접착 및 계면 제21권 제4호, 2020년
〈연구논문(Original Article)〉

Journal of Adhesion and Interface Vol.21, No.4, 2020
https://doi.org/10.17702/jai.2020.21.4.143

유-무기 하이브리드 화합물과 Particle-Binder 공정을 이용한 소수성 코팅막 제조

황승희 · 김효원 · 김주영†

강원대학교 기능소재공학과

(2020년 12월 04일 접수, 2020년 12월 24일 수정, 2020년 12월 25일 채택)

Preparation of Hydrophobic Coating Layers Using Organic-Inorganic Hybrid Compounds Through Particle-to-Binder Process

Seung-Hee Hwang, Hyo-Won Kim and Juyoung Kim†

Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25931, Gangwon-do, S. Korea

(Received December 04, 2020, Revised December 24, 2020; Accepted December 25, 2020)

요 약 : Sol-Gel 공정을 통해서 제조되는 유-무기 하이브리드 화합물들은 방청 코팅, 방빙 코팅(Anti-icing), 자가 세정 코팅, 반사 방지 코팅 등과 같은 기능성 코팅 재료로 널리 사용되어져 왔다. 특히 소수성 코팅 표면을 제조하기 위해서는 코팅표면의 표면에너지가 낮고 코팅 표면의 조도를 제어가 요구된다. 표면에너지와 표면 조도를 조절하는 전형적인 공정은 in-situ fabrication 공정, 'Pre-fluorinating/ Post-roughening', 'Pre-roughening/ Post-fluorinating이다. 본 연구에서는 in-situ fabrication 공정인 Particle-Binder 공정을 이용해서 소수성 코팅표면을 제조하였다. 3관능기 유기실란화합물과 불소 함유 유기실란 화합물과의 가수분해 및 축합반응을 통해 제조된 불소함유 유-무기 하이브리드를 바인더로 사용하여서 무기물 나노입자와 혼합하여 소수성 코팅액을 제조하고 유리 기재 위에 스핀코팅 후 열건조하여서 코팅막을 제조하였다. 바인더인 유-무기 하이브리드 화합물의 불소 함유 실란화합물의 첨가량, 첨가순서, 무기물 나노입자 첨가량에 따른 코팅막의 물성 변화를 조사하였다. 분석결과 불소 함량이 10 wt%인 유-무기 하이브리드 화합물(GPTi-HF10)을 바인더로 사용하여서 제조된 코팅막이 가장 소수성이 우수하였으며 수접촉각은 (107.52 ± 1.6°), 이 바인더와 무기물 나노입자의 무게비가 1:3인 경우(GPTi-HF10-MS 3.0)에 가장 높은 수접촉각(130.84±1.99°)을 나타내었다.

Abstract: Hydrophobic Organic-Inorganic (O-I) hybrid materials prepared by sol-gel process have been widely used at functional coating fields such as coatings for anti-corrosion, anti-icing, self-cleaning, anti-reflection. The key point for fabricating hydrophobic surface is to optimize the surface energy and roughness of the coating films. There are typical processes to control the surface energy and roughness which are 'In situ fabricating', 'Pre-fluorinating/Post-roughening', 'Pre-roughening/ Post-fluorinating'. In this study, particle-binder process was used for in-situ fabrication of hydrophobic coating films. Various O-I hybrid compounds prepared using several kinds of alkoxysilane compounds were used as a binder for silica nanoparticles at particle-binder process. To study effect of fluorine content and weight ratio of particle : binder on the hydrophobicity and surface morphology, Hydrophobic coating films were prepared onto glass substrate at various content of fluorine content of O-I hybrid binder and weight ratio of particle : binder. The coating films prepared using O-I hybrid binder (GPTi-HF10) having 10 wt% of fluorine content showed the highes water contact angle (107.52±1.6°). The coating films prepared at 1:3 weight ratio of GPTi-HF10 : silica nanoparticle exhibited the highest water contact angle (130.84±1.99°).

Keywords: *O-I Hybrid, Hydrophobic coating, Particle-Binder process, Sol-gel process, Hydrolysis-condensation reaction*

† Corresponding author: Juyoung Kim (juyoungk@kangwon.ac.kr)

1. 서 론

최근 연잎의 구조를 모방하여 초소수성을 가지는 표면을 제조하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다 [1, 2]. 초소수성 표면은 코팅분야에서 매우 폭넓게 이용되며 대표적으로 내오염성 [3-5], 부식방지 [6, 7], 반사방지 [8, 9], 동결방지 [10, 11] 코팅 등이 있다. 초소수 표면을 제조하기 위해서는 표면의 젖음성을 제어해야 하고 젖음성을 좌우하는 주요 인자로는 표면에너지와 표면조도가 있다. 표면이 초소수성을 나타내기 위해서는 물과의 친화력이 낮아야 하기 때문에 주로 표면에너지가 낮은 것으로 알려져 있는 불소기 ($-CF_2$, $-CF_3$) 함유 화합물이 널리 사용된다. 불소기 함유 실란화합물(Fluorinated alkylsilane)에는 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES) [16], 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecyltriethoxysilane (PFDTES) [17], Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl)silane (TCFS) [18] 등이 있고 Polytetrafluoroethylene (PTFE, Teflon) [19], 불소기 함유 아크릴 단량체(Fluorinated acrylics)로는 Perfluoroalkylethyl methacrylate (FMA) [41]가 대표적이다. 불소기를 함유하지는 않으나 재료 자체적으로 표면에너지가 낮아 소수성을 나타내는 Polydimethylsiloxane (PDMS)도 사용된다 [20]. 불소함유 알킬실란화합물은 자가조립(Self-assembly)을 통한 코팅막 형성, sol-gel 공정에서 전구체로 사용되어 가수분해-중축합반응을 통해 기재 위에 코팅막 형성, 염소기가 있는 불소함유 알킬실란화합물을 이용한 소수성 표면처리제 등 다양한 공정에서 소수성 표면을 제조하는데 사용되었다 [14, 46]. 불소함유 아크릴 단량체의 경우 Methyl methacrylate (MMA), Butyl acrylate (BA), 2-Hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA)와 같은 아크릴 단량체와의 공중합을 통해 불소기 함유 아크릴 수지로 제조되어 소수성 표면을 형성시킨다 [15]. 그러나 불소기 함유 화합물만을 이용하여 코팅막 형성시 돌기구조를 형성시키기 어렵고 물 접촉각은 120 ° 를 초과할 수 없는데 이는 $-CF_3$ 기의 표면에너지(약 6.7 mJ/m^2)로는 평탄한 표면을 이루는 코팅표면에서의 최대 물 접촉각이 약 120°가 한계이기 때문이다 [12, 13]. 따라서 소수성을 더 향상시키기 위해서는 표면에 돌기구조를 형성시켜야 한다 [17, 21, 22]. 돌기구조를 가지는 소수성 표면을 형성시키는 공정은 매우 다양하며 크게 ‘Pre-fluorinating/Post-roughening’, ‘Pre-roughening/Post- fluorinating’, ‘In situ fabricating’의 세 가지로 분류되며, 이러한 공정들은 표면에 나노 수준 또는 마이크로-나노 수준의 돌기구조를 형성시킬 수 있어 소수성이 향상된 표면을 제조하기에 적합하다 [23].

