J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 33, No. 3. September, 2016. 483~491
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2016.33.3.483

친수 및 높은 광투과 기능을 함유한 나노실리카 코팅액의 내구성 향상을 위한 수소이온 농도에 따른 TEOS의 반응 연구

이 수[1,†] · 천성일[2] · 황 헌[3]

[1]창원대학교 화공시스템공학과
[2]전자부품연구원 시스템 로버스트연구센터
[3]성균관대학교 생명공학부 바이오메카트로닉스전공

(2016년 6월 20일 접수; 2016년 8월 8일 수정; 2016년 9월 20일 채택)

Effect of proton concentration in TEOS to improve durability of hydrophilic and high light transmittance properties of nanosilica coating

Soo Lee[1,†] · Sung Il Chan[2] · Heon Hwang[3]

[1]*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea*
[2]*Robust Components & System Research Center, KETI, Seoungnam, 463-816, Korea*
[3]*Department of Bio-Mechatronics Engineering, Sungkyunkwan University, 440-746, Korea*
(Received June 20, 2016; Revised August 8, 2016; Accepted September 20, 2016)

요 약 : 나노실리카가 코팅된 유리 표면은 나노실리카 표면에 존재하는 친수성 수산기로 인해 방담성이 매우 증가하나, 실외에 설치된 유리에 코팅된 경우는 비에 의해 씻겨 나가 방담 특성의 내구성이 급격히 감소한다. 또한 나노실리카가 코팅된 유리 표면의 토폴로지는 광투과율 또는 반사방지 특성을 좌우하는 매우 중요한 인자이다. 이러한 나노실리카 코팅의 특성에 관한 내구성을 향상시키기 위하여 가교제로 테트라에틸오르소실리케이트 (TEOS)를 사용하여 나노실리카 (Ludox) 현탁액으로 친수성 나노실리카 피막을 제조하였다. 산성 또는 염기성 수용액 중에서의 TEOS의 가수 분해 최적 조건도 물에 대한 접촉각 측정을 통하여 조사하였다.

pH=4의 산성 조건에서 1.5 wt% 나노실리카-TEOS 코팅액으로 얻은 최종 투명한 친수성 코팅층은 매우 향상된 친수성에 대한 내구성뿐만 아니라, 코팅하지 않은 유리에 비해 약 2 % 포인트 정도 높은 가시광투과율을 나타내었다.

Abstract : Even though the antifogging property of nanosilica coated glass surface is highly increased due to the hydrophilic hydroxyl groups on nanosilica surface, the durability of this property on outdoor glass was diminished rapidly after rain washing. In addition the topology of nanosilica coated glass surface plays very important roles to control an light transmittance or antireflection property. To improve these coating durability and characteristics a hydrophilic nanosilica coating on glass was prepared by coating with 1.5 wt% of nanosilica (Ludox) suspension

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

in the presence of hydrolyzed tetraethylorthosilicate (TEOS). The optimum hydrolysis condition of TEOS in acidic or basic aqueous solution was also examined by contact angle measurement.

The final transparent hydrophilic coating layer coated with nanosilica-TEOS in acidic condition (pH=4) showed much improved durability of hydrophilic surface as well as higher visible light transmittance than original uncoated glass by 2 % point.

Keywords : TEOS, Proton concentration, Antireflection, Durability, Nanosilica, Transmittance

1. 서 론

태양광 에너지 산업에서 가장 중요한 기술은 에너지 밀도가 매우 낮기 때문에 태양광 전지의 광투과 효율을 높일 수 있는 반사 방지 (antireflection, AR) 기술이 필수적이다.

AR 기능을 가진 구조는 1971년 Kunze 등에 의하여 나방의 눈의 각막구조로 부터 처음 발견되었으며, 굴절률이 다른 여러 층의 구조가 빛의 반사를 방지하는 것으로 알려져 있다[1] 이러한 AR 기능을 인공적으로 도입하는 방법은 19세기 Rayleigh에 의해서 시작되었으며, 유리 기판에 고굴절 소재와 저굴절 소재를 교대로 코팅하여 반사율을 낮추는 것이 일반적이다[2-3]. 또한, 태양광 전지의 반사율은 소재의 굴절률 외에 태양광 전지의 표면에 의해서도 영향을 받는다[4]. 표면이 매끄럽지 못하면 표면에서 다중 반사가 일어남으로써 반사율이 감소한다. 이의 해결을 위하여 최근의 대부분 실리콘 태양광 전지는 lithography 법[5], etching법[6-7], self assembly법[8] 등에 의해 표면을 texturing 하기도 한다.

