(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0038764
(43) 공개일자 2013년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/02 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) *B05D 1/36* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0103302
(22) 출원일자 2011년10월10일
심사청구일자 2011년10월10일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
김상섭
경기도 부천시 원미구 중2동 1183번지 한신그린타운 1315동 702호
김은경
경기도 광명시 새터로102번길 3-1, 송원빌라 A동 101호 (광명동)
김종국
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797번지 (상남동 66번지) KIMS 재료연구소
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

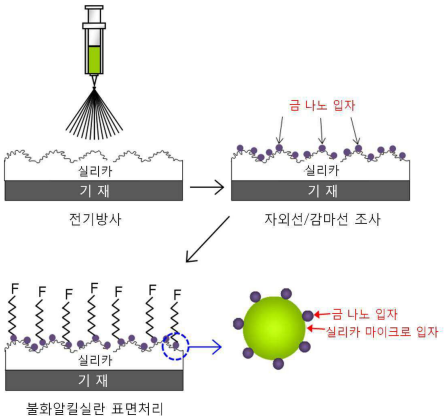
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **소수성 실리카 코팅층 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본원은 실리카 전구체를 포함하는 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 입자층을 형성하는 단계; 상기 실리카 입자층이 형성된 기판을 금속염 전구체를 포함하는 용액에 침지하고, 자외선 또는 감마선을 조사하여 상기 실리카 입자 상에 금속 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 금속 나노입자가 형성된 상기 실리카 입자층을 포함하는 기판을 불소-함유 화합물을 포함하는 용액에 침지하는 단계를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법 및 상기 방법에 의해 형성되는 소수성 실리카 코팅층을 개시한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

실리카 전구체를 포함하는 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 입자층을 형성하는 단계;

상기 실리카 입자층이 형성된 기판을 금속염 전구체를 포함하는 용액에 침지하고, 자외선 또는 감마선을 조사하여 상기 실리카 입자 상에 금속 나노입자를 형성하는 단계; 및

상기 금속 나노입자가 형성된 상기 실리카 입자층을 포함하는 기판을 불소-함유 화합물을 포함하는 용액에 침지하는 단계

를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트 (tetraethylorthosilicate, TEOS), 메틸트리에톡시실란 (methyltriethoxysilane, MTES), 테트라메톡시실란 (tetramethoxysilane, TMOS), 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane, MTMS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

불소-함유 화합물은 불화알킬실란을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조되고, 실리카 입자-금속 나노입자의 계층 구조를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 실리카 입자의 크기는 마이크로미터 단위인 것인, 소수성 실리카 코팅층.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 소수성 실리카 코팅층의 표면은 $-CF_2$ 기, $-CF_3$ 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 소수성 실리카 코팅층.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 소수성 실리카 코팅층의 접촉각은 150° 이상인 것인, 소수성 실리카 코팅층.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조되는 소수성 실리카 코팅층에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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) 표면이라고 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 180° 에 가까운 초소수성 표면이나 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 적용할 물질이나 재료로는 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 어플리케이션, 노트북, PC 등의 전자기기, TV, 오디오 등의 고급 가전제품, 부엌 용품, 엘리베이터 내장재, 인테리어용 건물 내외장재, 간판, 화장실 또는 욕실의 자재, 자동차 강판 또는 자동차 유리, 또는 전자제품 소자의 분리막 등이 있다.

[0005] 실리카, 즉 비정질 SiO_2는 자연계에 가장 많이 존재하는 원소들로 구성되어 있고, 저렴한 비용으로 합성할 수 있을 뿐만 아니라, 내화학성, 경도, 마모특성, 및 고온 안정성 등이 우수하여 여러 가지 종류의 전자기기 및 부품의 내외장 코팅에 폭 넓게 적용되고 있다. 따라서, 실리카 코팅소재의 표면 특성을 적절히 조절하여 소수성 또는 친수성을 획기적으로 제어하는 것은 매우 중요하다.

[0006] 대한민국등록특허 제10-0891146호는 기판 표면에 폴리디메틸실록산과 실리카를 일정 두께로 코팅하고, 전자빔을 조사하여 높은 표면 굴곡을 가지는 마이크로-나노의 복합적인 기공구조를 형성한 후, 플루오르계 실란으로 표면처리하여 초소수성을 가지는 계층적 기공구조물을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원은, 실리카 전구체를 포함하는 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 입자층을 형성하고,

상기 실리카 입자층이 형성된 기판을 금속염 전구체를 포함하는 용액에 침지하고, 자외선 또는 감마선을 조사하여 상기 실리카 입자 상에 금속 나노입자를 형성한 다음, 상기 기판을 불소-함유 화합물을 포함하는 용액에 침지하는 단계를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법 및 상기 방법에 의해 형성되는 소수성 실리카 코팅층을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본원의 제 1 측면은, 실리카 전구체를 포함하는 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 입자층을 형성하는 단계; 상기 실리카 입자층이 형성된 기판을 금속염 전구체를 포함하는 용액에 침지하고, 자외선 또는 감마선을 조사하여 상기 실리카 입자 상에 금속 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 금속 나노입자가 형성된 상기 실리카 입자층을 포함하는 기판을 불소-함유 화합물을 포함하는 용액에 침지하는 단계를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법을 제공한다.

