

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0043834  
(43) 공개일자 2020년04월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09D 7/61 (2018.01) B05D 1/00 (2006.01)  
B05D 3/00 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)  
C09D 201/08 (2006.01) C09D 7/62 (2018.01)
- (52) CPC특허분류  
C09D 7/61 (2018.01)  
B05D 1/005 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0124699  
(22) 출원일자 2018년10월18일  
심사청구일자 2018년10월18일
- (71) 출원인  
인천대학교 산학협력단  
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
- (72) 발명자  
이한보람  
서울특별시 강서구 우장산로8길 49, 901호  
이혜진  
충청남도 태안군 태안읍 삼한길 54-95  
고병국  
인천광역시 동구 송미로 6 송림풍림아이원아파트  
113동 1001호
- (74) 대리인  
차준용

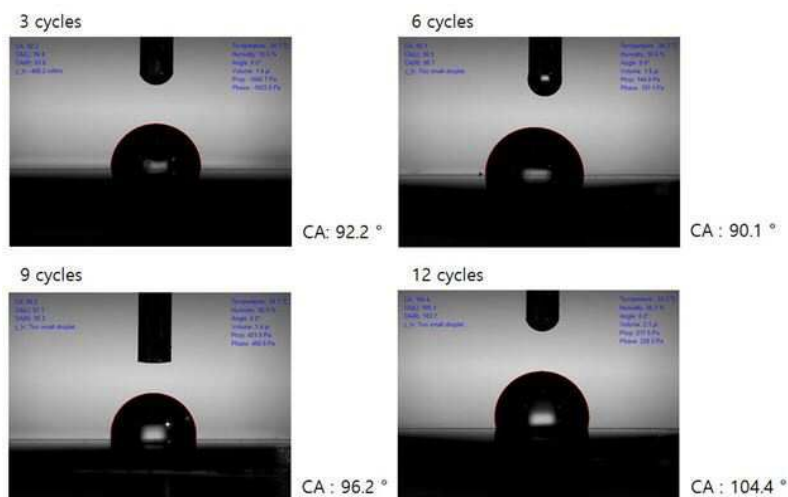
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법

## (57) 요약

본 발명은 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로, 구체적으로 a) 희토류 금속 전구체를 에탄올에 용해시키는 단계; b) 상기 용액에 수산화물 수용액을 첨가하여 희토류 금속 산화물을 제조하는 단계; c) 희토류 금속 산화물 용액에 바인더를 첨가하는 단계; 및 d) 상기 희토류 금속 산화물 및 바인더 용액을 기판위에 코팅하는 단계를 포함하는 소수성 코팅방법을 제공한다. 본 발명은 기판과 희토류 금속 산화물 층과의 접착력을 높이기 위해 고분자 바인더를 사용한 기술에 관한 것으로, 고분자 바인더는 폴리아크릴산(PAA)를 사용하였으며 PAA 바인더에 있는 카르복실기가 바인더-바인더간의 수소결합을 형성하며, 이 수소결합의 강한 응집력 때문에 발명에 사용된 CeO<sub>2</sub> 나노입자들이 바인더와 결합을 이루어 접착력이 높은 소수성 코팅층을 형성할 수 있다.

## 대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

*B05D 3/007* (2013.01)

*B05D 7/24* (2013.01)

*C09D 201/08* (2013.01)

*C09D 7/62* (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1D1A1B07049247

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 소수성 폴리머와 나노입자 콤포지트를 이용한 손쉬운 초소수성막 형성 연구

기 여 율 1/1

주관기관 인천대학교 산학협력단

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.05.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 희토류 금속 전구체를 에탄올에 용해시키는 단계;
- b) 상기 용액에 수산화물 수용액을 첨가하여 희토류 금속 산화물을 제조하는 단계;
- c) 희토류 금속 산화물 용액에 바인더를 첨가하는 단계; 및
- d) 상기 희토류 금속 산화물 및 바인더 용액을 기판 위에 코팅하는 단계;를 포함하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 2

상기 희토류 금속 전구체는 Sm, Pr, Eu, Gd, La, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 희토류 금속을 포함하는 질산염(nitrate) 또는 염화물(chloride)인 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 희토류 금속 전구체는 질산세륨(Cerium nitrate hexahydrate,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3))_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 또는 염화세륨(Cerium Chloride,  $\text{CeCl}_3$ ) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바인더는 카르복실기를 함유한 고분자인 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 카르복실기 함유 고분자는 폴리아크릴산, 폴리아스파티산, 및 폴리글루타민산으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 친수성 무기물 기판은 실리콘(Si) 기판, 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 기판 또는 백금(Pt) 기판인 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 7