이에 더하여, 태양광 전지는 외부에 노출되어 있어 산성비로 인한 집광판 표면을 부식시키는 문제를 포함하여 공기 중의 오염물질과 각종 조류 및 곤충의 분비물 등이 집광판에 부착되어 태양광의 광투과 효율을 급격히 저하시키기 때문에 방오성, 방담성 등을 향상시킬 수 있는 기술에 관한 관심도 매우 높다.

기재의 방오성 또는 방담성을 향상시키기 위해서 기재의 표면을 친수화하는 것이 필요한데 이미 알려진 친수성이 우수한 물질을 사용하는 기존 기술은 표면의 친수 상태를 장기간 유지할 수 없는 단점을 가지고 있다. 또한, TiO_2와 같은 광촉매를 이용하여 자외선 또는 가시광선 영역의 빛의 조사에 초친수 도막의 형성을 일으키는 방법 등[9-12]도 알려졌으나. 자외선 및 가시광선 하에서 많이 사용되는 광촉매인 TiO_2는 유기물과 반응하는 기능도 보유하고 있어 유기 재료의 코팅에 사용될 경우 기재의 변형 또는 분해를 일으킬 수 있으며, 빛이 없는 밤에는 광촉매 기능이 사라져 친수화되지 못하고 소수성을 나타내게 되어 자기세정 기능을 상실하게 되는 단점을 가지고 있다. 최근에는 정전기적 인력을 이용한 SiO_2-TiO_2 복합필름을 기재 표면에 도입하여 물에 대한 접촉각을 10° 이하로 유지하는 자기세정 특성이 있는 도막을 얻기도 하였으며[13-14]. TiO_2의 성능을 개선하기 위하여 PEG사용하여 nanoporous한 구조를 도입하여 자외선이 필요 없는 방담기능 필름에 관한 내용도 발표하였다[15]. 또한 SiO_2를 이용한 방담과 AR 기능을 부여하는 연구가 많이 진행되고 있으며[16], 국내에서도 최근 60 nm의 중공 실리카 입자인 Thrylya 4110을 이소프로판올에 분산한 후 실란 커플링제와 혼합하여 고분자 필름용 친수성도막의 제조에 관한 특허를 등록하기도 하였으나 광투과도를 크게 증가시키지는 못하였다[17].

이러한 기존의 친수화 코팅 방법의 단점을 개선하고자 친수성 나노실리카를 이용한 방담기능과 자기세정기능에 의한 오염방지 기능 및 표면 texturing을 통한 광투과도를 증진시킬 수 있으며 내구성이 향상된 친수성 코팅제 조건을 확립하기 위한 연구를 수행하였다. 즉 실란 가교제를 이용한 유리 기재와 나노실리카의 결합 조건을 조사하고, 최적의 조건에서 코팅된 기재를 열처리를 실시한 후 도막의 친수성과 광투과도 향상을 측정하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

본 연구에서 태양광 전지용 유리와의 접착력을

향상시키기 위하여 사용된 가교제는 Aldrich Chemical사의 Tetraethy orthosilicate (TEOS)를 사용하였다.
AR 기능 및 친수성을 나타내기 위하여 사용된 나노실리카는 Aldrich Chemical사의 30 wt% Ludox 수분산액을 사용하였으며, pH 조건 설정을 위해 Junsei사의 *p*-toluene sulfonic acid(PTSA)를 사용하였고, NH_4OH와 유리의 세척을 위한 에탄올은 Duksan Chemical사의 시약을 그대로 사용하였다.

2.2. TEOS의 가수분해

10 wt% TEOS/에탄올:물(8:1)용액을 제조한 후 상온에서 가수분해를 실시하였다. 가수분해 시킨 용액을 와이프올로 slide glass(독일 Marienfeld사)에 3회 도포한 후 상온에서 충분히 경화시킨 후 분석용 시료로 사용하였다. 도포 전 slide glass는 에탄올에 세척한 후 상온에서 완전히 건조하여 사용하였다. 또한, PTSA와 NH_4OH로 용액을 각각 pH=4 및 pH=9로 조절하여 가수분해 시간에 따른 용액을 유리 표면에 도포하여 물에 대한 접촉각 측정용 시료를 제작하였다.

2.3. 나노실리카-TEOS 코팅액의 제조

유리와의 접착력을 향상시키기 위하여 pH=4에서 24 h 가수분해 한 10 wt% TEOS/에탄올-수용액을 2g, 물 30 g과 필요량의 30 wt% 나노실리카 분산액 혼합한 후 에탄올로 총량이 100 g이 되도록 조제한 후, PTSA 또는 NH_4OH로 pH를 조절한 후 와이프올로 slide glass(독일 Marienfeld사)에 3회 도포한 후 상온에서 충분히 경화시킨다.

