

# TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액으로 제조한 반사방지 코팅막의 특성

박현규 · 김효섭 · 박주식\* · 김영호†

충남대학교 응용화학공학과, \*한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단  
(2019년 4월 28일 접수, 2019년 5월 8일 심사, 2019년 5월 9일 채택)

## Characteristics of Anti-reflective Coating Film Prepared from Hybrid Solution of TEOS/Base and MTMS/Acid

Hyun-Kyu Park, Hyo-Sub Kim, Chu-Sik Park\*, and Young-Ho Kim†

Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, Chungnam National University, 99 Daehak-ro Yuseong-gu Daejeon 34134, Korea

\*Hydrogen and fuel cell department, Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro Yuseong-gu Daejeon 34129, Korea  
(Received April 28, 2019; Revised May 8, 2019; Accepted May 9, 2019)

### 초 록

반사 방지(anti-reflective; AR) 코팅막의 광학 특성 및 내오염성을 향상하기 위하여 tetraethylorthosilicate (TEOS)/염기 및 methyltrimethoxysilane (MTMS)/산 혼성 용액의 혼합비를 변화시키며 다양한 AR 코팅막을 제조하였다. 제조된 AR 코팅막은 UV-Vis, 접촉각 측정기, AFM, FT-IR 및 연필 경도 시험을 통해 특성을 분석하였다. MTMS/산 용액의 함량이 10 wt%인 혼성 용액으로 제조한 AR 코팅막에서 유리 기판은 매우 우수한 광학 특성(97.2%의 투과율), 우수한 내오염성(121°의 물 접촉각 및 90°의 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각), 중간 정도의 기계적 강도(4 H의 연필 경도)를 나타내었다. 특히 우수한 내오염성은 기판의 표면 위에서 혼성 용액 내 소량의 MTMS/산 용액으로부터 유래된 메틸기(-CH<sub>3</sub>)의 고른 분산에 기인한 것으로 고려되었다. 연필 경도 시험 결과로부터, AR 코팅막의 기계적 강도는 MTMS/산 용액의 함량이 증가할수록 향상되는 것으로 나타났다.

### Abstract

To improve the optical characteristics and antifouling of anti-reflective coating (AR) films, various AR coating films were prepared by varying the mixing ratio of tetraethylorthosilicate (TEOS)/base and methyltrimethoxysilane (MTMS)/acid hybrid solution. Prepared AR coating films were characterized by UV-Vis spectroscopy, contact angle analyzer, atomic force microscope (AFM), FT-IR and pencil scratch hardness test. In an AR coating film that prepared from the hybrid solution with a 10 wt% MTMS/acid solution, the glass substrate showed an excellent optical property (97.2% transmittance), good antifouling (121° water contact angle and 90° CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> contact angle) and moderate mechanical strength (pencil hardness of 4 H). In particular, it is considered that the good antifouling was due to the well dispersion of the methyl group (-CH<sub>3</sub>), derived from a small amount of MTMS/acid solution in the hybrid solution, on the substrate surface. From results of the pencil hardness test, the mechanical strength of AR coating film was improved as the content of MTMS/acid solution increased.

**Keywords:** Solar cell, Anti-reflective coating, TEOS/base, MTMS/acid, Antifouling

## 1. 서 론

화석연료의 무분별한 사용에 따른 자원 고갈 및 환경오염 문제를 해결할 목적으로 친환경적인 대체 에너지를 활용하고자 하는 노력이 전 세계적으로 진행되고 있다. 그중 무한한 태양에너지의 활용 방

법으로 태양전지를 이용하는 방법이 있으며, 태양전지는 설치가 쉽고 사용 및 유지보수가 편리하다는 장점으로 인해 그 사용이 크게 증가하고 있다. 한편, 태양전지는 주로 야외에 설치되기 때문에 외부로부터의 오염과 충격으로부터 태양전지를 보호하기 위한 유리 기판을 사용한다. 이때 유리와 공기 계면 사이에서의 굴절률 차이로 인해 태양광의 일부가 반사되기 때문에, 약 4%의 광 투과율 손실이 발생한다. 따라서 에너지 전환 효율을 증가시키기 위한 방법 중 하나로 유리 기판의 표면에서 태양광의 반사를 감소시키는 반사방지(anti-reflective; AR) 코팅막을 도입하는 방법이 연구되고 있다[1,2].

AR 코팅막의 원리는 빛의 파동적 성질을 이용하여 투과율을 증가

† Corresponding Author: Chungnam National University,  
Department of Chemical Engineering & Applied Chemistry, 99 Daehak-ro  
Yuseong-gu Daejeon 34134, Korea  
Tel: +82-42-821-5898 e-mail: yh\_kim@cnu.ac.kr

시키는 것이다. 이론적으로 입사광 파장의 1/4의 두께를 갖는 코팅막이 유리 기판 위에 코팅될 경우, 코팅막 표면에서 반사되는 빛의 파장과 유리 기판 표면에서 반사되는 빛의 파장이 서로 상쇄 간섭을 일으켜 빛의 반사를 거의 제거할 수 있다. 유리 기판을 사용하는 경우 태양 에너지의 전환 효율이 가장 높은 540~560 nm의 파장 영역에서 빛의 반사를 억제하기 위하여 약 137.5 nm의 두께 및 약 1.22의 굴절률을 갖는 코팅막이 요구된다[3-5]. 한편, 공극률이 크며 극성을 갖는 AR 코팅막은 외부로부터 수분을 쉽게 흡수하는 경향이 있다. AR 코팅막에 흡수된 수분은 굴절률을 증가시키며 반사방지 능력을 크게 감소시킨다. 따라서 막 표면 거칠기 정도의 변화, 소수성 기 도입 등을 통하여 AR 코팅막의 소수성을 향상시키기 위한 연구가 계속적으로 진행되고 있다. 이에 더하여, 대부분의 태양전지는 야외에 설치되기 때문에 내마모성과 함께 공기 중의 먼지 및 유분으로 인한 오염으로부터 높은 저항성을 갖는 AR 코팅막의 실현이 요구된다.

