



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월06일
(11) 등록번호 10-2019315
(24) 등록일자 2019년09월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 3/18 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
C09K 3/18 (2013.01)
C09D 183/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0162064
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 2018년12월14일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020010046317 A*
KR1020120061630 A*
KR1020140022491 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
- (72) 발명자
임동권
서울특별시 강남구 도곡로78길 22, 108동 2406호 (대치동, 대치삼성아파트)
안동준
서울특별시 서초구 효령로68길 81, 102동 403호(서초동, 서초자이아파트)
- (74) 대리인
특허법인리체

전체 청구항 수 : 총 12 항

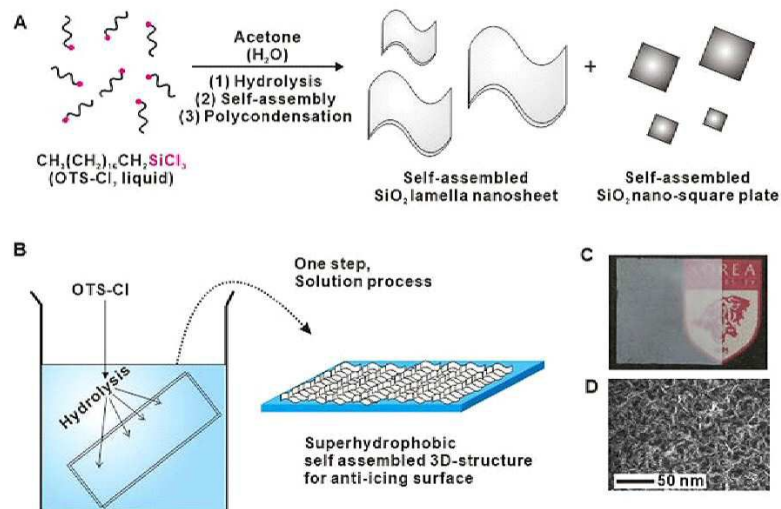
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 초발수 특성을 가지는 표면 형성방법

(57) 요약

본 발명은 소수성실란 염화물을 특정 용매하에서 가수분해 반응과 자기 조립을 통해서 형성되는 라멜라 물질들이 2차원, 3차원 표면에 코팅되는 현상을 기반으로 하여 초발수 특성을 나타내는 표면의 형성이 가능한 방법에 관한 것이다. 특히 아세톤 용매 하에서 2%의 농도 범위에서 그리고 1차적으로 소수성 특성을 가진 표면에서 매우 균일한 소수성 표면의 형성이 가능하며, 형성된 표면은 150도 이상의 접촉각을 나타내는 특성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 7/20 (2018.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711070080
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	DNA 기반 결빙제어소재 개발 및 평가
기 여 율	1/1
주관기관	고려대학교산학협력단
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

디알킬(C2-6)케톤에 용해된 알킬(C12-25)트리클로로실란을 포함하는, 발수 코팅용 조성물로서, 상기 디알킬(C2-6)케톤은 아세톤이고, 상기 아세톤은 1 %(v/v) 이상 및 5 %(v/v) 미만의 수분을 함유하는, 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 알킬(C12-25)트리클로로실란은 n-옥타데실트리클로로실란인, 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 디알킬(C2-6)케톤에 대하여 알킬(C12-25)트리클로로실란은 1%(v/v) 내지 3%(v/v) 포함되는, 조성물.

청구항 4

디알킬(C2-6)케톤에 코팅하고자 하는 기질을 침지시키는 단계, 및

상기 기질이 침지된 디알킬(C2-6)케톤에 알킬(C12-25)트리클로로실란을 용해시키는 단계를 포함하거나,

디알킬(C2-6)케톤에 알킬(C12-25)트리클로로실란을 용해시키는 단계, 및

상기 용액에 코팅하고자 하는 기질을 침지시키는 단계를 포함하는, 기질 표면을 발수 코팅하는 방법으로서, 상기 디알킬(C2-6)케톤은 아세톤이고, 상기 아세톤은 1 %(v/v) 이상 및 5 %(v/v) 미만의 수분을 함유하는, 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 알킬(C12-25)트리클로로실란은 옥타데실트리클로로실란인, 방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 디알킬(C2-6)케톤에 대하여 알킬(C12-25)트리클로로실란은 1%(v/v) 내지 3%(v/v)로 용해되는, 방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 기질은 소수성 표면 또는 친수성 표면을 갖는, 방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 상기 기질은 상기 용액에 30분 이상 침지되는, 방법.

청구항 9

청구항 4에 따른 방법으로 코팅된 물품.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 코팅된 물품의 표면은 물에 대하여 25℃에서 접촉각이 150 ° 이상인, 물품.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 코팅은 광 투과도가 50% 이상인, 물품.

청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 코팅은 두께가 1 내지 10 μ m인, 물품.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실란화합물의 용액을 사용하여 초발수 특성을 가지는 표면의 형성방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 초발수(Superhydrophobic) 현상은 물방울이 표면에 부착되지 않고 튕겨져 나가는 성질을 의미한다. 초발수 특성을 가지는 표면은 내오염성 및 자기 세정성의 특성이 있어 다양한 산업분야에 적용가능하다. 특히 결빙현상에 의해 발생하는 안전 및 경제적인 문제점을 해결하기 위한 목적으로도 적용이 가능하다. 예를 들어, 송전선로의 경우 혹한지역에서 송전선 표면의 결빙현상으로 인하여 송전선의 하중이 크게 증가하고, 송전선의 패손 및 절단에 의한 위험과 얼음의 낙하로 인한 안전 문제 등이 발생 가능하다. 또한 이러한 문제점이 발생할 경우 복구를 위하여 많은 시간과 비용이 소모된다. 겨울철에 태양광 전지의 표면에 눈이 쌓이는 경우, 태양광의 흡수가 저해되므로 태양광 전지의 효율 저하 및 눈의 제거를 위한 비용과 노력이 소모되는 문제점이 발생하기 때문에 초발수 특성을 가지면서도 태양광의 통과가 저해되지 않는 투명한 표면의 형성 기술의 활용이 필요하다.

[0004] 또한 냉동기의 핵심 부분인 냉매순환부위에서는 낮은 온도로 인한 주변 수분의 응축으로 인하여 형성된 얼음 때문에 냉동효율이 크게 저하되는 원인으로 작용하고 있으므로, 초발수 특성을 가지는 표면을 경제적인 방법으로 만들 수 있다면, 상기와 같은 분야에 적용되어 안전문제와 경제적인 문제를 해결할 수 있는 방법이 되므로 산업적으로 매우 유용한 기술이 될 것이다.

[0005] 초발수 특성을 가지는 표면을 제조하는 방법으로는 표면에너지를 낮출 수 있는 $-CH_3$, $-CF_3$ 등의 소수성기를 가지는 화합물을 단분자층 또는 다분자층으로 표면을 개질하는 방법이 알려져 있다. 그러나 화학적인 표면 개질 방법으로는 발수특성이 충분하지 않으며 (물 접촉각 150도 이하) 또한 내구성이 낮은 단점이 있다. 우수한 발수 특성을 나타내는 연잎 표면의 마이크로 나노구조를 모방하는 방법이 제안되어 접촉각 150도 이상의 초발수 특성을 가지는 표면을 구성하기 위해서는 화학적인 표면 처리뿐만 아니라, 마이크로 나노구조의 형성이 반드시 필요함이 알려진 바 있다.