2.4. 분석기기 및 분석방법

친수성을 확인하기 위하여 코팅액이 도포된 slide glass 표면의 물에 대한 접촉각을 contact angle meter(일본, ARMA, G-1)을 사용하여 측정하였으며, 코팅 친수 내구성을 확인하기 위하여 다음의 두가지 방법을 사용하였다. (방법 1) 분무기를 이용해 10 cm 떨어진 지점에서 slide glass에 충분히 분사한 후 표면의 김서림 특징과 접촉각을 확인하는 방법을 반복하여 수행하거나, (방법 2) 마른 Kimwipes와 젖은 Kimwipes을 이용해 코팅액이 도포된 slide glass의 표면을 100회 일정한 힘으로 문지른 후, UV/VIS spectrophotometer(일본, Shimadzu, UV-2100)을 이용해 광투과도를 측정하여 확인하였다. 또한, 코팅 표면의 형상은 전자주사현미경(Field emission scanning electron microscopy; TESCAN Co., FE-SEM MIRA Ⅱ LMH)으로 측정하였다. 광택도(일본, Horiba, IG-331)를 측정하여 AR 기능도 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

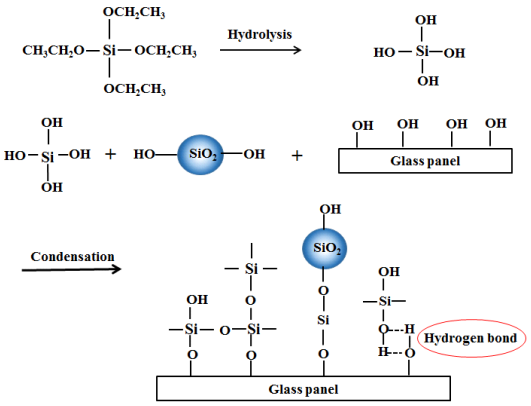
3.1. TEOS의 pH에 따른 가수분해

수소이온농도에 따른 TEOS의 가수분해 조건을 설정하기 위하여 TEOS : EtOH/water = 1 : 8/1의 비로 10 wt% 용액을 제조한 후 각각 *p*-toluene sulfonic acid와 NH_4OH를 사용하여 pH=4 및 9의 조건으로 slide glass에 도포한 뒤 20°C에서 시간에 따른 contact angle의 변화를 측정하였다. TEOS 자체의 pH는 6 정도 이었으며, 물에 대한 접촉각은 45° 로 slide glass의 물에 대한 접촉각과 비슷한 수치를 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 산성에서 가수분해한 TEOS의 경우 contact angle이 45° 에서 시작하여, 24 h이 경과하였을 때 21° 로 가장 낮은 contact angle을 나타내었으며, 그 이후로 접촉각을 유지하는 것으로 보아 24 h 정도면 가수분해가 완료됨을 알 수 있었다. 그러나, 염기성의 조건에서는 8 h이 경과하였을 때 친수성을 나타내는 듯 보였으나 그 이후로는 contact angle이 일관성을 보이지 않고 상승하는 결과를 보였다. 그

Table 1. Contact angle of hydrolyzed TEOS in EtOH-H_2O

hydrolysis Time (h)	Contact Angle (°)	
	pH 4	pH 9
0	45	35
0.5	43	35
1	46	40
2	43	32
3	43	48
4	40	38
8	41	25
12	48	32
24	21	36
48	23	31
72	20	34

후로는 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 가수분해와 축합반응이 동시에 일어나기 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 TEOS의 최적 가수분해 시간이 40~50 min이 경과하였을 때라고 밝힌 Naviroj의 결과와는 상이한 내용이다[18]. 그러므로 최적의 가수분해는 pH=9인 염기성의 경우는 가수분해와 축합 반응이 초기부터 동시에 발생하기 때문에, pH=4인 산성조건에서 24시간 정도가 가장 적절하다고 결론 지을 수 있다.



Scheme 1. Coupling reaction of hydrolyzed TEOS with glass and nanosilica.

