



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월04일
(11) 등록번호 10-1874425
(24) 등록일자 2018년06월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/04 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 183/04 (2013.01)
C08G 77/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7025075
(22) 출원일자(국제) 2015년02월19일
심사청구일자 2016년09월09일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월09일
(65) 공개번호 10-2016-0122211
(43) 공개일자 2016년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/054626
(87) 국제공개번호 WO 2015/125866
국제공개일자 2015년08월27일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-032316 2014년02월21일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020060045524 A*
JP07048560 A*
JP2010248468 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
고쿠리츠켄큐카이하츠호진 상교기쥬츠 소고켄큐쇼
일본 도쿄도 치요다쿠 카스미가세키 1-3-1
- (72) 발명자
호즈미, 아츠시
일본4638560 아이치 나고야시 모리야마구 오아자
시모시다미 아자아나가호라 2266-98 고쿠리츠켄큐
카이하츠호진 상교기쥬츠 소고켄큐쇼 추부 센터
(내)
우라타, 치히로
일본4638560 아이치 나고야시 모리야마구 오아자
시모시다미 아자아나가호라 2266-98 고쿠리츠켄큐
카이하츠호진 상교기쥬츠 소고켄큐쇼 추부 센터
(내)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

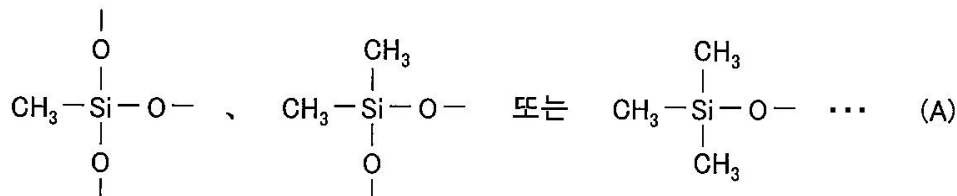
전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 양래청

(54) 발명의 명칭 발수 / 발유 피막 및 그 제조방법

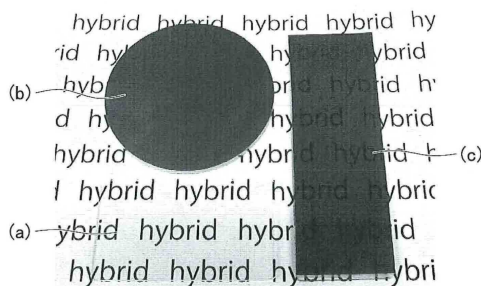
(57) 요약

본 발명의 일 양태는, 발수/발유 피막에 있어서, 고체 표면에 형성되어 있고, 화학식



로 나타내어지는 기로 종단되어 있으며, 실록산 결합에 의해 삼차원 가교 구조가 형성되어 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 5/16 (2013.01)

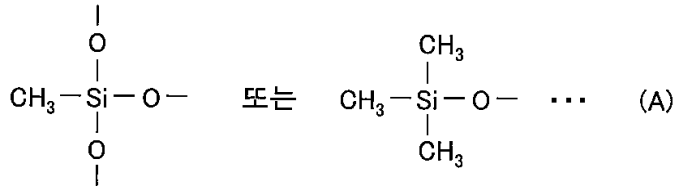
C09D 5/1681 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

고체 표면에 형성되어 있고, 화학식



로 나타내어지는 기로 종단되어 있으며, 실록산 결합만에 의해 삼차원 가교 구조가 형성되어 있고, 표면에서의 메틸기에 대한 알콕시기 및 히드록시기의 몰비가 0.1 이하인 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막.

청구항 2

제1항에 있어서,

제곱평균제곱근 거칠기(Rq)가 50nm 이하인 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식(A)에 포함되는 메틸기 이외의 유기기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고체 표면에 화학 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막.

청구항 6

제1항에 기재된 발수/발유 피막을 제조하는 방법으로서,

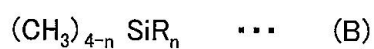
유기 실란 화합물을 유기 용매 중에 용해시켜서 전구체 용액을 제조하는 공정과,

당해 전구체 용액을 고체 표면에 도포하는 공정을 포함하고,

상기 유기 용매는 비프로톤성 용매(non-protic solvent)이며,

상기 유기 실란 화합물은,

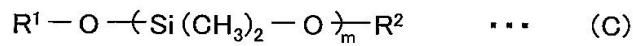
일반식



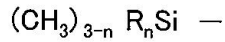
(단, n은 1, 2 또는 3 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)

로 나타내어지는 화합물,

일반식



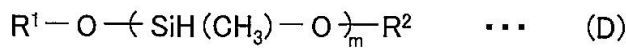
(단, m은 중합도이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 일반식



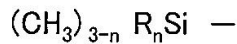
(단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

로 나타내어지는 화합물,

일반식



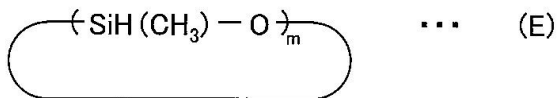
(단, m은 중합도이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 일반식



(단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

로 나타내어지는 화합물, 또는

일반식



(단, m은 중합도이다)

로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막 제조방법.

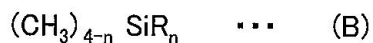
청구항 7

제1항에 기재된 발수/발유 피막을 제조하는 방법으로서,

액체의 유기 실란 화합물을 고체 표면에 흡착시키는 공정을 포함하고,

상기 유기 실란 화합물은,

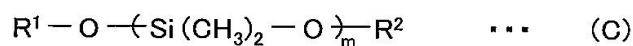
일반식



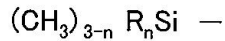
(단, n은 1,2 또는 3 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)

로 나타내어지는 화합물,

일반식



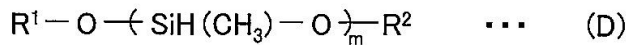
(단, m 은 중합도이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 일반식



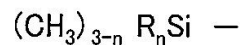
(단, n 은 1 또는 2 이고, R 은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

로 나타내어지는 화합물,

일반식



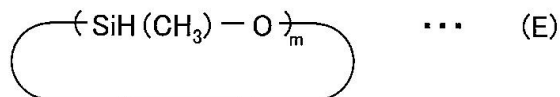
(단, m 은 중합도이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 일반식



(단, n 은 1 또는 2 이고, R 은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

로 나타내어지는 화합물, 또는

일반식



(단, m 은 중합도이다)

로 나타내어지는 화합물인 것을 특징으로 하는 발수/발유 피막 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 양태는 발수(撥水)/발유(撥油) 피막, 발수/발유 피막 제조방법 및 전구체 용액 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 표면에 액체 방울이 부착되면, 그 곳을 기점으로 부식, 열화, 오염이 진행된다. 예를 들어, 엔진 배기관은 단속적으로 고온에 노출되는데, 저온일 때에 물방울이 부착되거나 결로되면, 그 곳이 기점으로 되어 발청(發)하는 것이 알려져 있다. 또한, 고체 표면에 부착된 오일이 계속 고온에 노출되면, 탄화(炭化)하여 강하게 부착되므로, 시인성 저하, 마힘 등의 원인이 된다. 그리하여, 많은 공학 분야에서는, 고온에 노출되는 환경에서도 액체 방울을 제거하는 성능이 장시간에 걸쳐 저하되지 않는 재료, 표면 처리 등의 개발이 시도되고 있다.