[0010] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0011] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트 (tetraethylorthosilicate, TEOS), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES), 테트라메톡시실란 (tetramethoxysilane, TMOS), 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane, MTMS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 불소-함유 화합물은, 불화알킬실란을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0013] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 방법에 의해서 제조되고, 실리카 입자-금속 나노입자의 계층구조를 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 제공한다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카 입자의 크기는 마이크로미터 단위인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 실리카 코팅층의 표면은 $-CF_2$ 기, $-CF_3$ 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 실리카 코팅층의 접촉각은 150° 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

[0018] 본원에 의하여, 나노 크기의 금속 나노입자가 형성된 마이크로 크기의 실리카 입자층 상에 $-CF_2$ 기 및/또는 $-CF_3$ 기가 형성된 3단계의 계층 구조를 포함하는 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 제조할 수 있다. 상기 실리카 코팅층은 표면장력이 45 mN/m 이상인 액체에 대하여 접촉각이 150° 이상인 초소수성을 나타낸다. 상기 소수성 실리카 코팅층은 초소수성 표면 및 자기 청정 기능을 필요로 하는 모든 분야, 예를 들어, 핸드폰, DMB, 네비게이션 등의 모바일 기기, 노트북, 카메라 등 전자기기, 고급 가전제품, 부엌용품, 엘리베이터 내장재, 건물 내외장재, 간판, 전조등, 안내판, 화장실용 내장재, 자동차 강판 및 유리, 분리막 등에 이용 및 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층의 제조방법의 모식도이다.

도 2(a)는 실리카 코팅층, 도 2(b)는 실리카 입자 상에 금 나노 입자가 형성된 실리카 코팅층, 도 2(c)는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 입자 상에 금 나노 입자가 형성되고 불화알킬실란으로 표면 처리된 실리카 코팅층의 주사전자 현미경 사진 및 상기 실리카 코팅층 상에 위치하는 물의 CCD 사진이다.

도 3(a) 및 도 3(b)는 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층의 물, 우유, 오렌지 주스, 글리세롤, 및 커피 방울의 사진 및 CCD 사진이다.

도 4 는 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층 상에 위치하는 각 액체들의 표면 장력(Surface tension)-점착력(Work of adhesion), 표면장력-표면 분율(Surface fraction)의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층의 제조 완료 후 수행한 자외선 조사 시간(Ultraviolet exposure time)에 따른 물 접촉각(Water contact angle) 및 경사각(Sliding angle) 변화를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층의 시간에 따른 물 접촉각(Water contact angle) 및 경사각(Sliding angle) 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~ 를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0025] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합” 의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 실리카 전구체를 포함하는 용액을 기판 상에 전기방사(electrospray)하여 실리카 입자층을 형성하는 단계; 상기 실리카 입자층이 형성된 기판을 금속염 전구체를 포함하는 용액에 침지하고, 자외선 또는 감마선을 조사하여 상기 실리카 입자 상에 금속 나노입자를 형성하는 단계; 및 상기 금속 나노입자가 형성된 상기 실리카 입자층을 포함하는 기판을 불소-함유 화합물을 포함하는 용액에 침지하는 단계를 포함하는, 소수성 실리카 코팅층의 제조방법을 제공한다. 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층의 형성 방법을 대략적으로 도시한 것이며, 상기 전기방사에 의하여 상기 실리카 입자층이 기판 상에 효율적으로 증착될 수 있다.

[0027] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속염 전구체는 염화금산(chloroauric acid; $HAuCl_4$), 염화은(silver chloride, AgCl), 질산은(silver nitrate, $AgNO_3$), 염화백금산(platinum chloride, H_2PtCl_6), 염화팔라듐(palladium chloride, $PdCl_2$), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 금속 나노입자는 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0029] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르소실리케이트 (tetraethylorthosilicate, TEOS), 메틸트리에톡시실란(methyltriethoxysilane, MTES), 테트라메톡시실란 (tetramethoxysilane, TMOS), 메틸트리메톡시실란 (methyltrimethoxysilane, MTMS), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0030] 상기 실리카 전구체를 포함하는 용액은, 실리카 전구체를, 예를 들어, 약 0.1 M 내지 약 5 M, 또는 약 0.5 M 내지 약 3 M, 또는 약 0.8 M 내지 약 2 M, 또는 약 1 M 의 농도로서 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실리카 전구체를 약 0.1 M 미만으로 포함하는 경우 실리카 코팅층의 질이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 약 5 M 초과로 포함하는 경우 상기 코팅 용액의 투명도가 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 상기 실리카 전구체는, 예를 들어, 실란 화합물을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 실란 화합물은 X-Si-R의 구성을 포함하는 것일 수 있고, X로 표시되는 반응기, Si로 표시되는 실리콘 원소, 및 R로 표시되는 작용기를 함유하여 구성된 분자를 의미하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 X로 표시되는 반응기는 염소(Cl), 메톡시(methoxy), 또는 에톡시(ethoxy) 기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 상기 R로 표시되는 작용기는 알킬(alkyl), 불화알킬(fluoroalkyl), 아크릴(acryl), 메타크릴(methacryl), 비닐(vinyl), 에폭시(epoxy), 아민(amine), 및 아닐린(aniline) 기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 일 구현예에 있어서, 상기 불소-함유 화합물은, 불화알킬실란을 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 하나 이상의 불소 원자를 가지고 약 1 내지 약 12의 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.

