

15CTAP
-C0776
04-02

야간우천시
175mcd/
m²/lux급의
시인성을
가지는
유무기복합
차선도색
소재
개발을
위한기초
연구

최
종
보
고
서

2016

국
토
교
통
부
국
토
교
통
과
학
기
술
진
흥
원

국 토 교 통 부
R&D Report

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(), 비공개()

국토교통기술촉진연구사업 제2차 연도 최종 보고서

R&D /
15CTAP-C077604-02

야간우천시 175mcd/m²/lux급의 시
인성을 가지는 유무기복합 차선도
색 소재 개발을 위한 기초연구
최종보고서

2016 . 10. 13 .

주관연구기관 / (주)구마이엔씨
참여연구기관 / 경북대학교산학협력단
포항공대산학협력단

국토교통부
국토교통과학기술진흥원

2. 제출문

제 출 문

국토교통과학기술진흥원 귀하

‘야간우천시 175mcd/m²/lux급의 시인성을 가지는 유무기복합 차선도색 소재 개발을 위한 기초 연구’(연구개발 기간 : 2014 . 7.11 ~ 2016 . 7.10) 과제의 최종보고서를 제출합니다.

2016 . 10. 13.

주관연구기관명 : (주)구마이엔씨 (대표자) 강 태 원 (인 )

협동연구기관명 : (대표자)

참여기관명 : 경북대학교 산학협력단 홍 원 화
포항공대 산학협력단 박 종 문

주관연구기관책임자: 강 태 원

협동연구기관책임자:

참여기관책임자: 정인우, 전상민

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

3. 보고서 요약서

보고서 요약서

과제 고유 번호	15CTAP-C07760 4-02	해당 단계 연구 기간	2015.07.11~ 2016.07.10	단계구분	(해당단계)/ (총단계)
연구사업명	중사업명	국토교통기술촉진연구사업			
	세부사업명				
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	야간우천시 175mcd/m2/lux급의 시인성을 가지는 유무기복합 차선 도색 소재 개발을 위한 기초연구			
연구책임자	강 태 원	해당단계 참여 연구원 수	총: 32명 내부: 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부:396,000 천원 기업:131,590 천원 정부 외: 천원 계: 527,590 천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 천원 기업: 천원 정부 외: 천원 계: 천원
		총 연구기간 참여 연구원 수	총: 명 내부: 명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 천원 기업: 천원 정부 외: 천원 계: 천원
연구기관명 및 소속 부서명	(주)구마이엔씨			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	
요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내 로 작성합니다)				보고서 면수	

4. 국문 요약문

연구의 목적 및 내용	교통사고 취약 구간, 야간 우천 시에 적용 가능한 고 시인성 및 내마모 성 차선 도색 소재의 개발을 위한 원천 연구로서 (1) 촉광성 형광체의 도 입을 통한 시인성 향상 기술 확보, (2) 글라스 비드의 초발수성 표면 처리 를 통한 수막현상 제어 기술 확보, (3) 내구성 및 내마모성 확보를 위한 무기필러의 도입 및 상용성 향상 기술 확보, (4) 무기필러 및 글라스 비드 의 도료 복합체 내 분산안정성, 접착성 향상 기술 확보, (5) 유무기 도 료 복합체의 최적 구조 설계 기술 확보를 주요 내용으로 함.
연구개발성과	(1) 촉광성 형광체의 도입을 통한 시인성 향상 연구: ① 고상법(solid state method)으로 합성된 촉광 물질은 SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ 로서 마이크로 크기의 입도를 가지며 최대 66,000 mcd/m ² 의 휘 도를 보임. 잔광 시간을 정의하는 휘도(320 mcd/m ²)와 비슷한 수치에서 54 mcd/m ² 까지 3807초의 매우 긴 잔광 시간을 가졌으며, 육안으로는 3시간정 도까지 녹색 광을 유지하였음. ② 서스펜션 중합반응을 활용하여 촉광소재를 캡슐화하여 촉광소재를 심물

	질로 가지는 고분자 마이크로 캡슐을 합성하였음. 축광소재의 함유량이 80%이며, 도로용 도료와 복합화시킨 샘플에 대한 휘도 테스트 결과 100초 동안 최대 1,000 mcd/m²이상의 값을 유지를 달성함. (2) 글라스 비드의 초발수성 표면 처리를 통한 수막현상 제어 연구: HF로 표면의 거칠기를 증가시킨 후 ODTS 용액로 초발수 특성을 나타내는 글라스 비드를 개발하였으며, 노면 표지용 흰색 도료를 혼합하여 건조한 노면과 젖은 노면에 대해서 재귀반사도를 측정하였음. 측정결과 건조한 노면 조건에서 약 161 mcd/(m² · lx), 젖은 노면에서도 124 mcd/(m² · lx) 의 재귀반사도 측정값을 달성함. (3) 내구성 및 내마모성 확보를 위한 무기필러의 도입 연구: Muscovite mica를 hydrothermal 처리한 후, 소수화 표면처리하여 도료와의 상용성을 증대시킴. Mica 필러를 수성 백색 도로용 도료와 혼합 후 도포, 건조하여 500 g의 하중, 5000 cycle 의 조건에서 40-100 mg 의 내마모도를 달성함.				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	- 고상법(solid state method)으로 합성된 마이크로 크기의 SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺는 기존의 연구 수준에서 보고된 축광 물질보다 우수한 성능을 가지며, 특히 매우 높은 휘도의 녹색광을 발광하기 때문에 야간 주행 시 시인성이 요구되는 국도, 고속도로, 공항 등 도로용 도료에 다양하게 응용이 가능하며, 기타 비상장치의 안전지표로도 활용 가능함. - 서스펜션 중합반응을 활용하여 제조된 축광 캡슐은 도료와의 상용성, 접착력이 우수할 뿐만 아니라 산성비 등 외부 환경 자극으로부터 축광물질을 캡슐화하여 야간 주행 시 시인성 향상에 매우 효과적일 것으로 기대함. - 초발수성 글라스 비드는 초발수 특성으로 인해 수막현상을 배제할 수 있으며, 건조한 노면 조건에서 약 161 mcd/(m² · lx), 젖은 노면에서도 124 mcd/(m² · lx) 의 재귀반사도 측정값을 달성함.				
핵심어 (5개 이내)	스트론튬 알루미늄에이트	축광캡슐	시인성 향상	초발수 글라스 비드	차선도료

5. 영문 요약문

< SUMMARY >

Purpose & Contents	This work deals with the development of functional materials with high visibility under night and rainy weather conditions and anti-abrasion property for minimize traffic accidents and involves the following details: (1) synthesis of phosphorous materials and introduction to road paint for high visibility, (2) preparation of superhydrophobic glass bead surfaces for minimal rain water film formation, (3) preparation of inorganic nano-fillers for anti-abrasion and compatibility, (4) adhesion and dispersion study on composite road paints, (5) optimal formulation for inorganic/organic paint for road marks.
Results	(1) Synthesis of phosphorous materials and introduction to road paint for high visibility: ① Micro-sized phosphorous materials of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ synthesized by using solid state method showed max. 66,000 mcd/m² and its luminance

	varied from 320 mcd/m² to 54 mcd/m² for 3807 seconds. Green fluorescent light from synthesized SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ could be observed for 3 hours with bare eyes. ② Luminous microcapsules containing phosphor powders were successfully prepared and the microcapsule with 80% phosphor showed luminance of max. 1,000 mcd/m² for 100 seconds. (2) Superhydrophobic glass beads for minimal rain water film formation: Superhydrophobic surfaces of glass beads were developed by using HF and ODTS for enhanced roughness and lower surface energy of the bead surfaces, and which showed the retro-reflectivity values of 161 mcd/(m² · lx) and 124 mcd/(m² · lx) under dry and wet conditions. (3) Inorganic fillers for anti-abrasion property of road paints: Hydrothermal treatment and surface modification of muscovite mica were carried out for enhanced anti-abrasion properties. The composite mica/paint marks showed 40–100 mg weight loss under 500 g force with 5000 cycles.				
Expected Contribution	– Luminous phosphor of SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺, Tb³⁺ prepared by solid state method exhibits enhanced luminance with the slow decay of green fluorescent light, so it can be applied to the road lanes and marks for enhanced driver's visibility under poor (heavy rain, night) weather conditions including local roads, highways, and airport runways. – Luminous microcapsules can be used as a replacement or additives for the road lanes and marks for enhanced driver's visibility under poor (heavy rain, night) weather conditions, particularly under acidic rains. – Superhydrophobic glass beads can effectively repel water, so they can be used as alternative glass beads to increase visibility in the rainy night.				
Keywords	solid-state SrAl ₂ O ₄ Dopant(Eu ²⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺) green emission	Luminous microcapsules	Visibility enhancement	Superhydrophobic glass beads	Road paints

(7쪽 중 제5쪽)

6. 영문 목차

7. 본문 목차

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	
2. 국내외 기술 개발 현황	
3. 연구 수행 내용 및 성과	
4. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	
5. 연구개발성과의 활용 계획	
6. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	
7. 연구개발성과의 보안등급	
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	
10. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	
11. 기타 사항	
12. 참고 문헌	

8. 본문

제1장. 연구개발과제의 개요

1. 연구개발 목적

가. 연구개발 최종목표

교통사고 취약 구간, 야간 우천 시에 적용 가능한 고 시인성 및 내마모성 차선 도색 소재의 개발

나. 정량적 목표

- (1) (백색) 250 mcd/m²/lux 이상 (우천 시, 175 이상, WR측정)
- (2) (황색) 175 mcd/m²/lux 이상 (우천 시, 125 이상, WR측정)
- (3) 내마모성 : 500회 - 500 mg 이하, 1000회 - 800 mg 이하
- (4) VOC : 450 g/L 이하
- (5) 은폐(차폐)율: 90%이상

다. 세부연구목표

- (1) 축광성 형광체의 도입을 통한 시인성 향상 기술 확보
- (2) 글라스 비드의 초발수성 표면 처리를 통한 수막현상 제어 기술 확보
- (3) 내구성 및 내마모성 확보를 위한 무기필러의 도입 및 상용성 향상 기술 확보
- (4) 무기필러 및 글라스 비드의 도료 복합체 내 분산안정성, 접착성 향상 기술 확보
- (5) 유무기 도료 복합체의 최적 구조 설계 기술 확보

라. 연도별 성과목표 및 성과지표

연차 (단계)	연차별 성과목표	성과지표	측정방법	목표치	가중치
1차 (1단계)	시인성을 가지는 유무기 복합 차선도 색소재	시인성	WR측정	황색) 175 mcd/m ² /lux 이상 (우천 시, 125 이상,	7
		차폐율	UV spectrophotometry	VOC : 450 g/L 이하 은페(차페)율: 90%이상	11
	촉광 및 내마모성이 향상 기술개발	휘도	spectrophotometer	최대 5 mcd/m ² 이상	13
		잔광 시간	spectrophotometer	12시간 이상	16
		입도크기	Sieve tray 입도 분석/비교	기존 글라스 비드와 동등 수준	8
		내마모성	KS M 6080:2009	내마모성: 500회 - 1000 mg이하 / 1000회 - 1500 mg 이하	8
		논문	논문게재	0건	0
		특허	특허출원	2건	13
	소수성 글라스 비드	접촉각	접촉각 측정 (contact angle)	접촉각 120° 이상	8
		굴절률	굴절률 측정 (ellipsometry)	굴절률: 1.5 이상, 2.2 이하	3
		논문	논문게재	1건	6
		특허	특허출원	1건	7
	소 계				100
2차 (2단계)	시인성을 가지는 유무기 복합 차선도 색소재	시인성	WR측정	백색) 250 mcd/m ² /lux 이상 우천 시, 175 이상	7
			WR측정	(황색) 175 mcd/m ² /lux 이상 (우천 시, 125 이상,	11
	시인성 향상을 위한 차선도료용 촉광소재	휘도	spectrophotometer	최대 5 mcd/m ² 이상	13
		잔광 시간	spectrophotometer	12시간 이상	16
		재귀반사능	30M-Geometry, Dry/Wet RL Value (EM1436)	기존 글라스 비드에 대한 비교 평가 동등 이상	8
		내마모성	KS M 6080:2009	내마모성: 500회 - 500 mg이하 / 1000회 - 800 mg 이하	8
		논문	논문게재	3건	13
		특허	특허출원	0건	0
	고안정성 초소수성 글라스 비드	접촉각	접촉각 측정 (contact angle)	접촉각 150° 이상	4
		굴절률	굴절률 측정 (ellipsometry)	굴절률 1.7 이상 2.1 이하	4
		재귀반사도	재귀반사측정기	우천 시 백색 250, 황색 175 mcd/m ² /lux 이상	6
		논문	논문게재	2건	5
		특허	특허출원	1건	5
	소 계				100

2. 연구개발의 필요성

가. 연구개발의 배경

(1) 차선은 주간뿐만 아니라 야간에도 운전자에게 명확하게 보여 본래의 기능을 발현해야 하는데, 주간에는 햇빛에 의해 이를 명확히 구분할 수 있지만 야간에는 무조명시 운전자가 이를 명확하게 인지할 수 없기에 차선 도료에 글라스 비드를 포함시켜 차량 전조등의

재귀반사를 통해 시인성을 확보하고 있음.

(2) 야간 우천 시 빗물의 수막에 의한 글라스 비드로부터의 재귀반사 기능의 저하로 인하여 시인성을 열악하게 하고 야간 안전에 많은 문제점을 야기함.

(3) 우천 및 야간 주행 시 시인성 향상을 위한 차선도색 소재의 개발은 교통사고 사망률을 감소시킬 뿐만 아니라, 도로의 유지보수 비용의 절감, 나아가 향후 전 세계 시장을 선점할 수 있는 큰 파급효과를 가지고 있으나, 관련 소재 및 공정기술이 부재하여 유지보수에 많은 비용이 소요되며, 고굴절 글라스 비드의 경우 전량 수입해야 실정임.

나. 연구의 필요성

(1) 현 우리나라의 도로차선 반사기준에 따르면, 일반국도 전체 대상으로 차선의 반사 성능 조사결과 약 25%가 기준에 만족하고 있지 못하고 있으며, 이는 유리 관리상의 문제일 뿐만 아니라, 차선소재 및 시공관련 기술의 낙후와 관련있음. 따라서 선진국 수준의 소재 개발이 시급함.

(2) 시인성 향상을 위해서 가장 중요한 소재는 재귀반사소재이나, 현재 고굴절의 글라스 비드는 전량 수입에 의존하여, 선진 기업으로부터의 기술이전 또한 어려운 상태임. 따라서 고휘도의 글라스 비드 소재 개발을 통해 원천기술을 확보해야 함.

3. 연구개발 범위

연 차	연구목표	주요 연구내용
1차년도	■내마모성 향상을 위한 판상형 백운모(Muscovite Mica)의 박리 및 표면 처리 연구	■Microfluidizer를 이용한 Muscovite Mica의 입자 크기 및 판상 두께를 제어. ■유기 용매상에서 입자의 크기 및 두께를 각각 10μm 및 500 nm 이하의 수준으로 제어하고, 온라인 탁도계를 이용하여, 분산 안전성 측정. ■Hydrothermal process 시간과 Mica 입자의 농도 변화, Exfoliation agent의 종류 및 비율 조절, Exfoliated Mica 입자의 도입량 (1-3 wt% b/s UV 경화용 아크릴 도료용 수지) 변화에 따른 특성을 연구.
	■촉광 소재 합성 및 촉광성능 연구	■알루미네이트 기반의 촉광 소재를 액상 및 초음파로 합성하는 기술 개발 ■알루미네이트 기반에 Sr, B, O등의 첨가원소의 조성비에 따른 촉광 시간 및 휘도 측정 ■촉광시간 및 휘도가 최대가 되는 조성 및 공정온도 확보
	■소수성 표면 코팅을 통한 수막 형성 억제 연구	■우천 시 수막현상에 의한 차선의 시인성 저하를 방지하기 위하여 글라스 비드를 소수성 표면 코팅 처리

		- 하어 수막이 형성되는 것을 억제하는 연구 ▪소수성 글라스 비드와 도료의 혼합성 향상 연구
	▪내마모성 향상을 위한 고굴절 고분자계 비드 합성 연구	▪폴리티올과 폴리이소시아네이트와 반응을 통해 탄성력과 내마모성 및 굴절율이 1.6 이상의 폴리티오우레탄을 합성 기초연구 수행 ▪상기 반응을 heterogeneous phase에서 수행하여, 수백-수천 마이크로 크기의 비드 제조하는 연구를 수행 ▪중합조건에 따른 굴절을 및 비드의 입자 크기분포도 제어 연구 수행 ▪폴리티올, 폴리이소시아네이트, 분산제 등의 종류 및 함량 변화에 따른 비드 물성 연구
2차년도	▪고분자계 비드의 상용성, 내마모성 및 재귀반사능 평가	▪기존 상용화된 글라스 비드 굴절을 변화와 재귀반사효율 비교 평가 ▪기존 상용화된 글라스 비드 formulation을 바탕으로, 고분자계 비드의 상용성 평가 (내마모도 평가, 탈리정도 분석) ▪고분자계 비드의 입도 및 중합 조건에 따른 상용성 비교평가 분석 수행
	▪촉광 소재의 상용성 향상을 통한 고 시인성 확보 연구	▪촉광 소재와 글라스 비드간의 접착성 증대 연구 ▪촉광 소재의 조성비에 따른 재귀반사와 야광현상을 통한 최대의 휘도 확보
	▪표면 거칠기 조절 및 소수성 코팅을 통한 고안정성 초소수성 글라스 비드 개발	▪글라스 비드 표면 거칠기 조절 및 소수성 표면처리를 통한 고안정성의 초소수성 글라스 비드 개발 연구 ▪개발한 초소수성 글라스 비드를 도료에 혼합하여 야간 우천 시 차선 수막형성 정도 평가 연구
	▪상온경화형 도료 조성물과의 상용성 연구	▪무기 나노입자의 ion exchange 및 표면 처리: Thermal process를 이용한 ion exchange 및 exfoliation agent인 alkyl ammonium bromide와 유기 비닐 또는 에폭시계 실란을 이용하여 무기 나노입자의 표면을 소수화 시키고 반응성을 갖도록 개질 ▪UV 경화용 아크릴 코팅제상에서의 분산 안정성 확립: 무기 필러의 표면 특성에 대한 분석 연구(XRD, FTIR)와 mica platelet의 exfoliation degree (TEM 분석) ▪면 처리 특성과 경화 반응에 대한 비교: 반응성 (DSC 반응열 분석 등)에 대한 최적치 검토가 요구되며, 또한 현 수준의 경화 시간 유지 가능성 확인 (DSC분석을 통한 UV경화 시간 측정)이 필요

제2장. 국내외 기술 개발 현황

1. 국내외 기술개발 현황

가. 국외 기술개발 현황

(1) 시인성 향상을 위한 글라스 비드의 적용은 1930년대 후반 캐나다에서 제안된 후 1942년 미국 필라델피아에서 처음 시공된 후, 우수한 야간 시인성이 검증되어 전 세계로 확대됨. 시인성의 향상은 굴절률이 높은 글라스 비드의 내부에서 입사광이 분산되어 반사되는 것으로 글라스 비드의 굴절률이 약 1.9-2.0일 때 최대로 알려져 있음.

(2) 글라스 비드의 굴절률에 따라서, 글라스 비드의 임베딩(embedding)의 최적 값은 달라짐. 현재 국내에는 고 시인성 확보를 위해 고휘도(굴절률 ~1.9)의 글라스 비드를 30 vol.% 이상 혼합 사용하도록 규정하고 있으며, 우천 시 시인성 향상을 위해서는 우천형 비드를 40 vol.% 이상 혼합 사용하도록 규정하고 있음. 이러한 경우, 건조 상태에서의 재귀반사율은 370-430 정도의 값을 가지며, 젖음 상태에서는 80-170 (Wet RL, 60 s) 값을 가진다는 것이 알려져 있음.

(3) 현재 고휘도의 글라스 비드를 40%이상 혼합하여, 우천 및 야간 시 시인성을 확보하고 있으나, 일반 글라스 비드에 비해 고휘도 글라스 비드는 클러스터 형태의 폴리크리스탈 구조로, 3M사에서 개발되었으며, 전량 수입되고 있음. 또한 3M사의 글라스 비드는 재귀반사 효율만을 가지고 있으며, 내구성 및 내마모성이 부족한 것으로 알려짐. 이에 반해 국내의 경우 일반 글라스 비드만 개발, 적용되고 있어 시인성 향상에 걸림돌이 되고 있음.

나. 국내 기술개발 현황

(1) 글라스 비드는 시인성 확보를 위해서 중요한 소재이나, 빗물의 수막현상으로 글라스 비드 재귀반사 기능이 상실되어, 야간 우천 시 차선의 시인성 불량으로 교통사고 위험이 증가하는 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 지금까지 적용된 연구개발은 고 굴절 글라스 비드의 혼합과 차선 도색 표면의 profile 변화에 초점을 맞추어 왔다.

(2) 우천으로 인한 수막 표면보다 차선 도색의 표면이 돌출되도록 하기 위해 사용되는 돌출형 패턴을 활용함. 돌출형 패턴은 수막표면에서의 반사를 억제하고, 글라스 비드에 대한 빗물 체류량을 감소시켜서 입사광의 입사각도를 증가시키고, 광의 투과 길이를 짧게 하여 재귀반사 성능을 향상시킴. 이러한 공법은 대구경 비드에 대한 효과보다 우수한 성능을 나타내고 있음을 입증한 바 있음. 그러나 일반적인 평탄한 형태의 차선의 경우, 자동차의 차륜하중이 주행 역방향으로의 반작용 쪽힘에 대한 힘이 차선과 도로가 골고루 분산되지만, 돌출형 패턴의 경우, 차선에 집중되는 하중이 더 크게 되어 차선의 표면에 임베딩되어 있는 글라스 비드의 탈리 현상이 심해지게 된다. 따라서 비드 손실이 커지고 결국 급격한 재귀반사성능 저하와 함께, 빈번한 도로보수 및 이로 인한 비용 문제가 심각해

지게 됨.

2. 시인성 향상을 위한 소재연구개발 현황

가. 시인성 향상을 위한 글라스 비드 대체 및 무기나노필러 분산 기술

(1) 최근 Tech Holic 매체의 2014년 4월 15일자 기사에 따르면 아래 그림 1의 사진과 같이 축광제를 도로에 도입하여 야간에 식별이 가능한 차선이 개념적으로 네덜란드 회사에 의해 시범적으로 설치가 500 미터에 설치되었다. 그러나 우천 시의 휘도 및 내구성 검증이 이루어지지 않았다고 보고하고 있음.[1]



그림 2. 축광 현상을 도입한 네덜란드 회사의 프로토 타입 도로. 수막현상으로 인한 재귀반사 효율의 저하를 근본적으로 해결할 수 있음.

나. 초음파 및 열분무 합성법을 이용한 축광소재 합성

(1) 축광성 형광체 (long-persistence phosphors) 는 자연광이나 외부에서 발생한 빛을 흡수하여 여기 상태에 이른 후 광원이 차단되어도 수 시간에서 24시간 빛을 방출하는 특성(잔광효과)을 가진다. 이에 대한 대표적 물질로는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$, $\text{SrAl}_{14}\text{O}_{23}\text{:Eu,Dy}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Nd}$ 등이 있음.[2]

(2) 최근 연구의 방향은 축광성 형광체를 합성하여, 잔광효과를 극대화시키고, 기존의 재귀반사에서 부족한 발광부분을 축광성 형광체를 첨가물로 넣어 시인성 확보하는데 있음. 또한 Aluminate기반 형광체는 인체에 무해하고 기존의 ZnS계의 물질에 비해 잔광시간이 16시간 이상으로 우수한 것으로 알려짐.

(3) 축광 물질의 효율은 구성성분의 구성 원소 조성에 따라 성능이 크게 변하므로 건식공정보다는 액상공정이 비교적 구성 원소의 조성이 용이함. 또한 축광 물질의 휘도 및 잔광시간은 합성 방법에 따라서 달라지기 때문에 초음파 및 분무 열분해법 이외의 다른 합성 방법을 이용하는 것이 바람직함.

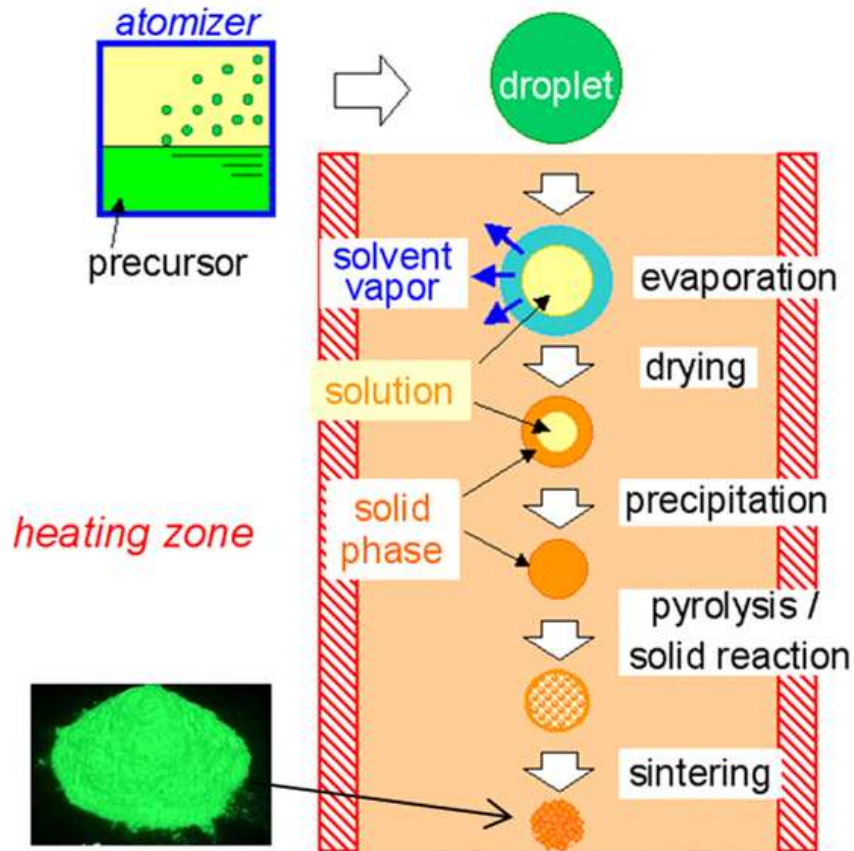


그림 2. 분무 열분해법으로 축광 물질을 만드는 공정 모식도.

다. 소수성 표면 코팅을 통한 수막 형성 억제 연구

(1) 차선재료에 글라스 비드를 사용하여 야간 시인성을 높이려는 아이디어는 1930년 캐나다의 한 보고서를 통해 제안된 뒤, 1942년 미국 필라델피아에서 500마일을 시공한 후 만족스러운 결과를 얻어 오늘날까지 이르게 됨.

(2) 글라스 비드를 도료와 혼합하여 시인성을 높이는 아이디어의 핵심은 아래 그림 3과 같이 야간에 자동차 헤드라이트의 빛이 글라스 비드를 통해 굴절과 반사를 통해 재귀반사 되는 것임.

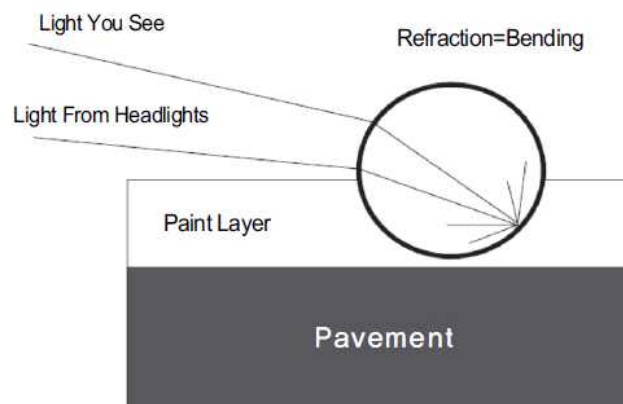


그림 4. 글라스 비드의 재귀반사 모식도.

(3) 글라스 비드의 재귀반사 효율은 스넬의 법칙(Snell's Law)에 의거하여 글라스 비드의 굴절률 변화에 따라 재귀반사율의 차이를 나타내며, 굴절률에 따른 효율은 아래 그림 4와 같음.[3]

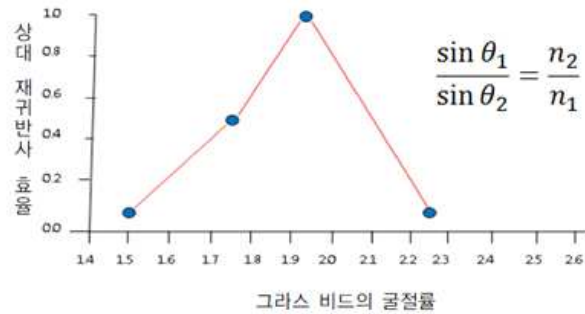


그림 5. 글라스 비드의 굴절률 변화와 재귀반사 효율.

(4) 우천 시에는 빗물로 인한 수막에 의하여 아래 5와 같이 빛의 재귀반사율이 감소하거나 흡수되기 때문에 차선의 시인성이 급격히 떨어지게 됨. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 지금까지의 연구는 글라스 비드 자체의 굴절률을 높이거나 글라스 비드가 도료에 embedding 되는 깊이, 차선 도색 표면의 패턴 변화에 초점을 맞추어 왔음.

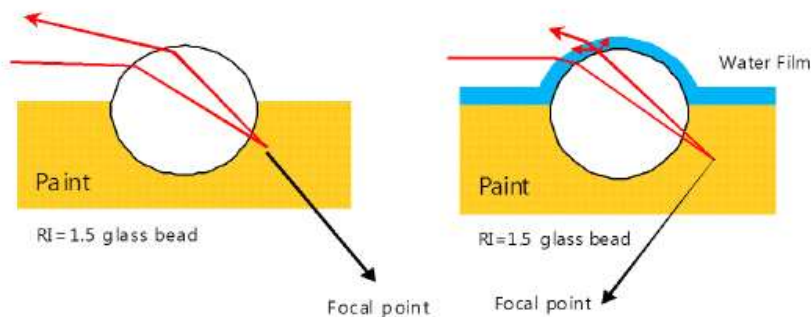


그림 6. 우천 시 수막에 의한 초점 변화에 대한 모식도.

제3장. 연구 수행 내용 및 성과

1. 실험내용 및 방법

가. 내마모성 향상을 위한 마이카 소수처리 및 도료화 연구

(1) 수열반응을 통한 mica 박리

(가) Mica sheet 사이에 존재하는 K^+ 이온은 낮은 CEC(cation exchange capacity) 값과 작은 수화 수(hydration number 2~3)를 가지기 때문에 exfoliation에 큰 어려움이 있음. Mica의 sheet와 sheet사이를 낚장으로 떨어뜨리기 위해서는 CEC가 높은 값을 가지는 이온으로 교환할 필요가 있으므로 본 연구에서는 $LiNO_3$ 를 이용해서 K^+ 이온을 Li^+ 이온(hydration number 5~6)로 이온교환을 수행하였음.

(나) Mica를 수열반응 시키기 전에 $-OH$ 를 제거하기 위해서 전 처리로 300 mesh 의 mica를 tube furnace를 이용해서 800 °C, 2 시간, Ar 분위기에서 열처리 단계를 거쳐서 Heated Mica (HM)을 만들고 300 ml 용량의 수열 반응기에 초순수와 $LiNO_3$ 를 1:1.7 (60 g : 105 g)의 비로 투입해서 전체양의 0.5%의 HM을 넣고 600 rpm으로 교반하였음. 이때 반응기의 반응 조건은 170 °C에서 48 시간 동안 반응을 수행하였음. 반응 후 mica의 K^+ 이온은 Li^+ 이온으로 이온교환 되었고 이때 빠져나온 K^+ 이온과 미 반응된 Li^+ 이온은 감압여과 장치를 이용하여 초순수로 충분히 씻어서 세척 후 건조 시켜서 exfoliated mica powder를 제조했음. 건조는 동결건조기를 이용해서 건조하였음.[4]



그림 7. Mica exfoliation을 위해 사용한 수열반응기 사진.

(2) Cation exchange agent를 사용하여 수열반응을 통해 제조된 mica의 후 처리

(가) 수열반응을 통해 제조된 mica (Hydrothermal-treated mica, HTTM)의 후 처리를 위해 cation exchange agent를 사용하였음. 가장 효과 좋은 cation exchange agent를 찾기 위해서 oleic acid, Dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB), Tetrabutylammonium bromide (TBA)를 사용해서 실험하였음.