[0003] 고체 표면에서 액체 방울의 동적 거동(동적 습윤성)은, 액체 방울을 제거하는 성능의 바로미터로서 최근 중요시 되고 있는데, 접촉각 히스테리시스로 평가할 수 있다(예를 들어, 특허문헌 1, 비특허문헌 1 참조). 접촉각 히스테리시스란, 전진 접촉각(θ_A)과 후퇴 접촉각(θ_R)의 차($\theta_A - \theta_R$)로 나타내어지는데, 그 값이 작을수록, 액체 방

울이 약간의 경사로도 고체 표면 위를 미끄러져 떨어진다. 즉, 접촉각 히스테리시스가 작은 고체의 표면은 액체 방울을 제거하는 성능이 우수하다고 할 수 있다. 반면, 접촉각 히스테리시스가 큰 고체의 표면은, 예를 들어, 정적 접촉각이 150°를 넘는 초발수 표면이더라도 액체 방울이 딱 고정된다.

[0004] 비특허문헌 2,3에는, 테실트리에톡시실란과 테트라메톡시실란을 혼합하여 조제한 도장액을 각종 기관에 도장하고 상온에서 건조시키면, 투명한 도장막이 얻어지는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 특개2010-222703호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) L.Gao and T.J.McCarthy, Langmuir, 22, 6234(2006)

(비특허문헌 0002) "발유성이 우수한 투명 도장막", [online], 2012년3월13일, 독립행정법인 산업기술종합연구소, [2013년2월15일 검색], 인터넷<URL: http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120313/pr20120313.html>

(비특허문헌 0003) C.Urata, D.F.Cheng, B.Mashedier and A.Hozumi, RSC Adv., 2, 9805(2012)

발명의 내용

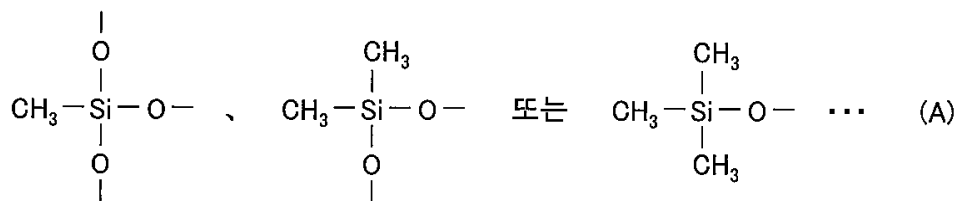
해결하려는 과제

[0007] 그러나, 도장막의 내열성 및 발수/발유성을 더욱 향상시킬 것이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명의 일 양태는, 상기 종래 기술이 갖는 문제점을 고려하여 내열성 및 발수/발유성이 우수한 발수/발유 피막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 양태는, 발수/발유 피막에 있어서, 고체 표면에 형성되어 있고, 화학식



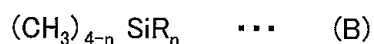
[0010]

[0011] 로 나타내어지는 기(基)로 종단(終端)되어 있으며, 실록산 결합에 의해 삼차원 가교 구조가 형성되어 있다.

[0012] 본 발명의 일 양태는, 발수/발유 피막 제조방법에 있어서, 유기 실란 화합물을 유기 용매 중에 용해시켜서 전구체 용액을 제조하는 공정과, 당해 전구체 용액을 고체 표면에 도포하는 공정을 포함하고,

[0013] 상기 유기 실란 화합물은,

[0014] 일반식

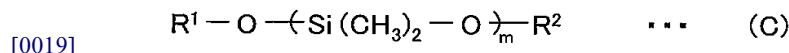


[0015]

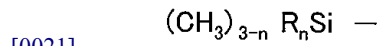
[0016] (단, n은 1,2 또는 3 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)

[0017] 로 나타내어지는 화합물,

[0018] 일반식



[0020] (단, m은 중합도이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 일반식

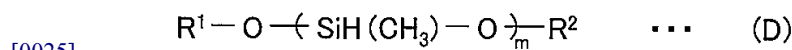


[0021]

[0022] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

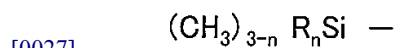
[0023] 로 나타내어지는 화합물,

[0024] 일반식



[0025]

[0026] (단, m은 중합도이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 일반식

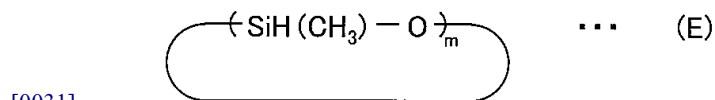


[0027]

[0028] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

[0029] 로 나타내어지는 화합물, 또는

[0030] 일반식



[0031]

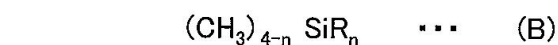
[0032] (단, m은 중합도이다)

[0033] 로 나타내어지는 화합물이다.

[0034] 본 발명의 일 양태는, 발수/발유 피막 제조방법에 있어서, 기체 또는 액체의 유기 실란 화합물을 고체 표면에 흡착시키는 공정을 포함하고,

[0035] 상기 유기 실란 화합물은,

[0036] 일반식

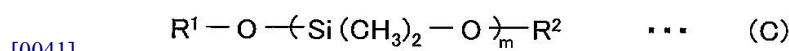


[0037]

[0038] (단, n은 1,2 또는 3 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)

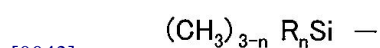
[0039] 로 나타내어지는 화합물,

[0040] 일반식



[0041]

[0042] (단, m은 중합도이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 일반식

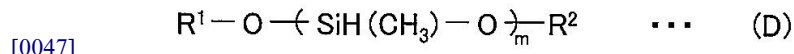


[0043]

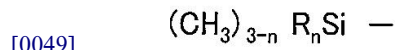
[0044] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

[0045] 로 나타내어지는 화합물,

[0046] 일반식



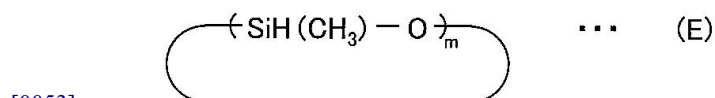
[0048] (단, m은 중합도이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 일반식



[0050] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

[0051] 로 나타내어지는 화합물, 또는

[0052] 일반식



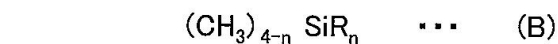
[0054] (단, m은 중합도이다)

[0055] 로 나타내어지는 화합물이다.

[0056] 본 발명의 일 양태는, 유기 실란 화합물을 유기 용매 중에 용해시켜서 전구체 용액을 제조하는 방법으로서,

[0057] 상기 유기 실란 화합물은,

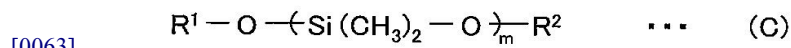
[0058] 일반식



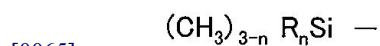
[0060] (단, n은 1,2 또는 3 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)

[0061] 로 나타내어지는 화합물,

[0062] 일반식



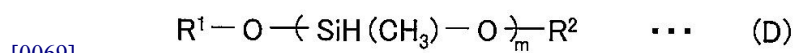
[0064] (단, m은 중합도이고, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 일반식



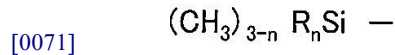
[0066] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

[0067] 로 나타내어지는 화합물,

[0068] 일반식



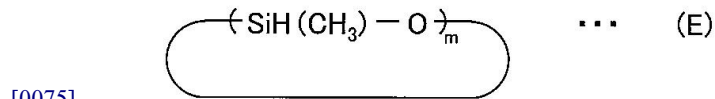
[0070] (단, m은 중합도이고, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 일반식



[0072] (단, n은 1 또는 2 이고, R은 탄소수가 1이상 6이하인 알콕시기, 클로로기 또는 아세톡시기이다)로 나타내어지는 기 또는 수소 원자이다)

[0073] 로 나타내어지는 화합물, 또는

[0074] 일반식



[0076] (단, m은 중합도이다)

[0077] 로 나타내어지는 화합물이다.