[0035] 상기 실란은 불화알킬실란을 포함하는 불소계 실란 이외에도, 알킬기를 포함하는 탄화수소계 실란, 에폭시계 실란, 메타크릴계 실란, 비닐계 실란을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 실리카 전구체를 포함하는 용액을 형성하기 위한 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 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 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.

[0038] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 방법에 의해서 제조되고, 실리카 입자-금속 나노입자의 계층구조를 포함하는 소수성 실리카 코팅층을 제공한다.

[0039] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 실리카 입자의 크기는 마이크로미터 단위인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 실리카 입자는, 예를 들어, 약 0.1 ㎛ 내지 약 10 ㎛ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 실리카 코팅층의 표면은 $-CF_2$ 기, $-CF_3$ 기, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 $-CF_2$ 기 및/또는 $-CF_3$ 기는 상기 불소-함유 화합물로부터 유래된 것이다. 상기 실리카 코팅층의 표면에 상기 $-CF_2$ 기 및/또는 $-CF_3$ 기가 형성됨으로써 상기 실리카 코팅층의 표면 에너지가 낮아지고, 이에 따라 상기 실리카 코팅층은 보다 우수한 소수성을 나타낼 수 있다.

[0042] 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.

[0043] 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.

[0044] 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층은, 도 2 및 도 3에 도시된 바와 같이, 약 150° 의 높은 물 접촉각과 약 2° 이하의 낮은 경사각을 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. 또한 이러한 소수성 실리카 코팅층은 기판 표면에 코팅되어, 내오염성 및 자기청정기능을 부여할 수 있다. 따라서, 내오염성 및 자기청정기능이 필요한 곳, 예를 들어, 핸드폰, DMB, 네비게이션, 타블렛, 탭, 패드 등의 모바일 기기, 노트북, 카메라 등의 전자기기, 가전제품, 부엌용품, 건물 내외장재, 간판, 전조등, 안내판, 자동차 강판 및 유리 등에 이용될 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 실리카 코팅층의 접촉각은 150° 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본원의 일 구현예에 따르는 상기 소수성 코팅층의 접촉각은 물, 우유, 글리세롤, 오렌지 주스, 커피 등에 대해 150° 이상을 나타낼 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 계층구조 코팅층의 접촉각이 150° 이상인 상태로 30일 이상을 유지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 소수성 계층구조 코팅층의 경사각이 5° 이하인 상태로 30일 이상을 유지할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 이하, 본원의 일 실시예를 도 1 내지 도 6을 참조하여 설명하나, 본원의 기술개념에 해당하는 것이면 어떤 형태이든지 응용 가능하므로, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] **[실시예]**

[0051] **초소수성 코팅층의 형성**

[0052] 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 실리카 졸을 기판에 전기방사법으로 형성시키고 자외선 조사로 금 나노입자를 실리카 표면에 고착시킨 후, 불화알킬실란으로 표면처리하여 구현한 소수성 실리카 코팅층이다.

[0053] 먼저, 실리카 입자층 형성 단계이다. 테트라에톡시실란과 메틸트리에톡시실란의 몰비를 1:1로 하여 혼합하고 2시간동안 실온에서 방치한 다음, 에탄올, 물, 및 염산이 각각 6 : 9 : 0.03 의 몰비로 혼합된 용액과 혼합하여 실리카 전구체 용액을 제조하였다. 상기 실리카 전구체 용액을 주사기(syringe)에 넣고, 용액 공급 속도를 0.01 내지 0.1 ml/h 로 하며, 주사기 앞 부분의 금속 침(needle)과 기재 사이에 15 kV에 달하는 고전압(high voltage)을 인가함으로써 상기 실리카 전구체 용액을 실리콘 웨이퍼 기재(silicon wafer substrate) 상에 전기방사(electrospray)하여 기판 상에 실리카 입자층을 고착시켰다. 주사기의 금속 침 끝 부분과 기재 상과의 거리는 10 cm였다. 전기방사된 실리카 입자층은 400℃에서 2 시간 동안 열처리되었다.

