

나노실리카를 함유한 불소실란으로 코팅된 유리 표면의 발수 특성

이 수[†] · 김전민

창원대학교 화공시스템공학과
(2019년 6월 11일 접수: 2019년 6월 20일 수정: 2019년 6월 24일 채택)

Water repellency of glass surface coated with fluorosilane coating solutions containing nanosilica

Soo Lee[†] · Keun Min Kim

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 51140, Korea
(Received June 11, 2019; Revised June 20, 2019; Accepted June 24, 2019)*

요약 : 친수성 및 소수성 나노실리카를 tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 커플링제로 사용하여 유리 표면에 거친 스파이크 구조 형성과 반응성 hydroxyl기를 동시에 도입한 후 불소를 함유한 실란으로 2차 코팅처리하여 궁극적으로 발수성 유리 표면 형성의 최적 조건을 확립하는 연구를 수행하였다. 소수성 나노실리카인 실리카 에어로졸을 이용한 초소수 도막의 형성은 나노실리카 표면에 반응성인 -OH기가 존재하지 않아 내구성이 있는 소수성 도막을 형성할 수 없었다. 이에 반하여 친수성을 가진 나노실리카와 가수분해된 TEOS를 포함하는 코팅액 이용하여 유리 표면을 1차 코팅한 후 2차로 trichloro-(1H,1H,2H,2H)perfluorooctylsilane(TPFOS) 용액으로 코팅하여 150° 이상의 수접촉각을 가지는 초소수 표면을 제조하였으며, 1° 이하의 물 슬라이딩각을 보여 초발수성도 동시에 가지고 있었다. 이에 덧붙여 친수성 나노실리카의 함량이 증가할수록 광투과도가 감소하였으며, TPFOS 용액에 의해서도 광투과도가 감소하였다. 코팅된 유리시편의 내구성 50회 문지름까지는 초소수성을 유지하였으나, 200회 문지름에서는 단지 소수성만을 유지하였다. 결론적으로 최적의 코팅액의 조건은 친수성 나노실리카의 함량이 0.3 g인 HP3 코팅액을 2회 코팅한 후 2차로 TPFOS 용액으로 코팅하는 것이었다. 이렇게 제조된 코팅액은 광투과도가 중요한 솔라셀의 표면 처리제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 나노실리카, 커플링제, 초소수성, 발수성, 불소실란

Abstract : Hydrophilic and hydrophobic nanosilica and tetraethyl orthosilicate (TEOS) as a coupling agent was used to form a coarse spike structure as well as an excellent reactive hydroxyl groups on the glass surface. Then, a second treatment was carried out using a trichloro-(1H,1H,2H,2H)perfluorooctylsilane(TPFOS) solution for ultimate water repellent glass surface formation. The formation of hydrophobic coating layer on glass surface using silica aerosol, which is hydrophobic nanosilica, was not able to form a durable hydrophobic coating

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

layer due to the absence of reactive -OH groups on the surface of nanosilica. On the other hand, a glass surface was first coated with a coating liquid prepared with hydrophilic hydroxyl group-containing nanosilica and hydrolyzed TEOS, and then coated with a TPFOS solution to introduce a hydrophobic surface on glass having a water contact angle of 150° or more. The sliding angle of the coated glass was less than 1° , which meant the surface had a super water-repellent property. In addition, as the content of hydrophilic nanosilica increased, the optical transmittance decreased and the optical transmittance also decreased after 2nd coating with the TPFOS solution. The super-hydrophobic property of the coated glass was remained up to 50 times of rubbing durability test, but only hydrophobic property was shown after 200 times of rubbing durability test. Conclusively, the optimal coating conditions was double 1st coatings with the HP3 coating solution having a hydrophilic nanosilica content of 0.3 g, and subsequent 2nd coating with the TPFOS solution. It is believed that the coating solution thus prepared can be used as a surface treatment agent for solar cells where light transmittance is also important.

Keywords : nanosilica, coupling agent, superhydrophobic, water repellency, fluorosilane