3.2. pH 변화에 따른 나노실리카-TEOS 코팅액의 친수성 및 내구성

용액의 수소이온농도가 나노실리카가 함유된 나노실리카-TEOS 코팅액의 가수분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 PTSA로 pH=4 조건에서 24 h 이상 가수분해한 10 wt% TEOS 용액 2 g에 30 wt% 나노실리카 분산액 10 g, 물 30 g 및 에탄올 58 g을 넣고 PTSA와 NH_4OH를 통해 pH를 4, 7, 10으로 조절하여 유리에 도포한 후 1 h 정도 경화시켰다. 내구성을 확인하기 위하여 실험 방법1인 물 분무 실험을 실시한 전 후의 도포된 glass의 물에 대한 접촉각을 측정한 후 반복 실험을 실시한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 초기 접촉각은 어느 경우나 2° 로 초친수를 나타내었으며, 산 조건으로 도포한 glass가 친수성을 보다 오래 유지하였다. 이는 산성 조건에서 TEOS의 유리와 나노실리카에 대한 결합력이 중성과 염기성 조건보다 조금 더 우수하게 나타났으며, 이는 가수분해된 TEOS가 나노실리카 및 유리표면과의 축합반응을 통한 가교결합이 보다 많이 일어났음을 의미하는 것이다.

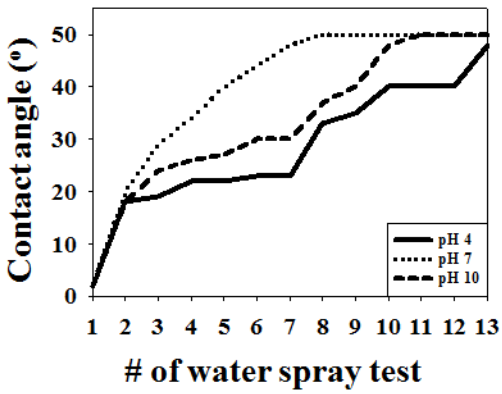


Fig. 1. Contact angle of glasses coated with TEOS solution under various pH's.

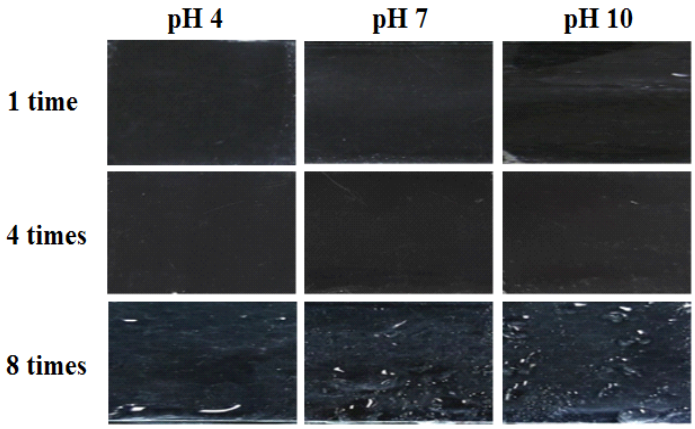


Fig. 2. Photos of coated glass surfaces after water spray test.

pH 변화에 따른 나노실리카-TEOS 코팅액에 도포된 slide glass의 내구성을 확인하기 위하여 코팅 표면에 물 분무를 실시한 후의 코팅 표면의 물방울의 맺힘 사진을 횟수별로 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 친수성을 띄다가 8회 분무하였을 때 산성조건을 제외한 나머지 중성과 염기성 조건에서는 유리 표면이 소수화됨을 확인할 수 있는데 이는 가수분해된 TEOS 자체 간의 축합반응이 활발해져 친수성인 실라놀 OH기가 완전히 실록산으로 변했기 때문이다. 이는 앞의 접촉각 측정 결과와도 잘 일치하는 결과이다.

다음으로 AR 기능을 확인하기 위한 광투과도를 확인하였다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 제조된 나노실리카-TEOS 코팅액으로 slide glass에 3회 도포한 후 가시광선 영역의 UV/VIS spectrum을 얻었다. 나노실리카-TEOS 코팅액으로 코팅된 경우의 광투과도가 자체 slide glass의 광투과도 보다 전체적으로 높게 나타났다. 특히, 550 nm에서의 광투과도는 glass가 90.68 %, pH=4에서 제조된 코팅액이 91.51 %, pH=7에서 제조된 코팅액이 92.29 %, pH=10에서 제조된 코팅액이 93.44 %로 염기성 조건에서 처리된 코팅액이 가장 높게 나타났다.