(나) 실험 방법은 3개의 vial에 초순수 10 g과 수열처리 mica(HTTM) 0.1737 g을 넣은 후 3종류의 cation exchange agent를 각각의 vial에 0.0869 g 넣어주었음. (mica양의 50% 사용) 그 후에 1시간 동안 sonication 처리하고 감압여과를 통해 세척해주고 동결건조기를 이용해서 건조하였음. XRD 측정 결과 DTAB처리한 HTTM (HTTM-DTAB)의 층간거리가 가장 넓어 졌으므로 DTAB을 HTTM의 cation exchange agent로 선정하였음.

(3) Mica powder의 silane coupling agent (SCA) 처리

(가) Mica 입자와 paint의 접착력을 위해서 mica입자 표면의 개질이 필요하므로 silane coupling agent를 사용하였음. 사용된 SCA는 epoxy그룹을 가진 (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane 임.

(나) Mica에 SCA처리는 다음과 같은 방법으로 진행 되었음. 2 wt%농도의 SCA 수용액과 1 wt%의 mica(HTTM, DTAB-HTTM) 수분산액을 만든 다음, SCA 수용액을 mica수분산액에 넣어 주었음. 그런 다음 5분 동안 교반하고 감압여과해서 세척한 후 동결건조해서 SCA 처리된 mica powder(HTTM-SCA, HTTM-DTAB-SCA)를 만들었음.

(4) 도로용 수성 페인트에서 mica의 분산안정성 시험

(가) 도로용 수성 백색 페인트에서 mica powder의 분산안정성을 시험하기 위해서 turbiscan을 이용 하였다. HTTM, HTTM-SCA, HTTM-DTAB, HTTM-DTAB-SCA를 이용해서 각각 백색 페인트에 5 wt%의 혼합액을 만들어서 시료를 준비하였음. 이 실험에서는 수용성 도로표지용 흰색 paint를 사용하였음. 혼합액은 백색 페인트에 mica powder를 넣고 3 시간 동안 교반 후 30분 동안 sonication 해서 만들었음. 측정은 6 시간동안 20분 간격으로 시행되었음.

(5) Mica를 첨가한 백색 페인트의 내마모도 시험

(가) Mica를 첨가한 paint의 내마모도를 측정하기 위해서 분산 안정성 측정 때 사용한 sample과 같은 방법으로 혼합액을 만들고 이를 이용해서 10 cm * 10 cm 아크릴 기판에 114.3 μ m 두께로 코팅하였음 (그림 7). 이때 코팅을 위한 방법으로는 바 코터를 이용한 바 코팅을 하였다. 상온에서 코팅면을 건조 시킨 후 80 $^{\circ}$ C 오븐에서 3 시간 동안 열처리 하였음. 이 시편을 로터리 플랫폼 더블헤드 시험기를 이용해서 500 g의 하중, 5000 cycle의 조건으로 내마모도 측정을 하기위해 한국고분자연구소에 측정 의뢰하였음 (시험성적서).

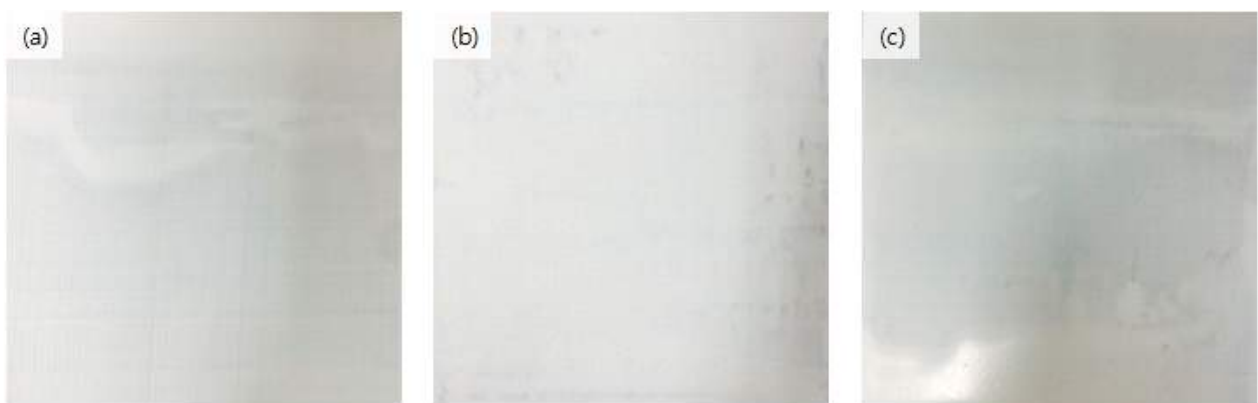


그림 8. 바코터를 이용해서 아크릴 기판에 paint를 코팅한 모습: (a) 순수한 paint의 코팅면 (b) paint와 HTTM-DTAB 혼합액의 코팅면 (c) paint와 HTTM-SCA 혼합액의 코팅면.

나. 야간 시인성 향상을 위한 축광제의 캡슐화 공정 연구

(1) 현재 차선은 페인트 도료위에 유리비드를 뿌려 야간 운전 시 운전자의 시인성을 확보해 주고 있음.(그림 8) 유리비드가 자동차의 헤드라이트를 반사시켜 운전자에게 돌려보내는 것임. 그러나 비가 오는 날엔 이 유리비드가 제 역할을 하지 못하며, 비가 온 후 물의 표면에서 대부분의 빛이 반사됨.[5-8]

(2) 유리비드 위로 물이 차오르면 빛이 비드 혹은 페인트에 도달하지 못하고 따라서 빛이 운전자에게 돌아가지 못하고 차선을 볼 수 없어 매우 위험함. 이러한 문제를 해결하기 위해 이번 연구에서는 Poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 비드 형태로 중합하고 비드 내부에 축광물질을 넣은 축광캡슐을 제조하였음.[8-13]



그림 9. 차선의 시인성을 높여주는 글라스 비드.

(3) Methyl methacrylate(MMA)를 Monomer로 사용하여 Suspension Polymerization 하면 마이크로 입도의 구형의 PMMA 비드를 얻을 수 있음. Suspension Polymerization에서는 크게 두 개의 상으로 나눌 수 있으며, 연속상(continuous phase)과 불연속상(discontinuous phase)임. 연속상은 물에 PVA와 Boric acid를 녹여 사용하였음. PVA와 Boric acid는 monomer droplet의 표면에 붙어 droplet끼리 응집되는 것을 막아주는 역할을 하며, PVA는 사전에 1%수용액을 미리 만들어놓고 사용하였음.

(4) 불연속상은 MMA와 azobisisobutyronitrile(AIBN), dodecanethiol 그리고 축광물질을 섞어서 제조하였으며, 축광 물질의 표면은 원래 친수성이나 oil인 단량체와의 친화성을 높이고 캡슐화 효율을 높이기 위해 소수성으로 개질하여 사용하였음. 이때 oleic acid 와 소수성의 실란 커플링제를 사용하였음.

(4) AIBN은 MMA의 free radical polymerization의 개시제로 쓰이며, AIBN이 아닌 Benzoyl Peroxide (BP0)를 개시제로 사용하여 중합하고 그 특성을 비교하였음. Dodecanethiol은 monomer droplet안에서 작용하여 고분자비드의 분자량을 낮추는 역할을 하며, 분자량이 높으면 중합하는 과정에서 비드들끼리 뭉칠 수 있기 때문에 이를 방지하기 위함임. 또한 고분자비드 내부에 축광물질을 encapsulation하여 고분자 비드에 축광 효과를 주게 됨.[14-17]

(5) 본 실험에서 사용한 축광물질의 분자식은 $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 으로 무기물질임. 빛을 통해 에너지를 받아 흥분상태가 된 후 빛이 없어지면서 바닥상태로 돌아가는 중 에너지를 방출하는데 방출 하는 형태도 빛의 형태이기 때문에 발광하는 원리를 활용함.[18.19]

(6) Suspension polymerization은 radical polymerization시키는 대표적인 방법으로 impeller로 저어주기만 하면 되는 매우 간단한 중합 방법(그림 15)이며, PVC(polyvinyl chloride)나 polystyrene등 상업적인 제품을 생산하는데 많이 이용됨. 본 방법으로 제조된 고분자는 대개 구의 비드 형태를 가지기 때문에 기존의 글라스 비드와 형태상 유사성을 가짐.[17]

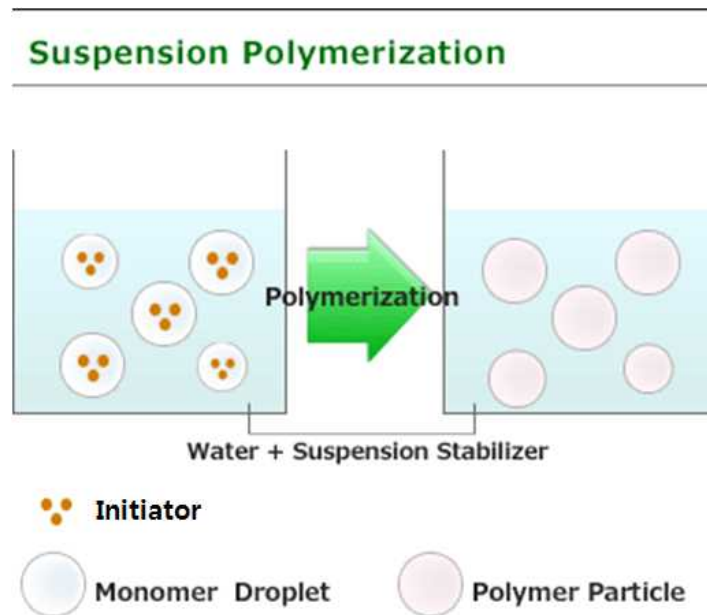


그림 10. Suspension Polymerization 모식도.

(7) 중합방법은 다음과 같음. 먼저 교반기와 원료 주입 구 및 질소 퍼지를 위한 주입구가 달린 500 mL 이중 자켓 반응기에 연속상을 넣고, 수조의 온도를 71 °C로 설정함. 반응기의 교반기를 stirring 시켜주면서 질소 퍼지한 후, 온도계를 용액 내부에 넣어 용액의 온도도 측정함.

(8) 반응물 용액의 온도가 일정해지면(대략 70 °C에서 유지됨) 미리 준비해놓은 불연속상을 넣음. 중합 온도는 AIBN의 개시온도인 40~60 °C를 넘는 온도이므로 곧바로 중합 반응이 시작되며, MMA의 자유라디칼 중합은 발열 특성을 가지므로, 중합이 시작되면서 용액의 온도가 점차 상승하게 됨. 온도가 상승하다가 중합이 완료되면 온도는 다시 떨어지며, 이 순간 stirrer를 멈추고 수조를 끈 후 반응을 종료 시킴. 아래의 그림 10에 대표적인 캡슐화 공정에 대한 recipe를 나타내었음. 반응 시간반응 말기에 반응열의 급격한 증가에 따라서 온도 변화를 관찰할 수 있으며, 반응기에 연결된 온도계를 통해서 반응이 종결됨을 확인할 수 있음.

물	200g
PVA	0.1g
Boric acid	5mg
MMA	60g
AIBN	0.09g
1-Dodecanethiol	3mg
온도(°C)	70
rpm	500

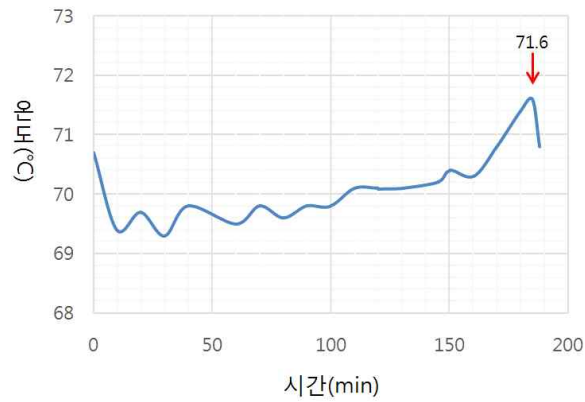


그림 11. 촉광물질의 캡슐화 공정에 사용된 대표적인 recipe 및 중합 시간 결정을 위한 중합 중 온도변화에 대한 그래프.

다. 촉광 소재의 합성 및 개발 연구

다양한 합성 방법(초음파 합성법, 분무열분해, 전기방사, Sol-gel법, 공침법, 고상법)을 통해 촉광 소재를 합성하고 특성을 비교하여 최적의 합성 방법을 선택함.

(1) 초음파 합성법

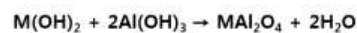
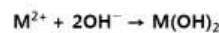
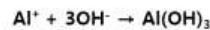
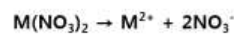
■ 초음파 처리 조건

- Power: 300 Watt (Amplitude ratio: 50 %)
- Time: 15 min (pulse on 1.0 s, pulse off 0.2 s)



반응물	농도 [mM]
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	5
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	10
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$	0.005

■ 반응 메커니즘 예상



■ 반응 가능한 염기성 물질

• HMT $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

- 기존에 초음파 합성법에 사용됨
- $$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NH}_3 + 6\text{HCHO}$$
- $$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

• 요산 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

- 알루미나 합성에 사용하는 물질
- $$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$$
- $$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

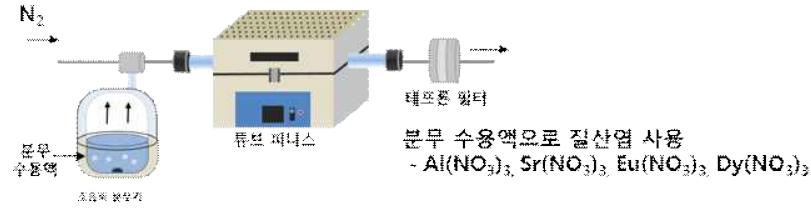
• 수산화 나트륨 NaOH

- 적은 양에도 높은 pH
- $$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$

그림 12. 초음파 합성법 모식도 및 반응 메커니즘. [1]

(2) 분무열분해

단계 1. 입자 합성



단계 2. 환원 과정

Eu^{3+} 환원($Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$): 알루미늄계 촉광 물질의 성능 향상을 위해 필요

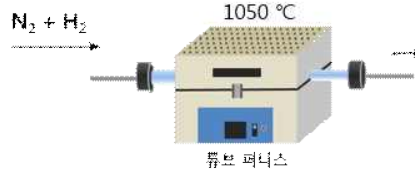


그림 13. 분무열분해법 실험 모식도. [2]

(3) 전기방사

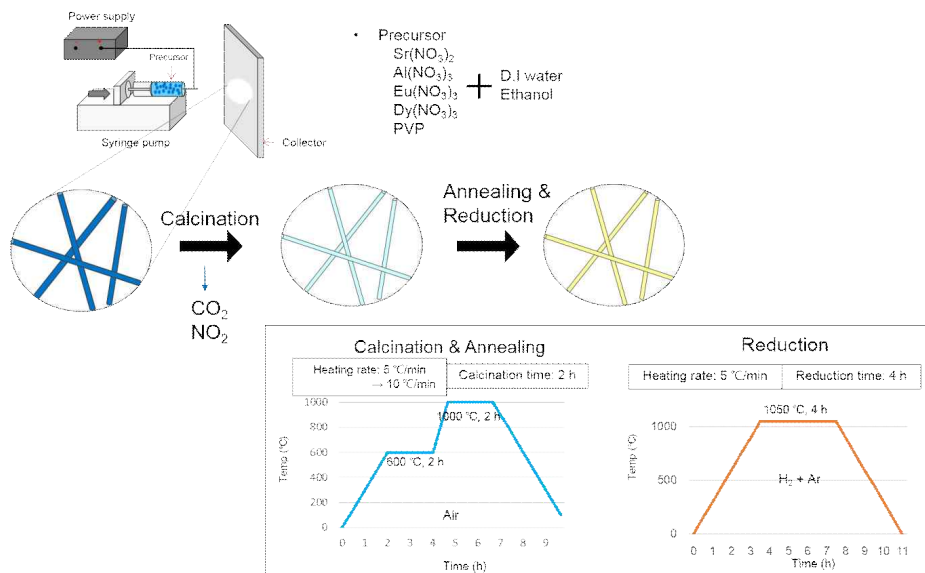


그림 14. 전기방사법 모식도 및 열처리 조건. [3]

(4) Sol-gel 법

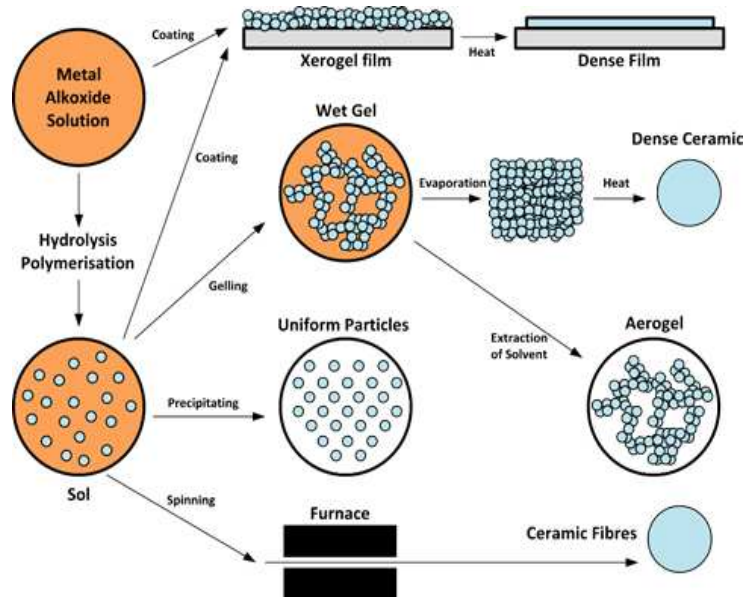


그림 15. Sol-gel 합성 반응에 대한 모식도. [4]

라. 초소수성 글라스 비드 합성 및 특성 평가

(1) 소수성 표면 코팅을 통한 수막 형성 억제 연구: 우천 시 수막현상에 의한 차선의 시인성 저하를 방지하기 위하여 글라스비드를 소수성 표면 코팅 처리하여 수막이 형성되는 것을 억제하는 연구 및 소수성 글라스비드와 도료의 혼합성 향상 연구 수행.

(2) 본 연구에서는 기존 연구와 달리 글라스비드에 소수성 처리를 함으로써 우천 시 수막 현상을 억제하여 경제성, 편의성을 높이하고자 함. 연잎의 경우 비를 맞아도 표면에 수막이 맺히지 않고, 물방울이 흘러 내려가는데 이는 표면에 있는 소수성 나노-마이크로 하이브리드 구조에 의한 것임. 글라스비드 또한 연잎과 마찬가지로 소수성 자기조립단분자막을 코팅함으로써 수막 형성을 억제함.



그림 16. 연잎 위의 물방울 사진.

(3) 1차년도에는 상용 글라스비드 표면 위에 소수성단분자막을 코팅하여 수막형성을 억제할 계획이며, 코팅되는 단분자막의 체인 길이와 구조를 변화시키면서 최고의 성능을 지니는 소수성 글라스비드를 개발할 계획임. 또한 소수성 처리된 글라스비드는 접촉각, 접촉각 이력, 물방울이 표면으로부터 굴러 떨어지는 각도 측정을 통해 젖음성을 평가.

(4) 소수성 처리된 글라스비드는 도료와 혼합 시 소수성 표면간의 반발력에 의해 분산도가 좋지 않거나 도료로부터 쉽게 탈리될 수 있다는 단점이 있는데 코팅되는 단분자막의 체인 길이나 구조 변화를 통해 높은 분산도를 가지는 소수성 글라스비드를 개발할 계획.

(5) 표면 거칠기 조절 및 소수성 코팅을 통한 고안정성 초소수성 글라스비드 개발: 글라스비드 표면 거칠기 조절 및 소수성 표면처리를 통한 고안정성의 초소수성 글라스비드 개발 연구 및 개발한 초소수성 글라스비드를 도료에 혼합하여 야간 우천 시 차선 수막형성 정도 평가 연구 수행.

(6) 일반적으로 물과 표면의 접촉각이 150° 가 넘는 초소수성 표면은 나노-마이크로 하이브리드 구조의 표면에 적절한 소수성 처리를 통해 얻어짐. 2차 년도에는 글라스비드의 표면 거칠기를 변화시켜줌으로써 표면에 수막이 거의 맺히지 않는 초소수성의 글라스비드를 개발함. 글라스비드의 표면 거칠기를 조절하면 간단한 자기조립단분자막 처리를 통해 초소수성 표면을 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 그 표면구조에 따라 글라스비드의 굴절을 또한 조절이 가능하므로 수막 제거 및 굴절을 향상의 두 가지 효과를 얻어 시인성을 크게 향상시킬 수 있음.

(7) 글라스비드의 거칠기 조절은 표면 에칭이나 소수성 용액 담지 조건 변화 등을 통해 가능하며, 담지 용액의 종류, 조성, pH, 반응온도를 통해 표면 구조를 원하는 대로 변화시킬 수 있음. 개발된 글라스비드의 표면 거칠기 및 표면 구조는 전자현미경 및 원자현미경을 통해 분석이 가능하며, 필름의 두께나 굴절을 변화는 엘립소미터(Ellipsometer)를 이용하여 측정. 개발한 성과물을 도료에 혼합하여 상용 글라스비드 대비 수막형성 억제 정도를 시험 평가할 계획.

2. 연구 결과

가. 내마모성 향상을 위한 마이카 소수처리 및 도료화 연구

(1) 수열 처리 및 후처리 후 mica의 특성분석

수열반응을 통해 K^+ 이온이 Li^+ 이온으로 이온교환 되었는지를 알아보기 위해서 AAS와 EDX 분석을 이용 하였다. 각 반응 후의 mica의 morphology 관찰을 위해 scanning electron microscopy (SEM) 측정하였으며 박리 효과를 알아보기 위해서 XRD 측정을 하였다. SEM 분석 사진을 보면 mica가 층 구조로 이루어져 있음을 볼 수 있으며 각 처리 후에 층간 간격이 넓어 진 것을 대략적으로 알 수 있음 (그림 16).

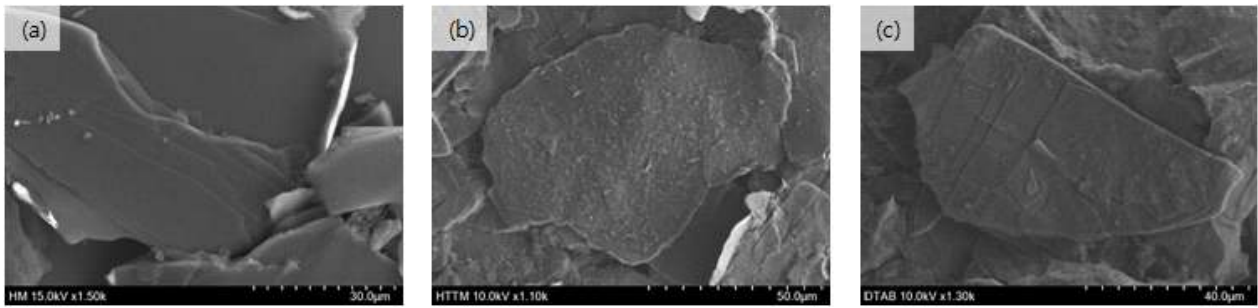


그림 17. (a) HM (b) HTTM (c) DTAB 처리된 mica의 SEM 분석 이미지.

표 1. HM의 EDX 성분 분석

HM	Weight%	Atomic%
C	2.55	4.57
O	37.61	50.57
Al	15.82	12.62
Si	37.17	28.47
K	6.85	3.77
Total	100	100

표 2. HTTM의 EDX 성분 분석표

HTTM	Weight%	Atomic%
C	12.5	19.68
O	40.5	47.68
Na	5.89	4.85
Al	10.67	7.47
K	0.53	0.26
Si	28.66	19.3
Ca	1.25	0.59
Total	100	100

EDX 분석 결과 K^+ 이온이 수열반응 전과 비교해서 감소한 것을 알 수 있음 (표 1,2 참조).

표 3. 수열반응 전과 후의 AAS 성분 분석

Sample / Ion	Li (ppm)	K (ppm)
HTTM	6194	2482
HM	미검출	8868

AAS분석결과 K^+ 이온의 함량이 수열반응 전 8868 ppm에서 수열반응 후 2482 ppm으로 감소한 것을 확인 할 수 있고 Li^+ 이온은 수열반응 전에는 검출되지 않던 것이 수열반응 후에 6194 ppm이 검출된 것을 확인할 수 있었음. 이 결과는 수열반응을 통해서 mica 층 사이에 있던 K^+ 이온이 Li^+ 이온으로 효과적으로 이온교환 되었다는 것을 보여줌.

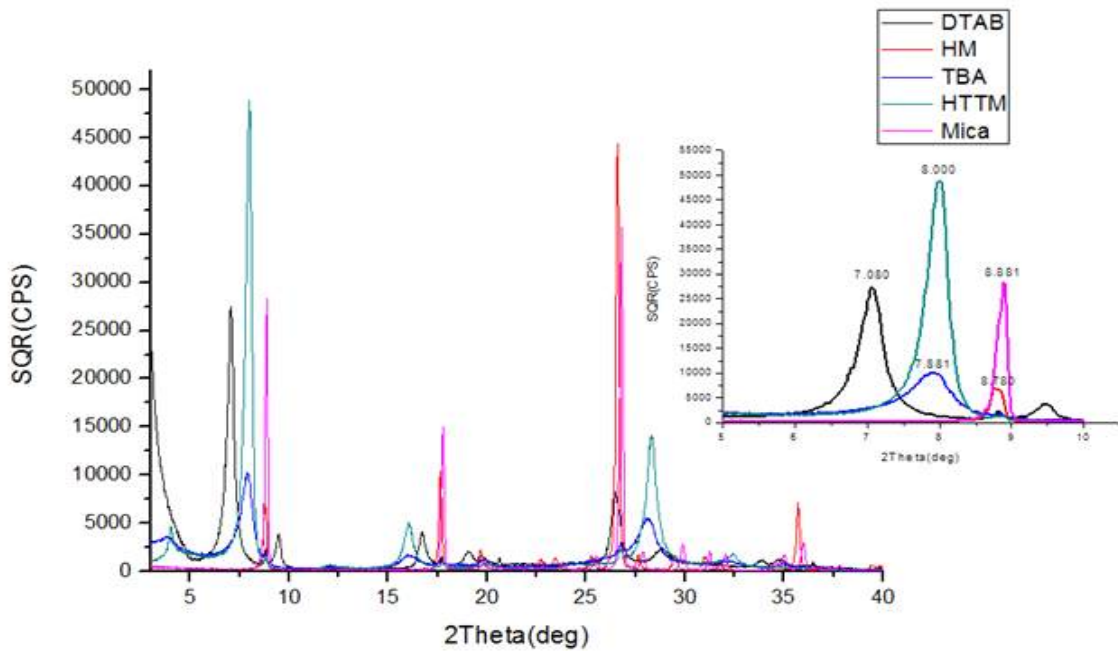


그림 18. 각 반응후의 mica의 XRD 분석 그래프: DTAB는 DTAB처리한 HTTM, TBA는 TBA처리한 HTTM을 의미.

표 4. 측정된 XRD 데이터를 이용해서 계산한 층간 간격

Sample	층간 간격(Å)
Mica	9.958
HM	10.073
HMMT	11.053
DTAB	12.487
TBA	11.219

XRD 데이터를 이용한 층간 간격 계산결과 수열처리를 하였을 때 층간 간격이 증가한 것을 확인할 수 있었고 DTAB을 HTTM의 ion exchange agent로 사용했을 때 층간 간격이 12.487 Å으로 가장 커진 것을 확인 할 수 있었음 (표 4).

(2) 도로용 백색 페인트와 mica 혼합액의 분산안정성 시험

혼합액의 분산 안정성 시험을 위해서는 turbiscan을 이용하였음. Turbiscan 분석 결과 HTTM-DTAB과 HTTM-SCA 모두 그래프에 피크들이 나타났는데 이것은 측정 전에 sample을 만드는 과정에서 분산이 제대로 되지 않아서 생긴 것으로 생각되어 짐.

전체적으로 시간이 지남에 따라서 back scattering의 발생량이 증가한 것을 볼 수 있는데 이는 mica입자의 응집으로 인한 것으로 사료됨. 분산이 잘되지 않은 이유로는 paint와 mica 혼합액을 만들 때 5 wt%의 농도로 만들어서 혼합액의 점도가 높아졌기 때문이라 사료됨. 이에 따라서 Mica powder의 첨가량을 줄여가면서 실험을 진행하였음.

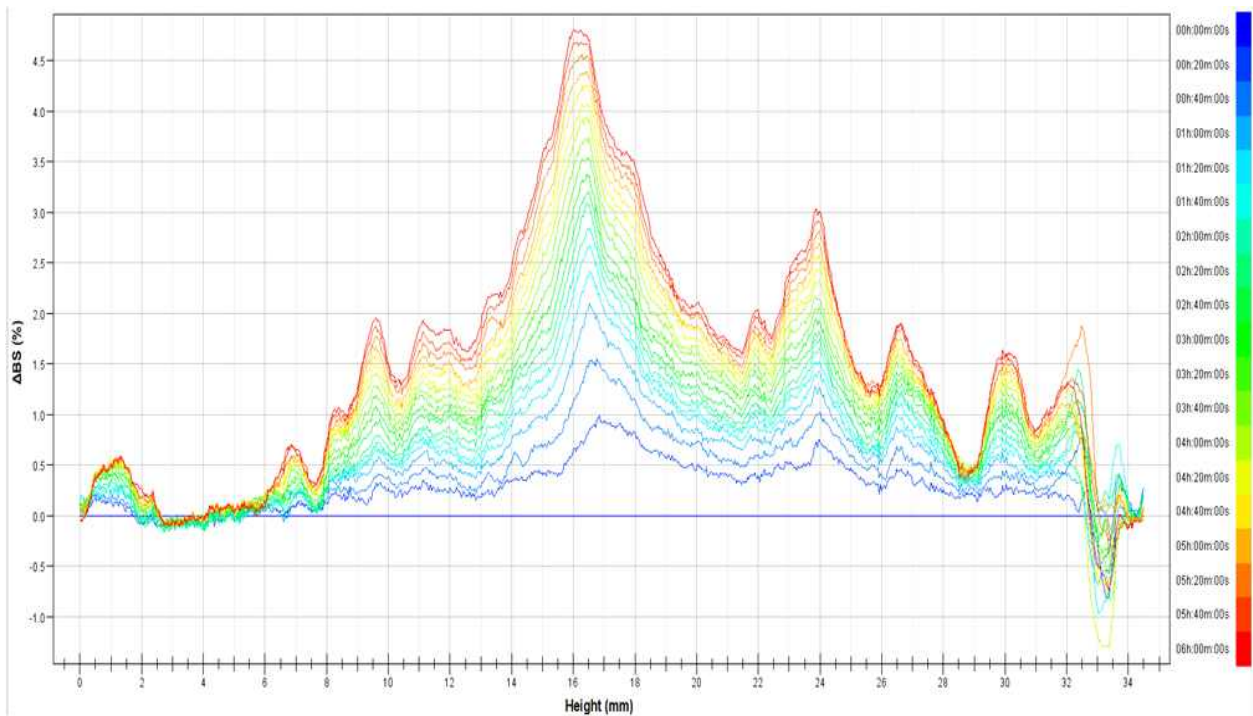


그림 19. 6 시간 동안 20 분 간격으로 측정한 HTTM-DTAB의 turbiscan 분석 결과.

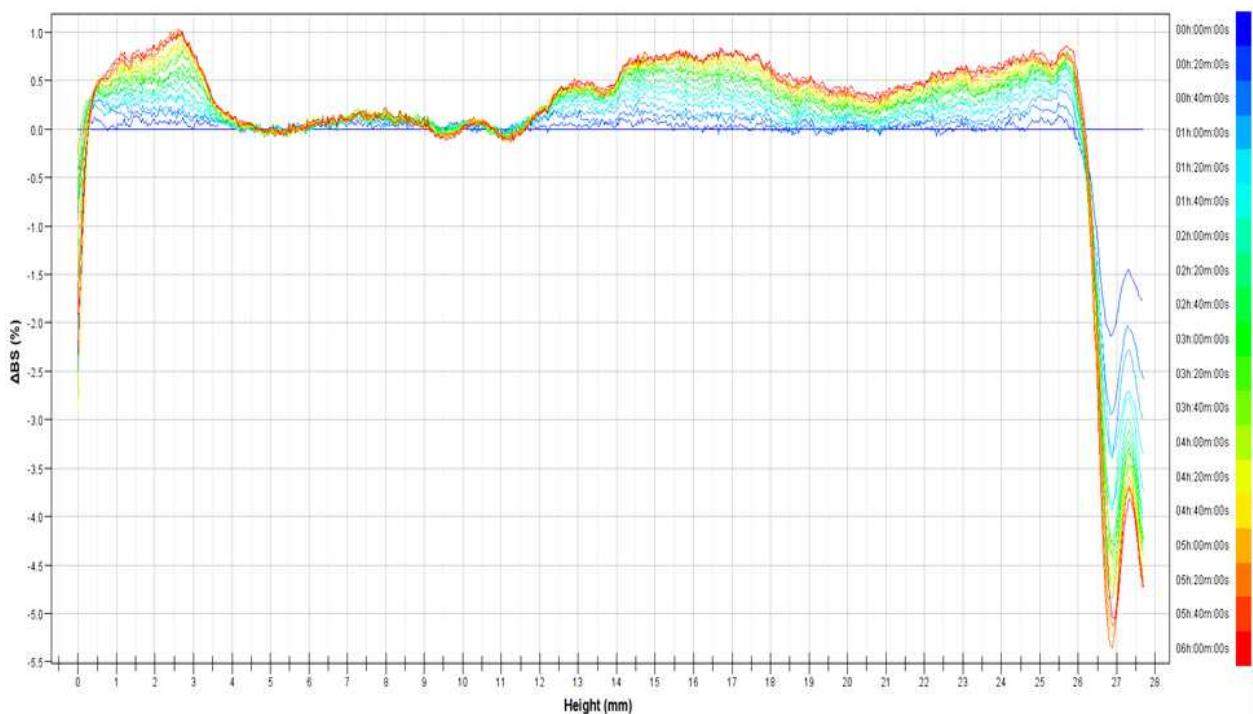


그림 20. 6 시간 동안 20 분 간격으로 측정한 HTTM-SCA의 turbiscan 분석 결과.

