(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0000284
(43) 공개일자 2015년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 183/02 (2006.01) *G02B 1/11* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0072541
(22) 출원일자 2013년06월24일
심사청구일자 2013년06월24일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김영호
대전 유성구 어은로 57, 101동 901호 (어은동, 한빛아파트)
최재윤
대전 유성구 상대로 17, 308동 1501호 (상대동, 도안신도시한라비발디아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이동희

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **반사방지막 형성용 조성물**

(57) 요 약

반사방지막 형성용 조성물이 개시된다.

본 발명에 의한 반사방지막 형성용 조성물은, 용매 100 중량부를 기준으로 테트라에틸 오르토실리케이트 5 내지 30 중량부, 알루미늄 트리뷰톡사이드 1 내지 10 중량부, 지르코늄 에톡사이드 1 내지 10 중량부, 에탄올 5 내지 30 중량부, 2-에톡시에탄올 1 내지 20 중량부 및 디아세톤 알콜 1 내지 20 중량부를 포함한다.

본 발명에 의할 경우, 높은 가시광 투과율과 우수한 기계적 강도를 가지면서도 내구성이 뛰어난 반사방지막을 얻을 수 있게 된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

김효섭

경기 의정부시 호암로23번길 11, (호원동)

이동희

대전 대덕구 신탄진로756번안길 452, (용호동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0029854

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 (사)한국산학연협회

연구사업명 산학연 공동기술개발 지역사업

연구과제명 태양전지 효율 향상용 기판 클리닝/코팅제 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

용매 100 중량부를 기준으로 테트라에틸 오르토실리케이트 5 내지 30 중량부, 알루미늄 트리뷰톡사이드 1 내지 10 중량부, 지르코늄 에톡사이드 1 내지 10 중량부, 에탄올 5 내지 30 중량부, 2-에톡시에탄올 1 내지 20 중량부 및 디아세톤 알콜 1 내지 20 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 반사방지막 형성용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용매 100 중량부를 기준으로 불소계 실란 1 내지 10 중량부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반사방지막 형성용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 불소계 실란은 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 실란인 것을 특징으로 하는 반사방지막 형성용 조성물.

[화학식 1]

$CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(OR1)_3$

(상기 화학식에서 R1은 알킬기이다)

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 불소계 실란은 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 반사방지막 형성용 조성물.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반사방지막 형성용 조성물에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 높은 가시광 투과율과 우수한 기계적 강도를 가지면서도 내구성이 뛰어난 반사방지막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자원 고갈과 환경문제로 인하여 화석연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 신재생 에너지 중에서도 태양광 발전은 공해가 없고, 무한한 태양 에너지를 사용한다는 점에서 미래의 에너지원으로서 각광받고 있다.

[0004] 현재 태양광 발전에 있어서의 문제점은 효율이 낮다는 것이다. 즉, 현재 태양광 발전에 사용되고 있는 태양전지의 경우, 효과적으로 태양광을 수집하지 못한다는 문제점이 있다. 베어 글래스(bare glass)의 경우, 글래스

의 앞면에서 약 4%, 뒷면에서 약 4%가 반사되고, 약 2%는 글래스 내부로 흡수되어 실제 약 90%의 태양광만을 이용하게 된다.

[0005] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 표면 텍스처링(texturing) 방법과 기판에 반사방지막(anti-reflection coating)을 형성하는 방법이 시도되고 있다.

[0006] 표면 텍스처링 방법은 크게 기계적인 방법과 화학적인 방법으로 구분할 수 있는데, 먼저 기계적인 방법은 날의 각도를 변화시킬 수 있는 미세한 다이아몬드 블레이드를 이용하여 기판의 표면에 피라미드 형태 또는 브이(V)자형 홈을 형성하고, 상기 홈의 각도를 조정함으로서 반사율을 줄이는 것이다. 다음으로 화학적인 방법은 포토리소그래피를 이용하여 태양전지의 기판 표면에 마스크를 형성하고, 이방성 식각 용액 또는 등방성 식각용액을 이용하여 기판의 표면에 역 피라미드와 같은 표면 구조물을 형성하여 반사율을 줄이는 것이다. 상기와 같은 표면 텍스처링 방법은 표면 구조물의 형성 절차가 복잡하고, 비용이 많이 드는 문제가 있어, 현재에는 반사방지막을 형성하는 기술로 대체가 되고 있는 실정이다.

[0007] 반사방지막을 형성하는 기술은 유리기판보다 낮은 굴절율을 가지는 재료를 기판에 코팅하거나, 굴절율이 다른 재료를 기판에 다층으로 적층함으로서 구현된다. 그러나 종래의 반사방지막을 제조하는 방법은 그 과정이 복잡하고, 비용이 많이 든다는 문제점이 있다. 또한 태양전지는 대부분 야외에 위치하는데, 종래의 반사방지막은 물리적 충격 등에 의하여 쉽게 손상되어 시간에 따라 가시광 투과율이 저하되는 문제점과 더불어 반사방지막 내의 기공으로 수분이 침투함으로써 가시광 투과율이 저하되는 문제점이 있어왔다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 높은 가시광 투과율과 우수한 기계적 강도를 가지면서도 내구성이 뛰어난 반사방지막을 형성하기 위한 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 반사방지막의 기공 내부로 수분이 침투하는 것을 방지할 수 있는 반사방지막 형성용 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 반사방지막 형성용 조성물을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 반사방지막 형성용 조성물은, 용매 100 중량부를 기준으로 테트라에틸 오르토실리케이트 5 내지 30 중량부, 알루미늄 트리뷰톡사이드 1 내지 10 중량부, 지르코늄 에톡사이드 1 내지 10 중량부, 에탄올 5 내지 30 중량부, 2-에톡시에탄올 1 내지 20 중량부 및 디아세톤 알콜 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진다.