발명의 효과

[0078] 본 발명의 일 양태에 의하면, 내열성 및 발수/발유성이 우수한 발수/발유 피막을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0079] 도 1은 실시예 1의 시험편의 외관을 나타내는 사진이다.

도 2는 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 대한 내열 시험3의 결과를 나타내는 사진이다.

도 3은 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 대한 내열 시험4의 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)과 비교예 3의 시험편에 대한 내열 시험5의 결과를 나타내는 사진이다.

도 5는 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 대한 내열 시험6의 결과를 나타내는 도면이다.

도 6은 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 대한 내열 시험7의 결과를 나타내는 도면이다.

도 7은 실시예 1의 시험편(폴리이미드 필름)과 비교예 4의 시험편에 대한 내열 시험8의 결과를 나타내는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 이어서, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 도면과 함께 설명한다.

[0081] 발수/발유 피막은, 고체 표면에 형성되어 있고, 화학식(A)로 나타내어지는 기(基)로 종단(終端)되어 있으며, 실록산 결합에 의해 삼차원 가교 구조가 형성되어 있다. 그러므로, 발수/발유 피막은, 화학식(A)로 나타내어지는 기가 표면에 존재한다.

[0082] 발수/발유 피막의 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)는, 일반적으로 50nm 이하이고, 1nm 이하인 것이 바람직하며, 0.5nm 이하이면 더욱 바람직하다. 발수/발유 피막의 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)가 50nm를 초과하면, 발유성 또는 투명성이 저하된다.

[0083] 화학식(A)로 나타내어지는 기는 내열성이 우수하여 대기중에서 450℃ 이상의 내열성을 나타내므로, 발수/발유 피막은 450℃까지 그 기능을 유지할 수 있다.

[0084] 발수/발유 피막은 표면에 존재하는 메틸기의 사이에 충분한 공간이 존재하는 것이 바람직하다. 이로써, 표면에 존재하는 메틸기의 회전 운동이 저해받지 않는다.

[0085] 발수/발유 피막 표면에서 메틸기에 대한 알콕시기 및 히드록시기의 몰비는, 일반적으로 0.1 이하이고, 0.05 이하인 것이 바람직하며, 알콕시기 또는 히드록시기가 표면에 존재하지 않으면 특히 바람직하다. 발수/발유 피막 표면에서 메틸기에 대한 알콕시기 및 히드록시기의 몰비가 0.1을 초과하면, 발수/발유 피막의 발수/발유성이 저

하될 수 있다.

- [0086] 한편, 발수/발유 피막 표면에서 메틸기에 대한 알콕시기 및 히드록시기의 몰비는, Cassie식을 이용하여 산출할 수 있다.
- [0087] 발수/발유 피막이 우수한 발수/발유성을 나타내기 위해서는, 표면에 존재하는 메틸기의 운동성이 "liquid-like"적인 거동을 나타낼 필요가 있는데, 이를 위해서는 메틸기에게 회전 운동을 가능하게 하는 공간이 존재할 필요가 있다.
- [0088] 예를 들어, 메틸기 대신에 페닐기가 표면에 존재하면, 페닐기는 $\pi-\pi$ 상호 작용에 의해 조밀하게 집합하는 성질이 있어서, "liquid-like"적인 운동성을 나타내지 않는다.
- [0089] 또한, 피막 표면에 알콕시기 및/또는 히드록시기가 소정량 존재하면, 그 곳을 기점으로 하여 액체 방울이 미끄러져 떨어지는 성질이 저하될 수 있다.
- [0090] 또한, 피막 표면에 알콕시기가 존재하는 경우, 150℃ 이상으로 가열되면 알콕시기가 알코올로서 탈착(desorption)되어 실라놀기가 생성될 수 있다.
- [0091] 히드록시기 또는 알콕시기가 표면으로 노출되는 것을 억제하기 위해, 후술하는 전구체 용액 안에서 가수 분해 및 축중합을 충분히 진행시키는 것이 바람직하다.
- [0092] 발수/발유 피막은, 화학식(A)로 나타내어지는 기(基)에 포함되는 메틸기 이외의 유기기(有機基)를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 화학식(A)로 나타내어지는 기에 포함되는 메틸기 이외의 유기기를 포함하는 피막은, 고열에 노출된 경우에 유기기가 열분해되어, 표면이 조면(粗面)화하거나 열 분해물에 의해 표면이 오염될 수 있다.
- [0093] 발수/발유 피막이 표면에 형성되어 있지 않은 고체의 투과율에 대한 발수/발유 피막이 표면에 형성되어 있는 고체의 투과율의 비는 일반적으로 0.95 이상이다.
- [0094] 발수/발유 피막은 고체의 표면에 화학 결합되어 있는 것이 바람직하다. 그리하여, 발수/발유 피막의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0095] 고체로는, 특별히 한정되지는 않으나, 금속, 금속 산화물, 합금, 반도체, 폴리머, 세라믹, 유리 등을 들 수 있다.
- [0096] 고체의 표면 형상으로는, 특별히 한정되지는 않으나, 평면, 곡면, 요철면, 다공(多孔)면 등을 들 수 있고, 2종류 이상을 병용할 수도 있다.
- [0097] 발수/발유 피막은 가요성이 우수하므로, 폴리머 필름, 금속박 등에 코팅하여도 굽힘에 의한 크랙, 박리 등의 발생을 억제할 수 있다.
- [0098] 발수/발유 피막은, 유기 실란 화합물을 유기 용매 중에 용해시켜서 제조되어 있는 전구체 용액을 고체 표면에 도포하거나 기체 또는 액체 유기 실란 화합물을 고체 표면에 흡착시킴으로써 형성할 수 있다. 여기에서, 유기 실란 화합물은 일반식 (B), (C), (D) 또는 (E)로 나타내어지는 화합물이다.
- [0099] 한편, 전구체 용액을 제조할 때에 유기 실란 화합물을 가수 분해 및 축중합시킬 수도 있다.
- [0100] 표면에 전구체 용액이 도포된 고체는, 일반적으로 대기압 하에서 용매를 휘발시켜 유기 실란 화합물을 결합시킨다.
- [0101] 용매를 휘발시키는 온도는 일반적으로 0~100℃이며 15~30℃인 것이 바람직하다.
- [0102] 용매를 휘발시키는 시간은 일반적으로 0~60초이며 0~15초인 것이 바람직하다.
- [0103] 또한, 표면에 유기 실란 화합물을 흡착시키는 고체는, 일반적으로 대기압 하에서 가열하여 유기 실란 화합물을 결합시킨다.
- [0104] 고체를 가열하는 온도는 일반적으로 50~500℃이며 100~350℃인 것이 바람직하다.
- [0105] 고체가 폴리머인 경우에는, 밀착성을 더욱 향상시키기 위해, 산소 플라즈마, 오존, 자외선, 진공 자외광 등을 이용하여 고체 표면을 전처리한 후에 고체 표면에 전구체 용액을 도포하거나 기체 또는 액체 유기 실란 화합물을 흡착시키는 것이 바람직하다.
- [0106] 유기 용매는 증기압이 물보다 큰 것이 바람직하다.