(3) Mica를 첨가한 백색 페인트의 내마모도 시험

(가) 내마모도 테스트를 위한 샘플 준비

(1) 수열반응을 통한 mica 박리: Mica를 수열반응 시키기 전에 -0H를 제거하기 위해서 전

처리로 300 mesh 의 mica를 tube furnace를 이용해서 800 °C, 2 시간, Ar 분위기에서 열처리 단계를 거쳐서 Heated Mica (HM)을 만들고 300 ml 용량의 수열 반응기에 초순수와 LiNO₃를 1:1.7 (60 g : 105 g)의 비로 투입해서 전체양의 0.5%의 HM을 넣고 600 rpm으로 교반하였음. 이때 반응기의 반응 조건은 170 °C에서 48 시간 동안 반응을 수행 하였다. 반응 후 mica의 K⁺ 이온은 Li⁺ 이온으로 이온교환 되었고 이때 빠져나온 K⁺ 이온과 미 반응된 Li⁺ 이온은 감압여과 장치를 이용하여 초순수로 충분히 씻어서 세척 후 건조 시켜서 exfoliated mica powder를 제조했다. 건조는 동결건조기를 이용해서 건조 하였음.

- (2) Cation exchange agent를 사용하여 수열반응을 통해 제조된 mica의 후 처리: 수열반응을 통해 제조된 mica (HTTM)의 후 처리를 위해 cation exchange agent로 DTAB 사용하였음. Vial에 초순수 10 g과 수열처리 mica (HTTM) 0.1737 g을 넣은 후 DTAB을 0.0869 g 넣어주었음. (mica양의 50% 사용) 그 후에 1시간 동안 sonication 처리하고 감압여과를 통해 세척해주고 동결건조기를 이용해서 건조하여 주었음.
- (3) Mica powder의 silane coupling agent (SCA) 처리: mica 입자와 paint의 접착력을 위해서 mica입자 표면의 개질이 필요하므로 silane coupling agent를 사용했음. 사용된 SCA는 epoxy그룹을 가진 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane 임. Mica에 SCA처리는 다음과 같은 방법으로 진행되었음. 2 wt%농도의 SCA 수용액과 1 wt%의 mica(HTTM, DTAB-HTTM) 수분산액을 만든 다음, SCA 수용액을 mica수분산액에 넣어주었음. 이후 5 분 동안 교반하고 감압여과해서 세척한 후 동결건조해서 SCA 처리된 mica powder(HTTM-SCA, HTTM-DTAB-SCA)를 만들었음.
- (4) mica를 첨가한 페인트의 내마모도 시험: HTTM, HTTM-SCA, HTTM-DTAB, HTTM-DTAB-SCA를 이용해서 각각 paint에 5 wt%의 혼합액을 만들어서 시료를 준비하였음. 이 실험에서는 수용성 도로표지용 흰색 paint를 사용하였음. 혼합액은 paint에 mica powder (HTTM, HTTM-SCA, HTTM-DTAB, HTTM-DTAB-SCA)를 넣고 3시간동안 교반 후 30분 동안 초음파처리 해서 만들었음. 이 혼합액을 10 cm * 10 cm 알루미늄 기판에 114.3 μm 두께로 코팅했음. 이때 코팅을 위한 방법으로는 바 코터를 이용한 바 코팅을 하였음. 상온에서 코팅면을 건조 시킨 후 100 °C 오븐에서 3 시간 동안 열처리 하였음. 이 시편을 한국 고분자 연구소에 있는 로터리 플랫폼 더블헤드 시험기를 이용해서 500 g의 하중, 5000 cycle 의 조건으로 내마모도 측정 진행하였음.

(나) 내마모도 테스트 결과

아래의 그림 20에 내마모도 향상을 위해 mica를 exfoliation시켜 도입한 도로용 도로샘플에 대한 내마모도 시험 사진을 나타내었음. 내마모도 시험 결과 순수한 도로의 코팅면 마모율이 가장 작게 나타났고 반면에 마모율이 가장 작을 것으로 기대한 도로와 HTTM-DTAB-SCA 혼합액의 코팅면 마모율이 가장 크게 나타났음.

본 결과는 도로에 아무것도 첨가 하지 않았을 때 내마모도가 가장 좋다는 것을 뜻하며, 예상과는 다르게 도로에 필러를 첨가하였을 때 마모율이 증가한 이유는 첫째로 필러로서 각각 첨가한 mica powder들이 시험에 사용되었던 수용성 페인트와의 혼합력 및 분산력이 좋지 않았

기 때문임. Mica 표면은 $-OH$ (혹은 $-O^-$) 그룹이 존재하여 수상에서는 안정한 상을 이루나 내마모성 향상을 위해서는 바인더 혹은 페인트 입자와의 화학적 결합의 도입이 필요한 것으로 사료됨. 이를 위해 Mica 표면은 소수화하였으나 수성 페인트의 경우 응집현상이 발생하거나 점도가 급격히 상승하여 젤화되는 특징을 나타내었음. 이러한 여러 가지 문제점을 해결하기 위해서는 Mica 표면에 실란커플링제를 이용하여 표면에 이온에 의한 정전기적 반발력과 동시에 바인더의 기능성 그룹과 공유결합을 도입하는 단계가 필요할 것으로 판단됨. 현 연구 단계에서는 실제 적용될 도료의 성분에 대한 분석, 기능기의 분석을 통한 실란커플링제의 선정, 공유 결합 반응을 도입하기 위한 메커니즘의 선정(열경화, 광경화, 촉매 경화) 등에 대한 고찰이 필요할 것으로 판단됨. 마모율 증가의 또 한가지 이유는 Mica 입자의 비중이 도료를 구성하는 고분자 바인더에 비해 2.3-2.8 정도로 크기 때문에 같은 고분자 바인더와 같은 부피의 필러가 이탈되더라도 질량 손실면에서는 2배 이상의 마모도를 얻기되기 때문이다. 내마모성 향상을 위해서는 Mica 입자의 경화 혹은 공유결합 형성이 필수적임.

결과적으로 순수한 도료의 경우가 가장 우수한 내마모성을 나타내었으며, mica의 종류에 관계없이 40-100 mg 의 마모 증가를 나타내었음. 모든 샘플에 대해서 내마모성 목표를 달성한 것으로 사료되나 mica 도입 시 저하되는 내마모성 향상에 대한 추가적인 연구가 필요할 것임.

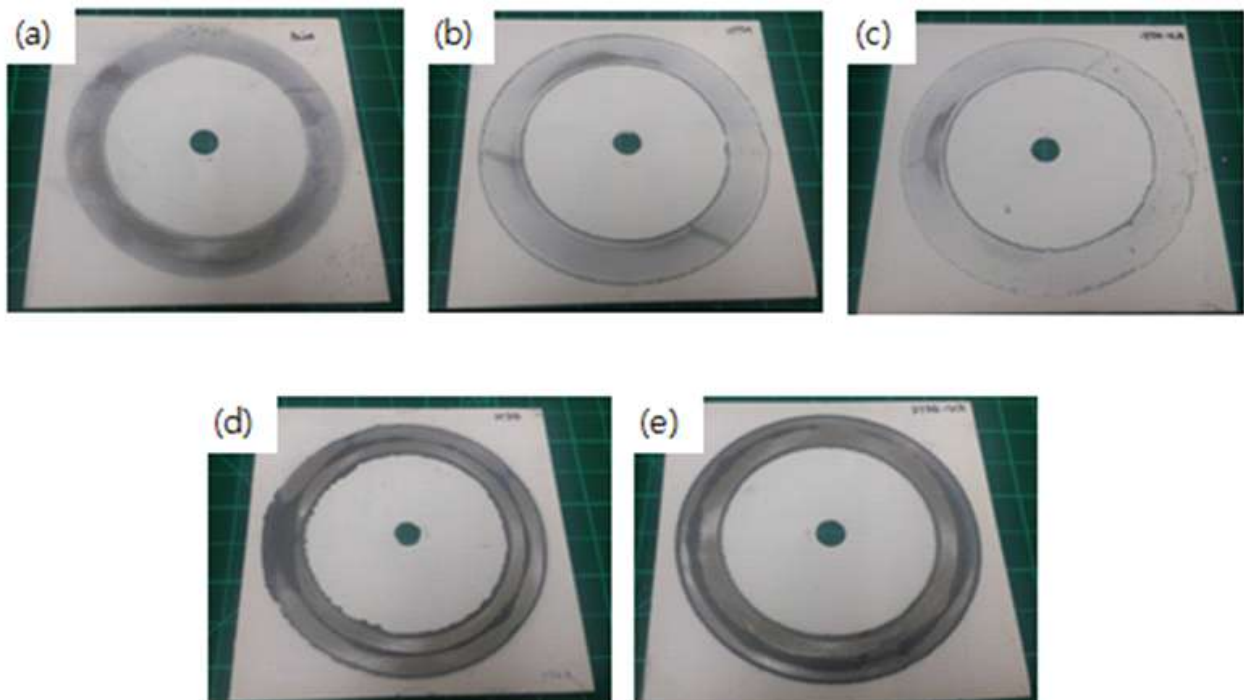


그림 21. 내 마모도 시험후의 기판 모습: (a) 순수한 paint의 코팅면 (b) paint와 HTTP 혼합액의 코팅면 (c) paint와 HTTP-SCA 혼합액의 코팅면 (d) paint와 HTTP-DTAB 혼합액의 코팅면 (e) paint와 HTTP-DTAB-SCA 혼합액의 코팅면.

표 5. 내마모도 시험 결과정리

샘플	시험 전 무게 (g)	시험 후 무게 (g)	중량감소 (mg)	마모율 (%)
순수한 paint의 코팅면	22.942	22.78	162	0.706
paint와 HTTM 혼합액의 코팅면	22.704	22.5	204	0.899
paint와 HTTM-SCA 혼합액의 코팅면	23.786	23.53	256	1.076
paint와 HTTM-DTAB 혼합액의 코팅면	22.566	22.326	240	1.064
paint와 HTTM-DTAB-SCA 혼합액의 코팅면	22.561	22.294	267	1.183

*마모율 = (시험전 무게-시험후 무게)/시험전 무게 × 100

나. 시인성 향상을 위한 촉광물질 표면 개질 및 캡슐화 연구

(1) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 촉광물질 표면 개질

본 실험에서 사용한 촉광물질의 SEM image를 아래에 나타냄. 대부분의 무기물이 그렇듯 이 촉광물질 역시 표면이 소수성을 띄고 있음. 그러나 캡슐로 사용할 원료가 소수성을 띄고 있어 친화성이 좋지 않아 촉광물질을 캡슐화하기에 앞서 친수성인 촉광물질의 표면을 소수성으로 개질 해 줄 필요가 있음.[22]

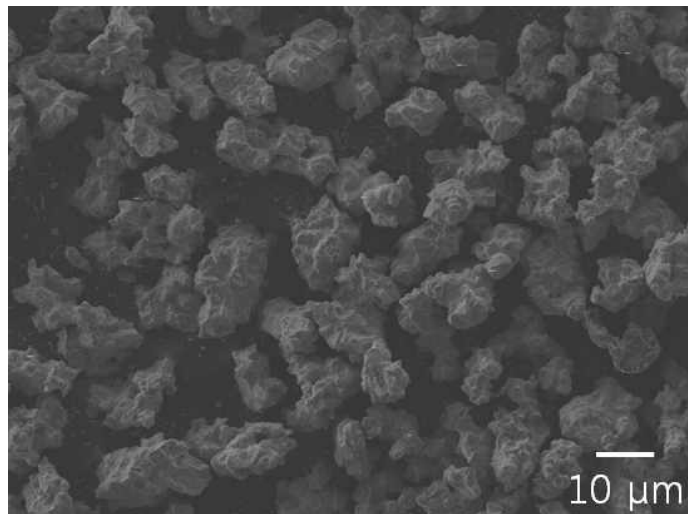


그림 22. 축광물질 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 의 SEM image.

아래의 화학구조식과 같이, 축광물질의 표면을 개질하기 위해 Oleic acid (OA)와 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM) 두가지 물질을 사용 함.[20,21,23]

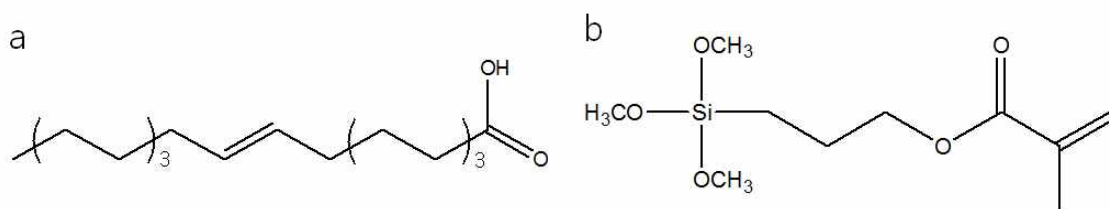


그림 23. 표면 개질에 사용 된 OA(a)와 TPM(b)의 구조식.

OA의 경우, 25 mL의 OA에 10 g의 축광물질을 넣어 상온에서 4시간 교반하여 표면을 개질 함. 그 후 hexane으로 6회 세척하고 60 °C 오븐에서 건조시킴. 반면 TPM의 경우, 25 mL 증류수에 0.5 mL TPM을 넣어 솔루션을 만들고 10 g의 축광물질을 넣어 5분간 교반하여 표면을 개질함. 그 후 acetone과 증류수를 이용하여 각각 3회 씩 세척을 하고 60 °C 오븐에서 건조 시킴. 그 후 축광물질에 대해 Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) 스펙트럼을 얻고 Thermogravimetric analysis(TGA) 분석을 하여 표면이 개질되었음을 확인 함.

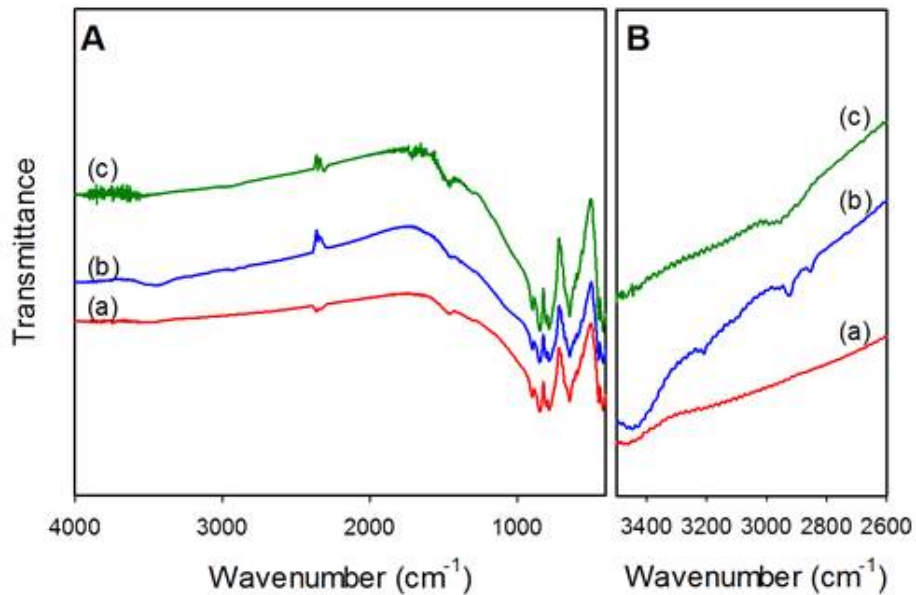


그림 24. 표면 개질한 축광물질의 FT-IR 스펙트럼; (a) 순수 축광물질, (b) OA로 표면 개질한 축광물질 (c) TPM으로 표면 개질한 축광물질. A - 전체 스펙트럼, B - 2600 - 3500 cm^{-1} 영역을 확대한 스펙트럼.

위 그래프는 표면을 개질한 축광물질의 FT-IR 스펙트럼임. 그림에서 확인 할 수 있듯이 표면을 개질한 축광물질((b)와 (c))에서만 CH_3 peak(2900 - 3000 cm^{-1} 영역)가 뚜렷하게 관찰됨(그림 23).[24,25] FT-IR 스펙트럼으로는 축광물질 표면에 붙어있는 물질의 양을 알 수 없음. 이를 정량적으로 확인하기 위한 TGA 결과를 아래에 도시하였음(그림 24).

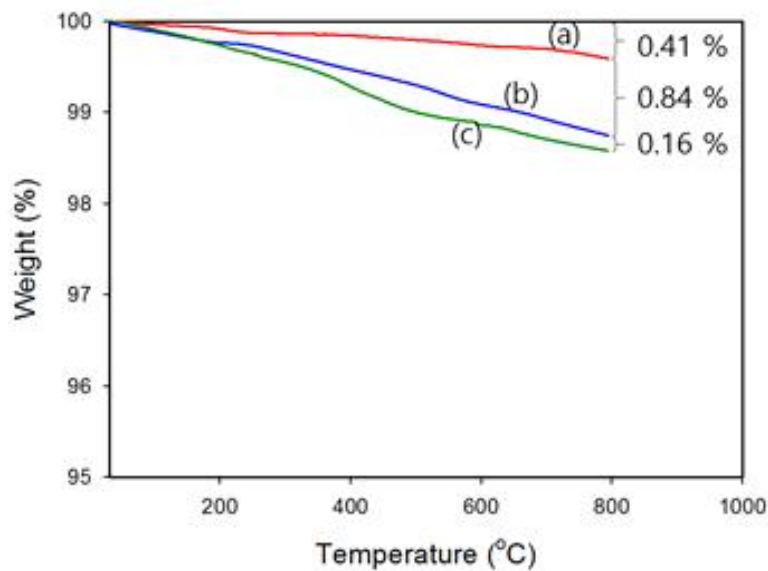


그림 25. 표면을 개질한 축광물질의 TGA 스펙트럼; (a) 순수 축광물질, (b) OA로 표면 개질한 축광물질 (c) TPM으로 표면 개질한 축광물질.

순수한 축광물질 표면에 붙어있는 약 0.41%의 불순물을 제외하면, 0A의 경우 약 0.84%, TPM의 경우 약 1%가 각각 축광물질 표면에 붙어있음. 이는 비교적 적은 양임. 그러나 이 수치는 합당함. 만약 0A가 축광물질 표면에 붙을 때 한 분자당 유효 표면적이 $22 \text{ \AA}^2$ 라고 했을 때 0.84%는 약 3.9 m^2 에 해당함. 이 면적값은 축광물질의 사이즈가 수십 마이크로 사이즈임을 감안하면 합당한 수치임.[26]

(2) 현탁중합법을 이용한 축광물질 캡슐화

현탁 중합에서는 연속상으로 물을 사용하고, 개시제는 유용성 개시제, 유화제로는 안정제(stabilizer, PVA, PVP, etc.)를 사용함. 현탁중합은 입자의 크기가 수 마이크로에서 수천 마이크로의 크기를 갖고 있으며 입자의 크기분포가 넓음. 균일한 입자의 제조를 위해서는 통상 sieving 공정을 거치게 된다. 유용성 개시제의 사용으로 입자의 형성은 monomer droplet에서 주로 이루어짐. 현재 상업적으로 상당히 많은 양의 수지들이 현탁 중합 공정을 통해서 제조 되고 있음.

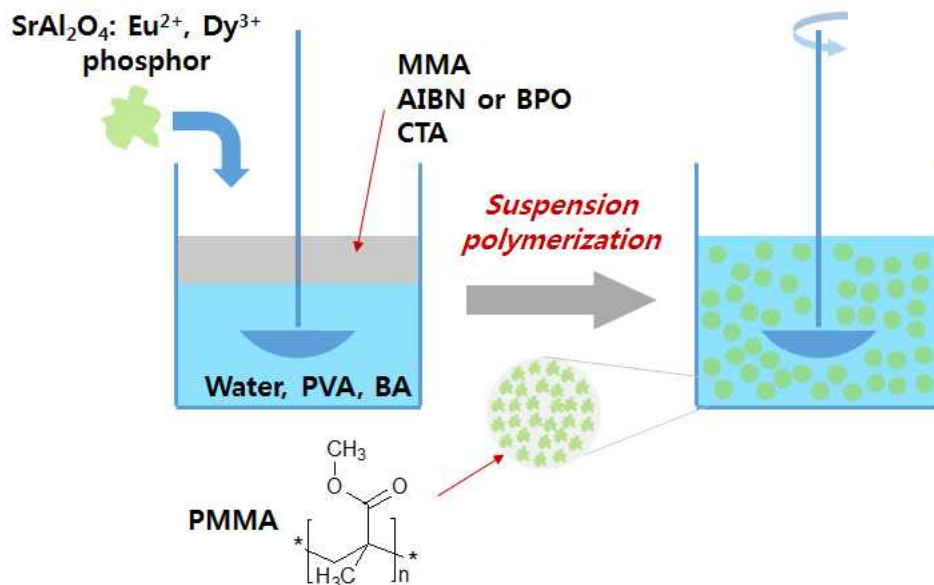


그림 26. 축광물질 캡슐화 과정 모식도.

Methyl methacrylate(MMA)를 단량체로 현탁중합을 이용해 축광 소재가 함유된 축광 캡슐을 제조하였음. 먼저 Double jacket reactor에 연속상인 물과 안정제 용액을 넣고 교반하며 30 분간 질소 퍼지를 하였으며, 불연속상인 단량체와 개시제, chain transfer agent, 축광물질을 교반중인 연속상에 투입함. Thermocouple을 이용하여 중합 중인 suspension 용액의 온도 변화를 시간별로 체크하였으며, 온도가 점차 상승하다가 최고점에 도달 한 후 감소하기 시작하면 반응을 종료하였음. 반응이 끝난 suspension 용액을 물로 충분히 세척 한 후 60 °C 오븐에서 건조시켜 축광 캡슐을 얻었으며, 건조 된 캡슐은 체에 걸러 사이즈 별로 분류해 놓은 후 이에 대해서 분석하였음. 중합 recipe는 아래의 표에 나타내었음.

표 6. 축광 캡슐의 현탁중합 recipe

Sample ID Ingredients	CK-5	CK-6	CK-7	CK-17	CK-19
Phosphor (g)	9.0	9.0	9.0	28.8	28.8
MMA (g)	51.0	51.0	51.0	14.4	14.4
Initiator (g)	0.133	0.09	0.09	0.072	0.072
BA (mg)	5.0	5.0	5.0	3.0	3.0
DT (mg)	3.0	3.0	3.0	3.6	3.6
PVA (g)	0.1	0.1	0.1	0.06	0.06
Water (g)	200	200	200	120	120
Surface modification agents [§]	OA	OA	OA	TPM	OA
Initiator type	BPO	AIBN	AIBN	BPO	BPO
Stirring rate (rpm)	400	350	400	500	500

제조한 캡슐의 morphology를 확인하기 위해 광학현미경을 이용함. 아래의 그림 27을 보면 제조한 캡슐이 구형을 띄고 있음을 알 수 있음. 아래 그림 27의 (b)와 (d)를 비교해보면 PMMA의 빛 투과도가 유리구슬과 비슷한 것을 알 수 있음. 그러나 그림 27(c)의 제조한 캡슐을 보면 빛 투과도가 좋지 못한 것을 볼 수 있는데 이는 캡슐 내부에 갇힌 축광 소재에 의한 빛의 산란과 흡수에 의한 것으로 판단됨. 또한 일부 소량의 축광 소재가 완전하게 내부에 캡슐화 되지 않았는데 이 부분은 실험적으로 컨트롤 할 수 없었음.

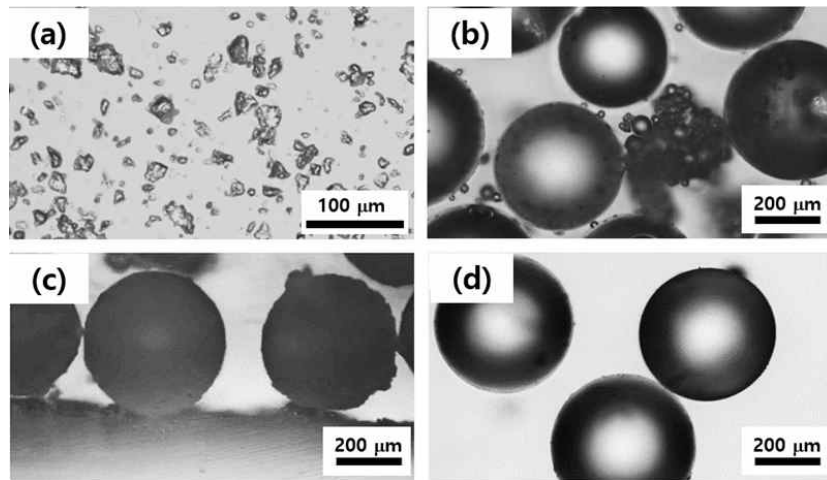


그림 28. 광학현미경 사진; (a) 순수한 축광물질, (b) PMMA 비드, (c) 제조한 축광 캡슐, (d) 유리구슬.

축광 캡슐 내부에 축광 소재의 함량을 정량적으로 분석하기 위한 TGA 분석 결과를 아래 그래프에 도시하였음 (그림 28). 샘플 CK-5, 6, 7의 경우 recipe상의 함량은 15 wt%이지만 실제 중합 결과 28 ~ 12 wt%까지 분포가 넓게 나옴. 또한 캡슐이 커지면 함량이 줄어드는 경향을 보이는데, 이것은 중합되는 과정에서 형성되는 monomer droplet이 fusion과 fission을 반복하는데 이때 monomer와 축광 소재간의 물질 전달이 일정하지 않기 때문인 것으로 해석됨. [27]

특히 이러한 특징은 monomer droplet에 영향을 크게 받는데, 크기가 작은 monomer droplet의 경우 droplet 내부에 존재하는 radical의 개수도 적기 때문에 성장하는 입자(혹은 액적) 내의 점도가 빠르게 올라가게 되어, fusion 현상이 줄어들어. 이러한 이유에서 크기가 작은 채로 많은 촉광 소재를 포함하고 있는 것으로 판단됨. 반면 CK-17, 19의 경우 촉광 소재의 함량이 캡슐의 입도에 영향을 받지 않음. 만약 모노머의 양이 촉광 소재의 양보다 적다면 monomer droplet의 fusion현상과 그에 따른 촉광 소재의 물질전달이 입자의 크기에 영향을 받지 않는 것으로 해석되었음.[26,27]

CK-5, 6의 경우 촉광 소재의 함량 큰 차이는 없음. 그러나 같은 양의 촉광 소재를 넣고 제조한 CK-7의 경우 캡슐의 입도도 작을뿐더러 촉광 소재의 함량 또한 적은 것을 알 수 있음. 이것은 높은 교반속도와 개시제의 용해도의 차이에 기인하는 것으로 판단됨.

Benzoyl peroxide (BP0)는 물에 녹지 않지만 (3×10^{-4} g/100 g water, 25 °C) Azobisisobutyronitrile (AIBN)은 물에 꽤 녹음 (0.04 g/100 g water, 25 °C). 이러한 차이에 의해 homogeneous nucleation 정도가 달라지고 입도 크기의 차이를 보이게 됨. 반면 CK-17, 19의 경우 모든 입도 크기에서 recipe상의 촉광 소재 비율 67 wt%보다 높게 나옴. 이는 세척 과정에서 미반응 모노머가 씻겨나가고 채로 거르는 중에 입도 크기가 매우 작은 PMMA 비드가 세척되어 제거되었기 때문이라 판단됨.[26]

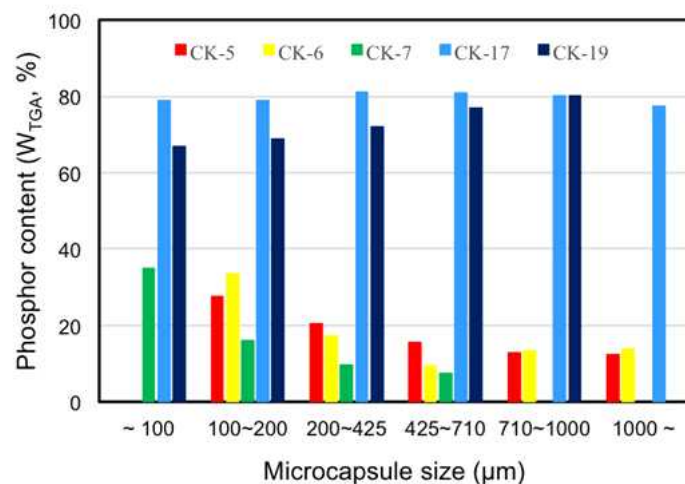


그림 29. 제조한 촉광 캡슐 내부의 촉광물질 함량.

촉광 캡슐 내부에 존재하는 촉광 소재의 국부적 분포 상태를 확인하기 위한 CLSM image와 단면 사진을 아래의 사진에 나타내었음. 사진에서 볼 수 있듯이 촉광 캡슐 내부의 촉광 소재의 분포는 매우 균일하고 고르게 퍼져있음. 이는 ‘Pickering effect’와 상반되는 결과임. 캡슐 내부의 촉광 소재 분포를 좀 더 명확하게 보기위해서 단면 절개한 후 그 내부를 관찰함. 에폭시 레진으로 비드를 고정 시킨 다음 초박 절편기(microtome)를 이용하여 캡슐의 단면을 얻고 광학현미경으로 관찰 함. 사진에서 PMMA matrix 사이로 구멍이 뚫린 것이 관찰 되는 데, 이는 촉광 입자가 있던 자리라는 것으로 생각되며, 가장 자리 가운데 모두다 고르게 분포하고 있음. 사진에서 촉광 소재의 함량이 높아 PMMA matrix가 거의 없어서 단면을 자를 때의 힘을 견디지 못하고 떨어져 나간 것으로 보임 (그림 29).[29]

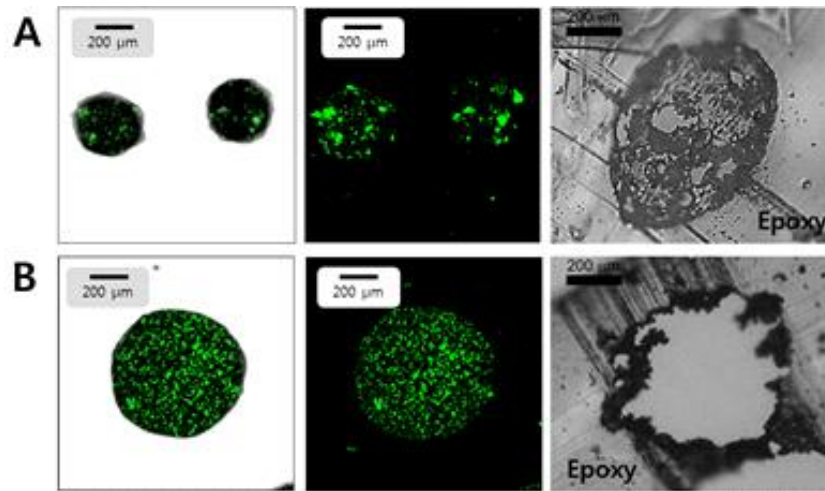


그림 30. 제조한 캡슐의 축광물질 분포 및 단면 사진. A: CK-5, B: CK-17. 왼쪽: FITC/T-PMT mode를 겹쳐 찍은 사진, 중간: FITC mode, 오른쪽: 단면 사진.

