

태양전지 효율 향상을 줄-겔 법에 의한 반사방지 코팅막의 제조

김호섭¹ · 김영호^{1†} · 최재윤²

¹충남대학교 정밀응용화학과, ²(주)스폰코리아

Preparation of the Anti-Reflective(AR) Coating Film by Sol-Gel Method to Improve the Efficiency of Solar Cell

HYOSUB KIM¹, YOUNGHO KIM^{1†}, JAEYUNE CHOI²

¹Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University,
220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon, 305-764, Korea

²Spawn Korea, 1337 Gwanpyeong-dong Yuseong-gu Daejeon, 305-509, Korea

Abstract >> This study investigates the preparation of anti-reflective (AR) coating film to improve the efficiency of solar cell. The AR coating film was successfully obtained by dip-coating with AR coatings prepared by sol-gel method. Fluoroalkylsilane was additionally introduced into the coatings to give the self-cleaning effect of AR coating film. We performed the abrasion test, pencil scratch hardness test and cross-cut test to identify the mechanical strength of AR coating film. As the results, the transmittance of AR coating films with 9.07, 18.13 and 27.20 of IPA/MTMS molar ratios were 93.1, 93.6 and 95.3%, respectively. The water contact angle and transmittance of AR coating film increased by the introduction of hydrophobicity. The prepared AR coating film shows the high level of abrasion, hardness and adhesion. The IPA/MTMS molar ratio of 27.20 and the withdrawing speed range of 0.20 ~ 0.28cm/sec are the optimal coating condition in terms of the transmittance and mechanical strength of AR coating film.

Key words : Solar cell(태양전지), Anti-reflective coating film(반사방지 코팅막), Sol-gel(줄-겔), Dip coating(딤 코팅), Hydrophobicity(소수성)

1. 서 론

화석 연료의 구분별한 사용에 따른 자원 고갈 및 환경오염 문제를 해결하기 위해 친환경적이며 원료가 무한한 태양전지가 전 세계적으로 활발히 개발되고 있다. 태양전지는 보호 역할을 하는 유리 기판을 포함하는데, 유리와 공기의 계면 사이에서 굴절률의

차이로 인해 가시광 투과율이 감소된다. 이와 같은 투과율 손실은 태양전지의 효율 측면에서 무시할 수 없기 때문에, 유리 기판 위에 반사율을 감소시키는 반사방지(Anti-reflective; AR) 코팅막을 도입시켜 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있다¹⁾.

AR 코팅제를 제조하는 방법은 물리증착법(Physical vapor deposition; PVD), 화학증착법(Cheical vapor deposition; CVD), 스퍼터링법(sputtering), 스펀 코팅(spin coating), 딤 코팅(dip coating) 및 스프레이 코팅(spray coating) 등이 있다. 생산 단가 및 기존 기판

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

[접수일 : 2014.2.20 수정일 : 2014.4.9 게재확정일 : 2014.4.30]

Copyright © 2014 KHNES

의 적용 측면에서 스핀 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 공정이 유리하다. 코팅제는 졸-겔(Sol-gel) 법을 통해 제조될 수 있는데, 졸-겔 법은 무기 염 또는 금속 알콕사이드를 사용하고 제조 조건 및 절차가 간단하며 균일한 코팅액을 제조할 수 있다²⁾. 졸-겔 법으로 제조된 AR 코팅제는 다공성 및 극성으로써, 주위 환경으로부터 수분을 흡수하려는 경향이 있다. AR 코팅막의 기공 내 공기가 물로 대체될 경우, 굴절률이 증가하고 이에 따라 반사방지 능력이 감소한다^{3,4)}. AR 코팅제의 소수성기 도입은 수분의 흡수를 감소시킴으로써 가시광 투과율을 향상시킬 수 있다^{5,6)}. 또한 소수성이 높은 AR 코팅막에선 물이 쉽게 떨어져 나가게 되어 표면으로부터 오염물질을 쉽게 제거할 수 있기 때문에, AR 코팅막에 자정 능력(self-cleaning)이 보유된다. 그리고 태양전지는 주로 옥외에 설치되어 눈, 비 및 먼지 등의 외부환경에 따라 성능이 변하기 때문에 AR 코팅막은 높은 내구성을 필요로 한다.