[0054] 이어서, 금 나노 입자를 실리카 입자 상에 형성시켰다. 구체적으로, 0.4 g의 수소 테트라클로로아우레이트 하이드레이트(hydrogen tetrachloroaurate(III) hydrate, $HAuCl_4 \cdot 3.6H_2O$, Kojima chemicals 제조)를 20 g의 이소프로판올(isopropanol)과 2 시간 동안 혼합하여 염화금 수용액(gold chloride aqueous solution)을 제조하였

다. 상기 염화금 수용액에 상기 실리카 입자층을 침지하고, 실온에서 수은(Hg) 램프를 이용하여, 0.1 mW/cm^2의 조사 강도를 가지는 360 nm 파장의 자외선(UV)을 조사하여 금 나노 입자를 실리카 입자 상에 형성시켜 실리카 마이크로 입자-금 나노 입자가 형성된 기판을 제조하였다. 최종적인 금 입자 형상은 400℃에서 1 시간 동안 열처리함으로써 형성시켰다.

[0055] 이어서, 불소 화합물을 상기 실리카 입자 상에 추가 형성하였다. 구체적으로, 상기 형성된 실리카 마이크로 입자-금 나노 입자의 계층적 구조 상에 불화알킬실란을 표면처리하였다. 유기용매 중 하나인 헥산(hexane)에 10 mmol의 농도로 트리클로로(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)실란(PFOS)을 용해시켜 실란 용액을 제조하였다. 상기 실란 용액에 상기 실리카 마이크로 입자-금 나노 입자가 형성된 기판을 실온에서 10분간 침지시켰다. 이후, 공기 중에서 건조시키고, 1 시간 동안 100℃로 열처리하여 표면을 불소화(florination)시켰다. 최종적으로 완성된 소수성 실리카 코팅층은 마이크로 실리카-나노 금 입자-불화알킬 분자의 계층적 구조를 가지게 되었다.

[0056] 도 2(a) 내지 도 2(c)는 본원의 일 실시예에 따른 실리카 코팅층의 주사전자 현미경 사진 및 상기 실리카 코팅층 상에 위치한 물의 CCD 사진으로서, 도 2(a)는 실리카 졸로 만들어진 실리카 코팅층, 도 2(b)는 실리카 표면 상에 금 나노 입자가 형성된 코팅층, 도 2(c)는 실리카 표면 상에 금 나노 입자가 형성되고 불화알킬실란으로 표면처리된 코팅층에 해당한다. 도 2(a) 의 실리카 코팅층의 접촉각은 160°, 도 2(b)의 실리카/금 나노 입자 코팅층의 접촉각은 135°, 도 2(c)의 실리카/금 나노 입자/불화알킬실란 코팅층의 접촉각은 170°로 각각 측정되었다.

[0057] 도 3은 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층 상에 위치한 물, 우유, 오렌지 주스, 글리세롤, 및 커피 방울의 사진 및 CCD 사진이다. 도 3(a)의 사진에서 구 형태로 뭉쳐진 각각의 용액들은 모두 초소수성을 나타내었다. 도 3(b)에서는, 좌로부터 커피, 우유, 주스, 글리세롤, 및 물의 접촉각이 각각 158°, 160°, 164°, 167°, 170°를 나타냈으며, 각각의 액체의 표면 장력은 각각 46 mN/m, 50 mN/m, 61.7 mN/m, 63.4 mN/m, 72.3 mN/m을 나타냈다.

[0058] 도 4는 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층에 올려진 각 액체들의 표면 장력(Surface tension)-점착력(Work of adhesion), 표면 장력-표면 분율(Surface fraction)을 나타내는 그래프이다. 표면 장력이 높아짐에 따라, 표면 분율 및 점착력이 낮아지는 경향을 확인할 수 있다.

[0059] 도 5는 본원의 일 실시예에 따른 소수성 실리카 코팅층의 제조 완료 후 수행한 자외선 조사 시간(Ultraviolet exposure time)에 따른 물 접촉각(Water contact angle) 및 경사각(Sliding angle) 변화를 나타내는 그래프이다. 자외선 노출 시간(Ultraviolet exposure time)에 따른 접촉각(Water contact angle) 및 경사각(Sliding angle) 변화가 표시되었다. 접촉각은 210분의 자외선 노출 시간에도 160° 이상이 유지되었으며, 경사각은 180분의 자외선 노출시간까지 5° 이하를 유지하였다.

