



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0068021
(43) 공개일자 2014년06월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/02 (2006.01) C04B 41/50 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7003997
(22) 출원일자(국제) 2012년07월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/046791
(87) 국제공개번호 WO 2013/012753
국제공개일자 2013년01월24일
(30) 우선권주장
13/184,568 2011년07월18일 미국(US)

(71) 출원인
서던 일리노이 유니버시티 카본데일
미국, 일리노이 62901, 카본데일, 사우스 노멀 스트리트 900
(72) 발명자
데이브 바쿨 참파클랄
미국 일리노이 62902 카본데일 아파트먼트 4 파인 쇼어 드라이브 20
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

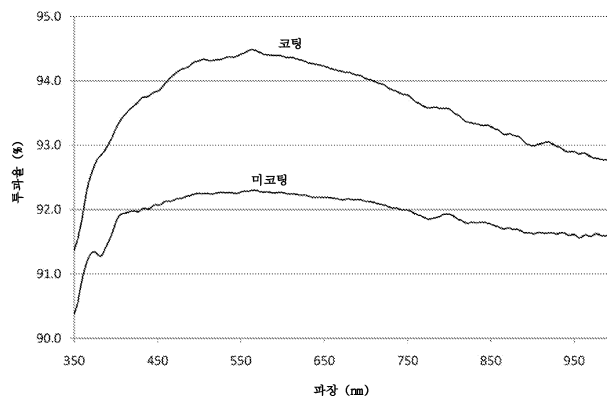
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 자체 청소 특성을 가진 반사방지 및 오염방지 코팅

(57) 요약

본 발명의 실시형태들은 코팅 및 이들의 사용에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명의 실시형태들은 졸-겔 과정을 통해서 코팅을 형성하기 위해서 사용되는 실란계 전구체들을 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 이렇게 형성된 코팅은 반사방지성, 내마모성 및 오염방지성을 특징으로 한다. 또한, 이 코팅은 열, 습기에 대한 연장된 내후성, 및 주변 부식제들에 대한 보호를 나타낸다. 본원에 설명된 조성물로부터 형성된 코팅은, 예를 들어 태양광 전지의 외부 유리 상의 코팅으로서의 사용을 포함하는 광범한 용도를 가진다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

가수분해된 알콕시실란, 가수분해된 오가노실란 및 가수분해된 오가노플루오로실란을 포함하는 졸로부터 형성된 건조된 겔을 포함하는 코팅으로서, 상기 건조된 겔이 반사방지성, 내마모성 및 발수성을 포함하는 코팅.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알콕시실란은 테트라메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노실란은 메틸트리메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노플루오로실란은 트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 알콕시실란은 테트라메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노실란은 메틸트리메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노플루오로실란은 트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 알콕시실란은 테트라메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노실란은 메틸트리메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노플루오로실란은 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 알콕시실란은 테트라메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노실란은 메틸트리메톡시실란을 포함하고, 상기 오가노플루오로실란은 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 가수분해된 알콕시실란을 포함하는 제1 졸과 가수분해된 오가노실란과 가수분해된 오가노플루오로실란의 혼합물을 포함하는 제2 졸의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 상기 오가노실란과 상기 오가노플루오로실란의 전체에 대한 상기 테트라알콕시실란의 상대적 중량 퍼센트 비율이 약 0.2 내지 약 2인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 상기 오가노플루오로실란에 대한 상기 오가노실란의 상대적 중량 퍼센트 비율이 약 0.5 내지 약 1.5인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 건조된 겔은 상기 졸; 알코올, 에스테르, 에테르, 알데히드 및 케톤으로 구성된 군으로부터 선택된 유기 용매; 및 물을 포함하는 혼합물로부터 형성되며, 상기 혼합물에서 상기 용매와 상기 물의 양은 약 50중량% 내지 약 99.5중량%인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 물에 대한 상기 용매의 비율은 중량 기준으로 약 5 내지 약 20인 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 건조된 겔은 150℃ 미만에서 경화되었을 때 표준 EN 1096.2 마모 시험을 통과하기에 충분한 내마모성을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 약 0.001중량% 내지 약 2중량%의 양으로 산 촉매를 더 포함하며, 이때 상기 졸은 약 1 내지 약 4의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 약 0.001중량% 내지 약 2중량%의 양으로 염기 촉매를 더 포함하며, 이때 상기 졸은 약 7 내지 약 10의 pH를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 약 0.1중량% 내지 약 10중량%의 양으로 저분자량 중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 약 0.1중량% 내지 약 2중량%의 양으로 입자 크기 조율 첨가제를 더 포함하며, 이것은 상기 입자 크기 조율 첨가제가 없는 동일한 코팅과 비교해서 약 0.5% 내지 약 2.0%의 투과율 증가를 제공하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 가교 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 졸은 소수성 반응제와 반응할 수 있는 작용기를 가진 알콕시실란 전구체를 더 포함하며, 상기 건조된 겔은 상기 건조된 겔이 작용기를 가진 상기 알콕시실란 전구체와 상기 소수성 반응제가 없는 동일한 코팅과 비교해서 최대 약 15도의 증가된 표면 접촉각을 갖도록 소수성 반응제에 노출되는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 건조된 겔이 부착된 표면을 가진 기판을 더 포함하며, 상기 건조된 겔은 약 80nm 내지 약 1 마이크론의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 상기 건조된 겔이 부착된 표면을 가진 태양광 패널을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅.

청구항 20

가수분해된 알콕시실란, 가수분해된 오가노실란 및 가수분해된 오가노플루오로실란을 포함하는 졸로부터 형성된 건조된 겔을 포함하는 코팅으로서, 상기 코팅은 약 90도 내지 약 178도의 접촉각, 약 2H 내지 약 9H의 연필 강도 및 상기 코팅이 없는 기판과 비교해서 약 1% 내지 약 3.5%의 증가된 투과율을 갖는 코팅.

명세서**기술분야**

본 발명의 실시형태는 코팅 및 이들의 사용에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명의 실시형태는 졸-겔 과정을 통해서 코팅을 형성하는데 사용되는 실란계 전구체를 포함하는 코팅 조성물에 관한 것이다. 결과의 코팅은 반사방지성, 내마모성 및 오염방지성을 특징으로 한다. 또한, 코팅은 열과 습기에 대한 내후성 및 주변 부식제들에 대한 보호를 연장한다. 본원에 설명된 조성물로부터 형성된 코팅은, 예를 들어 태양광 전지나 패널의 외부 유리의 코팅으로서의 사용을 포함하여 넓은 용도를 가진다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 반사방지 코팅은 선글라스, 창문, 자동차 앞유리, 카메라 렌즈, 태양광 패널 및 건축 시스템에 이르는 광범위한 상업적 용도에서 사용된다. 이들 코팅은 불연속적인 유전물질 구배를 통한 광선 이동인 유리 표면에서의 반사를 최소화한다. 빛의 반사는 일반적으로 투명한 물질을 가로질러 광 투과율이 감소한 결과이다. 광학 용도에서는 입사광의 대부분이 최대 효율을 위해서 계면을 통과하는 것이 중요하다. 이와 관련하여 반사방지 코팅은 광학 용도에서 유용한 이점을 제공한다.
- [0003] 반사방지 코팅은 일반적으로 건축 구조나 에너지 생성 및 절감 시스템과 관련된 창문 및 유리 패널로 사용되는 유리, 아크릴, 및 다른 투명한 재료에 사용된다. 건물 창문에서 이들은 입사광의 유입을 최대화하고, 적절한 조명이나 자연스런 분위기를 유지하고, 뿐만 아니라 유리 표면으로부터의 집중을 방해하는 반사를 최소화하기 위해서 사용된다. 태양광 패널 및 집광기와 같은 에너지 생성 및 절감 장치에서 반사방지 코팅의 활용은 높은 정도의 광 투과율로 인해 이들 장치의 효율을 증진시키고, 그에 따라 동일한 비용으로 증가된 에너지를 생성하는데 있다.
- [0004] 광학 요소들이 최적의 성능을 수행하기 위해서 이들은 광 투과율을 감소시키고, 그에 따라 코팅의 성능을 감소시킬 수 있는 표면 오염 및 부착물(예를 들어, 먼지)이 없어야 할 필요가 있다. 특히, 태양광 패널 및 건물 창문과 같은 외부 환경에 노출된 광학 요소의 경우, 환경에 존재하는 화학적 및 물리적 요소들에 장기간의 노출은 일반적으로 광학 요소의 표면에 먼지의 부착을 가져온다. 먼지는 모래, 흙, 그을음, 진흙의 입자들, 지질학적 광물 미립자, 공중 부유 에어로졸, 및 꽃가루, 세포 파편, 생물학적 및 식물계 미립자 폐기물의 유기 입자들, 및 공기에 존재하는 미립자 응축물을 포함할 수 있다. 시간이 지나면서 이러한 먼지의 부착은 광학 요소의 광학적 투명도를 현저히 감소시킨다. 결과적으로, 투명한 창문 및 태양광 패널과 같은 이러한 광학 요소들의 규칙적인 청소와 관련된 인적 및 재정적 자원이 상당히 소비된다.
- [0005] 이러한 광학 요소 상에 먼지의 부착은 물리적으로 결합된 미립자 물질과 화학적으로 결합된 미립자 물질의 두 가지 종류로 분류될 수 있다. 물리적으로 결합된 입자는 물리적 교락, 틈새 포착, 및 나노규모 또는 마이크로 규모 모서리, 계단, 테라스, 발코니, 및 창문 표면과 같은 광학 요소의 불균질한 표면 위의 경계 내에 미립자의 포착과 같은 약한 물리적 상호작용으로 인하여 느슨하게 고정된다. 이들 입자는 바람, 기계식 송풍기로부터의 공기와 같은 중도의 에너지 힘으로, 또는 비 또는 급수 호스나 분무기와 같은 다른 인공적으로 생성된 흐르는 물의 출처에 의해서 유도된 유수에 의해서 탈락될 수 있다. 한편, 화학적으로 결합된 입자는 입자들 자체의 화학적 상호작용, 및 미립자 물질과 예를 들어 창문에 사용된 유리나 아크릴(예를 들어, 플렉시글라스)과 같은 광학 요소 자체 간의 화학적 상호작용의 존재를 특징으로 한다. 이들 경우, 이들 입자의 제거는 어렵게 되고, 일반적으로 고압 급수 호스나 수동 스크러빙 또는 이들 둘 다와 같은 물리적 수단의 사용이 요구된다. 또는 달리, 표면으로부터 먼지 입자를 떨어뜨리기 위해서 광학 요소에 강한 용매, 계면활성제 또는 세제의 적용과 같은 화학적 수단이 사용될 수 있다.
- [0006] 주지된 대로 창문 및 태양광 패널과 같은 주변에 노출된 광학 요소 상의 먼지는 비와 같은 자연적인 청소 현상에 기초하여 다소 제거될 수 있다. 그러나, 우수는 느슨하게 (물리적으로) 고정된 미립자 물질에만 효과적이고, 유리나 창문 표면과 같은 광학 요소에 강하게 (화학적으로) 결합될 수 있는 미립자 물질은 제거할 수 없다. 또한, 우수는 일반적으로 그것이 내리는 동안 건조되었을 때 보이는 피막으로 남을 수 있는 환경으로부터 흡수되는 용해된 물질을 함유한다.
- [0007] 이와 같이, 광의 최적 투과율이 중요한 창문 재료 및 태양광 패널과 같은 모든 외부적으로 노출된 광학 요소는 이들의 유지관리 방안과 관련된 어떤 형태의 일상적인 청소 노력을 요구한다. 실제로 이들 품목의 표면은 제작 동안뿐만 아니라 사용하는 동안에도 일상적으로 청소된다. 태양광 패널과 같은 이들 품목의 표면은 일반적으로 물, 세척제, 또는 다른 산업적 세척제로 청소된다. 결과적으로, 이들 광학 요소에 적용된 반사방지 코팅 재료는 이들의 반사방지 효과를 유지하기 위해서 세제, 산, 염기, 용매, 계면활성제 및 다른 연마제를 포함하는 일반적인 세척제의 사용을 견딜 수 있는 것이 필요하다. 청소 및 먼지나 다른 환경상의 미립자의 부착으로 인하여 시간이 지나면서 이들 코팅의 마모는 이들의 성능을 감소시킬 수 있다. 따라서, 내마모성이 반사방지 코팅에서 중요 고려사항이다. 예를 들어, 내마모성은 태양광 패널과 관련해서 사용되는 코팅에서, 특히 태양광 패널의 장기적인 기능성을 위해서 중요한 고려사항이다.
- [0008] 대부분의 반사방지 코팅은 바람직한 재료로서 산화물에 기초한다. 일부 반사방지 코팅은 매우 다공질인 산화물 계 코팅으로 제조되거나, 또는 달리 상이한 산화물들의 적층체로 이루어진다. 이들 산화물 재료는 코팅 재료

및 먼지 입자의 종류에 따라 수소 결합, 정전기적, 및/또는 공유 상호작용에 의해서 먼지 입자와 화학적으로 반응한다. 따라서, 이들 산화물계 코팅은 이들의 표면에서 분자와 결합할 수 있는 천연의 친화력을 가진다. 또한, 매우 다공질인 코팅은 이들의 다공질 구조에 먼지 나노입자를 물리적으로 포착할 수 있다. 결과적으로, 현재 반사방지 코팅은 환경 중의 먼지 나노입자 및 다른 화학물질과의 물리적 및/또는 화학적 상호작용을 위한 고유한 친화력을 특징으로 하며, 이들의 기능적 수명 동안 깨끗한 표면을 유지하는데 있어서의 심각한 단점으로 인하여 곤란을 겪고 있다.

[0009] 또한, 반사방지 코팅과 자주 관련된 가장 일반적인 문제 중 하나는, 특히 태양광 패널에 관하여, 전체 태양광 스펙트럼에 걸친 이들의 성능이다. 몇몇 반사방지 코팅은 태양광 스펙트럼의 좁은 영역에만 효과적이지만, 최대 효율을 위해서 반사방지 코팅은 300nm에서 1100nm까지 전체 태양광 영역에 걸쳐서 꽤 동등하게 성능을 수행하는 것이 바람직하다.

[0010] 결론적으로, 적용가능한 광학 표면으로부터 광 반사 및 산란을 감소시킬 수 있는 코팅과 같은 반사방지성; 먼지 입자의 결합 및 흡착에 저항성이 있는 코팅 표면과 같은 오염방지성 또는 자체-청소 특성(예를 들어, 먼지 입자의 화학적 및 물리적 결합에 대한 내성); 세정제, 용매, 계면활성제 및 다른 화학적 및 물리적 연마제와 같은 일반적인 세척제에 대한 안정성과 같은 내마모성; 및 UV 안정성 또는 전체 태양광 영역에 걸친 적합한 성능들의 조합된 이점을 제공할 수 있는 코팅에 대한 필요성이 본 분야에 존재한다.

[0011] 또한, 이러한 코팅은 모래, 자갈, 나뭇잎, 나뭇가지 및 다른 자연적으로 발생하는 물체와 같은 환경에 존재하는 물리적 물체들의 충격을 견딜 만큼 충분한 강도, 내마모성 및 경도를 나타냄으로써 기계적으로 견고한 것이 유익할 것이다. 이러한 코팅은 또한 새로 제조된 코팅이나 피막에 이들의 최적 성능을 제한하는 균열 및 굽힘이 잘 생기지 않도록 기계적 안정성을 나타내는 것이 유익할 것이며, 이로써 이러한 코팅은 상대적으로 더 장기적인 사용에 더욱 효과적이 될 수 있다. 게다가, 이러한 코팅은 열 및 습기와 같은 다른 환경적 요인이나 조건을 견딜 수 있고, 환경에 존재하는 기체 및 다른 분자에 관해서 화학적으로 상호작용하지 않거나 불활성이며, 빛, 물, 산, 염기 및 염에 대해 비반응성인 것이 유익할 것이다. 다시 말해서, 코팅의 장기적 성능을 개선하기 위해서 코팅과 외부 입자(예를 들어, 먼지)의 상호작용을 감소시키는 화학 구조를 갖는 코팅을 제공하는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 스핀 코팅; 딥 코팅; 유동 코팅; 스프레이 코팅; 에어로졸 부착; 초음파, 열 또는 전기 부착 수단; 잉크젯, 스프레이젯 또는 제로그래피와 같은 마이크로 부착 기술; 또는 실크 프린팅, 도트 매트릭스 프린팅 등과 같은 상업 인쇄 기술과 같은 통상의 기술을 사용하여 창문이나 태양광 패널 표면의 표면과 같은 광학 표면 위에 이러한 코팅의 부착을 가능하게 하는 것이 바람직할 것이다.

[0013] 또한, 150℃ 이하와 같은 상대적으로 저온에서 이러한 코팅의 건조 및 경화를 가능하게 하는 것이 바람직할 것이며, 이로써 코팅은 다른 온도 민감성 재료가 이미 부착되어 있는 기판, 예를 들어 완전 조립된 태양광 패널 위에 도포되고, 건조 및 경화될 수 있다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 조합, 용매, 선택적으로 산 또는 염기 촉매, 및 선택적으로 다른 첨가제를 포함하는 코팅 조성물을 제공한다. 상기 코팅 조성물은 기판 위에 코팅될 수 있는 졸을 제공하기 위하여 가수분해되며, 이로부터 겔이 형성되고, 이어서 반사방지성, 오염방지성 또는 자체 청소 특성 및 내마모성의 조합을 갖는 코팅을 형성하기 위해서 건조 및 경화된다. 따라서, 본 발명에 의해서 제공된 반사방지 코팅은 물리적으로, 기계적으로, 구조적으로 그리고 화학적으로 안정하다.

[0015] 일부 실시형태에서, 코팅 조성물은 태양광 패널과 같은 투명한 기판을 위한 코팅을 형성하기 위해서 사용될 수 있는 테트라알콕시실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 함유하는 졸들의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 코팅 조성물의 조성은 결과의 졸이 그것의 화학적 또는 물리적 특징에 변화를 나타내지 않고 상당한 시간 기간 동안 안정한 채로 있는 것을 허용하는 용매, pH, 물에 대한 용매의 비율, 및 실란에 대한 용매의 비율의 정확한 선택에 기초한다.

[0016] 또한, 본 발명은 본 발명의 코팅을 도포하는 방법 및 이러한 코팅을 사용하는 방법을 제공한다. 일부 실시형태에서, 기판의 처리 방법은 50nm에서 200nm까지의 범위에 이르는 두께를 가진 박막 또는 코팅을 제조하기 위한 졸의 균일한 분포를 가능하게 하는 화학적 처리, 에칭 및/또는 폴리싱이나 세척 단계의 조합에 기초한 기판의 전처리를 포함한다. 이후, 일부 실시형태에서, 상기 방법은 졸을 기판에 도포하고, 원하는 특성을 가진 코팅을 형성하기 위하여 졸이 겔화되는 것을 허용하는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 기판에 졸의 도포는 균질하

고 균일하며 균열 없는 코팅을 형성하기 위하여 졸의 균일한 부착을 가져오는 드롭 롤링 및/또는 유동 코팅을 포함한다. 일부 실시형태에서, 상기 방법은 균열 및/또는 박리 없이 기관에 강하게 밀착하는 화학적으로 내구성 있는 코팅을 형성하기 위하여 열 및 습기의 특정한 조건에서 코팅된 물품을 열 처리하는 것을 포함한다.

[0017] 일부 실시형태에서, 본 발명은 반사방지 이점을 증강시키기 위해서 반사방지 이점의 제공에 의한 및/또는 오염 방지 이점의 제공에 의한 건물 및 집의 건축 창문에서 효율 증대 보조제로서 코팅 조성물의 사용을 제공한다. 다른 실시형태에서, 본 발명은 자체 청소되도록 하기 위한 투명한 표면(규칙적인 청소를 요하는)의 처리에서 효율 증대 보조제로서 코팅 조성물의 사용을 제공한다.

[0018] 일부 실시형태에서, 본 발명은 반사방지성, 소수성 및/또는 소유성이며, 마모, UV 광선, 열, 습기, 산, 염기, 염과 같은 부식제, 및 세정제, 계면활성제, 용매 및 다른 연마제와 같은 세척제에 대해 내성을 나타내는 태양광 모듈 조립체의 외부 커버로서 사용하기 적합한 코팅된 유리계 물품을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 실시예 1에 주어진 조성물로 이루어진 유리 슬라이드의 코팅에서 2%의 최대 투과율 증진을 나타내는 UV-가시광 투과율 스펙트럼을 예시한다.

도 2는 실시예 2에 주어진 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 기관의 코팅에서 3.4%의 최대 투과율 증진을 나타내는 UV-가시광 투과율 스펙트럼을 예시한다.

도 3a는 유리 슬라이드 기관의 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 SEM 단면도이다.

도 3b는 유리 기관의 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 SEM 사면도이다.

도 4a는 유리 슬라이드 기관의 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 SEM 단면도이다.

도 4b는 유리 기관의 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 SEM 사면도이다.

도 5는 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 XPS 스펙트럼을 도시한다.

도 6은 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 XPS 스펙트럼을 도시한다.

도 7a는 유리 슬라이드 기관의 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 인텐터 깊이 프로파일 및 경도를 보여주는 나노압입 데이터를 예시한다.

도 7b는 유리 슬라이드 기관의 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 인텐터 깊이 프로파일 및 영률을 보여주는 나노압입 데이터를 예시한다.

