

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0111664 (43) 공개일자 2012년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B05D 1/04 (2006.01) B05D 5/00 (2006.01) B05D 3/00 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0030295 (22) 출원일자 2011년04월01일 심사청구일자 2011년04월01일		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동) (72) 발명자 김상섭 경기도 부천시 원미구 부흥로 237, 1315동 702호 (중동, 그린타운) 김은경 경기도 광명시 새터로102번길 3-1, 송원빌라 A동 101호 (광명동) (74) 대리인 특허법인엠에이피에스

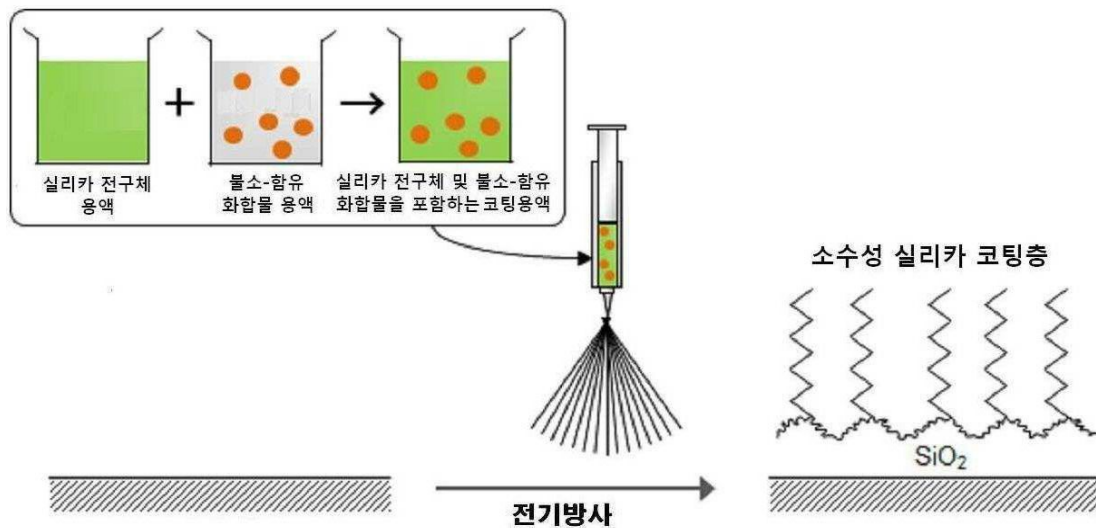
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 소수성 실리카 코팅층, 및 그의 제조방법

(57) 요약

본원은, 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 코팅층을 형성하는 것을 포함하는 소수성 실리카 코팅층의 제조방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 소수성 실리카 코팅층에 관한 것으로서, 상기 실리카 코팅층은 낮은 표면 에너지를 가짐으로써 소수성 또는 초소수성을 나타낼 수 있다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 코팅층을 열처리하는 것을 추가로 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 용액 중 Si 와 불소의 몰비가 1 : 0.05 내지 1 : 0.35 인, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 코팅 용액은 고분자(polymer)를 추가 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되는 소수성 실리카 코팅층으로서, 상기 소수성 실리카 코팅층의 표면은 $-CF_2$ 기, $-CF_3$ 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 소수성 실리카 코팅층은 구형의 실리카 나노입자층, 실리카 나노섬유층, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 소수성 실리카 코팅층은 표면장력이 45 mN/m 이상인 액체에 대하여 150° 이상의 접촉각을 가지는 것인, 소수성 실리카 코팅층.