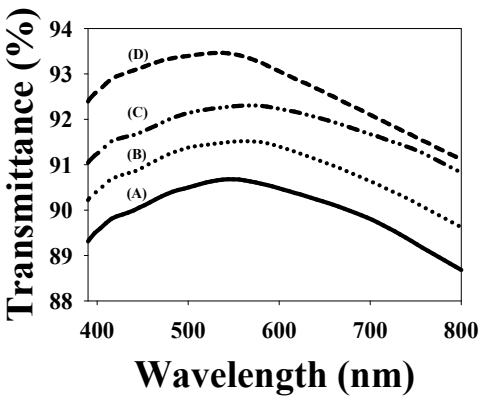


Fig. 3. Transmittance of slide glasses coated with nanosilica-TEOS(L5) under various pH's; (A) Glass, (B) pH=4, (C) pH=7, (D) pH=10.

앞서 설명한 접촉각 측정 결과에 덧붙여 코팅 내구성을 확인하기 위하여 마른 Kimwipes와 젖은 Kimwipes를 이용(방법2)하여 나노실리카-TEOS 코팅액이 도포된 slide glass의 표면을 100회 문지른 다음 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 UV/VIS spectrophotometer을 통해 표면의 광투과도를 확인하였다. 마른 Kimwipes로 100회 문질렀을 때 전체적으로 광투과도가 저하되었으나, slide glass보다는 여전히 광투과도가 높게 나타났다. 그러나 광투과도가 매우 낮아질 것이라는 예상과는 달리 젖은 Kimwipes로 100회 문질렀을 때에는 전체적으로 광투과도가 마른 Kimwipes로 문지른 경우 보다도 더 높은 수치를 나타내었으며 특히 산성에서 처리한 나노실리카-TEOS 코팅액이 도포된 glass의 표면의 광투과도 감소율이 가장 적었다. 결과적으로 어느 경우나 표면의 코팅 내구성은 잘 유지되고 있음을 보였다.

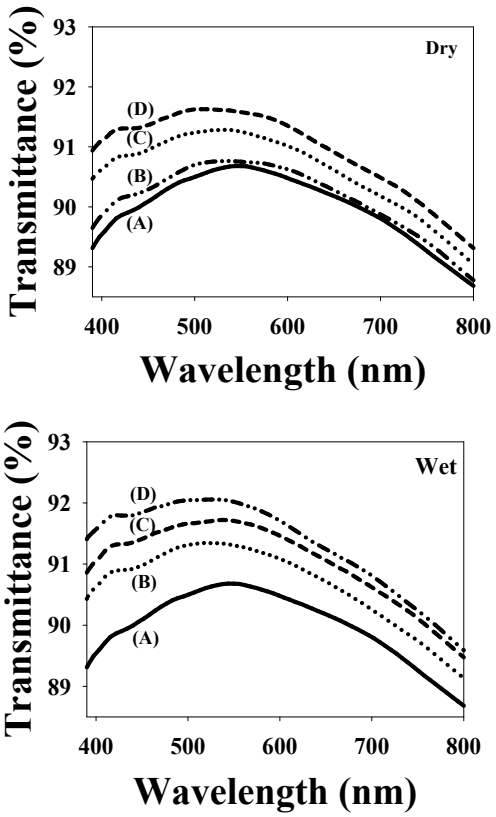


Fig. 4. Transmittance of L3 coated slide glasses after dry and wet wiping; (A) Glass, (B) pH=4, (C) pH=7, (D) pH=10.

Fig. 5를 통해 나노실리카-TEOS 코팅액으로 도포된 slide glass의 표면 morphology를 SEM 사진으로 확인해 본 결과 산성에서는 안정되며

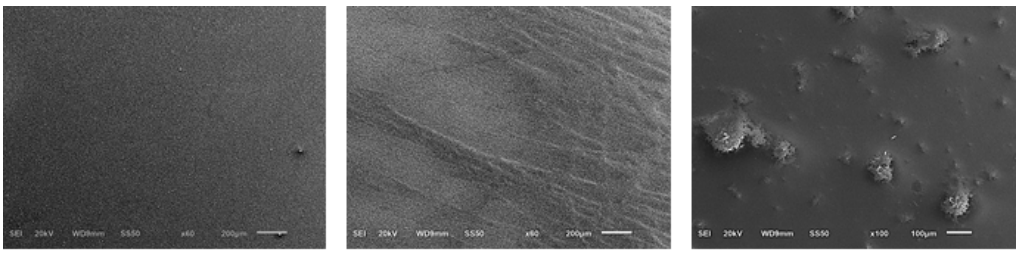


Fig. 5. SEM photos of slide glasses coated with nanosilica-TEOS under various pH's.