1. 서 론

소재 및 재료 산업의 발전에 따라 재료들의 친수 및 소수성 표면 특성을 제어함으로써 산업에 적용하거나 고기능성의 특수 소재 개발 연구들이 활발히 진행되고 있다[1]. 표면의 초발수성은 자가세척, 방담 및 방빙 기능으로 인하여 최근 산업적으로 엄청난 관심을 받고 있으며 이를 활용한 반사방지막은 입사되는 빛의 반사를 최소화하고 투과율을 증가시킬 수 있어 많은 광전자 장치 및 소재 산업에서 사용되고 있다[2]. 반사방지막으로 생성된 투명한 소수성 코팅막은 태양광 패널, 정보 디스플레이, 터치스크린, 광학 저장 디스크, 페인트, 건축용 소재에 이어 우주 과학 분야 및 일상 소재에서 많이 응용되고 있다[3-4]. 특히 초발수현상을 유발하는 초소수성 표면은 물과의 접촉각이 150° 이상이고 표면을 기울였을 때 물방울이 흐르는 슬라이딩각이 10° 미만을 나타내는 물리적 특성을 가진다[5]. 이런 발수 현상을 가지는 표면막은 금속의 산화방지, 눈 또는 서리의 맺힘을 방지하는 방빙(anti-iceing)효과와 방수성, 로터스효과로 불리는 자체 세정 작용을 통한 방오 효과를 가진다[6-8]. 로터스효과는 연꽃잎의 표면이 비에 의해 세척되는 현상으로 부터 붙인 이름으로 표면 에너지가 낮은 화학적 성질과 규칙적으로 잘 발달된 표면의 거친 미세구조를 통하여 초발수 효과를 나타낸다[9-11]. 이러한 초발수 현상의 표면은 연잎 뿐만 아니라 동

물의 발바닥, 곤충의 날개 등 자연에서 많이 찾아 볼 수 있으며, 자연의 초발수 현상을 본 뜬 초발수성 코팅막을 보유하며 방담 및 방오효과, 자가 세척과 같은 복합적인 기능을 가지는 소재를 개발하기 위한 많은 노력이 진행되어 왔다[12]. 발수성을 부여하는 방법의 일환으로 표면의 소수화를 우선 고려하여야 한다. 흔히 물과의 접촉각이 90° 이하일 때 친수성, 90° 이상인 경우 소수성을 가진다고 한다. 일반적으로 소수성 표면을 형성하기 위해서는 낮은 표면 에너지를 가지는 물질을 이용하거나 표면의 거칠기를 증가시켜 물과 소재의 접촉면을 줄이는 구조적인 방법이 있다. 대표적으로 낮은 에너지를 가지는 물질은 플루오르기를 가지는 화합물이며, 결합을 위하여 불소를 함유한 실란계 커플링제를 사용하여 표면을 쉽게 소수화할 수 있으며 이 경우 플루오르를 함유하는 표면에 대한 수접촉각은 $100^\circ \sim 120^\circ$ 정도로 보고되고 있다[1,7]. 플루오르 화합물은 우수한 내열성, 환경 안정성, 낮은 마찰계수 및 내 화학성을 가지는 물질로 낮은 표면에너지를 가지는 $-CF_3$ 와 강한 전기음성도를 지니는 플루오르 원자로 인하여 소수성 표면을 제조하는데 가장 중요한 물질이다[14-15]. 실란 화합물은 소수성 뿐만 아니라 열적인 성질이 우수하고 플루오르를 포함한 실란은 다양한 재료의 표면에 소수성 발수막을 형성하기 위해 많이 사용되어지고 있다[16-17]. 하지만 소수성 물질을 이용하여 표면을 소수화 개질하였을 때 150° 이상의 수접촉

각을 나타내기에는 한계가 있다. 그러므로 표면에 마이크로부터 나노 단위의 거친 스파이크 구조를 형성시켜 물과의 접촉면적을 감소시켜 표면 젖음성을 감소시키는 방법을 같이 사용하여야만 한다. 표면의 거칠기를 향상시키는 구조를 형성하기 위한 방법으로는 물리 및 화학적 기상 플라즈마 증착법[17], 졸겔법[18], 에칭법[19], 나노복합재료의 도입 방법[20-21] 등이 알려져 있다. 이 중에서도 가장 손쉬운 방법으로 SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 등 나노산화물을 이용한 표면 개질 방법이 광범위하게 연구되고 있으며[22] 특히 콜로이드로 분산되어 있는 SiO_2 는 우수한 열적 기계적 안정성과 독성이 없어 표면의 구조를 변형하여 유기 하이브리드 재료로 다양하게 응용되고 있다[23].