명세서

기술 분야

본원은, 소수성 실리카 코팅층을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 소수성 실리카 코팅층에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 소수성(hydrophobicity)은 물에 친화력을 가지지 않는 특성을 의미하며, 친수성(hydrophilicity)은 물에 친화력을 갖는 특성을 의미한다. 고체 표면의 친/소수 특성을 규명하는 방법의 하나로 접촉각 측정을 들 수 있다. 일반적으로, 고체 표면 위에 물을 떨어뜨렸을 때, 표면 위에 형성되는 물과 표면의 접촉각이 90° 보다 작은 경우에는 친수성 표면, 90° 보다 큰 경우에는 소수성 표면이라고 칭한다. 특히, 상기 접촉각이 10° 보다 작은 각을 이루며 넓게 퍼진 경우에는 초친수성(superhydrophilicity), 상기 접촉각이 150° 이상의 큰 각을 이루며 접촉각 이력 혹은 경사각도(sliding angle, 또는 rolling angle)가 10° 이하로 표면에 동그랗게 맺혀있는 경우에는 초소수성(superhydrophobicity)이라고 한다.
- [0003] 고체 표면 위에서 형성되는 접촉각은 두 가지 요인에 의해서 결정된다. 그 중 첫 번째는 화학적 요인으로서, 고체의 표면 에너지나 액체 방울의 표면장력에 의해서 접촉각이 형성되는 것이다. 고체의 표면 에너지가 낮으면 액체와 고체 사이의 접촉각은 커지며, 반대로 표면 에너지가 큰 경우 접촉각은 작아진다. 두 번째는 물리적 요인으로서, 고체 표면의 거칠기(roughness), 즉 표면의 거친 정도에 따라서 접촉각이 변한다. 고체 표면에 있어 상기 두 가지 요인을 적절히 제어하면 접촉각이 180° 에 가까운 초소수성 표면이나 접촉각이 0° 에 가까운 초친수성 표면을 형성하는 것이 가능하다.
- [0004] 초소수성 표면을 갖는 물질이나 재료는 유기물의 오염이 문제가 되는 전자제품의 외장재 또는 습도나 이물질 오염 예방이 필수적인 건축자재에 폭넓게 적용이 가능하다. 예를 들어, 이러한 초소수성 표면을 갖는 물질이나 재료는 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션, 노트북, PC 등의 전자기기, TV, 오디오 등의 고급 가전제품, 주방 용품, 엘리베이터 내장재, 인테리어용 건물 내외장재, 간판, 화장실 또는 욕실의 자재, 자동차 강판 또는 자동차 유리, 또는 전자제품 소자의 분리막 등으로서 적용 가능하다.
- [0005] 실리카, 즉 비정질 SiO_2 는 자연계에 가장 많이 존재하는 원소들로 구성되어 있어 저렴한 비용으로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 내화학적, 경도, 마모특성, 및 고온 안정성 등이 우수하여 여러 가지 종류의 전자기기 및 부품의 내외장 코팅에 적극적으로 적용되고 있다. 따라서 실리카 코팅소재의 표면 특성을 적절히 조절하여 소수성 또는 친수성을 획기적으로 제어하는 것은 매우 중요하며, 그 파급효과는 대단히 클 것으로 기대된다.
- [0006] 이에, 대면적의 소수성 실리카 코팅층을 용이하게 제조할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본원은, 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 기관 상에 전기방사(electrospray)하여 소수성을 갖는 실리카 코팅층을 제조하는 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 소수성 실리카 코팅층을 제공하고자 한다.
- [0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본원의 일 측면은, 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 기관 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0010] 일 구현예에 있어서, 상기 소수성 실리카 코팅층의 제조방법은 상기 소수성 실리카 코팅층을 열처리하는 것을 추가로 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0011] 다른 구현예에 있어서, 상기 코팅 용액 중 Si 와 불소의 몰비가 1 : 0.05 내지 1 : 0.35 인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0012] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 코팅 용액은 고분자(polymer)를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0013] 본원의 일 측면은, 상기 본원에 따른 방법에 의해 제조되는 소수성 실리카 코팅층으로서, 상기 소수성 실리카 코팅층의 표면이 $-CF_2$ 기, $-CF_3$ 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 제공할 수 있다.
- [0014] 일 구현예에 있어서, 상기 소수성 실리카 코팅층은 구형의 실리카 나노입자층, 실리카 나노섬유층, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0015] 다른 구현예에 있어서, 상기 소수성 실리카 코팅층은 표면장력이 45 mN/m 이상인 액체에 대하여 150° 이상의 접촉각을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0016] 본원에 의하여, 전기방사를 통한 단일(one-step) 공정에 의해 낮은 표면 에너지를 갖는 소수성 실리카 코팅층의 제조가 가능하며, 이에 따라 간단한 공정으로 짧은 시간 내에 대면적의 소수성 실리카 코팅층을 제조할 수 있다. 이와 함께, 상기 제조 과정에서 사용되는 실리카 전구체를 포함하는 코팅 용액의 점도를 조절함으로써 구형 실리카 나노입자 형태 및/또는 실리카 나노섬유 형태를 포함하는 소수성 또는 초소수성 실리카 코팅층 표면을 제조하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 실리카 코팅층의 제조방법의 모식도이다.
- 도 2 는 본원의 일 실시예에 있어서 코팅 용액 중 F/Si 몰비가 각각 5% (a), 25% (b), 및 35% (c) 인 경우의 실리카 코팅층 표면의 SEM 사진이고, (d) 는 본원의 일 실시예에 있어서 실리카 코팅층의 F/Si 몰비에 따른 접촉각 변화 그래프이다.
- 도 3 은 본원의 일 실시예에 있어서 코팅 용액 중 고분자(폴리비닐피롤리돈)의 함량이 각각 0 중량% (a), 0.2 중량% (b) 및 2 중량% (c) 인 경우의 실리카 코팅층 표면의 SEM 사진이다.
- 도 4 의 (a) 는 본원의 일 실시예에 있어서 열처리 온도에 따른 접촉각 변화 그래프이고, 도 4 의 (b) 내지 (e) 는 본원의 일 실시예에 있어서 열처리 온도가 각각 100°C , 300°C , 400°C , 및 500°C 인 경우의 실리카 코팅층 표면의 SEM 사진이다.
- 도 5 는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 상에 접촉하고 있는 물의 CCD 사진이다.
- 도 6 은 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 상에 접촉하고 있는 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피의 사진이다.
- 도 7 의 (a) 는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 및 F-Si 표면에 있어서, 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피의 접촉각 그래프이고, 도 7 의 (b) 는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 및 F-Si 표면 상에 접촉하고 있는 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피의 CCD 사진이다.
- 도 8 은 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 상의 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피의 표면 분율 및 점착력 그래프이다.
- 도 9 는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층 상의 DMF, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 및 물의 접촉각 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.
- [0019] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체