(3) 제조된 축광 캡슐의 밝기 비교

제조된 캡슐간의 밝기를 비교하여 분석하였으며, 그 결과를 아래의 사진 (그림 30)에 도시하였음. 비교 분석을 위해 대조군으로 시중에 판매되는 유리구슬과 캡슐 제조에 사용된 축광물질의 밝기도 함께 비교하였음. 당연한 결과라 생각되지만 순수 축광 소재가 가장 우수한 밝기를 나타내었으며, 그 다음은 축광 소재가 함유된 함량대로 CK-17, 19가 가장 밝고 CK-5, 6, 7이 밝았음.

CK-19보다 CK-17이 더 밝은 것은 축광 소재의 표면을 개질 할 때 사용한 TPM에 의한 것임. OA에는 없지만 TPM에는 methacrylate기능기가 있음. 이 기능기가 MMA의 것과 같기 때문에 PMMA로 중합되는 과정에 참여했을 것으로 판단됨. 이에 CK-17이 CK-19보다 축광 소재 함량이 더 높을 뿐만 아니라 더 밝게 나온 것임. CK-5, 6, 7의 경우 축광 소재의 함량과 밝기 순서가 일치함.[27,28]

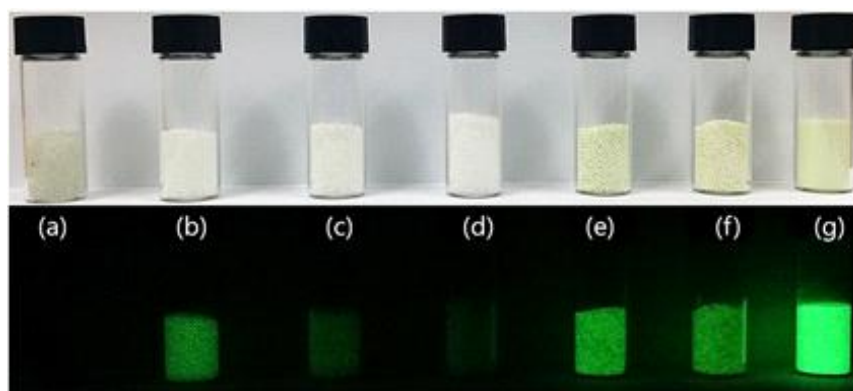


그림 31. 제조한 축광 캡슐의 밝기 비교. (a) 유리구슬, (b) CK-5, (c) CK-6, (d) CK-7, (e) CK-17, (f) CK-19, and (g) 순수 축광물질 (캡슐 사이즈: 425-710 μm).

제조된 캡슐이 얼마나 밝은지 정량적으로 확인하기 위해 휘도 테스트를 실시하였으며, 샘플 준비과정 및 정량화에 대한 내용을 아래의 그림에 도시하였음. 그림과 같이 10 × 10 cm 플라스틱 판 위에 페인트를 bar coating 하고 제조한 축광 캡슐을 고르게 도포 한 후 건조 시킴.

아래 그림과 같은 간이 장치를 만들어 외부의 빛을 차단하고 광원의 빛으로 20분간 조사 후 조도계를 이용하여 조도의 변화를 관찰함. 얻은 조도값을 식 (1)에 대입하여 휘도 값으로 변환함. Y : 휘도 (cd/m^2), L_x : 조도, b : 조도계 면적, a : 페인트 면적, k : 환산인자 [22]

$$Y = \frac{b \times L_x}{a \times k} \quad (1)$$

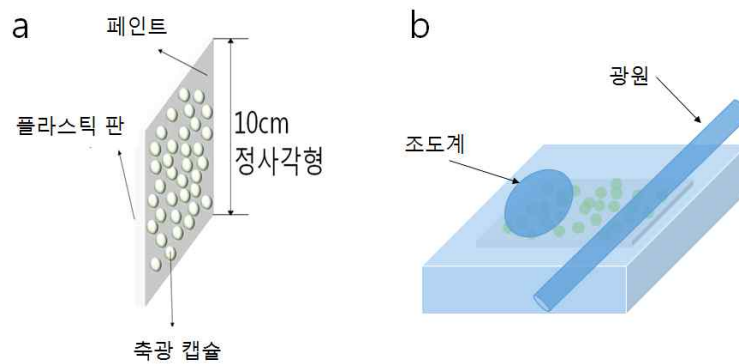


그림 33. 간이 테스트를 위한 샘플링 방법 및 장치.

휘도 측정 결과 (아래 그림 33)를 보면 페인트에 축광 캡슐을 도포 한 샘플이 어두운 곳에서 빛을 내는 것을 확인 할 수 있음. 사진과 그림 우측의 밝기 강도에 관한 그래프를 살펴 보면 샘플의 밝기가 시간에 따라 감소하고 있을 알 수 있음. CK-5와 CK-6의 경우 많이 밝지는 않지만 4가지 모든 샘플이 100초 동안 300 mcd/m^2 이상의 값을 유지함. 300 mcd/m^2 이하의 값은 간이 장치의 측정 범위에 제한 때문에 측정하지 못하였음(1 lux).

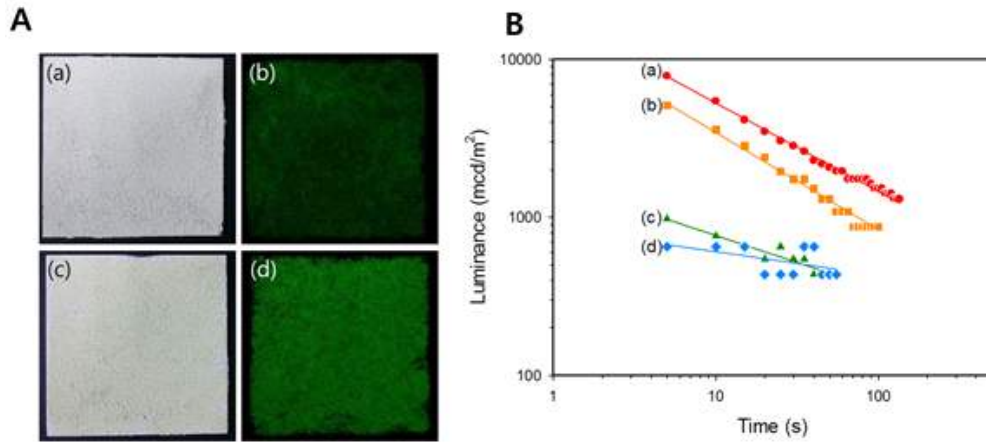


그림 34. A - 간이 테스트를 위해 만든 샘플: (a), (b) CK-5를 도포한 페인트, (c), (d) CK-17을 도포한 페인트. B - 간이 테스트 결과 (a) 순수 축광 물질, (b) CK-17, (c) CK-5, and (d) CK-6.

상기 Mica 도입을 통한 내마모성의 향상과 축광 캡슐의 도입을 통한 시인성 향상 모두에서 통상적으로 건널목 표기에 사용되는 백색 수성페인트를 사용하였음. 백색 수성페인트외에 다른 도로표지용 페인트 (열경화, 상온경화 등)를 사용하지는 않았지만 최적의 결과를 얻기 위해서는 도료 특성 (조성물, 기능성 그룹, 비히클의 종류, 경화 특성 등)에 대한 정보가 매우 중요할 것으로 판단됨. Mica나 축광캡슐 모두 내구성 혹은 내마모성의 향상을 위해서는 도료를 구성하는 바인더나 안료 등과의 결합력을 향상시키는 것이 중요함. 이를 위해서는 필러나 캡슐의 개발 시 함께 적용된 도료에 대한 정보 혹은 도료에 대한 개발이 같이 이루어져야 할 것임.

축광캡슐의 경우 발광하는 색이 청록색 혹은 연두색을 띄게 되는데, 이는 현 도로교통법에서 허용하는 백색, 황색, 청색과는 다른 색을 띄게되어 이러한 축광색의 현장 적용을 위한 법적인 근거나 이를 적용하기 위한 논의가 이루어져야 할 것임. 현재까지 개발된 축광물질의 경우 대부분이 청록에서 연두색대 파장의 빛을 방출하기 때문임.

다. 축광 소재의 합성 및 개발 연구 결과

1차년도에서는 다양한 합성 방법(초음파 합성법, 분무열분해, 전기방사, Sol-gel법, 공침법, 고상법)을 통해 축광 소재를 합성하고 특성을 비교하여 최적의 합성 방법을 선택함.

(1) 초음파 합성법 결과 요약

HMT, 요산 농도가 0.1 - 10 M 일 때 낮은 pH로 인해 반응이 일어나지 않음. pH를 높이기 위해서 NaOH 이용하였고, 그림 34에 NaOH 첨가량에 따른 농도 및 pH를 나타냄. [25-28]

NaOH 12.5 mM을 첨가하여 pH 13.3 이 되었을 때 반응물이 생성됨. 합성된 물질의 SEM 이미지와 XRD 분석 결과를 보았을 때 Al_2O_3 , $Sr_3Al_2O_6$, $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 등 단일상이 형성되지 않고 다양한 조성의 물질이 합성됨 (그림 34 XRD 데이터). 따라서 알루미늄에이트계 축광 물질 합성에는 초음파 합성법이 적당하지 않음.

NaOH양 [g]	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
농도 [mM]	2.5	5.0	7.5	10	12.5
pH	8.8	9.5	10.5	12.5	13.3
반응물 생성	X	X	X	X	O

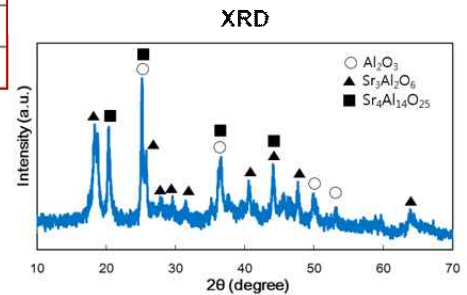
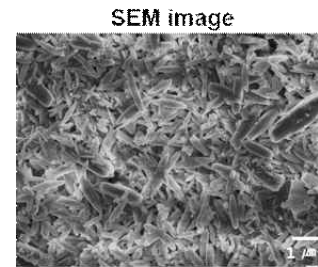


그림 35. NaOH 첨가량에 따른 반응물 생성 결과.

(2) 분무열분해

분무열분해법으로 촉광 물질을 합성할 때 분무 수용액으로 물에 잘 용해되는 질산염을 이용. 테프론 필터 및 water trap을 이용하여 생성된 물질을 포집함. 그 후 생성된 물질의 촉광 성능 향상을 위해 95 % 질소, 5 % 수소 분위기에서 Eu 환원 과정을 거침.[26, 29]

그림 35의 SEM 이미지를 보면 속이 빈 구조의 물질이 생성됨을 알 수 있음. 속이 빈 구조의 촉광 물질은 성능이 저하되기 때문에 촉광 물질 합성에 부적합. 따라서 알루미네이트계 촉광 물질 합성에는 분무 열분해법은 적당하지 않음.

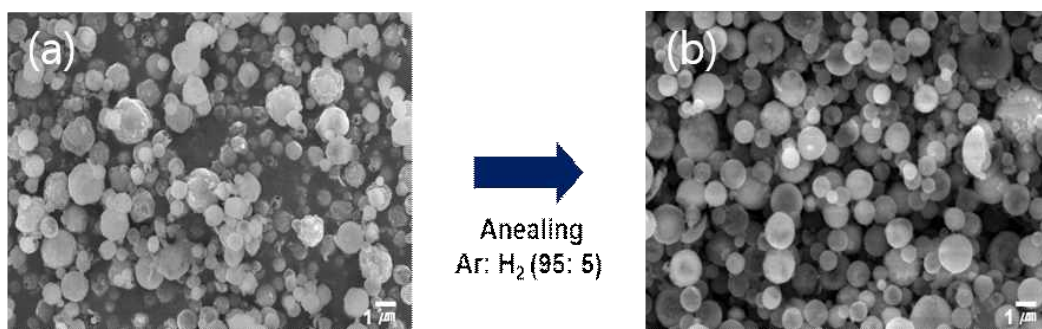


그림 36. 분무열분해법으로 생성된 입자의 SEM 이미지
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후.

(3) 전기방사

전기방사 용액은 질산염과 PVP를 증류수와 에탄올에 일정비율로 녹여 제조함. 만들어진 용액을 전기방사하여 나노섬유를 제작한 뒤 열처리 과정을 거쳐 촉광 물질을 합성. 열처리 과

정의 조건은 앞의 그림 13에 그래프로 나타냄.[27-30]

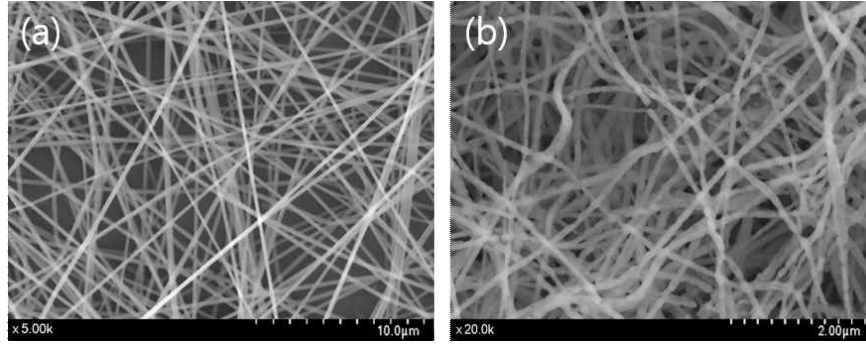


그림 37. 전기방사를 통해 합성된 나노섬유의 SEM 이미지
(a) 열처리 전 (b) 열처리 후.

그림 36의 (a)는 열처리 전의 전기 방사한 나노섬유이고, (b)는 전기방사한 나노섬유를 열처리 과정과 환원 과정을 거친 후의 SEM 이미지. 열처리 과정을 거치면서 섬유 속의 PVP가 빠져나가고 그 결과 섬유의 직경이 감소한 것을 볼 수 있음.

그림 37에 나타낸 합성된 촉광 소재의 XRD 분석 결과로 보아 원하는 물질인 스트론튬 알루미늄네이트가 합성된 것을 알 수 있음. 그러나 전기방사법으로 합성된 촉광 소재의 경우 제논 램프에 의해서 여기 되지만 충분한 휘도와 촉광 시간을 나타내지 못함.

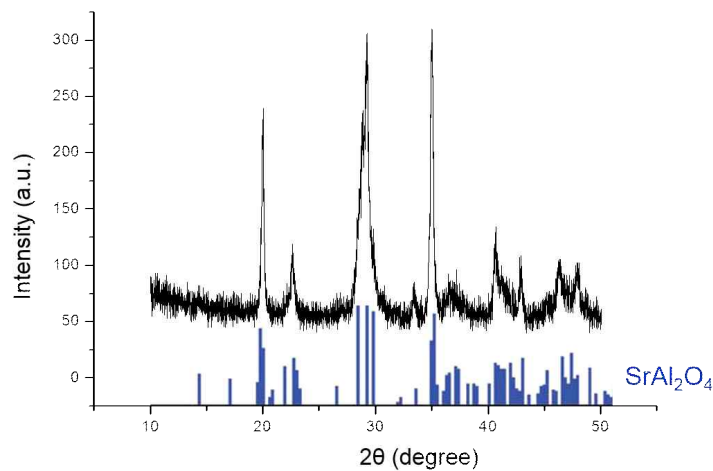


그림 38. 전기방사를 통해 생성된 섬유의 XRD

(4) Sol-gel법

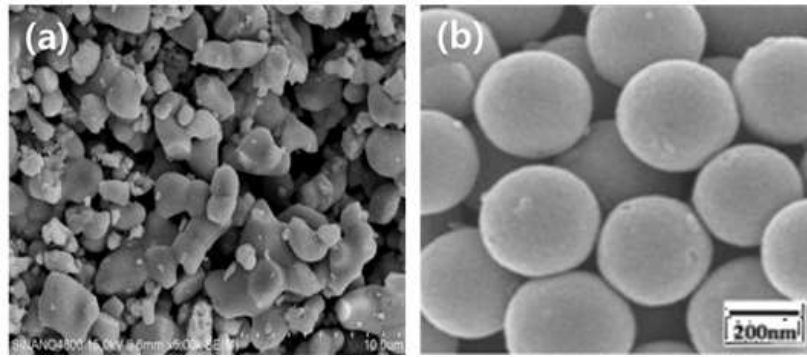


그림 39. 축광 물질의 형태를 나타낸 SEM 이미지 : (a) 일반적인 축광 소재의 형태 (b) 구형의 축광 소재.

일반적인 축광 물질은 위의 그림 38(a)와 같은 무정형의 형태를 가지고 있음. 이러한 형태는 많은 빛을 산란하게 하여 축광 물질의 휘도를 저하시킴. 또한 SEM 이미지에서 보이는 것처럼 축광 입자끼리의 뭉침 현상이 많이 일어날 뿐 아니라 축광 물질 입자 크기의 분포가 넓은 것을 알 수 있음.[31]

구형의 축광 물질의 경우 그림 38(b)에서 보는 것과 같이 구형의 표면을 가지고 있어 빛의 산란이 많이 일어나지 않고, 이는 초기 휘도를 향상시킴. 또한 구형의 입자의 경우, 이동성이 높고, 분산이 잘되는 특성을 가짐. 입자의 크기를 조절하는데 용이하며, 2 μm 이하로 크기 분포가 좁은 것을 알 수 있음.[32]

따라서 도료에의 분산성을 높이고, 축광 성능을 높이기 위해 완벽한 구형의 축광 소재를 합성하는 것에 대한 연구를 진행함. 구형의 축광 입자를 합성하기 위해서 core-shell 구조의 형태를 이용함. Core-shell 구조 물질은 아래 그림 39에서 처럼 core 구조의 도메인을 폴리머, 금속, 무기물질, 유기물질 등의 shell 도메인으로 덮은 형태로 구성됨. Core-shell 구조 물질은 좋은 시각적인 성능을 가지는 단 분산의 구형 입자로서의 역할을 함. Core-shell 구조의 물질을 합성하는 방법은 vapor deposition, plasma-assisted technique, chemical reduction, self-assembly 방법 등이 있음. 그러나 위의 방법들은 표면 흡착정도가 낮으며, shell의 코팅이 불균일한 단점이 있음. [33]



그림 40. Core-shell 구조를 가진 축광 입자.

Sol-gel 합성법은 precursor가 되는 물질의 가수분해와 중합반응을 거쳐 sol이라는 연속적

인 액체 매체에 작은 고체 입자의 콜로이드 현탁액 제조한 후, 침전이나 spinning, 코팅 등의 다양한 반응을 통해 gel 이라는 고분자 네트워크의 물질로 합성하는 방법으로 이를 그림 39에 나타냄. 즉, sol-gel 합성법은 액상에서 분자 단위로 반응물을 균일하게 혼합하기 때문에 코어셸 물질을 효과적으로 제조할 수 있는 방법임.

Table 1. Summary of synthesis methods: particle size, morphology control, chemical homogeneity, cost, time, suitable phosphors and limitations.

Synthesis method	Solid state reaction (SS)	Sol gel/Pechini (SG/P)	Co-precipitation (CP)	Hydrothermal (HT)	Combustion (CS)	Spray pyrolysis (SP)
Particle size	> 5 μm	10 nm-2 μm	10 nm-1 μm	10 nm-1 μm	500 nm-2 μm	100 nm-2 μm
Particle size distribution	Narrow - Broad	Narrow	Narrow	Narrow	Medium	Very narrow
Morphological control	Poor - Good	Medium	Very good	Good	Poor	Very good
Purity	Poor - Very Good	Good	Medium	Medium-good	Medium-good	Medium good
Cost	Low	Medium	Medium	Medium-high	Low-medium	Medium
Synthesis time	Short - Long	Medium	Medium	Very long	Short	Short
Suitable phosphors	All compounds	All compounds except nitrides	Oxides and fluorides	All compounds	All compounds except nitrides	All compounds except nitrides

ECS Journal of Solid State Science and Technology **2013**, 2 R3138-R3147

그림 41. 합성방법별 특징 비교.

또한 그림 40 (도표)에서 보는 것과 같이 합성 조건에 따라 10 nm- 2 mm 크기를 가지면서 크기의 편차가 적은 고순도의 균일한 조성을 가진 입자를 합성할 수 있으며, 다른 합성법에 비해 합성 온도가 낮은 공정임.

Core로는 일반적으로 silica가 많이 사용됨. Silica는 나노미터에서 마이크로미터 크기의 구형의 입자로 합성하기 용이함. 따라서 구형의 silica의 입자에 축광 물질의 층을 코팅할 경우, core-shell 구조를 가진 구형의 축광 물질을 합성할 수 있음. 또한 silica core의 크기와 코팅 횟수를 조정하여 최종 축광 물질의 형태와 크기를 쉽게 조정할 수 있는 장점이 있으며, silica는 대부분의 축광 물질에 비해 매우 싸기 때문에 core-shell 구조의 축광 물질이 단위 질량당 순수 축광 물질보다 더 저렴함.[41-43]

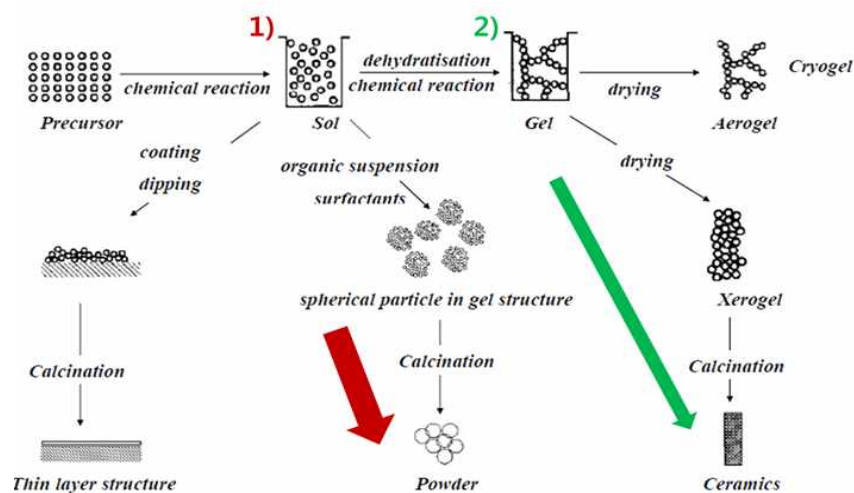


그림 42. Sol-gel법을 이용한 축광 소재 합성 실험 방법에 대한 스킴.

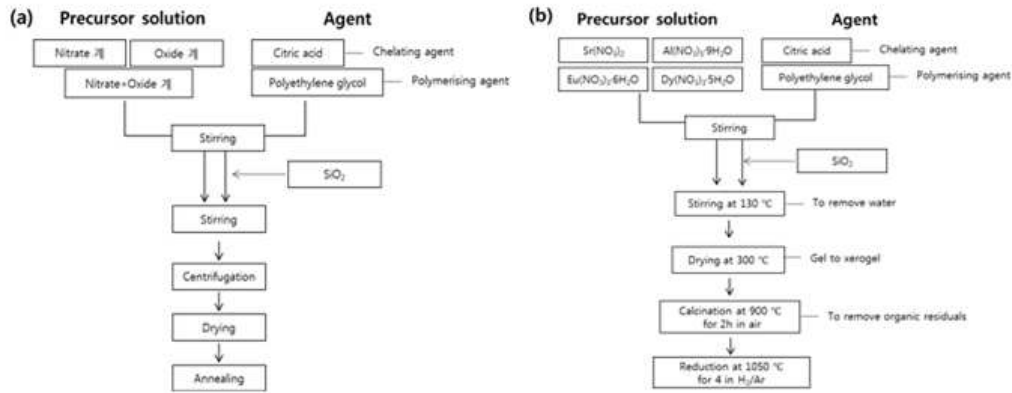


그림 43. 실험 방법 및 순서도 (a) 그림 41의 1번 공정, (b) 그림 41의 2번 공정.

Sol-gel법을 이용한 촉광 물질의 합성은 그림 41에 도시한 바와 같이 두 가지의 방법으로 나누어 진행함. 그림 41의 1번 공정은 core-shell 구조로 합성하는 방법 중 가장 많이 사용되는 방법으로 precursor 용액의 화학반응으로 형성된 sol에 유기물의 surfactant를 첨가하여 gel구조의 구형입자를 합성하는 방법으로 이후 열처리 공정을 통해 파우더 형태의 촉광 물질을 얻을 수 있는 방법임.[31,33] 그림 41의 2번 공정은 sol상태에서 건조과정과 추가적인 화학반응을 통해 gel을 형성한 후, gel을 충분히 건조하여 xerogel을 제작하고 이후 열처리를 통해 세라믹 형태로 촉광 물질을 얻는 방법으로 이 방법의 경우, sol-gel법을 이용해 스트론튬 알루미늄네이트를 합성하는데 가장 많이 사용됨.[34,35] 그림 41의 1, 2번 공정에 대한 실험 과정을 그림 42의 (a), (b)에 각각 나타냄.

스트론튬 알루미늄네이트를 합성하는데 필요한 precursor 물질은 크게 nitrate계, oxide계, (nitrate+oxide)계로 나누어 실험함. 사용된 물질을 아래의 그림 43에 나타냄.

Nitrate 계	Oxide 계	Nitrate+Oxide 계
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	SrCO_3	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Eu_2O_3	Eu_2O_3
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Dy_2O_3	Dy_2O_3

그림 44. 스트론튬 알루미늄네이트의 precursor 물질.

위 실험을 진행하기 전, sol-gel법을 이용하여 silica를 합성함. 구형의 silica는 Stöber process에 따라 진행됨. 21 mL의 TEOS, 9 mL의 증류수, 245 mL의 암모니아를 225 mL의 에탄올에 넣고 상온에서 4시간동안 혼합한 후 원심 분리를 통해 분리 후, 에탄올로 4번 세척하여 얻음.[31] 그림 44는 합성한 silica의 SEM 분석 결과임.

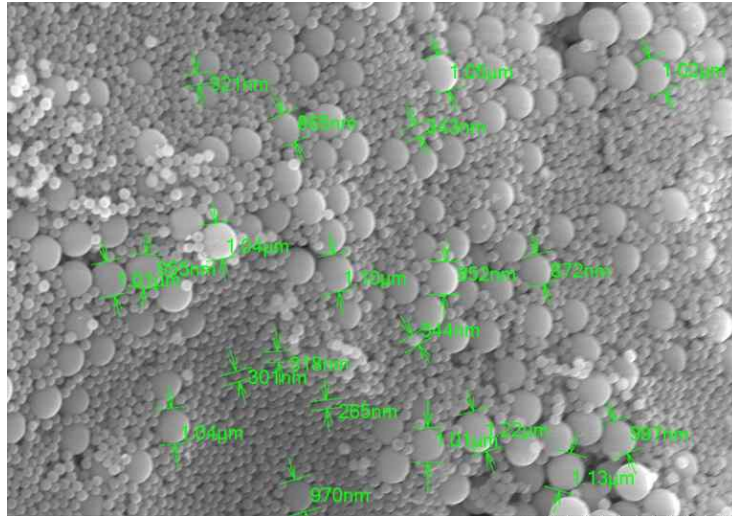


그림 45. 합성한 구형의 silica 입자의 SEM 이미지.

분석 결과 평균 300-400 nm의 직경을 가지는 silica 입자를 합성하였고, 일부 1 μm 직경의 silica 입자가 합성됨. silica 입자의 크기는 pH를 조정하여 조절할 수 있음. 그림 42 (a)의 공정 순서에 따라 임의로 실험을 진행하였고, flux 첨가 여부에 따라, silica의 양에 따라 반응시킴. 결과는 그림 45에 나타냄.

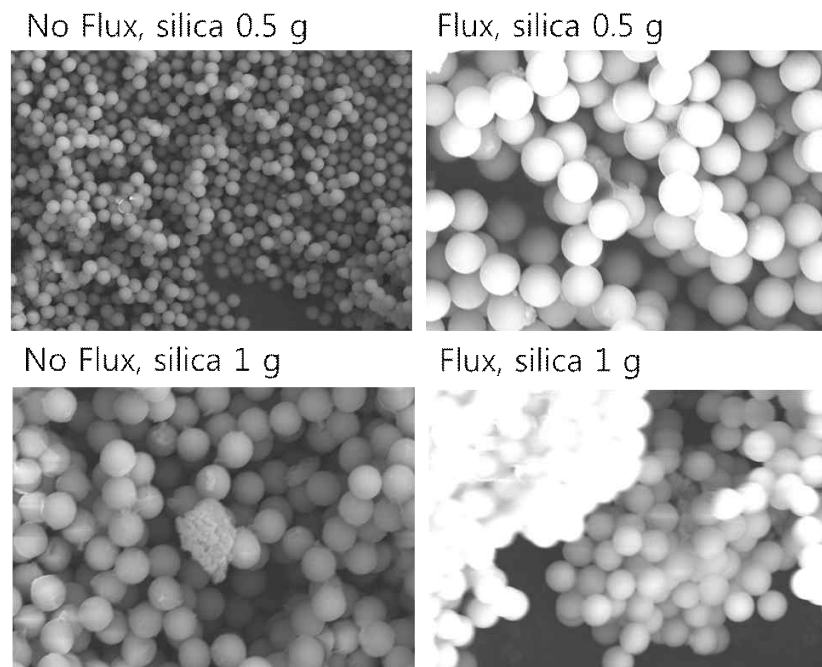


그림 46. 그림 42 (a)의 공정 실험에서 얻어진 silica 입자의 SEM 이미지.

위의 실험의 EDS 분석 결과 전 과정에서 첨가한 silica(Si, 0 ions)만 검출되었고, 촉광 물질을 합성하는데 필요한 precursor 물질들은 검출되지 않음. 따라서 이후 실험에서 촉광 물질의 합성 여부를 확인하기 위하여 flux와 silica는 합성하지 않은 상태에서 촉광 물질 합성 실험을 진행함.

그림 42(a) 실험에서 nitrate 계 물질의 경우, Sr:Al:Eu:Dy=1:2:0.01:0.02의 비율로 oxide 계 물질의 경우, Sr:Al:Eu:Dy=1:1:0.05:0.01의 비율로, (nitrate+oxide)계 물질은 Sr:Al:Eu:Dy=1:2:0.05:0.01의 비율을 넣어 실험을 진행함.

Agent 물질로 넣는 citric acid의 경우는 킬레이트화를 일으키는 물질로 (Sr, Al, Eu, Dy) 이온의 전체 몰수의 두 배의 물 비의 양을 첨가하고, PEG의 경우 중합반응을 일으키는 물질로 전체 부피(mL)의 0.1 g을 첨가 (0.1 g/mL)의 양을 첨가함. Agent 물질 용액을 제조할 때에 증류수와 에탄올을 용매로 사용함. 이때 물과 증류수의 비율은 1:4 (v/v)임. Precursor, agent 용액을 제조할 때의 온도는 80 °C이며, 반응 시간은 1시간임. 원심 분리는 2000 rpm, 20분 동안 진행하며, 증류수로 2번, 에탄올로 1번 세척함.[31-33]

열처리의 경우, 탄소 등을 제거하기 위해 에어 분위기에서 900 °C에서 선 처리를 실시 한 후, 1050 °C에서 (질소 95%, 수소 5%)의 유량으로 환원 분위기에서 물질을 환원시켜 스트론튬 알루미늄에이트를 합성함.

Nitrate 계 물질로 실험에서 용매는 증류수를 사용하며, 각각의 반응을 거쳐 최종 원심 분리 후에 얻어지는 파우더가 없었음. 이후 농도를 최대 10배까지 증가시켜 반응을 진행하였을 때에도 모든 조건들에서 파우더 형태가 분리되지 않았음.

Precursor 물질이 oxide계 물질인 경우, 이를 질산과의 반응을 통해 나이트레이트화 시킨 후, 이후 반응을 진행함. 따라서 용매는 증류수와 염산을 사용함. 최종 원심 분리 후 파우더를 얻을 수 있었고, 이를 SEM과 EDS 분석을 실시하였을 때, Sr, Eu, Dy 가 검출되지 않았음. 분석결과는 그림 46에 나타냄.

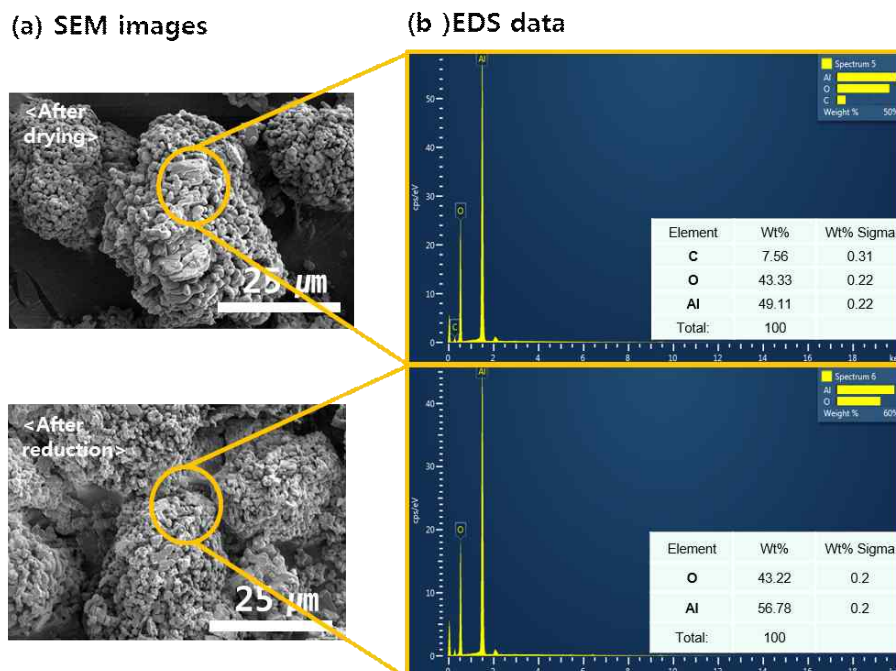


그림 47. Oxide계 물질로 합성한 결과: 환원 전후 물질의(a) SEM images (b) EDS 결과.