본 연구는 태양전지의 효율을 향상시키기 위한 목적으로 높은 투과율과 함께 방오, 방수 및 내마모성 등의 물리적 강도가 높은 AR 코팅막을 개발하고자 하였으며, 이때 현실적인 공정의 경제성을 고려하여 단층 구조를 적용하였다. AR 코팅제는 결합제(binder), 충전제(filler), 용매(solvent) 및 첨가제(additive)로 구성되어 있으며, 본 연구에서는 MTMS (methyltrimethoxysilane) 및 유기 실란 계열의 단량체를 이용하여 졸-겔 법을 통해 코팅제를 제조하고자 하였다. 제조된 AR 코팅제는 딥 코팅법에 의해 유리 기판에 코팅되었으며, 가시광 투과율 및 물성 시험 등을 수행하였다. 이 결과들을 바탕으로 AR 코팅막의 가시광 투과율 및 물성 측면에서 최적의 코팅제 조성 및 코팅 공정 조건을 규명하고자 한다.

2. 실험

AR 코팅제 제조를 위한 시료들은 methanol (MeOH, Samchun chemical, 99.5%), 2-methoxyethanol (2ME,

Samchun chemical, 99%), diacetone alcohol (DAA, Daejung, 98%), methyltrimethoxysilane (MTMS, Dow coming, 99%), 증류수 및 isopropyl alcohol (IPA, Samchun chemical, 99.5%)가 사용되었다. 주요 물질인 MTMS는 금속 알콕사이드 유형의 전구체이고 졸을 만들기 위한 시작 물질로서의 역할을 한다. 각 시료들의 양은 MTMS : MeOH : 2ME : DAA : H₂O = 1 : 4.25 : 0.90 : 0.59 : 7.57의 몰 비로 정량되어 공급되었다. 코팅제 내 고형분의 양을 조절하기 위해 사용된 IPA의 양은 MTMS : IPA = 1 : 4.53 ~ 36.26의 몰 비로 정량되어 사용되었다. 또한 AR 코팅막 표면의 평준화를 위해 첨가제로서 BYK사의 첨가제를 소량 첨가하였다. 추가적으로 코팅제의 소수성기 도입을 위해 불소 관능기를 갖는 실란계열의 화합물인 CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OMe)₃ (TSL8233, Momentive)을 소량 공급하였다. 시료들은 65°C에서 5시간 동안 교반을 통해 혼합되었다. 24시간 동안 숙성(aging)된 후 얻어진 졸은 딥 코팅을 위해 사용되었다.

유리 기판 (76×52×1 mm³, Matsunami Glass IND., LTD.)은 코팅을 진행하기 전에 불순물 제거 및 코팅제의 부착력을 향상시키기 위해 증류수로 세척되었다. 딥 코팅은 자체적으로 제작한 딥 코팅 장치를 이용하여 상온에서 진행되었다. 딥 코팅 장치에 유리 기판을 고정시키고 코팅제에 침적시킨 후 0.20 ~ 0.41 cm/sec의 인상 속도(withdrawing speed)로 회수하였다. 코팅된 유리 기판은 공기 분위기하에서 250°C의 온도에서 1시간 동안 유지되었다.

AR 코팅막의 380 ~ 780 nm 파장 범위에 대한 투과율은 자외가시선 분광광도계(UV-Vis Spectrophotometer, Lambda 950, Perkin-Elmer)를 이용하여 측정되었다. 물 접촉각은 상온에서 접촉각 측정 장치(KRÜSS, DSA100)를 이용하여 측정되었다. 코팅막의 접착력은 일정한 간격의 흡집을 만들고 접착 테이프를 이용하여 박리 실험(KS D 6711)으로 확인되었다. 또한 기계적 강도는 연필 경도 시험(KS M 15184)으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AR 코팅막의 광학 특성

우리는 IPA/MTMS의 몰 비 변화에 따라 제조된 코팅제를 이용하여 인상 속도를 변화시키며 AR 코팅막을 제조하였다. 이때, 딥 코팅의 인상 속도를 변화시킨 이유는 인상 속도에 따라 움직이는 유리 기판에 의한 액체의 점성 항력 차이로 인해 코팅막의 두께가 달라지기 때문이다⁷⁾. Fig. 1은 각 코팅제의