본 연구에서는 친수성 및 소수성 나노실리카를 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 커플링제로 사용하여 유리 표면에 거친 스파이크 구조 형성과 가교반응성이 우수한 hydroxyl기를 동시에 도입한 후 불소를 함유한 실란을 사용하여 거친 유리 표면에 2차적으로 코팅하여 초소수화시켜 궁극적으로 발수성이 우수한 유리 표면 형성의 최적 조건을 확립하고, 제조된 유리 표면의 특성과 투과도, 내구성 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1. Materials

유리시편 표면에 소수성 코팅막을 도입하기 위하여 Sigma-Aldrich사의 친수성 fumed 실리카 (particle size: 14 nm)와 Cabot사의 소수성 실리카 에어로겔과 커플링제로써 Aldrich사의 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 가수분해하여 사용하였다. 1차 코팅을 실시한 후 필요에 따라 불소기를 함유한 Aldrich사의 trichloro-

(1H,1H,2H,2H)perfluorooctylsilane (TPFOS)으로 2차 코팅을 실시하여 표면을 초소수화하였다. Leveling성을 향상시키기 위해 DuPont사의 불소계 계면활성제인 Capstone FS-3100을 사용하였다. 실란 커플링제의 가수분해를 위한 물은 1차 증류수를 사용하였으며 이소프로판올, 아세톤, 염산, 에탄올(99.5%)은 삼전화학의 제품을 그대로 사용하였다.

코팅 특성을 알아보기 위해 사용한 유리시편은 독일제 슬라이드글라스를 사용하였으며 표면의 세척 및 친수화를 위해 대정화학의 KOH를 물과 에탄올의 비율을 2:3으로 한 용매에 1 wt%가 되게 용해하여 사용하였다.

2.2. 유리 표면의 1차 코팅

유리시편의 표면을 세척을 하기 위해 1 wt% KOH 용액에 유리 시편을 넣고 10분간 초음파 처리한 후 이소프로판올과 아세톤으로 수차례 세척하였다. 그 후 TEOS와 10 wt% 염산을 1:1로 혼합한 뒤 상온에서 2시간 동안 교반하여 가수분해시킨 후, Table 1에 나타낸 바와 같이 친수성 나노실리카인 fumed 실리카 또는 소수성실리카인 실리카 에어로겔과 혼합하여 2시간 동안 교반한 후 1차 코팅을 실시하였다. 3회 코팅하여 코팅회수에 따른 성능을 비교하였다. 코팅은 스피코터(E-FLEX, EF-60P, 한국)를 이용하여 3000 rpm에서 유리시편에 코팅 후 80 °C에서 20분간 열처리하였다.

2.3. 유리 표면의 2차 코팅

1차 코팅된 유리시편을 불소실란인 1 wt% TPFOS 에탄올용액을 가수분해한 후 단독 또는 TEOS 용액과 혼합하여 2차 코팅하고 80 °C에서 20분간 열처리를 진행하였다.

Table 1. Composition of coating solutions with hydrophilic fumed silica or hydrophobic silica aerogel

Component (g)	HP1	HP2	HP3	HPC3	HP5
Fumed silica	1.0	2.0	3.0	-	5.0
silica aerogel	-	-	-	3.0	-
EtOH	156	158	158	158	158
TEOS	3.0	6.0	9.0	9.0	15.0
10 wt% HCl	3.0	6.0	9.0	9.0	15.0

2.4. 소수성 코팅막의 분석

수접촉각 및 슬라이딩각은 코팅된 유리 시편의 표면에 물 2 μL 를 떨어뜨려 접촉각 측정기 (Erma Inc., G-1, 일본)을 사용하여 4회 이상 측정하여 평균값을 산출하였다. 코팅 표면의 거칠기를 확인하기 위하여 원자힘현미경 (AFM, Park Systems, XE-100, 한국)을 사용하여 크기 5 μm x 5 μm , Resolution 0.15 nm의 조건으로 측정하였으며 광투과도를 확인하기 위해 UV/VIS spectrophotometer (Labomed Inc., UVD-2950, 일본)을 이용하여 가시광선 영역인 400~800 nm의 파장에서 측정하였다.

최종 코팅된 초발수 유리 표면의 내구성을 측정하기 위해 WipAll[®]로 10, 20, 50, 100, 200회 문지른 후 수접촉각을 4회 측정하여 평균값으로 변화 여부를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KOH 용액을 이용한 유리시편의 세척

유리 표면의 특성을 확인하기 위해 독일제 슬라이드글라스를 이용하였으며 유리 표면을 세척하기 위해 이소프로판올(IPA)과 아세톤을 사용하였으며 물과 에탄올의 비를 2:3으로 한 1 wt% KOH 수용액을 제조하여 유리시편을 담그고 Ultrasonicator를 이용하여 10분간 초음파 처리를 하였다. 그 후 이소프로판올과 아세톤을 이용하여

세척한 후 유리시편을 상온 및 100 °C의 열풍 건조기에서 열처리를 하였다. 이렇게 세척한 유리시편의 수접촉각을 Table 2에 나타내었다.