도 8a는 유리 슬라이드 기관의 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 인텐터 깊이 프로파일 및 경도를 보여주는 나노압입 데이터를 예시한다.

도 8b는 유리 슬라이드 기관의 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 인텐터 깊이 프로파일 및 영률을 보여주는 나노압입 데이터를 예시한다.

도 9는 본 발명의 일부 실시형태에 따라서 제조된 코팅의 광 투과율에 대한 가속화된 오염 연구의 결과를 예시한다.

도 10은 본 발명의 일부 실시형태에 따라서 제조된 코팅의 먼지 밀착에 대한 가속화된 오염 연구의 결과를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 다양한 실시형태들이 도면을 참조하여 아래에 설명된다. 그러나, 이 설명은 본 발명의 범위를 제한하는 것으로서 생각되어서는 안 된다. 오히려 청구항에 의해서 한정된 본 발명의 범위에 들어가는 다양한 실시형태들의 예시로서 생각되어야 한다. 더 나아가, 또한 "발명" 또는 "본 발명"이란 상기 설명이 단지 하나의 실시형태만을 지시하거나, 또는 모든 실시형태가 특정 실시형태와 관련해서 설명되거나 이러한 구문의 사용과 관련해서 설명된 주어진 특징을 함유해야 한다는 의미로 해석되어서는 안 된다. 실제로 공통된 특징과 상이한 특징을 가진 다양한 실시형태들이 본원에 설명된다.

[0021] 본 발명은 일반적으로 반사방지성, 오염방지성, 자체-청소 특성 및 제조 유연성을 포함하는 이점들의 조합은 물론 다른 이점들을 제공하는 코팅에 관한 것이다. 따라서, 본 발명의 코팅은 기관을 통한 광 투과율을 증가시키

기 위하여 투명 기관과 같은 기관 위에 사용될 수 있다. 특히, 코팅은 유리 또는 태양광 패널의 전면 유리와 같은 투명 기관에 사용될 수 있다.

[0022] 본 발명은 특히 태양광 에너지 생성에 사용되는 유리("태양광 유리")와 함께 사용하기에 아주 적합하다. 태양광 에너지 발생은 태양광 광전지 및 태양광 열을 포함한다는 것이 이해되어야 하며, 여기서는 전기를 생성하기 위한 중점 또는 중간 단계로서 열을 생성하기 위해서 태양의 일사량이 사용된다. 또한, 태양광 유리는, 예를 들어 온실에서와 같이 유리를 통한 태양광 에너지의 최대 투과가 바람직한 어떠한 용도에서도 사용될 수 있다. 전형적으로, 태양광 유리는 높은 투과율의 낮은 철 유리이다. 그것은 플로트 유리, 즉 용융된 주석 배스 상에서 형성되는 평평한 유리 시트, 또는 롤러의 작용에 의해서 형성된 평평한 유리인 압연 유리일 수 있다. 플로트 유리는 주로 유리의 바닥("주석 측")에 주석 오염의 존재를 특징으로 한다. 압연 유리는 전형적으로 태양광 패널에서의 성능을 개선하기 위하여 한쪽이 텍스처화된다. 그것은 또한 태양광 열 에너지 생성에서 수신기로서 사용되는 것들과 같은 튜브로 형성될 수 있거나, 또는 예를 들어 Solyandra에 의해서 제공되는 것과 같은 태양광 광전지 발전의 어떤 형태로 형성될 수 있다. 본 발명은 또한 파라볼릭 트로프 시스템과 같은 태양광 에너지 생성에서, 또는 헬리오스탯에서 거울로서 사용된 유리 표면에 적용될 수 있다. 그것은 또한 태양광 열 생성에서 사용된 Fresnel 렌즈와 같은 다양한 유리 렌즈를 코팅하기 위해서 사용될 수 있다. 추가로, 태양광 유리는 다양한 코팅이 도포될 수 있다. 예를 들어, 공통된 코팅은 유리 한쪽의 인듐 주석 산화물(ITO)과 같은 투명 전도 산화물이다. 이 코팅은 많은 박막 태양광 패널 기술을 위한 전면 전극을 제공하기 위해서 사용된다. 유리의 제조에 사용되지만 물에 의해 누출되었을 때 장기적 신뢰성 문제를 일으키는 Na^+ 및 Ca^+ 와 같은 알칼리 이온 중에서 밀봉하기 위한 코팅과 같은 다른 코팅들이 제공될 수 있다. 이 문제를 해결하기 위한 다른 기술은 유리 표면의 박층에서 이런 이온들을 고갈시키는 것이다. 태양광 유리는 또한 거울을 형성하기 위하여 반사 표면으로 코팅될 수 있다. 태양광 유리는 단련될 수도 그렇지 않을 수도 있다. 단련된 유리는 상당히 더 강해지며, 그것을 사용하여 제조된 태양광 패널은 전형적으로 단지 한 장의 유리만 필요하다. 단련되지 않은 전면 유리로 제조된 태양광 패널은 전형적으로 강도 및 안전성 요건을 충족시키기 위해서 단련된 유리의 뒷장이 필요하다. 많은 박막 태양광 광전지 기술은 또한 그 위에 태양광 전지를 포함하는 재료를 부착하는 기관으로서 전면 유리를 사용한다. 태양광 전지의 제조 동안 사용된 과정들은 유리 위의 임의의 기존 코팅의 특성에 악영향을 미칠 수 있거나, 기존 코팅이 태양광 전지 제조 과정을 방해할 수 있다. 본 발명은 태양광 패널 제조자에 의해서 선택된 유리의 종류를 완전히 포용한다. 그것은 플로트 유리나 압연 유리에 동등하게 잘 작동한다. 그것은 플로트 유리 상의 주석 오염의 존재에 영향을 받지 않는다.

[0023] ITO(또는 유사한) 코팅된 유리를 사용하는 태양광 패널 제조에서 한 가지 중요한 문제는 단련이다. 저비용 고품질의 ITO 코팅된 단련된 유리를 달성하는 것은 매우 어렵다. 따라서, ITO 코팅된 유리를 필요로 하는 태양광 패널 제조자는 단련되지 않은 유리를 사용하며, 태양광 패널의 뒷면에 단련된 유리의 제2 시트를 사용하는 것이 필수적이다. 추가로, 적합한 ITO 코팅된 단련된 유리를 이용할 수 있었던 경우에도 일부 박막 태양광 제조 과정은 단련이 손실되는 범위까지 제조 동안에 유리를 가열한다. 반사방지 코팅은 실제로 단련 과정에서 형성되므로 시중에 나와 있는 모든 기존의 반사방지 유리는 단련된다. 단련은 유리를 600°C 내지 700°C까지 가열한 다음 재빨리 냉각시키는 과정이다. 이런 높은 단련 온도는 반사방지 코팅을 효과적으로 소결하여 그것에 최종 기계적 강도를 제공한다. 따라서, 단련된 유리를 사용할 수 없는 태양광 패널 제조자는 전형적으로 반사방지 유리를 사용할 수 없다. 본 발명은 20°C 내지 200°C, 20°C 내지 130°C, 더 나아가 80°C 내지 200°C의 저온에서도 도포되고 경화될 수 있다. 이런 저온은 패널에 대한 손상 없이 완성된 태양광 패널의 코팅을 촉진한다. 따라서, 이것은 단련되지 않은 태양광 유리의 사용자들을 위한 반사방지 해결책이다.

[0024] 본 발명의 코팅의 저온 경화는 또한 단련되지 않은 반사방지 유리를 가능하게 하는 것을 넘어서 태양광 패널 제조자들에게 실질적인 이점을 제공한다. 단련 단계에 대한 필요성 없이 유리의 코팅을 가능하게 함으로써 태양광 패널 제조자는 직접 반사방지 코팅을 도포하는 것이 가능해진다. 현재 대형 단련 오븐에 대한 요건은 태양광 패널 제조자가 유리 제조자로부터 반사방지 유리를 구입하는 것에 제한된다는 것을 의미한다. 이것은 이들이 반사방지 코팅된 유리와 코팅되지 않은 유리의 양자의 재고를 유지해야 한다는 것을 의미한다. 이들은 상호 교환하여 사용될 수 없으므로, 재고 유연성이 감소하고, 많은 양의 재고를 수중에 보유해야 할 필요가 있다. 태양광 패널 제조자가 직접 코팅을 도포할 수 있는 능력은 이들이 코팅되지 않은 유리의 소량의 재고만을 보유할 수 있으며, 이후 필요에 따라 반사방지 코팅을 도포할 수 있다는 것을 의미한다.

[0025] 게다가, 기존의 반사방지 코팅은 태양광 패널 제조 과정 동안 스크래치가 생기는 경향이 있다. 전형적으로, 태양광 패널 제조자는 코팅을 보호하기 위해서 플라스틱 또는 종이 시트를 사용해야 한다. 본 발명의 코팅은 완전히 제조된 태양광 패널에 도포될 수 있으므로, 그것은 제조 과정의 마지막에 도포될 수 있고, 따라서 보호 시

트에 대한 필요성 및 제조 동안 코팅이 손상될 기회가 사라진다.

- [0026] 상이한 제조자들로부터의 기존의 반사방지 코팅은 미묘한 색, 질감 및 광학적 차이를 갖는 경향이 있다. 이것은 완전히 일관된 장식적 마무리를 갖는 제품을 원하는 태양광 패널 제조자에게 문제가 된다. 이들이 많은 수의 태양광 패널을 제조하는 경우, 이들은 불가피하게 상이한 공급자들로부터 반사방지 유리를 주문해야 하며, 이것은 최종 제품의 외관에 약간의 차이를 야기한다. 그러나, 본 발명의 코팅은 태양광 패널 제조자가 직접 코팅을 도포하는 것을 가능하게 하며, 이로써 무제한적인 수의 태양광 패널에 대해서 장식적 일관성이 가능하게 된다.
- [0027] 반사방지성에 더하여, 본원에 설명된 코팅은 오염방지성 및/또는 자체-청소 특성을 나타내며, 따라서 이들은 먼지의 밀착에 내성이고, 물의 작용에 의한 어떤 밀착된 먼지의 제거를 촉진한다. 더 구체적으로, 본원에 설명된 코팅은 물리적 수단에 의한 먼지의 부착을 최소화하는 극도로 미세한 다공도를 특징으로 한다. 더 나아가, 이들 코팅은 화학적 및 물리적 상호작용에 저항하며, 입자들의 탈락을 용이하게 하는 낮은 에너지 표면을 특징으로 하고, 이로써 표면이 본질적으로 오염방지성으로 된다. 먼지와 같은 환경과의 감소된 물리적 및/또는 화학적 상호작용은 이들 코팅의 노출된 표면이 먼지의 결합에 덜 민감하게 만들며, 또한 그것이 힘이나 에너지를 최소한 소비하여 청소하기 쉽도록 만든다.
- [0028] 전형적으로, 보통의 유리를 완전히 청소하기 위해서, 표면에 강하게 밀착된 먼지를 탈락시키기 위하여, 예를 들어 브러쉬나 고압 분사와 같은 기계적 작용이 필요하다. 그러나, 본 발명의 코팅은 먼지가 표면에 대해서보다 물에 대해서 훨씬 더 잘 유인되도록 표면을 만든다. 따라서, 물의 존재하에 표면에 존재하는 어떤 먼지도 기계적 작용에 대한 필요성 없이 효과적으로 제거된다. 이것은 코팅된 유리가 사람이나 기계의 개입 없이 천연 또는 인공 비의 존재하에 높은 수준의 청결도를 달성한다는 것을 의미한다. 게다가, 유리를 청소하는데 필요한 물의 양이 실질적으로 감소된다. 이것은 태양광 에너지 생성을 위한 가장 효과적인 장소가 햇빛이 강한 덥고 건조한 곳이 되는 경향을 고려하면 특별한 중요성을 가진다. 따라서, 태양광 에너지가 가장 효과적인 장소에서 물은 특히 비싸고 귀한 자원이다.
- [0029] 본 발명은 태양광 에너지 생성 시스템의 오퍼레이터에게 평준화된 에너지 비용(LCOE)의 상당한 감소를 가능하게 한다. 먼저, 반사방지성은 태양광 패널의 효율을 증가시킨다. 증가된 효율은 태양광 에너지 생성 시스템의 건설에서 시스템 외(BOS) 비용의 비용 감소를 가능하게 한다. 따라서, 주어진 크기의 시스템에서 자본 비용과 건설 노동 비용이 저하된다. 둘째, 오염방지성은 오염으로 인한 손실을 감소시킴으로써 태양광 패널의 에너지 출력을 증가시킨다. 셋째, 세척이 거의 또는 전혀 필요하지 않아서 세척과 관련된 노동력 및 물 비용이 사라져서 작동 및 유지(O&M) 비용이 감소된다.
- [0030] 또한, 본원에 설명된 코팅은 내수성 및 내유성인 탄화수소/플루오로탄소 기들을 함유하며, 이것은 이들을 화학적으로 비반응성이며 상호작용하지 않도록 만든다. 유리 기관과 조합하여 사용되었을 때 코팅은 실록산 결합을 사용하여 유리 기관과 결합하는데, 이것은 이들을 강하게 밀착시키고, 강하며, 내구성 있으며, 내마모성 및 내스크래치성으로 만든다. 요약하면, 이들 코팅은 물리적으로 그리고 화학적으로 비반응성이고, 기계적으로 그리고 구조적으로 안정하며, 소수성, 소유성이고, UV 스펙트럼 전체에서 안정하다. 따라서, 본원에 설명된 코팅은 외부 창분 및 태양광 패널의 전면 커버 유리와 같은 환경에 노출되는 투명 기관에 대해 특정한 용도를 가진다는 것이 인정되어야 한다.
- [0031] 일반적으로, 본원에 설명된 코팅은 졸-겔 과정에 의해서 제조된다. "코팅 혼합물" 또는 "코팅 조성물"이라고 하는 출발 조성물은 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 조합을 포함하며, 이들은 가수분해되고 축합되었을 때 액체 졸의 입자들의 미립자 현탁액을 형성한다. 이 졸은 본 분야에 주지된 코팅 기술을 사용하여 기관 위에 코팅되고, 겔화되어 겔을 형성하고, 건조되어 상기 주지된 특성들을 가진 단단한 층이나 코팅을 형성할 수 있다. 건조된 겔을 경화시키는 과정은 그것을 더 단단하게 한다.
- [0032] 일반적으로, 상기 설명된 코팅의 결과의 특성들은 최종 코팅의 형성시 성분들의 특정 조합을 사용함으로써 제공된다. 특히, 코팅 혼합물 중의 다른 성분들과 조합하여 특정 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 혼합물의 선택은 바람직한 특성들을 가진 코팅을 제공하는데 중요하다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 코팅은 알콕시실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 포함하는 실란 전구체들의 혼합물로 이루어진다. 일부 실시형태에서, 개별 코팅 혼합물 또는 실란 전구체들의 혼합물이 사용되어 개별 졸이 형성되고, 이것이 다음에 조합되어 코팅될 기관에 도포되는 최종 졸을 형성할 수 있다. 또한, 단일 졸, 또는 함께 조합된 개별적으로 제조된 졸이 다른 실란 전구체와 조합되어 코팅될 기관에 도포되는 최종 졸을 형성할 수 있다.

- [0033] 코팅 혼합물은 임의의 실란 전구체들에 더하여 다른 성분들을 포함할 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 예를 들어, 실란 전구체들은 물 또는 물과 혼합된 용매, 산 또는 염기 촉매, 및 결과의 코팅에 고유한 구조, 특성, 기능 및 성능을 부여, 제공, 조정 및/또는 조절하기 위한 하나 이상의 조성물 변형 첨가제와 혼합될 수 있다. 조성물 변형 첨가제는 입자 크기 변형 첨가제, 가교 첨가제, 및 표면 변형 첨가제를 포함할 수 있다. 코팅 혼합물 중의 이런 성분들의 각각이 아래 더 상세히 설명된다.
- [0034] 겔화나 침전 없는 액체 상태의 유지에 의해서 정의되는 장기적 졸 안정성은 실제 용도에 중요하다는 것이 인정되어야 한다. 따라서, 본 발명에 의해서 제공되는 졸은 약 3개월에서 약 6개월에 이르는 범위의 기간 동안 주변 저장 조건에서 화학적으로 그리고 물리적으로 안정하다. 일부 실시형태에서, 졸은 4°C에 저장되었을 때 약 6개월에서 약 9개월에 이르는 범위의 기간 동안 안정하다. 졸의 안정성은 실란 전구체들의 특정한 조합, 졸의 pH의 제어, 수소 결합, 극성 및 비극성 기들이 균형을 이룬 용매의 선택, 코팅 혼합물에서 물에 대한 용매 비율의 균형, 및 용매에 대한 실란(들) 비율의 균형을 포함하는 몇 가지 요인들로 인한 것이며, 이들 각각은 아래 더 상세히 설명된다.
- [0035] 코팅 혼합물에 사용된 구체적인 성분들의 각각이 이제 설명될 것이다. 주지된 대로, 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 조합이 본 발명의 코팅을 생성하기 위해서 코팅 혼합물에 사용된다. 코팅을 제조하는데 사용되는 실란 전구체는 결과의 코팅에 부여되어야 하는 바람직한 특성들에 기초하여 선택될 수 있다. 일부 실시형태에서, 실란 전구체는 유리의 표면과 코팅 조성물의 성분들 사이에 강한 Si-O-Si 결합의 형성으로 인하여 유리에 밀착하는 그것의 경향에 기초하여 선택된다.
- [0036] 예를 들어, 테트라알콕시실란은 가수분해되었을 때 각 규소 원자 주변에 4개의 Si-O-Si 결합의 형성으로 인하여 광범위하게 가교된 구조를 형성한다. 이런 구조는 기계적 안정성 및 내마모성을 특징으로 한다. 최종적인 코팅에 소수성을 부여하기 위해서, 유기-변형된 실란(메틸트리메톡시실란과 같은)이 테트라알콕시실란에 더하여 사용될 수 있다. 더 나아가, 소수성 및 오염방지 특징을 부여하기 위해서, 오가노플루오로실란이 테트라알콕시실란에 더하여 사용될 수 있다.
- [0037] 일부 실시형태에서, 실란 전구체는 알킬트리알콕시실란, 테트라알콕시실란, 오가노실란, 오가노플루오로실란, 또는 이들 중 어느 하나 이상의 조합일 수 있다. 알킬트리알콕시실란의 알킬 기는 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있다. 테트라알콕시실란은 타입 (OR)₄Si의 것이며, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필, 또는 t-부틸이다. 테트라알콕시실란은 메톡시, 에톡시, 또는 이소프로폭시 또는 t-부톡시 유사체일 수 있다. 오가노실란은 타입 (OR)₃Si-R'의 것이며, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸이고, R'는 메틸, 에틸 또는 프로필이다. 오가노실란 전구체인 메틸트리메톡시실란은 트리에톡시 또는 트리에소프로폭시 유도체로 치환될 수 있다. 오가노플루오로실란은 타입 (OR)₃Si-Rf'의 것일 수 있고, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸이고, Rf'는 3,3,3-트리플루오로프로필, 또는 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸이다. 오가노플루오로실란 전구체는 (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란 또는 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란일 수 있다.
- [0038] 다른 실시형태에서, 코팅 혼합물은 식 (X)_nSi(R)_{4-n} 및/또는 (X)_nSi-(R)_{4-n}-Si(X)_n(여기서 X는 할로겐화물, 알콕시드, 카르복실레이트, 인산염, 황산염, 수산화물 및/또는 산화물을 포함하고; n은 1, 2, 또는 3이고; R은 알킬, 알켄일, 알킨일, 페닐 또는 1-20 탄소 원자를 가진 벤젠일 탄화수소 및/또는 플루오로탄소 사슬이다)를 갖는 단일 성분 또는 출발 물질들의 혼합물로 이루어진 오가노실리케이트 재료의 오가노실리카 모노머, 올리고머, 입자, 중합체 및/또는 겔 및 오가노실란을 용해하거나 분산시킬 수 있는 용매를 포함할 수 있다.
- [0039] 주지된 대로, 일부 실시형태에서, 실란 전구체들의 조합이 코팅 혼합물에 사용될 수 있다. 이런 실란 전구체들의 비율은 최종적인 코팅의 전체적 특징을 미세하게 조율하고 변형하기 위하여 독립적으로 변화될 수 있다. 이와 같이, 실란 전구체들의 화학량론적 비율은 이들 전구체들로 이루어진 졸의 안정성은 물론 이들 졸로 이루어진 막과 코팅의 기능 및 성능에 중요하다. 예를 들어, 이들 전구체들의 각각의 상대적 비율은 기계적 안정성 및 내마모성을 위한 안정한 가교된 망구조를 형성하는데 중요하다.
- [0040] 일부 실시형태에서, 3개의 실란 전구체가 사용된다. 일부 실시형태에서, 사용된 3개의 실란 전구체는 알콕시실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 알콕시실란은 알킬트리알콕시실란 또는 테트라알콕시실란일 수 있다. 알킬트리알콕시실란의 알킬 기는 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있다. 테트라알콕시실란은 타입 (OR)₄Si의 것이며, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸이다. 테트라알콕시실란은 메톡시, 에톡시 또는 이소프로폭시 또는 t-부톡시 유사체일 수 있다. 오가노실란은 타입

(OR)3Si-R'의 것일 수 있고, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸이고, R'는 메틸, 에틸 또는 프로필이다. 오가노실란 전구체인 메틸트리메톡시실란은 트리메톡시 또는 트리이소프로폭시 유도체로 치환될 수 있다. 오가노플루오로실란은 타입 (OR)3Si-Rf'의 것일 수 있고, 여기서 R은 H, 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸이고, Rf'는 3,3,3-트리플루오로프로필, 또는 트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸이다. 오가노플루오로실란 전구체는 (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란 또는 (트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리메톡시실란일 수 있다. 일부 실시형태에서, 사용된 3개의 실란 전구체는 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란(테트라알콕시실란으로서), 메틸트리메톡시실란(오가노실란으로서), 및 트리플루오로프로필트리메톡시실란 또는 트리데카플루오로-1,1,2,2-(테트라히드로옥틸)트리메톡시실란(오가노플루오로실란으로서)를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 실란 전구체 전부의 총 농도는 약 1중량% 내지 약 10중량%일 수 있다. 일부 실시형태에서, 실란 전구체 전부의 총 농도는 약 1중량% 내지 약 4중량%일 수 있다.