Pre-fluorinating은 표면에너지가 낮은 불소기를 함유하는 화합물 또는 PDMS를 이용하여 코팅막을 형성시키는 과정이고 Post-roughening은 코팅막의 소수성을 증대화하기 위해 돌기구조를 형성시키는 과정으로 나노 리소그래피(Nano lithography), 하소(煆燒, Calcination), 화학기상증착(Chemical vapor deposition)이 대표적이다 [35]. Pre-roughening은 대표적으로 나노수준의 무기물 입자를 이용하여 코팅표면에 요철을 형성시키거나 기재 또는 코팅막에 리소그래피, 물리 · 화학기상증착을 통해 표면을 식각시켜 요철을 형성시키는 공정이 대표적이다. 이에 이어서 Post-fluorinating은 코팅막을 소수성 처리제(Hydrophobic treatment reagents)에 담지시켜 표면이 소수성을 나타낼 수 있도록 개질시키거나 화학기상증착법을 이용하여 표면에 불소기 함유 화합물을 증착시키는 공정이 대표적이다 [24, 25]. In-situ fabricating은 돌기구조와 소수성을 동시에 가지는 코팅막을 제조할 수 있는 공정으로 돌기구조 형성에는 나노 수준의 무기물 입자가 널리 사용되고 무기물 입자와 기판 간 부착을 가능하게 해줄 수 있는 바인더를 사용한다. In-situ fabrication 공정에는 대표적으로 Spraying 공정, Layer-by-layer assembly, Particle- Binder 공정이 있다 [26-30]. 앞서 제시한 두 가지 공정(Pre-fluorinating/Post-roughening 및 Pre-roughening/Post-fluorinating)은 고가의 장비가 필요하고 대면적으로 코팅막을 제조하기에 어려움이 있지만 In situ fabricating 공정은 고가의 장비가 필요하지 않으며 코팅 면적에 관계없이 코팅표면 제조가 가능하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 In-situ fabricating인 Particle-Binder 공정에서 유-무기 하이브리드 화합물과 실리카 나노입자를 각각 Binder와 Particle로 사용하여서 표면 돌기구조를 가지는 소수성 코팅막을 제조하는 것을 제안하였다. 3관능기 실란화합물들의 가수분해 및 중축합반응을 통해 제조된 유-무기 하이브리드 졸(Sol)과 소수성을 부여하기 위해 불소함유 실란화합물 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES)를 사용하여 제조된 불소함유 유-무기 하이브리드 졸을 각각 바인더로 사용하였고 유기 용매인 Methyl Ethyl Ketone에 분산된 실리카 나노 입자를 Particle로 사용하였다. 바인더로 사용된 불소함유 유-무기 하이브리드는 불소함유 실란화합물의 첨가량, 첨가순서에 따른 졸과 코팅막의 물성변화에 대하여 조사하였다. Particle-Binder 공정을 이용하여 제조한 소수성 코팅액은 무기물 나노입자(Particle)와 바인더를 다양한 무게비로 혼합하여 소수성 코팅액을 제조하였고 이를 유리 기재위에 스핀코팅 및 열건조를 통해 코팅막을 형성시켜서 무기물 나노입자의 함량에 따른 용액과 코팅막의 물성변화에 대하여 조사하였다.

Table 1. Recipe for the preparation of fluorinated O-I hybrid solutions (unit : g)

Sample	GPTMS	PTMS	PFOTES	TTiP	Solvent	0.1M HCl(aq)
GPTi-F01	5	5	0.15	5	20	1.01
GPTi-F05	5	5	0.75	5	21	1.07
GPTi-F10	5	5	1.50	5	22	1.15
GPTi-F15	5	5	2.25	5	23	1.22
GPTi-F20	5	5	3.00	5	24	1.30
GPTi-F25	5	5	3.75	5	25	1.37

Table 2. Recipe for the preparation of fluorinated O-I hybrid solution using hydrolyzed fluorinate alkoxysilane compounds (unit : g)

Sample	GPTi (S.C=20%)	H-FAS (71%)
GPTi-HF01	20	0.056
GPTi-HF05	20	0.280
GPTi-HF10	20	0.560
GPTi-HF15	20	0.840
GPTi-HF20	20	1.120
GPTi-HF25	20	1.400

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

유-무기 하이브리드 바인더 제조시 사용된 유기실란화합물로는 (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxy-silane (GPTMS, ≥98%, MW = 236.34 g/mol, Sigma Aldrich Co.), Trimethoxy-propylsilane (PTMS, ≥97%, MW = 164.27 g/mol, Sigma Aldrich Co.) 그리고 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoro-octyltriethoxysilane (PFOTES, ≥98%, MW = 510.36 g/mol, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였고, TiO_2 화합물로는 Titanium(Ⅳ) isopropoxide (TTiP, ≥97%, MW = 284.22 g/mol, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였다. 용매로는 Ethyl alcohol (EtOH, ≥99.5%, MW = 46.07 g/mol, Sigma Aldrich Co.)과 Tetrahydrofuran (THF, ≥ 99.9%, MW = 72.11 g/mol, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였고 가수분해 및 중축합반응의 촉매로는 Distilled water와 Hydrochloric acid (HCl, 36.5~38%, MW = 36.46 g/mol, Sigma Aldrich Co.)을 사용하였다. 소수성 코팅액 제조에 사용된 SiO_2 입자로는 MEK-AC-5140Z (SiO_2, 40 wt%, 70~100 nm, MW = 60.08 g/mol, Nissan Chemical Industries Ltd.)을 사용하였다.

2.2. 유-무기 하이브리드 졸의 제조

유-무기 하이브리드 바인더는 가수분해 및 중축합반응을 통하여 GPTMS, PTMS, PFOTES, TTiP, EtOH 및 물(0.1M HCl(aq))을 사용하여 제조하였다. 이 때의 반응조성은 무게비로 GPTMS:PTMS:TTiP = 1:1:1로 고정하고 H_2O/Si의 값 (r값)을 1~1.5로 하여 진행하였으며 제조된 코팅액은 GPTi라고 명명하였다. GPTi의 제조는 500 ml 비이커형 반응조에 시약을 One-shot으로 첨가하여 60~65℃ 의 온도를 가하여 48시간 동안 교반하였다.

2.3. 불소함유 유-무기 하이브리드 졸의 제조

제조한 GPTi에 소수성을 부여하기 위하여 PFOTES를 첨가하였다. PFOTES는 GPTMS, PTMS, TTiP에 대하여 1, 5, 10, 15, 20, 25 wt%로 첨가하였고, 다른 화합물들과 동시에 첨가하여 제조하는 경우와 제조된 GPTi 코팅액에 후첨으로 PFOTES를 첨가하여 제조하는 경우 두 가지로 제조하였다. PFOTES를 다른 화합물들과 동시에 혼합하여 유-무기 하이브리드를 제조한 경우 GPTi에서와 동일하게 500 ml 비이커형 유리 반응조에 시약을 One-shot으로 첨가 후 60~65℃의 온도를 가하여 48시간 동안 교반하였고 GPTi-F로 명명하였다. 후첨으로 PFOTES를 첨가한 경우 반응성을 고려하여 r 값을 1로 하여 실온에서 가수분해 반응을 시킨 후 사용하였고 이렇게 가수분해된 PFOTES 졸은 H-FAS로 명명하였다. 후첨으로 H-FAS를 첨가한 코팅액은 GPTi 코팅액에 H-FAS를 첨가하고 60~65℃의 온도를 가하여 48시간 동안 교반하여 제조하였다. 후첨으로 첨가한 코팅액은 GPTi-HF로 명명하였다(Table 1, Table 2).

Table 3. Composition for preparation of hydrophobic coating solutions used at Particle-Binder process

1) Particle (g) / Binder (g)의 값

Sample	O-I hybrid (g)	MEK-AC-5140Z (g)	Binder : Particle	PB
GPTi-HF10-MS 0.1	10	1	1 : 0.1	0.1
GPTi-HF10-MS 0.3	10	3	1 : 0.3	0.3
GPTi-HF10-MS 1.0	10	10	1 : 1.0	1.0
GPTi-HF10-MS 2.0	10	20	1 : 2.0	2.0
GPTi-HF10-MS 2.3	10	23	1 : 2.3	2.3
GPTi-HF10-MS 2.5	10	25	1 : 2.5	2.5
GPTi-HF10-MS 2.8	10	28	1 : 2.8	2.8
GPTi-HF10-MS 3.0	10	30	1 : 3.0	3.0
GPTi-HF10-MS 4.0	10	40	1 : 4.0	4.0
GPTi-HF10-MS 5.0	10	50	1 : 5.0	5.0

2.4. 소수성 코팅액의 제조

Particle-Binder 공정을 이용하여 소수성 코팅액을 제조하기 위해 사용된 무기물 나노입자 MEK-AC-5140Z (이하 MS)는 제조한 유-무기 하이브리드가 10 g 사용되었을 때 1 g에서부터 50 g까지 변화시켜가며 유-무기 하이브리드 졸과 혼합되었다. 혼합용액은 실온에서 12시간 이상 혼합하였다. 소수성 코팅액은 사용한 바인더가 GPTi-F01이고 MS가 10 g 사용되었으면 GPTi- F01-MS 1.0, 사용한 바인더가 GPTi-HF10이고 MS가 23 g 사용되었으면 GPTi-HF10-MS 2.3의 방식으로 명명하였다 (Table 3, Figure 1).