고른 표면 morphology를 보이고 있으며, 중성, 염기성으로 갈수록 표면이 불규칙한 모습을 나타내었다. 이는 pH가 높아질수록 가수분해된 TEOS가 자체 끼리 또는 나노실리카 입자들과 축합반응을 촉진시켰기 때문으로 판단된다.

3.3. 나노실리카의 함량에 따른 코팅 표면의 친수성 및 내구성

Table 2. Compositions and contact angle of coating solutions with various amounts of nanosilica

Component (g)	L1	L2	L3	L4	L5
10 wt% TEOS	2				
Nanosilica	0	1	3	5	10
Water	30				
Ethanol	68	67	65	63	58

Water spray (time)	Contact angle (°)				
1	18	2	2	2	2
5	37	27	27	24	22
7	47	32	29	25	23
11	47	43	43	40	40
13	52	52	50	48	48

나노실리카 양을 변화시키며 Table 2에 나타낸 바와 같이 코팅액을 제조하여 pH=4의 조건으로 slide glass에 도포한 후 유리 표면의 접촉각 결과도 Table 2에 나타내었다. 그 결과 전체적으로 나노실리카를 포함하지 않은 L1을 제외하고 초기 접촉각이 모두 2 ° 로 초친수를 나타내었다. 물 분무 횟수를 많이 할수록 전체적으로 친수성이 사라지는 것을 알 수 있다. 특히 나노실리카의 양이 많은 L4, L5의 경우에는 미미하지만 친수성을 약간 더 유지함을 보였다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 수차례의 물 분무 후의 표면 사진을 보더라도 접촉각의 결과와 잘 일치하고 있으며, 비록 나노실리카의 함량을 가장 많이 첨가한 경우라도 11차례 이상의 물 분무에 의하여 표면의 접촉각은 상당히 증가하였다. 결과적으로 나노실리카의 양이 많아질수록 코팅면의 친수 내구성을 조금은 향상되나 중요한 요소는 아닌 것으로 판단된다.

또한, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 유리 시편의 광투과도는 코팅하지 않은 slide glass의 광투과도보다 나노실리카-TEOS 코팅액을 도포한 glass의 광투과도가 전체적으로 높게 측정되었으나, 나노실리카의 양이 증가할수록 550 nm에서의 광투과도는 glass가 90.68 %, L1부터 L4까지가 각각 91.35, 91.81, 91.95, 92.02 %로 나노실리카의 양이 0 wt%에서 1.5 wt%로 증가할수록 높았졌으나, 3 wt%의 나노실리카가 함유된 코팅액으로 도포된 L5의 경우 91.25 %로 오히려 투과도가 낮아짐을 보이고 있다. 이는 일정 농도 이상의 나노실리카 자체끼리의 TEOS에 의해 aggregation이 심하게 일어나 유리와 같은 낮은 광투과도를 나타내기 때문이다. 이러한 결과는 뒤에 설명할 내구성 실험 결과와도 잘 일치한다.

끝으로, L4 코팅액으로 pH=4에서 도포된 slide glass의 표면을 각각 마른 Kimwipes와 젖은 Kimwipes를 이용해 100회 문지른 다음 측정한 광투과도 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 내구성 실험을 실시한 결과 광투과도가 낮아질 것이라는 예상과는 다르게 젖은 Kimwipes로 100회 문질렀

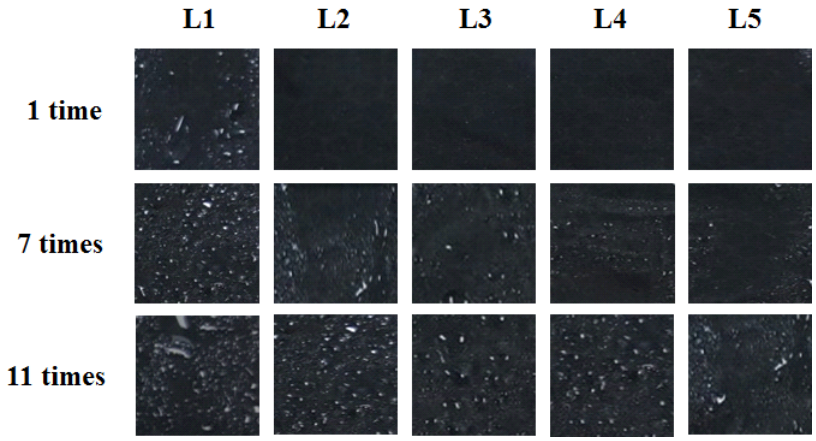


Fig. 6. Photos of coated glass surface after water spray test.