[0006] 이러한 마이크로나노구조의 형성을 위하여 반도체 공정에 사용되는 여러가지 정교한 리소그래피(Lithography) 방법 및 템플레이트 기반의 방법이 보고된 바 있다. 나노마이크로 구조의 형성과 소수성 표면 처리 방법을 동시에 적용하여 물 접촉각 160도 이상의 높은 발수 특성을 나타내는 표면의 제조방법이 보고된바 있다.

[0007] 그러나 반도체 공정에 의존하는 나노마이크로 구조의 형성 방법은 수 cm이상의 넓은 면적의 구조물에 초발수 특성의 부여를 위한 표면 구조형성 방법에는 적합하지 않으며, 특히 평면이 아닌 굴곡있는 재질의 표면에 정교한 나노마이크로구조의 형성은 불가능하다.

[0008] 따라서 수 cm이상의 넓은 면적에 적용하기 용이한 초발수 표면의 형성방법으로서 화학적인 표면 개질 방법이 주로 활용된다. 예를 들면 표면에너지가 낮은 소수성기를 가진 실란 화합물의 처리방법이 보고된 바 있으나, 이러한 방법으로 형성된 표면은 소수성 기가 단분자층으로 이루어져 있으므로, 발수 특성이 충분하지 않고 장기 내구성이 약한 단점도 있다. 용액상에 분산된 나노입자를 표면에 부착시켜 나노마이크로 구조의 형성과 소수성 표면을 활용하여 초발수 특성의 표면을 형성 시키는 방법을 활용하는 예도 보고된 바 있다. 대한민국 출원번호 제10-2015-0049976호 또는 한국 공개특허 제10-2015-0059879호와 같이 나노 실리카 입자에 유기바인더를 합성하여 표면에너지가 낮은 실란기를 달아주는 방식으로 초발수 코팅면과 결빙 내구성을 얻는 방법이 알려져 있다. 또한 한국 공개특허 제10-2015-0054556호에서는 발수성과 착빙내구성을 향상시키기 위해 알루미늄 피착제에 대

한 화학적, 열적 전처리 후 코팅하는 방법으로 특성을 개선하는 방법도 보고된바 있다. 그러나 나노입자를 표면에 부착하는 방법으로는 수 cm 이상의 넓은 표면 또는 굴곡진 표면에 나노입자들을 균일하게 부착 시키는 것은 기술적으로 한계가 있는 방법으로 알려져 왔다.

[0009] 1997년 J. Am. Chem. Soc 논문 (J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 3135-3143)에 따르면 탄소 18개로 구성된 실란 염화물 (n-octadecyltrichlorosilane)의 증류수에서의 수화 반응을 통하여 수용액상에서 판상의 결정이 형성될 수 있음을 보고 한바 있다.

[0010] 2010년에는 Langmuir 논문 (2010, 26(5), pp 3579-3584)에서는 점도가 있는 n-옥타데실트리클로로실란(n-octadecyltrichlorosilane) 시약을 글라스 표면에 올린 기판을 먼저 제조한 다음, n-옥타데실트리클로로실란이 코팅된 기판을 아세톤 용매 담구는 방법으로 기판 표면의 n-옥타데실트리클로로실란의 수화 및 실록산(siloxane)의 교차반응을 통한 중합 반응을 통하여 초발수 특성의 표면을 형성하는 방법을 보고한 바 있다. 2010년 ACS applied materials & interface 저널에는 실리카 나노입자와 n-옥타데실트리클로로실란을 혼합한 에탄올 용액에 초발수 특성을 부여하고자 하는 표면을 1-5회 담구고, 공기중에서 건조하고, 오븐(45도)에서 최종 건조하는 방식으로 초발수 특성을 나타내는 표면을 제조하는 방법을 제시한바 있다. 그러나 이러한 종래의 방법은 점도가 있는 n-옥타데실트리클로로실란을 기판에 코팅을 하고, 이후 수화(hydrolysis)반응과 고분자화 반응을 통해서 흰색의 판상 결정을 형성하는 방법이므로 기판 표면의 코팅층이 균일하지 않으며 가시광선에서의 투과성이 매우 낮은 단점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) A. N. Parikh, et al., Journal of the American Chemical Society. 1997, vol. 119, issue 13, 3135-3143

(비특허문헌 0002) Qingping Ke, et al., Langmuir, 2010, vol. 26, issue 5, 3579-3584

(비특허문헌 0003) Qingping Ke, et al., ACS applied materials & interface, 2010, vol. 2, issue 8, 2393-2398

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 수 cm이상의 대면적으로 다양한 재질의 표면에 초발수 특성을 균일하게 나타내는 표면의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 항목 1. 디알킬(C2-6)케톤에 용해된 알킬(C12-25)트리클로로실란을 포함하는, 발수 코팅용 조성물.

[0016] 항목 2. 항목 1에 있어서, 상기 디알킬(C2-6)케톤은 아세톤인, 조성물.

[0017] 항목 3. 항목 2에 있어서, 상기 아세톤은 1 %(v/v) 이상 및 5 %(v/v) 미만의 수분을 함유하는, 조성물.

[0018] 항목 4. 항목 1 또는 2에 있어서, 상기 알킬(C12-25)트리클로로실란은 n-옥타데실트리클로로실란인, 조성물.

[0019] 항목 5. 항목 1 또는 2에 있어서, 디알킬(C2-6)케톤에 대하여 알킬(C12-25)트리클로로실란은 1%(v/v) 내지 3%(v/v) 포함되는, 조성물.

[0020] 항목 6. 디알킬(C2-6)케톤에 코팅하고자 하는 기질을 침지시키는 단계, 및 상기 기질이 침지된 디알킬(C2-6)케톤에 알킬(C12-25)트리클로로실란을 용해시키는 단계를 포함하거나, 디알킬(C2-6)케톤에 알킬(C12-25)트리클로로실란을 용해시키는 단계, 및 상기 용액에 코팅하고자 하는 기질을 침지시키는 단계를 포함하는, 기질 표면을 발수 코팅하는 방법.

[0021] 항목 7. 항목 6에 있어서, 상기 디알킬(C2-6)케톤은 아세톤인, 방법.