입자의 크기는 평균 2 μm 이며, 물질들이 서로 많이 뭉쳐있는 것을 확인함. 이 같은 경우

충분한 milling 과정을 거쳐 해결 가능함. EDS 분석 결과 열처리로 인해 열처리 전후 탄소물질은 제거되었으나, Sr, Eu, Dy 물질 자체가 검출되지 않았음.

Precursor 용액 제조 후, Agent 용액과 혼합 시 precursor 용액을 충분한 시간 반응 시켰음에도 불구하고 용액이 잘 녹아있지 않고, 침전물이 있는 것을 확인함. 결과적으로 Sr, Eu, Dy 이온이 잘 용해되지 않는다고 판단함. 따라서 precursor 용액을 제조할 때 사용하는 용매의 양을 늘리기로 함. (질산의 비율을 높임.) 이 실험의 경우 물과 질산의 비율은 99:1 (v/v) 임.

Precursor 물질은 이전과 같은 비율로 넣고, 물과 질산의 비율을 9:1, 4:1로 하여 실험을 진행함. 이전 실험의 결과와 마찬가지로 Sr, Eu, Dy 이온이 검출되지 않음. 이 실험의 결과는 그림 46에 나타냄.

Precursor 물질을 (Nitrate+Oxide)계로 하였을 경우, Sr과 Al 용액의 용매는 증류수로 Eu, Dy의 용액은 질산과 물을 용매로 하여 제조하였고, 이 때 물과 질산의 비율은 20:1 - 4:1까지 조정하여 실험을 진행함. 그러나 모든 조건에서 최종 원심 분리 후, 파우더 형태를 얻을 수 없었음.

❖ Precursor solution (oxide 계)

	SrCO ₃	Al ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃
Rate (mol.%)	1	1	0.005	0.01

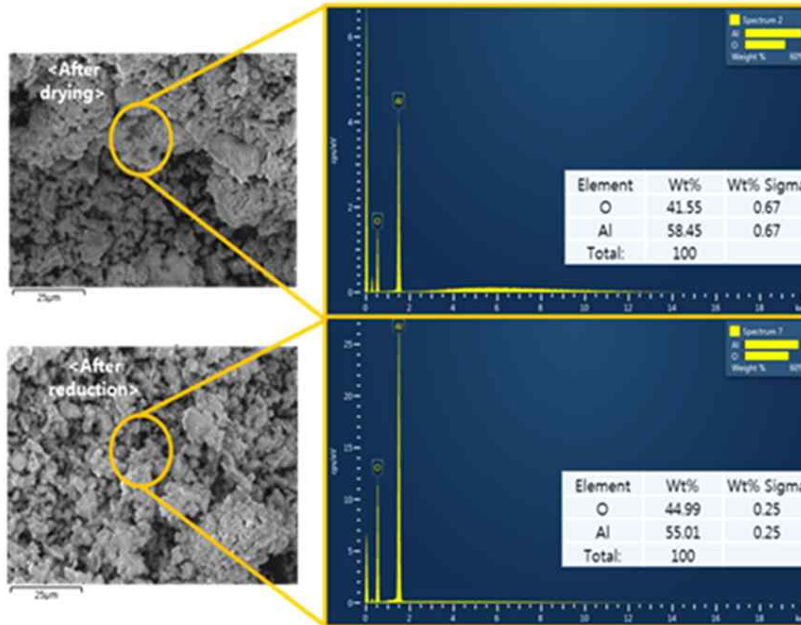
Oxide + Nitric acid → Nitrate

Solvent: dilute nitric acid (DI water + Nitric acid)

- DI water : Nitric acid = 9:1 (v/v)

- DI water : Nitric acid = 4:1 (v/v)

(a) D.I water: Nitric acid= 9:1 (v/v)



(b) D.I water: Nitric acid= 4:1 (v/v)

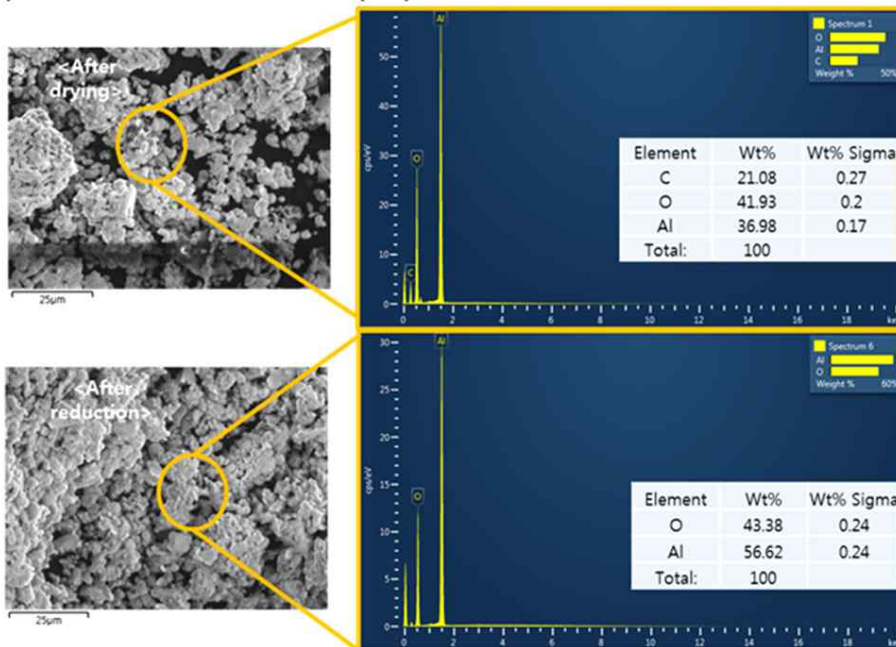


그림 48. Oxide계 물질로 합성한 결과(질산과 물의 비율 조정): (a) 물 : 질산=9:1 (v/v)일 때, 환원 전후의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과 (b) 물 : 질산=4:1 (v/v)일 때, 환원 전후의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과.

Sol-gel 합성법으로 실험 시, 중요한 요소는 온도와 pH임. 위 실험의 경우, 반응 온도는 여러 문헌에서 참고하여 기준을 잡아 추가적인 실험을 통해 precursor 물질, agent 물질의 용해가 잘 되는 온도인 80 °C로 결정한 것임. pH 또한 중요한 요소로 그림 48에서 보는 것과 같이, 최소 pH값이 6 이상에서 모든 precursor 물질이 agent 물질로써 첨가된 citric acid와 완전 킬레이트화하여 반응해 고리 구조의 화합물을 형성하면서 축광 물질이 합성되는 것을

알 수 있음. 즉, 적절한 pH에서 물질들이 합성이 가능함.[35,36] 따라서 이후 실험에서 제조한 precursor 용액과 agent 용액을 혼합 후, 암모니아 용액을 적절히 넣어 pH를 조정하고 일정시간동안 용액을 반응시킴. 이에 대한 실험 순서도는 그림 49에 나타냄.

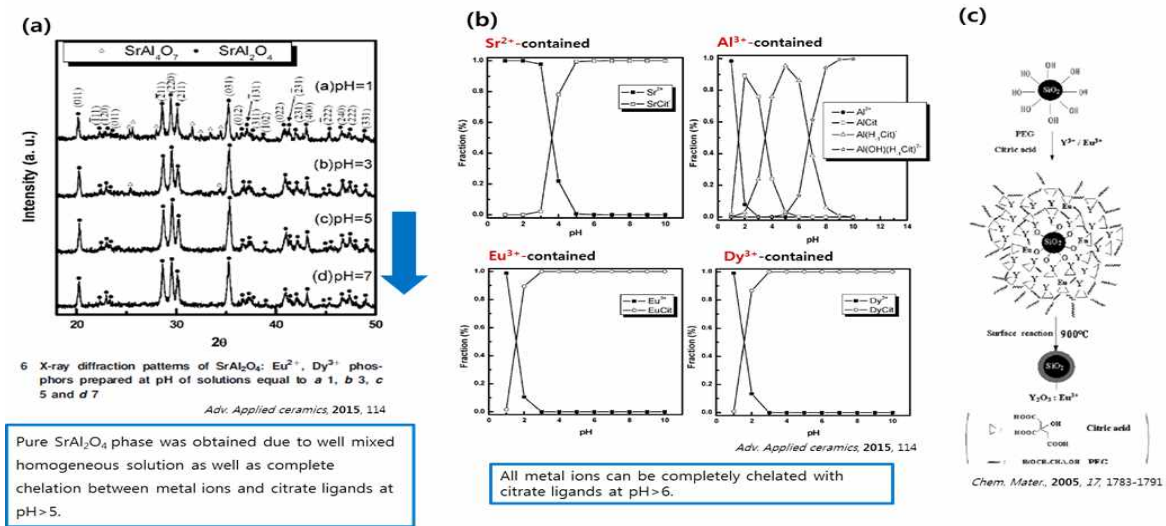


그림 49. Sol-gel 합성에서 pH의 영향 (a) pH에 따른 스트론튬 알루미늄에이트의 XRD 분석결과 (b) pH에 따른 precursor 물질의 킬레이트화 정도 (c) 킬레이트화로 인해 고리 구조 화합물의 형성 과정.

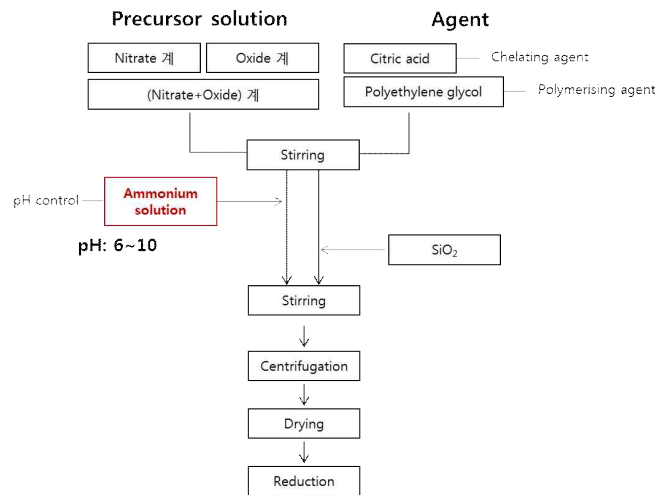


그림 50. pH 조정 과정을 첨가한 합성 순서도.

Precursor 물질을 nitrate 계로 하여 실험을 진행하였을 때, 초기 pH는 1.5의 강산이었고, 암모니아를 한 방울씩 첨가하여 우선적으로 문헌 값인 pH 6으로 조정하여 반응을 시킴. 이후 원심분리 공정을 통해 얻은 파우더를 열처리 후, 분석함. 분석 결과는 그림 50과 같음.

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Rate (mol.%)	1	2	0.01	0.02

Solvent: D.I water

pH control solution: Ammonia solution

(a) SEM images

(b) EDS data

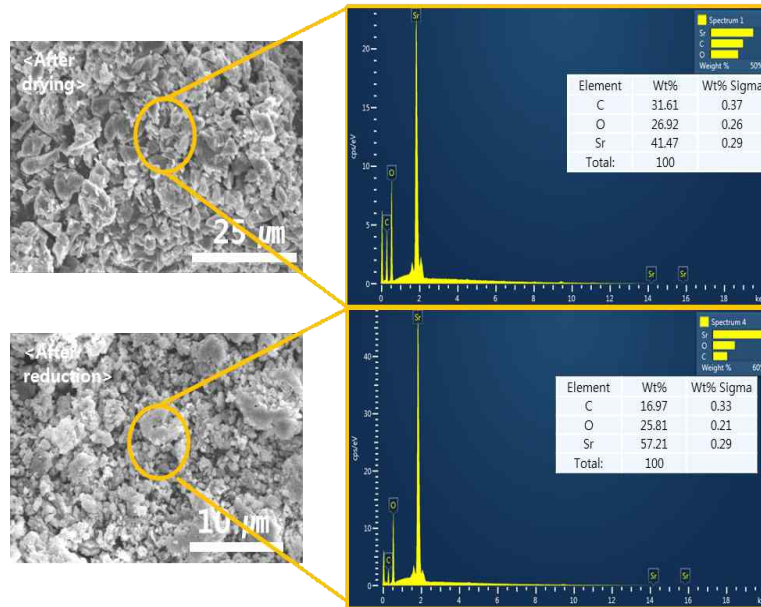
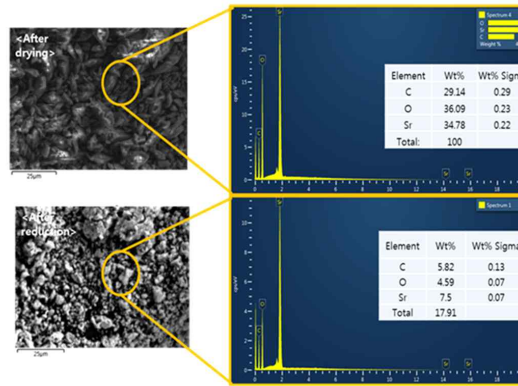


그림 51. Precursor 물질(nitrate계), pH control(pH=6)일 때, 환원 전후의
(a) SEM images, (b) EDS 분석 결과.

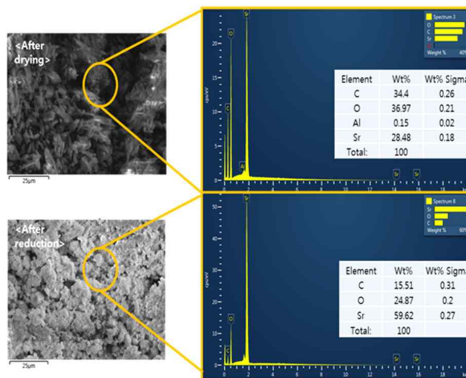
이전의 nitrate계 물질을 pH 조정 없이 실험에서 아무런 물질이 얻어지지 않았던 반면, 이번의 실험 결과에서 나온 파우더의 경우, Sr이 검출됨. 그러나 여전히 Al, Eu, Dy는 검출되지 않음. 따라서 우리 실험 조건에 맞는 pH를 찾을 필요가 있음. 이후 실험에서는 다양한 pH 값에 따른 스트론튬 알루미늄에이트의 합성 실험을 진행함. 따라서 pH 6, 7, 9에서 실험을 진행함. 그 결과는 그림 51에 나타냄.

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	# Solvent: DI water # pH control solution: Ammonia solution
Rate (mol.%)	1	2	0.01	0.02	

(a) pH 6



(b) pH 7



(c) pH 9.5

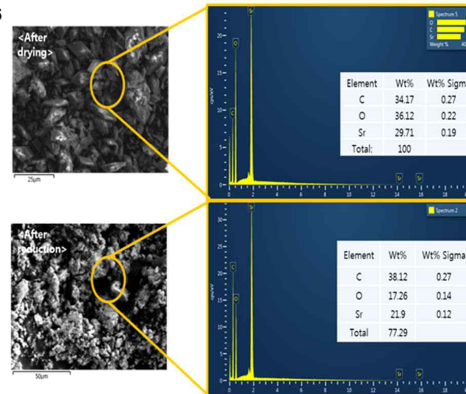


그림 52. pH에 따른 물질 합성 결과 (precursor: nitrate 계)

(a) pH 6일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (b) pH 7일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (c) pH 9.5일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과.

위 결과에서 마찬가지로 전체적으로 Sr 이온만 검출됨을 확인함. 환원 전 초기에 얻은 물질에서부터 Sr 이온만 검출된 것으로 보아 Al, Eu, Dy가 초기부터 합성이 되지 않음을 확인함. 용액 제조 시, 용해가 잘된 것을 확인하였기에 첨가된 Al, Eu, Dy의 양이 매우 소량이었기 때문이라 판단하고 전체적인 농도를 높이기로 결정함. 따라서 precursor 물질의 양을 최대 10배까지 늘리고, pH는 5, 6, 8로 조정하여 실험을 진행. 이에 대한 결과는 그림 52에 나타냄. 이때의 초기 pH는 0.7이었음.

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Rate (mol.%)	1	2	0.01	0.02

Solvent: DI water
pH control solution: Ammonia solution

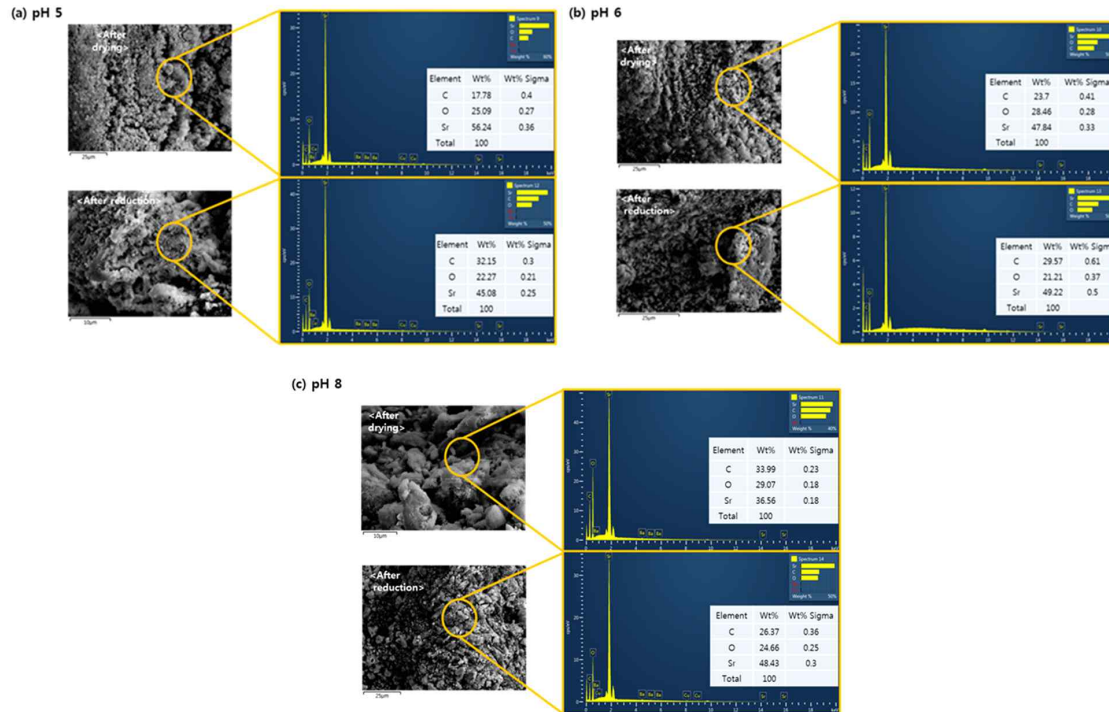


그림 53. pH에 따른 물질 합성 결과 (precursor: nitrate 계, 최대 10배로 농도 증가시켰을 때) (a) pH 5일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (b) pH 6일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (c) pH 8일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과.

위 실험 결과도 이전 결과와 마찬가지로 precursor 용액이 농도를 최대 10배까지 늘려 실험을 진행하였을 때 Al, Eu, Dy 이온이 검출되지 않음. 반응 온도, 시간, 용액 pH, 용액의 농도, 이온의 몰비, 열처리 온도 및 시간을 모두 고려하여 다양한 조건에서 실험을 진행하였을 때, precursor 용액으로 nitrate 물질을 사용할 경우 스트론튬 알루미늄에이트 물질을 얻을 수 없었음. 따라서 이후 다른 precursor 물질로 같은 방법의 실험을 진행함.

Precursor 물질로 (nitrate+oxide)계 물질을 사용하였을 때, pH를 3, 5, 6, 7, 9로 다양하게 조정하여 반응을 진행하여 최종 원심 분리 시, 파우더를 얻을 수 없었음. 따라서 (Nitrate+Oxide)계 물질로 추가 실험은 진행하지 않음.

Precursor 물질로 oxide계 물질을 사용하고, 물과 질산의 비율은 9:1로 고정된 후, pH를 3.8, 7, 9로 조정하여 실험을 진행함. 결과는 그림 53에 나타냄. Oxide 물질의 경우 초기 pH가 0.2였음.

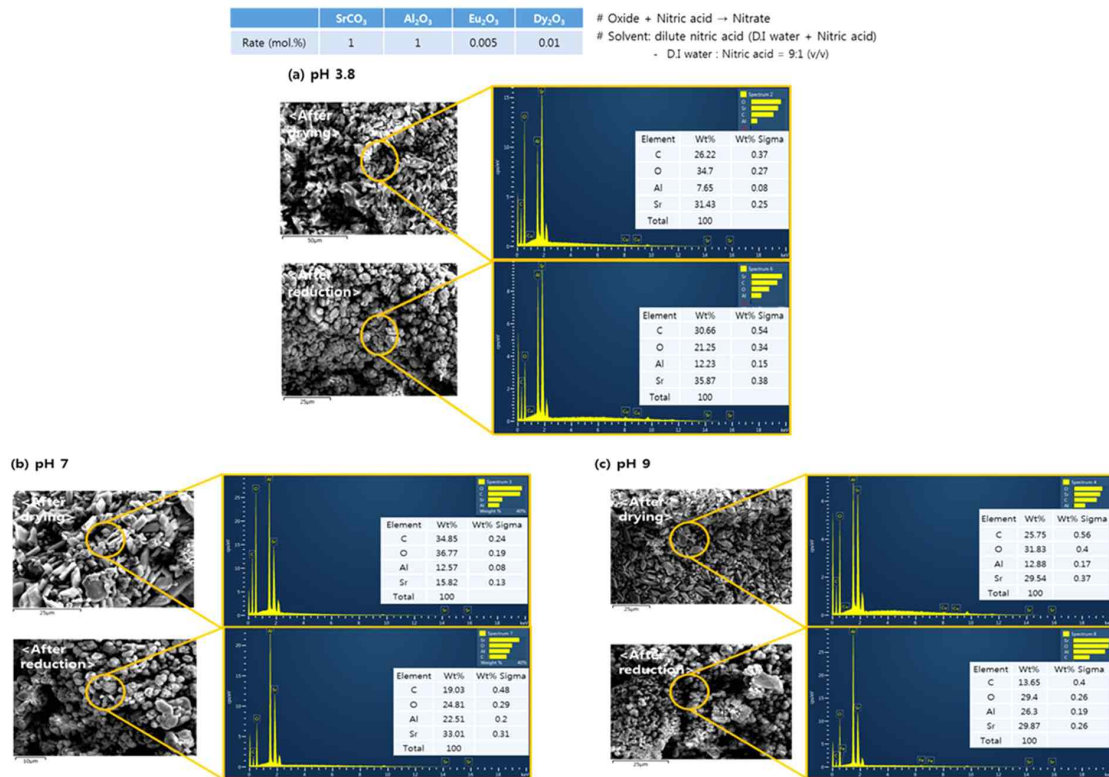


그림 54. pH에 따른 물질 합성 결과 (precursor: oxide 계)
 (a) pH 3.8일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (b) pH 7일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (c) pH 9일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과.

Precursor 물질이 oxide계이고, pH 조절을 하였을 때, 모든 조건에서 Sr, Al이 검출됨. 그러나 여전히 Eu, Dy 이온은 검출되지 않음. 이는 용액을 제조 시 Eu, Dy 이온이 극히 소량이 첨가되었기 때문이라 판단하여 이후 실험에서 Eu, Dy의 양만 5배 늘려 실험을 진행함. 이 때 초기 pH는 0.4였고, pH는 3.3, 7, 9로 조정함. 실험 결과는 그림 54에 나타냄.

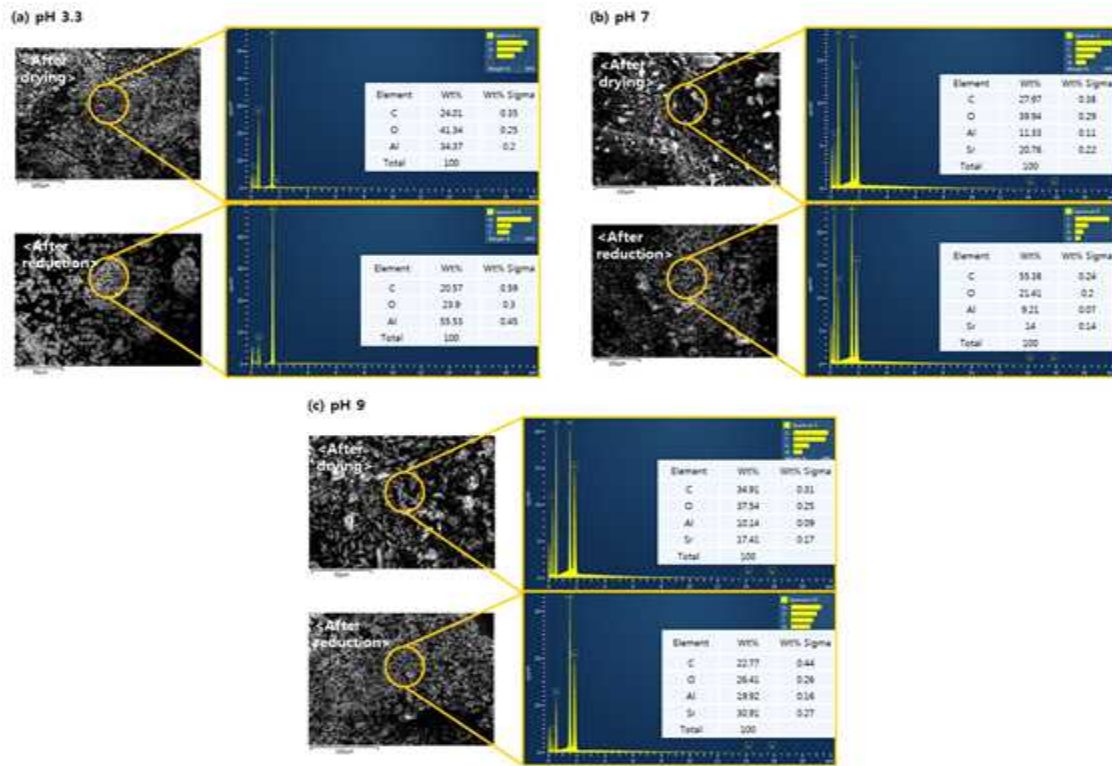


그림 55. pH에 따른 물질 합성 결과 (precursor: oxide 계, Eu, Dy의 양을 5배 늘렸을 때) (a) pH 3.3일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (b) pH 7일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과 (c) pH 9일 경우, SEM image와 EDS 분석 결과.

위의 결과 pH 3.3의 경우 Al만 검출되었으나 pH 7, 9의 EDS 분석 결과 Sr, Al 이온이 모두 검출됨. 그러나 Eu, Dy 양을 5배나 늘렸음에도 불구하고 EDS 분석 결과 Eu, Dy는 검출되지 않음. 반응 온도, 시간, 용액 pH, 용액의 농도, 이온의 몰비, 열처리 온도 및 시간을 모두 고려하여 다양한 조건에서 실험을 진행하였을 때, precursor 용액으로 oxide 물질을 사용할 경우 스트론튬 알루미늄네이트 물질을 얻을 수 없었음.

결과적으로 그림 41의 1번 공정, 즉 sol 상태에서 surfactant를 추가하여 sol 구조의 물질을 얻어 파우더 형태의 촉광 물질을 합성하는 실험의 경우, precursor 물질에 따라 다양한 조건에서 실험한 결과 촉광 물질을 합성할 수 없었기 때문에 이후 추가적인 실험을 진행할 수 없었음.

따라서 이후에 그림 41의 2번 공정인 sol-gel-xerogel-ceramic 형태의 촉광물질을 합성하는 방법으로 실험을 진행함. 실험은 그림 42(b)의 순서도의 순서로 진행하지 않고, 이전 실험의 데이터를 바탕으로 중간에 pH 조절을 바로 하여 실험을 진행함. 따라서 그림 41의 2번 공정의 경우 그림 55의 순서도로 실험을 진행함.

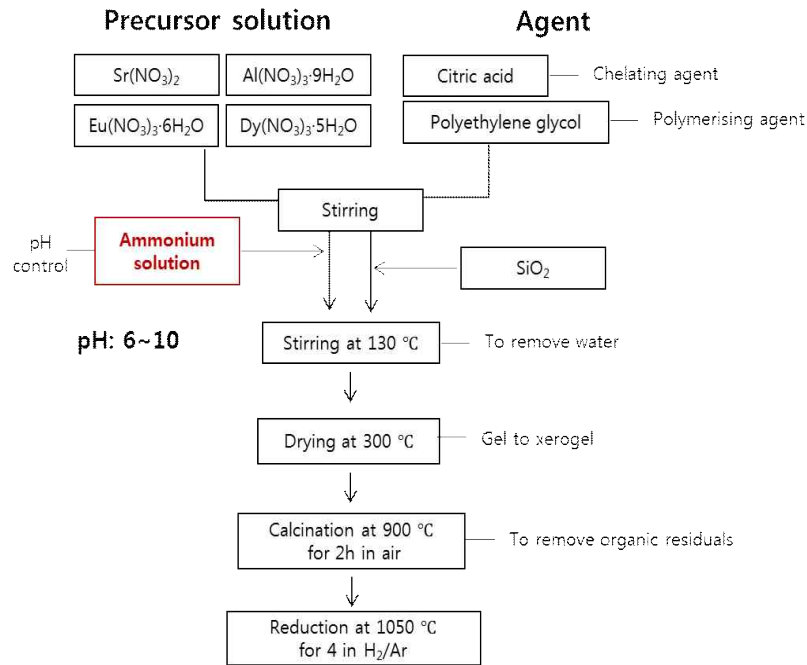


그림 56. 그림 41의 2번 공정의 실험 순서도.

실험은 pH를 5, 7.7, 8.6, 9.8로 조정하였고, silica는 첨가하지 않은 상태에서 진행됨. 실험 결과는 그림 55에 나타냄. 본 실험 결과 무정형의 세라믹이 합성되었으나 EDS 분석 결과 precursor로 넣어준 물질은 검출되지 않고, 탄소와 산소 이온만 검출됨. 이후, silica를 0.5 g 첨가하여 이전 실험과 동일하게 실험을 진행함. 이 때 pH는 5, 7.7, 10으로 조정함. 그 결과는 그림 56에 나타냄.