[0041] 사용된 실란 전구체 전부의 총 농도와는 별도로 각각의 상대적 양도 중요하다. 예를 들어, 3개의 실란 전구체를 사용한 구체예에서, 코팅 혼합물에 첨가되는 각각의 상대적 양은 코팅 혼합물에서 시각적인 졸 균질성, 기판에 부착된 후 막이나 코팅의 균일성 및 코팅의 바람직한 내마모성을 포함하는 몇 가지 요인들에 따른다. 더 구체적으로, 3개 실란의 각각의 상대적 양은 졸 균질성을 미세하게 조율하고, 막 또는 코팅 균일성을 조정하고, 그리고 최종 코팅의 내마모성을 제어하기 위해서 조정된다. 사용된 실란들의 상대적 양은 실란 전구체들이 동일한 코팅 혼합물에 첨가되는지, 또는 별개의 코팅 혼합물이 사용되어 별개의 졸을 생성한 다음, 조합되어 주어진 기판에 도포되는 최종 졸을 형성하는지의 여부에 관계없이 결정된다는 것이 인정되어야 한다. 다시 말해서, 실란 전구체들의 상대적 양은 주어진 기판에 도포될 최종 졸에 존재하는 각 실란 전구체의 양에 기초하여 결정된다.

[0042] 졸 균질성에 관하여, 3개의 실란 전구체가 사용된 경우, 각각은 졸을 형성하기 위해서 용매 매질에 가수분해될 것이다. 그러나, 테트라알콕시실란과 같은 알콕시실란은 극성이며 친수성이지만, 오가노실란 및 오가노플루오로실란은 소수성이다. 결과적으로, 이들은 서로에 대해 그리고 용매 바탕질에 대해 차별적인 상호작용을 나타낸다. 많은 양의 유기작용성 실란(여기서 "유기작용성"은 R 기를 가진 임의의 트리알콕시실란을 말하며, 이것은 오가노 및 오가노플루오로실란을 모두 포함한다)은 상 분리 및 응집을 가져오고, 적은 양의 유기작용성 실란은 불량한 반사방지 및 오염방지 특징을 가진 막을 가져온다. 따라서, 실란 전구체들의 각각의 적절한 상대적 양을 사용하는 것은 졸로 이루어진 기판 상의 코팅 혼합물의 바람직한 기능 및 도포를 위해 필수적이다.

[0043] 막 또는 코팅 균일성에 관하여, 최종 졸이 기판에 도포되고, 이어서 겔화 및 용매의 증발이 수행되어 실리카계 코팅이 형성된다. 이들의 용매 바탕질과의 차별적인 상호작용으로 인하여 상이한 실란 전구체들로 이루어진 입자들은 용해도에 차이가 있다. 많은 양의 유기 작용기화된 실란(오가노실란 더하기 오가노플루오로실란)은 이들의 제한된 용해도 및 용매 증발 동안의 상 분리로 인하여 군데군데 존재하는 불투명한 막의 생성을 가져온다. 한편, 많은 양의 테트라알콕시실란은 충분한 반사방지 또는 오염방지 특징을 나타내지 않는 막의 형성을 가져온다.

[0044] 내마모성에 관하여, 오가노실란 및 오가노플루오로실란은 각각 3개의 Si-O-Si 결합을 형성할 수 있고, 테트라알콕시실란은 4개의 Si-O-Si 결합을 형성할 수 있다. 따라서, 이들 전구체의 각각의 상대적 비율은 기계적 안정성 및 내마모성을 위한 안정한 가교된 망구조를 형성하는데 중요하다. 막에서 많은 양의 유기 작용기화된 실란(오가노실란 더하기 오가노플루오로실란)은 충분히 기계적으로 안정하지 않고, 충분한 내마모성을 결여한 막을 가져온다.

[0045] 일부 실시형태에서, 작용기화된 실란(오가노실란 더하기 오가노플루오로실란)의 총량에 대한 테트라알콕시실란과 같은 알콕시실란의 상대적 중량 퍼센트 비율은 약 0.2 내지 약 2의 범위이다. 일부 실시형태에서, 이 비율은 약 0.2 내지 약 1의 범위이고, 일부 실시형태에서 그것은 약 0.5 내지 약 1의 범위이다.

[0046] 유사하게, 오가노플루오로실란에 대한 오가노실란의 상대적 비율은 기판 위에 고르게 분포할 수 있고, 예를 들어 태양광 패널 커버와 관련하여 사용될 경우 코팅을 통한 광학 투과율을 감소시킬 수 있는 침전이나 응집을 가져오지 않는 안정한 졸을 얻는데 중요하다. 또한, 오가노플루오로실란에 대한 오가노실란의 상대적 양은 소수성 및 오염방지 특징을 결정한다. 이들 두 가지 전구체의 구조적 유사성은 물론 이들의 상대적 용매화 및 분자간 상호작용은 아래 설명된 대로 코팅 혼합물에 사용된 임의의 용매에 대한 서로와의 상호작용을 제어한다. 예를 들어, 오가노실란과 플루오로실란의 사슬 길이가 이들 성분들의 비율을 결정하는데 중요하다. 일반적으로, 이들 전구체들의 측쇄가 너무 크면 많은 양의 전구체는 불투명한 막을 야기할 것이다. 따라서, 오가노실란에 큰 R 기를 가진 전구체의 경우, 그것의 양은 플루오로실란 및 알콕시실란에 비해 감소되어야 할 필요가 있다.

같은 내용이 플루오로실란에도 역시 마찬가지이다.

- [0047] 일부 실시형태에서, 오가노플루오로실란에 대한 오가노실란의 상대적 중량 퍼센트 비율은 약 0.5 내지 약 1.5의 범위이다. 일부 실시형태에서, 이 비율은 약 0.75 내지 약 1.25의 범위이고, 일부 실시형태에서 그것은 약 0.5 내지 약 1의 범위이다. 최종적으로 형성된 코팅의 사용에 따라서, 일부 실시형태에서, 오가노실란 또는 오가노실란들의 혼합물의 양은 전형적으로 코팅 조성물 또는 혼합물 중 약 0.1중량%에서 약 90중량%, 약 10중량%에서 약 65중량%, 및 약 10중량%에서 약 25중량%까지 변할 수 있다. 사용될 수 있는 오가노플루오로실란의 예는 트리데카플루오로-1,1,2,2-(테트라히드로옥틸)트리메톡시실란; 트리데카플루오로-1,1,2,2-(테트라히드로옥틸)디메틸클로로실란; 3,3,3-(트리플루오로프로필)트리메톡시실란; 3,3,3-(트리플루오로프로필)트리클로로실란; 및 3,3,3-(트리플루오로프로필)메틸디메톡시실란을 포함한다. 사용될 수 있는 오가노실란의 예는 메틸트리클로로실란, 메틸트리메톡시실란, 페닐메틸디에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 및 n-프로필메톡시디클로로실란을 포함한다. 전술한 플루오로실란 및 오가노실란은 단독으로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0048] 주지된 대로, 일부 실시형태에서, 용매가 상기 설명된 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 조합과 함께 코팅 혼합물에 사용될 수 있다. 예를 들어, 용매는 단일 졸을 형성하는데 사용된 코팅 혼합물에 사용될 수 있거나, 또는 용매는 주어진 기판을 코팅하기 위한 최종 졸을 형성하기 위해서 조합될 수 있는 개별 졸들의 형성과 관련하여 사용될 수 있다.
- [0049] 일반적으로, 용매는 물과의 혼합물 상태인 유기 용매이다. 코팅 혼합물에 사용된 용매/물 비 및 용매/실란 전구체 비와 함께 용매의 성질 및 양은 졸의 안정성은 물론 가수분해된 실란 전구체를 함유하는 졸로 이루어진 코팅에 특정한 기능 및 성능을 부여하는데 중요하다. 용매의 선택은 또한 졸의 점도 또는 코팅될 기판 위에서 졸의 분산성은 물론 졸 입자들의 분자간 상호작용 및 코팅될 기판 표면과의 상호작용에 영향을 미친다. 졸-겔 반응을 수행하기 위한 바탕질을 제공하는데 더하여, 용매는 또한 졸 형성 단계의 반응 속도에 영향을 미친다. 용매의 선택 및 사용되는 용매의 양에 대한 이런 영향들은 각각 아래 더 상세히 설명된다.
- [0050] 한 요인은 실란 전구체의 가수분해 및 축합에 대한 용매의 영향이다. 졸-겔 과정에서 실란은 실란올로 가수분해되고, 더 나아가 축합하여 실록산 결합을 형성한다. 졸의 입자 크기와 그로 인한 점도는 졸에서 입자들의 수 및 이들의 응집 상태에 따른다. 강한 수소 결합을 나타내며 친수성을 가진 용매는 개별 졸 입자를 안정화하여 졸을 덜 점성으로 만들고 장기간 동안 더 안정하게 만든다. 덜 점성인 졸은 반사방지 효과를 제공하는 코팅을 제공하는데 유익한 50-200nm 정도의 박막을 형성할 수 있다.
- [0051] 다른 요인은 졸로부터 기판에 균일한 막의 형성에 대한 용매의 비점 및 증발 속도의 영향이다. 비교적 낮은 비점과 그에 따른 빠른 증발 속도를 가진 용매가 코팅 혼합물 또는 졸로부터 균일한 막을 형성하는데 더 바람직하다. 용매가 증발함에 따라 실리케이트 입자는 함께 더 가까워지고 망구조를 형성한다. 용매가 너무 빨리 증발하면 막은 균일하지 않을 수 있다. 유사하게, 높은 비점을 가진 용매는 주변 조건에서 빠른 증발하지 않으며, 따라서 입자들이 큰 덜 바람직한 불투명한 막의 형성을 가져온다.
- [0052] 또한, 용매는 용매가 졸의 표면 에너지에 영향을 미치므로 기판에 졸의 도포 동안 졸의 전체적인 분산성에 영향을 미친다. 표면 장력이 낮은 용매는 기판 위에 졸의 더 균일한 분산을 가능하게 한다. 따라서, 일부 실시형태에서, 용매는 졸을 안정화하고, 최적의 졸 점도를 제공하기 위한 소수성 및 친수성 기들의 균형을 제공한다. 예를 들어, 3-6 탄소 원자의 중간 사슬 길이를 가진 알코올은 졸에서 표면 장력을 저하시키는데 특히 유리하다.
- [0053] 다른 요인은 졸의 안정성에 대한 수소 결합 및 다른 분자간 상호작용의 영향이다. 수소 결합 상호작용에 참여할 수 있는 용매는 졸이 기판 위에 부착되었을 때 응집 및 침전을 방지함으로써 졸 입자를 안정화한다. 에테르와 같은 수소 결합 어셉터 R-O-R 결합을 함유하는 용매와 함께 알코올 및 글리콜과 같은 수소 결합 도너 -OH 작용기를 함유하는 용매는 안정한 졸의 제조에서 특히 유리하다.
- [0054] 다른 요인은 용매의 독성, 휘발성 및 인화성의 영향이다. 용매의 독성 및 인화성은 졸의 장기적 저장 및 수송과 관련될 수 있다. 따라서, 낮은 독성, 휘발성 및 인화성을 가진 용매가 바람직하다. 알코올, 글리콜 및 글리콜 에테르가 이와 관련하여 특히 유리하다.
- [0055] 용매의 선택에서 상기 요인들을 고려하면, 일부 실시형태에서, 사용될 수 있는 유기 용매는 -OH 기를 가진 알코올 및 글리콜과 같은 수소 결합 도너 기, 및 에스테르(-COOR), 에테르(R-O-R), 알데히드(RCHO) 및 케톤(R₂C=O)와 같은 수소 결합 어셉터 기를 함유하는 것들이다. 사용될 수 있는 용매의 다른 그룹은 글리콜 에테르 및 글리콜 에테르 에스테르를 포함한다. 이런 용매는 졸의 안정성, 점도 및 분산성에 대해 상기 개략된 요인들의 균형을 제공한다. 일부 실시형태에서, 코팅 혼합물에 사용될 수 있는 용매는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프

로판올(이소프로판올), n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디글라임, 아세톤, 메틸에틸케톤(부탄온), 펜탄온, 메틸 t-부틸 에테르(ETBE), 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 에틸아세테이트, 메틸아세테이트, 에틸락테이트, 및 전술한 것들 중 어느 것의 임의의 조합을 포함한다. 다른 실시형태에서, 유기 용매는 케톤일 수 있다. 다른 실시형태에서, 용매는 아세톤, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, t-부탄올 등일 수 있다. 전술한 용매들은 단독으로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다는 것이 인정되어야 한다.

[0056] 주지된 대로, 용매는 물과 조합하여 사용될 수 있다. 물에 대한 용매의 상대적 비율은 졸의 바람직한 입자 크기를 얻는데 중요하며, 이것은 차례로 졸의 점도 및 기관에 일단 도포된 후 졸로부터 형성된 막의 결과의 두께를 결정한다. 상기 주지된 대로, 막의 두께는 적합한 반사방지성을 갖는 코팅을 제공하는데 중요하다.

[0057] 게다가, 물 및 졸 조성물에 대한 용매의 상대적 양은 졸 입자를 안정화하는데 중요한 역할을 하며, 이로써 입자들은 응집 없이 용매 바탕질에 효과적으로 현탁된 채로 유지된다. 구체적으로, 소수성 기와 친수성 기의 균형은 연장된 기간 동안 안정한 졸을 제공하는데 필요하며, 연장된 기간은 일부 실시형태에서 4개월 이상일 수 있고, 이로써 졸은 그것의 특성에 큰 변화를 나타내지 않고, 여전히 유리 표면과 같은 기관 위에 균일하게 분산될 수 있다. 이 안정성은 또한 기관에 도포하는 동안 졸의 적절한 분산을 가능하게 하는데 중요하다.

[0058] 본질적으로, 물에 대한 용매 비율은 졸과 용매의 바탕질에서 소수성 및 친수성 부위의 균형을 나타낸다. 실란 전구체의 가수분해는 실란올 기를 함유하는 가수분해된 입자를 형성한다. 이런 실란올 기는 수소 결합을 제공하는 친수성 용매에 의해서 효과적으로 용해되고, 축합 반응으로부터의 결과인 가교를 감소시킬 수 있다. 비극성 Si-O-Si 결합을 형성하기 위한 이들 실란올 기들의 축합은 입자들의 가교를 가져오고, 표면 히드록실 기의 감소로 인하여 가교된 구조는 더욱 소수성인 매질에서 에너지적으로 유리하게 된다. 유사하게, 축합 반응은 물 분자의 방출을 일으키는데, 이것은 높은 물 함량을 가진 매질에서는 지연된다. 반대로, 높은 물 함량을 가진 매질은 실란 전구체의 가수분해에 유리하며, 이로써 조합될 수 있는 가수분해된 졸 입자들을 형성하여 침전을 형성한다. 따라서, 물에 대한 용매 비율은 안정한 졸을 형성하는데 중요하다.

[0059] 특히, 물에 대한 용매 비율은, 예를 들어 실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란 전구체로부터 생성된 것들을 함유하는 졸 입자의 가용화에 중요한 역할을 한다. 실란 전구체들의 성질은 Si-OH 기를 제공하는 친수성 수소 결합에서 Si-O-Si 기를 수용하는 극성 수소 결합 내지는 비극성 소수성 유기 및 플루오로알킬 기에 이르는 범위의 졸 입자의 표면의 작용기의 범위를 나타낸다. 용해도 및 입자간 상호작용은 용매 바탕질의 조성, 특히 주지된 대로 용매 바탕질의 소수성 및 친수성 균형에 크게 의존한다.

[0060] 따라서, 일부 실시형태에서, 졸의 안정성 및 분산성에 가장 유리한 것으로 밝혀진 코팅 혼합물 중 물에 대한 용매의 중량 퍼센트 비율은 약 5 내지 약 20의 범위이다. 일부 실시형태에서, 물에 대한 용매의 중량 퍼센트 비율은 약 6 내지 약 12의 범위이고, 일부 실시형태에서 그것은 약 7 내지 약 10의 범위이다.

[0061] 실란 전구체의 조합된 중량 퍼센트(즉, 실란 전구체들이 함께 첨가되어 하나의 졸을 형성하는지, 또는 개별 졸이 형성된 다음 조합되는지의 여부에 관계없이 하나 이상의 실란 전구체가 사용된다면 코팅 혼합물에 사용된 모든 실란 전구체의 전체)에 대한 이 경우 물도 역시 포함하는 용매(즉, 유기 용매(들) 더하기 물)의 조합된 중량 퍼센트의 비율은 코팅 혼합물로부터 제조된 코팅의 장기적 안정성 및 기능적 효능에 중요한 역할을 한다. 구체적으로, 이 비율은 졸 입자 크기, 점도 및 안정성을 포함하는 졸의 여러 측면에 영향을 미칠 수 있다.

[0062] 용매는 실란 전구체를 용해하는 것은 물론 졸 입자들을 효과적으로 분산시키기 위해서 사용된다. 많은 양의 실란 전구체를 함유하는 반응 매질은 가수분해 반응을 가속화하여 더 작은 입자를 형성하는 매우 효과적인 실란 농도를 가지고, 낮은 농도의 실란 전구체를 함유하는 반응 매질은 졸에서 더 큰 입자의 형성을 가능하게 한다. 10nm 미만의 크기의 입자와 같은 아주 작은 입자를 함유하는 졸은 투명한 막을 가져온다. 그러나, 이들은 어떠한 반사방지 효과도 나타내지 않는다. 100nm를 넘는 크기의 입자와 같은 큰 입자를 함유하는 졸은 반투명 또는 불투명하게 되는 경향이 있는 막을 생성한다. 따라서, 일부 실시형태에서, 10-50nm의 범위의 크기를 갖는 졸 입자가 바람직하다.

[0063] 실란에 대한 용매의 상대적 비율은 또한 졸의 점도 및 표면 장력에 영향을 미친다. 실란 전구체에 대한 용매의 비율이 작은 매우 점성인 졸은 너무 두꺼운 코팅을 형성할 수 있고, 실란 전구체에 대한 용매의 비율이 아주 높은 매우 낮은 점도의 졸은 균대균대 존재하는 막 및 코팅을 가져온다. 따라서, 졸에서 실란 전구체에 대한 용매의 상대적인 양은 졸의 적절한 컨시스턴시를 유지하고, 바람직한 두께의 막 및 코팅을 형성할 수 있는 실란의

충분한 질량을 제공하는데 중요하다. 일부 실시형태에서, 실란 전구체에 대한 용매의 비율은 약 60nm 내지 약 150nm의 두께를 가진 코팅을 생성할 수 있도록 제어되며, 이것은 반사방지 효과를 제공하는데 중요하다.

[0064] 실란 전구체에 대한 용매의 상대적 비율은 또한 입자간 응집 및 집괴형성을 방지하기 위하여 졸 입자들의 격리 및 분리를 제어하는데 중요하다. 실란 전구체에 대한 용매의 비율이 높으면(즉, 용매에 비해 실란 전구체의 낮은 농도) 입자들은 용매 바탕질에 의해서 효과적으로 분산되고, 이것은 이들을 분리된 상태로 유지하며, 응집을 감소시키거나 방지한다. 그러나, 이러한 졸로 이루어진 막은 반사방지, 오염방지 및 내마모성의 유용한 기능적 이점을 부여할 수 있는 적절한 두께를 결여한다. 실란 전구체에 대한 용매의 비율이 낮으면(즉, 용매에 비해 실란의 높은 농도) 입자들은 용매 바탕질에 효과적으로 용해되고 현탁되지 못하며, 응집 및 침전을 가져온다. 이런 졸로 이루어진 코팅은 불투명하거나 반-불투명하며, 일반적으로 반사방지 코팅으로 사용하기에 적합하지 않다.

[0065] 따라서, 용매 대 실란 전구체의 정확한 균형은 졸의 안정성은 물론 졸로 이루어진 코팅의 기능 및 성능에 중요하다. 일부 실시형태에서, 전체 실란 전구체에 대한 전체 용매(즉, 물 더하기 유기 용매)의 효과적인 중량 퍼센트 비율은 약 25 내지 약 125의 범위이다. 일부 실시형태에서, 이 비율은 약 40 내지 약 99의 범위이고, 일부 실시형태에서 이 비율은 약 50 내지 약 75의 범위이다. 이 비율에 대한 범위는 주어진 기관에 도포되는 최종 졸을 형성하기 위해서 조합될 수 있는 졸을 형성하는데 사용된 각 코팅 혼합물에도 적용된다.