- [0022] 항목 8. 항목 7에 있어서, 상기 아세톤은 1 %(v/v) 이상 및 5 %(v/v) 미만의 수분을 함유하는, 방법.
- [0023] 항목 9. 항목 6 또는 7에 있어서, 상기 알킬(C12-25)트리클로로실란은 옥타데실트리클로로실란인, 방법.
- [0024] 항목 10. 항목 6 또는 7에 있어서, 디알킬(C2-6)케톤에 대하여 알킬(C12-25)트리클로로실란은 1%(v/v) 내지 3%(v/v)로 용해되는, 방법.
- [0025] 항목 11. 항목 6 또는 7에 있어서, 상기 기질은 소수성 표면 또는 친수성 표면을 갖는, 방법.
- [0026] 항목 12. 항목 6 또는 7에 있어서, 상기 기질은 상기 용액에 30분 이상 침지되는, 방법.
- [0027] 항목 13. 항목 6 또는 7에 따른 방법으로 코팅된 물품.
- [0028] 항목 14. 항목 13에 있어서, 상기 코팅된 물품의 표면은 물에 대하여 25℃에서 접촉각이 150° 이상인, 물품.
- [0029] 항목 15. 항목 13 또는 14에 있어서, 상기 코팅은 광 투과도가 50% 이상인, 물품.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 방법을 적용하는 경우 유리 표면, 금속 표면, 플라스틱 표면들의 코팅 대상 표면의 재질에 상관 없이, 또한 넓은 표면에 대하여, 표면의 모양에 상관없이 균일한 초발수 표면의 제조가 가능하며, 형성된 초발수 표면은 물의 접촉각이 150도 이상이며, 50% 이상의 가시광선 투과도를 나타낸다. 이렇게 형성된 초발수 표면은 착빙을 억제하고, 나아가 결빙을 억제하는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 코팅용 조성물 (도 1A), 상기 조성물을 이용한 코팅 방법 (도 1B), 코팅 물품 (도 1C) 및 이의 표면을 전자주사현미경으로 촬영한 이미지 (도 1D)이다.
- 도 2는 수분 함량 및 OTS-C1 투입 후 시간에 따른 자기 조립 양상을 촬영한 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 2 (w/v)% 의 옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane; OTS), 도데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란, 및 부틸트리클로로실란을 각각 톨루엔, 아세톤 및 물 용매에 용해시킨 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 옥틸트리에톡시실란(octyltriethoxysilane; OTES) 및 옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane; OTS)의 아세톤, 톨루엔 및 에탄올 용액을 이용하여 코팅한 유리 기판의 표면을 원자 힘 현미경(Atomic Force Microscope; AFM)으로 촬영한 이미지 (도 4A), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 분석한 결과(도 4B) 및 접촉각을 측정한 결과(도 4C)이다.
- 도 5는 옥타데실트리클로로실란을 아세톤에 용해시킨 용액에서 자기 조립된 옥타데실트리클로로실란을 전자주사현미경으로 관찰한 결과 (도 5A), FT-IR 분석 결과 (도 5B) 및 라만 분석 결과 (도 5C)이다.
- 도 6은 친수성 표면 (도 6A) 및 소수성 표면 (도 6B)을 옥타데실트리클로로실란-아세톤 용액으로 코팅한 표면을 AFM으로 촬영하고, 투명도를 확인한 이미지이다.
- 도 7은 -25℃에서 30° 기울어진 소수성 표면을 지닌 판(도 7A), 및 옥타데실트리클로로실란으로 코팅된 판(도 7B 및 7C)에 물을 떨어뜨렸을 때 각각을 고속 촬영한 결과이다.
- 도 8은 아세톤 용액에서 2% 옥타데실트리클로로실란으로 대면적, 굴곡면, 및 다양한 재질의 표면을 코팅한 결과를 촬영한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이제 본 발명은 첨부된 도면을 참조로 하기에서 더욱 충분히 기술될 것이다. 그러나 본 발명의 전부가 아닌 단지 일부의 구체예가 예시된다. 실제로, 이들 발명은 많은 다양한 형태로 구체화될 수 있으며, 본원에 제시된 구체예로 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용되는 단수 형태는 달리 명확하게 지시하지 않는 한 복수한 대상을 포함한다.
- [0035] 초발수 특성 (물 접촉각 150도 이상을 나타내는 표면 특성)을 나타내는 표면을 제조하기 위해서는 나노마이크로 수준의 표면의 굴곡과 함께 소수성 기능을 가진 화합물을 이용한 표면 개질이 필수적이다. 현재 반도체 공정에서 사용하는 e-beam 리소그래피(lithography) 등의 방법으로, 수 cm 이상의 넓은 면적에 나노마이크로 수준의

표면 구조를 형성하는 것은 매우 비 경제적인 방법이어서, 상용화하기는 매우 어렵다. 간단한 화학적인 표면 개질 방법을 통해서 물 접촉각 150도 이상의 초발수 특성을 구현할 수는 없다. 보다 대면적 적용이 용이한 나노 입자가 분산된 용액을 사용하여 초발수 특성을 이루고자 하는 표면에 부착시키는 방법이 가능하지만, 이 또한 굴곡이 있는 표면 등에 고르게 나노 입자를 부착시키기에는 한계가 있는 방법이다.

[0036] 따라서 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 극복하고, 초발수 특성을 구현하고자 하는 표면의 재질과 모양에 상관없이 대면적으로 균일한 초발수 특성을 나타내는 표면 처리방법을 시도하고자 하였으며, 연구를 거듭한 결과 단 한번의 용액상 표면 처리 공정으로 대면적의 표면에 나노마이크로 구조 및 소수성 특성을 부여하여 초발수 특성을 나타내는 표면의 제조가 가능한 방법을 개발하게 되었다.

[0037] 유리표면에 소수성 표면을 형성하기 위하여 주로 트리알콕시실란(trialkoxysilane) 계열의 화합물이 수산화기를 가진 표면에 적용되어 실록산 결합을 통하여 소수성 특성의 투명한 표면을 형성하는데 사용된다. 그러나 이러한 단순한 화학적 표면 개질 방법으로는 물접촉각 150도 이상의 초발수 특성이 나타나지 않는다. 본 발명자들은 유리표면에 소수성 표면을 형성하기 위하여 n-옥타데실트리에톡시실란(n-octadecyltriethoxysilane)과 n-옥타데실트리클로로실란(n-octadecyltrichlorosilane)으로 소수성 표면을 형성하고자 하였으나, n-옥타데실트리에톡시실란은 아세톤, 톨루엔, 에탄올 등에서 수화 과정 및 자기조립을 통한 결정이 생성되지 않았으며, n-옥타데실트리클로로실란은 톨루엔, 및 에탄올 용매하에서는 자기 조립을 통한 결정이 형성되지 않았다. 그러나 특이하게도 n-옥타데실트리클로로실란도 수분이 0.1% 미만으로 포함된 아세톤 용매하에서는 수시간 이내에 결정이 생성되지 않으나, 수분이 0.1% 이상인 아세톤의 경우에는 수화과정 및 자기조립 과정을 통해 결정이 생성됨을 발견하였다.

[0038] 특히 순수한 증류수를 용매로 사용하는 경우, n-알킬트리클로로실란(n-alkyltrichlorosilane)의 수화 및 자기조립을 통해 형성된 결정의 구조가 알킬기의 탄소수에 따라 막대형, 구형, 판상형 등이 형성되는 것을 발견하였고, 이를 표면에 적용하는 경우 균일한 표면 코팅이 되지 않아 순수한 증류수는 초발수 표면 형성하기에는 바람직하지 않은 용매이다.