이소프로판올과 아세톤을 사용하여 유리시편을 세척한 경우 KOH 용액을 이용하여 세척하였을 때 보다 수접촉각이 높았으며 KOH 용액으로 세척하고 100 °C에서 열처리를 하였을 때 가장 낮은 수접촉각을 나타내었다. KOH 용액을 사용하여 유리 기판을 세척하였을 때 유리시편 표면에 도입된 hydroxyl기로 인하여 친수성도 증가하였기 때문이다.

3.2. TEOS, TPFOS의 가수분해

유리시편과의 커플링을 위하여 사용된 실란화합물의 최적의 가수분해 조건을 설정하기 위하여 Table 3에 보는 바와 같이 TEOS 용액과 TPFOS 용액을 각각 제조하였다. TEOS1 용액으로 유리 표면을 코팅한 경우 표면이 균일하지 못하여 표면 leveling을 향상시키기 위해 불소계 계면활성제인 Capstone FS-3100을 첨가하였다. 또한 TEOS 용액의 경우 10 wt% HCl 수용액을 첨가하여 pH를 4로 조절하여 가수분해를 진행하였다.

세척된 유리시편에 제조한 실란 용액을 도포하고 상온에서 1시간 동안 건조한 후 표면의 1수접촉각도 측정하여 그 결과도 Table 3에 나타내었다. TPFOS 용액의 경우 유리 표면에 아주 미세하게 응집되는 것을 확인하였다. 하지만 용매인 에탄올이 쉽게 증발되어 leveling에는 문제가 없

Table 2. Contact angles of glass after cleaning

Contact angles (°)	IPA	Acetone	Acetone + IPA	KOH	KOH + Heating
	29.20	43.50	42.75	20.50	12.25

Table 3. Compositions and water contact angle of TEOS and TPFOS solutions

Compositions (%)	TEOS1	TEOS	TPFOS
EtOH	80.00	79.95	80.00
Water	10.00		
TEOS	10.00		0
TPFOS	0		10.00
Capstone FS-3100	0	0.05	0
Total	100.00		
Contact angles (°)	52	53	76

Table 4. Water contact angles of TEOS and TPFOS solutions with hydrolysis time

Times (h)	0	1	2	3	4	5	24	48
TEOS	53	66	29	64	61	61	58	59
TPFOS	64	71	72	80	85	96	110	105

었다. 또한, Table 4에 나타난 바와 같이 TEOS 용액과 TPFOS 용액을 10 - 13 °C의 상온에서 가수분해 시간에 따른 수접촉각을 측정하였다.

TEOS 용액의 경우 2시간이 경과되었을 때 수접촉각이 가장 낮은 것으로 보아 가수분해가 완전히 진행된 것으로 판단되며 시간이 경과할수록 서서히 축합반응이 진행되었으나 장시간이 지나도 축합반응은 pH 4의 조건에서는 더 이상 진행되지는 않았다. TPFOS 용액의 경우 서서히 수접촉각이 증가하여 24시간이 경과하였을 때 가장 높은 수접촉각을 나타내는 것으로 보아 가수분해와 동시에 축합이 일어남을 알 수 있다.

3.3. 소수성 나노실리카를 함유한 코팅액의 특성

먼저 Table 5에 나타난 함량으로 TEOS 용액을 제조하여 10 wt% HCl 수용액을 이용하여 pH 4에서 24시간 동안 가수분해를 진행한 후 유리표면에 코팅하여 80°C에서 열처리 한 후, 소수성 나노실리카인 Cabot사의 소수화된 실리카 에어로졸을 함유한 불소계 실란을 이용한 2차 코팅을 실시하였다.

TEOS 용액으로 1차 코팅된 유리시편을 Table 6에 나타난 바와 같이 TPFOS와 소수성 실리카 에어로졸을 첨가한 ES-1 series 코팅액을 제조하여 2차 코팅한 후 측정된 수접촉각은 소수성 실리카 에어로졸의 함량이 3 wt%까지는 증가할수록 수접촉각이 증가하였다. 하지만 5% 첨가된 경우 유리표면에 형성된 코팅막이 입김에도 떨어질 정도로 내구성이 매우 취약하였다. 이것은 소수성

실리카 에어로졸은 실란 커플링제와 축합 반응을 통한 가교를 일으킬 수 있는 hydroxyl기를 함유하고 있지 않기 때문으로 판단된다.