[0066] 상기 고려사항 및 비율에 비추어, 졸이 형성되는 전체 코팅 혼합물 중에 이 경우 물도 역시 포함하는 용매(즉, 유기 용매(들) 더하기 물)의 양은 약 50중량%에서 약 90중량%까지 변할 수 있다. 일부 실시형태에서, 이 혼합물 중 용매의 양은 약 80중량% 내지 약 90중량%일 수 있다. 한 실시형태에서, 테트라알콕시실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 포함하는 실란 전구체들의 혼합물은 유기 용매로서 이소프로판올 수용액과 함께 사용될 수 있다. 이 경우, 이소프로판올과 물의 양은 약 80중량% 내지 약 90중량%일 수 있다. 한 실시형태에서, 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란 및 트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 실란 전구체들의 혼합물은 유기 용매로서 이소프로판올 수용액과 함께 사용될 수 있으며, 용매의 양은 86.4중량%일 수 있다. 이 비율에 대한 범위는 또한 주어진 기관에 도포되는 최종 졸을 형성하기 위해서 조합될 수 있는 졸을 형성하는데 사용된 각 코팅 혼합물에도 적용된다.

[0067] 실란 전구체(들)과 용매는 또한 실란 전구체의 가수분해를 가속화하기 위해서 촉매로서 산이나 염기와 혼합될 수 있다. 사용된 산 또는 염기의 성질 및 양은 졸의 안정성은 물론 가수분해된 실란 전구체를 함유하는 졸로 이루어진 코팅의 기능 및 성능에 중요하다.

[0068] 산이 촉매로서 사용되는 경우, 이들은 약산 또는 강산일 수 있다. 이들은 또한 유기산 또는 무기산일 수 있다. 염기가 촉매로 사용되는 경우, 이들은 약 염기 또는 강 염기일 수 있다. 유사하게, 이들은 또한 유기 염기 또는 무기 염기일 수 있다. 산과 염기는 반응 후 졸에 지속된다. 강산의 예들은 염산 및 질산을 포함한다. 약산의 예들은 아세트산, 트리플루오로메탄술폰산 및 옥살산을 포함한다. 강 염기의 예들은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 및 수성 암모니아를 포함한다. 약 염기의 예들은 피리딘, 테트라에틸암모늄 히드록시드, 및 벤질트리에틸암모늄 히드록시드를 포함한다.

[0069] 산 또는 염기 촉매가 졸에 지속되므로 매질 중에서 이들의 농도는 시스템의 최종 pH를 제어한다. 졸의 최대 안정성을 위해서 최종 졸의 pH는 응집과 침전을 방지하도록 제어되어야 하며, 그렇지 않으면 졸 입자들이 점성 겔로부터 응집하거나 침전하려는 경향을 가진다. 유사하게, 졸의 pH는 장기적 졸 안정성을 위해서 pH의 적절한 범위를 유지하는데 중요한 것으로 결정되었다. 낮은 pH에서 실란 입자는 양으로 하전되고, 따라서 입자간 정전기적 반발력으로 인해서 분리되어 있을 수 있다. 높은 pH에서는 망구조를 형성하지 않는 음이온성 실리케이트를 형성하려는 경향이 있다.

[0070] 졸의 장기적 안정성 및 내구성을 증진시키는 pH 안정성의 두 분리된 영역이 확인되었다. 산 촉매의 경우, 일부 실시형태에서, 효과적인 pH는 약 1 내지 약 4의 범위이다. 일부 실시형태에서, 이 효과적인 pH는 약 2 내지 약 4의 범위이고, 일부 실시형태에서 이 효과적인 pH는 약 2.5 내지 약 3.5의 범위이다. 염기 촉매의 경우, 일부 실시형태에서, 효과적인 pH는 약 7 내지 약 10의 범위이다. 일부 실시형태에서, 이 효과적인 pH는 약 7 내지 약 9의 범위이고, 일부 실시형태에서 이 효과적인 pH는 약 7.5 내지 약 8.5의 범위이다.

[0071] 일부 실시형태에서, 졸의 용도에 따라서, 촉매의 양은 졸이 제조되는 코팅 혼합물 중 0.001중량%에서 약 2중량%까지, 약 0.1중량%에서 약 1중량%까지, 및 약 0.01중량%에서 약 0.1중량%까지 변할 수 있다. 유용한 촉매의 비

제한적 예들은 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{N}(\text{H}/\text{R})_3\text{-n}[\text{HX}]$ 와 같은 보호된 아민(여기서, X는 할로젠화물, 질산염, 인산염, 또는 황산염을 포함하고, n은 0, 1, 또는 2이고, R은 알킬 탄화수소 사슬을 포함한다), 또는 전술한 것들의 조합이다.

[0072] 한 실시형태에서, 테트라알콕시실란, 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 포함하는 실란 전구체들의 혼합물은 용매로서 이소프로판올 수용액 및 촉매로서 0.04M HCl (산) 또는 0.05M NH_4OH (염기)와 함께 사용될 수 있다. 한 실시형태에서, 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란, 메틸트리메톡시실란 및 트리플루오로프로필트리메톡시실란을 포함하는 실란 전구체들의 혼합물은 용매로서 이소프로판올 수용액 및 촉매로서 0.04M HCl (산) 또는 0.05M NH_4OH (염기)와 함께 사용될 수 있다. 실란 전구체로서 전가수분해된 오가노실란을 함유하는 일부 실시형태에서, 산 촉매가 사용될 수 있다. 이 경우, 졸은 압연, 스크린 프린팅, 또는 기관의 표면에 졸을 균일하게 펴기 위하여 브러쉬나 다른 기계적 도구의 사용에 의해서 코팅을 제조하거나 도포하기 위해 사용될 수 있는 점성 액체이다.

[0073] 코팅 혼합물은 선택적으로 최종 코팅의 성능을 개선하거나 졸 혼합물을 기관에 도포하기 전에 졸 혼합물의 안정성과 저장 수명을 개선하기 위하여 다른 성분들을 포함할 수 있다. 이런 추가 성분들은 저분자량 중합체, 입자 크기 조절 첨가제, 가교 첨가제 및 표면 변형 첨가제를 포함할 수 있다. 이런 선택적인 첨가제들은 코팅 혼합물에 개별적으로 또는 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 이런 추가 성분들은 실란 전구체 중 어느 것 및 상기 설명된 용매 및 산 또는 염기의 임의의 조합과 함께 임의의 조합으로 사용될 수 있다.

[0074] 일부 실시형태에서, 졸이 제조되는 코팅 혼합물은 선택적으로 저분자량 중합체를 포함할 수 있다. 중합체는 코팅의 기계적 안정성을 위한 결합체로서 기능한다. 또한, 그것은 기관에 졸 액체의 균일한 분산을 도와서 균질한 코팅을 제공한다. 일부 실시형태에서, 최종 코팅의 의도된 사용에 따라서, 중합체의 양은 졸이 제조되는 코팅 혼합물 중 0.1중량%에서 약 10중량%, 약 0.1중량%에서 약 1중량%, 및 약 0.2중량%에서 약 0.5중량%까지 변할 수 있다. 사용될 수 있는 중합체의 예들은 폴리(3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산), 트리데카플루오로옥틸메틸실록산 및 디메틸실록산 공중합체, 및 이들 중합체의 조합을 포함한다. 또한, 중합체와 산 촉매의 조합이 사용될 수 있다는 것이 인정되어야 한다.

[0075] 일부 실시형태에서, 졸이 제조되는 코팅 혼합물은 선택적으로 입자 크기 조절 첨가제를 포함할 수 있다. 코팅의 굴절률("RI")이 코팅을 통한 광 투과 또는 코팅의 반사방지 거동에 영향을 미치므로, 코팅의 굴절률을 조정하여 코팅을 통한 광 투과를 증가시키기 위하여 졸에서 입자 크기 분포를 조절하기 위한 성분들이 코팅 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이로써 코팅의 반사방지 능력이 증진된다.

[0076] 입자 크기 조절 첨가제의 비제한적 예들은 나트륨 아세테이트, 트리스(히드록시메틸)아미노메탄("TRIS"), N-(2-아세트아미도)이미노디아세트산, (4-(2-히드록시에틸)-1-피페라진에탄술포산)("HEPES"), 2-(N-모르폴리노)에탄술포산("MES"), 이미다졸, 프로판올아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 및 3-아미노프로필트리메톡시실란을 포함한다. 일부 실시형태에서, 입자 크기 조절 첨가제의 사용은 입자 크기 조절 첨가제가 없는 코팅과 비교하여 약 0.5%에서 약 2.0%까지 광 투과율을 증가시킨다. 사용되는 입자 크기 조절 첨가제의 양은 코팅 혼합물 중 약 0.01중량%에서 약 10중량%에 이르는 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 범위는 코팅 혼합물 중 약 0.1중량% 내지 약 2중량%이다. 아래 실시예 1은 입자 크기 조절 첨가제의 사용을 설명한다.

[0077] 최종 코팅의 반사방지성이 코팅 조성 및 코팅 두께의 양자에 의해서 결정된다는 것이 인정되어야 한다. 입자 크기 조절 첨가제를 사용하는 것이 특히 놀라운 장점은 코팅의 반사방지성을 증진시키는 것에 더하여 또한 졸의 분산성을 증진시키고, 이것은 더 좋은 품질의 막을 형성한다는 것이다. 이들 입자 크기 조절 첨가제 상의 수소 결합 기들은 입자간 응집의 방지를 통해서 졸 입자들을 안정화하는데 효과적이다. 이들의 수소 결합 특성 때문에 이들은 졸의 점도를 변화시키며, 그것을 바람직한 두께를 가진 막을 형성하는데 적합하게 만드는데, 바람직한 두께는 일부 실시형태에서 100-150nm의 범위이다. 이들의 극성 및 친수성 성질 때문에 이들은 또한 졸과 유리 기관의 상호작용을 변화시키고, 따라서 졸의 표면 장력을 저하시켜 더 나은 분산을 가능하게 한다. 또한, 입자 크기 조절 첨가제는 용매 분자와 수소 결합하고, 따라서 증발 속도를 늦춰서 코팅의 균일하고 균질한 형성을 가능하게 한다.

[0078] 일부 실시형태에서, 졸이 제조되는 코팅 혼합물은 선택적으로 최종 코팅의 내마모성을 개선하기 위하여 가교 첨가제를 포함할 수 있다. 반사방지 코팅의 내마모성은 코팅의 전체적인 안정성 및 장기적 성능을 위해 필요하다. 코팅의 내마모성은 벤 자국 및 스크래치, 압흔, 박리, 및 코팅으로부터 재료의 관련된 손실을 가져올 수 있는 외부의 기계적 힘을 작용을 견딜 수 있는 능력과 관련된다. 벌크 수준에서 내마모성은 코팅의 경도

및/또는 강도와 관련되며, 이것은 차례로 가교를 통해서 확장된 망구조를 형성할 수 있는 졸의 능력과 관련된다. 따라서, 최종 코팅의 내마모성은 공유 결합을 형성함으로써 입자들 간 상호작용을 증가시킬 수 있는 가교 첨가제에 의해서 증진될 수 있다.

[0079] 이런 선택적인 가교 첨가제는 타입 α , ω -비스(트리알콕시실란)의 실란 커플링제를 포함한다. 이 카테고리로부터 가교제의 구체적인 예는 비스(트리메톡시실릴)메탄, 비스(트리메톡시실릴)에탄, 비스(트리메톡시실릴)헥산, 비스(트리메톡시실릴)옥탄, 비스(트리메톡시실릴에틸)벤젠, 비스[(3-메틸디메톡시실릴)프로필]프로필렌 옥시드를 포함한다. 선택적으로, 가교제는 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이드와 같은 3-작용성 타입의 것일 수 있다. 이론과 결부되지는 않지만, 이런 첨가제는 코팅 혼합물에 첨가되었을 때 입자들 간 가교를 증가시키고, 코팅의 기계적 특성을 증진시킨다고 생각된다.

[0080] 가교 첨가제는 졸이 형성되는 코팅 혼합물에 첨가될 수 있거나, 또는 개별 졸들이 조합되어 최종 졸이 형성되는 경우에는 가교 첨가제는 최종 졸에 첨가될 수 있다. 사용된 가교 첨가제의 양은 사용된 실란 전구체의 양에 따르며, 사용된 실란 전구체 전부의 전체 양에 상대적이다. 전체 실란에 대한 가교 첨가제의 비율은 약 0.1에서 약 1까지 변할 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체 실란에 대한 가교 첨가제의 비율은 약 0.2 내지 약 0.8이다. 3-작용성 실란 가교 첨가제의 경우 전체 실란에 대한 가교 첨가제의 비율은 이들 범위에서 더 낮은 쪽이고, 2-작용성 가교 첨가제의 경우 전체 실란에 대한 가교 첨가제의 비율은 더 높은 쪽이다. 아래 실시예 2는 가교 첨가제의 사용을 설명한다.

[0081] 코팅 조성물은 또한 선택적으로 표면 변형 첨가제를 포함할 수 있다. 전형적으로, 표면 변형 첨가제는 가교 첨가제 대신에 사용될 것이다. 표면 변형 첨가제는 서로 반응하여 공유 결합을 형성할 수 있는 상보하는 작용기들을 가진 두 성분 시스템을 포함한다. 코팅의 표면 변형은 두 단계 방법에 의해서 수행된다. 먼저, 가교 가능한 작용기를 가진 활성 전구체(즉, 반응성 작용기를 가진 실란 커플링제)가 졸 혼합물에 포함되어 작용기를 함유하는 코팅이 형성된다. 둘째, 코팅이 매립된 작용기와 반응할 수 있는 소수성 반응제로 처리된다. 이 두 번째 단계는 졸이 겔화된 후에 용매가 증발함에 따라 수행된다. 일부 실시형태에서, 이것은 약 30초 내지 약 20분이 걸릴 수 있다. 일단 겔이 경화되면 겔은 소수성 반응제에 침지되고, 이로써 가교 가능한 작용기(즉, 반응성 작용기를 가진 실란 커플링제)를 가진 활성 전구체와 소수성 반응제 사이의 반응이 개시된다. 따라서, 가교 가능한 작용기를 가진 활성 전구체가 코팅에 포함되고, 이어서 코팅 중의 작용기와 반응할 수 있는 소수성 반응제로 코팅이 처리되어 표면에 소수성 기를 가진 표면층이 형성된다.

[0082] 가교 가능한 작용기를 가진 활성 전구체는 알코올 또는 실란올(-OH), 알데히드(-CHO), 또는 이소시아네이트(-NCO)를 가진 졸에 포함된 실란 커플링제일 수 있고, 소수성 반응제는 아민(-NH 또는 -NH₂ 기), 실란올(-OH), 또는 알콕시실란 기를 가진다. 실란 커플링제는 소수성 반응제와 반응할 수 있는 작용기를 가진 알콕시실란 전구체일 수 있다. 실란 커플링제의 비제한적 예들은 트리에톡시실릴 부티르알데히드, 히드록시메틸트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 이소시아네이트메틸디메톡시실란, 및 이소시아네이트메틸디에톡시실란을 포함한다. 소수성 반응제의 예들은 헥사메틸디실라잔, 헥사메틸시클로트리실라잔, 및 디클로로헥사메틸트리실록산을 포함한다. 사용된 가교 가능한 작용기를 가진 활성 전구체의 양은 코팅 혼합물에 존재하는 전체 실란 전구체에 따른다. 전체 실란 전구체에 대한 활성 전구체의 비율은 약 0.1에서 약 1까지 변할 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체 실란 전구체에 대한 활성 전구체의 비율은 약 0.2에서 약 0.8까지 변한다.

[0083] 소수성 반응제는 코팅 혼합물의 겔 상태에 적용되므로 일어나는 반응은 보통 겔의 표면에서 발생한다. 따라서, 소수성 반응제는 화학량론적 비율로 적용되지 않는다. 전형적으로, 이소프로판올("IPA")의 약 1중량% 내지 약 5중량% 용액이 겔 표면에 적용된다. 일부 실시형태에서, IPA의 약 1중량% 내지 약 2중량% 용액이 겔 표면에 적용된다.

[0084] 아래 실시예 4는 표면 변형 첨가제의 사용을 설명한다. 일부 실시형태에서, 코팅의 표면 변형은 코팅의 광학적 및 기계적 특성을 보유하지만, 최대 15도까지 표면 접촉각을 증가시키며, 이것은 코팅의 오염방지성 또는 자체 청소 특성을 개선한다.

[0085] 표 1은 본 발명의 다양한 실시형태에 따른 다양한 코팅 혼합물을 기재한다.

표 1

플루오로실란 (부피%)	오가노실란 (부피%)	용매 ¹ (부피%)	산 (부피%)	중합제 ² (부피%)
(트리데카플루오로- 1,1,2,2- 테트라히드로옥틸)트리- 에톡시실란 (100%)				
(트리데카플루오로- 1,1,2,2- 테트라히드로옥틸)디- 메틸클로로실란 (100%)				
(3,3,3- 트리플루오로프로필)트 리-메톡시실란 (100%)				
(3,3,3- 트리플루오로프로필)트 리-클로로실란 (100%)				
(3,3,3- 트리플루오로프로필)메 틸디-메톡시실란 (100%)				
	메틸트리클로로실란 (100%)			
	메틸트리메톡시실란 (100%)			
	페닐메틸디- 에톡시실란 (100%)			
(트리데카플루오로- 1,1,2,2- 테트라히드로옥틸)트리- 에톡시실란 (50%)		I (50%)		
(트리데카플루오로- 1,1,2,2- 테트라히드로옥틸)디- 메틸클로로실란 (50%)		I (50%)		

[0086]

플루오로실란 (부피%)	오가노실란 (부피%)	용매 ¹ (부피%)	산 (부피%)	중합체 ² (부피%)
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-메톡시실란 (50%)		I (50%)		
(3,3,3-트리플루오로프로필)메틸디-메톡시실란 (50%)		I (50%)		
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-클로로실란 (50%)		I (50%)		
	메틸트리클로로실란 (50%)	I (50%)		
	메틸트리메톡시실란 (50%)	I (50%)		
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-에톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (33%)		
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-에톡시실란 (33%)	디메틸디메톡시실란 (33%)	I (33%)		
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-에톡시실란 (33%)	n-프로필메틸디클로로-실란(33%)	I (33%)		
(3,3,3-트리플루오로프로필)메틸디-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (33%)		
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-메톡시실란 (100%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (33%)		
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-에톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)	0.04 m HCl (1%)	

[0087]

플루오로실란 (부피%)	오가노실란 (부피%)	용매 ¹ (부피%)	산 (부피%)	중합체 ² (부피%)
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)	0.04 m HCl (1%)	
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-메톡시실란 (33%)	디메틸디메톡시실란 (33%)	I (32%)	0.04 m HCl (1%)	
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)		A (1%)
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-메톡시실란 (33%)	디메틸디메톡시실란 (33%)	I (32%)		A (1%)
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)		A (1%)
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-메톡시실란 (33%)	디메틸디메톡시실란 (33%)	I (32%)		B (1%)
(트리데카플루오로-1,1,2,2-테트라히드로옥틸)트리-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)		B (1%)
(3,3,3-트리플루오로프로필)트리-메톡시실란 (33%)	메틸트리메톡시실란 (33%)	I (32%)		B (1%)

¹ “I”는 이소프로판올이다.

² “A”는 폴리(3,3,3-트리플루오로프로필메틸실록산); “B”는 15-20%

트리데카플루오로옥틸메틸실록산과 80-85% 디메틸실록산의 공중합체이다.

[0088]

[0089]

본 발명의 다양한 실시형태에 따른 다른 구체적인 코팅 조성물은 (1) 0.38% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 0.05% HCl, 12.17% 물 및 86.37% 이소프로판올; (2) 0.38% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 0.04% NH₄OH, 12.18% 물 및 86.37% 이소프로판올; 및 (3) 0.34% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 0.05% HCl, 12.18% 물 및 86.40% 이소프로판올을 포함하며, 여기서 모든 퍼센트는 중량 퍼센트이다.

[0090]

최종 줄이 제조된 것으로부터 코팅 조성물 또는 혼합물을 제조 또는 조제하기 위한 방법이 이제 설명될 것이다. 상기 주지된 대로, 코팅 조성물의 조성은 실란 전구체 또는 실란 전구체들의 혼합물의 사용에 기초한다. 단지 하나의 실란 전구체가 사용되는 경우에는 줄을 제조하는 과정은 기본적으로 실란 전구체와 임의의 용매를 혼합하고, 이어서 임의의 촉매를 첨가한 다음, 임의의 다른 성분들을 첨가하는 것을 포함한다. 다수의 실란 전구체가 사용되는 경우에는, 실란 전구체들이 혼합되고 함께 가수분해되거나, 또는 이들이 개별적으로 가수분해된 다음, 기판을 코팅하기 전에 함께 혼합될 수 있다. 전구체들을 개별적으로 가수분해하는 전략은 각 전구체의 양을 제어하는 것을 가능하게 하고, 또한 실란을 종들 간의 광범한 응집을 방지함으로써 박막을 부착하는데 필요한 낮은 점도를 유지할 수 있다. 실란 전구체들의 일부를 함께 가수분해하고, 하나 이상의 다른 실란 전구체들을 개별적으로 가수분해한 다음, 기판을 코팅하기 전에 이들을 모두 함께 혼합하는 것도 또한 가능하다는 것이 인정되어야 한다.