유리 기판에 AR 코팅막을 제조하기 위한 방법으로 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating) 및 스프레이 코팅(spray coating) 등이 있다. 이 중 딥 코팅 방법은 대면적 유리 기판에도 적용하기 용이하며, 유리 기판의 양면을 동일한 두께로 균일하게 코팅할 수 있다는 장점이 있다[6]. 코팅에는 주로 졸-겔(sol-gel)법을 통해 제조할 수 있는데, 이 방법은 제조 조건 및 절차가 간단하고 균일한 코팅제를 얻을 수 있는 장점이 있다. 보통 졸-겔 공정은 금속 알콕사이드, 물, 용매, 산 또는 염기 등을 함유한 용액을 이용하여 진행된다. 용매는 금속 알콕사이드를 용해시키는 용도로 사용하고, 물은 금속 알콕사이드의 가수분해를 위해 사용하며, 산 또는 염기는 촉매로 사용한다[7,8]. 이때 코팅제의 제조 과정에서 산 및 염기 촉매의 사용에 따라 AR 코팅막의 투과율, 내마모성, 소수성 등의 특성을 변화시킬 수 있다. 일반적으로 산 촉매를 사용하는 경우 작은 선형 구조의 입자를 함유하는 코팅제를 얻을 수 있으며, 이로부터 제조된 코팅막은 상대적으로 밀집되어 있어 기계적 강도가 우수하나 낮은 공극률로 인해 투과율이 감소한다. 반면, 염기 촉매를 사용하는 경우 큰 구형의 입자를 함유하는 코팅제를 얻을 수 있으며, 이로부터 제조된 코팅막은 거칠기 정도와 공극률이 높아 투과율이 증가하나 밀집도가 낮아 기계적 강도가 감소한다[9-12].

최근 대부분의 AR 코팅막은 tetraethylorthosilicate (TEOS)를 전구체로 사용하여 제조하고 있다[4,9,11-15]. 염기 촉매와 TEOS를 사용하여 제조한 AR 코팅막의 경우, 예상했던 바와 같이 높은 투과율을 나타낼 수 있으나 내마모성 및 소수성이 낮은 특성을 갖는다. 반면, 산 촉매와 함께 methyltrimethoxysilane (MTMS)를 전구체로 사용하여 제조한 AR 코팅막의 경우, 투과율이 상대적으로 낮으나 내마모성이 높고 표면에 노출된 메틸기(-CH<sub>3</sub>)에 의해 소수성이 증가하는 장점이 있다[16-19].

따라서 본 연구에서는 TEOS/염기 촉매를 사용하여 제조한 용액(Sol A)과 MTMS/산 촉매를 사용하여 제조한 용액(Sol B)의 최적 혼합에 의해 적절한 기계적 강도를 가지며 우수한 투과율과 내오염성이 향상된 코팅막을 제조하고자 하였다. 먼저 전구체의 종류에 따라 균질성을 유지할 목적으로 서로 다른 용매를 사용하여 제조하였으며, 이때 코팅된 유리 기판의 우수한 광학 특성을 바탕으로 각 용매의 첨가량을 결정하였다. 다음은 Sol A와 Sol B의 혼합 비율을 변화시키며 다양한 혼합비를 갖는 혼성 용액(Sol C)을 제조하였으며, 최적의 혼합비를 결정하고자 하였다. 제조된 AR 코팅막은 투과율, H<sub>2</sub>O 및 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각, FT-IR, AFM 그리고 연필 경도 시험을 통해 분석 및 평가하였다.

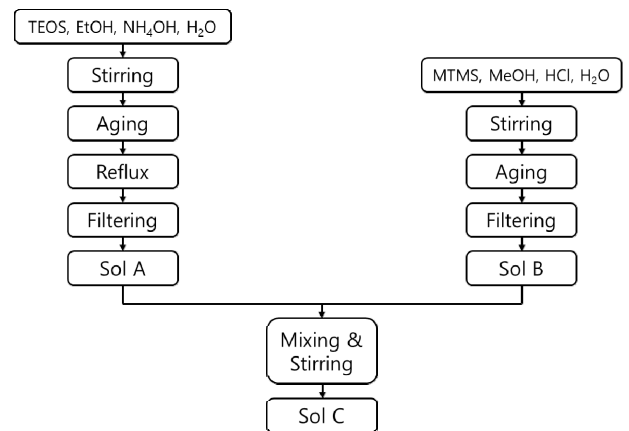


Figure 1. Procedure for preparation of TEOS/base and MTMS/acid hybrid silica sols.