[0039] 디알킬(C2-6)케톤은 2개 내지 6개의 탄소를 갖는 디알킬 케톤(Dialkyl ketone)을 의미하며, 본 발명에서 디알킬(C2-6)케톤류의 용매를 사용할수 있으나, C2 (아세톤)인 경우 가장 바람직하다.

[0040] 그러나 아세톤 내의 수분의 양이 0.1% 내지 5% (v/v)범위이면서, n-옥타데실트리클로로실란(n-octadecyltrichlorosilane)의 농도가 0.1-4% (v/v), 더욱 바람직하게는 1-3% (v/v), 가장 바람직하게는 2% (v/v)인 경우가 코팅층의 두께가 균일하면서도 초발수 특성을 나타내었다.

[0041] 아세톤 용매 내의 수분이 0.1% 미만인 경우에는 n-옥타데실트리클로로실란의 수화 반응이 느리며, 자기조립을 통한 결정구조의 형성이 느려 바람직하지 않다. 또한 아세톤 용매 내의 수분이 5%를 초과하는 경우에는 표면 코팅이 균일해지지 않아 바람직하지 않다.

[0042] 유리표면에 1-10 마이크로 두께의 판상 라멜라 구조가 형성되나, 1-5 마이크로 범위의 두께로 형성된 판상 라멜라 구조가 더욱 바람직하며, 이때 가시광선 투과율이 50% 이상이면서, 물 접촉각 150도 이상의 초발수 특성이 나타남을 확인하였다.

[0043] n-알킬트리클로로실란 소수성기(R)의 탄소수가 12개 미만인 경우에는 아세톤 용매하에서 자기조립을 통한 결정 구조가 생성되지 않으므로, n-알킬트리클로로실란에서 소수성기의 탄소수는 12개 이상이 바람직하다. 본 발명은 디알킬(C2-6) 케톤(dialkyl ketone)에 용해된 알킬(C12-25)트리클로로실란을 포함하는 발수 코팅용 조성물에 관한 것이다. 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)을 포함하는, 발수 코팅용 조성물에 관한 것이다. 종래 용매로서 톨루엔을 사용한 것과 달리 본원 발명에서는 용매로서 디알킬케톤을 사용한다. 바람직하게 상기 디알킬(C2-6)케톤에서 알킬은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬일 수 있으며, 보다 바람직하게 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아이소프로필, 펜틸, 이소펜틸 및 네오펜틸로부터 선택된 적어도 하나이고, 가장 바람직하게 상기 디알킬케톤은 아세톤이다.

[0044] 상기 알킬(C12-25)트리클로로실란은 탄소수 12 내지 25의 알킬을 의미하며, 바람직하게는 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)일 수 있다. 상기 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)은 디알킬 케톤에 대하여 약 1%(v/v) 내지 약 3%(v/v), 또는 약 2%(v/v)로 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 본 발명에 따른 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)으로 기질을 코팅하는 방법은 도 1을 바탕으로 상세히 설명한다. 본 발명의 일 실시예에서 디알킬케톤에 기질을 침지시키는 단계; 및 기질이 침지된 디알킬 케톤에 옥타데실트리클로로실란을 혼합하는 단계를 포함하거나, 디알킬케톤에 옥타데실트리클로로실란

(octadecyltrichlorosilane)을 혼합하는 단계; 및 상기 용액에 기질을 침지시키는 단계를 포함하는, 기질을 발수 코팅하는 방법을 제공한다. 일 실시예에서 상기 디알킬케톤은 아세톤일 수 있고, 상기 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)은 디알킬케톤에 대하여 약 1%(v/v) 내지 약 3%(v/v), 또는 약 2%(v/v)로 포함되나, 이에 제한되는 것은 아니다. 아세톤에 2 v/v% 옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane; OTS)을 용해시키면 옥타데실트리클로로실란(octadecyltrichlorosilane)은 가수분해되고, 가교 결합으로 자기 조립된 후 중축합(polycondensation)되어 라멜라 나노시트 또는 나노-스퀘어 플레이트를 형성하게 되며, 표면거칠기, 접촉각 및 표면장력을 높여 초발수성 표면을 생성할 수 있다. 본 발명에 따라 코팅된 표면에 물을 떨어뜨리면 물방울은 나노 구조를 갖는 초발수성 표면의 꼭지점과 접촉하는 한편, 꼭지점 아래로는 물방울이 침투하지 못하게 되므로, 물과 표면의 접촉 면적이 최소화되어 소수성을 나타내게 된다.

[0046] 본 발명에 따른 발수 코팅 방법은 코팅되는 기질(substrate)의 표면이 친수성인지 소수성인지 여부와 무관하게 코팅이 가능하고, 표면이 평평하거나 울퉁불퉁한 것과 상관 없이 코팅할 수 있으며, 넓은 면적에 걸쳐 적용할 수 있다는 장점이 있다. 코팅되는 기질은, 예를 들어, 유리, 폴리우레탄, 나무, 플라스틱, 섬유 또는 금속일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 기질은 소수성 표면을 갖는다.

[0047] 본 발명에 따른 방법은 아세톤-옥타데실트리클로로실란 용액에 기질을 약 30초, 약 1분, 약 10분, 약 30분, 약 1시간 또는 약 2시간 동안 또는 그 이상 침지시키는 것 만으로도 코팅이 가능하다.

[0048] 본 발명의 방법 따라 코팅된 물품의 표면은 라멜라 나노시트 형상을 갖고, 25℃에서 물에 대하여 접촉각이 150° 이상일 수 있고, 1 내지 10 마이크로 두께 또는 1 내지 5 마이크로 범위의 두께로 코팅되므로, 코팅면은 약 50% 이상의 광투과도를 가질 수 있다.

[0049] 접촉각은 액체와 고체 표면 사이에 이루는 각을 의미한다. 본 발명의 일 실시예에서 접촉각은 CCD 카메라가 설치된 Kruss 접촉각 측정 시스템 G100 측각기를 이용하여 측정한다. 전진 접촉각(advancing contact angle) 및 후진 접촉각(receding contact angle)은 물방울이 성장 및 줄어드는 동안 각각 측정한다. 정접촉각(static contact angle)은 앓은 방울 sessle drop) 상태에서 측정한다. 미끄럼 접촉각(sliding angle)은 표면에서 물방울이 흐르기 시작하는 각도로 측정한다.

[0050] 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)은 적외선 영역대의 분자진동 모드를 분석하여 측정시료의 성질을 분석하는 분석법으로서, 시료에 적외선을 비추어서 쌍극자 모멘트가 변화하는 분자 골격의 진동과 회전에 대응하는 에너지의 흡수를 측정한다.

[0051] 라만 분석법(Raman analysis)은 계 내의 진동, 회전 및 다른 저주파 상태를 측정하기 위해 사용되는 분광학적 분석법으로서, 주로 레이저에서 만들어진 가시광선, 근적외선 또는 근자외선 영역의 단일 파장의 빛을 사용하며, 비탄성충돌 산란 또는 라만 산란에 의존한다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에서 코팅 표면을 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)로 관찰하였다. XPS 데이터는 알루미늄 음극을 갖는 Escalab 250 프로브 시스템으로 수집하였다. X선 스폿의 직경은 약 500 μm였으며, 해당 장비는 SCEA(spherical capacitor energy analyzer) 및 다중 채널 검출기(multichannel detector)가 구비되었다. 표면 조사 스캔 후 고해상도 스캔 C 1s (278-298 eV) 을 수집하였다.