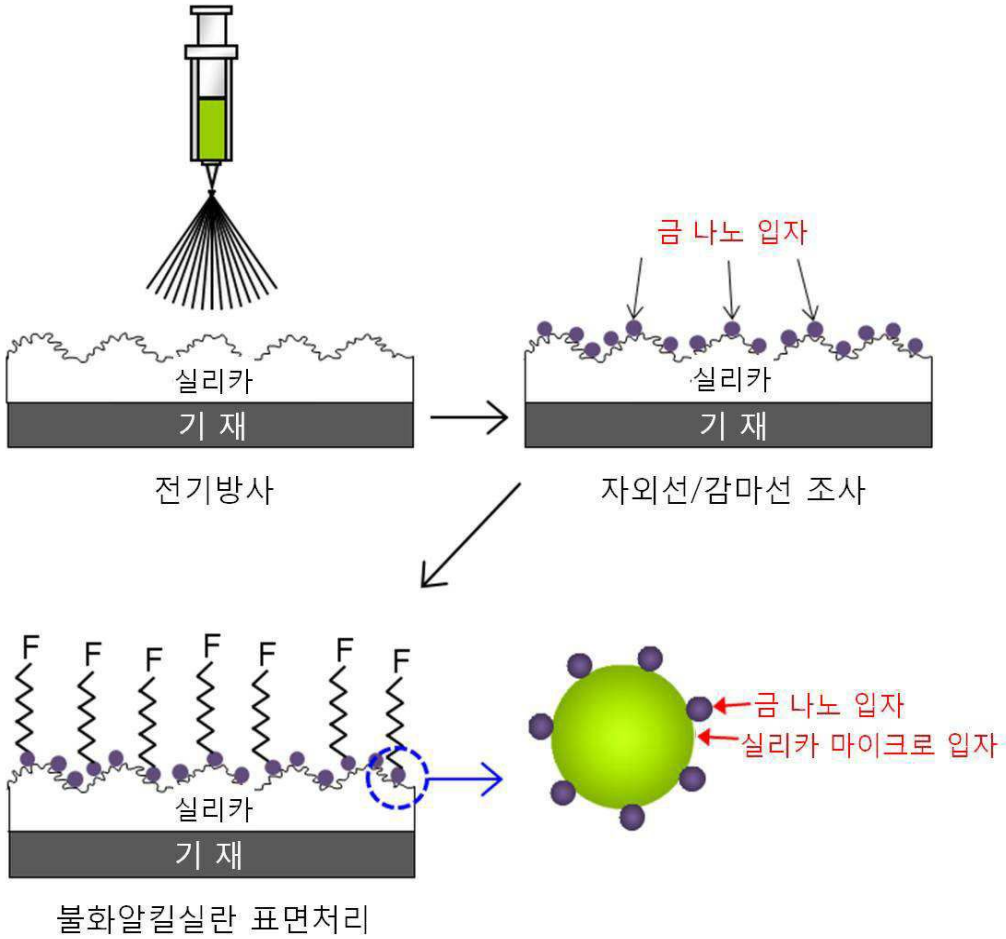
[0060] 도 6은 본원의 일 실시예에 따른 계층구조를 가지는 소수성 실리카 코팅층의 시간에 따른 물 접촉각(Water contact angle) 및 경사각(Sliding angle) 변화를 나타내는 그래프이다. 접촉각은 30 일 이후에도 165° 이상이 유지되었으며, 경사각은 3° 이하를 유지하였다.

[0061] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

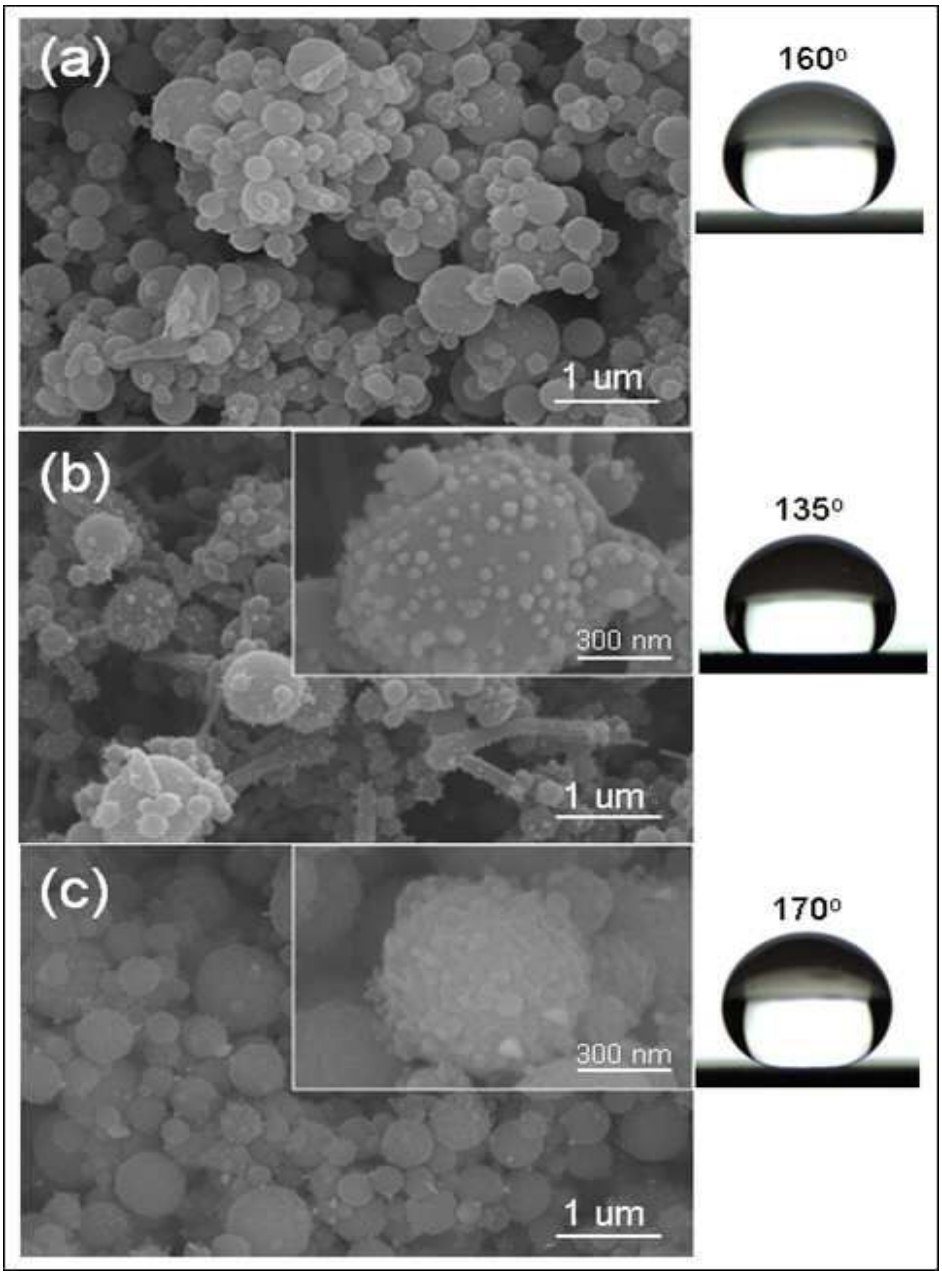
[0062] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