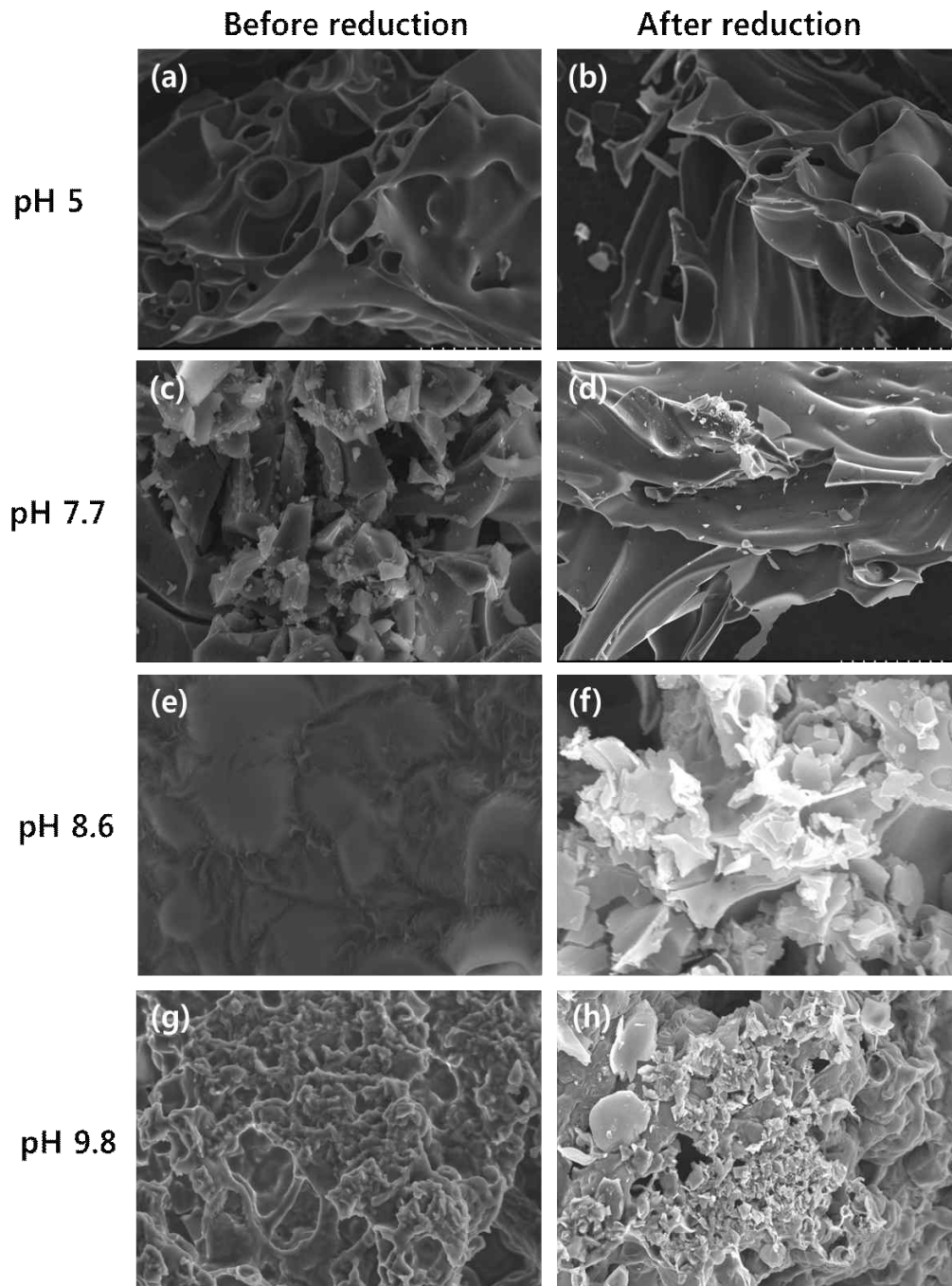


그림 57. 그림 42의 2번 공정 실험 결과 (No silica and flux): pH에 따라 얻어진 물질의 환원 전후 SEM 이미지.

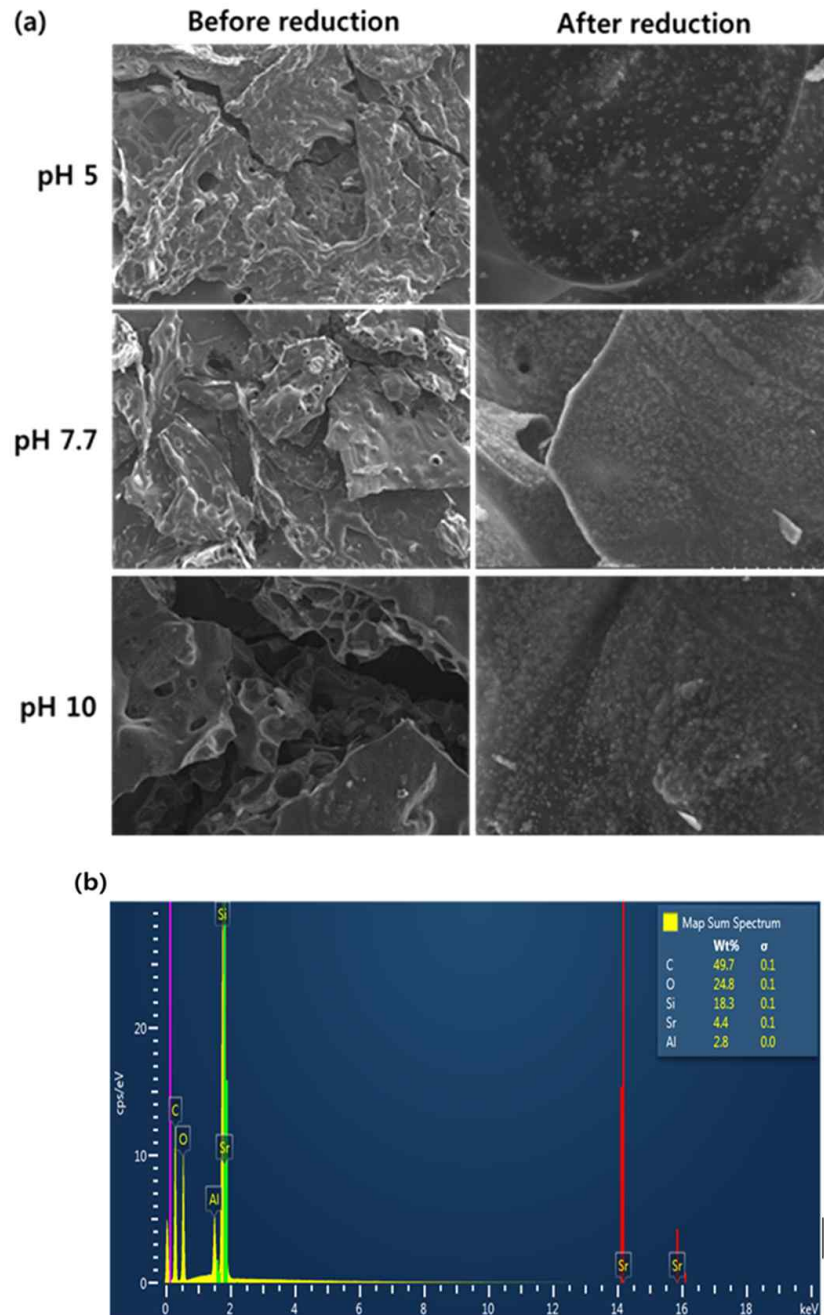


그림 58. 그림 41의 2번 공정 실험 결과 (silica 0.5 g):
(a) pH에 따라 얻어진 물질의 환원 전후 SEM images, (b) EDS
분석 결과 (pH 5의 경우).

위의 결과 Sr, Al 이온은 검출되었으나, 극히 미소량이며, 탄소의 비율이 매우 높음을 알 수 있음. 또한 각각의 silica 코어에 축광 물질이 싸여져 있는 형태가 아니라, 축광 물질 속에 silica가 파묻힌 형태로 존재함. 그림 58에서 보는 것과 같이 얻어진 물질이 black 파우더의 형태로 있으며, 이는 xerogel 상태에서 충분한 건조가 이루어지지 않아 열처리 과정에서 물질의 carbonization이 일어난 것으로 판단함.



그림 59. [그림 42]의 2번 공정 실험 결과 (silica 0.5 g) 얻어진 샘플의 사진.

따라서 이후 실험에서 얻어진 xerogel을 오븐에서 하루 이상, 150-200 °C의 온도에서 완전 건조시킴. 이후 실험은 pH를 7.8로 고정한 상태에서 silica 첨가 여부에 따라, 건조 상태에 따라 진행함. silica 첨가 시, 첨가한 양은 0.5 g임. 실험 결과는 그림 59, 60에 나타냄.

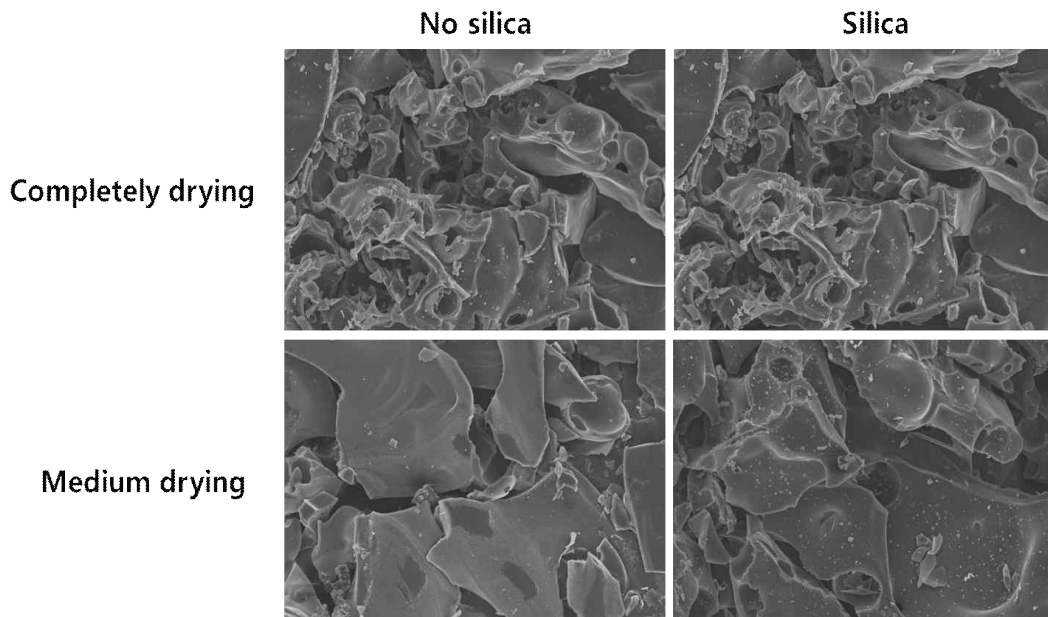


그림 60. 그림 42의 2번 공정 실험에서 얻어진 파우더의 환원 후 SEM images (silica 0.5 g, pH 7.8).

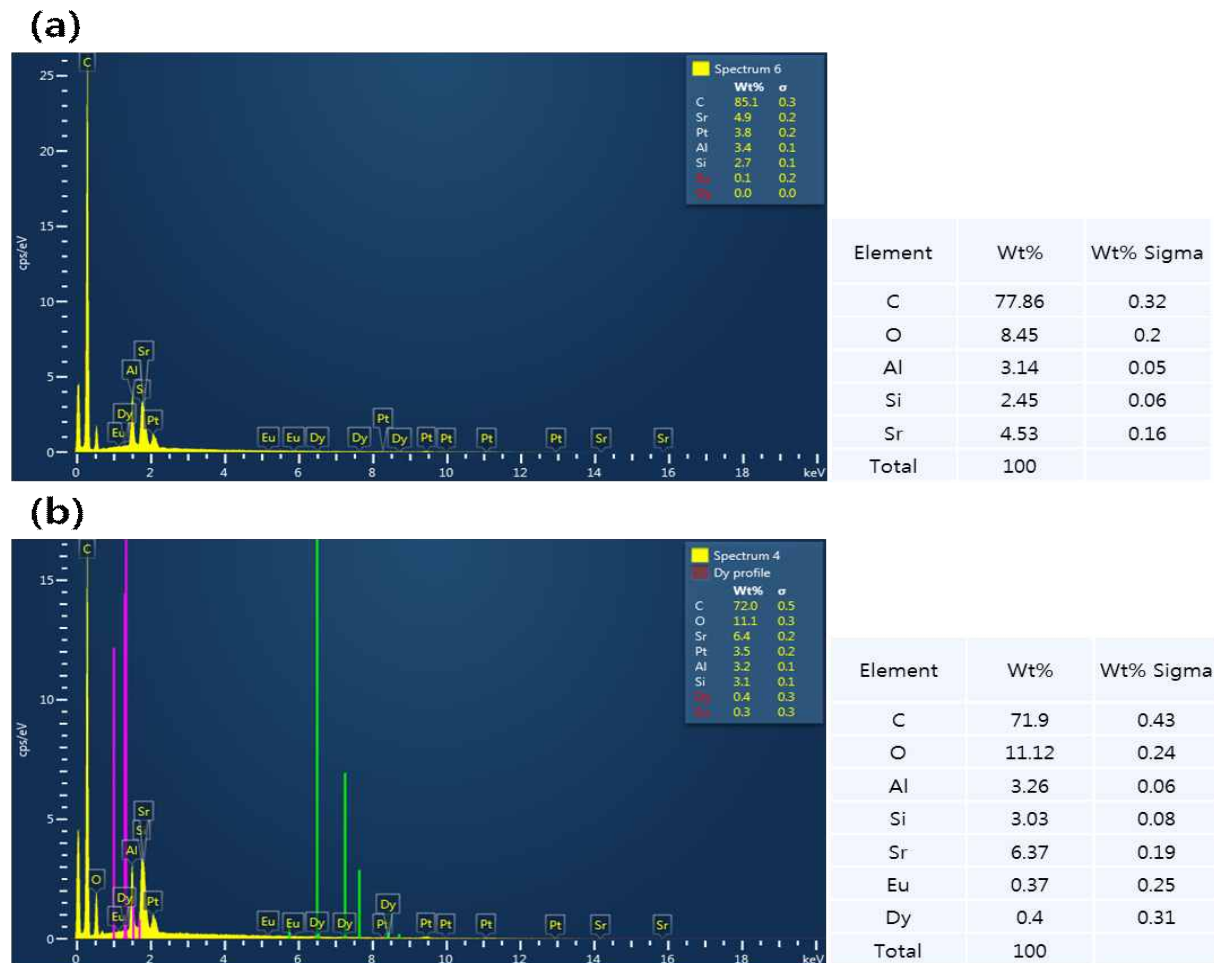


그림 61. 그림 42의 2번 공정 실험에서 얻어진 파우더의 환원 후 EDS 분석 결과 (silica 0.5 g, pH 7.8): (a) medium drying, (b) completely drying.

위의 EDS 분석 결과 완전히 건조되지 않은 상태의 샘플에서는 Eu, Dy가 검출되지 않았음. 완전 건조된 상태의 샘플에서는 Sr, Al, Eu, Dy, Silica 모두 검출됨. 그러나 여전히 탄소의 비율이 높고 black 파우더의 형태로 얻어지며, 촉광 성능을 지니지 못함. 즉, 얻어진 샘플에 모든 물질이 개별적으로 존재할 뿐, 스트론튬 알루미늄네이트 물질이 합성된 것은 아님.

결과적으로 그림 41의 2번 공정, 즉 sol상태에서 건조과정과 추가적인 화학반응을 통해 gel을 형성한 후, gel을 충분히 건조하여 xerogel을 제작하고 이후 열처리를 통해 세라믹 형태로 촉광 물질을 얻는 방법에서 반응 온도와 pH에 따라 다양한 조건에서 실험한 결과 Sol-gel 방법을 이용한 촉광 물질을 합성할 수 없었음.

(5) 공침법을 이용한 촉광 소재의 합성

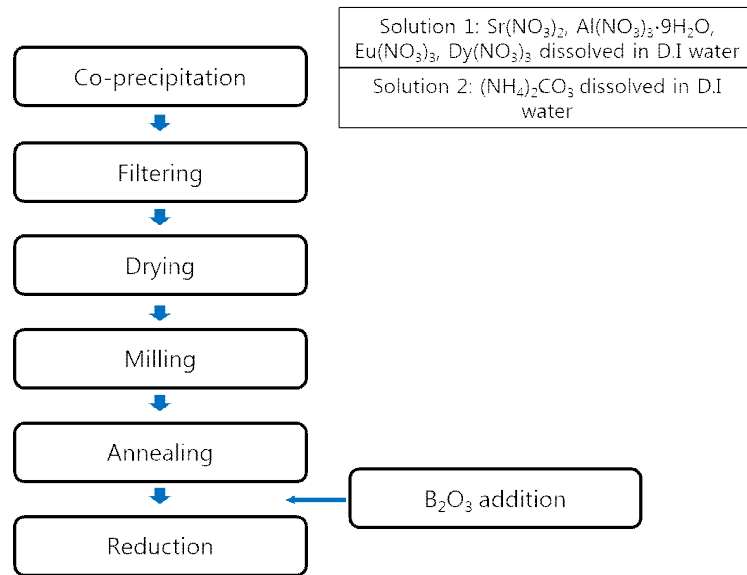


그림 62. 촉광 소재 합성을 위한 공침법 순서도.

그림 61에 나타난 순서도에서 보는 것처럼 질산염을 증류수에 녹인 용액 1과 탄산 암모늄을 증류수에 녹인 용액 2를 섞어 공침 과정을 진행함. Milling과정을 통해 물질의 조성을 균일하게 조절하고, 열처리 과정을 통해 원하는 물질인 스트론튬 알루미늄에이트를 합성함. 그 후 촉광 성능을 향상시키기 위해 용제인 B_2O_3 를 일정비율로 혼합함. 합성된 물질의 촉광 성능 향상을 위해 Eu 환원 과정을 거침.[37]

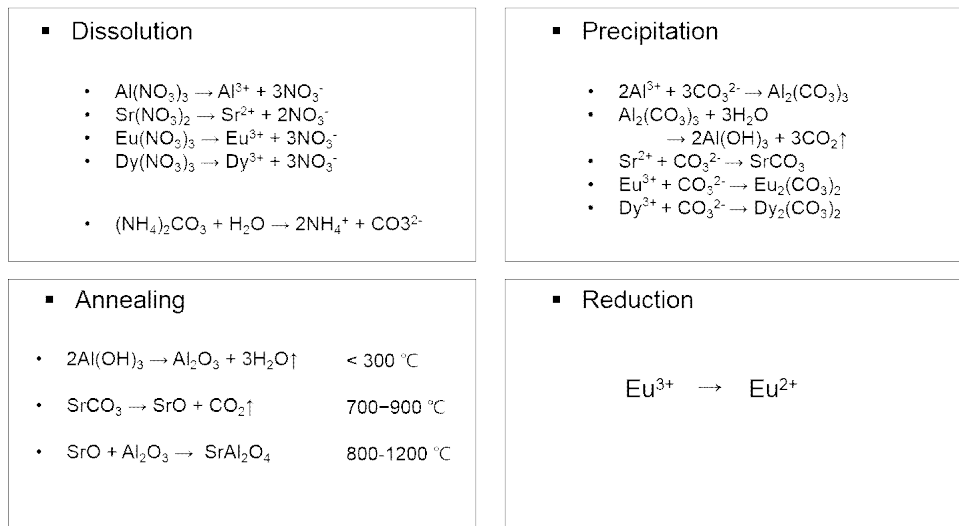


그림 63. 촉광 소재 합성을 위한 공침법 반응 메커니즘.

그림 62에 나타낸 반응을 거쳐 스트론튬 알루미늄에이트 합성함. 원하는 물질인 스트론튬 알루미늄에이트 합성을 위해 열처리 온도는 800 °C 이상으로 조절함. Eu 환원 과정을 통해 촉광 성능을 향상시킴.[38]

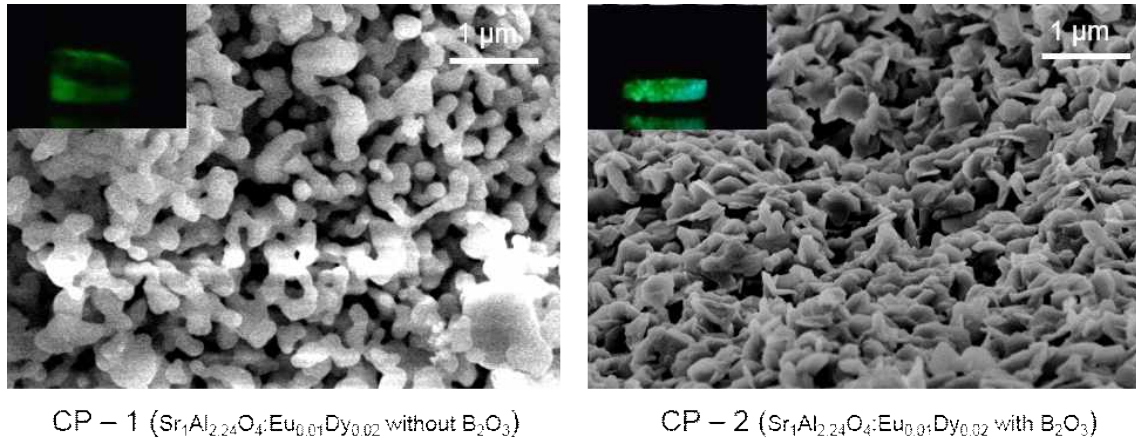


그림 64. 공침법을 통해 합성된 스트론튬 알루미늄네이트 SEM 이미지.

그림 63에 나타낸 알루미늄네이트계 축광 물질의 SEM 이미지로 보아 용제를 첨가할 경우 (CP-2) 용제를 첨가하지 않았을 때(CP-1) 보다 입자 크기가 향상된 것을 볼 수 있음. 각 SEM 이미지 위쪽의 사진은 합성된 축광 물질을 제논 램프로 15분 동안 여기 시킨 후 암실에서 찍음. 이 사진으로 보아 용제를 첨가했을 때 휘도가 증가한다는 것을 알 수 있음.

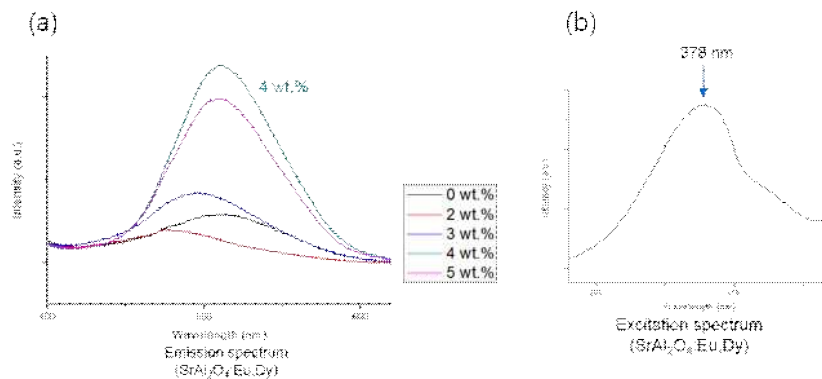
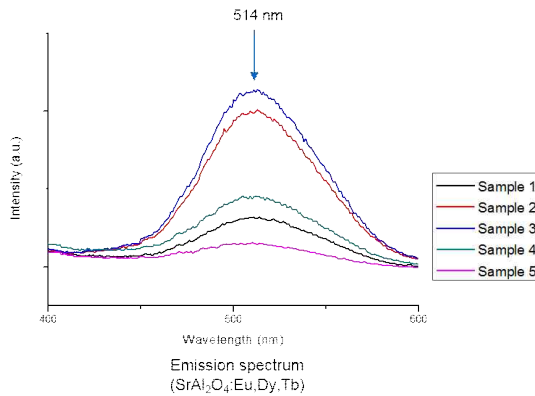


그림 65. (a) 용제 첨가량에 따른 intensity 변화, (b) 스트론튬 알루미늄네이트의 여기파장.

용제인 B_2O_3 를 첨가하지 않은 샘플과 B_2O_3 를 2-5 wt.%까지 첨가하여 만든 샘플들의 intensity를 비교해보면 B_2O_3 를 4 wt.% 첨가했을 경우 가장 높은 intensity를 보였고, 5 wt.% 첨가했을 경우는 4 wt.% 첨가했을 때보다 intensity가 감소함(그림 64). 이 결과로 보아 용제인 B_2O_3 를 첨가하는 비율은 4 wt.%가 최적 조건임을 알 수 있음. 공침법으로 합성한 스트론튬 알루미늄네이트 축광 물질의 여기파장을 분석했을 때 378 nm에서 최대 피크를 나타내었고, 378 nm 주변의 광범위한 여기 피크를 볼 수 있음. 이것으로 보아 합성된 스트론튬 알루미늄네이트의 경우, 태양광으로 충분히 여기 되어 발광할 수 있다는 것을 알 수 있음.



Co-precipitation	Sr	Al	Eu	Dy	Tb
Sample 1	0.96	2	0.01	0.02	0.01
Sample 2	1	2.24	0.01	0.02	0.01
Sample 3	1	2.24	0.01	0.02	0.02
Sample 4	1	2.24	0.02	0.04	0.01
Sample 5	1	2.24	0.02	0.04	0.02

그림 66. 축광소재 합성 시, 조성 변화에 따른 형광 intensity 변화.

Dopant를 Eu,Dy뿐 아니라 Tb까지 함께 첨가하여 축광 물질 합성. 최대 발광 피크는 녹색 영역의 514 nm로 나타남. 샘플 3의 경우 가장 높은 intensity가 나타남.

(6) 고상법을 이용한 축광 소재의 합성

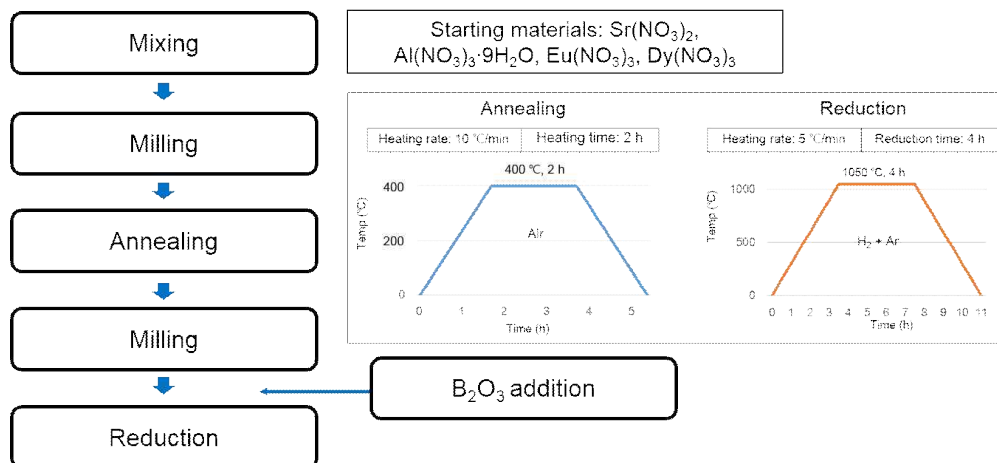


그림 67. 고상법 반응 순서도 및 열처리 조건.

시재료인 질산염을 mixing하고, 조성비를 일정하게 만들기 위해서 milling과정을 진행함. 400 °C에서 2시간동안 열처리한 후 한번 더 milling하여 물질의 조성을 균일하게 함. 용제인 B_2O_3 를 첨가하고 1050 °C에서 열처리를 하고 Eu를 환원시킨다. 이때 용제의 양은 그림 66의 (a) 데이터를 참고하여 4 wt.%로 결정함.[39,40]

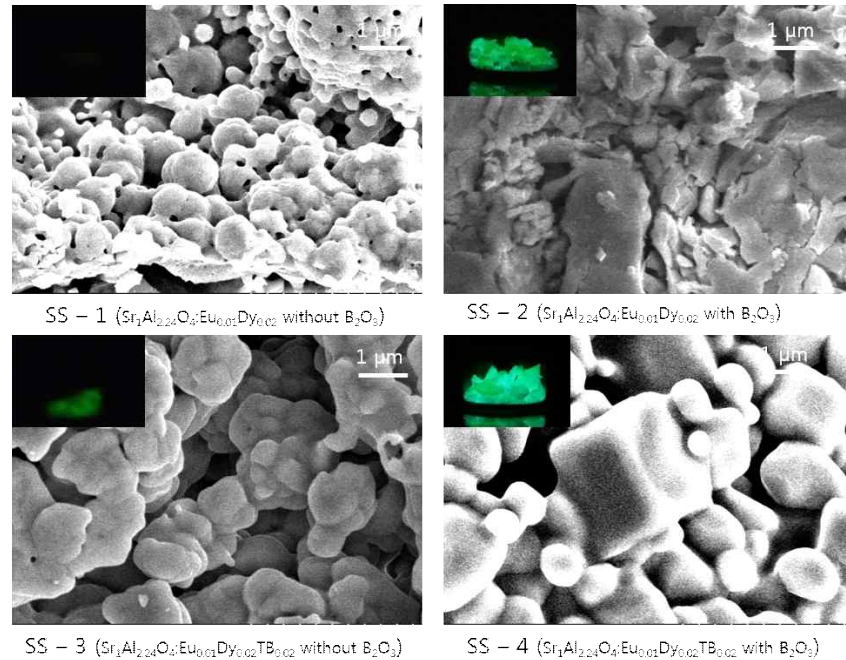


그림 68. 고상법으로 합성된 스트론튬 알루미네이트 SEM 이미지.

그림 68의 SS-1과 SS-2는 Dopant로 Eu와 Dy만 사용하였고 SS-3과 SS-4는 dopant로 Eu, Dy, Tb를 사용함. 그리고 SS-1과 SS-3은 용제를 첨가하지 않았고, SS-2와 SS-4는 용제인 B₂O₃를 4 wt.% 첨가하여 축광 물질을 합성함. SS-2와 SS-1, SS-4와 SS-3을 비교했을 때 용제를 첨가하였을 경우 입자 크기가 증가할 뿐 아니라, 초기 휘도가 증가하였음. 또한 다른 합성 방법으로 합성한 축광 물질(공침법)과 비교해 보았을 때 초기 휘도가 뛰어남.

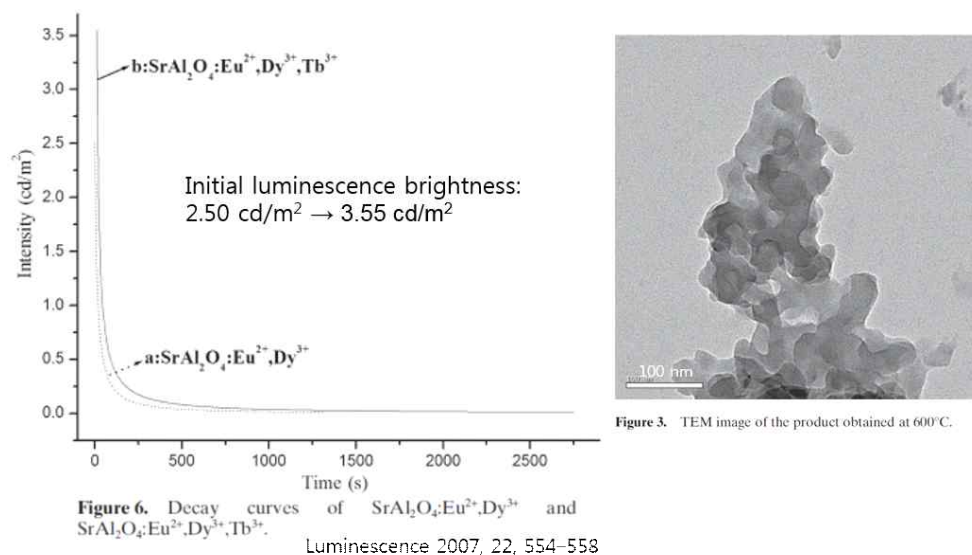


그림 69. SrAl₂O₄:Eu,Dy와 SrAl₂O₄:Eu,Dy,Tb의 잔광시간 비교 및 TEM 이미지.

그림 69는 dopant로 Eu, Dy와 Tb를 함께 사용하여 초기 휘도와 축광 시간을 향상시킨 논문의 잔광시간 그래프. 연소법을 이용하여 SrAl₂O₄:Eu,Dy와 SrAl₂O₄:Eu,Dy,Tb를 합성하였고, 두

물질의 초기 휘도와 잔광시간을 측정함. 초기 휘도는 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 가 2,500 mcd/m^2 에서 Tb을 함께 첨가하여 합성하였을 경우 3,550 mcd/m^2 으로 향상됨. 잔광시간도 Tb을 함께 첨가하여 측광 물질을 합성하였을 때 증가하는 것을 볼 수 있음. 합성된 물질의 TEM 이미지를 보았을 때 입자 크기가 나노 사이즈라는 것을 알 수 있음.

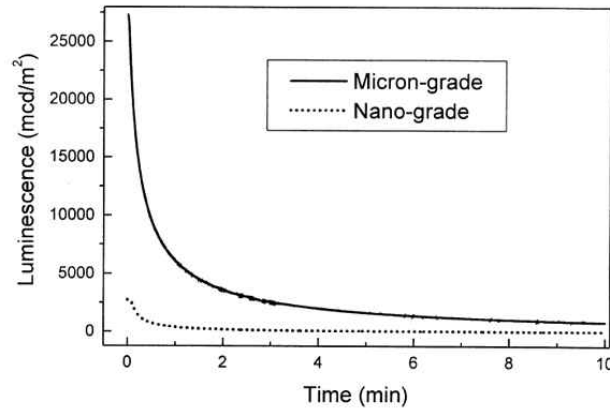


Fig. 8. Decay curves of nano and micron $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$.
Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20, 2129-2132

그림 70. 마이크로 사이즈와 나노사이즈 측광 물질의 잔광시간 비교.

위 그림 69의 그래프는 3 μm 정도의 측광 물질과 100 nm 이하의 측광 물질의 잔광시간을 비교한 그래프. 마이크로 사이즈 측광 물질의 초기 휘도 및 잔광시간이 나노 사이즈의 측광 물질보다 높은 것을 볼 수 있음.

앞서 그림 42의 다양한 합성 방법의 입자 크기 및 특징을 비교한 표에서 보았듯이, 고상법의 경우 다른 방법보다 입자 크기를 크게 할 수 있다는 장점이 있음. 따라서 Tb을 함께 첨가한 알루미늄이트계 측광 물질을 고상법으로 합성할 경우 기존의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ 보다 측광 성능이 향상된 알루미늄이트계 측광 물질을 합성할 수 있을 것으로 예상하고, 이 실험을 진행함.