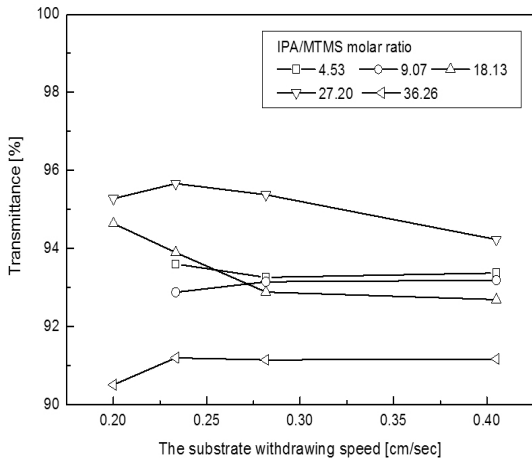


Fig. 1 Transmittance of AR coated glass as a function of the substrate withdrawing speed

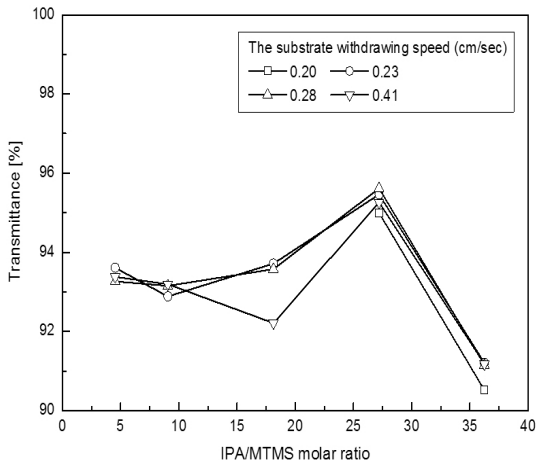


Fig. 2 Transmittance of AR coated glass as a function of the IPA/MTMS molar ratio

380 ~ 780 nm 파장 범위에 대한 평균 투과율을 인상 속도 변화에 따라 나타낸 것이다. 이에 따르면 IPA/MTMS 몰 비가 18.13 및 27.20인 코팅제를 이용한 AR 코팅막의 경우, 인상 속도가 증가함에 따라 투과율이 각각 92.70% 및 94.24%까지 감소하는 것으로 나타났다. 상대적으로 높은 투과율을 나타낸 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 코팅제를 기준으로 0.20 ~ 0.28 cm/sec의 인상 속도가 우수한 조건인 것으로 판단하였다. Fig. 2는 동일한 인상 속도 조건으로 코팅된 AR 코팅막의 평균 투과율을 IPA/MTMS의 몰 비 변화에 따라 나타낸 것이다. 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막의 평균 투과율이 약 95.33%로 가장 높은 것으로 나타났다. 반면, IPA/MTMS 몰 비가 36.26인 AR 코팅막의 평균 투과율은 약 91.01%로 가장 낮게 나타났는데, 이는 코팅제의 희석제로써 역할을 하는 IPA가 상당량 공급되어 코팅층의 두께가 감소한 것이 원인으로 판단된다.

코팅되지 않은 유리 기판(bare glass)을 기준으로 AR 코팅막의 투과율 향상 정도를 비교하고자 IPA/MTMS의 몰 비가 9.07, 18.13 및 27.20인 AR 코팅막의 380 ~ 780 nm 범위에서의 투과율을 나타내었다 (Fig. 3). 유리 기판의 평균 투과율은 약 90.9%로 나

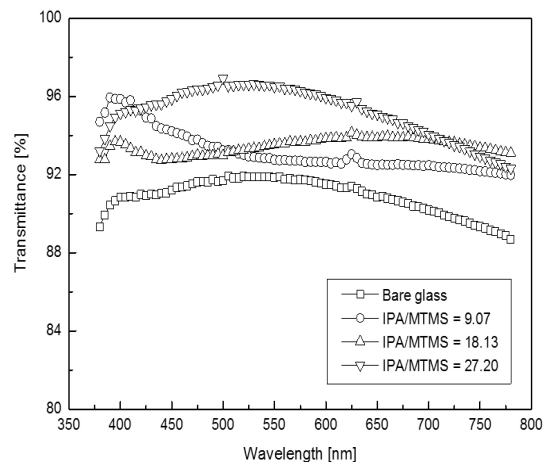


Fig. 3 The transmittance spectrum of AR coated glass as a function of the IPA/MTMS molar ratio