를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재와 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층 또는 부재가 다른 층 또는 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 층 또는 두 부재 사이에 또 다른 층 또는 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계" 를 의미하지 않는다.
- [0022] 본원의 일 측면은, 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 코팅층을 형성하는 것을 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 도 1 은 본원의 일 구현예에 따른 실리카 코팅층의 제조방법의 모식도로서, 도 1 에는 상기 코팅용액을 상기 기판 상에 전기방사하여, 표면에 $-CF_2$ 기 및/또는 $-CF_3$ 기를 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 제조하는 방법을 개략적으로 도시하였다,
- [0024] 상기 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 상기 코팅 용액은, 실리카 전구체 용액, 불소-함유 화합물 용액, 및 용매를 혼합함으로써 제조할 수 있다.
- [0025] 상기 실리카 전구체 용액은, 실리카 전구체를 포함하는 것이면 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 실리카 전구체로서, 테트라에틸오르소실리케이트 (tetraethylorthosilicate, TEOS), 메틸트리에톡시실란 (methyltriethoxysilane, MTES), 테트라메톡시실란 (tetramethoxysilane, TMOS), 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane, MTMS), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 실리카 전구체 용액은, 실리카 전구체를, 예를 들어, 0.1 M 내지 5 M, 또는 0.5 M 내지 3 M, 또는 0.8 M 내지 2 M, 또는 1 M 의 농도로서 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실리카 전구체를 0.1 M 미만으로 포함하는 경우 실리카 코팅층의 질이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 5 M 초과로 포함하는 경우 상기 코팅 용액의 투명도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0027] 일 구현예에 있어서, 상기 불소-함유 화합물은, 불화알킬실란을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 하나 이상의 불소 원자를 가지고 1 내지 12 의 탄소수를 가지는 불화알킬실란을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 불화알킬실란의 비제한적 예로서, 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란 {trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane, PFOS}, 트리클로로(3,3,3-트리플루오로프로필)실란 {trichloro(3,3,3-trifluoropropyl)silane}, 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로데실)실란 {trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)silane}, 트리플루오로프로필-트리메톡시실란 (trifluoropropyl-trimethoxysilane), 트리플루오로프로필-트리에톡시실란 (trifluoropropyl-triethoxysilane), 트리데카플루오로옥틸-트리메톡시실란 (tridecafluorooctyl-trimethoxysilane), 트리데카플루오로옥틸-트리에톡시실란 (tridecafluorooctyl-triethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트리메톡시실란 (heptadecafluorodecyl-trimethoxysilane), 헵타데카플루오로데실-트리에톡시실란 (heptadecafluorodecyl-triethoxysilane), 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 용매는 극성 용매, 비극성 용매, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 예를 들어, 물; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올; 염산, 황산 또는 아세트산 등의 산; 메틸에틸케톤 또는 메틸이소부틸케톤 등의 케톤; 벤젠; 톨루엔; 클로로포름; 디메틸포름아미드; 테트라하이드로푸란; 또는 이들의 조합; 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 실리카 전구체 용액, 상기 불소-함유 화합물 및 상기 용매를 혼합한 후 가수분해 및/또는 축합반응시켜 전기방사를 위한 상기 실리카 전구체 및 불소-함유 화합물을 포함하는 코팅 용액을 수득할 수 있다.
- [0030] 상기 기판은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 실리콘 기판, 스테인리스 기판과 같은 금속 기판, 플라스틱 기판, 또는 유리 기판일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅 용액 중 Si 와 불소의 몰비는 1 : 0.05 내지 1 : 0.35 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 몰비가 0.05 미만인 경우, 상기 코팅 용액을 방사하였을 때 실리카 코팅층과 기판의 부착력이 떨어지며, 상기 몰비가 0.35 초과인 경우, 상기 코팅 용액이 잘 혼합되지 않고 경화될 수 있다. 상기 몰비에 따라 최종 형성되는 실리카 코팅층의 표면 형태(morphology) 및 접촉각의 차이가 발생할 수 있다. 예를 들어, 상기 몰비가 0.05 미만 또는 0.35 초과인 경우, 상기 실리카 코팅층 상에서 표면장력이 45 mN/m 이상인 액체의 접촉각이 150° 미만일 수 있다.
- [0032] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 코팅층의 제조방법은, 상기 실리카 코팅층을 열처리하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상기 열처리에 의해, 상기 실리카 코팅층 상에 형성되어 있는 불순물을 제거할 수 있다. 상기 열처리 공정은, 예를 들어, 100℃ 내지 400℃ 의 온도범위에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 열처리 시, 승온속도는, 예를 들어, 5℃/min 일 수 있으며, 2 시간 내지 4 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0033] 본원의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 코팅 용액은 고분자(polymer)를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 코팅 용액이 고분자를 포함함으로써 상기 코팅 용액의 점도를 조절할 수 있으며, 상기 고분자의 농도에 따라 최종 생성된 실리카 코팅층의 표면 형태(morphology)를 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 용액이 고분자를 포함하지 않는 경우, 최종 생성된 실리카 코팅층의 표면은 구형의 실리카 나노입자 형태를 포함할 수 있으며, 상기 코팅 용액이 고분자를 포함하는 경우, 최종 생성된 실리카 코팅층의 표면은 실리카 나노섬유 형태를 포함할 수 있다. 상기 고분자의 함량이 증가할수록, 최종 생성된 실리카 코팅층 표면 상에 실리카 나노섬유 형태의 비율이 증가하게 된다. 상기 고분자는, 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴아미드, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 본원의 일 구현예에 따른 방법에 의해 제조된 소수성 실리카 코팅층은, 상기 소수성 실리카 코팅층의 표면이 -CF₂ 기, -CF₃ 기, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 -CF₂ 기 및/또는 -CF₃ 기는 상기 불소-함유 화합물로부터 유래된 것이다. 상기 실리카 코팅층의 표면에 상기 -CF₂ 기 및/또는 -CF₃ 기가 형성됨으로써 상기 실리카 코팅층의 표면 에너지가 낮아지고, 이에 따라 상기 실리카 코팅층은 소수성을 나타낼 수 있다.
- [0036] 상기 실리카 코팅층은 다양한 형태의 표면 형태, 예를 들어, 구형의 실리카 나노입자층 및/또는 실리카 나노섬유층의 표면 형태를 포함할 수 있다. 상기 표면 형태는, 상기 실리카 코팅층 제조 시 전기방사되는 코팅 용액의 점도에 따라 달라질 수 있으며, 상기 코팅 용액의 점도가 커질수록 상기 실리카 코팅층의 표면에 실리카 나노섬유층의 형태가 높은 비율로서 형성될 수 있다. 상기 코팅 용액의 점도는 이에 포함되는 고분자의 함량이 높아질수록 커진다. 상기 고분자는, 예를 들어, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴아미드, 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리프로필렌, 폴리비닐알콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리락톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 실리카 코팅층은 소수성, 또는 초소수성을 나타낼 수 있으며, 예를 들어, 상기 실리카 코팅층은 표면장력이 45 mN/m 이상인 액체에 대하여, 예를 들어, 150° 이상의 접촉각을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 접촉각은 당업계에서 사용되는 일반적인 방법에 의해 측정할 수 있으며, 예를 들어, 시중에서 판매되고 있는 접촉각 측정기를 이용해 직접 측정하거나, 또는 고체 표면에 액체 방울을 떨어뜨린 후, 이를 CCD(charge coupled device) 카메라로 촬영하여 사진 상에서 액체 방울과 고체 표면이 이루는 각도를 측정할 수 있다.
- [0039] 본원의 소수성 실리카 코팅층 제조 시 사용하는 전기방사법에 의하여, 상기 실리카 코팅층이 금속기판 등에 효율적으로 증착될 수 있다. 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층은, 도 5 에 도시된 바와 같이, 약 169° 의 높은 물 접촉각과 약 2° 이하의 낮은 경사각도를 가질 수 있다. 이러한 소수성 실리카 코팅층은 금속 표면의 산화를 방지할 수 있으며, 이에 따라 방부식 재료로서 다양하게 응용될 수 있다. 예를 들어, 상기 방부식 재료는, 파이프 재료, 안테나, 또는 금속 부품 등에서 특히 유용하게 사용될 수 있다.