따라서 고상법과 공침법에 따라 각각 마이크로 사이즈와 나노 사이즈의 측광 물질을 합성하고, Tb^{3+} 의 첨가 여부에 따라 측광 물질의 합성 여부와 합성된 물질의 성능을 비교 및 평가함. 이에 관련된 논문 준비 중임. 다음은 위 실험 결과에 따라 얻어진 데이터를 바탕으로 논문에 쓰인 figure를 정리한 것임.

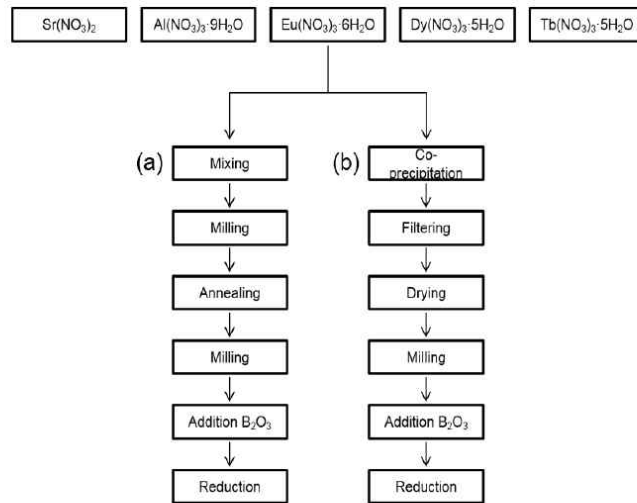


Fig. 1. Scheme of synthesis process (a) solid-state reaction and (b) co-precipitation method.

그림 71. 고상법과 공침법을 이용하여 스트론튬 알루미늄에이트를 합성하는 실험에 대한 모식도.

Figure 1은 각각 고상법과 공침법을 이용하여 스트론튬 알루미늄에이트를 합성하는 실험에 대한 모식도에 대한 것이다.

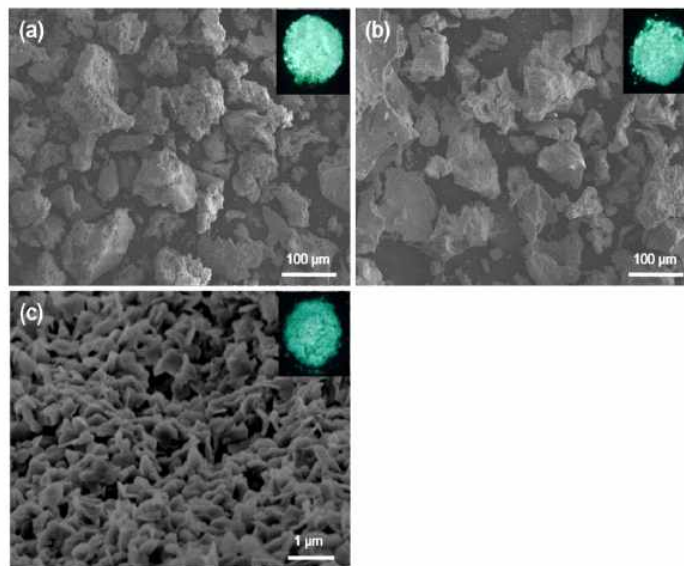


Fig. 2. SEM images of Micro-size (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$, (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor and nano-size (c) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor; the inserts are the optical images of phosphors in the dark after excitation by xenon lamp, respectively.

그림 72. 고상법과 공침법을 이용해 Tb 첨가 여부에 따라 합성된 스트론튬 알루미늄에이트의 SEM 분석 결과 및 이를 xenon 램프로 여기 시킨 후 암실에서의 축광 물질의 이미지.

Figure 2는 고상법과 공침법을 이용해 Tb 첨가 여부에 따라 합성된 스트론튬 알루미늄에이트의 SEM 분석 결과 및 이를 xenon 램프로 여기 시킨 후 암실에서의 축광 물질의 이미지를 나타낸 것이다. SEM 이미지에서 보는 것과 같이 고상법과 공침법으로 각각 마이크로, 나노 사이즈의 축광 물질이 합성되었다. Optical 이미지를 보면, Tb가 첨가된 축광 물질의 경우, 여기 시켰을 때 Tb를 첨가하지 않은 물질에 비해 밝은 것을 육안으로 직접 확인할 수 있다.

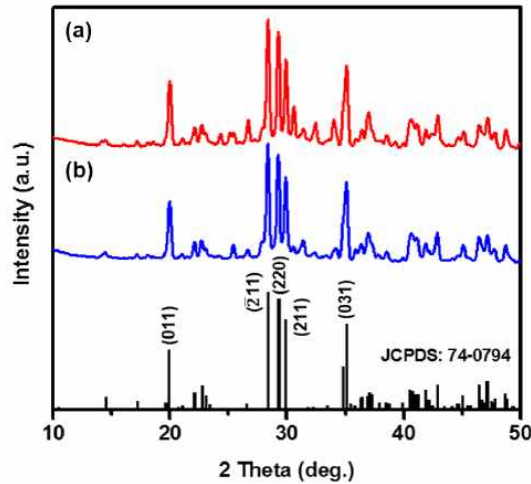


Fig. 3. XRD patterns of the micro-size (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and (b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Tb}^{3+}$.

그림 73. 스트론튬 알루미늄네이트의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석한 결과.

Figure 3은 스트론튬 알루미늄네이트의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석한 결과이다. $2\theta = 19.9^\circ, 28.4^\circ, 29.3^\circ, 29.9^\circ, 35.1^\circ$ 에서의 피크는 스트론튬 알루미늄네이트의 (011), (211), (220), (211), (031) 결정면의 회절에 의한 것으로 XRD 분석 결과를 통해 스트론튬 알루미늄네이트가 합성된 것을 확인할 수 있다.

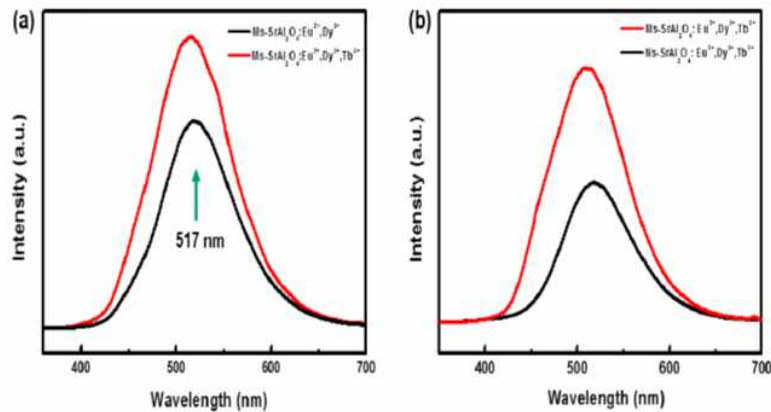


Fig. 4. PL spectra of the micro-size $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphors (a) and the micro- and nano-size $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ phosphors (b).

그림 74. Tb 첨가에 따른, 입자 크기에 따른 스트론튬 알루미늄네이트의 PL 측정 결과.

Figure 4는 Tb 첨가에 따른, 입자 크기에 따른 스트론튬 알루미늄네이트의 PL 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 합성된 축광물질은 517 nm의 발광 파장을 가지며, 이는 녹색 광을 발광한다는 것을 의미한다. 고상법으로 합성된 마이크로 사이즈의 Tb이 추가적으로 도핑된 축광물질의 PL intensity가 가장 높은 것을 확인할 수 있다.

Figure 5는 마이크로 사이즈의 Tb이 도핑된 축광물질의 TL 분석 결과이다. TL 분석 결과를 통해 합성한 축광 물질의 trap depth가 0.78 eV임을 확인하였다.

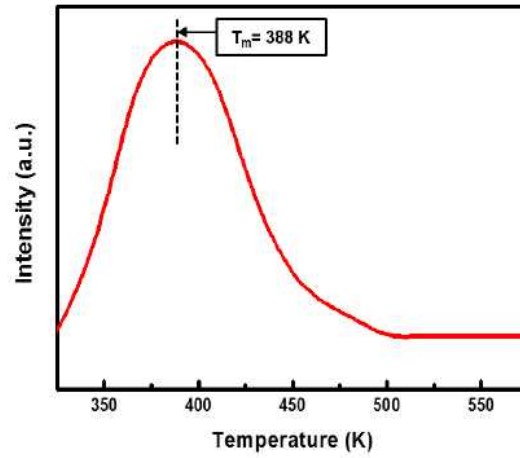


Fig. 5. TL spectra of micro-size $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$

그림 75. 마이크로 사이즈의 Tb이 도핑된 축광물질의 TL 분석 결과.

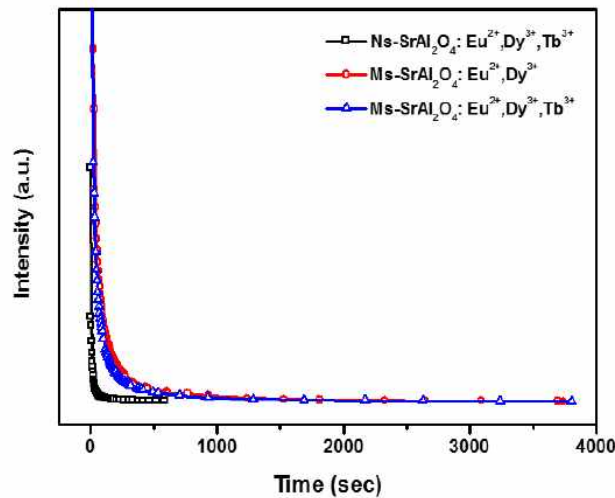


Fig. 6. Decay time of all samples

그림 76. 축광물질의 잔광시간을 측정한 그래프.

Figure 6은 합성한 축광물질의 잔광시간을 측정한 그래프이다. 마이크로 사이즈의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 는 66 cd/m^2 으로 가장 높은 휘도를 가지며, 잔광시간을 정의하는 휘도(320 mcd/m^2)와 비슷한 수치에서 54 mcd/m^2 까지 3807초의 매우 긴 잔광 시간을 가졌으며, 육안으로는 3시간정도까지 녹색 광을 유지하였다. 그러나 야간 시 효과를 나타내기 위해서는 8시간 이상이 필요하므로 이에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 Tb^{3+} 이외의 녹색 광을 내는 다른 dopant(Ce^{3+} , Mn^{2+})에 대한 모색이 이루어져야 할 것으로 생각된다. 또한 자동차 빛은 축광 물질이 야간 시에도 축광할 수 있는 입사광이 되므로 현 개발물질에 대한 자동차 빛에 의한 축광 성능과 잔광시간을 측정하여 현 3시간정도인 본 과제 개발물질이 성능을 충분히 발휘할 수 있는지에 대한 추가적인 고찰이 필요할 것으로 사료된다. 또한 차선에 쓰이는 색깔이 다양함을 고려할 때, 본 연구개발에서 고상법으로 마이크로 사이즈의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 을 합성 시 우수한 성능을 나타내는 결과가 고시인성의 백색이 필요한 차선의 축광 물질에서도 적용될 수 있는지에 대한 고찰이 필요하며 백색광을 내는 dopant를 첨가하여 합성함으로써 이러한 결과를 그대로 적용할 수 있으리라 예상한다.

라. 소수성 표면 코팅을 통한 수막 형성 억제 연구

(1) 소수성 표면 처리

아래 그림 76은 상용 글라스 비드를 HF 용액으로 표면거칠기를 변화시킨 후, 소수성 작용기를 지닌 실레인(silane) 단분자막을 코팅하는 모식도로써, 글라스 비드의 표면 젖음성을 조절할 수 있음.

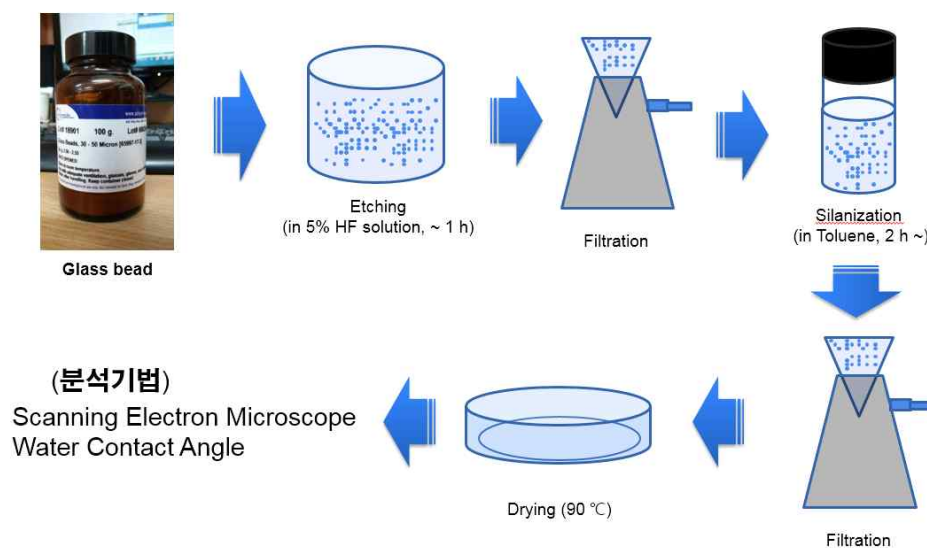


그림 77. 글라스 비드의 표면거칠기 개질 및 단분자막 코팅 모식도.

본 연구에서는 18개의 탄소체인 길이를 가지는 실레인 물질인 Octadecyltrichlorosilane (ODTS)를 상용 글라스 비드의 표면에 3시간 동안 코팅하여 표면을 소수성으로 개질하였음.

30 ~ 1000 μm 의 다양한 크기를 지니는 글라스 비드를 10 mM ODTS (toluene) 용액에 분산시켜 3시간 동안 무수상태의 상온에서 보관, 글라스 비드 용액을 거름종이에 부어 톨루엔 용매를 제거시켜주며, 에탄올을 이용하여 씻어줌. 거름종이에 걸러진 글라스 비드를 오븐에 보관하여 건조시킴.

아래 그림 77은 소수성 처리한 30-50 μm 크기를 가지는 글라스 비드를 실리콘 웨이퍼 위

에 분산 시킨 후 물방울을 떨어트리고 젖음성을 평가한 것으로 나타냄. 글라스 비드를 실리 콘 웨이퍼 위에 분산시킬 때는, 에탄올 용액에 글라스 비드를 분산시킨 후 피펫을 이용하여 표면에 1) drop-casting 법을 통해 코팅하여 에탄올 용액을 증발시키거나, 2) 여러 가지 rpm 영역에서 spin-coating 하는 두 가지 방법을 이용함.

Drop casting



Spin coating – 700 rpm



그림 78. Drop casting 및 spin coating (700 rpm)을 통해 분산시킨 글라스 비드 표면 위에서의 물방울 접촉각: (a) 일반 글라스 비드 (b) 소수성 글라스 비드.

글라스 비드에 10 mM ODTS를 처리한 뒤 물방울 접촉각을 측정한 결과, drop-casting 및 spin-coating 표면 위에서 모두 접촉각 120° 이상의 소수성 표면을 얻을 수 있었으며 이렇게 소수성 처리된 글라스 비드를 도료에 혼합하면 수막현상을 억제하여 우천 시 도료의 시인성을 향상시킬 수 있으리라 기대됨. 뿐만 아니라, 표면의 소수성을 더욱 증가시켜 글라스 비드가 물에 거의 젖지 않도록 하기 위하여 에칭을 통해 글라스 비드 표면의 거칠기를 조절하고 이를 소수성 개질하였음.

그림 78과 79는 글라스 비드를 5% HF 용액에 담지하는 시간에 따라 변화하는 글라스 비드의 표면 거칠기를 찍은 전자현미경 사진으로, 담지시간에 따라 표면 거칠기가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

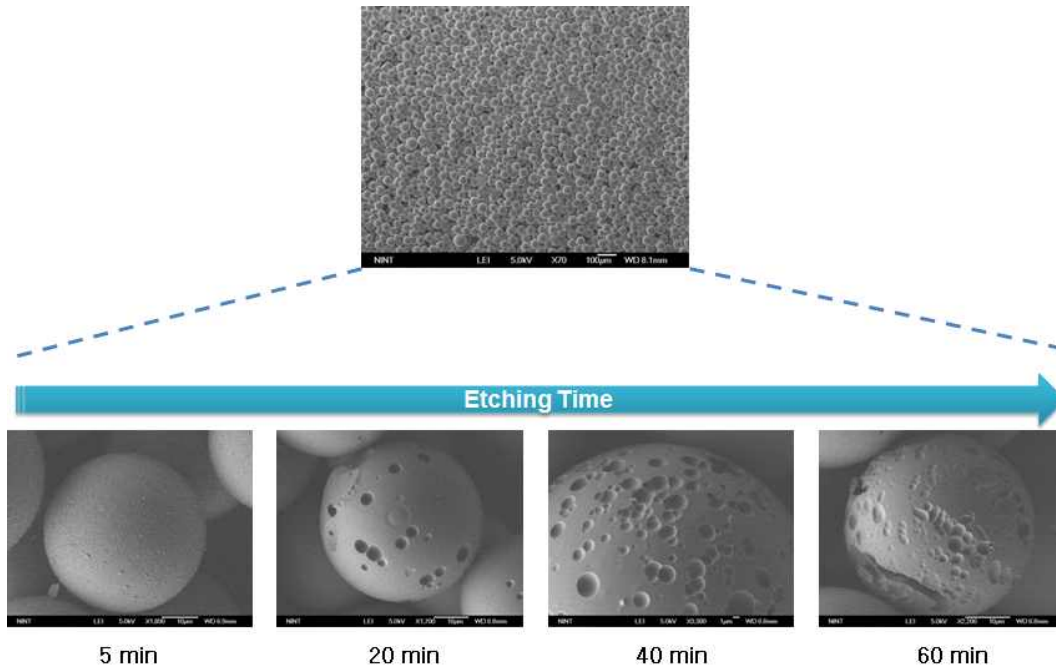


그림 79. 5% HF용액을 이용한 에칭 시간에 따른 글라스 비드의 거칠기 변화 전자현미경 사진.

5% HF용액에 1시간 동안 담지하여 표면 거칠기가 증가한 글라스 비드를 그림 22과 같이 10 mM ODTs (toluene)을 이용하여 3시간 동안 표면을 소수성 개질하고 실리콘 웨이퍼 위에 분산시킨 뒤 물방울 접촉각을 측정함.

그림 79는 drop-casting 및 spin-coating (700 rpm)을 통하여 표면에 분산시킨 초소수성 글라스 비드의 물방울 접촉각 그림으로, 에칭 전에 비해 물방울 접촉각이 150° 이상으로 크게 향상된 것을 볼 수 있는데 이는 에칭을 통해 글라스 비드 표면의 거칠기가 크게 증가했기 때문임.

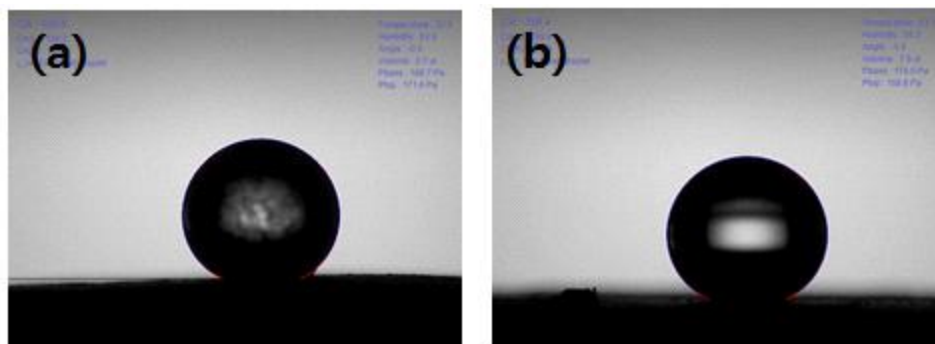


그림 80. 에칭 및 소수성 처리를 통해 초소수성으로 개질된 글라스 비드 표면에서의 물방울 접촉각: (a) drop-casting, (b) spin-coating (700 rpm).

30-50 μm 글라스 비드의 표면 에칭을 통해 접촉각을 더욱 크게 향상시켜 초소수성 글라스

비드를 얻을 수 있었음.

실제 차선 도료 표지용 유리알은 100 μm 이상의 크기와 넓은 크기 분포를 가지기 때문에 아래와 같은 크기 분포를 가지는 글라스 비드 샘플을 이용하여 글라스 비드의 표면 에칭과 소수성처리 실험을 수행하였으며, 각각의 sample 1, sample2, sample 3에 대한 광학현미경 이미지는 그림 80에 나타내었다.

Sample 1 : 300-600 μm (30-80%), 106-300 μm (10-40%), 600-850 μm (5-30%), 106 μm 이하 0-5%
굴절률 : 1.5-1.6

Sample 2 : 300-600 μm (40-90%), 150-300 μm (5-60%), 150 μm 이하 0-5%
굴절률 : 1.5-1.6

Sample 3: 200-800 μm
굴절률 : 1.7



그림 81. Sample 1, sample2, sample 3에 대한 광학현미경 이미지.

앞선 실험과 마찬가지로 5% HF용액에 1시간 동안 담지하여 표면 거칠기가 증가한 글라스 비드를 그림 22과 같이 10 mM ODTS (toluene)을 이용하여 3시간 동안 표면을 소수성 개질하고 실리콘 웨이퍼 위에 분산시킨 뒤 물방울 접촉각을 측정함.

그림 81은 5% HF 수용액 담지 시간에 따른 글라스 비드의 표면 거칠기 변화 전자현미경 이미지이다. 담지시간이 증가할수록 글라스 비드의 표면이 에칭되어 표면거칠기가 증가함을 알 수 있음.

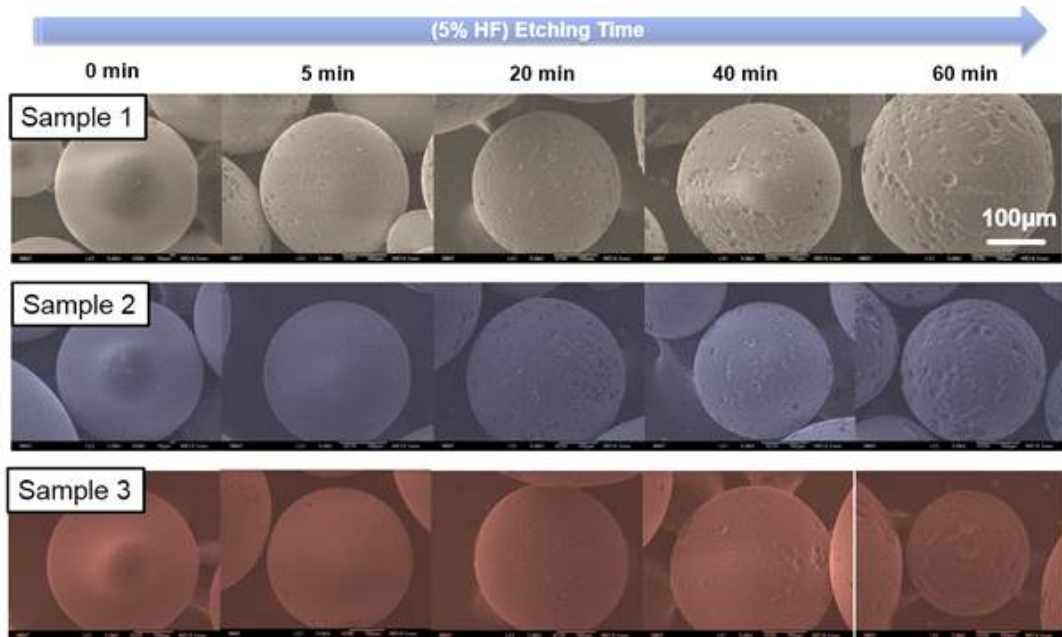
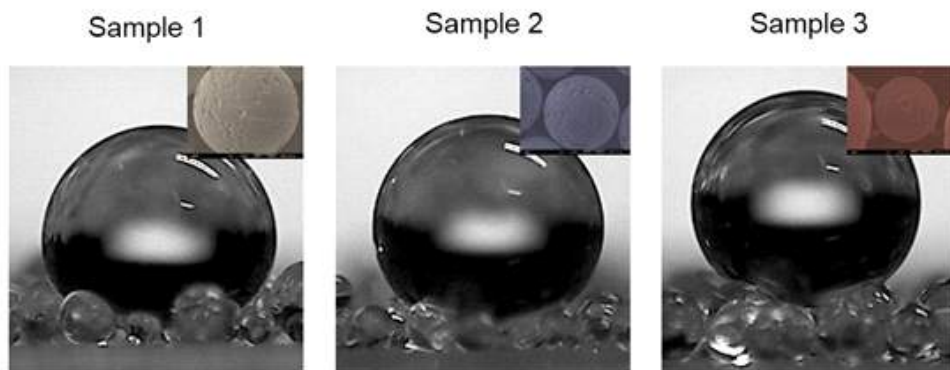


그림 82. 5% HF 수용액 담지 시간에 따른 글라스 비드의 표면 거칠기 변화 전자현미경 이미지.

각각의 샘플에 앞선 방법과 마찬가지로 ODS 처리하여 실리콘웨이퍼 위에 drop-casting 하여 접촉각 측정하여 그림 82와 같이 나타냄.



<HF etching 60 min & ODS (C18)>

그림 83. 에칭 및 소수성 처리를 통해 초소수성으로 개질된 글라스 비드 표면 위의 물방울 접촉각.

다양한 크기 분포를 가지는 글라스 비드의 경우에도 물방울 접촉각이 150° 이상인 초소수성 글라스 비드를 제작할 수 있었으며, 이는 일반 소수성 글라스 비드에 비해 더욱 쉽게 도료의 수막형성을 억제시킬 수 있음. 하지만 이처럼 소수성 혹은 초소수성 처리된 글라스 비드는 일반 글라스 비드에 비해 도료와의 혼합성이 좋지 않을 수 있고, 따라서 자동차가 도료 위를 지나가는 압력에 따라 쉽게 도료로부터 탈리될 수 있다는 문제점 가짐.

도료와 초소수성 글라스 비드와의 혼합성을 평가하기 위해 상기 샘플과 PDMS의 비율을 변화시켜 혼합도를 평가하고 이의 접촉각측정 연구를 수행하였으며, 그림 83에 비율을 1:10, 1:2, 1:1 무게비율로 혼합하여 글라스 비드의 분산도를 관찰한 결과를 도시함.

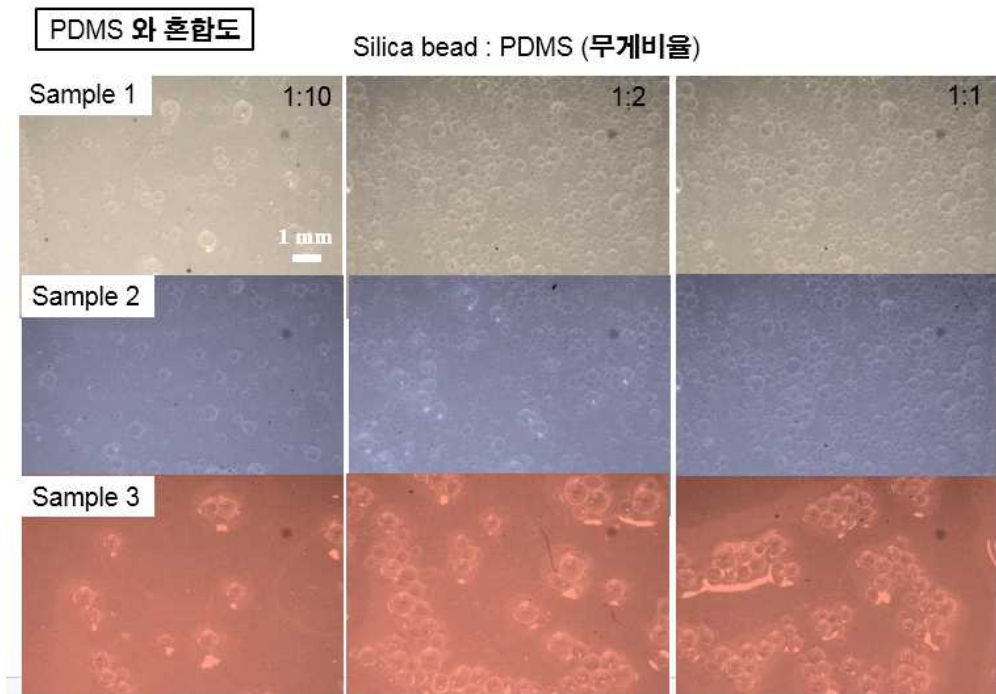


그림 84. 글라스 비드와 PDMS의 비율을 1:10, 1:2, 1:1 무게비율로 혼합한 글라스 비드의 광학현미경 이미지.

입자가 큰 sample 3에 비해 Sample 1,2 는 1:1 혼합 시 PDMS에 입자가 고르게 분포됨을 확인할 수 있었음. 이를 통해 약 100-200 μm 의 입자가 혼합된 글라스 비드가 큰 입자들 사이에서 열역학적으로 분산을 안정화하는 역할을 알 수 있었음. PDMS 와 PDMS와 글라스 비드가 1:1로 혼합된 샘플을 이용하여 물 접촉각을 측정한 결과를 그림 84에 표기함.

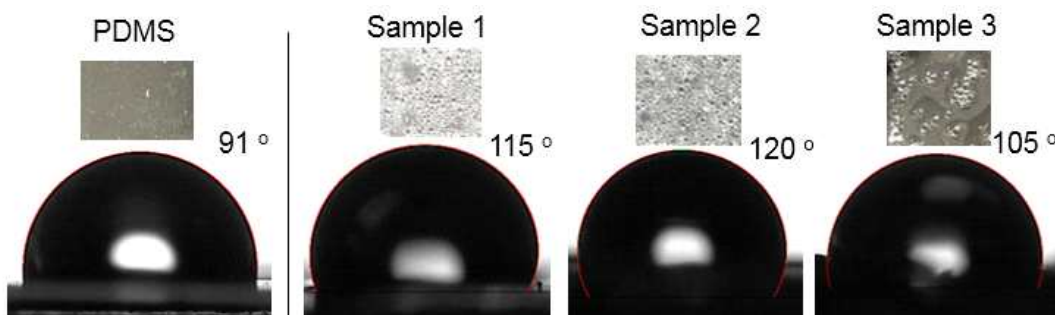


그림 85. PDMS와 글라스 비드가 1:1로 혼합된 샘플의 물방울 접촉각 이미지.

기존의 PDMS 는 접촉각이 90 도 정도 나오는 것에 비해, sample 2의 경우 글라스 비드의 고
른 분산으로 120 도의 소수성 특성이 있음을 확인함. 2차년도에는 실제 도료를 이용하여 초
수성 글라스 비드와의 혼합성을 증가시켜 글라스 비드가 도료로부터 쉽게 탈리되지 못하도
록 하는 연구를 진행함.

(2) 소수성 표면 코팅을 통한 수막 형성 억제 연구

실제로 사용되는 도료 표지 살포용 고휘도 유리알 (그림 85) 중에서 0.2~0.8 mm 의 크기와
1.7의 굴절률을 가지는 글라스비드를 이용하여 실제 실험을 진행함.



그림 86. 실제 도료 살포용 고휘도 유리알의 사진 및
광학현미경 사진.

고휘도 글라스비드의 표면을 그림 1과 같이 HF 5% 용액에서 3시간동안 표면을 에칭을 한 후
ODTS 처리를 통해서 초소수성 도료용 글라스비드를 제작함. 그림 86과 같이 에칭을 한 후에
는 표면의 거칠기가 증가하는 것을 주사 전자현미경 사진을 통해서 확인함.

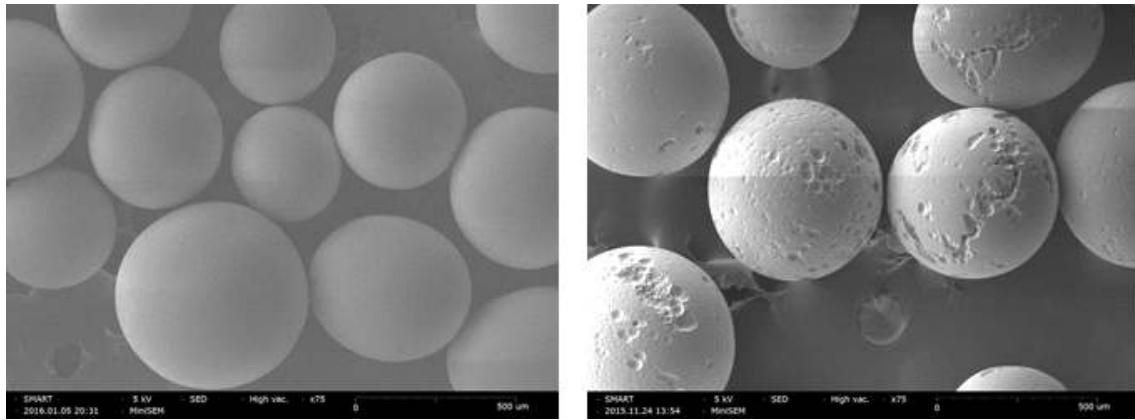


그림 87. HF를 이용하여 표면의 거칠기를 증가시킨 실제 도로 살포용 고휘도 글라스비드의 주사전자현미경 사진. 두 번째 사진에서 볼 수 있듯이 표면의 거칠기가 증가함을 확인할 수 있음.