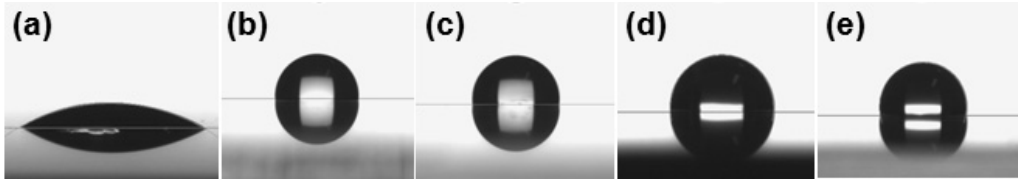


Fig. 4 Contact angle images of AR coated glass as a function of the IPA/MTMS molar ratio: (a) bare glass, (b) IPA/MTMS=9.07, (c) IPA/MTMS=18.13, (d) IPA/MTMS=27.20, (e) IPA/MTMS=27.20 with fluorosilane

타났다. 9.07, 18.13 및 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막들의 평균 투과율은 유리 기판을 기준으로 각각 약 2.2, 2.7 및 4.4%가 향상되었다. 이 결과들로부터 IPA/MTMS 몰 비가 27.20인 코팅제를 이용하여 0.20 ~ 0.28 cm/sec의 인상 속도 조건으로 제조하는 방법이 AR 코팅막의 투과율 측면에서 유리한 것으로 사료되었다.

3.2 AR 코팅막의 소수성 개질

AR 코팅막의 소수성을 도입시키기 위해 가장 높은 투과율을 나타낸 IPA/MTMS 몰 비가 27.20인 코팅제에 불소 실란계 화합물을 공급하였고 0.23 cm/sec의 인상 속도로 코팅하였다. AR 코팅막의 소수성을 평가하고자 코팅되지 않은 유리 기판과 9.07, 18.13 및 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막 그리고 불소 실란계 화합물이 첨가된 AR 코팅막의 물 접촉각 시험을 수행하였다. Fig. 4는 유리 기판과 코팅막 위 물 방울을 나타낸 것이다. 코팅되지 않은 유리 기판(Fig. 4(a))과 비교하여 AR 코팅막(Fig. 4(b)~(e))의 소수성이 증가한 것을 알 수 있다. 코팅되지 않은 유리 기판과 AR 코팅막의 물 접촉각을 Fig. 5에 나타내었다. 이에 따르면 AR 코팅막의 물 접촉각은 평균적으로 약 93.8°로 나타났으며, 유리 기판의 접촉각(29.4°)과 비교하여 크게 증가한 것을 확인하였다. 이는 AR 코팅막으로 인해 기판의 소수성이 향상된 것을 의미한다. 불소 실란계 화합물이 첨가된 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막의 물 접촉각은 100.7°로써 가장 높게 나타났다. Fig. 6은 코팅되

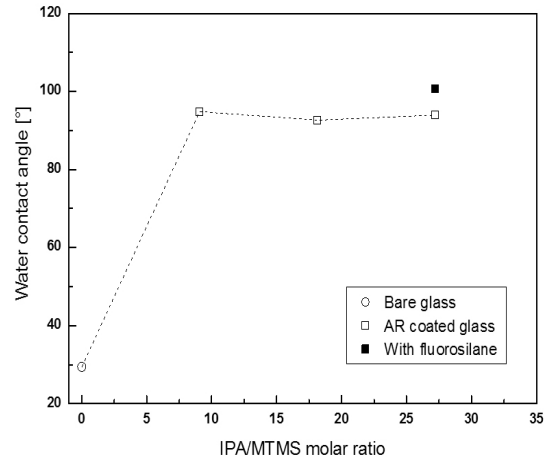


Fig. 5 Water contact angle of AR coated glass as a function of the IPA/MTMS molar ratio