## 2. 실험

### 2.1. TEOS/염기, MTMS/산 및 혼성 AR 코팅제의 합성

TEOS/염기, MTMS/산 및 혼성 AR 코팅제를 제조하기 위한 전체적인 공정의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 먼저 Sol A 용액을 제조하기 위하여 ethanol (EtOH, Samchun Chemical, 99.5%), TEOS (Sigma-Aldrich, 98.0%), 증류수 및 염기 촉매로써 ammonia solution (NH<sub>3</sub>, Junsei, 28.0%)을 사용하였다. 각각의 시료들은 TEOS : H<sub>2</sub>O : EtOH : NH<sub>3</sub> = 1 : 3.25 : 20~60 : 0.17의 몰 비로 정량하여 2 h 동안 혼합하고, 25 °C에서 7 days 동안 숙성하였다. 그 후, 용액 내에 남아 있는 NH<sub>3</sub>를 제거하기 위하여 24 h 동안 환류 시킨 다음, 여과하여 Sol A 용액을 제조하였다. 한편, Sol B 용액을 제조하기 위하여 methanol (MeOH, Samchun Chemical, 99.8%), MTMS (Samchun Chemical, 98.0%), 증류수 및 산 촉매로써 hydrochloric acid (HCl, Samchun Chemical, 35.0%)를 사용하였다. 각각의 시료들은 MTMS : H<sub>2</sub>O : MeOH : HCl = 1 : 3.07 : 5~40 : 0.001의 몰 비로 정량하여 2 h 동안 혼합하고 25 °C에서 7 days 동안 숙성시킨 후 여과하여 Sol B 용액을 제조하였다. 그 다음, 광학 특성이 우수한 용매의 비율을 갖는 Sol A 용액과 Sol B 용액을 각각 원하는 무게 비율로 혼합하고 1 h 동안 교반하여 혼합함으로써 TEOS/염기 및 MTMS/산의 혼성 용액인 Sol C를 제조하였다.

### 2.2. AR 코팅막 제조

합성된 Sol A, Sol B 및 Sol C 용액은 모두 AR 코팅제로 사용하기 전 0.22 μm PVDF filter를 이용하여 여과함으로써 이물질을 제거하였다. AR 코팅막은 자체적으로 제작한 딥 코팅 장치를 이용하여 상온에서 제조하였다. 유리 기판(76 × 52 × 1 mm<sup>3</sup>, Matsunami Glass IND., LTD.)은 딥 코팅을 진행하기 전에 acetone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, Samchun chemical, 99.5%) 및 EtOH로 3회 세척한 후 건조시켰다. 딥 코팅 과정에서 인상 속도는 0.14 cm/sec의 속도로 조절하였으며, 코팅된 유리 기판은 공기 분위기로 160 °C에서 8 h 동안 경화시켰다.

### 2.3. AR 코팅막의 분석 및 평가

AR 코팅막의 광학적 특성을 확인하기 위해 가시광 영역(400~800 nm)의 파장 범위에서 자외선-가시광선 분광 광도계(UV-Vis spectrophotometer, Mecasys, Optizen-2120UV)를 이용하여 투과율을 측정

**Table 1. Transmittance of AR Coated Glass as a Function of the EtOH/TEOS Molar Ratio in Sol A**

EtOH/TEOS molar ratio	Transmittance (%)	Maximum transmittance (%)
20	94.9	96.7
30	96.1	98.1
40	96.8	98.9
50	96.5	98.6
60	96.3	98.0

**Table 2. Transmittance of AR Coated Glass as a Function of the MeOH/MTMS Molar Ratio in Sol B**

MeOH/MTMS molar ratio	Transmittance (%)	Maximum transmittance (%)
5	92.9	94.2
10	93.9	95.6
20	92.6	94.4
30	91.0	92.2
40	91.1	93.1

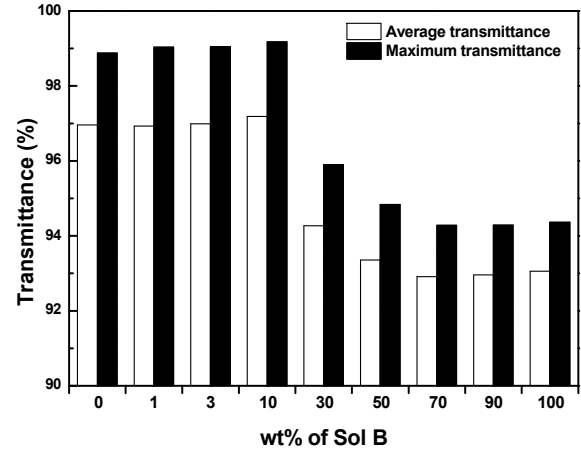
하였다. 또한 AR 코팅막의 내오염성을 상대적으로 확인할 목적으로 소수성 및 소유성 정도를 측정하였다. 소수성 및 소유성 정도는 접촉각 측정 장치(drop shape analyzer, KRÜSS, DSA 100)를 이용하여 각각 H<sub>2</sub>O 및 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>의 접촉각을 측정하는 방법으로 평가하였다. 시료들의 적외선 흡수 스펙트럼은 FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy, Mattson, Genesis II)을 통해 분석하였다. AR 코팅막의 거칠기 및 표면 특성은 AFM (atomic force microscope, Horiba Jobin Yvon, INNOVA-LABRAM HR800) 분석을 통해 관찰하였으며, 기계적 강도는 연필 경도 시험(ASTM D3363)을 통해 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용매 함량에 따른 AR 코팅막의 광학 특성