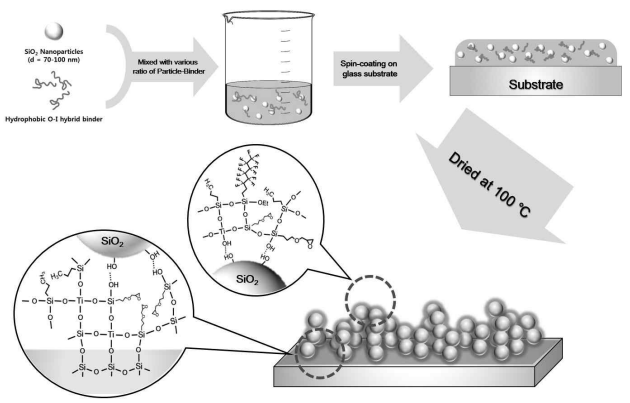

Figure 1. Schematic diagram of Particle-Binder synthesis.

2.5. 소수성 코팅 필름 제조

제조된 유-무기 하이브리드 졸, 불소함유 유-무기 하이브리드 졸(이하 유-무기 하이브리드) 그리고 소수성 코팅액은 유리 (Glass slides, 25 mm x 75 mm)를 기재로 하여 코팅막을 형성시켰다. 기재는 초음파 세척 장비를 이용하여 EtOH, 증류수와 Acetone으로 총 3회에 걸쳐 세척 후 사용하였다. 코팅방법은 스핀코팅을 이용하여 Accel 150 rpm, Speed 2500 rpm, Running 10 sec의 조건으로 코팅 후 17~20℃에서 5분간 건조하고 100℃에서 1시간 건조하여 17~20℃에서 24시간 동안 숙성하여 제조하였다.

2.6. 분석

제조된 유-무기 하이브리드 졸 및 소수성 코팅액의 입자크기를 측정하고 분산성을 평가하기 위하여 제타전위측정기(Zeta potential analyser, Malvern Panalytical Ltd., UK)의 동적광산란(Dynamic Light Scattering, DLS) 모드로 분석하였다. 분석은 상온(25℃)에서 진행하였으며 표준물질은 Polystyrene, 희석 용매는 Ethyl alcohol (EtOH, ≥99.5%)을 사용하여 시료당 3회씩 분석하였다.

유-무기 하이브리드 졸 제조에 사용된 3관능기 실란 화합물들의 반응종료 후 개략적인 분자구조를 확인하기 위하여 500 MHz NMR 핵자기공명분광기(Nuclear Magnetic Resonance 500, Bruker, German)을 이용하여 분석하였다. 분석은 상온에서 진행하였으며 전개용매를 Tetrahydrofuran으로 하여 29Si-NMR 스펙트럼을 확인하였다.

제조한 유-무기 하이브리드의 무기물함량을 확인하기 위하여 열분석기(Thermal Analysis System, TAS, TA instruments, US)를 이용하여 분석하였다. 시료는 용매를 건조시키고 분말 형태로 제조하였고 백금팬을 이용하여 질소 분위기 하에서 상온부터 800℃까지 10℃/분의 속도로 승온시켜 분석하였다.

제조한 코팅막 표면의 미세구조 분석을 위해 고분해능 주사전자현미경(Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope, UHR-SEM, Hitachi, Japan)을 이용하여 분석하였다. 시료는 10 mm x 10 mm 크기의 유리 기판 위에

스핀코팅을 이용하여 코팅막을 형성시켰으며 시료의 전처리 과정에서 Au 코팅을 하였고 저배율(x 50)부터 고배율(x 100,000)까지 시료 표면의 미세구조를 확인하였다.

코팅막의 원소분포를 분석하기 위하여 주사전자현미경의 EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, Hitachi, Japan)을 통해 분석하였고, 코팅막 표면에 존재하는 원소의 분석을 위해 X-ray 광전자 분광 분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, Carl Zeiss, Germany)를 통해 분석하였다. EDX 분석 시료는 10 mm x 10 mm 크기의 유리 기판위에 스핀코팅을 이용하여 코팅막을 형성시켰으며 분석원소는 C, O, F, Si, Ti로 하였다. XPS 분석 시료는 8 mm x 8 mm 크기의 유리 기판위에 스핀코팅을 이용하여 코팅막을 형성시켰으며 분석원소는 C, O, F, Si, Ti로 하였다.

유-무기 하이브리드를 이용하여 제조한 코팅막의 PFOTES 첨가 여부와 첨가량에 따른 물 접촉각 변화와 소수성 코팅액의 무기물 나노입자 함량 변화에 따른 물 접촉각 변화를 이용하여 소수성 지표를 확인하기 위해 접촉각 측정기(Contact Angle Measurement, Phoenix 300 Touch, S.E.O., Korea)를 통해 물 접촉각을 측정하였다. 시료는 유리기재(Glass slides, 25 mm x 75 mm)에 스핀코팅으로 코팅하였고 100℃에서 열건조하여 코팅막을 형성시켜 준비하였다. 분석은 상온을 유지하면서 증류수(Distilled water)를 3 μl 씩 적하시켜 시료 당 10 회 이상 측정하여 평균 접촉각을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유-무기 하이브리드 졸 및 소수성 코팅액의 분석

제조된 유-무기 하이브리드 분산 용액을 DLS 분석을 수행한 결과, 유-무기 하이브리드 분산용액들은 PFOTES의 첨가 여부와 PFOTES의 첨가량에 관계없이 1~10 nm 범위의 피크 한 개로 검출되었다. 이는 유-무기 하이브리드가 유기용매 상에서 매우 안정하게 분산되어 있는 상태임을 나타낸다. 무기물 나노입자와 GPTi-HF의 혼합코팅액은 무기물 나노입자의 첨가량에 관계없이 모든 소수성 코팅액이 90~140 nm 범위의 피크 한 개로 검출되었다. 이는 무기물 나노입자 첨가량에 관계없이 GPTi-HF에 의하여 코팅액 상에 매우 안정하게 분산되어 있고 GPTi-HF가 매우 우수한 분산제로써의 역할을 하는 것을 나타낸다(Table 4).

제조한 유-무기 하이브리드의 개략적인 분자구조 확인은 ^{29}Si-NMR을 통하여 분석하였다. ^{29}Si-NMR 분석 시 중합도에 따라 T 시그널이 나타나고 T^0, T^1, T^2, T^3로 구분된다. T0의 스펙트럼 범위는 −37~- 39 ppm 부근으로 $RSi(OCH_3)_3$ 구조를 나타낸다. T1의 스펙트럼 범위는 −46~−48 ppm 부근, T2의 스펙트럼 범위는 −53~−57 ppm, T3의 스펙트럼 범위는 −61~−66 ppm으로 T^1, T^2, T^3에 대한 3관능 실란화합물의 구조는 Fig. 7에 나타내었다 [42]. 유-무기 하이브리드는 PFOTES의 첨가 여부 그리고 함량에 관계없이 T^0부터 T^3까지 모든 피크가 존재하는 것으로 확인되었다(Fig. 2).

Table 4. Particle size of O-I hybrid sol measured by DLS (unit : nm)

Sample	Size
GPTi	2.6
GPTi-F01	2.2
GPTi-F10	2.7
GPTi-F25	3.2
GPTi-HF01	3.2
GPTi-HF10	2.6
GPTi-HF25	3.1
GPTi-HF10-MS 0.1	137.5
GPTi-HF10-MS 0.3	139.8
GPTi-HF10-MS 0.5	138.7
GPTi-HF10-MS 0.8	136.2
GPTi-HF10-MS 1.0	135.1
GPTi-HF10-MS 2.0	137.0
GPTi-HF10-MS 2.5	134.8
GPTi-HF10-MS 2.8	131.2
GPTi-HF10-MS 3.0	131.9
GPTi-HF10-MS 4.0	135.3
GPTi-HF10-MS 5.0	134.1

Fig. 3은 유-무기 하이브리드 졸의 용매를 건조시킨 후 분말 형태로 제조한 시료의 열분석 결과를 나타내었다. 800℃까지 승온함에 따라 시료의 중량 감소를 측정함으로써 무기물 함량을 조사할 수 있다. 분석결과를 토대로 무기물 함량을 산출하여 Table 5에 정리하였다. 유-무기 하이브리드의 무기물 함량은 PFOTES의 첨가 여부 그리고 함량에 관계없이 40~50%의 범위로 확인되었다.