- [0040] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] [실시예]
- [0042] <실시예 1>
- [0043] 실리카 전구체로서 테트라에틸오르소실리케이트(TEOS) 및 메틸트리에톡시실란(MTES), 불소-함유 화합물로서 트리클로로(1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸)실란(PFOS, 시그마-알드리치에서 구입), 및 용매로서 에탄올, 물, 및 염산을 혼합하여 코팅 용액을 제조하였다. 상기 코팅 용액에 있어서, 불소와 Si의 몰비(F/Si)를 각각 5%, 25%, 및 35%로 조절하였다.
- [0044] KDS 200(KD Scientific사 제조)를 이용하여, 상기 코팅 용액을 실리콘 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 상기 기판 상에 실리카 코팅층을 형성하였다. 상기 전기방사 시 주사기(syringe)의 바늘(needle)에 20 kV 내지 10 kV의 전압을, 상기 기판에 (-1) kV 내지 (-20) kV의 전압을 각각 걸어주어 전기장을 형성하였다. 상기 바늘과 기판과의 거리를 약 10 cm 내지 약 20 cm 정도로 유지하면서 약 10 분간 상기 코팅 용액을 전기방사하였다. 상기 주사기로부터 상기 코팅 용액을 사출하는 속도는 0.01 ml/h 내지 0.5 ml/h로 조절하였다.
- [0045] 이어서, 상기 실리카 코팅층이 형성된 기판을 300℃에서 열처리하여, 상기 실리카 코팅층 표면에 -CF₂기 및 -CF₃기를 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 형성하였다.
- [0046] <실시예 2>
- [0047] 상기 실시예 1에서 불소와 Si의 몰비(F/Si)를 25%로 조절한 코팅 용액에, 고분자로서 폴리비닐피롤리돈을 각각 0 중량%, 0.2 중량%, 및 2 중량% 첨가하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면에 -CF₂기 및 -CF₃기가 형성된 소수성 실리카 코팅층을 형성하였다.
- [0048] <실시예 3>
- [0049] 상기 실시예 2에서 폴리비닐피롤리돈을 2 중량%로 함유한 코팅 용액을 사용하고, 상기 열처리 온도를 각각 100℃, 300℃, 400℃, 및 500℃로 하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 말단에 -CF₂기 및 -CF₃기가 형성된 소수성 실리카 코팅층을 형성하였다.
- [0050] <실험예 1> 주사전자현미경(SEM) 측정 및 물의 접촉각 측정
- [0051] 주사전자현미경(SEM, S-4300SE)을 이용하여 상기 실시예 1에 따라 제조된 실리카 코팅층의 표면 형상을 각각 측정하여 이를 도 2의 (a) 내지 (c)에 도시하였고, 상기 실리카 코팅층에 물을 떨어뜨려 물방울이 상기 실리카 코팅층과 이루는 접촉각을 측정하여 이를 도 2의 (d)에 도시하였다. 도 2의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각각의 실리온 코팅층 표면에는 구형 나노입자가 형성되어 있으며, 도 2의 (d)에서 확인할 수 바와 같이, 각각의 실리온 코팅층과 물의 접촉각은 150° 이상이었다.
- [0052] <실험예 2> 주사전자현미경(SEM)에 의한 실리카 코팅층 표면 분석
- [0053] 주사전자현미경(SEM, S-4300SE)을 이용하여 상기 실시예 2에 따라 제조된 실리카 코팅층의 표면 형상을 각각 측정하여 이를 도 3의 (a) 내지 (c)에 도시하였다. 상기 도 3의 (a) 내지 (c)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 폴리비닐피롤리돈을 함유하지 않는 코팅 용액을 방사한 경우, 실리카 코팅층 표면에는 구형 실리카 나노입자가 형성되어 있었으며(도 3의 (a) 참조), 폴리비닐피롤리돈을 0.2 중량% 함유하는 코팅 용액을 방사한 경

우, 실리카 코팅층 표면에는 구형 실리카 나노입자 및 실리카 나노섬유가 혼합되어 형성되어 있었고(도 3의 (b) 참조), 폴리비닐피롤리돈을 2 중량% 함유하는 코팅 용액을 방사한 경우, 실리카 코팅층 표면에는 실리카 나노섬유가 형성되어 있었다(도 3의 (c) 참조).

[0054] <실험예 3> 열처리 온도의 변화에 따른 물의 접촉각 변화 측정 및 주사전자현미경(SEM) 측정

[0055] 상기 실시예 3에 따라 제조된 실리카 코팅층에 물을 떨어뜨려 물방울이 상기 실리카 코팅층과 이루는 접촉각을 각각 측정하여 이를 도 4의 (a)에 도시하였다. 도 4의 (a)에서 확인할 수 있는 바와 같이, 열처리 온도가 500℃ 인 경우, 상기 실리카 코팅층은 소수성을 완전히 상실하였다. 주사전자현미경(SEM, S-4300SE)을 이용하여 상기 실시예 3에 따라 제조된 실리카 코팅층의 표면 형상을 각각 측정하여 이를 도 4의 (b) 내지 (e)에 도시하였다.

[0057] <실험예 4> 물의 접촉각 및 경사각도 측정

[0058] 상기 실시예 1에서, 불소와 Si의 몰비(F/Si)를 25%로 조절하여 제조한 실리카 코팅층 상에 물 한 방울(10 μ l)을 떨어뜨리고, 상기 물방울을 CCD(charge coupled device) 카메라를 이용하여 촬영한 사진을 도 5에 도시하였다. 상기 실리카 코팅층과 물의 접촉각은 약 169°를 나타내었으며, 경사각도는 약 2°를 나타내었다. 상기 경사각도는, 상기 실리카 코팅층을 서서히 기울여 줄 때 물방울이 떨어지는 순간의 각도를 의미한다.