[0053] 이하에서는 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 설명한다. 하기 실시예는 오직 예시목적으로 의도되며, 어떠한 식이든 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다.

[0055] 실시예 1. 아세톤(수분 0.1 %(v/v) 미만)을 용매로 한 옥타데실트리클로로실란 초발수 코팅

[0056] 99% 순도의 아세톤을 가온 증류하고, 증류된 아세톤에 분자 체(Molecular sieve)를 가하여 수분을 완전히 제거하여 아세톤내의 수분이 0.1% 미만이 되도록 조절된 아세톤 1L를 비이커에 넣고, 초발수 표면 코팅을 형성하고자 하는 유리기관을 침지하였다. 상기 용액에 *n*-옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane) 20g을 빠르게 넣고 흔들어 주었다. 상온에서 수화 및 자기조립을 통하여 결정이 생성되고 유리기관 표면에 부착되는 과정이 일어나기를 기대하였으나, 1시간이 경과하여도 결정이 석출되지는 않았다. 도 2 는 수분이 0.1% 미만의 아세톤에 2% *n*-옥타데실트리클로로실란를 가한 용액사진이며, *n*-옥타데실트리클로로실란를 가한후 10초 후 및 1시간후의 사진에서와 같이 결정이 생성되지 않음을 확인할 수 있다.

[0058] 실시예 2. 아세톤(수분 약 0.1 - 1%(v/v)로 조절된)을 용매로 한 옥타데실트리클로로실란 초발수 코팅

[0059] 99% 순도의 아세톤을 가온 증류하고, 증류된 아세톤에 분자 체(Molecular sieve)를 가하여 수분을 완전히 제거하여 아세톤내의 수분이 0.5%가 되도록 조절된 아세톤 1L를 비이커에 넣고, 초발수 표면 코팅을 형성하고자 하

는 유리기판을 침지시켰다. 상기 용액에 옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane) 20g을 빠르게 넣고 흔들어 주었다. 1시간 후, 표면이 반투명한 흰색으로 코팅된 기판을 아세톤으로 세척하고, 상온에서 건조 하였다.

[0060] *n*-옥타데실트리클로로실란을 수분 0.5% (v/v)의 아세톤에 혼합한지 약 10초후 *n*-octadecyltrichlorosilane이 수화되고 자기조립되어 흰색 고체가 용액내에 형성됨을 확인하였다. (도 2 참조). 또한, 흰색 침전이 발생된 이후로부터 약 30분 후에는 초발수 표면이 형성되었다.

[0062] **실시예 3. 아세톤(수분 5.0%(v/v)이상)을 용매로 한 옥타데실트리클로로실란 초발수 코팅**

[0063] 99% 순도의 아세톤을 가온 증류하고, 증류된 아세톤에 분자 체(Molecular sieve)를 가하여 수분을 완전히 제거 하여 아세톤내의 수분이 6.0%가 되도록 조절된 아세톤 1L를 비이커에 넣고, 초발수 표면 코팅을 형성하고자 하는 유리기판을 침지시켰다. 상기 용액에 옥타데실트리클로로실란 (*n*-octadecyltrichlorosilane) 20g을 빠르게 넣고 흔들어 주었다. 1시간 후, 표면이 반투명한 흰색으로 코팅된 기판을 아세톤으로 세척하고, 상온에서 건조 하였다.

[0064] *n*-옥타데실트리클로로실란을 수분 6.0%(v/v)의 아세톤에 혼합한지 약 10초 후 *n*-옥타데실트리클로로실란이 수화 되고 자기조립되어 흰색 고체가 용액내에 형성되었다. (도 2) 또한, 흰색 침전이 발생된 이후로부터 30분 이상 침지시킨 기판에서 초발수 표면이 형성되었으나, 육안으로 관찰 시 0.5~1mm 크기의 알갱이들이 표면에 다량 존재하였으며, 균일하지 않은 상태로 표면 코팅이 되었다.

[0066] 실시예 1 내지 3을 비교한 결과, 수분 함량이 0.1 - 1.0%(v/v)인 아세톤이 *n*-옥타데실트리클로로실란을 이용한 초발수 코팅에 가장 적합한 용매임을 확인하였다.

[0068] **실시예 4. 알킬트리클로로실란의 톨루엔 용매에서 자기조립구조 생성 실험**

[0069] 톨루엔 1L에 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란 및 부틸트리클로로실란 20g을 각각 빠르게 넣고 흔들어 주었다. 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 5시간, 8시간, 및 12시간 동안 유리기판을 각각 침지시킨 후, 코팅된 기판을 아세톤으로 세척하고, 상온에서 건조한 후, 초발수 표면이 형성되었는지 확인하였다.

[0070] 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란 및 부틸트리클로로실란을 톨루엔을 용매로 사용한 경우는 모든 경우에서 관찰가능한 침전이 발생되지 않았다. (도 3A).

[0072] **실시예 5. 알킬트리클로로실란의 증류수 용매에서 자기조립구조 생성 실험**

[0073] 증류수 1L에 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란 및 부틸트리클로로실란 20g을 각각 빠르게 넣고 흔들어 주었다.

[0074] 그 결과, 10초 이내에 모든 경우에서 관찰가능한 침전이 생성되었다. 도 3의 전자현미경 사진에서와 같이 옥타 데실트리클로로실란 및 도데실트리클로로실란을 사용한 경우 판상형의 결정구조가 생성되었으나, 입자의 크기가 컸고, 옥틸트리클로로실란을 사용한 경우에는 구형의 입자들이 형성되었으며, 부틸트리클로로실란은 막대형의 결정구조가 형성됨을 확인하였다. 이와 같은 빠른 반응과 부정형 침전의 형성은 균일한 초발수 코팅 표면의 형성 방법으로 사용하기에 부적합한 것으로 판단되었다 (도 3C).

[0076] **실시예 6. 알킬트리클로로실란의 아세톤 용매에서 자기조립구조 생성 실험**

[0077] 약 2%의 수분 함량을 지닌 아세톤 1L에 옥타데실트리클로로실란, 도데실트리클로로실란, 옥틸트리클로로실란 및 부틸트리클로로실란 20g을 각각 빠르게 넣고 흔들어 주었다.

[0078] 그 결과, 약 30초 후에 *n*-옥타데실트리클로로실란을 사용한 경우에 관찰가능한 침전이 생성되었다. 도데실트리 클로로실란을 사용한 경우, 약 5시간 이후에 흰색 침전이 생성되었으며, 옥틸트리클로로실란 및 부틸트리클로로 실란을 사용한 경우에는 침전이 생성되지 않았다 (도 3B).