3.2. 유-무기 하이브리드 및 소수성 코팅액을이용하여 제조한 코팅막의 분석

Fig. 4는 유-무기 하이브리드를 이용하여 제조한 코팅막의 미세구조 이미지를 나타내었고, Fig. 5는 GPTi 및 GPTi-HF10의 코팅막을 수직으로 절단하여 관찰한 단면 (Cross-sectional)의 미세구조 이미지를 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 유-무기 하이브리드의 코팅막 미세구조 관찰시 PFOTES 첨가 여부 또는 PFOTES이 첨가

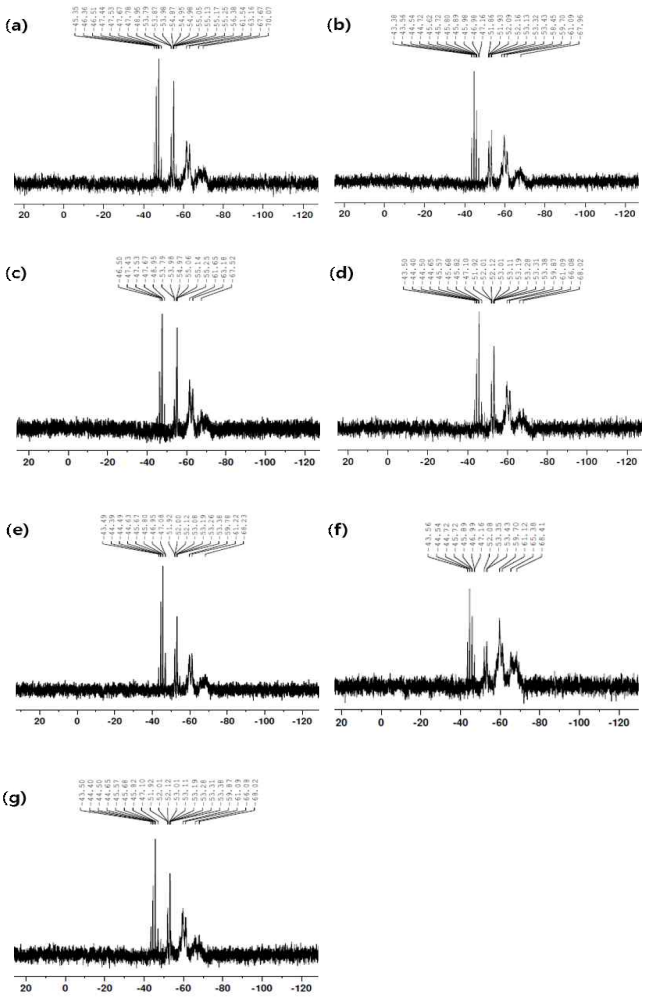

Figure 2. Liquid state ^{29}Si-NMR spectra of O-I hybrid; (a) GPTi, (b) GPTi-F01, (c) GPTi-F10, (d) GPTi-F25, (e) GPTi-HF01, (f) GPTi-HF10, and (g) GPTi-HF25.
(X-axis : ppm)

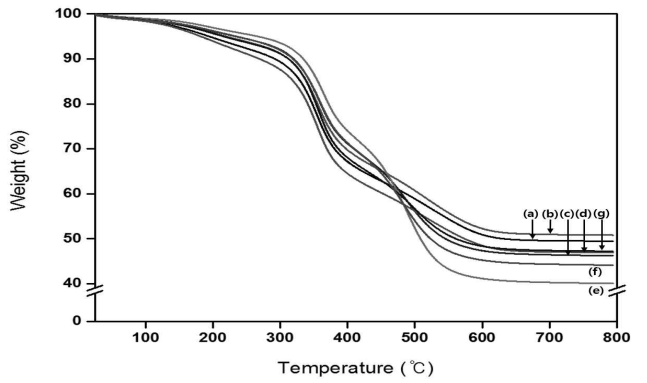

Figure 3. TGA curves of O-I hybrid; (a) GPTi, (b) GPTi-F01, (c) GPTi-F10, (d) GPTi-F25, (e) GPTi-HF01, (f) GPTi-HF10, and (g) GPTi-HF25.

Table 5. Inorganic content of O-I hybrid compounds calculated by TGA results

Sample	Inorganic content
GPTi	49.45 %
GPTi-F01	50.79 %
GPTi-F10	46.23 %
GPTi-F25	40.02 %
GPTi-HF01	46.91 %
GPTi-HF10	47.20 %
GPTi-HF25	44.11 %

량에 관계없이 고배율 (50,000 배)에서도 매우 균일한 연속상의 미세구조를 이루고 있음을 확인하였다. 이는 유-무기 하이브리드 내에 잔존하는 실란올기가 기판의 히드록시기와의 상호작용을 통해 젖음성이 우수하였기 때문으로 생각된다. 이는 Fig. 5(c)와 (d)에 나타낸 것처럼 단면 미세구조 이미지를 통해 측정한 코팅막의 두께에서도 유-무기 하이브리드가 매우 고르고 평평한 코팅층을 형성함을 확인할 수 있었다.

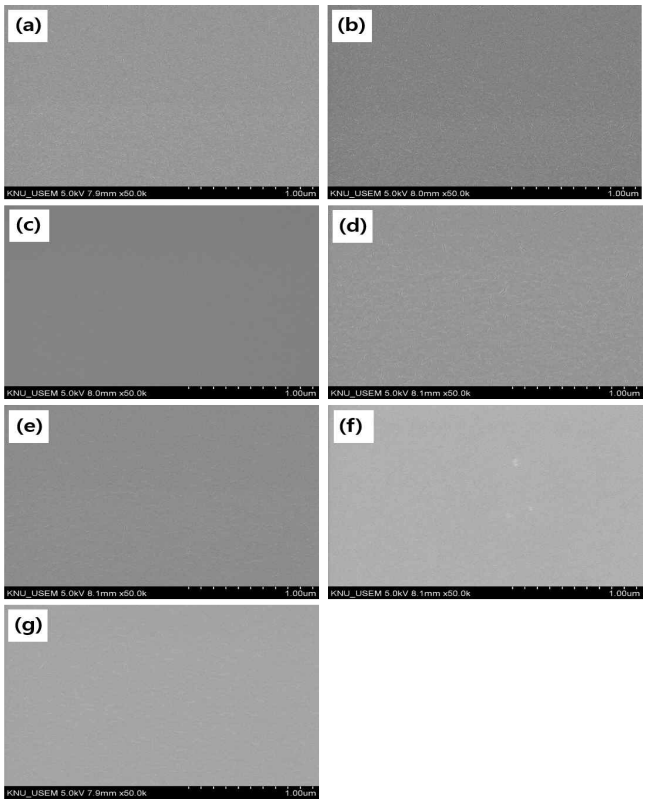

Figure 4. UHR-SEM images of O-I hybrid coating films; (a) GPTi, (b) GPTi-F01, (c) GPTi-F10, (d) GPTi-F25, (e) GPTi-HF01, (f) GPTi-HF10, and (g) GPTi-HF25.

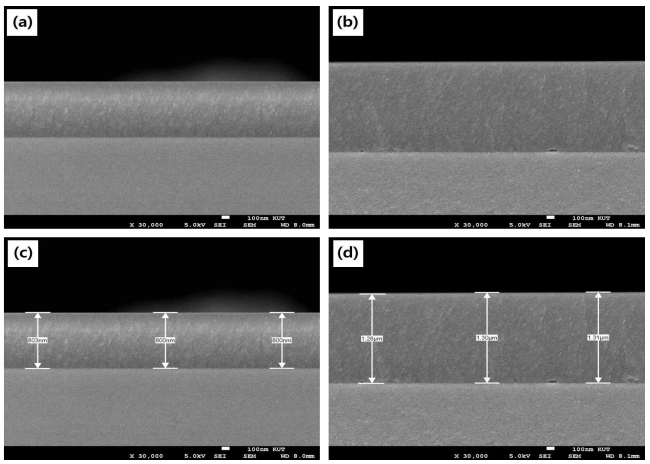

Figure 5. Cross-sectional images of O-I hybrid coating films; (a) GPTi, (b) GPTi-HF10, (c) thickness of GPTi, and (d) thickness of GPTi-HF10.