Table 5. Compositions of hydrophilic TEOS coating solution

Compositions (%)	TEOS solution
TEOS	10.0
EtOH	80.0
Water	10.0
Total	100.0

3.4. 친수성 나노실리카를 함유한 코팅액의 특성

친수성 나노실리카 함유 TEOS 용액으로 1차 코팅 후 불소계 실란으로 2차 코팅한 유리시편의 수접촉각을 Table 7에 나타내었다. TPFOS 용액으로 2차 코팅 전후를 비교하였을 때 TPFOS 용액으로 2차 코팅하지 않은 코팅도막(HP series)은 친수성인 20° 이하의 수접촉각을 보였으며 TPFOS 용액으로 2차 코팅된 도막(SHP series)은 소수성인 90° 이상의 수접촉각을 나타내었다. 그 중 친수성 나노실리카인 fumed 실리카의 함량이 0.3 g 이상인 SHP3와 SHP5의 경우 150° 이상의 수접촉각을 나타내었다. 이는 표면의 거칠기가 잘 이루어진 경우에는 표면의 친수성 또는 소수성에는 영향을 받지 않는다고 한 이전의 결과와는 차이가 있다. 즉 표면의 거칠기의 형상이 이상적으로 이루어 지지는 않았기 때문으로 판단된다.

Table 6. Compositions and water contact angles of hydrophobic ES-1 series coating solutions

Coating	Compositions (wt%)	ES0-1	ES1-1	ES3-1	ES5-1
1st	TEOS solution	100			
	Ethanol	98	97	95	93
2nd	TPFOS	2			
	Silica aerogel	0	1	3	5
Contact angles (°)		103	144	156	155

Table 7. Water contact angle of glass coated with HP and SHP series coating solutions containing hydrophilic fumed silica

Coating	Component (g)	HP1	HP2	HP3	HP5	SHP1	SHP2	SHP3	SHP5
1st	Fumed silica	0.1	0.2	0.3	0.5	0.1	0.2	0.3	0.5
	EtOH	15.78	15.78	15.78	15.78	15.78	15.78	15.78	15.78
	TEOS + HCl	0.624	1.248	1.872	3.12	0.624	1.248	1.872	3.12
2nd	TPFOS	No treatment				1			
	EtOH					99			
Contact angle (°)		10	12	15	18	100	130	155	153

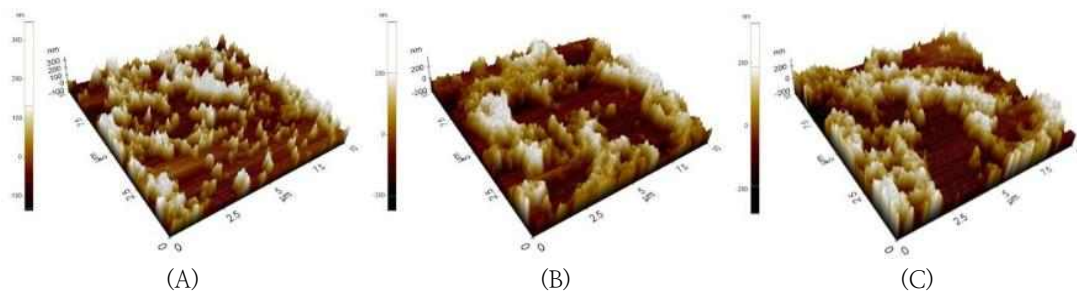


Fig. 1. AFM photos of glasses coated with different coating solutions: (A) SHP3 (B) SHP5 (C) HP3.

접촉각이 160° 이상인 초소수 코팅도막의 표면 형상을 확인하기 위하여 Atomic force microscope(AFM) 분석을 진행하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. SHP3와 SHP5의 유리시편의 표면에 거칠기가 형성되었으며 TPFOS 용액에 의한 2차 코팅 이전의 표면과 비교하였을 때 비슷한 형상이 관찰되었다. AFM 결과에서 보듯이 친수성 나노실리카와 TEOS 용액으로만 1차 코팅한 경우(HP-3)에도 거친 표면 구조가 형성되어도 2차 코팅에 의한 소수화가 진행되지 않으면 유리시편 표면에 친수기인 -OH기가 많아 친수성을 띄게 된다

이상에서 제조된 유리시편의 광학특성을 분석하기 위하여 가시광선 투과도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전반적으로 친수성 나노실리카의 함량이 증가하면 투과도가 감소하였다. TPFOS 용액에 의한 2차 코팅의 영향으로도 10% 이상 투과도가 감소하였다.

또한, 친수성 나노실리카 함유 TEOS 용액에 의한 1차 코팅횟수에 따른 유리시편의 수접촉각과 AFM 결과를 각각 Table 8과 Fig. 3에 나타내었다.

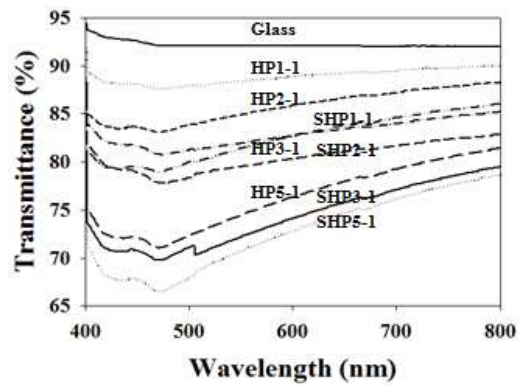


Fig. 2. Transmittance of one-time coated glasses with HP or SHP series coating solutions.