[0091]

예를 들어, 상기 표 1에 열거된 조성물은 원-포트 반응 또는 배치 과정에 기초한다. 성분들이 함께 혼합되어 액체나 줄을 형성하고, 이것이 기판 위에 부착된다. 혼합 순서는 용매와 실란 전구체(들)을 혼합하고, 이어서

산(만일 있다면)을 첨가한 다음, 중합체(만일 있다면)를 첨가하는 것을 포함한다. 단지 하나의 실란 전구체가 사용되는 다른 실시형태에서, 이 방법은 실란 전구체를 첨가한 다음, 산 또는 염기 촉매를 첨가하고, 이어서 물을 첨가하고, 이어서 소니케이션하는 것을 포함한다. 하기 실시예 1, 2 및 3에 설명된 것들과 다수의 실란 전구체를 사용하는 것들을 포함하는 다른 코팅 조성물들의 경우, 실란들이 개별적으로 가수분해된 다음 함께 혼합될 수 있거나, 또는 달리 이들은 원-포트 반응 시스템 또는 배치 과정으로서 함께 가수분해될 수 있다. 후자의 경우, 실란 전구체(들)이 용매에 첨가되고, 이어서 물이 첨가된다. 다음에, 임의의 산 또는 염기 촉매가 첨가되고, 이어서 소니케이션된다. 졸을 형성하기 위한 원-포트 반응이나 개별 졸들의 형성 중 하나가 사용될 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 그러나, 다수의 실란 전구체가 사용된다면, 개별적 졸 형성과 이후의 혼합이 최종 혼합된 졸의 형성에 비해서 더 나은 제어를 제공한다.

[0092] 세 가지 실란 전구체가 사용되는 한 실시형태에서, 전형적인 제조 방법은 실란 전구체 중 두 가지, 예를 들어 오가노실란 및 오가노플루오로실란을 산성(또는 염기성) 조건에서 이소프로판올 중에서 개별적으로 가수분해하는 것을 포함한다. 이 경우, 두 가지 실란 전구체는 각각 개별적으로 용매 및 임의의 산 또는 염기와 상기 설명된 양으로 혼합된다. 처리될 전체 양에 따라서, 혼합은 주변 조건에서 흔들기, 소용돌이 또는 교반을 포함하는 본 분야에 주지된 어떤 방법에 의해서 행해질 수 있다. 부피가 더 큰 경우 더 큰 규모의 혼합기가 사용될 수 있다.

[0093] 혼합 후, 30분간 주변 조건에서 유지된 초음파 배스에서 각각의 실란 전구체를 가수분해함으로써 두 개별적 졸이 각각 제조된다. 다시 말해서, 오가노실란, 용매 및 산/염기의 제1 혼합물이 초음파 배스에 위치되고, 오가노플루오로실란, 용매 및 산/염기의 제2 혼합물은 별도로 초음파 욕에 위치된다. 비혼화성 실란 전구체와 물 사이에 가수분해 반응이 일어나도록 분자 수준의 혼합을 가능하게 하기 위하여 소니케이션이 사용된다. 이 과정의 변형은 가수분해 과정을 가속하기 위해서 승온에서 초음파 배스에서의 가수분해를 포함한다. 일부 실시형태에서, 온도는 약 40℃ 내지 약 80℃의 범위일 수 있다. 가수분해되었을 때, 이들 실란 전구체들은 액체 또는 졸에서 입자들의 미립자 현탁액을 형성한다.

[0094] 가수분해된 후, 두 졸(예를 들어, 가수분해된 오가노실란을 함유하는 하나의 졸과 가수분해된 오가노플루오로실란을 함유하는 하나의 졸)이 세 번째 실란 전구체, 예를 들어 테트라알콕시실란과 같이 함께 혼합되고, 전체 혼합물이 초음파 배스에서 30분간 더 소니케이션된다. 다음에, 조합된 또는 최종 졸은 30분에서 48시간까지 가변적인 시간량 동안 주변 조건에서 숙성된다. 숙성은 졸-겔 반응(가수분해 및 축합)이 완료되고, 졸이 정류 상태 조건을 획득하기 위해서 필요하다. 숙성 시간은 또한 상이한 졸로부터 입자들 간의 반응을 촉진하여 균질한 혼합물을 형성한다. 상대적 숙성도는 졸 점도 및 결과적으로 막 균질성과 막 두께를 결정하고, 이것은 차례로 코팅의 반사방지성을 제어한다. 일부 실시형태에서, 24-48시간의 긴 숙성 시간이 사용될 수 있으며, 이들은 시스템이 평형에 도달하는 충분한 시간을 허용한다. 더 짧은 숙성 시간은 큰 입자의 형성을 방지하기 위해서 사용될 수 있으며, 이로써 너무 반응성이거나 너무 농축된 졸 시스템의 경우 기판에 졸의 적용시 목표한 점도 및 코팅 두께를 얻을 수 있다.

[0095] 이 방법의 변형이 일부 실시형태에서 이루어질 수 있다. 예를 들어, 최종 졸은 하나의 용기에서 실란 전구체를 모두 동시에 혼합하고, 하나의 반응에서 이들을 함께 가수분해함으로써 제조될 수 있다. 또는 달리, 세 가지 실란 전구체를 사용한 경우(예를 들어, 오가노실란, 오가노플루오로실란 및 테트라알킬실란), 세 개의 개별적 졸이 형성된 다음, 함께 혼합되어 최종 졸을 형성할 수 있으며, 이것은 두 개의 졸을 형성한 다음, 이들을 세 번째 실란 전구체와 혼합하는 것과 대조적이다.

[0096] 또한, 소니케이션 시간은 30분에서 5시간까지 다양할 수 있으며, 실온 조건에서 행해질 수 있거나, 또는 가수분해와 축합의 졸-겔 반응의 완료를 촉진하기 위해서 최대 80℃의 승온에서 행해질 수 있다. 더 긴 소니케이션 시간은 반응이 정류 상태 평형에 도달하는 것을 보장하므로 바람직하다. 또한, 온도를 증가시키는 것이 반응이 완료되는 것에 도움이 되며, 이것은 더 짧은 소니케이션 시간의 사용을 허락한다. 또한, 증가된 온도는 더 작은 입자를 형성하는데 도움이 될 수 있는데, 반응 속도가 고온에서 현저히 증진될 수 있어서 소수의 큰 입자들과 대조되는 다수의 작은 입자들을 형성할 수 있다. 일부 실시형태에서, 1-10nm의 범위의 작은 입자는 최적의 반사방지성을 가진 코팅을 형성하기 위해서 바람직하다. 또한, 주지된 대로, 졸의 숙성 시간은 30분에서 48시간까지 다양할 수 있으며, 이것은 시스템이 평형에 도달하고, 원하는 입자 크기 및 점도를 생성할 수 있는 충분한 시간을 허용한다. 다시 말해서, 소니케이션 시간과 온도 그리고 숙성 시간은 바람직한 입자 크기 및 점도를 가진 평형화된 졸을 생성할 수 있도록 조정될 수 있으며, 일부 실시형태에서 바람직한 입자 크기는 약 1nm 내지 약 10nm의 크기를 가진 입자이다.

- [0097] 상기 코팅 혼합물의 적용이 이제 설명될 것이다. 본원에 설명된 코팅 혼합물은 균일하며 균질하고 광학 품질의 균열 없는 결합과 불완전함이 거의 없는 코팅을 형성하기 위해서 사용된다. 내구성 있는 코팅을 제작하는 방법은 코팅 혼합물의 조성, 적절한 용매 또는 용매들의 조합의 사용, 기판 제조, 코팅 방법 및 특정 경화 조건을 포함하는 요인들의 조합에 기초한다.
- [0098] 일부 실시형태, 예를 들어 표 1에 설명된 코팅 혼합물에서, 본 발명의 코팅 혼합물은 주어진 기판에 도포될 수 있는 안정한 액체 조성물의 형태일 수 있다. 또한, 기판에 도포되는 코팅 혼합물은 겔, 로션, 페이스트, 스프레이 또는 폼의 형태일 수 있다. 일부 실시형태에서, 기판에 적용되는 코팅 혼합물은 액체 또는 점성 유체 또는 투명 액체의 형태이다. 일부 실시형태에서, 코팅 조성물은 스프레이로서 사용하기 위한 투명 액체로서, 또는 달리 분산액, 점성 액체, 또는 이들의 혼합물로서 존재한다. 일부 실시형태에서, 코팅 혼합물은 투명 액체 조성물의 경우 대략 0.5-5cP 범위의 점도를 가지며, 전-가수분해된 점성 액체의 형태는 대략 10-200cp의 점도를 갖는데, 이 경우 '전-가수분해된'이란 가수분해된 입자와 가수분해된 실란 전구체를 함유하는 액체 졸을 말한다. 일부 경우에는 코팅 조성물이 가수분해 전에 기판에 도포될 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 다시 말해서, 코팅 혼합물이 기판에 도포되고, 이후 코팅 혼합물은 공기 중의 수분의 도움으로 가수분해되고 축합된다. 따라서, 기판 상에 졸이 형성되고, 이어서 최종 코팅이 형성된다. 기판에 도포하는 코팅 혼합물의 상태는 코팅 혼합물을 실제 도포하기 위해 사용된 기계적 또는 물리적 방법과 함께 박막 또는 코팅을 형성하기 위하여 가장 적용할 수 있는 형태에 기초하여 결정될 수 있다는 것이 인정되어야 한다.
- [0099] 코팅 재료 및 그것을 기판에 도포하는 과정은 대형 코팅 시스템을 포함한다는 것이 인정되어야 한다. 코팅 재료는 특정한 코팅 방법에 대해 최적화되며, 반대로 가능하다. 따라서, 최적화된 코팅 과정이 컨시스턴시와 품질을 보장하기 위해서 주문 설계된 도구에 의해서 우선적으로 수행된다. 따라서, 코팅 재료와 짝지어진 이 도구는 코팅 시스템을 포함한다. 본 발명의 이점은 도구를 제조하는 사람은 아닌 태양광 패널 제조자에게 특히 잘 적합하다는 것을 고려하면, 코팅 재료와 그것의 관련된 코팅 도구를 모두 포함하는 완전한 해결책을 제공하는 것이 바람직하다. 코팅 과정을 설명하는 이후의 단락에서는 이들 단계들이 수동으로, 코팅 도구를 사용하여 자동으로, 또는 양자의 어떤 조합으로 실행될 수 있다는 것이 인정되어야 한다.
- [0100] 또한, 주문 설계된 코팅 도구는 공장 환경에서의 작동을 의도한 대형 직립식 단독 유닛일 수 있다. 또한, 그것은 하위-도구일 수 있으며, 이 경우 그것은 코팅 과정을 수행하는 프로세스 모듈을 포함하지만, 대형 태양광 패널 제조 과정에서 다른 단계들을 수행하는 다른 기계에 통합된다. 예를 들어, 그것은 기존 유리 세척 기계에 부착된 모듈 또는 패널 조립 기계에 부착된 모듈일 수 있다. 또는 달리, 도구는 휴대용 또는 반휴대용일 수 있으며, 예를 들어 트럭 위나 트랙터 트레일러 내부에 장착되며, 이로써 작업장으로 수송되어 대형 태양광 설비의 건설 동안 태양광 모듈을 코팅하는데 사용될 수 있다. 또는 달리, 그것은 코팅이 설치된 태양광 모듈에 원위치 도포될 수 있도록 설계될 수 있다.
- [0101] 일반적으로, 졸을 주어진 기판에 적용하기 위하여 세 단계가 사용된다. 첫째, 기판이 세척되고 준비된다. 둘째, 기판이 졸 또는 졸들의 혼합물로 코팅된다. 셋째, 최종 코팅이 기판에 형성된다.
- [0102] 최초 단계로서, 기판은 표면 불순물을 제거하고, 신선한 표면이나 표면에 새로운 결합 부위를 생성함으로써 표면을 활성화시키기 위하여 전처리 또는 전세척된다. 기판 전처리 단계는 졸의 균일한 분산 및 부착, Si-O-Si 결합 형성을 위한 기판과 코팅 재료 사이의 효과적인 결합 상호작용, 및 표면 불균질성으로 인한 불균일한 분산 및/또는 손상된 결합 상호작용 때문인 코팅-기판 계면에서 결합 및 불완전성의 방지를 제공하는데 중요하다.
- [0103] 특히, "활성화된" 표면을 형성하기 위해서 기판 표면의 전처리나 세척을 통하여 기판 표면의 Si-OH 기들을 노출시키는 것이 바람직하다. 활성화된 표면 층은 졸에서 대부분 친수성인 용매의 표면 장력을 저하시키고, 기판 위에 졸의 효과적인 분산을 가능하게 한다. 일부 실시형태에서, 물리적 폴리싱이나 세척 및/또는 화학적 에칭의 조합이 졸의 균일한 분산을 제공하는데 충분하다. 표면 장력이 더 저하될 필요가 있는 경우, 유리와 같은 기판은 졸이 유리 표면에 더 잘 퍼지도록 더욱 돕기 위하여 희석된 계면활성제 용액(설파놀과 같은 저분자량 계면활성제; 헥산을 또는 옥탄올과 같은 장쇄 알코올; 저분자량 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드; 또는 CASCADE, FINISH 또는 ELECTRASOL과 같은 상업용 식기세척기 세제)로 전처리될 수 있다.
- [0104] 따라서, 표면 준비는 표면의 화학적 처리와 물리적 처리의 조합을 포함한다. 화학적 처리는 (1) 용매 또는 용매들의 조합으로 표면의 세척; (2) 연마 패드와 함께 용매로 표면의 세척; (3) 선택적으로 표면의 화학적 에칭; 및 (4) 물로 표면 세척을 포함한다. 물리적 처리 단계는 (1) 용매 또는 용매들의 조합으로 표면의 세척; (2) 미립자 연마제와 함께 용매로 표면의 세척; 및 (3) 물로 표면의 세척을 포함한다. 기판은 화학적 처리 단계만 또는 물리적 처리 단계만 사용함으로써 전처리될 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 또는 달리, 물리적 처리 단

계와 화학적 처리 단계의 양자가 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 또한, 세척 브러쉬나 패드와 표면 사이의 마찰의 물리적 세척 작용이 표면 준비의 중요한 양태라는 것이 인정되어야 한다.

[0105] 첫 번째 화학적 처리 단계에서, 표면은 다양한 소수성을 가진 용매 또는 용매들의 조합으로 처리된다. 사용되는 전형적인 용매는 물, 에탄올, 이소프로판올, 아세톤 및 메틸에틸케톤이다. 상업용 유리 세척제(예를 들어, WINDEX)도 이 목적을 위해 채용될 수 있다. 표면은 개별 용매로 개별적으로 또는 용매들의 혼합물을 사용하여 처리될 수 있다. 두 번째 단계에서, 연마 패드(예를 들어, SCOTCHBRITE)로 용매를 함께 사용하여 표면 위를 문지르는데, 이것은 첫 번째 단계와 함께 수행되거나 또는 첫 번째 단계 후에 별도로 수행될 수 있다. 마지막 단계에서, 표면은 물로 세척되거나 행귀진다.

[0106] 이 방법에 의한 기관 준비의 한 가지 예는 에탄올, 이소프로판올 또는 아세톤과 같은 유기 용매로 표면을 세척하여 유기 표면 불순물, 먼지, 먼지 가루 및/또는 그리즈(연마 패드와 함께 또는 연마 패드 없이)를 제거하고, 이어서 물로 표면을 세척하는 것을 포함한다. 다른 예는 메틸에틸케톤으로 표면을 세척하고(연마 패드와 함께 또는 연마 패드 없이), 이어서 물로 표면을 세척하는 것을 포함한다. 다른 예는 에탄올과 아세톤의 1:1 혼합물을 사용하여 유기 불순물을 제거하고, 이어서 물로 표면을 세척하는 것에 기초한다.

[0107] 일부 예에서, 농축된 질산, 황산 또는 피라냐 용액(96% 황산과 30% H_2O_2 의 1:1 혼합물)으로 표면을 화학적으로 에칭하는 추가의 선택적 단계가 부착된 줄에 대한 결합에 적합한 표면을 만들기 위해서 필요할 수 있다. 전형적으로, 이 단계는 물로 표면을 행구는 마지막 단계 전에 수행될 것이다. 한 실시형태에서, 기관은 20분간 피라냐 용액에 위치되고, 이어서 탈이온수 중에서 5분간 소킹될 수 있다. 다음에, 기관은 신선한 탈이온수를 담은 다른 용기로 옮겨져 다시 5분간 소킹될 수 있다. 마지막으로, 기관은 탈이온수로 행귀지고 공기 건조된다.

[0108] 기관은 또는 달리 또는 추가로 물리적 처리에 의해서 제조될 수 있다. 물리적 처리 경우에, 한 실시형태의 경우, 표면은 용매로 간단히 세척되고, 세척 브러쉬나 패드의 기계적 작용, 선택적으로 계면활성제 또는 세제 용매에 첨가될 수 있으며, 이후 기관이 물로 행귀지고 공기 건조된다. 다른 실시형태에서, 표면은 먼저 물로 세척되고, 이어서 세리아, 티타니아, 지르코니아, 알루미늄, 알루미늄 실리케이트, 실리카, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 입자, 또는 이들의 조합과 같은 분말화된 연마제 입자를 기관의 표면 위에 부가하여 표면에 두꺼운 슬러리나 페이스트를 형성한다. 연마 매질은 분말 형태일 수 있거나, 또는 슬러리, 분산액, 현탁액, 에멀전 또는 페이스트의 형태일 수 있다. 연마제의 입자는 0.1에서 10 마이크로미터까지 다양할 수 있으며, 일수 실시형태에서 1 내지 5 마이크로미터이다. 기관은 패드(예를 들어, SCOTCHBRITE 패드), 천 또는 종이 패드로 문지르는 것을 통해서 연마제 슬러리로 폴리싱될 수 있다. 또는 달리, 기관은 폴리싱기의 회전 디스크 위에 위치되고, 이어서 표면 위에 연마제 슬러리를 도포하고, 기관이 디스크 위에서 회전함에 따라 패드로 문지름으로써 폴리싱될 수 있다. 다른 대안적인 방법은 표면을 폴리싱하기 위해서 연마제 슬러리와 조합하여 문지름 패드로서 사용될 수 있는 전자 폴리싱기의 사용을 포함한다. 슬러리로 폴리싱된 기관은 가압된 물 분사에 의해서 청소되고 공기 건조된다.

[0109] 표면의 전처리 후, 최종 줄이 딥 코팅, 분무, 적하 압연, 또는 유동 코팅을 포함하는 본 분야에 주지된 기술에 의해서 기관에 부착되어 기관 위에 균일한 코팅을 형성한다. 사용될 수 있는 다른 부착 방법은 스핀 코팅; 에어로졸 부착; 초음파, 열 또는 전자 부착 수단; 잉크젯, 잉크젯, 스프레이젯 또는 제로그래피와 같은 마이크로 부착 기술; 또는 실크 프린팅, 도트 매트릭스 프린팅 등과 같은 상업 인쇄 기술을 포함한다. 줄의 부착은 전형적으로 주변 조건에서 행해진다.

[0110] 일부 실시형태에서, 부착 방법은 작은 표면에서는 적하 압연법을 통해 수행되는데, 여기서 줄 조성물은 기관의 표면에 위치되고, 이어서 기관을 기울여 액체가 전체 표면을 가로질러 펼쳐지도록 한다. 더 큰 표면의 경우, 줄은 유동 코팅에 의해서 부착될 수 있으며, 여기서 줄은 흐르는 줄이 표면 위에 균일하게 부착되는 속도로 움직이는 기관 위의 단일 노즐로부터 분배되거나, 또는 정지된 표면 위의 다수의 노즐로부터 또는 정지된 표면 위의 슬롯으로부터 분배된다. 다른 부착 방법은 기관 위에 액체 줄을 부착하고, 이어서 액체를 기관 위에 균일하게 펴낼 수 있는 기계적 분산기를 사용하는 것이다. 예를 들어, 고무 롤러 또는 예리하며 잘 한정된 균일한 가장자리를 가진 다른 기계적 장치가 줄을 펴는데 사용될 수 있다.