- [0107] 유기 용매로는, 물과 섞일 수 있으며 유기 실란 화합물 및 그 축중합물을 용해할 수 있다면, 특별히 한정되지는 않으나, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 테트라히드로푸란, 아세톤 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 프로톤성 용매(protic solvent)를 사용하면 발수/발유 피막의 표면에 알콕시기로서 잔존할 수 있으므로, 비프로톤성 용매(non-protic solvent)인 것이 바람직하다.
- [0108] 전구체 용액은, 유기 실란 화합물의 가수 분해를 촉진할 수 있는 촉매를 더 포함하는 것이 바람직하다. 촉매에 의해 축중합 속도를 제어할 수 있으므로, 가용 시간(pot life)이 상온 환경에서 30일 이상인 전구체 용액을 조제할 수 있다. 이러한 전구체 용액은, 실라놀기의 축중합 속도가 느리므로 상온 환경에서 30일 이상 방치한 후에 사용할 수 있다.
- [0109] 촉매로는, 특별히 한정되지는 않으나, 염화 수소, 초산, 인산 등을 들 수 있다.
- [0110] 전구체 용액의 도포 방법으로는, 특별히 한정되지는 않으나, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 롤러 코팅법, 바 코팅법, 잉크젯 코팅법, 그라비아 코팅법, 스프레이법, 디스펜서법, 노즐 코팅법, 슬릿 코팅법, 다이 코팅법, 블레이드 코팅법, 나이프 코팅법, 와이어 바 코팅법, 스크린 인쇄법 등을 들 수 있다.
- [0111] 전구체 용액 중 유기 실란 화합물의 농도를 유기 용매로 조정함으로써, 발수/발유 피막의 막두께를 제어할 수 있다.
- [0112] 또한, 전구체 용액과, 금속 알콕시드가 유기 용매 안에 용해되어 있는 용액 중에서 금속 알콕시드를 가수 분해 및 축중합하여 조제되어 있는 용액과의 혼합액, 또는, 전구체 용액과, 퍼히드로폴리실라잔(perhydropolysilazane)이 유기 용매 안에 용해되어 있는 용액과의 혼합액을 고체 표면에 도포함으로써, 발수/발유 피막을 형성할 수도 있다.
- [0113] 금속 알콕시드로는, 특별히 한정되지는 않으나, 일반식
- [0114]
$$M(OR)_n$$
- [0115] (단, n은 1~4의 정수이고, M은 Al, Hf, Si, Ti, Sn 또는 Zr이며, R은 탄소수가 1~15인 알킬기이다)
- [0116] 으로 나타내어지는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0117] 퍼히드로폴리실라잔은, 일반식
- [0118]
$$\text{—}(\text{SiH}_2\text{—NH})_m\text{—}$$
- [0119] (단, m은 중합도이다)
- [0120] 으로 나타내어지는 화합물이다.
- [0121] 발수/발유 피막의 막두께는 일반적으로 10nm~10 μ m 이하이며 200nm~1 μ m인 것이 바람직하다.
- [0122] 발수/발유 피막은, 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체에 대한 접촉각 히스테리시스를 10° 이하로 함과 함께, 5 μ L 이상의 액체 방울을 10° 이하의 전락각(轉落角)으로 미끄러 떨어뜨릴 수 있다.
- [0123] 한편, 접촉각 히스테리시스는, 전진 접촉각을 θ_A [°], 후퇴 접촉각을 θ_R [°]라고 하면, 식 $\theta_A - \theta_R$ 로부터 산출할 수 있다.
- [0124] 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체로는, 특별히 한정되지는 않으나, n-펜탄, n-헥산, 에탄올, 메탄올, 실리콘 오일, 아세톤, 벤젠, n-헥사데칸, 에틸렌글리콜, 요오드메탄, 물 등을 들 수 있다.
- [0125] 또한, 발수/발유 피막은, 유기 실란 화합물의 가수 분해에 의해 생성되는 실라놀기가 높은 반응성을 가지므로, 고체 표면에 대해 우수한 밀착성을 나타낸다.
- [0126] 유기 실란 화합물의 축중합물은 일반적으로 실록산 결합(Si-O결합), C-Si 결합, C-H 결합 이외의 결합 양식을 포함하지 않으므로, 발수/발유 피막은 대기 분위기에서 450℃에서 한 시간 이상 가열하여도 액체 방울을 제거하는 성능이 저하되지 않는다. 또한, 발수/발유 피막은 대기 분위기에서 350℃에서 24시간 이상 가열하여도 액체 방울을 제거하는 성능이 저하되지 않는다.
- [0127] 발수/발유 피막은 내열성 및 밀착성이 우수하므로, 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체 속에 끓는점 이하의 온도에

서 24시간 이상 침지하여도, 액체 방울을 제거하는 성능이 저하되지 않는다.

- [0128] 발수/발유 피막은, 액체 방울의 표면 장력이 온도 변화에 대해 크게 변화하므로, 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체의 끓는점 이하에서 가열 및 냉각을 반복하면 액체에 대한 정적 접촉각이 가역적으로 변화한다.
- [0129] 발수/발유 피막은, 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체의 끓는점 이하의 온도에서 가열하면, 액체의 표면 장력 및 점도가 저하되므로 액체의 미끄러져 떨어지는 성질이 향상된다(전락각이 작아진다).
- [0130] 발수/발유 피막은 가소성이 우수하므로, 50회 이상 굽힘을 반복하여도 액체의 미끄러져 떨어지는 성질이 저하되지 않는다.
- [0131] 발수/발유 피막은, 수평으로 가만히 두고 표면 장력이 18~73dyn/cm인 액체의 응고점 이상 끓는점 이하의 범위에서 온도 구배를 부여한 경우, 액체와의 계면에서 표면 장력의 구배가 발생하여 마랑고니 대류가 발생하므로, 액체 방울이 자발적으로 이동한다.
- [0132] 그리하여, 발수/발유 피막은, 예를 들어, 장시간 고온에 노출되는 자동차 등의 엔진 내부로의 윤활·활유(滑油)성 부여, 배기관/금속재료의 부식 방지, 오일 펌프 내부 투명 창틀의 시인성 향상, 플럭스 침입 방지, 증류탑의 기름때 부착 방지, 후라이팬의 찌꺼기 부착 방지, 액체 방울의 구동을 이용한 액츄에이터 등에 응용할 수 있다.
- [0133] <실시예>
- [0134] 이어서, 실시예에 따라 본 발명을 구체적으로 설명하나, 본 발명은 실시예에 의해 한정되지 않는다. 한편, "부"는 "질량부"를 의미한다.
- [0135] [실시예 1]
- [0136] 메틸트리에톡시실란 33부, 0.01M 염산5부 및 에탄올 62부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.
- [0137] 유리판, 스테인레스 강판(SUS304) 및 폴리이미드필름에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 100℃로 설정한 오븐에서 24시간 가열하여 막두께가 800nm, 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)가 0.3nm 이하인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.
- [0138] 도 1에, 얻어진 시험편의 외관을 나타내었다. 한편, 도 1(a),(b),(c)는 각각 유리판, 스테인레스 강판 및 폴리이미드 필름이다.
- [0139] 도 1로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은 투명성 및 밀착성이 우수함을 알 수 있다.
- [0140] [비교예 1]
- [0141] 테트라메톡시실란 20부, 데실트리에톡시실란 4.5부, 에탄올 65부 및 0.01M 염산 10부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.
- [0142] 유리판 및 스테인레스 강판(SUS304)에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 실온에서 24시간 가만히 두어 막두께가 700nm, 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)가 1.1nm인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.
- [0143] [비교예 2]
- [0144] 테트라메톡시실란 7.8부, (헵타데카플루오르-1,1,2,2-테트라히드로데실)트리메톡시실란FAS17(Gelest사 제조) 3.9부, 이소프로판올 84부 및 0.01M 염산 4부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.
- [0145] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 실온에서 24시간 가만히 두어 막두께가 500nm, 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)가 0.82nm인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.
- [0146] [비교예 3]
- [0147] 실시예 1에서의 스테인레스 강판(SUS304)을 시험편으로 사용하였다.
- [0148] [비교예 4]
- [0149] 실시예 1에서의 폴리이미드 필름을 시험편으로 사용하였다.
- [0150] [제곱평균제곱근 거칠기(Rq)]