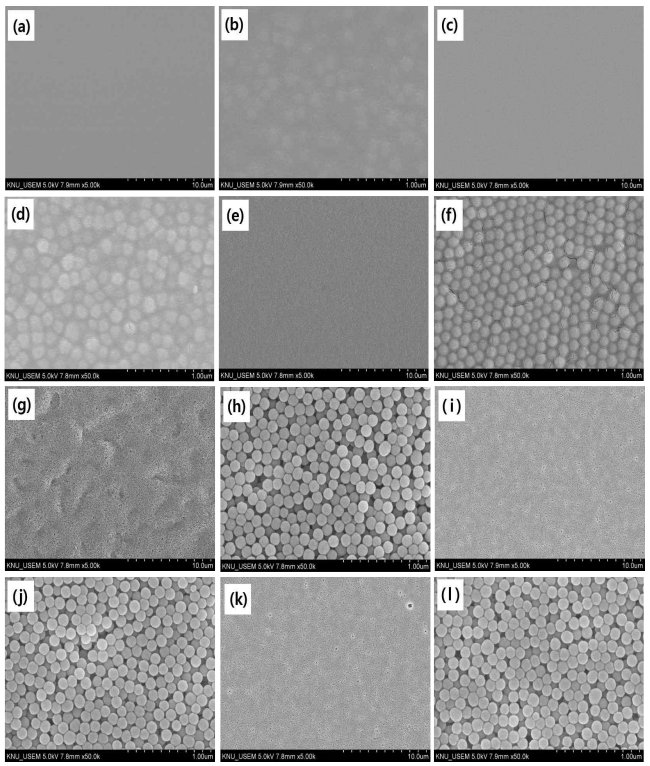

Figure 6. UHR-SEM images of hydrophobic coating films; (a) GPTi-HF10-MS 0.3 (x 5.00 k), (b) GPTi-HF10-MS 0.3 (x 50.0 k), (c) GPTi-HF10-MS 1.0 (x 5.00 k), (d) GPTi-HF10-MS 1.0 (x 50.0k), (e) GPTi-HF10-MS 2.0 (x 5.00 k), (f) GPTi-HF10-MS 2.0 (x 50.0 k), (g) GPTi-HF10-MS 2.5 (x 5.00 k), (h) GPTi-HF10-MS 2.5 (x 50.0 k), (i) GPTi-HF10-MS 3.0 (x 5.00 k), (j) GPTi-HF10-MS 3.0 (x 50.0 k), (k) GPTi-HF10-MS 5.0 (x 5.00 k), and (l) GPTi-HF10-MS 5.0 (x 50.0 k).

Fig. 6에는 소수성 코팅액을 이용하여 제조한 코팅막의 미세구조 이미지를 나타내었고, Fig. 7에는 소수성 코팅액을 이용하여 제조한 코팅막의 단면 미세구조 이미지를 나타내었다. GPTi-HF10-MS 0.3, GPTi- HF10-MS 1.0, GPTi-HF10-MS 2.0을 이용하여 제조한 코팅막 미세구조는 Fig. 6(a)~(f)에 나타낸 바와 같이 저배율 (1,000~5,000배) 이미지에서 매우 균일하고 평탄해 보이는 표면으로 보이고, 고배율 (50,000 배) 이미지에서도 대부분의 무기물 나노입자가 뚜렷하게 윤곽을 드러내지 않는 형태였다. 코팅막의 단면 미세구조의 경우에도 Fig. 7(a)에 나타낸 바와 같이 무기물 나노입자가 코팅막 내부에 고르게 잘 퍼져 있는 것을 확인하였다. 이를 통해 PB = 2.0의 조성까지는 코팅막 형성시 균일하고 평탄한 표면을 형성하는 것으로 판단된다. 즉, 표면의 요철이나 돌기구조가 잘 형성되지 않는 것으로 판단된다.

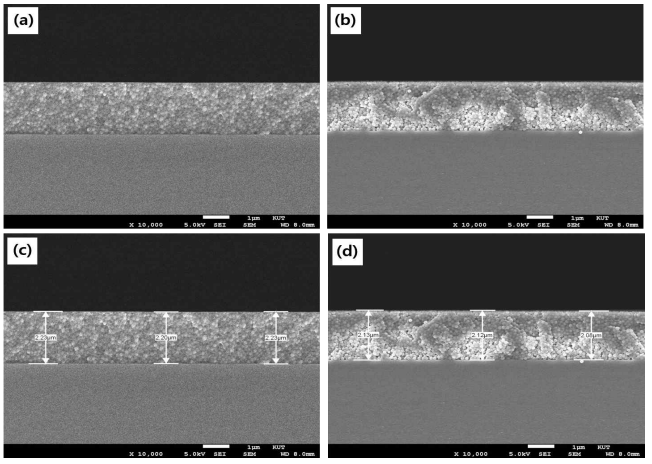

Figure 7. Cross-sectional images of hydrophobic coating solution. (a) GPTi-HF10-MS 1.0, (b) GPTi-HF10-MS 3.0, (c) thickness of GPTi-HF10-MS 1.0, and (d) thickness of GPTi-HF10-MS 3.0.

Table 6에 정리한 바와 같이 물 접촉각 측정 결과가 다른 소수성 코팅액의 코팅막에 비하여 가장 높게 측정되는 GPTi-HF10-MS 3.0을 이용하여 제조한 코팅막 미세구조의 경우, 미세구조 이미지에서 입자간의 명암차이가 분명하고 곳곳에 수십~수백 나노 수준의 기공이 존재하는 형태이다. Fig. 7(b)에 나타낸 것처럼 GPTi-HF10-MS 3.0의 코팅막은 무기물 나노입자로 인하여 표면 요철이 형성되어있고 두께가 균일한 미세구조를 보인다. Fig. 6(i), (j)와 Table 6을 토대로 분석하면 GPTi-HF10-MS 3.0의 조성에서 소수성 향상에 기여할 수 있을 정도로 요철형성을 할 수 있는 것으로 판단된다. 무기물 나노입자 함량이 가장 높은 GPTi-HF10-MS 5.0을

이용하여 제조한 코팅막 미세구조는 GPTi-HF10-MS 3.0을 이용하여 제조한 코팅막의 미세구조와 유사한 형태임을 확인하였다. 그러나 Table 6에 의하면 무기물 나노입자함량이 바인더량의 3배 이상이 될시 코팅막의 물 접촉각 측정 결과가 점차 저하되는 결과가 확인되었다. 이는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 코팅막 표면의 요철 관찰을 통해 무기물 나노입자가 과하게 적층되면서 적당히 돌기구조가 형성된 코팅막 표면의 요철을 메웠기 때문으로 생각된다.

Table 6. Water contact angle of hydrophobic coating films prepared using various weight ratio of O-I hybrid binder to silica nanoparticles

Sample	Water contact angle
GPTi-HF10-MS 0.3	106.15±2.5°
GPTi-HF10-MS 1.0	107.11±2.2°
GPTi-HF10-MS 2.0	107.95±2.1°
GPTi-HF10-MS 2.3	111.27±2.9°
GPTi-HF10-MS 2.5	118.16±2.5°
GPTi-HF10-MS 2.8	125.11±3.1°
GPTi-HF10-MS 3.0	130.84±2.06°
GPTi-HF10-MS 4.0	126.31±1.99°
GPTi-HF10-MS 5.0	126.68±1.65°

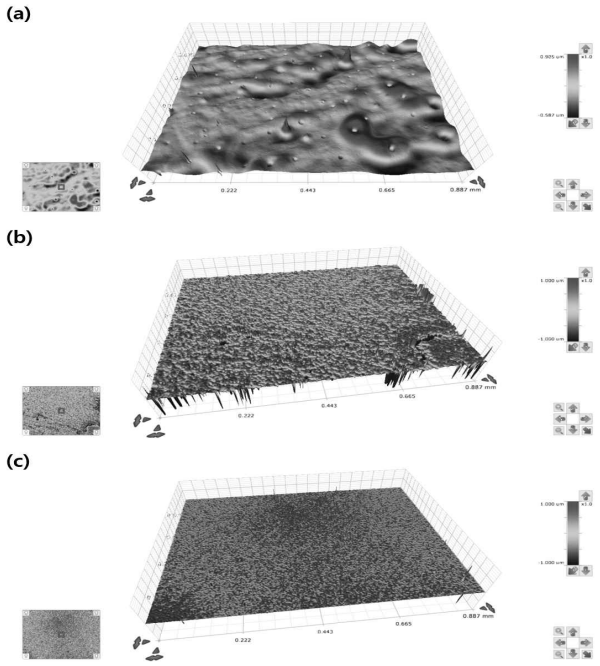

Figure 8. 3D images of surface roughness of hydrophobic coating solution; (a) GPTi-HF10-MS 1.0, (b) GPTi-HF10- MS 3.0, and (c) GPTi-HF10-MS 5.0.