[0080] **실시예 7. 아세톤, 톨루엔, 및 에탄올 용매에서 옥타데실트리에톡시실란 및 옥타데실트리클로로실란을 이용한 초발수 코팅**

[0081] 아세톤, 톨루엔, 및 에탄올 1L를 각각 비이커에 넣고 투명한 유리 기판을 침지시켰다. 유리 기판이 침지된 상기 각각의 용액에 옥타데실트리에톡시실란 및 옥타데실트리클로로실란 20g을 각각 빠르게 넣고 흔들어 주었다.

[0082] 옥틸트리에톡시실란을 이용한 경우, 실질적으로 코팅이 이루어 지지 않았고 (도 4A, 도 4B, 및 도 4C의 2 내지

4.), 옥타데실트리클로로실란을 이용한 경우, 아세톤 (도 4A, 도 4B, 및 도 4C의 5) 용매에서만 초발수 코팅이 형성되었다. 톨루엔 및 에탄올 용액을 이용한 경우에는 옥타데실트리클로로실란에서도 유효한 코팅이 생성되지 않았다 (도 4A, 도 4B, 및 도 4C의 6 및 7).

[0084] 실시예 1 내지 7을 종합하여보면, 약 2%의 수분 함량을 지닌 아세톤 1L에 옥타데실트리클로로실란을 사용하는 경우에 초발수 코팅을 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

[0086] **실시예 8. 아세톤 용매 중 옥타데실트리클로로실란의 물리화학적 특성**

[0087] 실시예 2에 따라 제조된 초발수 코팅액의 상부, 중부, 및 하부를 전자주사현미경으로 관찰한 결과, 용액의 상부에는 나노-스퀘어 플레이트(nano-square plate)가 형성되고, 하부에는 라멜라(lamella) 구조가 형성됨을 확인하였다 (도 5A). 또한, FT-IR 분석 결과 (도 5B) 및 라만 분석 결과 (도 5C)는 옥타데실트리클로로실란이 나노-스퀘어 플레이트 및 라멜라 구조를 형성함을 뒷받침하였다.

[0089] **실시예 9. 친수성 표면을 갖는 기질 및 소수성 표면을 갖는 기질의 초발수 코팅**

[0090] 친수성 표면을 갖는 유리표면 및 유리에 톨루엔 및 옥타데실트리클로로실란을 처리하여 소수성 표면을 갖도록 개질한 유리표면을 실시예 2에 따라 코팅하였으며, 코팅된 기질의 표면을 원자 힘 현미경(atomic force microscopy; AFM)으로 관찰하였다.

[0091] 그 결과, 친수성 표면을 갖는 기질(도 6A) 및 소수성 표면을 갖는 기질(도 6B)에서 모두 3차원 입체 라멜라 구조를 확인할 수 있었으며, 초발수 성질을 나타낼 것으로 예상할 수 있었다. 또한 두가지 모두에서 50% 이상의 광 투과도를 가짐을 확인하였다.

[0093] **실시예 10. 아이스포빅(icephobic) 성질 및 표면 특성의 확인**

[0094] -25℃에서 30 ° 기울어진, 톨루엔 및 옥타데실트리클로로실란을 처리하여 소수성 표면을 갖도록 개질된 유리기관, 및 친수성 표면 및 소수성 표면에 옥타데실트리클로로실란으로 코팅된 기관에 10cm 높이에서 물을 한 방울 떨어뜨렸다. 물방울을 떨어뜨리는 순간부터 고속촬영을 하였으며 (도 7), 물방울이 판에 닿는 시점(임팩트; impact)의 반지름과 물방울의 반지름이 가장 클 때 (스프리딩; spreading)의 반지름 및 기관 상에 잔존하는 물방울 (컨트랙션; contraction)의 반지름을 측정하였다. 상기 컨트랙션 후의 물방울의 모양 및 움직임을 관찰하였고, 그 결과는 하기 표 1 및 도 7에 나타내었다.

표 1

기관	소수성 기관 (도 7A)	친수성 표면 + 옥타데실트리클로로실란 코팅 기관 (도 7B)	소수성 표면 + 옥타데실트리클로로실란 코팅 기관 (도 7C)
임팩트	3mm	2.7mm	2.9mm
스프리딩	9.15mm	7.04mm	7.14mm
컨트랙션	1.55mm	1.1mm	0mm

[0096] 상기 표 1 및 도 7에서 설명된 바와 같이, 친수성 표면 및 소수성 표면을 옥타데실트리클로로실란으로 코팅한 경우, 높은 발수력을 나타내었고, 결과적으로 착빙 및 결빙을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인하였다.

[0098] **실시예 11. 대면적 초발수 특성 표면 형성 및 다양한 재질에서의 초발수 표면 형성**

[0099] 2% 옥타데실트리클로로실란의 아세톤 용액상의 방법은 수인치 이상의 대면적에도 적용이 가능한 방법임을 확인하기 위하여, 6인치의 유리를 2% 옥타데실트리클로로실란의 아세톤용액에 1시간동안 침지하여 표면 상태를 확인하였다. 도 8에서와 같이 6인치의 넓은 면적에서 흰색의 균일한 표면이 형성이 가능함을 확인하였다.

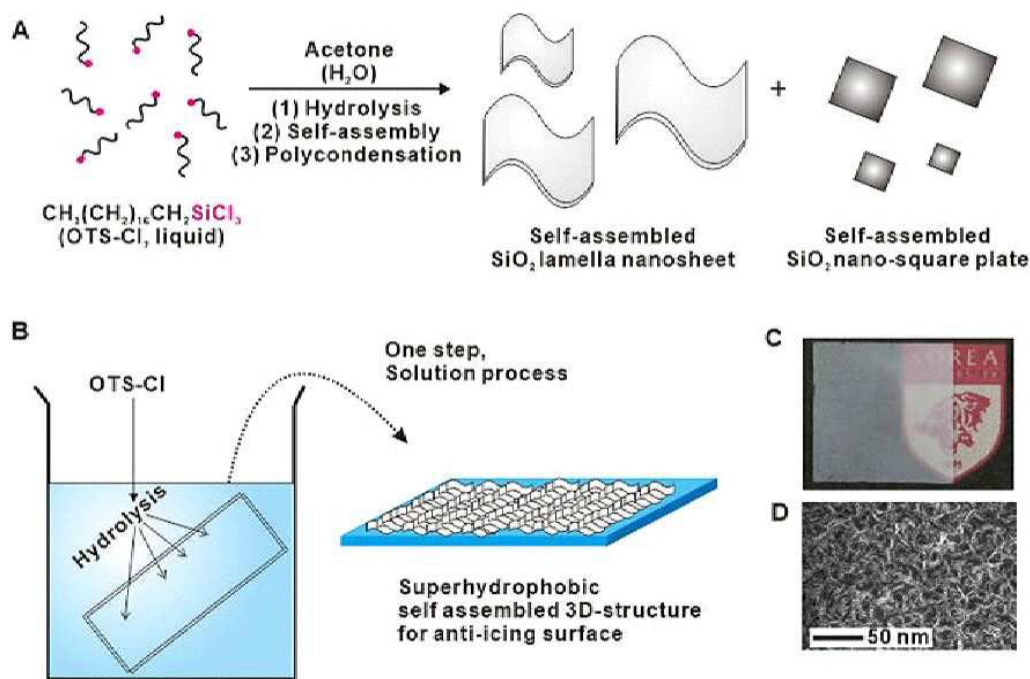
[0100] 나아가 평면인 유리 표면뿐만 아니라, 굴곡진 유리의 내부 및 외부에도 초발수 특성 표면의 형성이 가능함을 확인하기 위하여 유리 바이알(glass vial), 유리관등에도 동일한 방법을 적용하였다. 도 8에서와 같이, 유리 바이알의 내부와 유리관 외부에도 흰색의 균일한 표면이 형성되었다.