[0059] <실험예 5> 다양한 액체의 접촉각 측정

[0060] 상기 실시예 1에서, 불소와 Si의 몰비(F/Si)를 25%로 조절하여 제조한 실리카 코팅층 상에 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피를 각각 한 방울(10 μ l)씩 떨어뜨린 후, 각각의 액체들의 형상을 촬영하여, 이를 도 6에 나타내었다. 상기 각각의 액체들의 표면장력 및 접촉각 측정 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

액체	표면장력 (mN/m)	접촉각 (°)
물	72.3	170°
글리세롤	63.4	165°
주스	61.7	163°
우유	50	161°
커피	46	160°

[0062] 일반적으로, 초소수성 표면은 물에는 강하지만 기름에는 약한 소수성을 갖는바, 표면의 소수성 측정 시 물 이외의 다양한 표면장력을 갖는 액체들에 대한 소수성을 측정할 필요가 있다. 도 6에서 확인할 수 있는 바와 같이, 각각의 액체들은 상기 실리카 코팅층 상에 동그랗게 맺혀있었으며, 상기 모든 액체는 상기 실리카 코팅층과 150° 이상의 접촉각을 이루고 있었는 바, 상기 실리카 코팅층의 초소수성을 확인할 수 있었다.

[0063] 상기 액체들의 표면장력과 접촉각의 상관관계를 도 7의 (a)에 도시하였으며, 비교를 위하여, F-Si 표면 상에서의 표면장력과 접촉각의 상관관계를 함께 도시하였다. 상기 F-Si 표면은, 평평한 실리콘 기판 상에 불소 처리만 하여 본원 실시예의 실리카 코팅층과 화학적 요소를 동일하게 한 후, 표면의 거칠기(roughness)만을 제거한 아주 평평한 상태의 표면이다. 상기 액체들의 CCD(charge coupled device) 사진을 도 7의 (b)에 나타내

었다.

[0064] <실험예 6> 다양한 액체의 점착력(work of adhesion) 측정

[0065] 상기 실험예 5 에서 측정된 물, 글리세롤, 우유, 주스, 및 커피의 접촉각을 이용하여, 상기 실시예 1 에서 불소와 Si 의 몰비(F/Si)를 25% 로 조절하여 제조한 실리카 코팅층 상에서의 상기 액체들의 점착력 측정 결과를 도 8 에 도시하였다. 상기 점착력의 측정을 위하여, 먼저 Cassie-Baxter 방정식을 이용하여 각 액체들의 표면 분율(surface fraction, f_s)을 구하였다. 상기 Cassie-Baxter 방정식은 하기의 식 1 과 같다:

[0066] [식 1]

[0067]
$$\cos \theta = f_s \cdot (1 + \cos \theta_0) - 1;$$

[0068] 식 중, θ 는 본원의 실시예에 따른 실리카 코팅층 상에서의 각 액체들의 접촉각을 나타내고, θ_0 는 F-Si 표면에서의 각 액체들의 접촉각을 나타냄.

[0069] 이어서, Young-Duprè 방정식을 이용하여, 각 액체들의 점착력(Work of adhesion, W_{ad})을 측정하였고, 이를 도 8 에 도시하였다. 상기 Young-Duprè 방정식은 하기의 식 2 와 같다:

[0070] [식 2]

[0071]
$$W_{ad} = f_s \cdot \gamma \cdot (1 + \cos \theta);$$

[0072] 식 중, θ 는 본원의 실시예에 따른 실리카 코팅층 상에서의 각 액체들의 접촉각을 나타내고, γ 는 각 액체들의 표면장력을 나타내며, f_s 는 각 액체들의 표면 분율을 나타냄.

[0073] 도 8 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 상기 실시예 1 에서 불소와 Si 의 몰비(F/Si)를 25% 로 조절하여 제조한 실리카 코팅층은, F-Si 표면과 비교하여, 사용된 모든 액체들에 대하여 낮은 점착력을 보이며, 특히 물의 경우 가장 낮은 점착력을 보였다.

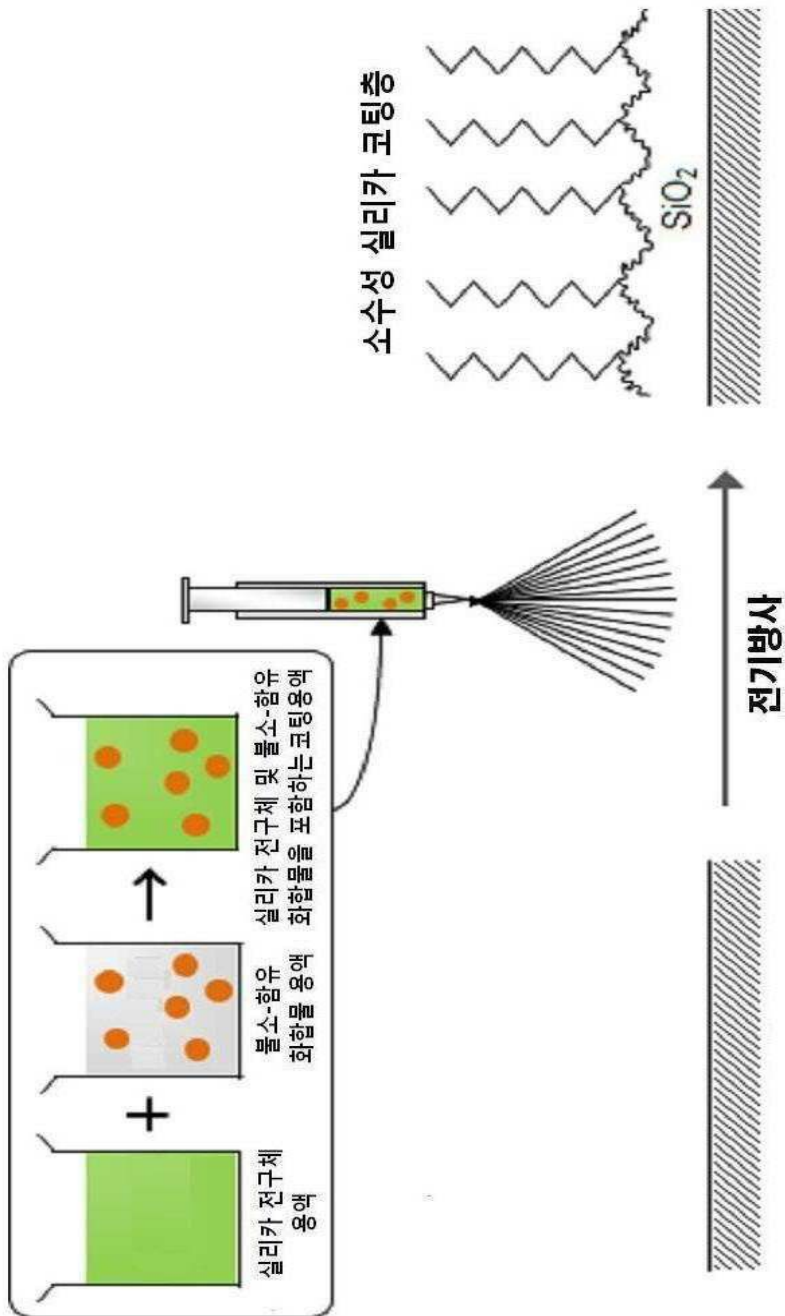
[0074] <실험예 7> 다양한 액체의 표면장력과 접촉각의 상관관계 측정