1차 코팅 횟수가 2회에서 3회로 증가함에 따라 수접촉각이 증가하였다. 또한, Fig. 3에 나타낸 바와 같이 2회 코팅한 샘플의 경우 fumed 실리카의 함량이 0.2~0.3 g 정도 함유한 경우, 표면 거칠기가 향상되었다. 그러나 이렇게 코팅횟수를 늘이면 유리시편 표면에 나노실리카 함량이 증가

Table 8. Water contact angle of glasses repeatedly coated with SH coating solution and finally with TPFOS

	SHP1-2	SHP2-2	SHP3-2	SHP5-2	SHP1-3	SHP2-3	SHP3-3	SHP5-3
No. of 1st coating	2 times				3 times			
Contact angle (°)	136	151	165	154	153	165	160	156

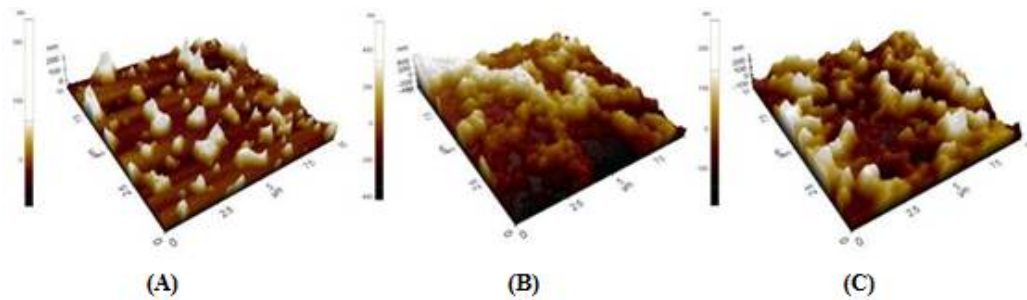


Fig. 3. AFM photos of glasses coated with different coating solutions: (A) SHP1-2 (B) SHP2-2 (C) SHP3-2.

하여 Fig. 4와 Fig. 5에 나타난 바와 같이 투과도가 감소하였으며 최종 불소계 실란으로 최종 코팅한 경우 10% 정도 더 투과도가 감소하였다. 궁극적으로 투명도를 요구하는 소재의 코팅을 위하여는 나노실리카의 사용량과 불소계 실란의 처리 두께를 최소화하여야 한다.

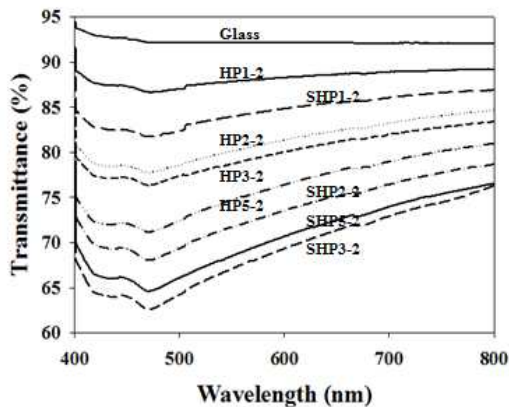


Fig. 4. Transmittance of 2-time coated glasses with HP series coating solutions.

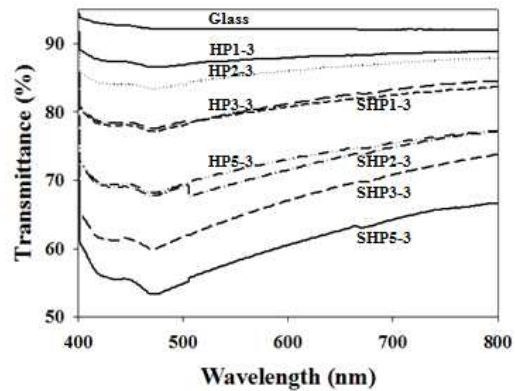


Fig. 5. Transmittance of 3-time coated glasses with HP series coating solutions.