[0151] AFM으로부터 얻어진 이미지에 기초하여 제곱평균제곱근 거칠기(Rq)를 산출하였다.

[0152] 이어서, 실시예 1 및 비교예 1~3의 시험편을 사용하여 이하의 내열 시험을 실시하였다.

[0153] [내열시험 1]

[0154] 소정 온도로 설정한 오븐에서 실시예 1의 시험편(유리판)을 1시간 가열한 후, 물 및 n-헥사데칸에 대한 동적 접촉각(전진 접촉각(θ_A) 및 후퇴 접촉각(θ_R))을 측정하여 접촉각 히스테리시스를 산출하였다.

[0155] 표 1에, 가열 전후의 실시예 1 시험편(유리판)의 접촉각 값을 나타낸다.

[0156] [표 1]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	91	84	7	36	30	6
150	92	85	7	34	30	4
200	98	87	11	34	30	4
250	95	83	12	33	28	5
300	104	93	11	35	31	4
350	98	88	10	35	31	5
400	103	92	10	36	30	6
450	101	92	9	38	34	4
500	50	30	20	7	-	-

[0157]

[0158] 한편, 오븐 설정 온도에서의 "-"는 가열하기 전임을 의미하고, θ_A , θ_R 및 접촉각 히스테리시스에서의 "-"는 발수/발유 피막의 발수성 또는 발유성이 저하되어 접촉각을 측정할 수 없었음을 의미한다.

[0159] [접촉각 히스테리시스]

[0160] 접촉각계((주)교와계면 제조)를 사용하여 물 및 n-헥사데칸에 대한 동적 접촉각(전진 접촉각(θ_A) 및 후퇴 접촉각(θ_R))을 측정한 후, 식 $\theta_A - \theta_R$ 로부터 접촉각 히스테리시스를 산출하였다.

[0161] [내열시험 2]

[0162] 소정 온도로 설정한 오븐에서 실시예 1, 비교예 1,2의 시험편(유리판)을 24시간 가열한 후, 물 및 n-헥사데칸에 대한 접촉각 히스테리시스를 측정하였다.

[0163] 표 2~4에 각각, 가열 전후의 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2의 시험편(유리판)의 접촉각 값을 나타낸다.

[0164] [표 2]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	91	84	7	36	30	6
150	97	88	9	36	30	6
200	101	89	12	34	30	4
250	102	90	12	39	34	5
300	103	91	11	38	33	4
350	105	92	13	39	33	6
400	81	68	13	29	-	-
450	55	16	39	-	-	-
500	54	27	27	-	-	-

[0165]

[0166] [표 3]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	107	96	11	28	27	2
150	82	74	8	13	-	-
200	-	-	-	-	-	-
250	-	-	-	-	-	-
300	-	-	-	-	-	-
350	-	-	-	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-
450	-	-	-	-	-	-
500	-	-	-	-	-	-

[0167]

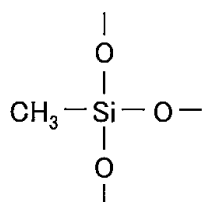
[0168] [표 4]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	106	98	9	59	54	5
150	108	98	9	59	54	5
200	103	91	12	55	49	6
250	96	75	21	52	45	7
300	81	59	22	47	40	7
350	26	-	-	5	-	-
400	-	-	-	-	-	-
450	-	-	-	-	-	-
500	-	-	-	-	-	-

[0169]

[0170] 한편, 오픈 설정 온도에서의 "-"는 가열하기 전임을 의미하고, θ_A , θ_R 및 접촉각 히스테리시스에서의 "-"는 발수/발유 피막의 발수성 또는 발유성이 저하되어 접촉각을 측정할 수 없었음을 의미한다.

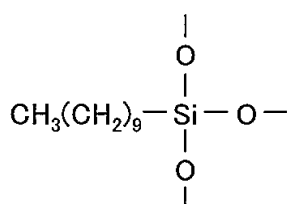
[0171] 표 1~4로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은, 내열성이 우수하며, 고온에서 장시간 노출되더라도 액체 방울을 제거하는 성능이 지속 가능함을 알 수 있다. 이것은 화학식



[0172] 으로 나타내어지는 기가 표면에 존재하기 때문인 것으로 생각된다.

[0173]

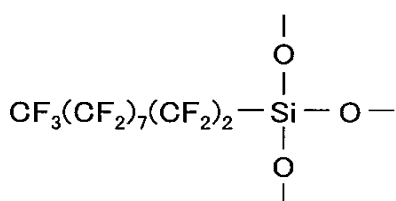
[0174] 이에 대해, 비교예 1의 발수/발유 피막은, 화학식



[0175] 으로 나타내어지는 기가 표면에 존재하므로, 고온에서 장시간 노출되면 액체 방울을 제거하는 성능을 지속할 수 없다. 또한, 실라놀기가 표면에 존재하므로 발수/발유성이 열화된다.

[0176]

[0177] 또한, 비교예 2의 발수/발유 피막은, 화학식



[0178] 으로 나타내어지는 기가 표면에 존재하므로, 고온에서 장시간 노출되면 액체 방울을 제거하는 성능을 지속할 수 없다. 또한, 실라놀기가 표면에 존재하므로 발수/발유성이 열화된다.

[0179]

[0180] [내열시험 3]

[0181] 250℃로 설정한 오일 베스(oil bath)에 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)을 5분간 침지한 후, 실온 또는 250℃의 환경 하에서 5rpm으로 30시간 회전시켰다. 이 때, 오일 베스용 오일로는, m-비스(m-페녹시페녹시)벤젠(m-5P4E)을 사용하였다.

[0182] 도 2에, 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)의 내열시험 3의 결과를 나타낸다. 한편, 도 2(a),(b),(c),(d)는 각각, 오일 베스에 침지한 직후의 상태, 실온에서 회전시킨 직후의 상태, 250℃에서 회전시킨 직후의 상태 및 250℃에서 30시간 회전시킨 후의 상태이다.