아래와 같이 실제로 도로에 사용되는 수용성 노면표지용 도료를 이용하여 실험을 진행함. (그림 87)



그림 88. 실제 노면표지용 흰색 도료.(KSM6080 2종).

HF를 이용하여 표면의 거칠기만을 증가시킨 실제 도로 살포용 고휘도 글라스 비드와 노면표지용 도료를 섞어 만든 샘플에 대해서 물의 접촉각을 측정함. 그림 88에서 볼 수 있듯이, 초발수 성질이 부여되지 않은 글라스비드이기 때문에 물에 대한 접촉각이 0° 에 가까울 정도로 물이 바로 표면으로 스며드는 것을 관찰할 수 있었음. 이는 HF로 깎아진 유리 표면은 굉장히 친수성 성질을 나타내기 때문에 나온 당연한 결과라 판단됨. 그 후 이를 초발수 코팅된 글라스비드와 비교하였음.



그림 89. HF를 이용하여 표면의 거칠기만을 증가시킨 글라스비드와 도료 표지용 도료와의 혼합을 통해서 만든 샘플위에 물방울을 떨어뜨렸을 때의 광학 현미경 사진.

실제 도로용 고휘도 글라스비드에 ODTS 처리를 통해서 초소수성 성질을 부여하고 이와 노면 표지용 흰색 도료를 이용하여 샘플을 제작하고 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 그림 89는 샘플을 제작하는 과정에 대한 모식도이며, 우선 실제 도로를 대체할 플라스틱 표면 위에 노면표지용 도료를 코팅한 후, 초발수 특성을 나타내는 글라스비드를 균일하게 도포함. 그 후 이를 70 °C에서 건조시켜서 샘플을 얻었음. 샘플의 크기는 20 cm X 30 cm로 제작되었다.

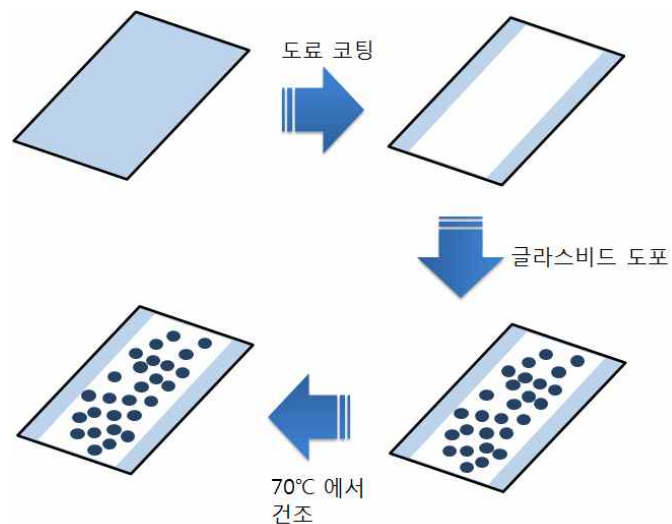


그림 90. 실제 사용되는 도료와 초발수 글라스비드를 이용하여 제작한 샘플의 모식도.

그림 90에서 볼 수 있듯이, 표면 위에 적당한 두께의 도료를 코팅하기 위해서, 가장자리 부분에 양면테이프로 두께 약 2센치 정도로 틀을 만들어 고정하였음. 그 후에 고정된 틀 안쪽으로 도료를 코팅한 후, 닥터블레이드 방법을 통해서 평평하게 페인트를 도포함. ODTS 처리

된 초발수 글라스비드를 균일하게 코팅하여 샘플은 만들고, 이를 70 °C로 세팅된 핫플레이트 위에서 건조시켜서 글라스비드를 페인트에 고정시킴.



그림 91. 크기 20cm X 30 cm 로 제작된 샘플. 가장 자리에는 페인트를 높이 도포하기 위해서 양면테이프를 이용하여 틀을 붙여서 만듦.

이와 같이 제작된 샘플에 대해서 물의 접촉각 측정실험을 진행하였다. 물방울 약 5 μ L를 떨어뜨려서 실험을 진행함. 그림 91에서 볼 수 있듯이 약 156° 의 높은 접촉각을 보임. 이는 초소수성 특성을 나타내는 지표인 150° 보다 높은 접촉각으로, 제작된 샘플은 HF를 이용한 표면 거칠기 증가와 ODTS 처리를 통해서 초소수성 성질을 보이는 것을 알 수 있음. 붉은색으로 염색된 물방울을 실제 제작된 샘플 위에 도포하게 되면 그림 91에서 볼 수 있듯이 구형의 모양을 그대로 유지하면서 위에 고정되어 있는 것을 알 수 있음.



그림 92. 직접 제작한 샘플의 물에 대한 접촉각 측정과 붉은 색 염료가 포함된 물방울을 샘플 표면 위에 떨어뜨렸을 때의 실제 사진.

이와 같이 제작된 샘플에 대해서 건조한 노면과 젖은 노면에 대해서 각각 재귀반사도를 측정하였다. 표준 측정방법인 KS M 6080 : 2014 시험 방법을 통해서 한국화학융합시험연구원에 측정을 의뢰하여 진행하였음. 이 표준은 교통 표지선을 그리는 데 사용하는 도료에 대한 것으로서 안료, 수지, 유리알, 충전용 재료 등을 원료로 사용한 노면 표지용 도료에 대하여

규정한다 라고 명시되어 있음. 우천 시를 가장한 젖은 노면에 대한 표준 측정방법이 정해져 있기에, 이를 활용함.

우선 처음으로 아무 처리되지 않은 도로 살포용 글라스비드와 노면 표지용 흰색 도료를 이용하여 제작된 샘플에 대해서 초기 재귀반사도 값을 측정하였음. 그림 92에서 볼 수 있듯이 받은 그대로의 글라스비드에 대해서는 건조한 노면에서 $80 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 의 값을 보여주었음. 이와 같이 낮은 측정값의 이유는 생산된 그대로의 유리알은 상대적으로 더러워진 표면을 가지고 있었기 때문으로 해석됨.

표면이 더러울때는 유리알 내부로 들어가는 빛이 산란되거나 흡수되는 경우가 많기 때문에 재귀반사도가 낮게 나온 것으로 판단되며, 표면이 더러운 경우에는 깨끗한 경우보다 소수성이 더욱 커지기 때문에 젖은 노면에 대해서도 재귀반사도가 상대적으로 적은 감소를 보였음 (20% 정도의 감소).

시 험 결 과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
재귀반사도 성능(건조한 노면 조건)-초기	$\text{mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$	-	80	KS M 6080 : 2014
재귀반사도 성능(젖은 노면 조건)-초기	$\text{mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$	-	64	KS M 6080 : 2014
* 용 도 : 제철용(국토부)				
비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인으 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서는 원본(등본 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.				

그림 93. 아무 처리되지 않은 도로 살포용 고휘도 유리알과 노면 표지용 흰색 도료를 이용하여 제작된 샘플의 건조한 노면과 젖은 노면에 대한 초기 재귀반사도 측정값.

아무 처리되지 않은 글라스비드와의 비교를 위해서 5 % HF 용액을 이용하여 표면 거칠기를 증가시킨 유리알과 차선 표지용 흰색 도료를 혼합하여 제작한 샘플에 대해서도 같은 방법으로 건조한 노면과 젖은 노면에 대해서 초기 재귀반사도 값을 측정하였음.

초기 글라스비드를 활용한 샘플에 대한 측정값보다 훨씬 높은 $181 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 을 보였다. 표면 거칠기가 증가함에도 불구하고 높은 건조한 노면에 대해서 높은 초기 재귀반사도를 보였음. 이는 산으로 깨끗하게 표면이 만들어지면서 훨씬 높은 측정값을 얻은 것으로 판단됨.

초소수성 글라스비드를 제작하기 위한 필요조건인 표면 거칠기 증가가 재귀반사도의 하락을 유도하지는 않는 것을 확인하였으나, 초소수성 처리가 되지 않고 단지 표면의 거칠기만을 증가시킨 유리알을 이용하였기에, 젖은 노면에 대해서는 56 % 정도의 큰 하락을 보이는 것을 확인할 수 있었음 (그림 93). 따라서 우천시에도 높은 재귀반사도를 유지하여 시인성을 높이기 위해서는 초소수성 처리가 반드시 병행되어야함을 알 수 있음.

시 험 결 과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
재귀반사도 성능(건조한 노면 조건)-초기	mcd/($\text{m}^2 \cdot \text{lx}$)	-	181	KS M 6080 : 2014
재귀반사도 성능(젖은 노면 조건)-초기	mcd/($\text{m}^2 \cdot \text{lx}$)	-	79	KS M 6080 : 2014
* 용 도 : 제출용(국토부)				
비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인인 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다.				
2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.				
3. 이 성적서는 원본(등본 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.				

그림 94. HF 용액을 이용하여 표면의 거칠기를 증가시킨 고휘도 유리알과 노면 표지용 흰색 도료를 이용하여 제작된 샘플의 건조한 노면과 젖은 노면에 대한 초기 재귀반사도 측정값.

최종적으로 HF 용액을 이용하여 표면의 거칠기를 증가시킨 후 ODS 용액과 반응시켜서 만든 초소수성을 나타내는 글라스비드와 노면 표지용 흰색 도료를 혼합하여 만든 샘플에 대해서도 건조한 노면과 젖은 노면에 대해서 재귀반사도를 측정하였음.

그림 94에서 볼 수 있듯이, 건조한 노면 조건에서 약 $161 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 의 값을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 기존의 표면 거칠기만을 증가시킨 샘플보다 약간 낮은 값을 가지는 것은 표면에 ODS를 이용하여 자가조립 단분자층을 만들어 초발수 성질을 부여하는 과정에서 유리알 내부로 들어가는 빛의 양이 감소하여 발생한 이유이거나 샘플을 제작하는 과정에서의 차이라고 판단됨.

표면의 거칠기를 증가시키고 초발수 처리까지 된 최종적인 샘플에서도 역시 높은 재귀반사도를 나타내는 것을 알 수 있으며, 여기서 주목해야할 점으로는 초발수 코팅을 하지 않은 샘플의 젖은 노면 조건의 재귀반사도 보다 훨씬 높은 $124 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 의 재귀반사도 측정값을 보였음.

초발수 처리된 유리알을 이용할 경우에는 물을 살포한 경우, 기존의 초발수 성질을 나타내지 않는 표면과는 다르게 수막이 형성되는 것을 억제함으로써 재귀반사도의 하락을 막을 수 있다는 당초 목표에 부합되는 결과라고 말할 수 있음.

우천 시 차선의 시인성 불량 문제를 해결함으로써 교통사고 위험을 줄일 수 있을 것으로 판단된다.(약 23% 감소) 흰색 도료 외에도 노란색 도료를 이용하여 샘플을 제작하고 같은 방법으로 실험을 진행하였음. 그림 95의 결과를 보게 되면, 흰색 도료를 이용한 경우보다는 낮지만 높은 수치인 $117 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 의 값을 보였으며, 노란색 도료를 이용하여 제작된 샘플 역시도 젖은 노면에 대해서 약 25.6%의 적은 감소를 보였음.

이와 같은 결과를 통해서, 표면이 초소수성으로 개질된 유리알을 이용하여 만들어진 차선에 대해서는 재현성 높게, 우천 시에도 높은 시인성을 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있었음.

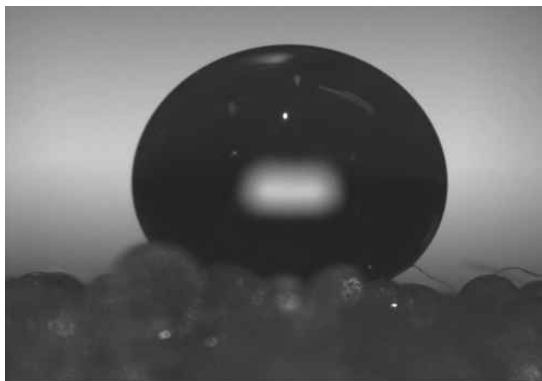
시 험 결 과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
재귀반사도 성능(건조한 노면 조건)-초기	mcd/ (m ² · lx)	-	161	KS M 6080 : 2014
재귀반사도 성능(젖은 노면 조건)-초기	mcd/ (m ² · lx)	-	124	KS M 6080 : 2014
* 용 도 : 제철용(국토부)				
비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인으 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서는 원본(등본 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.				

그림 95. HF 용액을 이용하여 표면의 거칠기를 증가시킨 고휘도 유리알과 노면 표지용 흰색 도료를 이용하여 제작된 샘플의 건조한 노면과 젖은 노면에 대한 초기 재귀반사도 측정값.

시 험 결 과				
시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
재귀반사도 성능(건조한 노면 조건)-초기	mcd/ (m ² · lx)	-	117	KS M 6080 : 2014
재귀반사도 성능(젖은 노면 조건)-초기	mcd/ (m ² · lx)	-	87	KS M 6080 : 2014
* 용 도 : 제철용(국토부)				
비 고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로써 전체 제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 성적서의 진위확인으 홈페이지(www.ktr.or.kr) 또는 QR code로 확인 가능합니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용 등으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서는 원본(등본 포함)만 유효하며, 사본 및 전자 인쇄본/파일본은 결과치 참고용입니다.				

그림 96. HF 용액을 이용하여 표면의 거칠기를 증가시킨 고휘도 유리알과 노면 표지용 노란색 도료를 이용하여 제작된 샘플의 건조한 노면과 젖은 노면에 대한 초기 재귀반사도 측정값.

-가공된 글래스 비드에 차량의 배기가스 및 타이어 분진이 영향을 줄수 있는 사항



<초소수성 글래스 비드>



<그을음이 코팅된 글래스 비드>

그림 1. 물방울이 각각 가공된 초소수성 글래스 비드와 그을음이 코팅된 글래스 비드 위에 떨어졌을 때의 사진.

초소수성으로 가공된 글래스 비드로 제작된 샘플에 대하여, 차량의 배기가스 및 타이어 분진의 영향을 확인하고자 다음과 같은 실험을 진행하였음. 배기가스와 타이어

분진이 달라붙는 조건과 비슷한 환경을 만들어주기 위하여, 양초를 이용하여 탄화 수소의 불완전한 연소로 발생하는 그을음을 초소수성 처리된 글래스 비드 위에 코팅 하였음. 그림 1에서 볼 수 있듯이, 그을음이 코팅되어있는 글래스 비드의 경우에도 초소수성을 유지하는 것을 확인할 수 있었음.(물에 대한 접촉각 $\sim 158^\circ$)



그림 2. 그을음이 코팅되어 있는 초소수성 글래스 비드 샘플에서의 물방울의 거동.

추가적으로, 그을음이 코팅된 샘플에 물방울을 떨어뜨린 후, 살짝 옆으로 기울이게 되면, 물방울이 쉽게 굴러떨어지는 것을 확인하였음.(그림 2) 결론적으로, 그을음이 코팅되게 되더라도 글래스 비드는 초소수성을 잃지 않으며, 물방울이 표면으로부터 쉽게 제거될 수 있음을 알 수 있었음.

(7쪽 중 제6쪽)

제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 목표 달성도

- ① 접촉각 150° 이상 달성 (목표 달성)
- ② 재귀반사도 우천시 백색 : $124 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$, 황색 : $87 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 달성 (목표 미달)
- ③ 휘도 및 잔광 시간: $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ - 휘도 ($320 \text{ mcd}/\text{m}^2 - 54 \text{ mcd}/\text{m}^2$, 1시간 이상)
- ④ 축광 캡슐: 100초간 $1,000 \text{ mcd}/\text{m}^2$ 이상의 값 유지 (목표 달성)
- ⑤ 내마모도 : Mica 필러를 수성 백색 도료용 도료와 혼합 후 도포, 건조하여 500 g의 하중, 5000 cycle 의 조건에서 40~100 mg 의 내마모도 (목표 달성)

제5장. 연구개발성과의 활용계획

- 고상법(solid state method)으로 합성된 마이크로 크기의 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 는 기존의 연구 수준에서 보고된 축광 물질보다 우수한 성능을 가지며, 특히 매우 높은 휘도의 녹색광을 발광하기 때문에 야간 주행 시 시인성이 요구되는 국도, 고속도로, 공항 등 도로용 도로에 다양하게 응용이 가능하며, 기타 비상장치의 안전지표로도 활용 가능함.

- 서스펜션 중합반응을 활용하여 제조된 축광 캡슐은 도로와의 상용성, 접착력이 우수할 뿐만 아니라 산성비 등 외부 환경 자극으로부터 축광물질을 캡슐화하여 야간 주행 시 시인성 향상에 매우 효과적일 것으로 기대함.

- 초발수성 글라스 비드는 초발수 특성으로 인해 수막현상을 배제할 수 있으며, 건조한 노면 조건에서 약 $161 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$, 젖은 노면에서도 $124 \text{ mcd}/(\text{m}^2 \cdot \text{lx})$ 의 재귀반사도 측정값을 달성함.

제6장. 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

제7장. 연구개발성과의 보안등급

제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

(1) 실험실 안전 실시 방안

안전한 연구 수행을 위해서 본 연구실, 학과, 대학 차원에서 여러 가지 활동을 하고 있으며, 아래에 해당 사항을 요약하였음.

- 모든 시약에 대한 MSDS (material safety data sheet) 보관 및 숙지
- 모든 분석기기 및 장비에 대한 SOP (standard operating procedure) 구비 및 활용의무화
- 모든 연구원의 의무적 안전 교육 참석 및 대학 차원의 정기, 특별 안전 점검
- 폐기물에 대한 분리 배출 의무화 (할로겐, 비할로겐, 산, 염기 4가지로 분리 배출/매월)
- 모든 연구원(대학원 및 학부연구원 포함)의 보험 수혜
- 안전관리 담당자 지정 및 비상연락망 작성, 비치

(2) 실험실 안전시설구축

안전한 실험실 운영을 위해서 위의 그림에 보인 바와 같이, 가스탱크 안전 고정장치, 안전 보호구 및 응급처치기트 보관함, 소화기, 시약의 성상 및 특징 별 별도 보관 및 벤트형 시약장(고휘발 및 대용량 유기용매)를 사용하고 있으며, 모든 합성 및 분석에서 후드시설 사용의무 (2010년 해당건물 리모델링으로 후드 및 벤치시설 전부 교체)화 하고 있음. 또한 응급 시 세척을 위한 응급 샤워 시설을 각 층마다 설치하여 사용 중에 있음.

□ 연구실 안전관리 항목

순	항 목	적 용 범 위	관련기관	비고
가	연구실 일일안전점검 (매일)	과학기술분야 모든 연구실	연구실사용자	
	연구실 정기안전점검 (년 1회)	과학기술분야 모든 연구실	안전진단 전문업체	
	연구실 정밀안전진단 (2년 1회 이상)	유해물질 및 유해인자 취급 연구실 정기점검 결과 추가점검 필요 연구실	안전진단 전문업체	
다	연구활동종사자 안전교육	과학기술분야 연구활동종사자 신규(2시간), 정기(6시간) 교육	국가과학기술인력 개발원(KIRD) 외	
라	연구종사자 건강검진 (매년 실시)	유해물질 취급 연구활동종사자	특수건강 검진기관	
마	연구실 안전공제 (매년 가입)	과학기술분야 연구활동종사자	교육시설 재난공제회	

가. 연구실 정기 안전점검, 정밀안전진단

1) 대상 연구실

- 과학기술분야 모든 연구실
- 연구개발활동에 「유해화학물질 관리법」 제2조제7호에 따른 유해화학물질을 취급하는 연구실
- 연구개발활동에 「산업안전보건법」 제39조에 따른 유해인자를 취급하는 연구실
- 연구개발활동에 과학기술부령이 정하는 독성가스를 취급하는 연구실

나. 연구실 안전교육

1) 교육대상

- 과학기술분야 연구실에 종사하는 연구활동종사자 전원
- 연구실(실험실습실)을 출입하는 자(대학생, 대학원생, 교수, 연구원)

2) 안전교육 시간

- 학기별 6시간 과학기술분야 전문 교육기관(국가과학기술인력개발원)을 통한 온라인 교육 시행

제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적

구분 번호 (논문/ 특허/ 기타)	논문명/특허명/기 타	소속 기관명	역할	논문 게재 지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/ 인용 횟수 등)
1	특허	축광 폴리머 비드, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 도료	경북대학교	참여기관	국내특허 10-2015-0082683	-	2015.06.11.	단독사사 출원
2	특허	축광 폴리머 비드의 제조방법, 이로부터 제조된 축광 폴리머 비드	경북대학교	참여기관	국내특허 10-2016-0015079	-	2016.02.05	중복사사 출원
3	특허	초발수 글라스비드 및 그 제조 방법	포항공과대학교	참여기관	국내특허 10-2015-0081637	-	2015.06.10	단독사사 출원
4	논문	Magnetorheological Elastomer Films with Tunable Wetting and Adhesion Properties	포항공과대학교	교신저자	ACS Applied Materials & Interfaces	7.145	2015.09.09	단독사사 SCI
5	논문	Anti-icing characteristics of superhydrophobic surfaces investigated by quartz crystal microresonators	포항공과대학교	참여기관	Journal of Chemical Physics	2.894	2015, 142, 041102	단독사사 SCI
6	논문	Highly stable superhydrophobic surfaces under flow conditions	포항공과대학교	참여기관	Applied Physics Letters	3.142	2015, 106, 011605	단독사사 SCI
7	논문	Nanomechanical analysis of the adsorption and desorption of water vapor on porous surfaces	포항공과대학교	참여기관	RSC Advances	3.289	2015.09.16	단독사사 SCI
8	논문	PVP-b-PEO block copolymers for stable aqueous and ethanolic graphene dispersions	경북대학교	참여기관	Journal of Colloid and Interface Science	3.782	2016.01.15. 464,25-35	중복사사 SCI
9	논문	Amphiphilic Fluorinated Block Copolymer Synthesized by RAFT Polymerization for Graphene Dispersions	경북대학교	참여기관	Polymers	2.944	2016.03.22. 8, 101-112	중복사사 SCI
10	논문	A study of adhesion forces between vinyl monomers and graphene surfaces for non-covalent functionalization of graphene	경북대학교	참여기관	Carbon	6.198	2016.05.24 107, 74-76	중복사사 SCI

11	논문	차선의 시인성 향상을 위한 SrAl ₂ O ₄ : Eu ²⁺ , Dy ³⁺ 축광 마이크로 캡슐화에 관한 연구	경북대학교	참여기관	Journal of Adhesion and Interface	-	2016.09.30. 17(3) 110-116	단독사사	비SCI
----	----	--	-------	------	-----------------------------------	---	------------------------------	------	------

제11장. 기타 사항

(7쪽 중 제7쪽)

제12장. 참고 문헌

- [1] <http://www.wired.co.uk/article/glow-in-the-dark-highway-launches.4>
- [2] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc. 143 (8), 2670-2673, (1996).
- [3] 이창근, 이현석, 오흥운, 한국도로학회 논문집 2012, 14권, 9-16.
- [4] 정인우, 김현석, 황동섭, 유혜진, 김진태, 이재룡, 한국부식방식학회, 9(6), 265-269, (2010).
- [5] K. Wayne Lee, S. A. Cardi, II, S. Corrigan (1999). Implementation and evaluation of traffic marking recesses for application of thermoplastic pavement markings on modified open graded friction course (Report No. URI-CVET-97-2). Retrieved New England Transportation Consortium Website: http://www.uvm.edu/~transctr/pdf/netc/netcr23_95-3.pdf.
- [6] C. G. Lee, H. S. Lee, H. U. Oh, Korea. Soc. Road. Engineers. 14(1), 9-16 (2012).
- [7] SWARCO AG, Retroreflective Road Markings presentation, euroadbead, Dec. 2007 <<http://www.euroadbead.eu/wp-content/uploads/2015/04/SWARCO-presentation-glassbeads-dec07.pdf>>
- [8] H. Dvir and M. Gottlieb, "Effect of silane sizing on polymer-glass adhesion." International Committee on Composite Materials, ICCM17 proceedings 2007.
- [9] L. R. Gilbert, A. J. Ouderkerk, "Metal-coated multilayer mirror." U.S. Patent No. 5,699,188. 16 Dec. 1997.
- [10] N. Sombatsompop, K. Chaochanchaikul, J. Appl. Polym. Sci. 96, 213-221 (2005).
- [11] R. P. Thornton, R. G. Elliman, J. S. Williams, J. Mater. Res. 5(5), 1003-1012

(1990).

[12] R. Bacero, D. To, J. P. Arista, M. K. Dela Cruz, J. P. Villaneva, F. A. Uy, J. Eastern. Asia. Soc. Transp. Stud. 11(0), 1726–1744 (2015).

[13] X. Li, H. Wang, L. Guan, Y. Fu, Z. Guo, K. Yuan, L. Tie, Z. Yang, F. Teng, J. Rare. Earths. 33(4), 346–349 (2015).

[14] Y. C. Kang, S. B. Park, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, J. Phys. Chem. Solids. 60(3), 379–384 (1999).

[15] T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, Y. Murayama, J. Electrochem. Soc. 143(8), 2670–2673 (1996).

[16] P. F. Smet, N. Avci, K. V. den Eeckhout, D. Poelman, Opt. Mater. Express. 2(10), 1306–1313 (2012).

[17] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, Prog. Polym. Sci. 38(8), 1232–1261 (2013).

[18] M. Uyanik, “Synthesis and characterization of TiO₂ nanostars.” PhD Thesis. Saarland University, Saarbrücken, 2008, 199 pp

[19] C. W. Yi. J. Korean. Inst. Illum. Elect. Installation Eng. 25(2), 32–42 (2011).

[20] I. P. Sahu, D. P. Bisen, N. Brahme, R. K. Tamrakar, J. Radiat. Res. Appl. Sci. 8(1), 104–109 (2015).

[21] D. P. Bisen, R. Sharma, Luminescence 31, 394–400 (2016).

[22] S. B. Mishra, A. K. Mishra, A. S. Luyt, N. Revaprasadu, K. T. Hillie, WJvdM Steyn, E. Coetsee, H. C. Swart, J. Appl. Polym. Sci. 115(1), 579–587 (2010).

[23] R. E. Rojas-Hernandez, F. Rubio-Marcos, E. Enriquez, M. A. De La Rubia, J. F. Fernandez, RSC Adv. 5(53), 42559–42567 (2015).

[24] Y. J. He, “Preparation of polyaniline/nano-ZnO composites via a novel Pickering emulsion route.” Powder. Technol. 147(1), 59–63 (2004).

[25] Dimple P. Dutta, R. Ghildiyal, A. K. Tyagi, J. Phys. Chem. C, 113, 16954–16961 (2009).

-
- [26] Wonkeun Chung, Hong Jeong Yu, Sun Hee Park, Byung-Hee Chun, Jihyun Kim, Sung Hyun Kim, J. Crystal Growth, 326, 73-76 (2011).
- [27] Guoping Dong, Xiudi Xiao, Liaolin Zhang, Zhijun Ma, Xin Bao, Mingying Peng, Qinyuan Zhang, Jianrong Qiu, J. Mater. Chem., 21, 2194-2203 (2011).
- [28] Tuomas Aitasalo, Jorma Holsa, Hogne Jungner, Mika Lastusaari, Janne Niittykoski, J. Alloys and compounds, 341, 76-78 (2002).
- [29] Kyeong Youl Jung, Kook Hyun Han, Electrochem. Solid-State Lett., 8, H17-H20 (2005).
- [30] Ruifang Zheng, Lin Xu, Weifeng Qin, Jiansheng Chen, Biao Dong, Ligong Zhang, Hongwei Song, J. Mater. Sci., 46, 7517-7524 (2011).
- [31] M.Yu, J.Lin, J.Fang, Chem. Mater., 17, 1783-1791 (2005).
- [32] Huan Wang, Min Yu, Cuikun Lin, Xiaoming Liu, Jin Lin, J. Phys. Chem. C, 111, 11223-11230 (2007)
- [33] Woo-seuk song, Heesun Yang, J. korean ceramic society, 48, 447-453 (2011).
- [34] XIAO Liyuan, XIAO Qin, LIU Yingliang, J. rare earths, 29, 39-43 (2011).
- [35] Tianyou Peng, Liu Huajun, Huanping Yang, Chunhua Yan, Materials chemistry and physics, 85, 68-72 (2004).
- [36] C.-H.Hsu, C.-H. Lu, Advances in applied ceramics, 108, 149-154 (2009).
- [37] Jung-Sik Kim, Journal of Ceramic Processing Research., 10, 443-447 (2009).
- [38] Chengkang Chang, Zhaoxin Yuan, Dali Mao, Journal of Alloys and Compounds, 415, 220-224 (2006).
- [39] Abanti Nag, T.R.N Kutty, J. Alloys and compounds, 354, 221-231 (2003).
- [40] Hyunho Shin, Shafqat Ullah, Kwanghyun Chung, J. Alloys and compounds, 544, 181-187 (2012).
-

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

작성 요령(제출 시 삭제할 것)

1. 본문 작성

- 가. 본문의 순서는 1, 가, (1), (가), ①, ㉠ 등으로 하고, 장은 17포인트 고딕 계열, 절은 15포인트 명조 계열, 본문은 11포인트 명조 계열로 합니다. 다만, 본문의 내용 중 중요 부문은 고딕 계열을 사용할 수 있습니다.
- 나. 장은 원칙적으로 페이지를 바꾸어 시작합니다.
- 다. 본문은 11포인트 가로로 작성합니다.
- 라. 쪽 번호는 하단 중앙에 표기하되, 11포인트로 합니다.
- 마. 각주는 해당 쪽 하단에 8포인트로 표기하며, 본문과 구분합니다.
- 바. 쪽수는 편집 순서 2의 제출문부터 시작합니다. 이 경우 삽입물이 있을 때에는 그 삽입물의 크기에 관계없이 1면을 한 쪽으로 하여 일련번호를 붙입니다.
- 사. 한글·한문·영문을 혼용합니다.
- 아. 뒷면지에 주의문을 넣습니다.
- 자. 참고 문헌(reference) 인용의 경우 본문 중에 사용처를 반드시 표시하여야 합니다.

2. 연구개발과제의 개요는 연구개발의 목적, 필요성 및 범위 등을 기술하며, 선정 당시 「연구개발계획서」와 전년도 제출하였던 「연차실적·계획서」또는 「단계 실적·계획서」의 내용과 동일하게 작성합니다.

3. 국내외 기술 개발 현황은 최종보고서 작성 시점까지의 국내외 관련 분야에 대한 기술 개발 현황과 연구 결과가 국내외 기술 개발 현황에서 차지하는 위치 등을 기술합니다.

4. 연구 수행 내용 및 성과

- 가. 이론적, 실험적 접근 방법, 연구 내용, 연구 결과를 기술합니다.
- 나. 등록·기탁 대상 연구개발성과에 대해 자세한 내용과 등록·기탁 번호를 기술합니다.
- 다. 연구개발성과는 기술적 성과(기술 수준 및 기술 개발 성과, 연구 실적물 등)와 경제적 성과[개발 기술, 제품 개발을 통한 생산성 향상, 시장점유율(%), 매출액 증대, 고용 창출, 관련 산업 기여도 등]를 간략히 기술합니다.
- 라. 총괄과제가 있는 경우 세부과제별 결과를 종합 분석하고 고찰한 결론을 기술합니다.

5. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

- 가. 연도별 연구목표 및 평가 착안점에 입각한 연구개발 목표의 달성도 및 관련 분야의 기술 발전에의 기여도 등을 기술합니다.
- 나. 기여도 작성은 관련 분야에 대한 기술 개발 현황과 비교하여 달성된 연구목표가 국내외 기술 개발 현황에서 차지하는 위치, 우월성, 기여한 점 등을 구체적인 근거를 제시하여 기술합니다.

6. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황은 해당과제 연구개발 시작부터 최종 연구 종료 시점까지 현금으로 구입한 1개(건)당 3천만원(부가세 포함) 이상의 연구시설·장비 및 3천만원 미만이라도 공동 활용이 가능한 연구시설·장비로 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 시설·장비를 기재합니다.

7. 연구개발과제의 대표적 연구 실적은 총 연구기간 중 발표(게재 확정 포함)된 대표적 연구실적(논문, 특허 등)을 5건 이내로 기재합니다.

210mm×297mm[백상지(80g/㎡) 또는 중질지(80g/㎡)]