[0101] 또한, 유리의 표면뿐만이 아니라 다양한 표면 재질에도 동일한 방법으로 초발수 특성 표면의 형성 여부를 확인하기 위하여 구리관, 폴리우레탄 재질의 표면에도 동일한 방법을 적용하였다. 도 8에서 확인되는 바와 같이 구리관 표면, 폴리우레탄 표면에서도 흰색의 균일한 코팅이 형성되어 있음을 확인하였다.

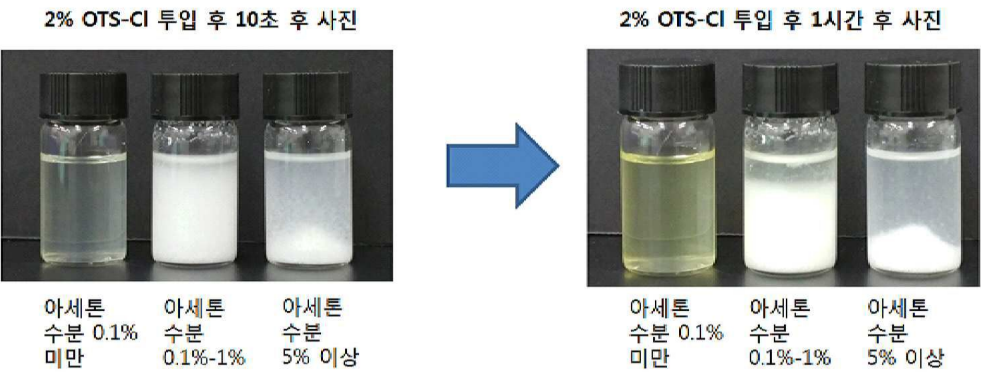
[0102] 예를 들어, 청구항 구성 목적을 위해, 이하 기재되는 청구항은 어떤 식으로든 이의 문자 그대로의 언어보다 좁게 해석되어선 안 되고, 따라서 명세서로부터의 예시적 구현예가 청구항으로 읽혀서는 안 된다. 따라서, 본 발명은 예시로서 기재되었고, 청구항의 범위에 대한 제한이 아님이 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명은 하기 청구항에 의해서만 제한된다. 본 출원에 인용된 모든 간행물, 발행된 특허, 특허 출원, 서적 및 저널 논문은 이들의 전체내용이 참조로서 본원에 각각 포함된다.

도면

도면1

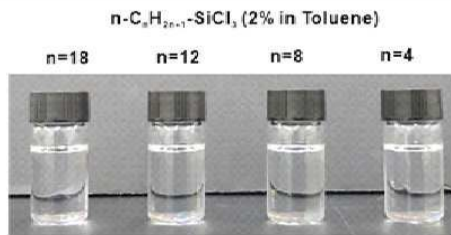


도면2

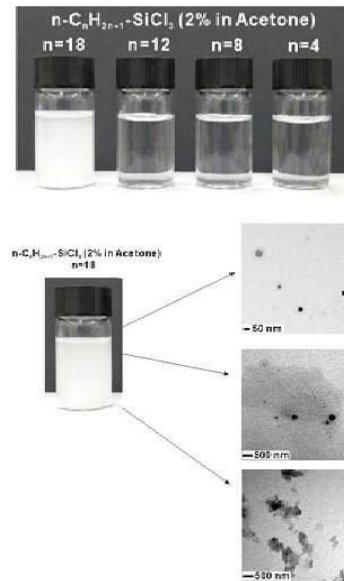


도면3

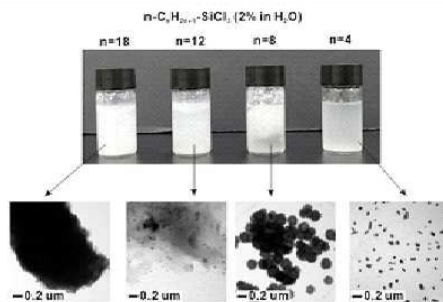
A. OTS-Cl in toluene → No self-assembled structure



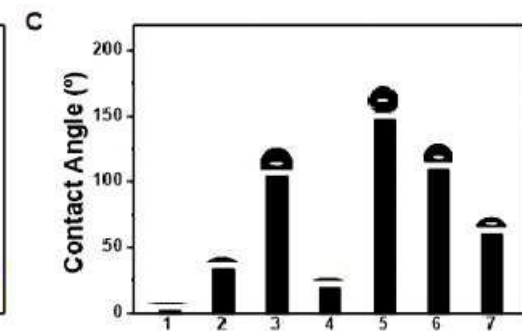
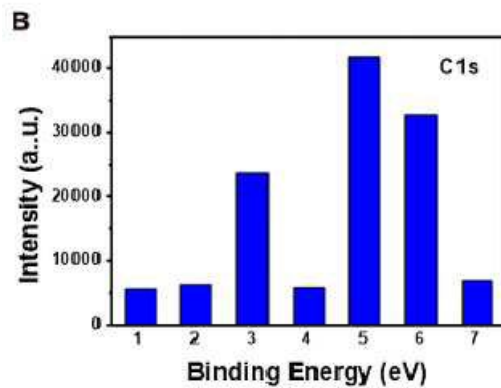
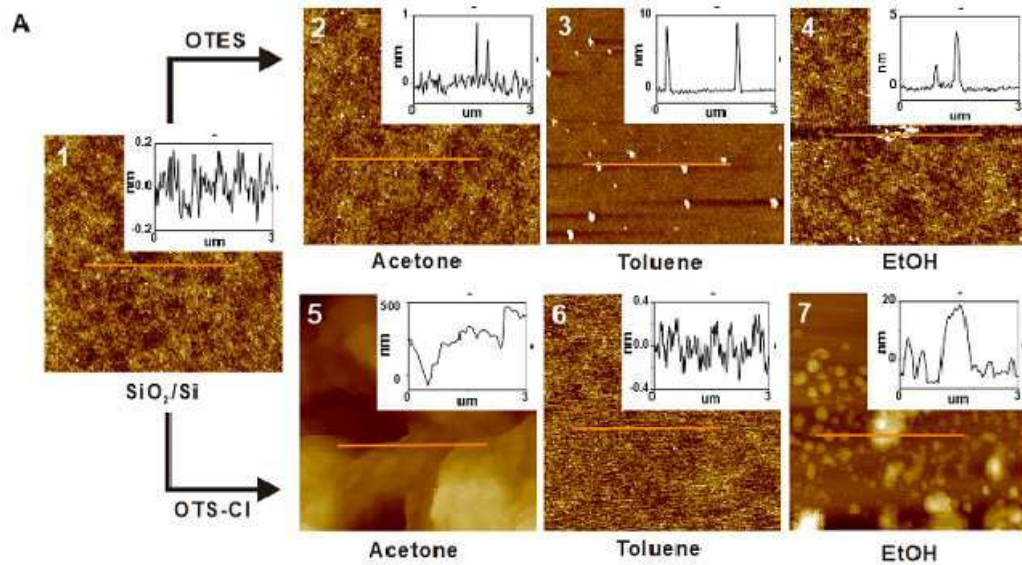
B. OTS-Cl in Acetone → Square plate, lamella