상기 수산화물 수용액은 농도가 0.01~1M인 NaOH 또는 KOH 수용액이인 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 a)단계 및 b) 단계는 100 ~ 140℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 코팅은 스핀코팅 방법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 스핀 코팅은 1000 rpm으로 60초 동안 이루어 지는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 스핀 코팅은 3 ~ 12회 수행되는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 d) 단계 이후, 80℃에서 24시간 동안 소결하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은 바인더를 혼합한 회토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법에 관한 것으로, 구체적으로 a) 회토류 금속 전구체를 에탄올에 용해시키는 단계; b) 상기 용액에 수산화물 수용액을 첨가하여 회토류 금속 산화물을 제조하는 단계; c) 회토류 금속 산화물 용액에 바인더를 첨가하는 단계; 및 d) 상기 회토류 금속 산화물 및 바인더 용액을 기판위에 코팅하는 단계를 포함하는 소수성 코팅방법을 제공한다.

[0001]

## 배경 기술

- [0003] 열관, 유리용기 등을 비롯한 주방용품·생활용품 분야, 각종 마감재 분야, 송수관 등을 비롯한 배관 분야, 반도체 분야, 건설 분야, 디스플레이 스크린 분야, 항공 분야 및 금속 배선 관련 분야 등 다양한 분야에서 소수성(Hydrophobic) 내지 발수성(Water repellency) 소재에 대한 수요가 증가하고 있다.
- [0004] 이를 위해, 친수성(hydrophilic) 기재를 소수성으로 표면 개질하기 위한 시도들이 진행되고 있으며, 예를 들어 유기(Organic) 고분자 개질제를 이용해 친수성 표면을 소수성화시킨 제품들이 시판된 바 있다.
- [0005] 그러나, 소수성 특성을 지니는 종래의 유기 폴리머 물질은 열에 취약하여 고온으로 가열시 열화되고 그 소수성 특성을 상실하는 문제가 있다. 이러한 기존 고분자 개질제의 열악한 열적 안정성은 내열성이 특히 요구되는 산업 분야에의 적용에 큰 걸림돌이 되고 있다.
- [0006] 희토류 산화물(Rare Earth Oxide; REO)은 세라믹 소재로써 열에 강하고 내구성이 우수할 뿐만 아니라 독특한 전자구조로 인하여 안정적으로 소수성을 유지하여 요리도구나 주방용품뿐만 아니라 반도체 부품에도 응용할 수 있다.
- [0007] 그러나 희토류 금속 산화물을 적절한 응용분야에 적용하기 위해선 코팅 기술이 필수적이다. 선행 연구로 sol-gel공정을 기반으로 희토류 금속 산화물 나노입자를 합성하고, 이를 스핀코팅이나 스프레이코팅을 이용하여 원하는 표면을 코팅하였을 시에 기관과 코팅 층의 접착력이 좋지 않아 코팅 층이 쉽게 제거 된다는 단점이 확인되었다.
- [0008] 이는 단지 희토류 금속 산화물만의 문제가 아니며 스핀코팅이나 스프레이코팅에서 전반적으로 관찰되는 단점이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1617396호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 바인더와 희토류 금속 산화물을 혼합하여 이를 기관 위에 코팅함으로써 간단한 코팅 방법으로 우수한 소수성, 열적 안정성 및 내구성과 더불어, 코팅 층과 기관 표면 사이의 접착력을 향상시킬 수 있는 새로운 표면 개질 방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 a) 희토류 금속 전구체를 에탄 또는 아이소프로필 알코올에 용해시키는 단계; b) 상기 용액에 수산화물 수용액을 첨가하여 희토류 금속 산화물을 제조하는 단계; c) 희토류 금속 산화물 용액에 바인더를 첨가하는 단계; 및 d) 상기 희토류 금속 산화물 및 바인더 용액을 기관 위에 코팅하는 단계;를 포함하는 바인더를 혼합한 희토류 금속 산화물 용액을 이용한 표면 개질 방법을 제공한다.
- [0014]
- [0015] 본 발명의 일 실시 예에서, 상기 희토류 금속 전구체는 사마륨(Sm), 프라세오디뮴(Pr), 유로퓸(Eu), 가돌리뮴(Gd), 란타넘(La), 테르븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 홀뮴(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm) 및 루테튬(Lu)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나의 희토류 금속을 포함하는 질산염(nitrate) 또는 염화물(chloride)인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 질산세륨(Cerium nitrate hexahydrate,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ) 또는 염화세륨(Cerium Chloride,  $\text{CeCl}_3$ ) 중 어느 하나이고, 가장 바람직하게는 질산세륨(Cerium nitrate hexahydrate,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ )이다.

6H<sub>2</sub>O)이다.