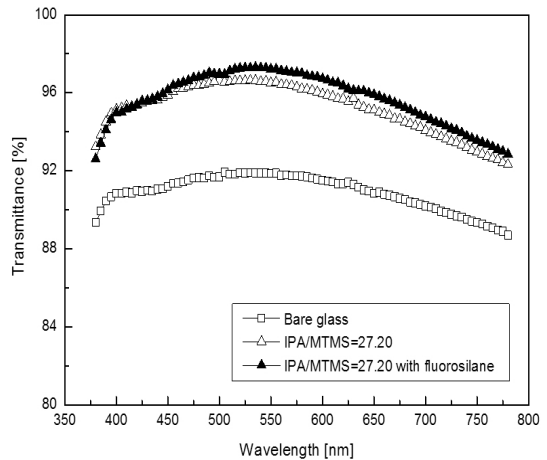


Fig. 6 The transmittance spectrum of AR coated glass with or without fluorosilane

지 않은 유리 기판, 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막 및 불소 실란계 화합물이 첨가된 AR 코팅막의 380 ~ 780 nm 범위의 투과율을 나타낸 것

이다. 불소 실란계 화합물이 첨가된 AR 코팅막의 평균 투과율은 약 95.7%로써 기존의 AR 코팅막과 비교하여 투과율이 향상되었다. 또한 코팅되지 않은 유리 기판과 비교하여 약 4.8%의 투과율이 향상된 것을 확인하였다. 이는 AR 코팅제 내 소수성기 도입에 의해 수분 흡수가 감소하고, 이로 인해 코팅막의 굴절률이 감소하여 투과율이 향상된 것으로 판단된다.

3.3 AR 코팅막의 물성 평가

AR 코팅막의 물성을 확인하기 위한 목적으로 내마모성 시험, 연필 경도 시험 및 부착성 시험을 진행하였다. 우선 IPA/MTMS 몰 비가 27.20인 AR 코팅막의 내마모성을 확인하기 위해 일반 면(cotton), 산성 용액(10% H₂SO₄), 염기성 용액(10% NaOH) 및 기판 세척용 세제(5%)에 젖은 면들을 이용하여 1 kg의 하중으로 500 사이클 동안 내마모성 시험을 진행

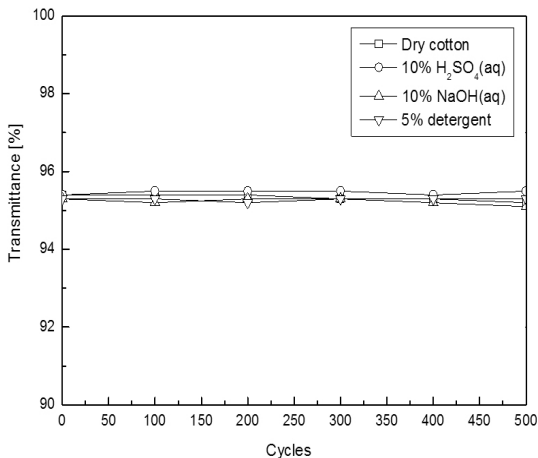


Fig. 7 Transmittance for abrasion test of AR coated glass using the various cottons

Table 1 Mechanical performance of AR coated glass

Mechanical performance	IPA/MTMS molar ratio of AR coated glass			
	9.07	18.13	27.20	27.20 (with fluorosilane)
Pencil scratch Hardness	4H	4H	9H	4H
Cross-cut test	○	○	○	○