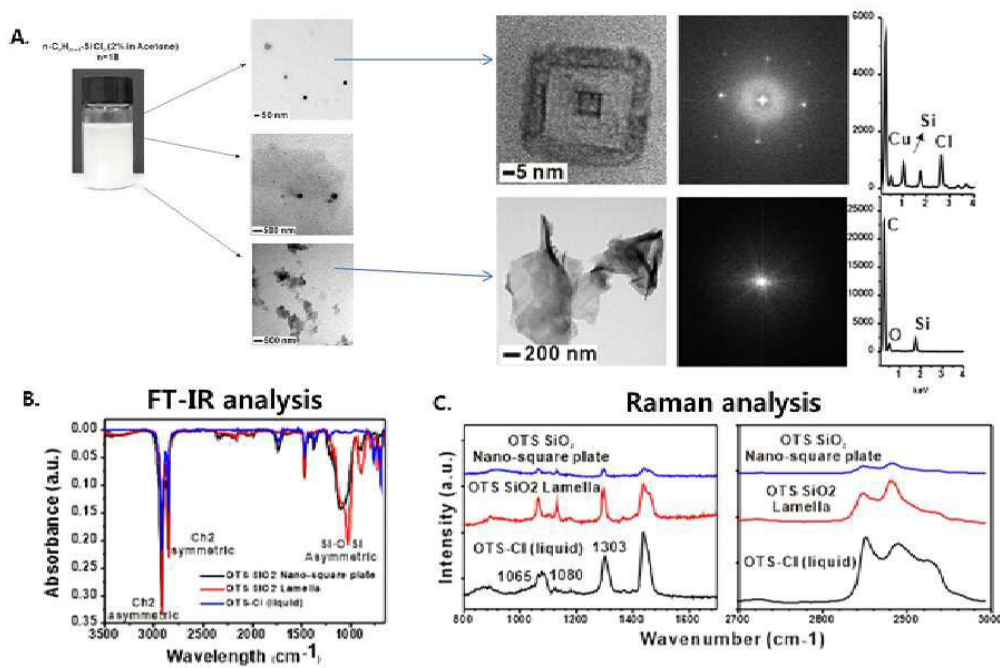
C. OTS-Cl in H_2O → Rod, sphere, lamella structure



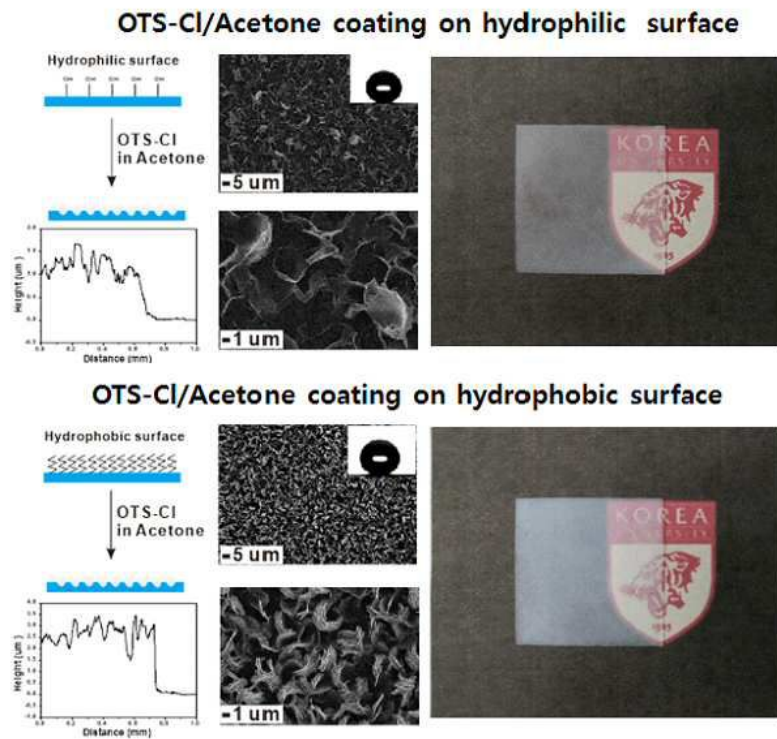
도면4



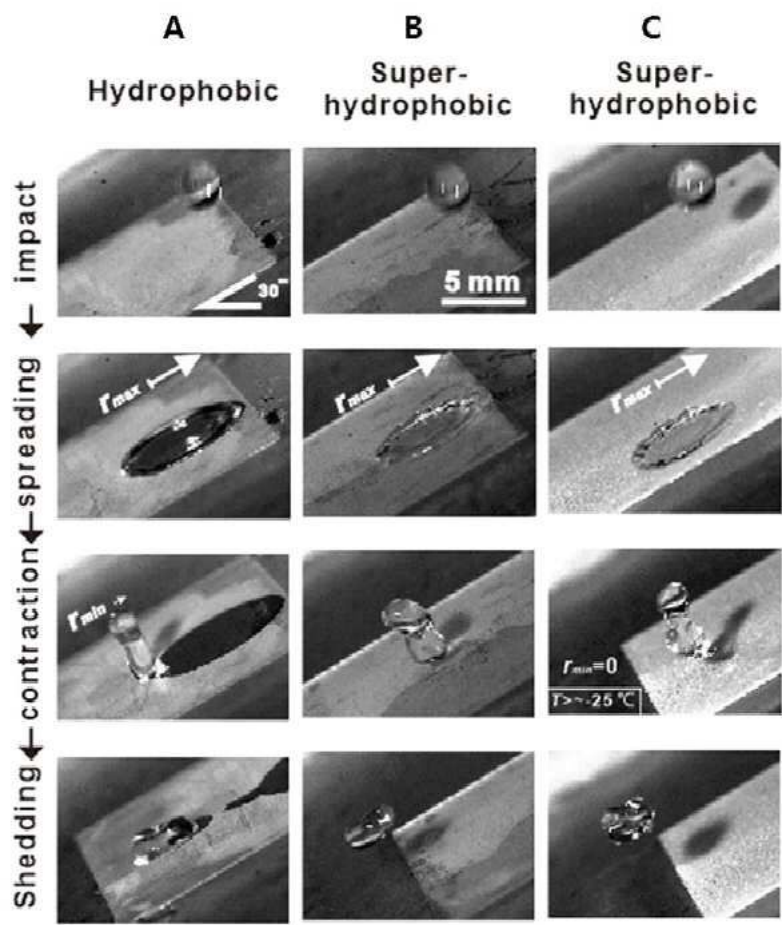
도면5



도면6



도면7



도면8