- [0016] 상기 질산세륨(Cerium nitrate hexahydrate, (Ce(NO<sub>3</sub>))<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O)은 에탄올 용액내에서 세륨 이온(Ce<sup>3+</sup>)로 분해되며, 후에 첨가되는 수산화물의 수산기(또는 히드록시기; OH-)와 결합하여 세륨 수산화물(Ce-OH) 형태로 형성된다. 또한, 상기 세륨 수산화물은 다시 축합 반응을 통하여 H<sub>2</sub>O가 분해되면서 세륨 산화물(CeO<sub>2</sub>)을 형성한다.
- [0017] 상기 에탄올은 유기용매로써 에탄올 대신에 같은 알코올 계열인 아이소프로필 알코올(Isopropyl alcohol, IPA)를 사용할 수 있다.
- [0018] 상기 수산화물은 NaOH 및 KOH 중에서 선택되는 적어도 어느 하나 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 수산화물 수용액은 물에 일정 농도로 용해되어 수용액의 형태로 사용될 수 있다. 상기 수산화물 수용액은 수산화물의 농도가 0.01 ~ 1M인 수용액이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 0.1M의 수용액이 사용된다. 상기 수산화물 수용액은 수산화물의 농도가 너무 낮으면 세륨 수산화물의 형성이 부족하게 된다.
- [0019] 상기 수산화물은 전구체 용액에 투입되어 전구체의 이온에 수산기를 공급하여 전구체가 수산화물의 형태를 가지도록 한다. 또한, 상기 전구체 수산화물은 후에 축합 반응을 통하여 산화물로 형성된다. 따라서, 상기 수산화물은 전구체로부터 전해질 산화물을 형성하기 위하여 필요한 산소의 공급원으로 작용하게 된다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 바인더는 카르복실기를 함유한 고분자인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 폴리아크릴산, 폴리아스파탁산, 및 폴리글루타민산으로 구성된 군으로부터 1종 이상 선택되며, 더욱 바람직하게는 폴리아크릴산인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 상기 고분자 바인더는 코팅층과 표면과의 접착제 역할을 해주어 기존의 취약한 접착성의 한계를 보완할 수 있다. 상기 고분자 바인더에 있는 카르복실기가 바인더-바인더간의 수소결합을 형성한다. 이 수소결합의 강한 응집력 때문에 발명에 사용된 CeO<sub>2</sub> 입자들이 바인더와 결합을 이루어 접착력이 높은 소수성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0022] 상기 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA)의 경우 열분해 온도는 120℃ 이상이기 때문에 소결 과정에서 고분자의 안전성에 큰 문제가 없다. 또한 PAA 바인더의 폴리머 분자간 수소결합은 선형의 결합을 이어주는 역할을 할 수 있으며 이는 단순한 1차원 선형 폴리머 보다 강한 결합을 보여주어 코팅층과 기판과의 접착력을 향상시킬 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 a)단계 및 b) 단계는 100 ~ 140℃의 온도에서 수행되며, 상기 코팅은 스핀코팅 방법에 의하여 수행되며, 스핀코팅은 1000 rpm 60초를 1cycle로 하여 3 ~ 12 cycles 수행되는 것이 바람직하다. 허용된 온도 범위(100 ~ 140 ℃) 이하에서 교반을 할 경우에는 결합을 위한 충분한 에너지가 공급되지 않아 CeO<sub>2</sub> 입자의 형성이 부족할 수 있다. 또한 허용된 온도 범위 이상에서 교반 시에는 결합력이 강해져서 CeO<sub>2</sub> 입자의 크기가 증가하여 추후에 성공적인 소수성 표면을 만들 수 없다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 d) 단계 이후, 80℃에서 24시간 동안 소결하는 단계를 더 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0026] 본 발명은 기판과 회로류 금속산화물 층과의 접착력을 높이기 위해 고분자 바인더를 사용한 기술에 관한 것으로, 고분자 바인더는 폴리아크릴산(PAA)를 사용하였으며 PAA 바인더에 있는 카르복실기가 바인더-바인더간의 수소결합을 형성하며, 이 수소결합의 강한 응집력 때문에 발명에 사용된 CeO<sub>2</sub> 나노입자들이 바인더와 결합을 이루어 접착력이 높은 소수성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0027] 또한 PAA 바인더와 회로류 금속 산화물을 혼합하여 코팅하기 때문에 간단하게 코팅이 가능하다는 장점이 있고 습식법을 사용하기 때문에 대규모 코팅이 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명에 따른 폴리아크릴산(PAA) 바인더의 화학구조(좌)와 폴리아크릴산의 수소결합을 나타내는 도면

이다.