유-무기 하이브리드 GPTi와 GPTi-HF10을 이용하여 제조한 코팅막의 표면 원소분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. GPTi를 이용하여 제조한 코팅막의 경우는 C, O, Si, Ti의 원소를 선택하여 확인하였고 GPTi-HF10을 이용하여 제조한 코팅막의 경우는 C, O, F, Si, Ti의 원소를 선택하여 확인하였으며 EDX 분석 결과와 XPS 분석 결과를 비교하여 Table 7에 정리하였다. GPTi- HF10을 이용하여 제조한 코팅막의 경우 불소의 원자함량은 EDX 분석시 3.85 at% 이고 XPS 분석시 9.85 at%로 약 3배에 가까운 차이를 보인다. 이는 XPS 분석은 표면에서부터 10 nm 정도의 깊이까지만 원소를 분석하고 EDX 분석은 수 ㎛ 정도의 깊이까지 원소를 분석하는 방법에서 차이가 발생한 것으로 보이고 불소함유 유-무기 하이브리드를 이용하여 제조한 코팅막의 상층부에 불소기가 밀집되어 있는 것으로 생각된다.

Table 7. EDX results of O-I hybrid coating films in comparison to XPS results (unit : Atomic %)

Sample	Analysis	Element				
		C	O	F	Si	Ti
GPTi	EDX	49.13	38.14	0.00	9.24	3.49
	XPS	51.16	31.84	0.00	15.42	1.59
GPTi-HF01	EDX	50.16	37.71	0.06	8.72	3.35
	XPS	51.34	28.32	0.00	19.46	0.88
GPTi-HF10	EDX	48.91	32.96	3.85	12.92	1.35
	XPS	46.83	29.36	9.85	12.08	1.88
GPTi-HF25	EDX	48.10	29.61	9.88	10.55	1.86
	XPS	38.52	27.16	22.52	10.15	1.65

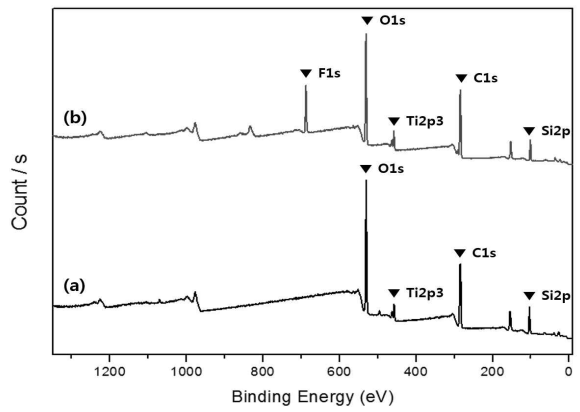

Figure 9. XPS results of O-I hybrid coating films; (a) GPTi, and (b) GPTi-HF10.

Table 7에는 PFOTES 첨가량에 따른 원소분포 분석 결과를 정리하였다. PFOTES 첨가량이 증가할수록 표

면에 존재하는 불소의 원자함량도 증가하는 경향을 보이며 XPS와 EDX의 분석 결과를 토대로 비교분석하였을 때 코팅막 표면쪽으로 불소기가 배향되어 있다고 판단된다. Fig. 10과 Table 8에는 유-무기 하이브리드 및 소수성 코팅액을 이용하여 제조한 코팅막의 원소분포 분석 비교를 나타내었다. GPTi-HF10 코팅액의 경우 코팅액내 PFOTES 첨가량이 10 wt%이고 이를 이용하여 제조한 코팅막은 Fig. 4과 5에 나타낸 바와 같이 매우 평평한 표면으로 확인되었다. GPTi-HF10-MS 3.0 코팅액의 경우 코팅액 내 PFOTES의 첨가량이 2.5 wt%이고 이를 이용하여 제조한 코팅막은 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 수십~수백 나노 수준의 기공이 존재하고 조도형성이 된 것으로 확인되었다.

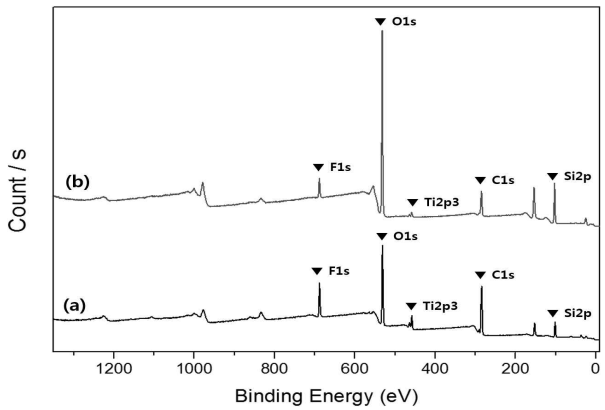

Figure 10. XPS results of O-I hybrid and hydrophobic coating films; (a) GPTi-HF10, and (b) GPTi-HF10-MS 3.0.

Table 8. EDX results of hydrophobic O-I hybrid and hydrophobic coating films in comparison to XPS results

(unit : Atomic %)

Sample	Analysis	Element				
		C	O	F	Si	Ti
GPTi-HF10	EDX	48.91	32.96	3.85	12.92	1.35
	XPS	46.83	29.36	9.85	12.08	1.88
GPTi-HF10 -MS 3.0	EDX	16.40	58.30	1.27	23.66	0.38
	XPS	21.48	47.94	4.85	25.22	0.51

GPTi-HF10과 GPTi-HF10-MS 3.0의 코팅막에 대하여 EDX와 XPS 분석시 GPTi-HF10의 코팅막은 앞서 언급한 바와 동일하게 XPS 분석결과에서 더 높은 원자함량을 나타내었고, GPTi-HF10-MS 3.0 제조한 코팅막의 경우에는 EDX 분석시 불소가 1.27 at%, XPS 분석시 불소가 4.85 at%로 약 4배 이상의 원소 분포 차이가 있다. 분석결과에 의하면 GPTi-HF10-MS 3.0의 코팅막 또한 코팅막의 표면에 불소기가 밀집되어 있는 것으로 생각된다. GPTi-HF10의 코팅막은 PFOTES의 첨가량과 유사한 원자함량을 보이지만 GPTi-HF10-MS 3.0의 코팅막은 첨가한 PFOTES의 양보다 약 2배 이상 높게 확인되었다.

제조한 코팅막의 소수성을 확인하기 위하여 물 접촉각을 측정하였다. 1회에 3 μl의 증류수를 적하시켜 수초 내에 물 접촉각을 측정하였으며 측정값은 10회 이상 측정하여 평균값을 구하였다. Fig. 11, 12와 Table 9은 유-무기 하이브리드를 이용하여 제조한 코팅막의 물 접촉각 측정 결과를 나타내었다.

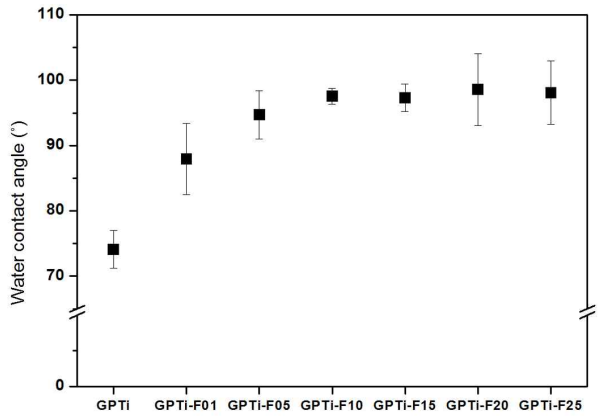

Figure 11. Water contact angle measurements of O-I hybrid coating films.

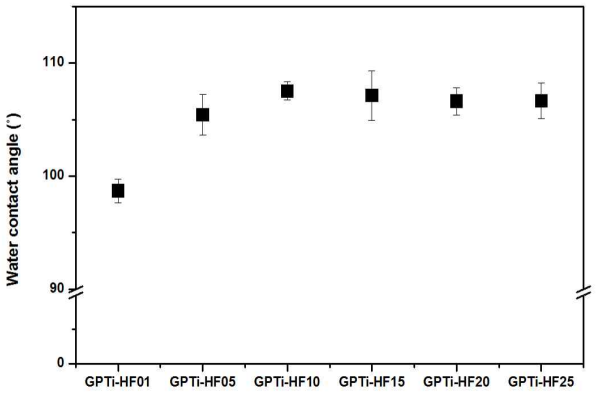

Figure 12. Water contact angle measurements of O-I hybrid coating films.