TEOS/염기 기반 코팅 용액(Sol A) 및 MTMS/산 기반 코팅 용액(Sol B)의 경우, 숙성과정에서의 균질성을 유지할 목적으로 가수분해 및 축합과정에서 생성되는 알코올인 EtOH와 MeOH을 각각의 용매로 사용하였다. 또한 용매/전구체의 적절한 몰 비는 코팅 표면 겔의 미세 구조 형성과정에서 매우 중요하다. 일반적으로 높은 전구체 농도는 작은 기공을 갖는 밀도가 높은 겔을 형성하는 반면, 임계 한계점 이상의 낮은 전구체 농도에서는 응집체가 연결되지 않고 분리된 겔 형성을 유도하는 것으로 알려져 있다[20,21]. 따라서 각각의 코팅 용액 제조과정에서 용매/전구체의 비율을 변화시키며 적절한 용매의 함량을 먼저 결정하고자 하였다.

Table 1은 Sol A에서 TEOS : H<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub>의 몰 비를 1 : 3.25 : 0.17로 고정하고 EtOH/TEOS의 몰 비를 변화시키며 제조한 코팅막의 평균 투과율과 최대 투과율을 나타낸 것이다. EtOH/TEOS의 몰 비가 20에서 40까지 증가함에 따라 94.9%에서 96.8%까지 평균 투과율은 증가하였으며, 그 이상에서는 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 코팅하지 않은 유리 기판의 평균 투과율이 약 90.4%임을 고려할 때, EtOH/TEOS의 몰 비가 40일 때의 평균 투과율은 6.4% 이상 크게 향상되었음을 확인



**Figure 2. Transmittance of AR coated glass with increasing Sol B content in hybrid silica solution.**

할 수 있다. Table 2는 Sol B에서 MTMS : H<sub>2</sub>O : HCl의 몰 비를 1 : 3.07 : 0.001로 고정하고 MeOH/MTMS의 몰 비를 변화시키며 제조한 코팅막의 평균 투과율과 최대 투과율을 나타낸 것이다. MeOH/MTMS의 몰 비가 10까지 증가함에 따라 평균 투과율은 93.9%로 증가하였으며, 10 이상의 몰 비에서는 감소하는 것으로 나타났다. 한편, 각각의 용액에서 용매 함량 증가에 따른 최대 투과율의 변화는 모두 평균 투과율의 변화와 유사한 경향을 나타내었다. 염기 촉매를 사용한 Sol A의 경우 전체적으로 투과율 증가 폭이 높은 것으로 나타났는데, 이것은 입자의 구형 팽창과 함께 망상 구조를 유도하고 코팅막의 기공 부피 증가에 따른 굴절률 감소에 기인한 것으로 사료된다. 또한 산 촉매를 사용한 Sol B의 경우 상대적으로 낮은 투과율 증가를 나타내고 있는데, 이것은 선형 사슬의 성장과 함께 낮은 기공 부피를 가지며 밀도가 높은 코팅막이 형성되었다는 것을 의미한다[21]. 이 결과를 바탕으로 다음에 사용되는 AR 코팅 혼성 용액을 제조하기 위하여 Sol A에서 EtOH/TEOS의 몰 비는 40으로 고정하고 Sol B에서 MeOH/MTMS의 몰 비는 10으로 고정하였다.

#### 3.2. TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 AR 코팅막의 광학 특성

Sol A와 Sol B를 혼합하고 혼합비를 변화시키며 다양한 TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액(Sol C)을 제조하였다. Figure 2는 Sol C를 이용하여 제조한 코팅막의 평균 투과율과 최대 투과율을 MTMS/산 기반 용액인 Sol B의 첨가량을 기준으로 나타낸 것이다. 이때, Sol B의 함량이 0 wt%인 경우는 Sol A만으로 제조한 코팅막을 의미하며, 100 wt%인 경우는 Sol B만으로 제조한 코팅막을 의미한다. TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액에서 Sol B의 함량이 10 wt% 이하인 경우에는 제조된 코팅막의 평균 투과율이 모두 96.9% 이상으로 높게 유지되었다. 그리고 Sol B의 함량이 10 wt%일 때 97.2%의 가장 높은 평균 투과율과 99.2%의 최대 투과율을 나타내었다. 이후 Sol B의 함량이 30 wt%부터 70 wt%까지 증가할수록 평균 투과율 및 최대 투과율은 급격히 감소하였으며, 70 wt% 이상에서는 Sol B만으로 제조한 코팅막과 유사하게 낮은 투과율을 나타내었다. 이로부터 혼성 용액인 Sol C를 이용하여 코팅막을 제조할 때, AR 코팅막의 가장 중요한 기능인 높은 투과율을 얻기 위하여 Sol B의 함량은 10 wt% 이하로 첨가해야 한다는 것을 확인할 수 있다.