을 때 광투과도가 향상되었다. 이는 실리카를 사용할 경우 광투과도는 100~125 nm 정도로 코팅될 때가 가장 우수하다는 Kim의 결과[19]와 같이 과량의 나노실리카가 닦여 제거되면서 적정량의 나노실리카와 TEOS가 남게 되어 광투과도가 높아지는 것이며, 특히 물에 대한 친수성을 가지고 있는 나노실리카가 물에 젖은 Kimwipes에 더 쉽게 제거됨으로써 마른 Kimwipes로 문질렀을 때 보다 광투과도가 높게 나오는 것으로 판단된다.

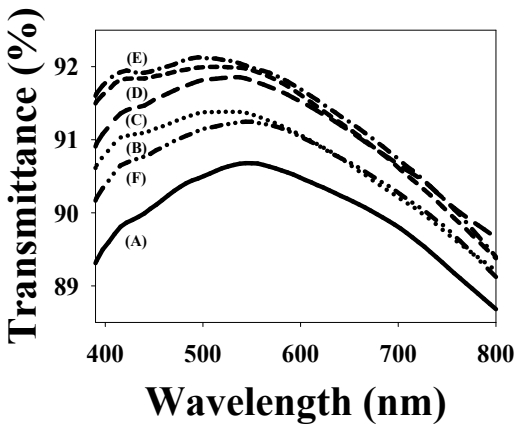


Fig. 7. Transmittance of slide glasses coated with nanosilica-TEOS containing various nanosilica concentration; (A) Glass, (B) L1, (C) L2, (D) L3, (E) L4, (F) L5.

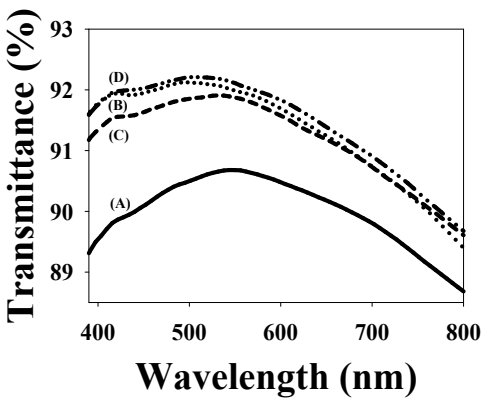


Fig. 8. Transmittance of coated slide glasses after wiping; (A) Glass, (B) L4, (C) Dry, (D) Wet.

4. 결 론

친수성 나노실리카와 실란 가교제를 이용한 내구성이 향상된 친수성 AR 기능 코팅제 조건을 확립하기 위한 연구를 수행하여 다음의 결론을 얻었다.

1. TEOS 자체의 가수분해는 상온의 산성(pH=4) 조건에서 24 h이 적절하며, 그 이후 72 h까지는 안정하게 유지 되었다.

2. 나노실리카-TEOS 코팅액은 초기 접촉각은 어느 pH 경우나 2° 로 초친수를 나타내었으며, 물 분무 실험을 통한 결과 8회 분무 실험까지는 친수성을 유지하였으며 산성 조건으로 도포한 경우가 가장 오래 친수성을 유지하며 표면도 가장 균질하였다.

3. 나노실리카-TEOS 코팅액으로 코팅된 유리의 광투과도는 glass 자체의 광투과도보다 전체적으로 높았으며, 550 nm에서의 광투과도는 glass가 90.68%, pH=4에서 코팅된 경우는 91.51%, pH=7에서 코팅된 경우는 92.29%, pH=10에서 코팅된 경우는 93.44%로, 염기성 조건에서 가장 높게 측정되었으나 불규칙적인 표면 형상을 보였다.

4. 모든 코팅의 경우 Kimwipes로 100회 문질러도 친수성 및 광투과도에 대한 내구성을 유지하였으며, 예상과는 다르게 젖은 Kimwipes로 문질렀을 때 광투과도가 더 높았다.

5. 나노실리카-TEOS 코팅액 중 나노실리카의 양이 많아질수록 코팅면의 친수성과 내구성은 약간 향상되나 나노실리카의 양이 1.5 wt% 까지 증가할수록 550 nm에서의 광투과도는 91.35%에서 92.02 %로 높아졌으나, 3 wt%의 나노실리카가 함유된 코팅액으로 도포된 L5의 경우에는 오히려 91.25 %로 투과도가 낮아졌다. 이는 일정 농도 이상의 나노실리카 자체끼리의 TEOS에 의해 aggregation이 심하게 일어나 광투과도를 저하 시켰기 때문이다.