PFOTES를 첨가되지 않은 경우인 GPTi의 코팅막은 평균 74.10±2.86°의 물 접촉각이 측정되었다. GPTi를 제조할 때 PFOTES를 동시에 혼합하여 제조한 GPTi-F의 코팅막은 PFOTES의 첨가량에 따라 물 접촉각이 상승하였으나 일정 첨가량 이상에서는 더 이상 상승되지 않는 것으로 확인되었다. PFOTES를 후첨하여 제조한

GPTi-HF의 코팅막은 GPTi-F에서보다 높은 물 접촉각 측정결과를 나타내는 것으로 확인되었으나 GPTi-F에서와 동일하게 PFOTES를 일정 첨가량 이상 첨가하였을 경우 더 이상 물 접촉각이 상승되지 않았다.

Table 9. Water contact angle of O-I hybrid coating films prepared using various O-I hybrid solutions

Sample	Water Contact Angle
GPTi	74.99±1.0°
GPTi-F01	87.96±5.4°
GPTi-F05	94.70±3.7°
GPTi-F10	97.54±1.2°
GPTi-F15	97.31±2.1°
GPTi-F20	98.56±5.5°
GPTi-F25	98.10±4.8°
GPTi-HF01	98.69±1.4°
GPTi-HF05	105.41±1.8°
GPTi-HF10	107.52±1.6°
GPTi-HF15	107.12±2.2°
GPTi-HF20	106.62±1.2°
GPTi-HF25	106.66±1.6°

이는 코팅막 표면에 표면에너지가 낮은 불소기가 존재하기 때문에 PFOTES를 첨가하지 않은 GPTi에서보다 소수성이 향상되는 것으로 생각되고 PFOTES를 10 wt% 첨가하더라도 더 이상 소수성이 증가하지 않는 것은 $-CF_3$ 기와 $-CF_2$ 기의 표면에너지(6.7 mJ/m^2)로는 GPTi-F와 GPTi-HF와 같은 매우 균일하고 평평한 표면을 이루는 코팅막에서의 최대 물 접촉각이 약 120°가 한계이기 때문이다 [13].

Table 9에서 알 수 있듯이 GPTi-F의 코팅막은 GPTi-HF의 코팅막과 동일 PFOTES 함량에서 비교하였을 때 물 접촉각이 8~10° 차이가 있는 것을 확인할 수 있는데 이는 PFOTES의 긴 알킬기(Long alkyl chain)의 입체장애효과에 의한 것으로 사료된다. GPTMS, PTMS, TTiP와 동시에 PFOTES를 혼합하여 제조한 GPTi-F에서는 각 실란화합물이 중합이 되기 전부터 긴 알킬기에 의해 방해를 받고, 제조된 GPTi에 PFOTES를 후첨하여 제조한 GPTi-HF에서는 이미 실록산 네트워크가 형성되어 있는 상태에서 PFOTES가 첨가되었기 때문에 상대적으로 축합반응이 쉽게 진행되었을 것으로 생각된다. 따라서 GPTi-HF를 이용하여 코팅막 제조시 GPTi-F의 코팅막에 비하여 더 높은 물 접촉각 결과를 나타낼 수 있었을 것으로 판단된다.

Fig. 13과 Table 6은 소수성 코팅액을 이용하여 제조한 코팅막의 무기물 나노입자 함량 변화에 대한 물 접촉각 측정 결과를 나타내었다. 측정결과에 의하면 GPTi-HF10-MS 0.3조성부터 GPTi-HF10-MS 1.0조성까지는 무기물 나노입자를 혼합하지 않은 GPTi-HF10의 코팅막 물 접촉각 측정결과와 유사하였고, GPTi-HF10- MS 1.0조성보다 무기물 나노입자 함량이 증가하는 경우 물 접촉각이 점차 상승하는 것으로 확인되었다. 이는 GPTi-HF10-MS 1.0조성 미만에서는 코팅막 표면에 소수성이 향상 될 만큼의 돌기구조를 형성하기엔 무기물 나노입자의 함량이 부족하였고 이로 인해 소수성을 향상시키는데 어려움이 있는 것으로 생각된다.

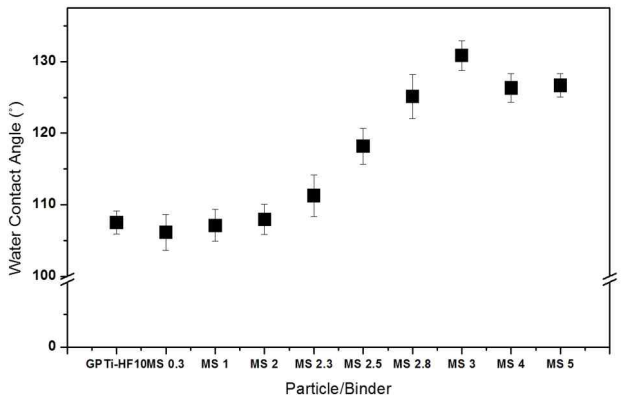

Figure 13. Water contact angle measurement of hydrophobic coating films.

GPTi-HF10-MS 2.0조성보다 무기물 나노입자의 함량이 증가하는 경우에는 점차 물 접촉각이 상승하는 결과를 확인하였다. 이는 무기물 나노입자의 함량이 증가할수록 코팅막 표면에 무기물 나노입자로 인한 돌기구조를 형성시킬 수 있어 소수성 향상에 기여할 수 있었던 것으로 생각된다. GPTi-HF10-MS 3.0의 코팅막은 물 접촉각 측정 결과가 다른 조성에 비하여 가장 높게 측정되었고 그 이상으로 입자를 첨가한 GPTi-HF10-MS 4.0과 GPTi-HF10-MS 5.0의 코팅막은 물 접촉각 측정시 점차 저하되는 결과를 확인하였다.

이와 비슷한 연구사례로 P. Muthiah 등의 연구에서 무기물 나노입자의 첨가량이 증가할수록 물 접촉각이 상승되었고 어느 한계점 이상부터는 다시 물 접촉각이 점차 하락하는 결과를 얻었다 [36]. 문헌에 의하면 표면에 돌기가 형성되면 Wenzel 상태에서 Cassie-Baxter 상태로의 젖음성 전환이 이루어지고 계속하여 돌기구조가 더 빽빽이 형성될수록 소수성이 향상되다가 어느 한계점 이상에 이르면 Cassie-Baxter 상태에서 Wenzel 상태로 전환되어 점차 물 접촉각이 저하되는 것으로 알려져 있다 [48, 49]. 이를 토대로 무기물 나노입자 함량이

증가함에 따른 물 접촉각의 상승이 이루어졌고 결과상의 물 접촉각이 최대로 나타나는 GPTi-HF10- MS 3.0 보다 무기물 나노입자 함량이 더 높아지면 Wenzel 상태로의 전환으로 인해 물 접촉각이 저하되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 유-무기 하이브리드 화합물과 유기 용매 분산 실리카 나노 입자를 각각 Binder와 Particle로 이용하여서 Particle-Binder 공정을 이용하여 돌기구조가 형성된 소수성 코팅막을 제조할 수 있었다. 유-무기 하이브리드(GPTi) 1종 및 불소함유 유-무기 하이브리드(GPTi-F 및 GPTi-HF) 12종(이하 유-무기 하이브리드)은 3관능기 실란화합물과 불소함유 실란화합물을 혼합하여 가수분해 및 중축합반응을 통해 유기용매상에 나노수준으로 안정하게 분산되어 있는 졸을 제조할 수 있었다. 제조한 유-무기 하이브리드는 불소함유 실란화합물 사용 여부 및 불소 함량과 관계없이 유리 기재 위에 코팅막 형성시 매우 균일하고 평탄하며 각각 800 nm~1.3 ㎛의 코팅막 두께를 가지는 연속상을 형성시킬 수 있었다.