도 2는 혼합된 CeO<sub>2</sub>나노입자와 폴리아크릴산(PAA) 바인더의 코팅 구조를 나타내는 도면이다.

도 3은 본 발명 실시예 1 내지 4에 따른 CeO<sub>2</sub> 나노입자와 PAA 바인더가 코팅된 Si 기판의 접촉각을 보여주는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

#### [0031] 실시예 1

[0032] 먼저 질산세륨(cerium nitrate hexahydrate), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 에탄올, 폴리아크릴산(Polyacrylic acid) 바인더를 준비하였다.

[0033] 질산세륨 0.06M을 120℃ 에탄올에 빠르게 교반하여 용해시킨 후 수산화나트륨 0.10M 용액을 천천히 첨가한 후 120℃에서 1시간 30분 동안 교반하였다.

[0034] 그 후 30분 동안 실온으로 용액을 식힌 뒤 최종적으로 만들어진 입자는 에탄올로 세 번 세척한다. 또한, 이렇게 얻은 CeO<sub>2</sub> 나노입자를 추가적인 분석 진행을 위해 에탄올에 분산시켰다.

[0035] 이렇게 얻은 CeO<sub>2</sub> 나노입자 용액 10ml와 폴리아크릴산(PAA) 바인더 0.001g을 혼합한다.

[0036] CeO<sub>2</sub> 나노입자 용액과 PAA바인더가 혼합된 용액(CeO<sub>2</sub>/PAA 바인더 용액)은 1000 rpm으로 60초 동안 스핀코팅을 통해 실리콘 기판 위에 코팅 하였으며, 이를 3회 진행하였다. 코팅이 끝난 후 80℃에서 24시간 동안 소결하여 기판 위에 필름을 만들었다.

[0037] 기판은 Si wafer를 사용했고 이 기판을 아세톤(acetone), IPA(isopropyl alcohol), 증류수(distilled water) 순으로 세척하였다.

#### [0039] 실시예 2

[0040] 상기 코팅을 6회 진행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하다.

#### [0042] 실시예 3

[0043] 상기 코팅을 9회 진행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하다.

#### [0045] 실시예 4

[0046] 상기 코팅을 12회 진행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하다.

#### [0048] 실험예: 접촉각 측정

[0049] 실시예 1 내지 4 에 의하여 코팅된 표면에 대해 탈이온수 액적의 접촉각을 측정하여 하기 표 1 및 도 3에 나타 내었다. 접촉각은 Contact angle analyzer(SDL200TEZD, FEMTOFA)을 이용하여 1.4 ~ 2μl 물방울을 코팅된 기판 에 떨어트려 접촉각을 측정하였다.

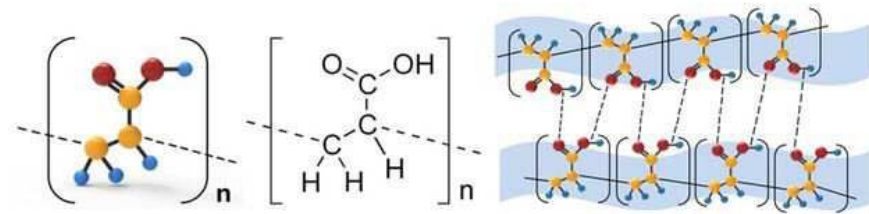
표 1

|         | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4  |
|---------|-------|-------|-------|--------|
| 접촉각(CA) | 92.2° | 90.1° | 96.2° | 104.4° |

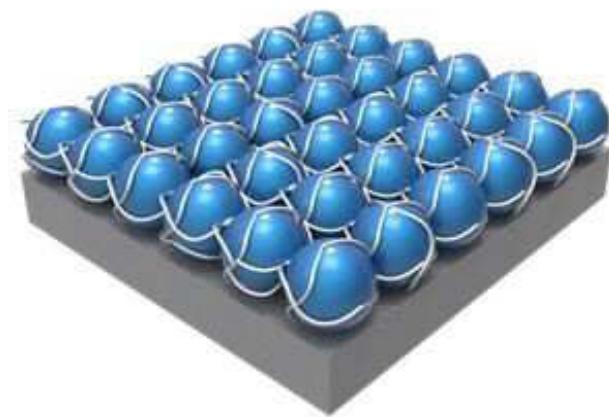
- [0051] 상기 [표 1]을 참조하면, 본 발명에 따라  $\text{CeO}_2$ /PAA 바인더 용액으로 스핀 코팅한 기판은 모든 실시예에서  $90^\circ$  이상의 접촉각이 측정 되었으며, 기판이 성공적으로 소수성을 띄고 있는 것을 확인하였다.
- [0052] 또한 스핀코팅 횟수가 증가함에 따라서 소수성이 강해지는 경향을 나타내었다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3