[0111] 기관에 최종 줄을 부착하기 위해서 사용된 실제 방법 또는 기술에 더하여, 최종 줄을 부착하기 위한 몇 가지 변형이 존재한다는 것이 인정되어야 한다. 예를 들어, 한 실시형태에서, 최종 줄은 하나의 층으로 기관에 간단히 부착된다. 다른 실시형태에서, 단일 줄 또는 다수 줄이 다수 층을 형성하기 위하여 부착될 수 있으며, 이로써 최종적으로 다층화된 코팅이 형성된다. 예를 들어, 오가노실란과 오가노플루오로실란을 함유하는 줄의 코팅이 밀층으로서 형성되고, 이어서 테트라알콕시실란의 탑코트가 형성될 수 있다. 다른 실시형태에서, 오가노실란의

밀층이 부착되고, 이어서 오가노플루오로실란과 테트라알콕시실란의 혼합물의 탑코트가 부착될 수 있다. 다른 실시형태에서, 테트라알콕시실란의 밀층이 부착되고, 이어서 오가노실란과 오가노플루오로실란의 졸 혼합물을 사용하여 상층이 부착될 수 있다. 다른 실시형태에서, 오가노실란과 오가노플루오로실란의 혼합물로 이루어진 졸의 밀층이 부착되고, 이어서 상기 층을 테트라알콕시실란의 증기에 노출시킴으로써 상층이 증착될 수 있다. 다른 실시형태에서, 오가노실란과 오가노플루오로실란의 혼합물로 이루어진 졸의 밀층이 부착되고, 이어서 기판을 이소프로판올 중의 테트라알콕시실란의 용액에 침지시킴으로써 상층이 부착될 수 있다. 다수 층들이 부착되는 실시형태에서, 각 층은 제1 층의 부착 후 거의 바로 부착될 수 있으며, 예를 들어 이전 층을 부착하고 30초 이내에 또는 30초 후에 부착될 수 있다. 주지된 대로, 상이한 졸이 서로의 위에 부착될 수 있거나, 또는 졸들의 상이한 혼합물이 서로의 위에 부착될 수 있다. 또는 달리, 단일 졸이 다수 층으로 부착될 수 있거나, 또는 동일한 졸 혼합물이 다수 층으로 부착될 수 있다. 또한, 주어진 졸이 하나의 층으로 부착될 수 있고, 상이한 졸 혼합물이 다른 층으로 사용될 수 있다. 또한, 졸들의 임의의 조합이 임의의 순서로 부착될 수 있다는 것이 인정되어야 하며, 이로써 다양한 다층화된 코팅이 구성된다. 더 나아가, 각 층을 위한 졸은 원한다면 상이한 기술을 사용하여 부착될 수 있다.

[0112] 부착된 코팅의 두께는 약 10nm에서 약 5 마이크로미터까지 다양할 수 있다. 일부 실시형태에서, 코팅의 두께는 약 100nm에서 약 1 마이크로미터까지 다양하며, 다른 실시형태에서 그것은 약 100nm에서 약 500nm까지 다양하다. 충분한 반사방지성을 제공하기 위해서는 약 60nm 내지 약 150nm의 두께가 바람직하다. 부착된 코팅 혼합물의 두께는 코팅 방법은 물론 코팅 혼합물의 점도에 영향을 받는다는 것이 인정되어야 한다. 따라서, 코팅 방법은 바람직한 코팅 두께가 임의의 주어진 코팅 혼합물에 대해 달성되도록 선택되어야 한다. 더 나아가, 다수 졸 층이 부착되는 실시형태에서, 각 층은 코팅의 전체 두께가 적합하게 되는 두께로 부착되어야 한다. 따라서, 다수 졸 층이 부착되는 일부 실시형태에서, 전체 코팅 두께는 약 100nm에서 약 500nm까지 다양하며, 충분한 반사방지성을 제공하기 위해서는 약 60nm 내지 약 150nm의 전체 코팅 두께가 바람직하다.

[0113] 일단 최종 졸이 상기 설명된 대로 부착되면 부착된 졸은 진행하여 겔화의 과정을 통해 겔을 형성할 것이고, 이후 겔은 잔류 용매를 제거하고, 코팅에서 Si-O-Si 결합 형성을 통한 망구조 형성을 촉진하기 위해서 건조되고 경화된다. 게다가, 겔은 계속된 가수분해와 축합 반응을 통해서 추가의 결합의 형성을 허용하도록 숙성하는 것이 허용될 수 있다.

[0114] 상기 설명된 대로, 본원에 설명된 코팅을 제조하는데 사용된 졸-겔 방법은 가수분해되어 고체-상태 중합체 산화물 망구조를 생성하는 적합한 분자 전구체를 이용한다. 전구체의 초기 가수분해는 액체 졸을 생성하고, 이것은 최종적으로 고체 다공질 겔로 변한다. 주변 조건(또는 승온에서) 겔의 건조는 용매 상의 증발을 가져오고, 이로써 가교된 막이 형성된다. 따라서, 과정 전체에서 코팅 혼합물/졸/겔/건조된/경화된 코팅은 물리적, 화학적 및 구조적 변수에 변화가 생기고, 이것은 최종 코팅의 재료 특성을 본질적으로 변경한다. 일반적으로, 졸-겔 변형 전체적으로 변화는 변형된 구조적 조성, 형태 및 미세구조를 가져오는 물리적, 화학적 및 구조적 변화의 세 가지 상호의존적인 양태들로 대략 구분될 수 있다. 졸 및 겔의 화학적 조성, 물리적 상태 및 전체적 분자 구조는 상당히 상이하며, 이로써 두 가지 상태의 재료는 본질적으로 별개이다.

[0115] 물리적 차이에 관하여, 졸은 액체에 현탁된 분산된 입자들의 집합이다. 이런 입자들은 용매 외피에 의해서 둘러싸여 서로 그다지 상호작용하지 않는다. 이와 같이, 졸은 유동성을 특징으로 하고, 액체 상태로 존재한다. 반면에, 겔 막에서는 망구조 형성이 발생해서 입자들이 서로 상호 연결된 진행된 상태가 되었다. 증가된 망구조 형성과 가교는 겔 망구조를 특징적인 고체 상태로 견고하게 만든다. 두 가지 상이한 상태로 존재할 수 있는 재료의 능력은 졸의 겔 변형에 따라 발생하는 화학적 변화 때문이다.

[0116] 화학적 변화에 관하여, 졸이 겔로 전이되는 동안 졸 입자들은 Si-O-Si 결합의 형성을 통해서 서로 조합한다. 결과적으로, 이 재료는 망구조 형성 및 강화를 나타낸다. 전체적으로 졸 입자는 망구조 형성에 참여할 수 있는 표면의 반응성 히드록실 기를 함유하지만, 겔 구조는 실록산 기로 전환된 히드록실 기를 가진다.

[0117] 구조적 차이에 관하여, 졸은 말단 히드록실은 물론 가수분해되지 않은 알콕시 리간드와 함께 몇 개의 실록산 결합을 함유하는 분리된 입자들을 함유한다. 이와 같이, 졸 상태는 대부분 실록산을 함유하는 고화된 막과 구조적으로 상이하다고 생각될 수 있다. 이와 같이, 액체 졸과 고체 상태 중합체 망구조는 화학적으로 그리고 구조적으로 별개의 시스템이다.

[0118] 특성에 있어서의 차이에 관하여, 졸 및 겔 막의 물리화학적 특성들이 기원은 이들의 구조에 따른다. 졸 입자와 겔 막은 화학적 조성, 구성 및 작용기가 상이하며, 결과적으로 상이한 물리화학적 특성을 나타낸다. 졸 단계는 그것의 미립자 성질 때문에 망구조를 형성할 수 있는 높은 반응성을 특징으로 하지만, 겔 상태는 반응성 히드록

실 기의 안정한 실록산 결합으로의 전환으로 인하여 상당히 비반응성이다. 따라서, 실란 전구체들과 다른 화학 물질의 특정 조합이 기관 표면에서 가수분해되고 축합되며, 겔화되고 건조되고 경화되는 코팅 혼합물에 첨가되어 본 발명의 최종 코팅에 상기 설명된 바람직한 특성을 제공한다는 것이 인정되어야 한다.

[0119] 최종 코팅을 형성하기 위하여 겔을 건조시키고, 경화 및/또는 숙성시키는 몇 가지 방법이 있다. 일부 실시형태에서, 겔은 주변 온도 또는 실온 조건에서 건조되고 경화된다. 일부 실시형태에서, 겔은 30분간 주변 조건에서 숙성되고, 이어서 (예를 들어, 20% 내지 50%)의 다양한 상대 습도로 유지된 오븐에서 3시간 동안 건조된다. 다음에, 오븐의 온도는 120℃의 최종 온도까지 5℃/분의 속도로 서서히 증가된다. 이런 느린 가열 속도는 수분과 함께 실란을 축합 반응의 속도를 늦춰서 더욱 균일하고 기계적으로 안정한 코팅을 제공한다. 이 방법은 재현가능한 결과를 제공하며, 바람직한 특성을 가진 코팅을 제조하는 신뢰성 있는 방법이다.

[0120] 다른 실시형태에서, 기관 위의 겔은 적외선 램프 또는 램프들의 어레이 아래서 가열된다. 이들 램프는 표면이 균일하게 조명되도록 기관의 코팅된 표면에 매우 가까이 위치된다. 램프는 대략 3um 내지 대략 5um 파장의 중간 적외선 영역에서 최대 방출이 되도록 선택된다. 이 영역은 그것이 짧은 적외선 파장보다 유리에 의해서 더 잘 흡수되기 때문에 바람직하다. 램프의 전력 출력은 페루프 PID 컨트롤러를 통해서 면밀히 제어될 수 있으며, 이로써 정확하고 제어가능한 온도 프로파일이 달성된다. 일부 실시형태에서, 이 프로파일은 주변 온도에서 시작하여 초당 약 1 내지 약 50℃로 약 120℃의 온도까지 빨리 상승하고, 이 온도를 약 30초 내지 약 300초의 기간 동안 유지한 다음, 다시 주변 온도로 온도가 감소되며, 냉각 기류의 도움을 받아도 좋고 받지 않아도 좋다.

[0121] 다른 실시형태에서, 코팅된 기관은 코팅되지 않은 표면이 핫 플레이트와 접촉되고, 코팅된 표면은 공기 중에 노출된 상태로 120℃에서 핫 플레이트 위에서 가열된다. 이 경우, 핫 플레이트는 기관이 핫 플레이트 위에 놓인 후 120℃의 설정 온도로 켜진다. 이것은 코팅 재료의 균열, 플레이킹 및/또는 박리를 방지하기 위한 느린 가열 속도를 보장한다.

[0122] 다른 실시형태에서, 기관 위의 코팅은 200-300℃에서 핫 플레이트 위에서 가열되며, 여기서 핫 플레이트의 표면은 실리콘 매트로 덮이고, 이것이 코팅 표면과 직접 접촉되어 10-30초 이내에 120℃의 원하는 경화 온도에 도달할 수 있다. 실리콘 매트의 전도성은 그것을 코팅된 표면에 열을 전달하는 전도성으로 만들어 계속되는 가수분해 및 축합 반응을 증가시킨다. 이 경우, 코팅된 표면은 10-30초 이내에 120℃의 온도에 도달할 수 있다.

[0123] 본 발명의 코팅은 실리카계 반사방지 코팅을 경화시키는데 전형적으로 채용되는 400-600℃의 온도와는 달리 120℃를 초과하지 않는 온도에서 제조된다는 점이 특히 주목할 만하다. 본원의 코팅 조성물, 특히 표 1의 것들 중 일부의 다른 특히 유리한 특징은 하나 이상 또는 둘 이상의 실란 전구체를 이용하는 코팅 혼합물과는 달리 이들은 반응이나 경화 과정의 진행을 위한 조성물의 특정 성분으로서 물을 필요로 하지 않는다는 점이다. 이런 코팅 조성물은 환경 중의 수분과의 반응에 의해서, 또는 달리 용매 중에 존재하는 미량의 물에 의해서 경화하도록 제조될 수 있다는 것이 특히 유리하다. 습한 환경에서 코팅의 경화는 물의 증발을 늦추고, 이것은 개선된 가교 및 더 나은 기계적 특성을 가진 코팅을 가져온다.

[0124] 상기 설명되고 실시예에 더 예시된 대로, 본원에 설명된 대로 제조된 코팅은 몇 가지 바람직한 특성을 가진다. 코팅은 광자의 반사를 감소시키는 반사방지성을 가진다. 본 발명에 따라서 제조된 코팅 조성물로 코팅된 유리 기관의 투과율은 약 92%에서 약 98%, 약 93%에서 약 96%, 그리고 약 95%에서 약 98%까지 변할 수 있다.

[0125] 또한, 코팅은 오염방지성을 가지며, 이것은 또한 유리 기관과 함께 사용되었을 때 충분한 투과율을 유지하는데 중요하다. 오염은 환경에 노출된 표면에 미립자 물질의 밀착으로 인한 것이다. 표면 위에 입자의 부착은 표면 미세구조는 물론 화학적 조성에 따른다. 일반적으로, 거친 표면은 미립자 물질의 물리적 결합을 위한 많은 부위를 제공할 수 있다. 태양광 패널의 경우, 오염은 전형적으로 약 5%의 빛의 감소된 흡수로 인하여 전력 출력의 감소를 가져올 수 있으며, 일부 경우 22%의 손실이 보고되었다. 논문 "The Effect of Soiling on Large Grid-Connected Photovoltaic Systems in California 및 the Southwest Region of the United States"(Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference, May 2006, Vol. 2, p 2391-2395)은 평균 5% 손실을 보고한다. 논문 "Soiling 및 Other Optical Losses in Solar-Tracking PV Plants in Navarra"(Prog. Photovolt: Res. Appl. 2011; 19:211-217)은 22%의 손실을 보고한다.

[0126] 표면의 화학적 조성은 접촉각에 의해서 측정되는 표면 에너지에 반영된다. 저 에너지 표면(높은 물 접촉각을 특징으로 한다)은 일반적으로 낮은 물 접촉각을 가진 고 에너지 표면과 비교하여 결합에 덜 민감하다. 따라서, 오염방지성은 코팅의 접촉각을 측정함으로써 간접적으로 결정될 수 있다. 본원에서 코팅은 약 80° 내지 약 178°, 약 110° 내지 약 155°, 약 125° 내지 약 175°의 범위의 접촉각을 제공한다. 본 발명의 코팅은 또한 이들

을 먼지 노출의 반복된 사이클에 노출하고, 이어서 공기 세척함에 의해서 오염방지 거동에 대해서 특정되었다 (예를 들어, 도 9 및 10과 아래 표 3 참조). 본 발명의 코팅은 코팅되지 않은 샘플에 비해서 약 50%까지 오염으로 인한 광자 플럭스 손실을 최소화한다.

[0127] 또한, 본 발명의 코팅은 바람직한 기계적 특성을 제공한다. 나노압입은 특히 박막 및 코팅의 나노규모 재료의 기계적 특성을 측정하기 위하여 사용되는 방법이다. 나노압입 측정에서 하중이 인텐터 팁에 적용되어 팁을 샘플로 밀기 위한 필수적인 힘을 제공하며, 이로써 샘플에 나노규모의 압흔이 생긴다. 나노압입 측정은 하중, 접촉 강도, 및 시간과 관련하여 팁의 침투 깊이를 계속 측정하는 것을 포함하며, 하중-변위 프로파일이 기록된다. 접촉 변위와 조합된 하중 변위 곡선을 사용하여 경도 및 영률(또는 탄성률)과 같은 기계적 특성을 측정할 수 있다. 주목할 점은 순수한 실리카 졸-겔 코팅의 혼합물에 대한 전형적인 경도는 1.05GPa 근처인 것으로 관찰되며, 본 발명의 코팅은 훨씬 더 큰 경도를 나타낸다는 것이다(예를 들어, 도 7a, 7b, 8a 및 8b와 아래 표 3 참조). 게다가, 본 발명의 코팅의 연필 경도는 약 2H에서 약 9H, 약 4H에서 약 7H, 그리고 약 6H에서 약 9H 까지 변할 수 있다.

[0128] 또한, 본 발명의 코팅은 바람직한 내마모성을 제공한다. 내마모성은 그것의 원래 형상과 외관을 보존 및 유지하기 위하여 마찰력으로 인한 부식을 견딜 수 있는 재료의 능력으로 정의될 수 있다. 내마모성은 고유한 뼈대 구조의 강도는 물론 표면 특징들과 관련된다. 긴 범위의 결합 상호작용의 부족으로 인하여 충분한 강도를 갖지 않는 재료는 쉽게 마모되는 경향이 있다. 유사하게, 표면 불균질성 및 거침을 가진 불균일한 표면 또는 코팅을 가진 재료는 마찰 손실로 인하여 마모되는 경향이 있다. 또한, 마찰로 인한 이런 거침의 평균화 및 평활화는 재료가 마모됨에 따라 코팅의 광학 투과율의 변화를 가져온다.

[0129] 본 발명의 코팅은 유럽 표준 EN-1096-2(건물의 유리, 코팅된 유리)에 따라서 정의된 표면 코팅의 내마모성을 특정하기 위한 표준 시험을 통과한다. 이 시험은 코팅된 유리 위에 펠트 패드를 문지르는 행동을 포함한다. 펠트 문지름 패드는 앞뒤로 병진 동작하며, 스트로크 길이는 $120 \pm 5\text{mm}$, 속도는 54-66 스트로크/분이고, 각 스트로크의 마지막에 10° 내지 30° 의 회전 또는 6rpm의 패드의 연속 회전과 조합된다. 앞뒤 동작은 회전과 함께 1 사이클을 구성한다. 원형의 펠트 문지름 패드의 규격은 직경 14-15mm, 두께 10mm 그리고 밀도 0.52g/cm^3 을 포함한다. 펠트 패드는 15mm 내지 20mm 직경인 기계 손가락에 부착되고, 4 뉴턴의 하중 아래에 위치된다. 내마모성을 평가하기 위해서 550 및 900nm에서 투과율이 측정되며, 표준은 기준 샘플과 관련하여 ± 0.05 이하의 투과율 변화를 나타낸다.

[0130] 일반적으로, 본 발명의 다양한 코팅은 표면을 부동태화함으로써 그것이 물, 먼지, 오염 및 다른 외부 물질의 부착에 내성이 되도록 하는 동시에, 투명한 기관이나 유리가 그것의 고유한 구조 및 다른 특성들의 변경 없이 더 많은 광자를 전달하도록 만드는 수단을 제공한다. 따라서, 본원에 설명된 코팅 혼합물과 결과의 겔 및 코팅은 다양한 상업적 용도를 가진다.

[0131] 코팅 혼합물 자체에 관하여, 이들은 다른 것들을 위해서 사용하기 위한 코팅 혼합물 또는 상업용 코팅 조제물로써 판매될 수 있다. 예를 들어, 코팅 혼합물은, 예를 들어 태양광 또는 건축 시스템의 창문인 유리의 용도와는 별개의 처리에서 유리의 후속 소규모 처리를 위한 액체 조성물로서 제공될 수 있다. 이 경우, 코팅 혼합물은 실란 전구체들이 가수분해되기 전에 판매될 수 있다. 또는 달리, 코팅 조성물은 졸로서 또는 실란 전구체들이 가수분해된 후에 판매될 수 있다.

[0132] 게다가, 코팅 혼합물은 특정 기관 위에 부착되고 겔화가 허용될 수 있으며, 이 기관이 이후 판매된다. 특히, 본 발명의 코팅 조성물은 표면에 수소 결합 도너 또는 수소 결합 어셉터 기를 가진 어떤 투명한 기관 위에 코팅될 수 있다. 예를 들어, 코팅은 태양광 전지, 광학 창문 또는 엔클로저와 같은 장치에 통합되기 전이나 후에 유리 처리 과정의 일부로서 주어진 유리 또는 다른 투명한 기관을 위한 처리로서 도포될 수 있다. 다른 실시형태에서, 본 발명은 반사방지 이점의 제공에 의해서 및/또는 반사방지 이점을 증강시키기 위한 오염방지 이점의 제공에 의해서 건물과 주택의 건축 창문에서 효율 증진 조제로서 코팅 조성물의 사용을 제공한다. 다른 실시형태에서, 본 발명은 규칙적인 세척을 필요로 하는 투명한 표면의 처리에서 효율 증진 조제로서 코팅 조성물의 사용을 제공하며, 이로써 자체 청소되도록 만든다. 예를 들어, 코팅은 창문, 바람막이, 스크린, 건축물, 고글, 안경 등에 사용되는 유리와 함께 사용될 수 있다.

[0133] 다른 실시형태에서, 본 발명은 반사방지 이점의 제공에 의해서 및/또는 반사방지 이점을 증강시키기 위한 오염방지 이점의 제공에 의해서 광전지 태양광 패널 조립체(예를 들어, 태양광 패널의 외부 커버)에서 효율 증진 조제로서 코팅 조성물의 사용을 제공한다. 이런 장치는 태양광 에너지를 전기 에너지로 전환하며, 광자의 효과적인 흡수에 의존하고, 흡착된 오염이나 먼지 입자로 인한 반사, 산란 및 흡수 손실과 같은 효과는 감소된 전력

출력을 가져올 수 있다. 주지된 대로, 유리 표면 위에 코팅되었을 때 본 발명의 코팅은 광자의 반사를 감소시키고(소위 말하는 반사방지성), 또한 환경으로부터의 먼지, 오염 및 다른 미립자 물질의 흡착 및 결합을 감소시켜서 유리를 통한 광자의 투과를 증대시킬 수 있는 것은 물론, 표면 위의 미립자 물질의 부착과 관련된 광자의 감소를 방지할 수 있다.

[0134] 태양광 패널 용도를 위한 코팅은 다른 통상적인 용도에서 전형적으로 이용되는 코팅에는 존재하지 않는 특유한 도전과제를 제공한다. 태양광 패널에서 반사방지 코팅의 사용은 태양광 복사의 장기간 노출이 필요 요건이며, 이것은 일반적으로 이들 재료에서 결합의 광분해성 파괴로 인하여 연장된 UV 노출시 중합체 재료의 광범한 변성을 가져온다. 본 발명의 코팅 조성물은 가수분해되고 건조되고 경화되었을 때 복사선에 의한 파괴에 안정한 Si-O-Si 결합을 가진 유리화 망구조를 생성하는 실란 전구체들을 이용한다. 태양광 용도에서 실리카계 재료를 사용하는 것의 추가의 장점은 코팅을 스크래치, 압흔 및 마모에 내성으로 만드는 재료의 고유한 경도이다. 또한, 본 발명의 코팅은 약 400nm에서 약 1150nm까지 전체 태양광 영역 전체에서 증진된 광 투과율을 제공한다.