AR 코팅막 도입을 통한 투과율 향상의 효과를 비교할 목적으로 코

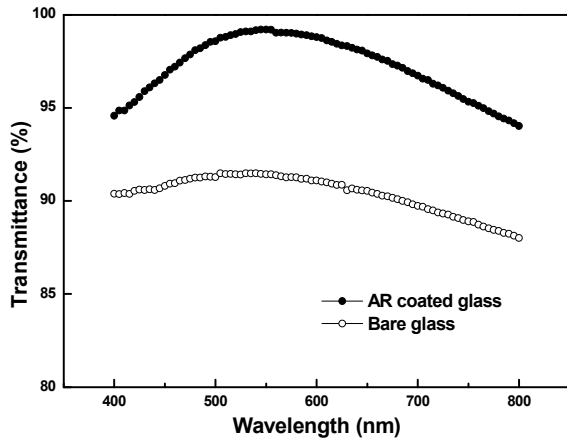


Figure 3. The transmittance spectrum of the bare glass and AR coated glass.

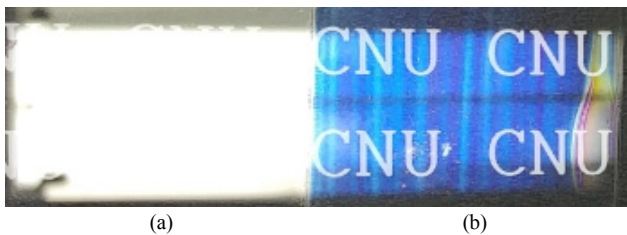


Figure 4. Anti-reflective effect of (a) bare glass and (b) AR coated glass.

팅하지 않은 유리 기판(bare glass)과 Sol B의 함량이 10 wt% 첨가된 혼성 용액을 이용하여 제조된 AR 코팅막의 투과율 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. AR 코팅막의 평균 투과율은 97.2%로 코팅하지 않은 유리 기판의 평균 투과율인 약 90.4%보다 6.8% 이상 크게 향상되었다. 특히, AR 코팅막의 투과율은 태양광 에너지 전환 효율이 높은 540~560 nm 범위의 가시광선 영역에서 매우 크게 향상되었다. 이와 같은 투과율 향상에 따른 반사방지 효과는 기판의 표면 사진으로부터 관찰할 수 있다. Figure 4(a)에서 코팅하지 않은 유리 기판은 빛의 반사 정도가 매우 높아 유리 기판 아래의 글자를 거의 확인할 수 없었다. 한편, Figure 4(b)와 같이 AR 코팅된 기판은 빛의 반사 정도가 매우 크게 감소하여 기판 아래의 글자를 명확하게 확인할 수 있었다.

### 3.3. TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 AR 코팅막의 내오염성 및 기계적 특성

액체의 접촉각은 고체 표면의 표면에너지와 거침 정도에 의해 결정되며, 낮은 표면에너지를 갖는 물질은 높은 소수성(큰 접촉각)을 보이게 된다. 보통 접촉각이 90° 이상이면 액체와 고체 경계면에서 반발력이 작용하는 상태로 소수성을 나타내며, 극단적으로 낮은 표면에너지는 소수성까지 갖게 하여 때가 타지 않는 내오염성을 갖는 표면을 가능하게 한다[22-24]. 본 연구에서는 AR 코팅된 기판 표면의 내오염성을 확인하기 위하여 H<sub>2</sub>O와 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각을 측정했으며, 두 개의 접촉각을 바탕으로 Owen-Wendt법을 이용하여 고체의 표면에너지를 결정했다[25].

Figure 5는 혼성 용액인 Sol C를 이용하여 제조한 코팅막의 접촉각을 MTMS/산 기반 용액인 Sol B의 첨가량을 기준으로 나타낸 것이다. Figure 5에 의하면, Sol B의 함량이 0 wt%에서 10 wt%까지 증가함에

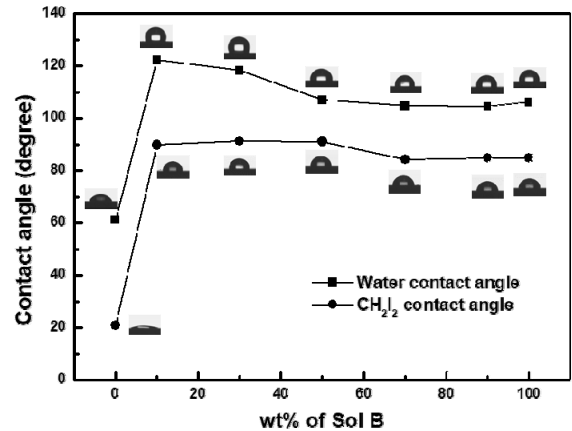


Figure 5. Water and CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> contact angles on AR coated glass surface with increasing Sol B content in hybrid silica solution.

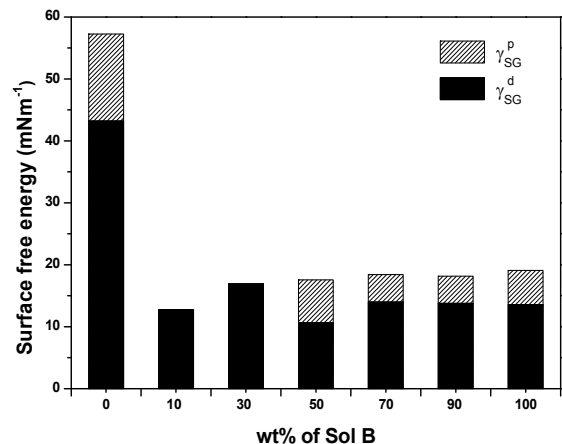


Figure 6. Surface free energies on AR coated glass surface with increasing Sol B content in hybrid silica solution.