[0183] 도 2로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은 실온에서 점도가 높은 액체를 가열하여 유동성을 부여하고 액체의 미끄러져 떨어지는 성질을 향상시킴으로써, 표면의 청정성이 유지 가능함을 알 수 있다.

[0184] [내열시험 4]

[0185] 25℃의 환경에서 실리콘 오일을 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 떨어뜨린 후, 230℃까지 승온했다가 25℃까지 냉각하는 사이클을 반복하여, 25℃ 및 230℃에서 물에 대한 동적 접촉각을 측정하였다.

[0186] 도 3에, 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)의 내열시험 4의 결과를 나타낸다.

[0187] 도 3으로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은 온도 변화에 의해 액체 방울의 미끄러져 떨어지는 성질, 구동성을

제어할 수 있음을 알 수 있다.

- [0188] [내열시험 5]
- [0189] 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)과 비교예 3의 시험편을 5° 경사시킨 후, 표면에 수지 함유 땀납을 가만히 얹어 놓고 200℃까지 승온하였다.
- [0190] 도 4에, 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)과 비교예 3의 시험편에 대한 내열 시험 5의 결과를 나타낸다.
- [0191] 도 4로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막의 표면에서는, 땀납과 함께 용해된 수지가 미끄러져 떨어짐을 알 수 있다. 이와 같은 특성은, 고온에 노출되는 파이프의 내부에서 액체 방울이 잔존하거나 고화(固化)함에 따른 막힘을 방지하는 데에 효과적이다.
- [0192] 이에 대해, 비교예 3의 시험편 표면에서는, 땀납과 함께 용해된 수지가 잔류함을 알 수 있다.
- [0193] [내열시험 6]
- [0194] m-비스(m-페녹시페녹시)벤젠(m-5P4E), m-(m-페녹시페녹시)디페닐(m-4P2E), 실리콘오일PMM-0025(Gelest사 제조) 및 실리콘오일PMM-0021(Gelest사 제조)을 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)에 떨어뜨리고, 시험편의 표면 온도를 소정 온도로 설정한 후 시험편을 경사시켜 전락각(falling angle)을 측정하였다.
- [0195] 도 5에, 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)의 내열시험 6의 결과를 나타낸다.
- [0196] 도 5로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은, 사용 환경이 고온이 됨에 따라 액체 방울의 전락각이 저하되는 경향이 있는 점, 즉, 액체 방울을 제거하는 성능이 향상됨을 알 수 있다. 이는, 온도의 상승에 따라 액체 방울의 표면 장력 및 점도가 저하되기 때문이라고 생각된다.
- [0197] [내열시험 7]
- [0198] 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)의 한쪽을 230℃로 반대쪽을 50℃로 설정하고, 고온쪽에 실리콘 오일(silicone oil)을 가만히 얹어 놓았다.
- [0199] 도 6에, 실시예 1의 시험편(스테인레스 강판)의 내열시험 7의 결과를 나타낸다.
- [0200] 도 6으로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막 표면을 액체 방울이 고온쪽에서부터 저온쪽을 향해 이동함을 알 수 있다. 특히, 실리콘 오일PMM-0021(Gelest사 제조)의 이동 거리(35mm)는, m-비스(m-페녹시페녹시)벤젠(m-5P4E)의 이동 거리(10mm)의 약 3.5배로 되었다. 이 차이는, 표면 장력의 온도 의존성은 물질 고유의 것인데 실리콘 오일 쪽이 표면 장력의 변화율이 작은 점에 원인이 있다고 생각된다. 또한, 이제까지 이러한 온도 구배에 따른 액체 방울의 자발적 이동 현상에 관한 보고가 몇 개 알려져 있으나, 고온측 표면 온도는 일반적으로 100℃ 이하이고, 액체 방울의 이동 거리도 10mm 미만이었다. 한편, 실시예 1의 발수/발유 피막은 내열성이 우수하므로 표면 온도가 200℃ 이상이어도 액체 방울의 자발적인 이동 현상이 일어난다는 것이 명백해졌다. 또한, 실시예 1의 발수/발유 피막은, 최대 450℃의 고온 내구성을 가지므로, 표면에 큰 온도 구배를 부여할 수 있다. 그리하여, 종래와 비교하여 액체 방울의 이동 거리를 크게 늘릴 수 있게 되었다고 생각된다.
- [0201] [내열시험 8]
- [0202] 실시예 1의 시험편(폴리이미드 필름)과 비교예 4의 시험편에 대해 50회 굽힘을 반복한 후, 250℃로 설정한 오일 베스에 시험편을 5분간 침지하였다. 이 때, 오일 베스용 오일로는 m-비스(m-페녹시페녹시)벤젠(m-5P4E)을 사용하였다.
- [0203] 도 7에, 실시예 1의 시험편(폴리이미드 필름)과 비교예 4의 시험편에 대한 내열시험 8의 결과를 나타낸다.
- [0204] 도 7로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은 가소성이 우수하여 액체의 미끄러져 떨어지는 성질을 향상시킴으로써 표면 청정성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.
- [0205] 이에 대해, 비교예 4의 시험편 표면에는 오일 베스용 오일이 부착됨을 알 수 있다(점선부 참조).
- [0206] 이상의 결과로부터, 실시예 1의 발수/발유 피막은, 내열성 및 가소성이 우수하고, 액체 방울을 제거하는 성능을 고체 표면에 부여할 수 있을 뿐 아니라, 온도 변화나 온도 구배에 의해 액체 방울의 미끄러져 떨어지는 성질·구동성을 제어할 수 있으므로, 열에 의한 액체 방울 이송을 이용한 마이크로 유로 등으로의 응용 전개가 기대된다.

[0207] [실시예 2]

[0208] 메틸트리에톡시실란 33부, 0.01M 염산 5부 및 에탄올 62부를 혼합한 후, 실온에서 소정 시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.

[0209] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 100℃로 설정한 오븐에서 24시간 가열하여 막두께가 800nm, 제곱평균 제곱근 거칠기(Rq)가 0.3nm이하인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.

[0210] 표 5에 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0211] [표 5]

교반 시간 [h]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
24	91	86	5	35	33	2
96	99	85	14	34	27	6
120	99	85	15	35	29	5
192	103	92	11	34	28	6
288	90	87	2	34	26	8

[0212]

[0213] [실시예 3]

[0214] 퍼히드로폴리실라잔 3부, 디부틸에테르 27부 및 N,N,N',N'-테트라메틸헥산디아민(촉매량)을 혼합한 후, 소정량의 폴리히드로메틸실록산(PHMS)을 첨가하여 전구체 용액을 얻었다.

[0215] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 100℃로 설정한 오븐에서 24시간 가열하여 막두께가 1000nm, 제곱평균 제곱근 거칠기(Rq)가 1nm이하인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.

[0216] 표 6에 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0217] [표 6]

PHMS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
0.75	102	93	9	26	21	4
1.5	101	94	7	25	20	5
3	102	98	4	28	25	3
6	100	95	5	32	28	4

[0218]

[0219] 이어서, 300℃로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0220] 표 7에 가열한 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0221] [표 7]

PHMS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
0.75	94	87	7	27	21	7
1.5	96	82	14	22	22	0
3	98	85	13	30	27	3
6	95	84	12	29	28	1

[0222]

[0223] [실시예 4]

[0224] 소정량의 디메틸디에톡시실란(DMDES), 소정량의 테트라에톡시실란(TEOS), 0.01M 염산 5부 및 에탄올 62부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.