하였다. Fig. 7은 내마모성 시험의 100 사이클마다 측정된 AR 코팅막의 평균 투과율을 나타낸 것이다. 전체적으로 500 사이클 동안 투과율이 큰 변화 없이 약 95.3%의 평균 투과율을 유지하였으며, 이는 AR 코팅막이 높은 수준의 내마모성을 갖는다는 것을 의미한다. Table 1은 AR 코팅막의 기계적 강도를 확인하기 위해 수행된 연필 경도 및 부착성 시험 결과를 나타낸 것이다. 연필 경도 측정은 Mitsubishi사의 연필과 연필 경도 측정기를 이용하여 1kg의 하중으로 수행되었다. 연필 경도 측정법은 연필심이 연한 것(6B)에서부터 강한 것(9H)까지의 순서로 그어보면서 코팅 필름에 상처가 나타날 때 연필의 경도를 코팅막의 정도로써 결정하는 방법이다. 부착성 시험의 경우, 일정한 간격을 갖는 흡집에 접착 테이프를 이용하여 박리 시험을 진행한 후 코팅막 표면의 변화를 통해 절단면의 이상 유무를 ‘○’ 및 ‘X’의 표시로 나타내었다. 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막의 연필 경도는 9H이며, 불소 실란이 첨가된 AR 코팅막과 9.07 및 18.13의 IPA/MTMS 몰 비인 AR 코팅막은 4H의 경도를 나타내었다. 이를 통해서 AR 코팅막이 상대적으로 높은 경도를 갖는 것으로 판단하였다. 또한 박리 실험 후에도 모든 AR 코팅막의 표면 상태가 변화되지 않는 것을 확인하였으며, 이는 AR 코팅막과 유리 기판 사이의 접착력이 우수한 것을 의미한다. 결과적으로 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅제에 불소 실란계 화합물을 첨가하여, 0.20 ~ 0.28 cm/sec의 인상 속도로 코팅막을 제조하는 조건이 가시광 투과율과 물리적 강도 측면에서 최적의 코팅 공정 조건인 것으로 판단하였다.

4. 결론

본 연구는 태양전지의 효율을 향상시키기 위해 태양전지의 유리 기판에 적용되는 가시광선의 투과율이 높고 물리적 강도가 높은 AR 코팅막을 제조하고자 하였다. 이를 위해 코팅제의 조성 및 코팅 조건을

공정 변수로 딥 코팅을 진행하였으며, 최적의 코팅 공정 조건을 제안하였다. 이에 따른 결과는 다음과 같다.

- 1) AR 코팅제 내 IPA/MTMS 몰 비는 27.20로써 소량의 불소 실란을 첨가한 코팅제를 이용하여 0.20 ~ 0.28 cm/sec의 인상 속도로 제조하는 방법이 AR 코팅막의 투과율 측면에서 유리한 것으로 판단되었다.
- 2) 불소 실란계 화합물이 첨가된 27.20의 IPA/MTMS 몰 비를 갖는 AR 코팅막의 물 접촉각은 100.7°로써 가장 높았으며, 코팅제 내 소수성기 도입에 의한 AR 코팅막의 굴절률 감소에 의해 유리 기판 대비 약 4.8%의 투과율이 향상되었다.
- 3) 제조된 AR 코팅막의 내마모성 시험, 연필 경도 시험 및 부착성 시험으로부터 높은 수준의 내마모성, 높은 경도 및 AR 코팅막과 유리 기판 사이의 우수한 접착력을 갖는다는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2012년도 산학연공동기술개발사업(No. 2012-1175)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

References

1. D. Chen, "Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 68, No. 3-4, 2001, p. 313.
2. D. R. Uhlmann, T. Suratwala, K. Davidson, J. M. Boulton, and G. Teowee, "Sol-gel derived coatings on glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 218, 1997, p. 113.
3. S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi, and K. Matsumoto, "Surface OH group governing adsorption properties of metal oxide films", *Thin Solid Films*, Vol. 339, No. 1-2, 1999, p. 220.
4. K. Wongcharee, M. Brungs, R. Chaplin, Y. J. Hong, R. Pillar, and E. Sizgek, "Sol-Gel processing by aging and pore creator addition for porous silica antireflective coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 25, No. 3, 2002, p. 215.
5. S. Smitha, P. Shajesh, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar, "Antiwetting silica-gelatin nanohybrid and transparent nano coatings synthesised through an aqueous sol-gel process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 42, No. 2, 2007, p. 157.
6. Q. Y. Zhang, J. Wang, G. Wu, J. Shen, and S. Buddhudu, "Interference coating by hydrophobic aerogel-like SiO₂ thin film", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 72, No. 1, 2001 p. 56.
7. C. J. Brinker, and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, 1990.