3.5. 복합코팅 유리 표면의 발수성 및 내구성

1회 코팅시 투과도는 우수하였으나 Table 9에서와 같이 물의 슬라이딩 각을 비교한 결과 초발수 성질을 보이지 않았다. 그러나 2회 코팅에서는 SHP2, SHP3, SHP5가 초발수성을 보였으며, 3회 코팅에서는 SHP series 모두 초발수 성질을 나타내었다. 그러므로 초발수이며 투과도가 우수한 HP3 코팅액으로 2회 1차 코팅후 불소계 실란

Table 9. Sliding angles of glasses double coated with SH series coating solution and subsequently with TPFOS solution

No of coating	1-time	2-time	3-time
SHP1	x	x	90°
SHP2	x	23°	<1°
SHP3	30°	<1°	<1°
SHP5	50°	<1°	<1°

Table 10. Water contact angles of coated glasses after durability test by wiping

Sample	SHP1			SHP2			SHP3			SHP5		
	-1	-2	-3	-1	-2	-3	-1	-2	-3	-1	-2	-3
Wiping	Contact angle (°)											
0 time	115	136	153	130	151	165	155	165	160	154	154	156
10 time	100	135	120	116	138	135	156	156	158	150	157	153
20 time	110	132	118	115	137	128	143	151	154	144	153	152
50 time	109	123	118	114	130	113	133	153	151	132	144	155
100 time	105	108	121	111	125	110	120	130	133	115	130	135
200 time	101	104	107	109	114	105	112	120	105	115	110	115

으로 2차 코팅한 SHP3-2와 HP2 코팅액으로 3회 1차 코팅후 불소계 실란으로 2차 코팅한 SHP2-3가 초발수성 만을 고려한 경우 최적의 처리 조건이었다.

끝으로, 최종 코팅 처리된 유리시편의 내구성을 확인하여 그 결과를 Table 10에 나타내었다. 전체적으로 문지르는 횟수가 증가함에 따라 수접촉각이 낮아졌다. 200회를 비교하였을 때 친수성 나노실리카의 함량이 많은 샘플의 수접촉각 저하가 컸다. 그러나 모든 코팅된 유리시편의 경우 200회 문질렀을 때도 100° 이상의 수접촉각을 나타내어 친수성은 유지되고 있음을 확인하였다.

4. 결론

친수성 및 소수성 나노실리카를 TEOS를 커플링제로 사용하여 유리 표면에 거친 스파이크 구조 형성과 반응성이 우수한 hydroxyl기를 동시에 도입한 후 불소를 함유한 실란계 커플링제를 사용하여 2차 처리를 통하여 궁극적으로 발수성 유리 표면 형성의 최적 조건을 확립하는 연구를 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 소수성 나노실리카인 실리카 에어로졸을 이용한 초소수 도막의 형성은 나노실리카 표면에 반응성인 -OH기가 존재하지 않아 내구성이 있는 소수성 도막을 형성할 수 없었다.
2. 이에 반하여 친수성을 가진 나노실리카와 커플링제로 가수분해된 TEOS를 포함하는 코팅액 이용하여 유리 표면을 1차 코팅한 후 2차로 TPFOS 용액으로 코팅하여 150° 이상의 수접촉각을 가지는 초소수 표면을 제조하였으며, 1° 이하의 물 슬라이딩각을 보여 초발수성도 동시에 가지고 있었다.
3. 친수성 나노실리카의 함량이 증가할수록 광투과도가 감소하였으며, TPFOS 용액에 의해서도 광투과도가 감소하였다.
4. 코팅된 유리시편의 내구성 50회 문지름까지는 초소수성을 유지하였으나, 200회 문지름까지 수접촉각 100° 이상의 소수성을 유지하였다.
5. 본 연구에서 얻은 최적의 코팅액의 조건은 친수성 나노실리카의 함량이 0.3 g인 HP3 코팅액을 2회 코팅한 후 2차로 TPFOS 용액으로 코팅하는 것이었다.

6. 이러한 코팅액은 광투과도가 중요한 솔라셀의 표면 처리제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2019~2020년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