불소함유 실란화합물을 사용하여서 제조된 유-무기 하이브리드 화합물을 사용함으로써 형성된 코팅 필름의 소수성이 향상되었지만, 불소함유 실란화합물을 다량(25 wt% 이상) 사용하더라도 균일하고 평탄한 표면이 형성되기 때문에 더 이상 소수성이 증가하지 못하였다. 그러나 불소 함유 유-무기 하이브리드와 실리카 나노 입자의 혼합 비율을 조절함으로써 제조된 코팅 필름 표면에 돌기 구조를 형성이 가능하였고 이로 인해서 약 107°에 불과한 유-무기 하이브리드 코팅 필름 표면의에 수접촉각을 약 130°까지 상승시켜 소수성이 향상된 표면 제조가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2020년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다(과제번호 10077505).

References

1. S. S. Latthe et al., Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: A Review, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2**, 76-94 (2012).
2. H. S. Lim, Development of nanostructured superhydrophobic surfaces, KIC News, **15**, 11-22 (2012).
3. J. Chen et al., Facile fabrication of antifogging, antireflective, and self-cleaning transparent silica thin coatings, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **509**, 149-157 (2016).
4. X. Zhao et al., Transparaent and durable superhydrophobic coatings for anti-bioadhesion, *Journal of colloid and Interface Science*, **501**, 222-230 (2017).
5. Z. Zhang et al., Mechanically durable, superhydrophobic coatings prepared by dual-layer method for anti-corrosion and self-cleaning, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **490**, 182-188 (2016).
6. H. Wang et al., Corrosion-resistance, robust and wear-durable highly amphiphobic polymer based composite coating via a simple spraying approach, *Progress in Organic Coatings*, **82**, 74-80 (2015).
7. M. Qu et al., Fabrication of recyclable and durable superhydrophobic materials with wear/corrosion-resistance properties from kaolin and polyvinylchloride, *Applied Surface Science*, **410**, 299-307 (2017).
8. C. Tao et al., Sol-gel based antireflective coatings with superhydrophobicity and exceptionally low refractive indices built from trimethylsilanized hollow silica nanoparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **509**, 307-313 (2016).
9. C. Tao et al., Synthesis of shape controlled hollow silica nanostructures with a simple soft-templating method and their application as superhydrophobic antireflective coatings with ultralow refractive indices, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **501**, 17-23 (2016).
10. J. Liu et al., Super-Hydrophobic/Icephobic coatings based on silica nanoparticles modified by self-assembled monolayers, *Nanomaterials*, **6**, 1-10 (2016).
11. Q. Shang et al., Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging, *Ceramics International*, **42**, 8706-8712 (2016).
12. A. Fuchs et al., Wetting and surface properties of (modified) fluoro-silanised glass, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **307**, 7-15 (2007).
13. T. Nishino et al., The lowest surface free energy based on ⁻CF3 Alignment, *Langmuir*, **15(13)**, 4321-4323 (1999).
14. B. Wang et al., Transparent superhydrophobic solar glass prepared by fabricating groove-shaped arrays on the surface, *Applied Surface Science*, **426**, 957-964 (2017).
15. P. Pi et al., A facile one-step fabrication of robust superhydrophobic/superoleophilic cotton fabric using a crosslinkable POSS-containing fluorinated copo-

lymer, *Progress in Organic Coatings*, **101**, 522-529 (2016).
16. I. Bernagozzi et al., Fabricating superhydrophobic aluminum: An optimized one-step wet synthesis using fluoroalkyl silane, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **441**, 919-924 (2014).
17. D. Kumar et al., Development of durable self-cleaning coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method, *Applied Surface Science*, **344**, 205-212 (2015).
18. H. Zhao et al., Fabrication, surface properties, and origin of superoleophobicity for a model textured surface, *Langmuir*, **27(10)**, 5927-5935 (2011).
19. Y. Zheng et al., Formation of SiO2/polytetrafluoroethylene hybrid superhydrophobic coating, *Applied Surface Science*, **258**, 9859-9863 (2012).
20. B. Jones et al., Fluoropolymers for coating applications, *JCT coatings Tech magazine*, 1-10 (2018).
21. S. Liu et al., Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol-gel processing of fluoroalkylsilane, *Applied Surface Science*, **351**, 897-903 (2015).
22. H. Tian et al., Fabrication and characterization of superhydrophobic thin films based on TEOS/RF hybrid, *Applied Surface Science*, **255**, 4289-4292 (2009).
23. Z. Chu et al., Superamphiphobic surfaces, *Chemical Society Review*, **43(8)**, 2784-2798 (2014).
24. D. Chandra et al., Connectivity of PS-b-PEO templated spherical pores in titanium oxide films, *Physical Chemistry Physics*, **13(27)**, 12529-12535 (2011).
25. Y. Liu et al., Synthesis of hydrophobic mesoporous silica films using poly(dimethylsiloxane)-poly(ethylene oxide) (PDMS-PEO) as co-template, *Microporous and Mesoporous Materials*, **145(1)**, 182-187 (2011).
26. I. O. Arukalam et al., Nanostructured superhydrophobic polysiloxane coating for high barrier and anticorrosion applications in marine environment, *Journal of Colloid and Interface Science*, **512**, 674-685 (2018).
27. S. Pan, Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion, *Applied Surface Science*, **389**, 547-553 (2016).
28. J. Ma et al., A facile spraying method for fabricating superhydrophobic leather coating, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, **472**, 21-25 (2015).
29. Y. Zhao et al., Superhydrophobic and UV-blocking cotton fabrics prepared by layer-by-layer assembly of organic UV absorber intercalated layered double hydroxides, *Applied Surface Science*, **286**, 364-370 (2013).
30. Q. Z. Huang et al., A novel strategy for durable superhydrophobic coating on glass substrate via using silica chains to fix silica particles, *Chemical Physics Letters*, **692**, 33-37 (2018).
31. C. Neinhuis et al., Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces, *Annals of Botany*, **79**, 667-677 (1997).
32. R. N Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry*, **28(8)**, 998-994 (1936).
33. A. B. D. Cassie and S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the faraday society*, **40**, 546-551 (1944).
34. T. Young, An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **95**, 65-87 (1805).
35. A. M. Coclite et al., Super-hydrophobic and oleophobic crystalline coatings by initiated chemical vapor deposition, *Physics Procedia*, **46**, 56-61 (2013).
36. P. Muthiah et al., Dual-layered-coated mechanically-durable superomniphobic surfaces with anti-smudge properties, *Journal of Colloid and Interface Science*, **409**, 227-236 (2013).
37. C. T. Hsieh, Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles, *Applied Surface Science*, **240**, 318-326 (2005).
38. 오영제, Sol-gel 반응공정의 원리, 평가 및 응용, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **10(2)**, 141-151 (1995).
39. C. Petcu et al., The influence of new hydrophobic silica nanoparticles on the surface properties of the films obtained from bilayer hybrids, *Nanomaterials*, **7**, 1-10 (2017).
40. Y. S. Keum et al., Improvement of performance of anti-reflective coating film using methyltrimethoxysilane, *Applied Chemistry Engineering*, **26**, 400-405 (2015).
41. Q. Li et al., Synthesis of polymeric fluorinated sol-gel precursor for fabrication of superhydrophobic coating, *Applied Surface Science*, **367**, 101-108 (2016).
42. A. A. E. Hadad et al., Preparation of sol-gel hybrid materials from γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane and tetramethyl orthosilicate: study of the hydrolysis and condensation reactions, *Colloid and polymer Science*, **289(17-18)**, 1875-1883 (2011).
43. C. C. Chang et al., Preparation of highly transparent 13F-modified nano-silica/polymer hydrophobic hard coatings on plastic substrates, *Journal of Applied Science and Engineering*, **18(4)**, 387-394 (2015).

44. Z. B. Zhao et al., One-pot fabrication of fluoride-silica@silica raspberry-like nanoparticles for superhydrophobic coating, *Ceramics International*, **42**, 14601-14608 (2016).
45. S. Liu et al., Raspberry-like superhydrophobic silica coatings with self-cleaning properties, *Ceramics International*, **41**, 11719-11725 (2015).
46. H. Peng et al., Influence of fluorinated self-assembled monolayer on wetting dynamics during evaporation of refrigent-oil mixture on metal surface, *International Journal of Refrigeration*, **79**, 76-88 (2017).
47. R. V. Lakshmi et al., Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings, *Applied Surface Science*, **320**, 780-786 (2014).
48. Y. C. Jung et al., Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces, *Scripta Materialia*, **57**, 1057-1060 (2007).
49. B. Bhushan et al., Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity, *Ultramicroscopy*, **107**, 1033-1041 (2007).