[0135] 또한, 본 발명의 코팅 조성물로부터 생긴 줄은 제조 동안 태양광 패널에 도포되어야 할 필요가 없으며, 태양광 패널 제조 과정의 어떤 방해도 피하기 위해서 제조 후에 도포될 수 있다는 것이 인정되어야 한다. 태양광 패널 제조자들은 손수 이들의 제조 과정 내에서 적합한 지점에서 모듈을 코팅하기 위하여 본 발명의 조성물을 사용할 수 있을 것이라고 예상된다. 이러한 경우, 본원에 설명된 방법에 따라서 사용될 수 있는 안정한 줄의 제공은 패널의 제조 후 또는 심지어 패널의 최종 설치 후에도 코팅 혼합물을 도포하기 위한 직접적인 수단을 제공한다. 이것은 제조 과정을 간소화할 수 있으며, 거기에 코팅이 도포될 수 있으므로 기존의 재고이든 또는 이미 설치되어 사용중인 패널이든 기존 패널의 경제적 가치를 증진시킬 수 있다.

[0136] 태양광 패널을 코팅하기 위해서 구체적으로 사용될 수 있는 코팅 혼합물은 (1) 0.38% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 0.05% HCl, 12.17% 물 및 86.37% 이소프로판올; (2) 0.38% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 0.04% NH₄OH, 12.18% 물 및 86.37% 이소프로판올; 및 (3) 0.34% 테트라메톡시실란, 0.47% 메틸트리메톡시실란, 0.56% 트리플루오로프로필 트리메톡시실란, 0.05% HCl, 12.18% 물 및 86.40% 이소프로판올을 포함하며, 여기서 모든 퍼센트는 중량 퍼센트이다.

[0137] 한 실시형태에서, 태양광 패널의 코팅 과정은 패널 표면을 준비하는 단계, 상기 표면을 본 발명에 따라서 제조된 최종 줄로 코팅하는 단계, 코팅을 주변 조건에서 건조시키는 단계, 및 건조된 패널을 승온에서 경화시키는 단계로 구성된다. 패널 표면은 패널을 산화세척 슬러리로 폴리싱하고, 이어서 패널을 물로 세척하고, 그것을 주변 온도-압력 조건에서 약 10시간에서 약 12시간에 이르는 범위의 기간 동안 건조시킴으로써 준비된다.

[0138] 일단 패널 표면이 준비되면, 한 실시형태에서, 본 발명의 최종 줄이 유동 코팅기에 의해서 태양광 패널 위에 부착된다. 줄은 위에서 아래로 액체 줄의 중력에 의한 자유 유동을 통하여 패널 위에 부착된다. 태양광 패널은 액체 스트림에 휴지 지점의 도입이나 난류의 도입 없이 줄의 자유 유동에 최적인 속도로 이동하는 이동식 플랫폼 위에 위치된다. 액체의 유속과 태양광 패널을 보유한 플랫폼의 이동 속도는 균질하고 기형이 없으며 균일한 두께를 특징으로 하는 균일하고 균열이 없는 코팅의 부착을 위해 최적화된다.

[0139] 더 구체적으로, 한 실시형태에서, 패널은 컴퓨터에 접속되어, 일부 실시형태에서 약 0.05cm/s에서 약 300cm/s, 다른 실시형태에서 약 0.1cm/s에서 약 10 cm/s, 다른 실시형태에서 약 0.25cm/s에서 약 0.5cm/s에 이르는 속도 범위로 이동하도록 프로그래밍된 이동식 스테이지 위에 위치된다. 다음에, 줄이 노즐 분배 유닛(이것은 컴퓨터에 연결된다)을 사용하여 패널 표면 위에 부착되는데, 이때 줄의 유속은 일부 실시형태에서 약 5ml/min 내지 약 50ml/min, 다른 실시형태에서 약 5ml/min 내지 약 25ml/min, 다른 실시형태에서 약 10ml/min 내지 약 15ml/min 이다. 줄이 부착되는 속도는 코팅의 적절한 부착을 위해 중요하다는 것이 인정되어야 한다. 주목할 점은 줄의 노즐 직경이 적절한 유속을 보장하도록 조정될 수 있다는 점이며, 노즐의 직경은 약 0.3mm에서 약 0.9mm에 이르는 범위이다.

[0140] 줄을 사용하는 것의 특히 유리한 양태는 그것이 액체 상태이지만 또한 스트림의 파괴 없이 분포할 수 있을 만큼 충분히 점성이라는 점이다. 코팅의 균일성은 또한 유속 및 태양광 패널을 함유하는 플랫폼의 이동 속도를 조정함으로써 확보된다. 줄의 주어진 유속에서 플랫폼의 이동 속도가 너무 빠르면 줄 스트림의 파단이 일어나 불균일한 코팅이 얻어진다. 줄의 주어진 유속에서 플랫폼의 이동 속도가 너무 느리면 난류가 일어나 막의 균일성이 악화된다. 따라서, 줄 유속 및 플랫폼 이동의 구체적인 최적조건이 고른 균일하며 균질한 코팅을 제공하는데

중요하다. 상기 개략된 구체적인 pH, 용매 및 실란 농도의 사용은 이상적인 점도를 제공한다.

- [0141] 코팅 과정은 또한 패널 위에 졸의 흐름 동안 용매의 증발에 의해서 촉진되며, 이것은 또한 패널 표면에 균일한 막이나 코팅의 생성에 영향을 미친다. 코팅은 자유 유동하는 졸이 표면 위에서 건조하고 유리 표면에 고체를 형성할 때 형성된다. 더 구체적으로, 졸의 바닥 가장자리는 건조가 상부 가장자리에서 일어나는 동안 습윤 라인을 나타낸다. 용매가 증발함에 따라 졸은 더 점성으로 되고, 마지막으로 상부 가장자리에서 경화되며, 동시에 바닥 가장자리는 액체 가장자리 분포에 의해서 특징된다. 바닥 가장자리에서 분포중인 액체는 졸의 자유 유동을 가능하게 하며, 동시에 상부 가장자리에서 경화중인 졸은 재료를 고정하고, 층상 구조의 형성을 방지한다. 이런 요인들의 균형은 균일한 막의 형성에 중요하다.
- [0142] 유동 코팅 방법은 과량의 졸이 조립체의 바닥에 있는 용기에 수집되어 재순환될 수 있으므로 졸의 태양광 패널 조립체의 내부 부품으로의 침투를 허용하지 않는다. 유사하게, 태양광 패널 조립체의 내부로부터 화학물질의 부식 및/또는 누출을 촉진하지 않는다. 유동 코팅 방법은 졸에 유리층만 노출되고, 전기 접촉점 및 리드를 가진 패널 조립체의 다른 측은 액체 졸과 어떻게도 접촉되지 않는다. 이와 같이, 유동 코팅 과정은 조립 또는 후-조립 단계 동안 태양광 패널을 코팅하는데 특히 유리하다.
- [0143] 본원에 설명된 방법은 다양한 크기 및 다양한 구성의 태양광 패널을 코팅하기 위해서 사용될 수 있다. 예를 들어, 전형적인 패널은 1m x 1.6m의 크기를 가지며, 이것은 이동식 플랫폼의 적절한 배치를 통해서 세로 구성 또는 가로 모드로 코팅될 수 있다.
- [0144] 유동 코팅기는 시간당 약 15-60 패널의 속도로 패널을 코팅하기 위해서 사용될 수 있다. 개별 패널의 코팅 속도는 패널의 크기와 이들이 세로 모드로 코팅되는지, 또는 가로 배향으로 코팅되는지의 여부에 의존할 것이다. 추가로, 병렬 작동하는 다수의 코팅기가 생산 속도를 증가시키기 위해서 패널 조립체 라인과 함께 사용될 수 있다.
- [0145] 코팅의 부착 후, 패널은 약 1분에서 약 20분에 이르는 범위 또는 그 이상의 기간 동안 주변 조건에서 건조된다. 다음에, 코팅된 패널은 상기 설명된 경화를 위한 기술들 중 어느 것을 사용하여 경화되고, 이후 코팅된 패널은 바로 사용된다.
- [0146] 본원에 설명된 반사방지 코팅은 반사방지성으로 인하여 약 3%까지 태양광 전지의 최고 전력을 증가시킨다. 게다가, 오염방지성이 패널에 먼지의 축적과 관련된 투과 손실을 최소화하는데 기여할 것으로 추정된다. 전형적인 오염 손실은 약 5%로 추정되며, 이런 코팅의 사용은 이 손실을 반으로 감소시킬 것으로 기대된다.
- [0147] 실시예
- [0148] 다음의 설명은 도면과 관련하여 본 발명의 특정 실시형태들에 따라서 제조된 코팅의 다양한 양태들을 설명한다. 이들 실시예들은 제한으로 생각되어서는 안 된다.
- [0149] 한 실시형태에서("실시예 1"로 한다), 먼저 이소프로판올("IPA") 22.5mL와 0.04M HCl(pH 1.5) 2.5mL를 혼합해서 졸(I)을 제조했다. 다음에, 이 혼합물에 100 μ L의 메틸트리메톡시실란("MTMOS")을 첨가했다. 다음에, IPA, HCl 및 MTMOS의 최종 용액을 35분 동안 소니케이터에서 소니케이션했다. 먼저 IPA 22.5mL와 0.04M HCl(pH 1.5) 2.5mL를 혼합하고, 이어서 100 μ L의 (3,3,3-트리플루오로프로필)-트리메톡시실란("F3TMOS")을 첨가해서 졸(II)을 제조했다. 졸(II)도 역시 35분 동안 소니케이션했다. 소니케이션 후, 졸(I)과 졸(II)을 동등한 부분(각 12.5mL)으로 혼합했고, 100 μ L의 테트라메톡시실란("TMOS")을 첨가했다. 다음에, 이 최종 용액을 35분 동안 소니케이션했다. 이 혼합물을 최대 120시간까지 24시간 동안 주변 조건에서 숙성시켰다. 숙성 후, 최종 졸 혼합물로 현미경 슬라이드(산화세륨 폴리시로 폴리싱, 세척 및 건조된)를 유동 코팅하고, 약 5-10분 동안 건조시켰다. 건조 후, 슬라이드를 두 가지 방식 중 하나로 경화시켰다. 한 방법에서, 슬라이드는 코팅된 쪽이 위로 가도록 해서 핫 플레이트/교반기 위에 배치하고 120°C에서 45분 동안 두었다. 다른 방법에서는 이들을 25분 동안 25°C 오븐 안에 넣어두었다. 다음에, 온도를 20분의 기간에 걸쳐서 120°C까지 일정한 속도로 상승시켰고, 다음에 180분 동안 120°C에서 유지했다. 다음에, 온도를 60분의 기간에 걸쳐서 일정한 속도로 25°C까지 냉각시켰다.
- [0150] 입자 크기 변형 첨가제의 사용을 증명하는 한 실시형태에서("실시예 2"로 한다), 트리스(히드록시메틸)아미노메탄("TRIS")을 사용하여 졸을 제조했다. 졸은 실시예 1의 과정에 따라서 제조되었다. 최종 소니케이션 후, 혼합물을 냉장된 물에서 5분 동안 냉각시키고, 이어서 적어도 10분 동안 실온에 두었다. 이후, 0.5M TRIS 용액 0.5 내지 2mL를 혼합물에 첨가하고, 이어서 흔들고 5분 동안 숙성시켰다. 숙성 후, 최종 졸 혼합물로 현미경 슬라이드(산화세륨 폴리시로 폴리싱, 세척 및 건조된)를 유동 코팅하고, 약 5-10분 동안 건조시켰다. 건조 후,

슬라이드를 두 가지 방식 중 하나로 경화시켰다. 한 방법에서, 슬라이드는 코팅된 쪽이 위로 가도록 해서 핫 플레이트/교반기 위에 배치하고 120℃에서 45분 동안 두었다. 다른 방법에서는 이들을 25분 동안 25℃ 오븐 안에 넣어두었다. 다음에, 온도를 20분의 기간에 걸쳐서 120℃까지 일정한 속도로 상승시켰고, 다음에 180분 동안 120℃에서 유지했다. 다음에, 온도를 60분의 기간에 걸쳐서 일정한 속도로 25℃까지 냉각시켰다. 이들 코팅의 경우, 최대 투과율에서 3.45%의 반사방지 증진 및 태양광 범위에 걸쳐서 평균 2.77%가 관찰되었다.

[0151] 가교 첨가제의 사용을 증명하는 한 실시형태에서("실시에 3"으로 한다), 실시예 1의 과정에 따라서 졸을 제조했다. 최종 소니케이션 후, 혼합물을 냉장된 물에서 5분 동안 냉각시키고, 이어서 적어도 10분 동안 실온에 두었다. 이후, 0.5M TRIS 용액 1mL를 혼합물에 첨가했다. 성분들을 혼합한 후, 가교제를 다양한 양(50 μL 내지 250 μL)으로 첨가했다. 기판에 부착하기 전에 졸을 5분 동안 더 숙성시켰다.

[0152] 실시예 3의 한 변형은 각 졸에 개별적으로 다양한 양(50 μL 내지 250 μL)의 가교 첨가제를 첨가하고, 이어서 단계들을 동일한 순서로 수행하는 것을 포함한다. 실시예 3의 또 다른 변형은 다양한 양(50 μL 내지 250 μL)의 가교 첨가제와 함께 졸(I), 졸(II) 및 TMOS를 혼합하고, 이어서 소니케이션한 후, 혼합물에 TRIS를 첨가하는 것을 포함한다. 실시예 3의 또 다른 변형은, 예를 들어 입자 크기 조율 첨가제로서 TRIS의 사용과 관련하여 상기 설명된 코팅으로 이루어진 밀층을 가진 다층 코팅을 제조하고, 이어서 IPA에 용해된 가교 첨가제의 1-5부피%의 상층을 부착하는 것을 포함한다.

[0153] 표면 변형 첨가제의 사용을 증명하는 한 실시형태에서("실시에 4"로 한다), 실시예 1에 설명된 과정을 사용하여 졸(I) 및 졸(II)을 제조한다. 다음에, 동등한 부분(각각 12.5mL)을 혼합하고, 100 μL의 TMOS를 다양한 양(50 μL 내지 250 μL)의 트리에톡시실릴부티르알데히드와 함께 첨가했고, 이어서 35분 동안 소니케이션했다. 기판에 부착하기 전에 졸을 5분 동안 더 숙성시켰다. 코팅을 함유하는 기판을 헥사메틸디실라잔 용액(IPA 중 1중량%)에 더 침지시켰다. 코팅을 1시간 동안 핫 플레이트 위에서 건조시켜서 알데히드 기와 아미노 기 사이에 축합 반응이 일어나도록 했다. 다음에, 코팅을 함유하는 기판을 45분 동안 120℃에서 경화시켰다.

[0154] 실시예 4의 한 변형은 상기 실시예 1, 2 또는 3으로부터의 졸 혼합물로 코팅을 형성하고, 이어서 실란 커플링제(1% IPA)로 코팅을 표면 처리하고, 이어서 소수성 반응제(1% IPA)로 처리하는 것을 포함한다. 실시예 4의 또 다른 변형은 다음의 세 가지 졸 코팅 중 하나를 형성하고((1) 0.38% TMOS, 0.47% MTMOS, 0.56% F3TMOS, 0.05% HCl, 12.17% 물과 86.37% IPA; (2) 0.38% TMOS, 0.47% MTMOS, 0.56% F3TMOS, 0.04% NH₄OH, 12.18% 물과 86.37% IPA; 또는 (3) 0.34% TMOS, 0.47% MTMOS, 0.56% F3TMOS, 0.05% HCl, 12.18% 물과 86.40% IPA, 여기서 모든 퍼센트는 중량 퍼센트이다)를 형성하고, 이어서 소수성 반응제(IPA 중 1% 용액)로 표면 처리하는 것을 포함한다.

[0155] 적용할 수 있는 경우, 코팅의 반사방지성의 측정을 다음과 같이 행했다. 적분기 부착장치가 장착된 UV-vis 흡수 분광광도계에 의해서 코팅의 투과율을 측정했다. 반사방지 증진 인자는 본 발명의 조성물로 코팅된 유리 슬라이드에 대해서 처리되지 않은 유리 슬라이드와 비교한 투과율의 상대적 증가 퍼센트로서 측정된다. ASTM E424는 태양광 투과율 증가율을 설명하며, 이것은 코팅 도포 전과 후에 태양광 복사의 투과에 있어서 상대적 퍼센트 차이로서 정의된다. 코팅은 태양광 투과율에 있어서 약 1.5% 내지 약 3.25% 증가율을 나타낸다. 코팅의 굴절률은 타원계에 의해서 측정했다.

[0156] 코팅의 내마모성은 유럽 표준 EN-1096-2(건물의 코팅된 유리의 유리)에 따라서 연마기 장치에서 측정한다. 어떤 첨가된 조성물 변형 첨가제 없이 실시예 1, 2 및 3에 따라서 제조된 코팅은 상기 표준의 통과 기준을 충족할 수 있다.

[0157] 코팅의 접촉각은 고니오미터에 의해서 측정하며, 여기서는 물 소적의 접촉각이 CCD 카메라에 의해서 측정된다. 세 가지 측정의 평균이 각 샘플에 대해 사용된다.

[0158] 표 2는 실시예 1에 따라서 제조된 코팅에 대해 수행된 몇 가지 성능 시험의 결과를 제시한다. 이 표에서 "규격"은 수행된 시험의 정규 과정을 말하고, "통과 기준"은 샘플이 해당 시험을 통과하기 위한 허용되는 투과율 변화 %(% T)를 말하고, "N"은 시험된 샘플/실험의 수이고, "결과 델타 T"는 N 샘플/실험에 대한 관찰된 투과율 변화 퍼센트(% T)의 평균이다.

표 2

시험	조건	기간	규격#	통과 기준	N	결과 ΔT
내마모성	400g, 14mm 펠트 패드	1000 스트로크	EN1096.2	<0.5%	-	0.2%
Damp 열	85°C/85% RH	1000 시간	IEC61215 IEC61646	<3%	4	1.5%
온도 사이클	-40°C 내지 +85°C	200 사이클	IEC61215 IEC61646	<3%	4	0.4%
습도 동결	-40°C 내지 +85°C, 85% RH	10 사이클	IEC61215 IEC61646	<3%	4	0.2%
UV 노출	60°C	15kWh/m ² (280-400nm) 7.5kWh/m ² (280-320nm)	IEC61345	<3%	4	0.7%
부식 분위기	1vol%의 SO ₂	1200 시간	DIN50018 UL1332	<1%	5	0.8%
염 분사	5% NaCl 수용액, pH 6.5-7.2, 35°C	200 시간	DIN50021 UL50	<1%	5	0.5%
내화학성(산)	1M HCl 1M H ₂ SO ₄ 1M HNO ₃	30 분		<0.5%	3	0.3%
					3	0.4%
					3	0.3%
내화학성(염기)	1M NH ₄ OH 0.67% 수용액 (0.1675M) NaOH	30 분		<0.5%	3	0.1%
		50 분			3	0.2%
끓는물	100°C	10 분		<0.5%	3	0.3%
산업 오염물질	습윤 유리 + 토너	물로 롤러 세척, 5 회 통과		<1%	3	0.2%
세정 시험	일반 세제 원덱스	1000 브러쉬 스트로크		<1%	3	0.3%
					3	0.2%

[0159]

[0160]

이들 결과는 이들이 단지 120°C에서 경화된 코팅으로 달성되었다는 점에서 유의하다. 기존의 반사방지 코팅은 전형적으로 이런 결과에 의해서 시사되는 신뢰성의 수준을 달성하기 위해서 약 400 내지 약 600°C에서 소결된다.

[0161]

도 1은 실시예 1에 주어진 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 상의 코팅에서 2%의 최대 투과율 증진을 보여주는 UV-vis 투과율 스펙트럼을 예시한다.

[0162]

도 2는 실시예 2에 주어진 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 상의 코팅에서 3.4%의 최대 투과율 증진을 보여주는 UV-vis 투과율 스펙트럼을 예시한다.

[0163]

도 3a는 실시예 1의 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 기판의 코팅의 SEM(단면도)이다. 이 SEM 이미지는 이들 코팅에서 어떤 식별가능한 다공도의 부재를 보여준다. 막 두께는 약 90nm이다.

[0164]

도 3b는 실시예 1의 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 기판의 코팅의 SEM(사면도)이다.

[0165]

도 4a는 실시예 2의 조성물로 이루어진 유리 슬라이드 기판의 코팅의 SEM 단면도이다. 이 SEM 이미지는 이들 코팅에 표면 조도의 존재와 함께 이들 코팅에서 증가된 다공도를 보여준다. 막 두께는 약 100nm이다.

[0166]

도 4b는 실시예 2의 조성물로 이루어진 유리 기판 상의 코팅의 SEM(사면도)이다.

[0167]

도 5는 실시예 1의 조성물로 이루어진 코팅의 XPS 스펙트럼을 도시한다. 피크들은 실리케이트 망구조로부터의 규소와 탄소 및 코팅에 존재하는 유기 성분들로부터의 탄소와 함께 (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란의 포함으로부터 생긴 코팅에서 불소의 존재를 시사한다.