[0075] 상기 실시예 1 에서, 불소와 Si 의 몰비(F/Si)를 25% 로 조절하여 제조한 실리카 코팅층 상에, 표면장력이 공지되어 있는 디메틸포름아미드(DMF), 에틸렌글리콜, 글리세롤 및 물을 각각 떨어뜨린 후, 접촉각을 측정하여 이를 도 9 에 도시하였다. 도 9 에서 확인할 수 있는 바와 같이, 표면장력이 약 45 mN/m 이상인 액체의 경우, 상기 실시예 1 에서 불소와 Si 의 몰비(F/Si)를 25% 로 조절하여 제조한 실리카 코팅층에서의 접촉각이 약 150° 이상이 될 것임을 예측할 수 있다.

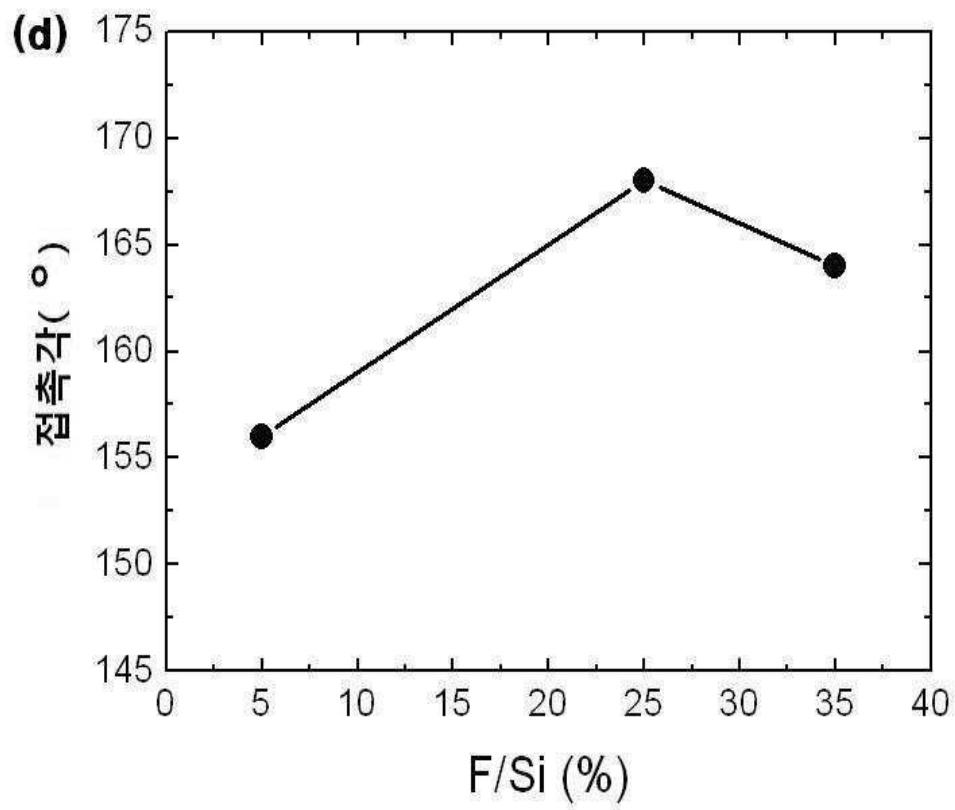
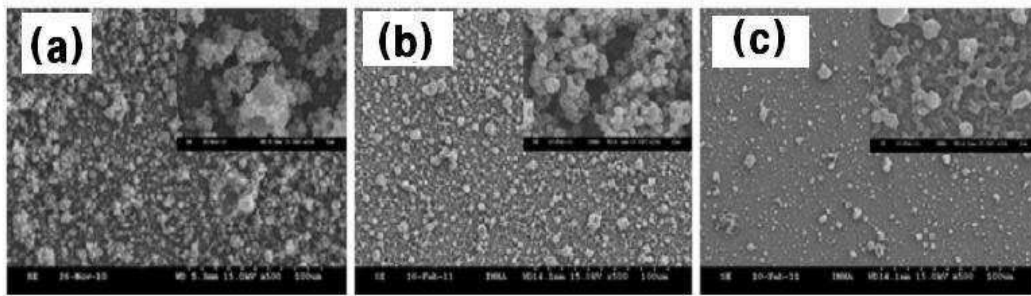
[0076] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본원을 상세하게 설명하였으나, 본원은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본원의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