6. 결론적으로, 최적의 친수성, AR기능과 내구성이 우수하며 코팅 표면이 균일한 유리 코팅용 배합은 나노실리카가 1.5 wt%이며 바인더인 TEOS는 산성에서 가수분해하여 사용하는 것이다.

감사의 글

본 연구는 2015년 한국에너지기술연구원에서 시행하는 산업기술혁신사업 (에너지기술개발사업)의 지원에 의하여 연구되었음(No. 20153030012750).

References

1. P. Kunze and K. Hausen, *Nature*, Inhomogeneous refractive index in the crystalline cone of a moth eye. **231**, 392-3 (1971).
2. A. R. Parker and H. E. Townley, Biomimetics of photonic nanostructures, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 347-353 (2007).
3. H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrish, Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy Envir. Sci.*, **4**(10), 3779-3804 (2011).
4. Solar & Energy Co., Ltd, "All about Energy and Secondary Battery (2010-2015)", (2011).
5. G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, Contact angle hysteresis super-hydrophobic surfaces, *Langmuir*, **2**, 10146-10149 (2004).
6. Y. -F. Huang, S. Chattopadhyay, Y. -J. Jen, C. -Y. Peng, T. -A. Liu, Y. -K. Hsu, C. -L. Pan, H.- C. Lo, C. -H. Hsu, Y.- H. Chang, C. -S. Lee, K. -H. Chen, and L. -C. Chen, Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures, *Nat. Nanotechnol.*, **2**(12), 770-774 (2007).
7. Y. Wang, N. Lu, H. Xu, G. Shi, M. Xu, X. Lin, H. Li, W. Wang, D. Qi, Y. Lu, L. F. Chi, Biomimetic corrugated silicon nanocone arrays for self-cleaning antireflection coatings, *Nano Res.*, **3**, 520-527 (2010).
8. N. .C. Linn, C. Sun, P. Jiang, Self-assembled biomimetic antireflection coatings, *Appl. Phys. Lett.,* **91**(10), 101108 (2007).
9. A. Tricoli, M. Righettoni, and S. E. Pratsinis, Anti-Fogging Nanofibrous SiO_2 and Nanostructured SiO_2-TiO_2, *Langmuir*, **25**(21), 12578-12584 (2009).
10. S. Permpoon, M. Houmard, D. Riassetto, L. Rapenne, G. Berthomé, B. Baroux , J. C. Joud, and M. Langlet, Natural and

persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films, *Thin Solid Films*, **516,** 957-966 (2008).
11. A. Eshaghi, A. A. Aghaei, H. Zabolian, M. Jannesari, and A. Firoozifar, Transparent superhydrophilic $SiO_2/TiO_2/SiO_2$ tri-layer nanostructured antifogging thin film, *Ceramics - Silikáaty*, **57**(3), 210-214 (2013).
12. X. M. Liu, and J. H. He, Hierarchically structured superhydrophilic coatings fabricated by self-assembling raspberry-like silica nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.,* **314**(1), 341-345 (2007).
13. C. K. Huang, K. W. Sun, and W. -L. Chang, Efficiency enhancement of silicon solar cells using a nano-scale honeycomb broadband antireflection structure, *Optics Express*, **20**(S1), A85-A93 (2012).
14. X. -T. Zhang, O. Sato, M. Taguchi, Y. Einaga, T. Murakami, A. Fujishima, Self-cleaning particle coating with antireflection properties, *Chem. Mater.*, **17**(3), 696-700 (2005).
15. W. Y. Gan, S. W. Lam, K. Chiang, R. Amal, H. J. Zhao, and M. P. Brungs, Novel TiO_2 thin film with non-UV activated superwetting and antifogging behaviours, *J. Mater. Chem.,* **17**, 952-954 (2007)
16. L. Zhang, C.i Lu, Y. Li, Z. Lin, Z. Wang, H. Dong, T. Wang, X. Zhang, X. Li, J. Zhang, and B. Yang, Fabrication of biomimetic high performance antireflective and antifogging film by spin-coating, *J. Colloid and Interface Sci.*, **374**, 89-95 (2012).
17. LG Hausys, Ltd., WO 2014073815 A1 (2014).
18. S. Naviroj, S. Culler, J.L. Koenig, and H. Ishida, Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on pH, *J. Colloid and Interface Sci.*, **97**, 308-317(1984)
19. Y. Joung, W. S. Choi, Y. Shin, M. Lee, and H. Kim, Properties Characterization of the Hydrophilic Inorganic Film as Function of Coating Thickness, *J. KIEEME*, **26**(6) 425-428 (2013).