따라 H<sub>2</sub>O 접촉각은 약 58°에서 약 121°로 급격하게 증가하였으며, 이후 Sol B의 함량이 10 wt% 이상으로 증가함에 따라 106.6°까지 서서히 감소하였다. 또한, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각의 경우, Sol B의 함량이 0 wt%에서 10 wt%로 증가함에 따라 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각이 약 21°에서 약 90°로 급격하게 증가하였으며, Sol B 함량이 더 증가하여도 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각은 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 제조된 코팅막들은 전적으로 H<sub>2</sub>O 접촉각이 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각보다 높은 것으로 관찰되었다. 한편, 두 개의 접촉각 측정 결과를 바탕으로 Owen-Wendt 법을 이용하여 결정된 고체-기체의 표면에너지( $\gamma_{SG}$ )를 Figure 6에 나타내었다. 이 값은 분산 상호작용에 의한 표면에너지( $\gamma_{SG}^d$ )와 극성 상호작용에 의한 표면에너지( $\gamma_{SG}^p$ ) 값의 합으로 나타낼 수 있다[24]. Figure 6에 의하면, Sol B를 첨가하여 제조된 코팅막의 경우 모두 12.7~19.1 mN/m 범위에서 매우 낮은 표면에너지 값을 보여준다. 또한 10 wt%의 Sol B를 첨가하여 제조된 코팅막의 경우 극성 기여도는 거의 없는 것으로 나타났으며, 분산 기여도가 전체 표면에너지의 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 이는 Sol B의 첨가로 인해 AR 코팅막의 표면에서 적절하게 분산된 메틸기(-CH<sub>3</sub>)를 갖는 선형 구조의 실리카가 극성 기여도를 크게 감소시킬 뿐만 아니라 내오염성을 크게 향상시킨다는 것을 의미한다.

Figure 7은 Sol B의 함량 변화에 따른 AFM 표면 분석 결과를 나타

Table 3. Mechanical Characteristics of AR Coated Glass

Weight fraction of Sol B in Sol C [wt%]	0	1	3	10	30	50	70	90	100
Pencil scratch hardness	1 H	1 H	1 H	4 H	5 H	5 H	5 H	7 H	8 H

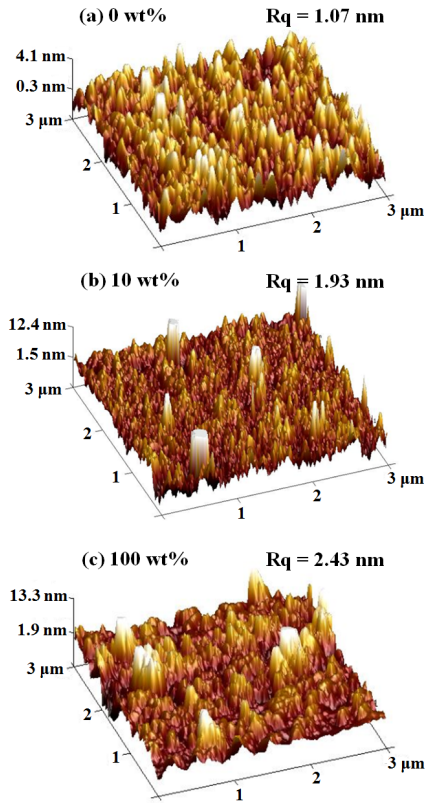


Figure 7. Three-dimensional AFM images on AR coated glass surface at different Sol B contents in hybrid silica solution.

낸 것이다. 여기서 0, 10 및 100 wt%는 각각 Sol A만으로 제조한 코팅막, Sol C (10 wt%의 Sol B 첨가) 혼성 용액으로 제조한 코팅막 그리고 Sol B만으로 제조한 코팅막의 표면을 의미한다. Figure 7(a)의 TEOS/염기 기반 코팅 표면의 경우, 입자 크기가 비교적 작고 규칙적이며 부드러운 굴곡을 갖는 것으로 나타났다. 표면 거칠기  $R_q$ 는 1.07 nm로 비교적 낮았는데, 이것은 TEOS/염기 기반 용액에서 구형으로 응집된 실리카 코팅 표면에서 일반적으로 관찰되는 현상과 잘 일치한다[19,26]. Figure 7(c)의 MTMS/산 기반 코팅 표면의 경우, 불규칙한 큰 기둥들이 다수 존재하는 것을 확인할 수 있으며 전체적으로 표면은 비교적 매끈한 형태를 유지하고 있다. 표면 거칠기  $R_q$ 는 2.43 nm로 상대적으로 높았으나, 큰 기둥들의 존재가 거칠기 값을 증가하는데 기여하기 때문에 표면 거칠기가 향상되었다고 보기 어렵다. 이것은 MTMS/산 기반 용액에서 선형으로 성장하고 밀집된 구조를 형성하기 때문인 것으로 사료된다. 한편, TEOS/염기 및 MTMS/산 용액을 적절하게 혼합하여 제조된 코팅 표면(Figure 7(b))의 경우, 표면 거칠기  $R_q$ 는 1.93 nm이며 실리카 클러스터들 사이에 협곡 모양의 구조가 잘 발달된 것을 관찰할 수 있다. 따라서 TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 AR 코팅막의 투과도 및 내오염성을 동시에 향상시키기 위하여, TEOS/염기 용액에서 구형으로 성장한 실리카 코팅막의 다공 구조를 유지하며, 그 표면 위에 메틸기를 갖는 선형의 실리카가 고르게 분산