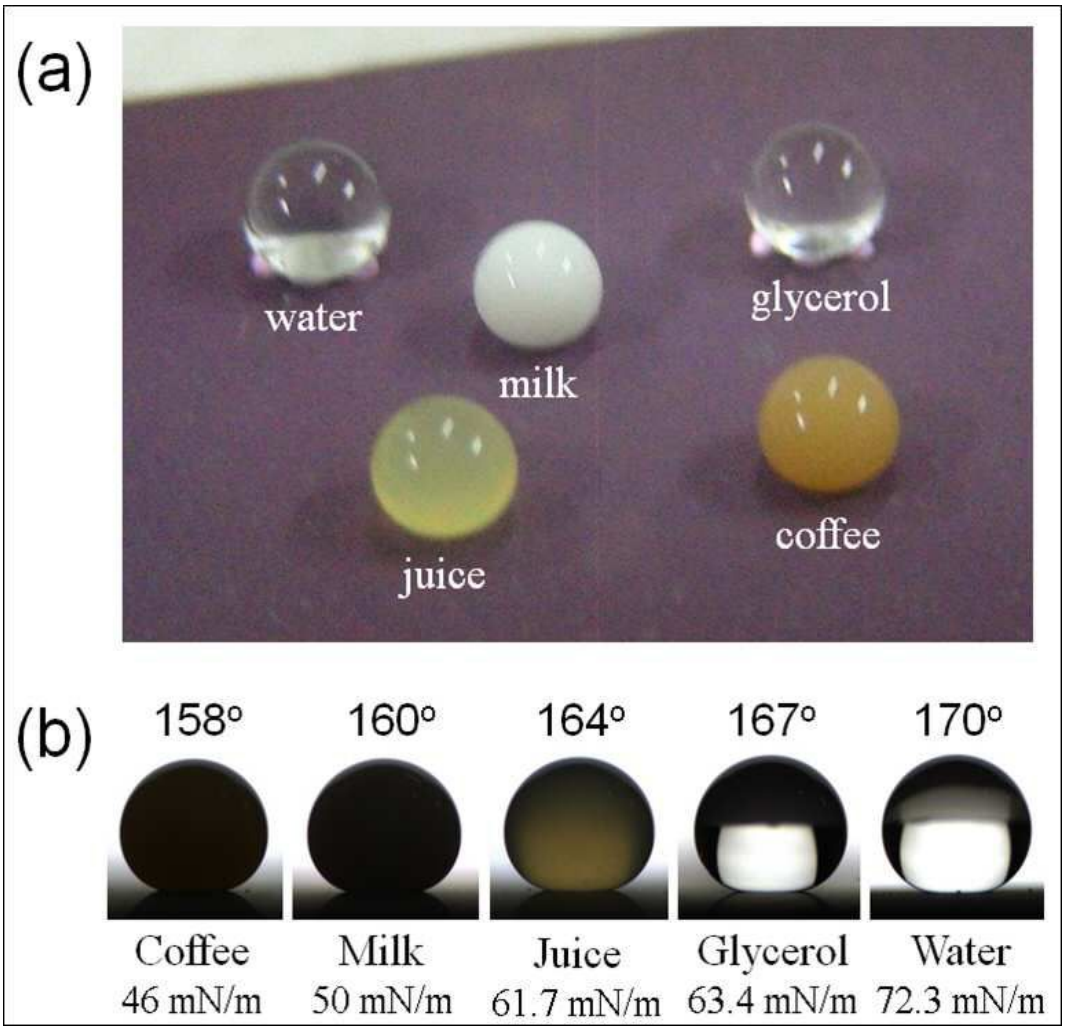
도면1


금 나노 입자
실리카
기 재
전기방사
실리카
기 재
자외선/감마선 조사
F F F F F F F
실리카
기 재
불화알킬실란 표면처리
금 나노 입자
실리카 마이크로 입자

