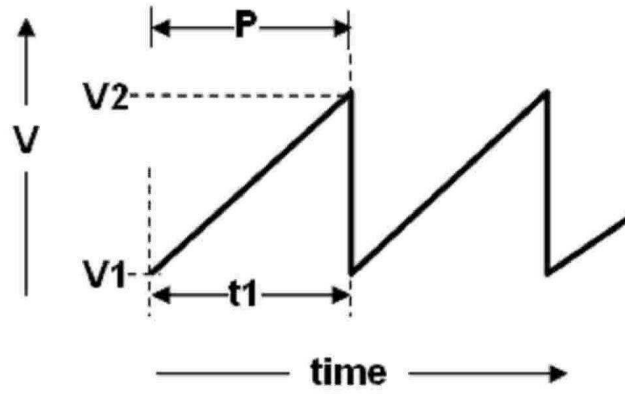
[0092] 도7의 우측은 실시예 2에 따라 제조된 나노다공성알루미나의 절단면을 주사현미경으로 관찰하여 나타내었다

도면

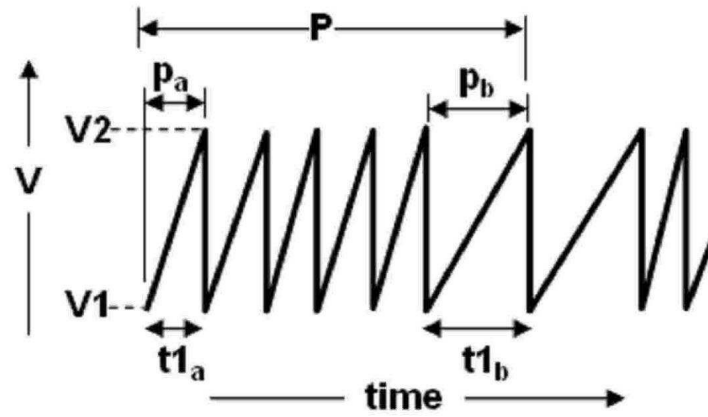
도면1



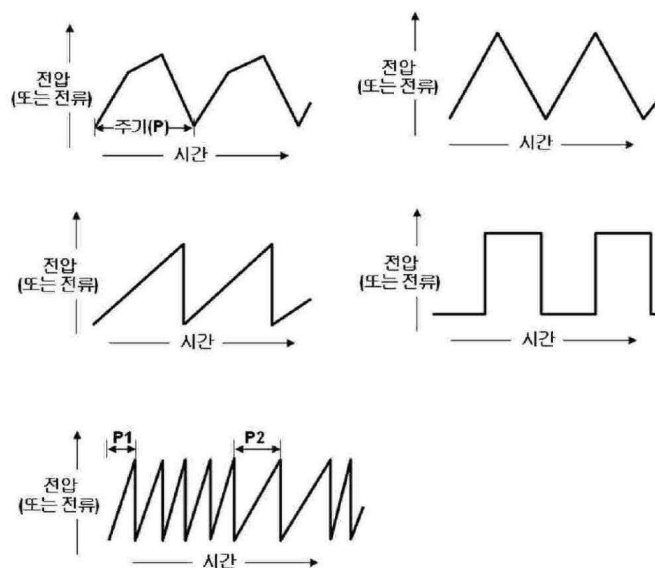
도면2



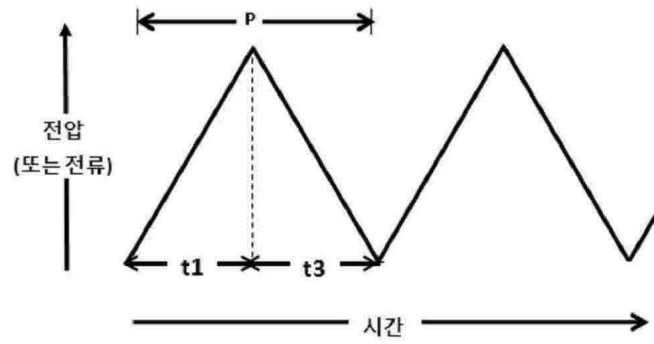
도면3



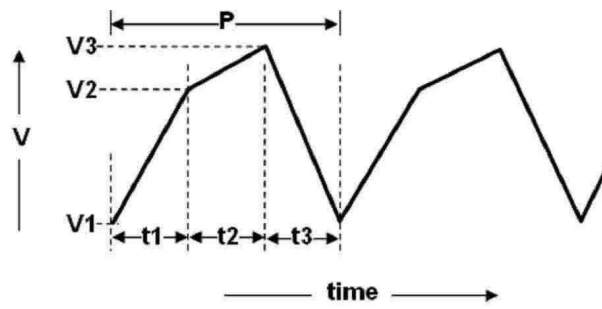
도면4



도면5



도면6



도면7