[0225] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 100℃로 설정한 오븐에서 24시간 가열하여 막두께가 1000nm, 제곱평균 제곱근 거칠기(Rq)가 1nm이하인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.

[0226] 표 8에 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0227] [표 8]

DMDES의 첨가량 [부]	TEOS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
		θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
29	4	101	91	9	39	34	6
25	8	101	93	8	40	34	6
20	13	101	93	8	41	33	7
12	21	99	88	11	35	31	5
7	26	96	85	11	38	31	7

[0228]

[0229] 이어서, 300℃로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0230] 표 9에 가열한 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0231] [표 9]

DMDES의 첨가량 [부]	TEOS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
		θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
29	4	106	97	10	36	32	4
25	8	108	98	10	36	31	5
20	13	108	97	11	36	32	4
12	21	106	94	12	34	27	7
7	26	99	86	13	33	26	7

[0232]

[0233] [실시예 5]

[0234] 테트라시클로테트라메틸실록산의 증기를 80℃로 가열한 실리콘 웨이퍼에 24시간 노출시켜 시험편을 얻었다.

[0235] 이어서, 300℃로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0236] 표 10에, 가열하기 전후의 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0237] [표 10]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	101	99	2	37	35	3
300	92	86	7	30	24	7

[0238]

[0239] 한편, 오븐 설정 온도에서의 "-"는 가열하기 전임을 의미한다.

[0240] [실시예 6]

[0241] 메틸트리에톡시실란의 증기를 80°C로 가열한 실리콘 웨이퍼에 24시간 노출시켜 시험편을 얻었다.

[0242] 이어서, 300°C로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0243] 표 11에, 가열하기 전후의 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0244] [표 11]

오븐 설정 온도 [°C]	물			n-헥사데칸		
	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	104	96	8	53	46	8
300	75	65	10	37	28	9

[0245]

[0246] 한편, 오븐 설정 온도에서의 "-"는 가열하기 전임을 의미한다.

[0247] [실시예 7]

[0248] 소정량의 트리메틸에톡시실란(TMES), 소정량의 테트라에톡시실란(TEOS), 0.01M 염산 5부 및 에탄올 62부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.

[0249] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 100°C로 설정한 오븐에서 24시간 가열하여 시험편을 얻었다.

[0250] 표 12에 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0251] [표 12]

TMES의 첨가량 [부]	TEOS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
		θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
19	14	97	93	4	97	93	4
12	21	95	92	3	39	33	6
7	26	100	92	9	40	36	4

[0252]

[0253] 이어서, 250°C로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0254] 표 13에 가열한 시험편의 접촉각 값을 나타낸다.

[0255] [표 13]

TMES의 첨가량 [부]	TEOS의 첨가량 [부]	물			n-헥사데칸		
		θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
19	14	65	51	14	31	27	4
12	21	87	72	16	30	24	6
7	26	96	91	5	37	31	6

[0256]

[0257] [비교예 5]

[0258] 테트라에톡시실란 21부, 페닐트리에톡시실란 5부, 에탄올 64부 및 0.01M 염산 4부를 혼합한 후, 실온에서 24시간 교반하여 전구체 용액을 얻었다.

[0259] 유리판에 전구체 용액을 스핀 코팅한 후, 실온에서 24시간 가만히 두어, 막두께가 1000nm, 채움평균제곱근 거칠기(Rq)가 0.90nm인 발수/발유 피막을 형성하여 시험편을 얻었다.

[0260] 이어서, 350℃로 설정한 오븐에서 시험편을 24시간 가열하였다.

[0261] 표 14에, 가열하기 전후의 시험편의 물에 대한 접촉각 값을 나타낸다.

[0262] [표 14]

오븐 설정 온도 [°C]	θ_A [°]	θ_R [°]	접촉각 히스테리시스 [°]
-	77	66	11
350	60	20	40

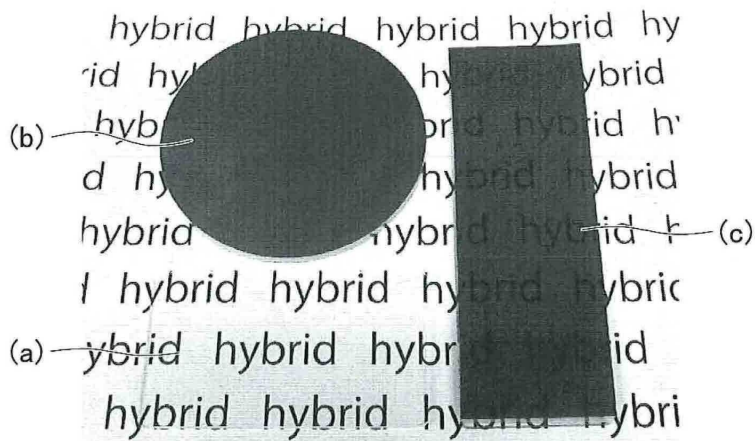
[0263]

[0264] 한편, 오븐 설정 온도에서의 "-"는 가열하기 전임을 의미한다.

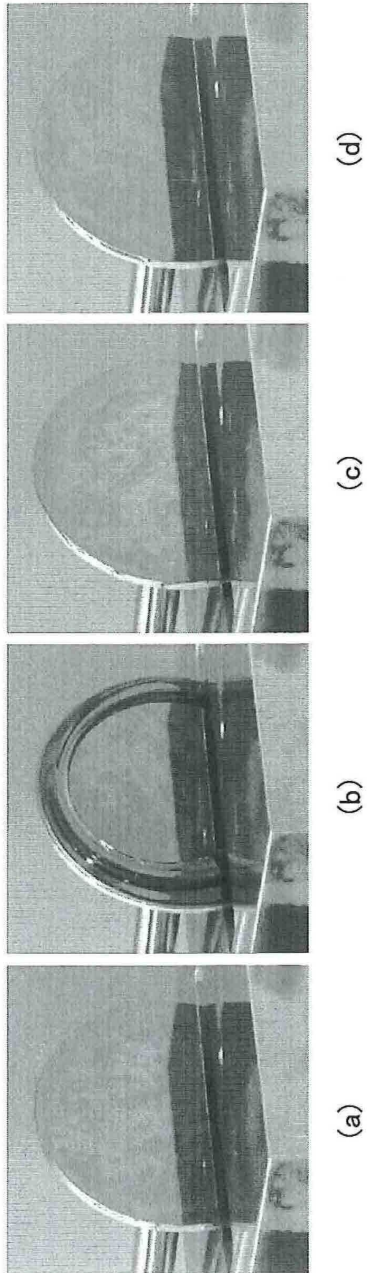
[0265] 본 국제출원은, 2014년 2월 21일에 출원된 일본국 특허출원 제2014-032316호에 기초하여 그 우선권을 주장하는 것으로서, 일본국 특허출원 제2014-032316의 전체 내용을 본 국제출원에 원용한다.