1. T. Y. Kim, J. Jeong, I. D. Chung, "Preparation of superhydrophobic surface using agglomeration control of silica nanoparticles by organic solvent and non-fluoride self-assembled monolayers", *J. Adhesion and Interface*, Vol.16, No.3, pp. 116-121, (2015).
2. K. Askar, B. M. Philips, Y. Fang, B. Choi, N. Gozubenli, P. Jiang, B. Jiang, "Self-assembled self-cleaning broadband anti-reflection coatings", *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.139, pp. 84-100, (2013).
3. D. A. Bamerjee, A. J. Kessman, D. R. Cairns, K. A. Sierros, "Tribology of silica nanoparticle-reinforced, hydrophobic sol-gel composite coatings", *Surf. & Coatings Tech.*, Vol.260, pp. 214-219, (2014).
4. T. S. Lin, C. F. Wu, C. T. Hsieh, "Enhancement of water-repellent performance on functional coating by using the Taguchi method", *Surf. & Coatings Tech.*, Vol.200, pp. 5253-5258, (2006).
5. Z. Yang, X. Liu, Y. Tian, "Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process", *Colloids and Surfaces A*, Vol.506, pp. 205-121, (2019).
6. S. C. Go, N. Y. Kim, Y. H. Ahn, "Facile fabrication of superhydrophobic composite film using spray coating", *J. Kor. Chem. Soc.*, Vol.56, No.3, pp. 392-396 (2012).
7. J. N. Park, Y. S. Shin, W. G. Lee, "Formation of polypropylene thin films with superhydrophobic surface", *Appl. Chem. Eng.*, Vol.25, No.6, pp. 598-601, (2014).
8. Y. C. Sheen, W. H. Chang, W. C. Chen, Y. H. Chang, Y. C. Hung, F. C. Chang, "Non-fluorinated superamphiphobic surfaces through sol-gel processing of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane", *Materials Chemistry and Physics*, Vol.114, pp. 63-68, (2009).
9. H. Lei, J. Xiao, L. Zheng, M. Xiong, Y. Zhu, J. Qian, Q. Zhuang, Z. Han, "Superhydrophobic coatings based on colloid silica and fluorocopolymer", *Polymer*, Vol.86, pp. 22-31, (2016).
10. S. M. Park, I. J. Kwon, J. Y. Kim, C. N. Kim, J. H. Yeum, N. S. Yoon, "A study on the super-hydrophobicity of poly(ethylene terephthalate) fabric by TiO₂ nano-particles coatings", *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, Vol.21, No.1, pp. 30-37, (2009).
11. P. Varshney, J. Lomga, P. K. Gupta, S. S. Mohapatra, A. Kumar, "Durable and regenerable superhydrophobic coatings for aluminium surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties", *Tribology International*, Vol.119, pp. 38-44, (2018).
12. E. K. Kim, C. S. Lee, S. S. Kim, "Superhydrophobicity of electrospray-synthesized fluorinated silica layers", *J. Colloid and Int. Sci.*, Vol.368, pp. 599-602, (2012).
13. Y. Guo, E. Zhao, X. Guo, D. Tang, "Fabrication of self-assembled hydrophobic fluorinated silica particulate film", *J. of Fluorine Chem.*, Vol.218, pp. 27-35, (2019).
14. W. Liao, S. Zheng, X. Huang, L. Zhao, L. Ye, Y. He, S. Kang, "Preparation and

- hydrophobicity improvement of fluorinated poly(styrene-acrylate)/ferrocene composites”, *Progress in Organic Coatings*, Vol.128, pp. 32-39, (2019).
15. E. J. Kim, J. H. Park, I. K. Paik, "Study of hydrophobic and barrier properties of vinyltriethoxysilane modified poly(vinyl alcohol)/ poly(acrylic acid) films", *Clean Tech.*, Vol.18, No.1, 57-62, (2012).
 16. H. J. Jeong, D. K. Kim, S. B. Lee, S. H. Kwon, K. Kadono, "Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane", *J. Colloid and Int. Sci.*, Vol.235, pp. 130-134, (2001).
 17. S. A. Kamal, R. Ritikos, S. A. Rahman, "Wetting behavior of carbon nitride nanostructures grown by plasma enhanced chemical vapor deposition technique", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.328, pp. 146-153, (2015).
 18. R. V. Lakshmi, B. J. Basu, "Fabrication of superhydrophobic sol-gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide", *J. Colloid and Inter. Sci.*, Vol.339, pp. 454-460, (2009).
 19. J. Cremaldi, B. Bhushan, "Fabrication of bioinspired, self-cleaning superhydrophilic/phobic stainless steel using different pathways", *J. Colloid and Inter. Sci.*, Vol.518, pp. 284-297, (2018).
 20. H. E. Lim, J. S. Park, W. D. Kim, "Micro/nanostructured Superhydrophobic Surface", *J. of Elastomers and Composites*, Vol.44, pp. 244-251, (2009).
 21. J. Marczak, M. Kargol, M. Psarski, G. Celichowski, "Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties", *Appl. Surf. Sci.*, Vol.380, pp. 91-100, (2016).
 22. J. H. Kim, J. H. Hwang, T. Y. Lim, S. H. Kim, "Fabrication and properties of superhydrophobic SiO₂ thin film by sol-gel method", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Tech.*, Vol.19, No.6, pp. 277-281 (2009).
 23. Y. Guo, E. Zhao, X. Guo, D. Tang, "Fabrication of self-assembled hydrophobic fluorinated silica particulate film", *J. of Fluorine Chemistry*, Vol.218, pp.27-35, (2019).