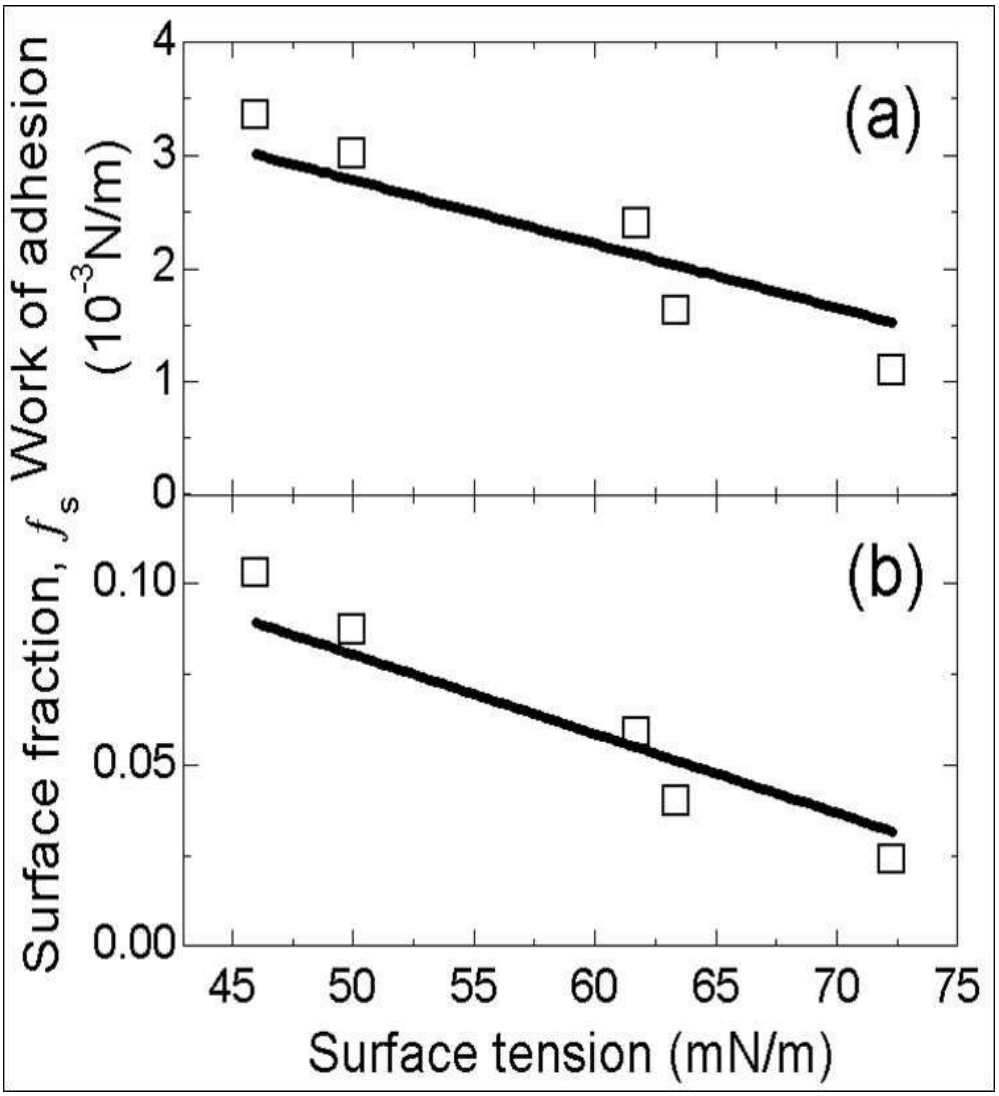
도면2



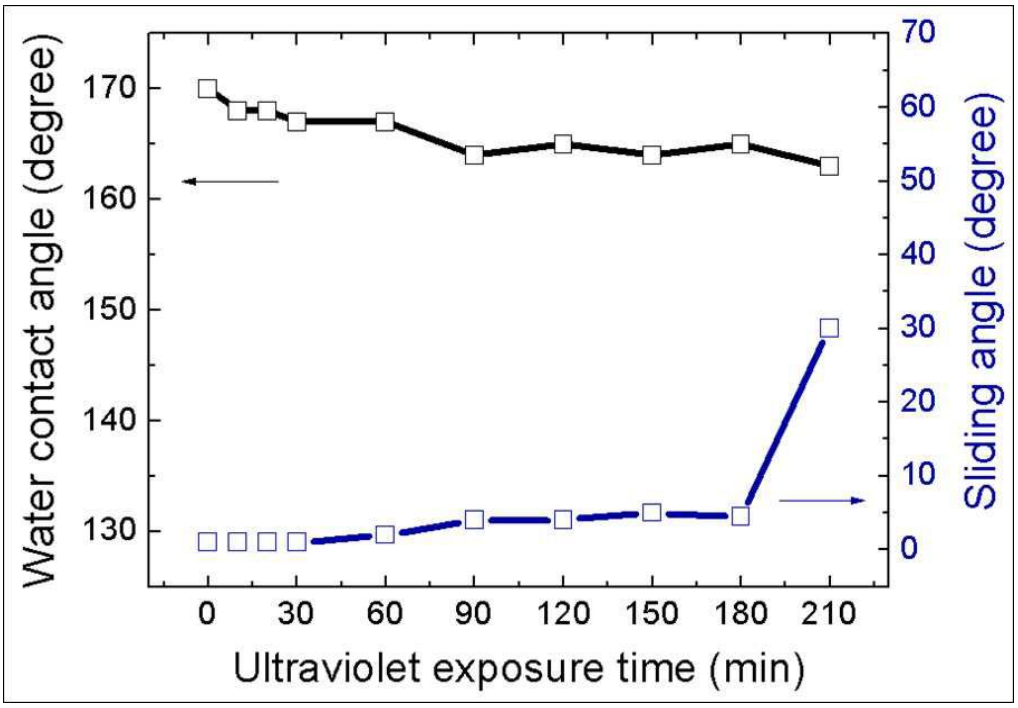
도면3


(a)
water
milk
glycerol
juice
coffee
(b)
158°
160°
164°
167°
170°
Coffee
46 mN/m
Milk
50 mN/m
Juice
61.7 mN/m
Glycerol
63.4 mN/m
Water
72.3 mN/m

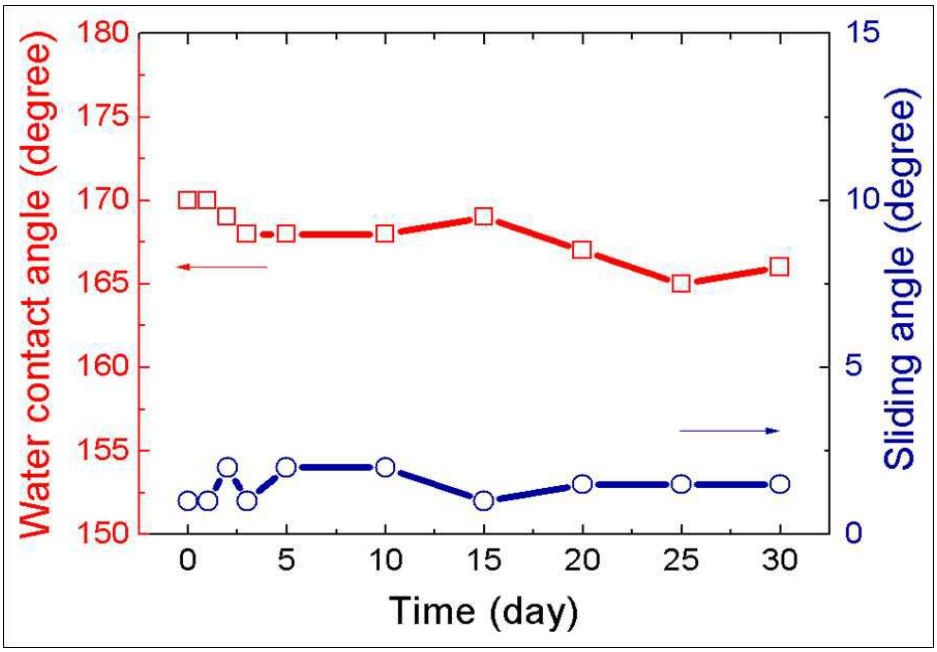
도면4


Work of adhesion
(10^{-3}N/m)
Surface fraction, f_s
(a)
(b)
4
3
2
1
0
0.10
0.05
0.00
45
50
55
60
65
70
75
Surface tension (mN/m)

도면5


Water contact angle (degree)
Sliding angle (degree)
Ultraviolet exposure time (min)
170
160
150
140
130
70
60
50
40
30
20
10
0
0
30
60
90
120
150
180
210

도면6


Water contact angle (degree)
Sliding angle (degree)
Time (day)
180
175
170
165
160
155
150
15
10
5
0
0
5
10
15
20
25
30