도면

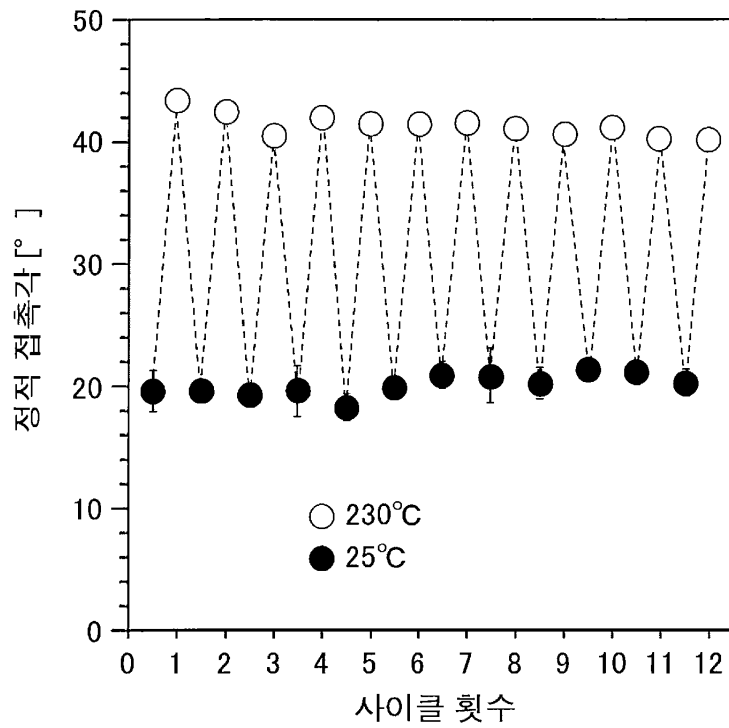
도면1



도면2

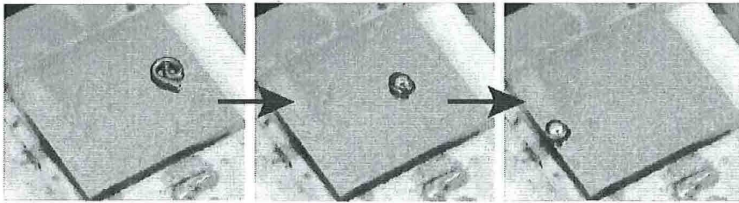


도면3

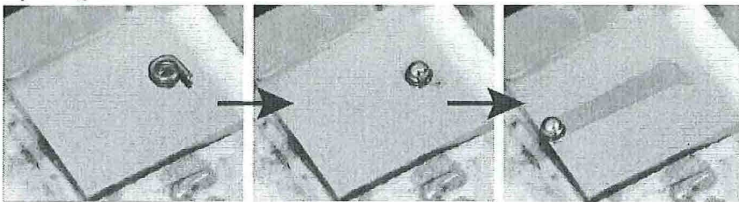


도면4

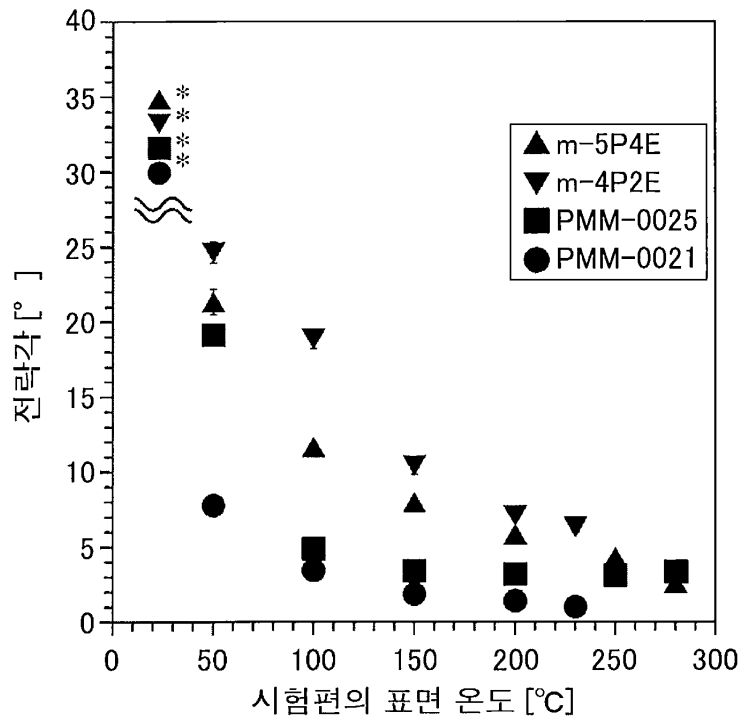
실시예 1



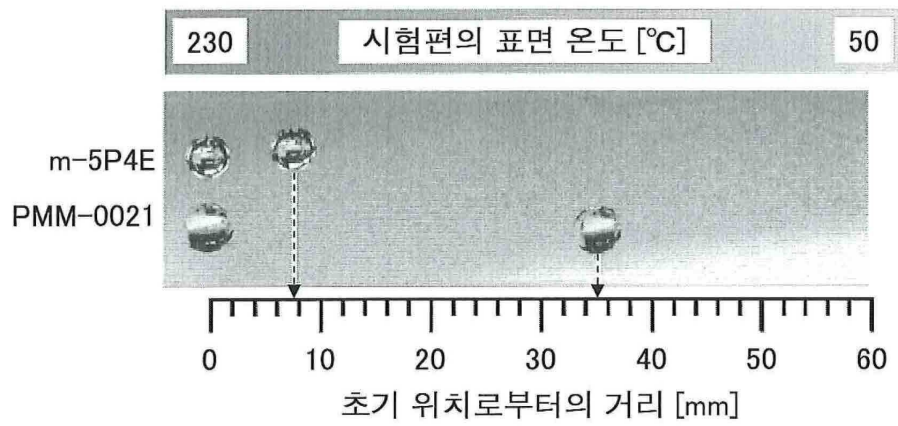
비교예 3



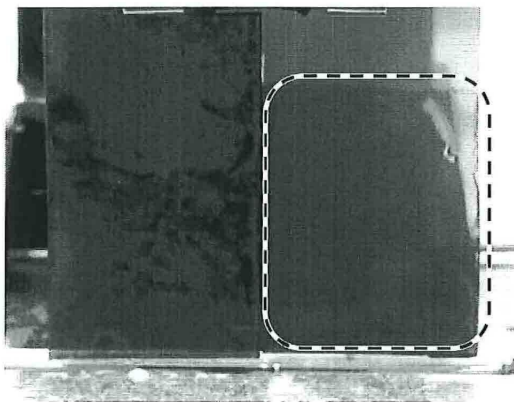
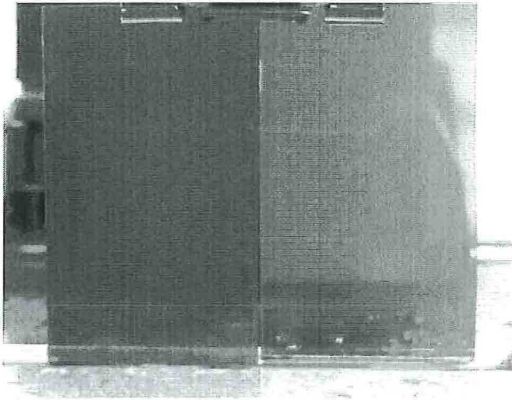
도면5



도면6



도면7



실시예 1

비교예 4