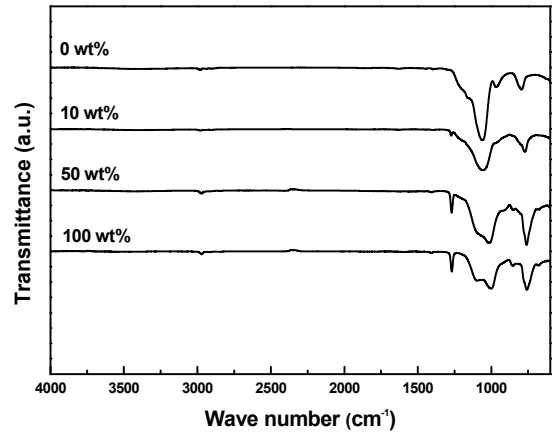


Figure 8. FT-IR spectra of silica xerogels prepared from different Sol B contents in hybrid silica solution.

되고 결합할 수 있는 조성을 찾는 것이 중요하다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 Sol B의 함량을 변화시키며 제조한 혼성 용액으로부터 얻은 크세로젤의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 시료에서 Si-O-Si 결합을 나타내는 두 개의 흡수 피크가 1,063 및 798  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었으며, 965  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 Si-OH의 수산기(-OH)에 기인한 피크가 관찰되었다. MTMS/산 용액의 축합과정에서 생성된 실리카 표면의 메틸기와 관련된 C-H 흡수 피크는 2,976 및 2,916  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었으며, Si-CH<sub>3</sub> 신축 진동에 해당하는 피크는 1,270  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었다[10]. 특히, MTMS/산 용액인 Sol B의 함량이 증가함에 따라 메틸기와 관련된 피크들이 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 한편, 10 wt% Sol B의 함량으로 제조한 시료의 경우, 메틸기의 양이 상대적으로 작고 잘 분산되었음을 나타내듯이 관련 피크들의 크기가 매우 작은 것을 확인할 수 있다.

제조된 TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 AR 코팅막의 기계적 강도를 확인하기 위하여 연필 경도 시험을 진행하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Sol B의 함량 비가 0, 1 및 3 wt%인 용액으로 제조한 코팅막에서 연필 경도는 1 H로 매우 낮게 나타났다. 광학 특성과 내오염성이 가장 우수했던 Sol B의 함량 비가 10 wt%인 용액으로 제조한 코팅막의 경우, 강도가 중간 정도로 향상되었음을 나타내듯이 4 H의 연필 경도를 나타내었다. Sol B의 함량이 30 wt% 이상인 AR 코팅막의 연필 경도는 상대적으로 증가하였으며, 100 wt%의 함량에서 8 H의 연필 경도를 나타내었다. TEOS/염기 용액으로 제조한 코팅막은 망상 구조의 실리카 입자들을 포함하기 때문에 기공 부피가 증가하여 작은 힘으로도 붕괴될 수 있다. 한편, MTMS/산 용액으로 제조한 코팅막은 선형 구조의 실리카 입자로 이루어져 있기 때문에 밀집되어 높은 연필 경도를 나타내었다[19]. 따라서 AR 코팅막의 강도를 증가시키기 위하여 MTMS/산의 함량비를 증가시키는 방법을 고려할 수 있는데, AR 코팅막 내 기공 부피의 감소는 투과율의 감소로 이어질 수 있으므로 투과율을 고려하여 적절한 양의 MTMS/산 용액의 첨가가 필요한 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 TEOS/염기 용액 및 MTMS/산 용액의 단순한 혼합을 통해 적절한 강도를 가지며 높은 투과율과 우수한 내오염성을 갖는 코팅막을 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TEOS/염기 용액과 MTMS/산 용액 각각에 대하여 용매의 첨가량을 변화시키며 코팅막의 광학 특성을 조사한 결과, 가장 투과율이 우수한 TEOS/염기 용액(Sol A)의 조성비는 TEOS : H<sub>2</sub>O : EtOH : NH<sub>3</sub> = 1 : 3.25 : 40 : 0.17이었으며, MTMS/산 용액(Sol B)의 조성비는 MTMS : H<sub>2</sub>O : MeOH : HCl = 1 : 3.07 : 10 : 0.001이었다.

2) TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액(Sol C)으로 제조한 AR 코팅막에서 MTMS/산 코팅제의 함량이 10 wt% 이하로 낮을 때 상대적으로 높은 투과율을 나타내었으며, 10 wt%에서 97.2%의 가장 우수한 투과율을 나타냈다.

3) TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액으로 제조한 AR 코팅막은 MTMS/산 용액의 함량이 10 wt%일 때 가장 우수한 내오염성(121°의 물 접촉각 및 90°의 CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 접촉각)를 나타냈고, 그 함량이 더 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 이것은 혼성 용액 내 소량의 MTMS/산 용액으로부터 유래된 메틸기(-CH<sub>3</sub>)의 고른 분산에 기인한 것으로 고려되었다.