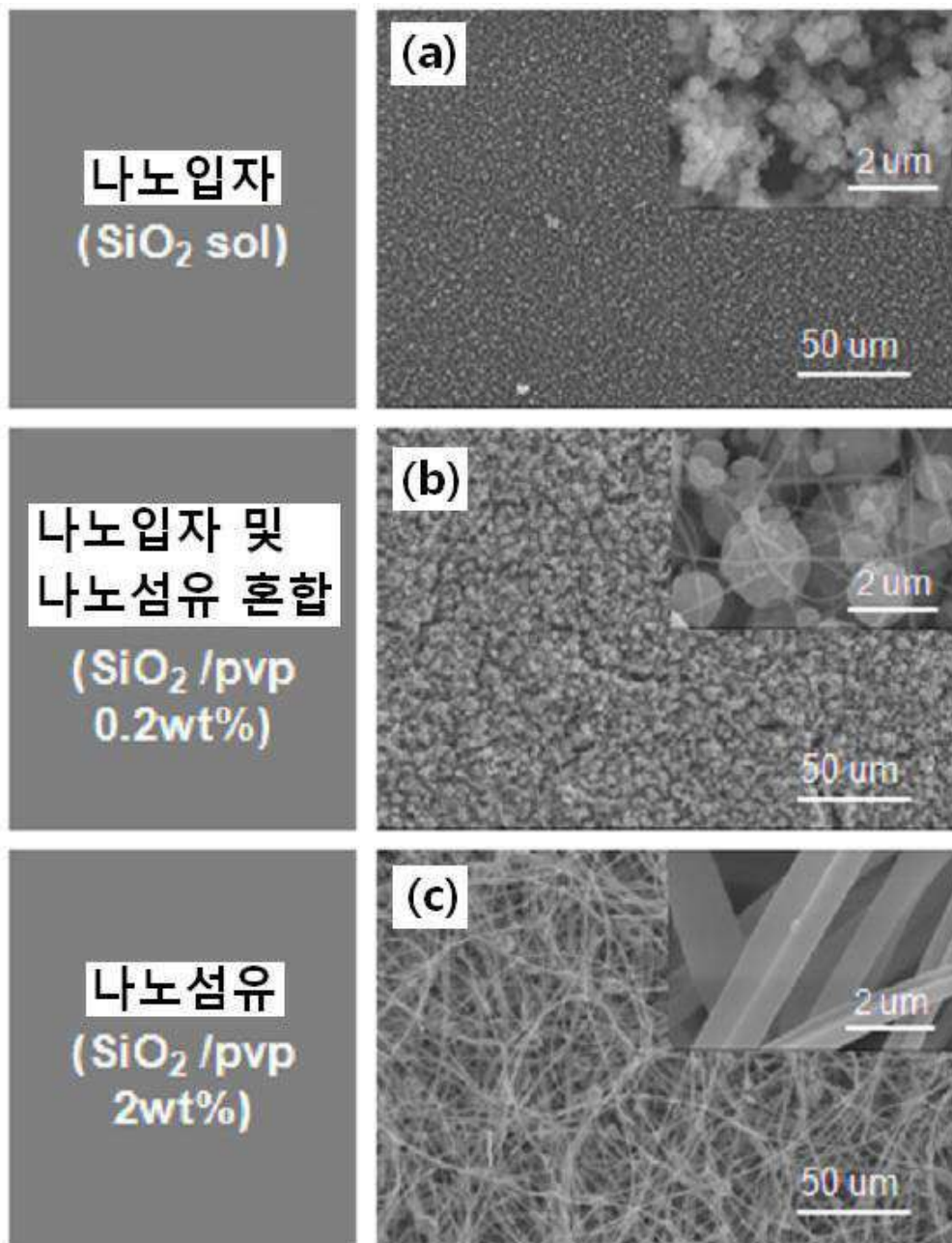
도면1



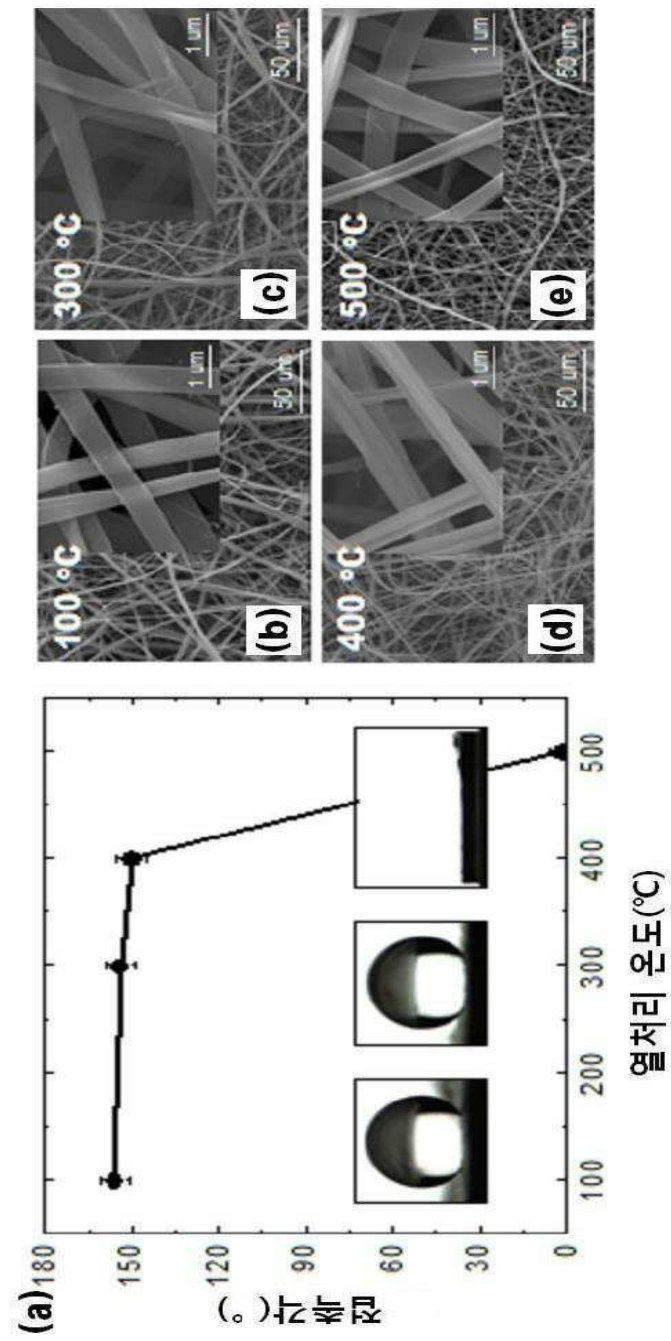
도면2



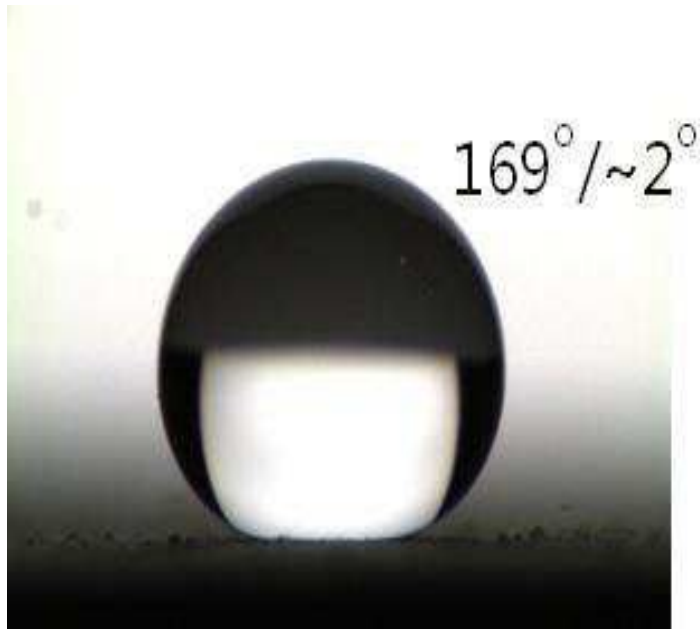