[0168]

도 6은 실시예 2의 조성물로 이루어진 코팅의 XPS 스펙트럼을 도시한다. 피크들은 실리케이트 망구조로부터의 규소와 탄소 및 코팅에 존재하는 유기 성분들로부터의 탄소와 함께 (3,3,3-트리플루오로프로필)트리메톡시실란의 포함으로부터 생긴 코팅에서 불소의 존재를 시사한다.

[0169] 도 7a, 7b, 8a 및 8b는 유리 슬라이드 기판의 실시예 1 및 2의 조성물로 이루어진 코팅의 인텐터 깊이 프로파일, 경도 및 영률을 보여주는 나노압입 데이터를 예시한다. 이들 측정의 결과는 표 3에 요약된다.

[0170] 표 3은 본 발명의 다양한 실시형태에 따라서 제조된 코팅에 대한 다양한 특성들을 기재하며, 여기서 "경도"는 막이 소성 변형을 나타낼 수 있기 전에 인텐터에 의해서 발휘된 힘의 양(GPa)이고, "접촉각"은 고체 표면에서 액체/공기 계면의 각도 또는 액체 소적이 고체 기판과 이루는 각도이고, "투과율 증가"는 $\{[\% T_{\text{코팅}} - \% T_{\text{미코팅}}] / [\% T_{\text{미코팅}}]\} \times 100$ 으로 계산된다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 코팅은 약 1%에서 약 3.5%까지, 일부 실시형태에서 약 1.5%에서 약 3%까지 투과율 증가를 제공하며, 접촉각은 약 80도 내지 약 120도, 일부 실시형태에서 약 85도 내지 약 100도이다.

표 3

코팅	% 평균 투과율 증가	접촉각	굴절률 (타원계)	코팅 두께 (타원계)	경도 (GPa)	영률 (GPa)
실시예 1	1.5% 내지 2.2%	85-90 도	1.42	70-100 nm	3.98	62.55
실시예 2	2.5% 내지 2.9%	85-95 도	1.31	80-150 nm	1.64	50.60

[0171]

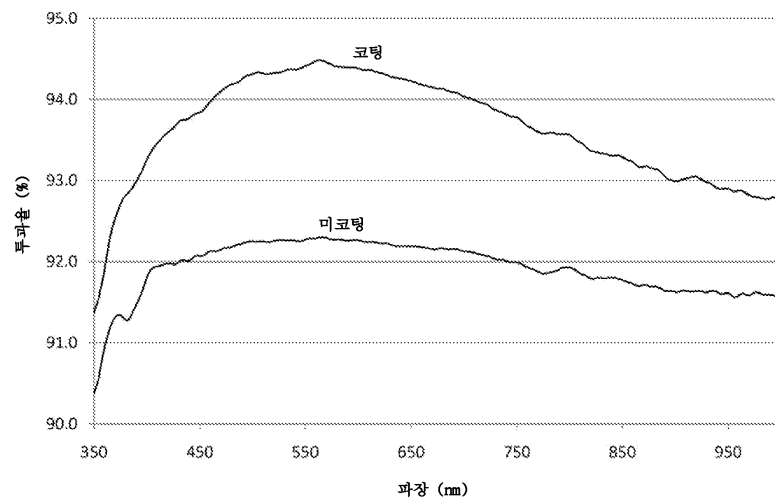
[0172] Berkovich 나노압입 시스템을 사용하여 나노압입 측정을 수행했다. 순수한 실리카 졸-겔 코팅의 혼합물에 대한 전형적인 경도는 약 1.05GPa인 것으로 관찰된다. 이론과 결부시키고 싶지는 않지만, (순수한 실리카계 코팅과 비교하여) 본 발명의 코팅의 증진된 기계적 특성들은 증가된 경도에 기여하는 몇 가지 요인들로 인한 것일 수 있다. 먼저, 3개 전구체 시스템의 사용으로 인한 광범한 가교는 Si-O-Si 망구조를 더 강하게 만든다. 둘째, 오가노실란과 오가노플루오로실란의 조합된 사용은 유기 측쇄들 간 비공유 상호작용을 증진시켜서 더 나은 상호작용을 촉진해서 전체적인 기계적 특성들을 증진시킨다. 셋째, 측쇄들 간 증가된 상호작용은 졸-겔 망구조 내의 다공질 공극 공간의 더 나은 충전을 촉진해서 균일하고 상당히 비다공질인 코팅을 제조한다. 종합하면, 다공질 미세구조의 부재와 유기 기들 간 증진된 측쇄 상호작용과 함께 전구체들의 독특한 조합이 선행기술의 코팅과 비교하여 개선된 기계적 특성들을 제공한다.

[0173] 도 9는 슬라이드를 통과한 태양광 광자 플럭스의 변화를 보여주는 가속화된 오염 연구의 결과를 예시하고, 도 10은 먼지 입자들의 바람에 의한 부착을 통해서 시물레이팅된 먼지 폭풍에 코팅된 유리 슬라이드 및 코팅되지 않은 유리 슬라이드를 연속 노출한 것과 관련된 중량 변화를 예시한다. 코팅되지 않은 슬라이드와 코팅된 슬라이드의 오염방지 거동을 연장된 기간 동안 옥외에 위치된 물체의 가속화된 오염을 시물레이팅한 다음의 과정을 사용하여 측정했다. 코팅된 슬라이드와 코팅되지 않은 슬라이드의 흡수 스펙트럼을 측정하여 이들의 투과율을 확정했다. 두 슬라이드를 칭량했다. 다음에, 슬라이드를 5분 동안 4℃의 냉동고에 넣어두었고, 30초 동안 물을 끓여서 그 증기에 노출시켜 수증기로 이들을 젖게 했다. 다음에, 슬라이드를 먼지 가루 챔버에 넣어서 팬으로부터 공기를 불어넣어서 고르게 분산된 먼지 가루를 부착시켰다. 각 슬라이드를 3분 동안 먼지가 분산된 공기에 노출시켰다. 다음에, 수분을 제거하기 위하여 슬라이드를 복사 건조시키기 위해 슬라이드를 1분 동안 IR 램프에 배치했다. 다음에, 슬라이드를 느슨하게 고정된 먼지 입자들을 제거하기 위해서 팬으로부터 공기가 제거되는 윈드 머신에 배치했다. 이 단계는 강하게 결합된 먼지 입자들만이 유지되는 것을 보장했다. 다음에, 부착된 먼지로 인한 초과 중량을 결정하기 위해서 슬라이드를 칭량했다. 마지막으로, 먼지 입자의 부착으로 인한 광 투과율의 변화를 결정하기 위해서 슬라이드의 투과율 스펙트럼을 기록했다. 이 과정을 6회 사이클 동안 반복했으며, 이들의 결과는 도 9 및 10에 제시된다.

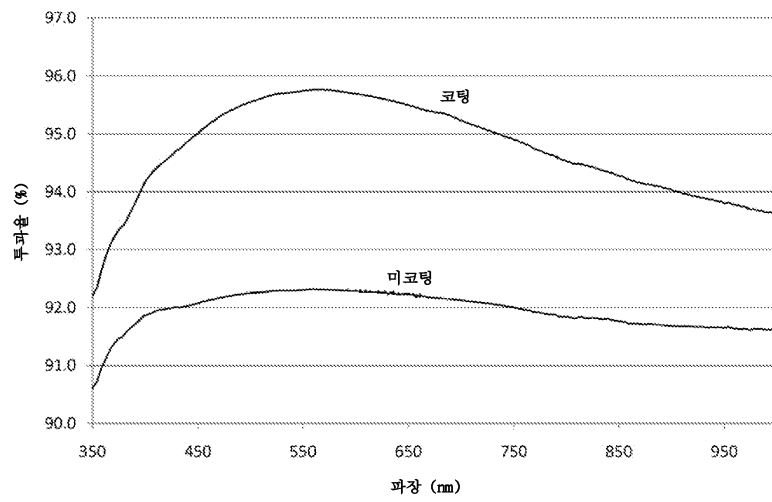
[0174] 본 발명의 다양한 실시형태들이 상기 설명되었다. 그러나, 대안적인 실시형태들이 가능하며, 본 발명은 상기 설명된 구체적인 실시형태들에 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 오히려 이런 실시형태들의 설명은 청구항에 의해서 한정된 본 발명의 범위에 들어가는 다양한 실시형태들의 예시로서 생각되어야 한다.

도면

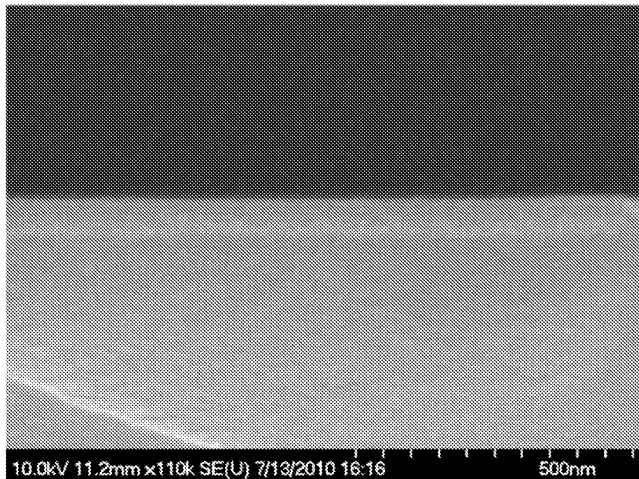
도면1



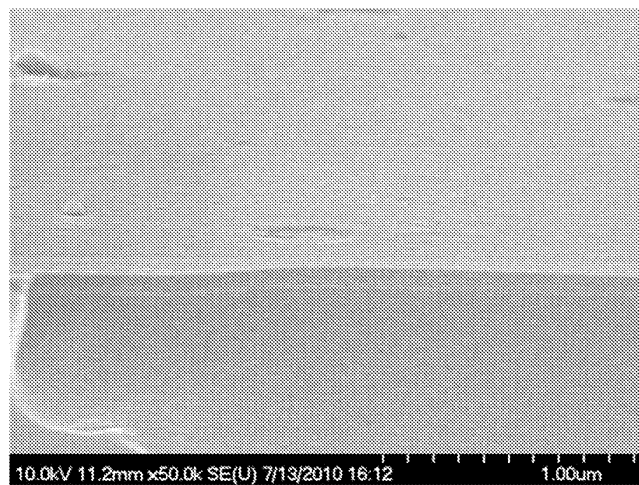
도면2



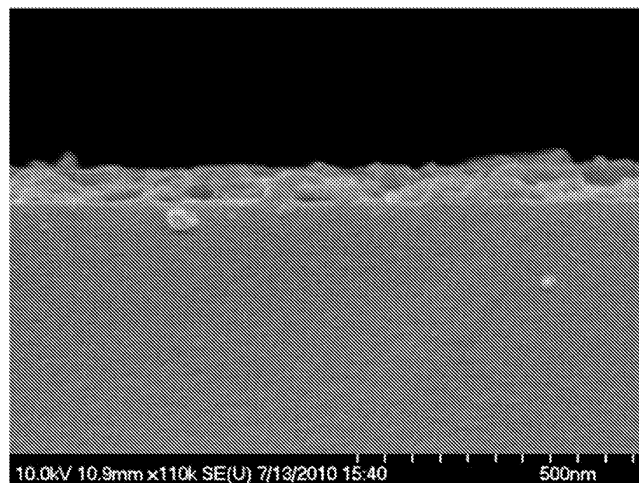
도면3a



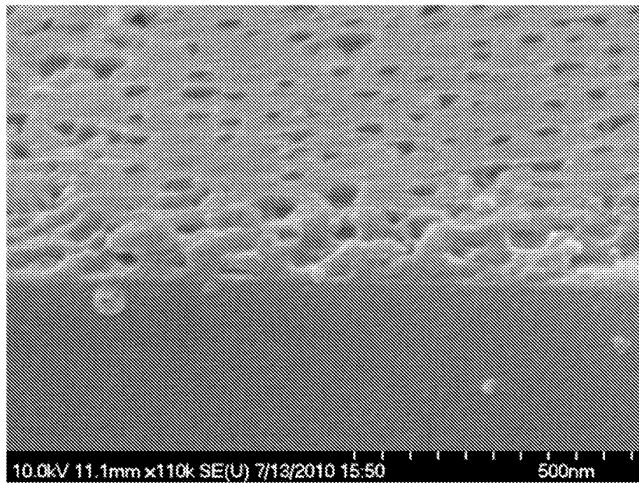
도면3b



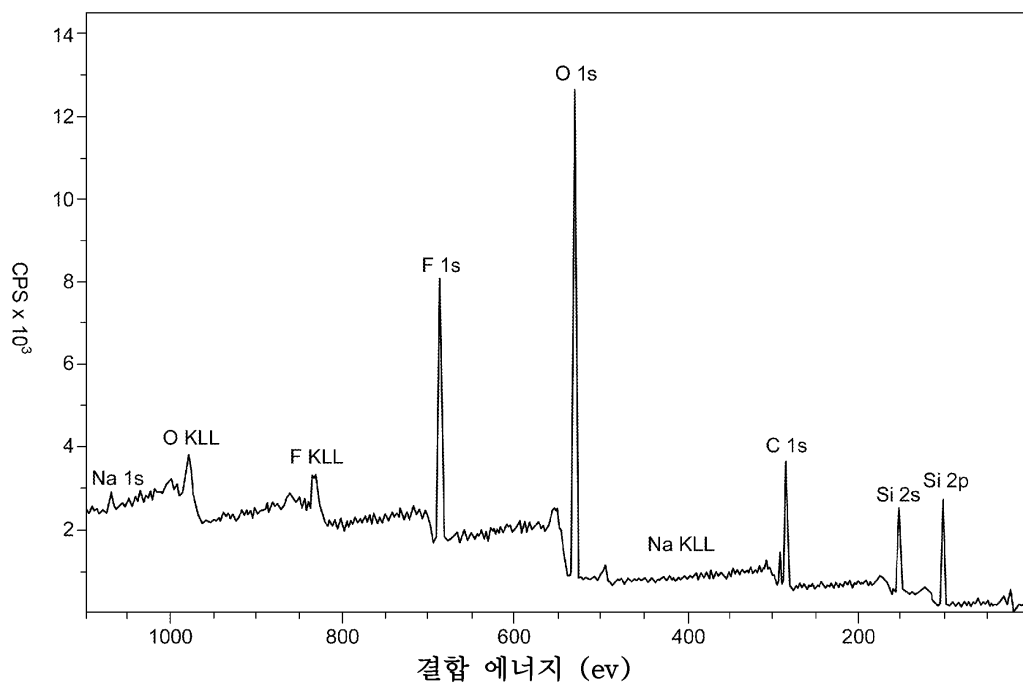
도면4a



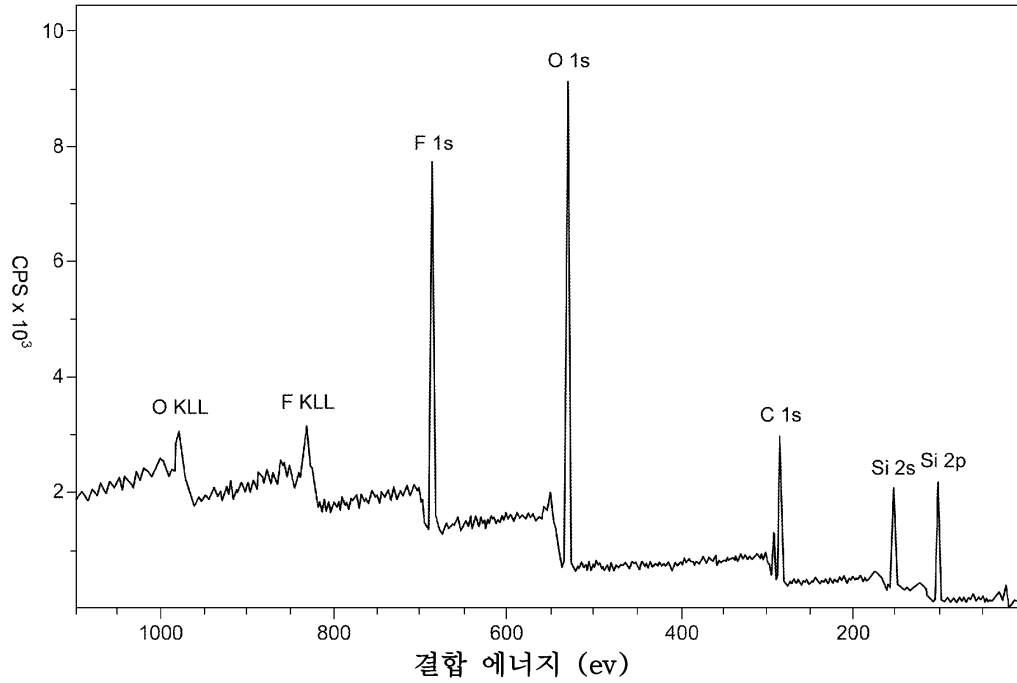
도면4b



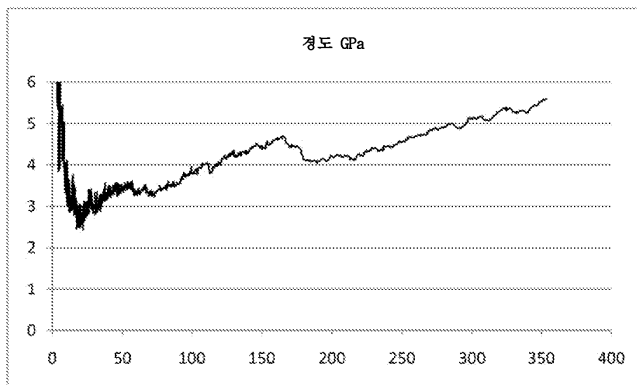
도면5



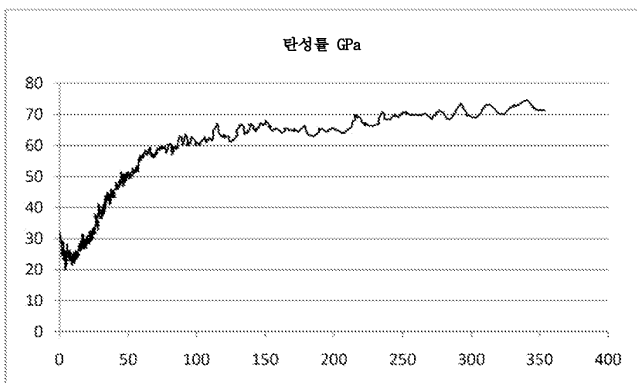
도면6



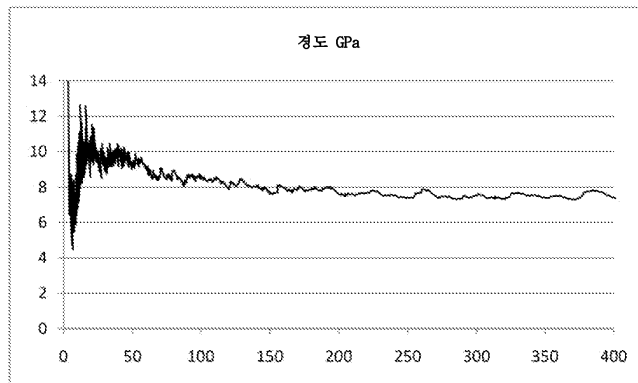
도면7a



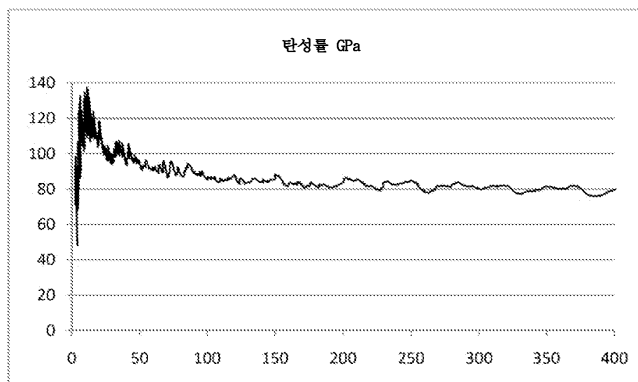
도면7b



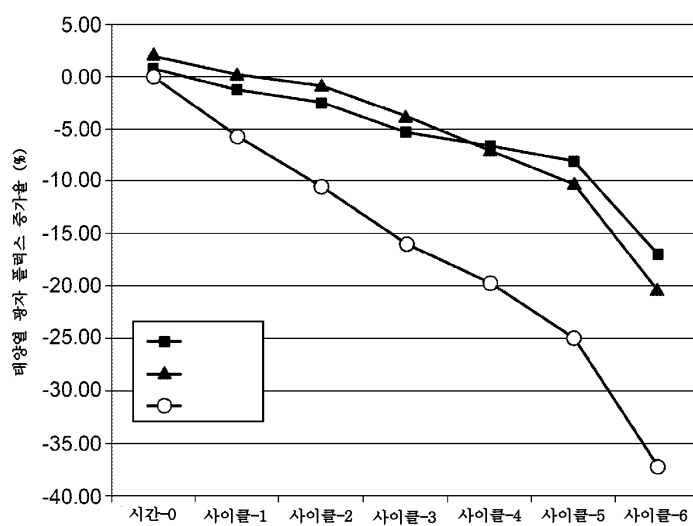
도면8a



도면8b



도면9



도면10