4) TEOS/염기 및 MTMS/산 혼성 용액으로 제조한 AR 코팅막의 기계적 강도는 MTMS/산 용액의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 투과율과 내오염성이 우수한 MTMS/산 용액의 함량이 10 wt%인 조건의 경우, AR 코팅막으로의 응용이 가능한 중간 정도의 기계적 강도(4 H의 연필 강도)를 나타내었다.

## 감 사

이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었음.

## References

1. D. Chen, Anti-reflection (AR) coatings made by sol-gel processes: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 313-336 (2001).
2. P. Nostell, A. Roos, and B. Karlsson, Antireflection of glazings for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **54**, 223-233 (1998).
3. Ö. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, H. E. Çamurlu, M. Asiltürk, and E. Arpaç, Effect of acid, water and alcohol ratios on sol-gel preparation of antireflective amorphous SiO<sub>2</sub> coatings, *J. Non-Cryst. Solids*, **357**, 3130-3135 (2011).
4. W. Glaubitt and P. Löbmann, Antireflective coatings prepared by sol-gel processing: principles and applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 2995-2999 (2012).
5. M. C. Bautista and A. Morales, Silica antireflective films on glass produced by the sol-gel method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **80**, 217-225 (2003).
6. K. Cathro, D. Constable, and T. Solaga, Silica low-reflective coatings for collector covers, by a dip-coating process, *Sol. Energy*, **32**, 573-579 (1984).
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 788-791, Academic Press, San Diego, USA (1990).
8. D. H. Son, Y. Y. Lee, S. J. Kim, S. S. Hong, G. D. Lee, and S. S. Park, Synthesis and characteristics of hard coating solution using colloidal silica and organic silane through sol-gel process, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 691-696 (2011).
9. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, A novel route to control refractive index of sol-gel derived nano-porous silica films used as broadband antireflective coating, *Mater. Res. Bull.*, **B78**, 135-139 (2000).
10. S. Cai, Y. Zhang, H. Zhang, H. Yan, H. Lv, and B. Jiang, Sol-gel preparation of hydrophobic silica antireflective coatings with low refractive index by base/acid two-step catalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 11470-11475 (2014).
11. G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, A new method to control nano-porous structure of sol-gel-derived silica films and their properties, *Mater. Res. Bull.*, **36**, 2127-2139 (2001).
12. J. Wang, G. Wu, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou, and F. Zhang, Scratch-resistant improvement of sol-gel derived nano-porous silica films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **18**, 219-224 (2000).
13. B. R. Yoo and D. E. Jung, Recent progress in the development of Si-based materials for organic-inorganic hybrid system, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 124-130 (2009).
14. X. X. Zhang, B. B. Xia, H. P. Ye, Y. L. Zhang, B. Xiao, L. H. Yan, H. B. Lv, and B. Jiang, One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13132-13140 (2012).
15. H. Ye, X. Zhang, Y. Zhang, L. Ye, B. Xiao, H. Lv, and B. Jiang, Preparation of antireflective coatings with high transmittance and enhanced abrasion-resistance by a base/acid two-step catalyzed sol-gel process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 2347-2351 (2011).
16. X. Li and J. Shen, A scratch-resistant and hydrophobic broadband antireflective coating by sol-gel method, *Thin Solid Films*, **519**, 6236-6240 (2011).
17. S. D. Bhagat and A. V. Rao, Surface chemical modification of TEOS based silica aerogels synthesized by two step (acid-base) sol-gel process, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4289-4297 (2006).
18. H. S. Kim, Y. H. Kim, and J. Y. Choi, Preparation of the anti-reflective(AR) coating film by sol-gel method to improve the efficiency of solar cell, *Trans. Korean Hydrogen New Energy Soc.*, **25**, 145-150 (2014).
19. Y. S. Keum, H. S. Kim, C. S. Park, and Y. H. Kim, Improvement of performance of anti-reflective coating film using methyltrimethoxysilane, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 400-405 (2015).
20. B. Xu, J. Y. Cai, N. Finn, and Z. Cai, An improved method for preparing monolithic aerogels based on methyltrimethoxysilane at ambient pressure part I: Process development and macrostructures of the aerogels, *Microporous Mesoporous Mater.*, **148**, 145-151 (2012).
21. M. Du, N. Mao, and S. J. Russell, Control of porous structure in flexible silicone aerogels produced from methyltrimethoxysilane (MTMS): The effect of precursor concentration in sol-gel solutions, *J. Mater. Sci.*, **51**, 719-731 (2016).
22. J. J. Bikerman, Surface roughness and contact angle, *J. Phys. Chem.*, **54**, 653-658 (1950).
23. K. Tsujii, T. Yamamoto, T. Onda, and S. Shibuichi, Super oil-repellent surface, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1011-1012 (1997).
24. S. Cho and H. Cho, Determination of surface energy by means of

- home-made goniometer and image analyzing software for contact angle measurement, *J. Korean Chem. Soc.*, **57**, 432-438 (2013).
25. A. Rudawska and E. Jacniacka, Analysis for determining surface free energy uncertainty by the Owen-Wendt method, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 451-457 (2009).
26. H. Budunoglu, A. Yildirim, and M. Bayindir, Flexible and mechanically stable antireflective coatings from nanoporous organically modified silica colloids, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9671-9677 (2012).