도면3



도면4



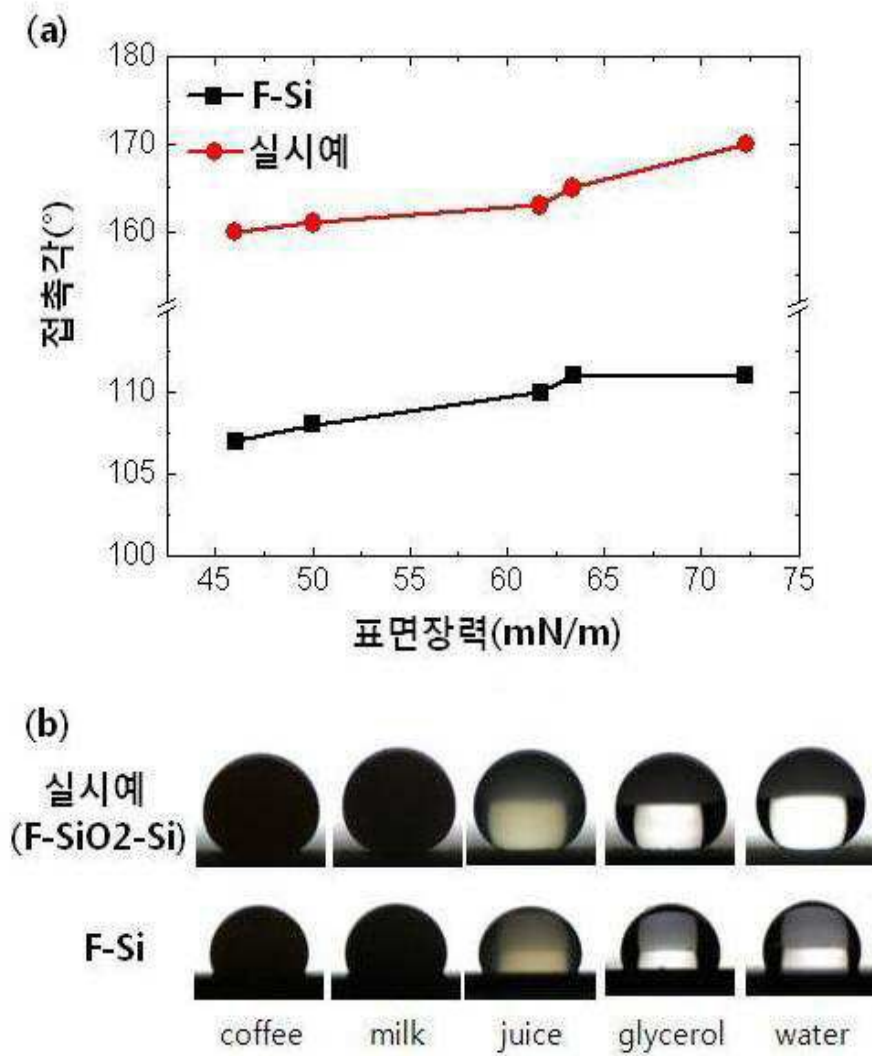
도면5



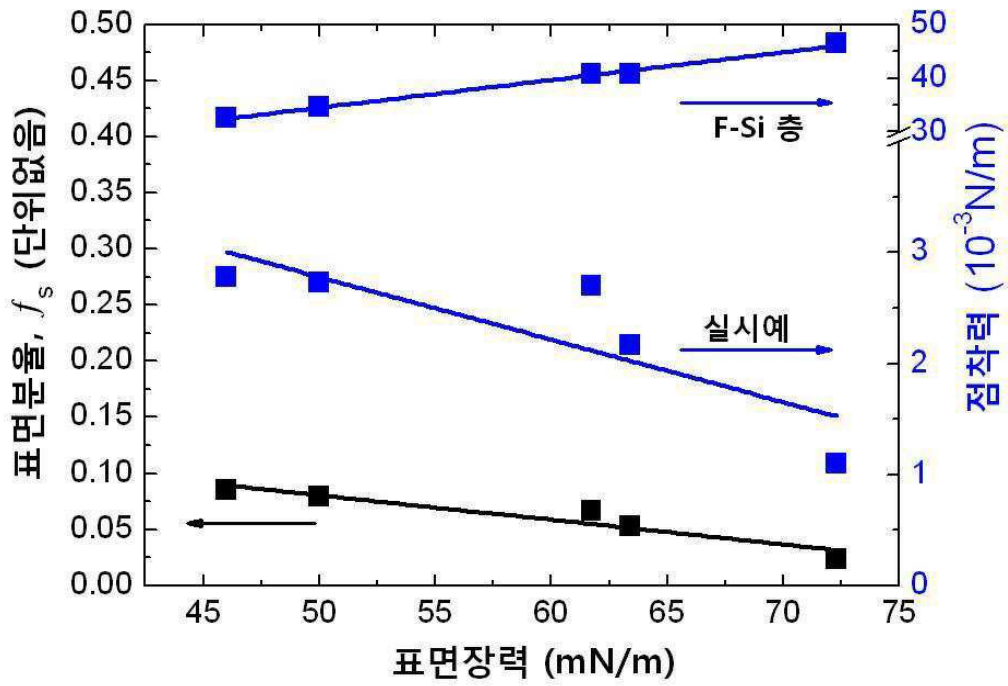
도면6



도면7



도면8



도면9