[0011] 또한 본 발명에 따른 반사방지막 형성용 조성물은 용매 100 중량부를 기준으로 하기 화학식 1로 표시되는 불소계 실란 1 내지 10 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(OR1)_3$

[0014] (상기 화학식에서 R1은 알킬기이다)

발명의 효과

[0015] 상술한 본 발명에 의할 경우, 높은 가시광 투과율과 우수한 기계적 강도를 가지면서도 내구성이 뛰어난 반사방지막을 얻을 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 의하여 제조된 조성물로 반사방지막을 형성한 유리기판의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 반사방지막 형성용 조성물에 관한 것이며, 본 발명에 의한 반사방지막 형성용 조성물은 주로 태양전지분야에 사용되는 것으로 예시하나, 이외에도 광전소자, 광학기기 등 높은 가시광 투과율과 우수한 기계적 강도가 요구되는 분야에 광범위하게 이용될 수 있다.

[0018] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명은 반사방지막 형성용 조성물을 제공하는데, 본 발명의 일례에 따른 반사방지막 형성용 조성물은, 용매 100 중량부를 기준으로 테트라에틸 오르토실리케이트 5 내지 30 중량부, 알루미늄 트리뷰톡사이드 1 내지 10 중량부, 지르코늄 에톡사이드 1 내지 10 중량부, 에탄올 5 내지 30 중량부, 2-에톡시에탄올 1 내지 20 중량부 및 디아세톤알콜 1 내지 20 중량부를 포함하여 이루어진다.

[0020] 본 발명에 사용되는 상기 용매는 다른 성분들을 용해 또는 분산시킬 수 있는 것이라면 어느 것을 사용하여도 무방하며, 특별한 제한은 없다.

[0021] 상기 테트라에틸 오르토실리케이트(Tetraethyl Orthosilicate)는 반사방지막의 굴절율을 낮게 하는 역할을 수행하며, 테트라에틸 오르토실리케이트는 용매 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 테트라에틸 오르토실리케이트의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 굴절율을 낮추어 가시광 투과율을 높이고자 하는 본 발명의 목적을 달성하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 테트라에틸 오르토실리케이트의 함유량이 상기 상한치를 초과할 경우에는 과도한 함유로 인하여 반사방지막의 안정성에 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0022] 상기 알루미늄 트리뷰톡사이드(Alumium tributoxide)는 반사방지막의 기계적 강도를 향상시키는 역할을 수행하며, 알루미늄 트리뷰톡사이드는 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 알루미늄 트리뷰톡사이드의 함유량이 상기 하한치 미만을 경우에는 높은 기계적 강도를 갖는 반사방지막을 형성하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 알루미늄 트리뷰톡사이드의 함유량이 상기 상한치를 초과할 경우 반사방지막의 투과율이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0023] 상기 지르코늄 에톡사이드(Zirconium ethoxide)는 반사방지막의 내구성을 향상시키는 역할을 수행하며, 지르코늄 에톡사이드는 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 지르코늄 에톡사이드의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 반사방지막의 내구성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않고, 지르코늄 에톡사이드의 함유량이 상기 상한치를 초과할 경우 반사방지막의 안정성에 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0024] 상기 에탄올(Ethanol)은 반사방지막 형성용 조성물을 균질화시키는 역할을 수행하며, 에탄올은 용매 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 에탄올의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 조성물이 균질화되지 않아 반사방지막의 가시광 투과율 및 기계적 강도가 부분별로 차이가 발생할 우려가 있어 바람직하지 않고, 에탄올의 함유량이 상기 상한치를 초과할 경우에는 반사방지막의 기계적 강도가 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0025] 상기 2-에톡시에탄올(2-ethoxy ethanol)은 표면의 젖음(wetting) 성질을 향상시켜 반사방지막의 두께를 일정하게 하는 역할을 수행한다. 2-에톡시에탄올은 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 2-에톡시에탄올의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 반사방지막의 두께가 균일하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않으며, 2-에톡시에탄올의 함유량이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 반사방지막의 형성과정에서 반사방지막 형성용 조성물의 경화에 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0026] 상기 디아세톤알콜(Diacetone alcohol)은 반사방지막 형성용 조성물의 안정성을 향상시키는 역할을 수행한다. 디아세톤알콜은 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 20 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 디아세톤알콜의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 제조되는 반사방지막 형성용 조성물이 안정한 상태를 유지하지 못할 우려가 있어 바람직하지 않고, 디아세톤알콜의 함유량이 상기 상한치를 초과하는 경우에는 반사방지막의 형성과정에서 반사방지막 형성용 조성물의 경화에 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0027] 또한 본 발명에 따른 반사방지막 형성용 조성물은 용매 100 중량부를 기준으로 불소계 실란 1 내지 10 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0028] 상기 불소계 실란은 반사방지막 표면이 소수성 성질을 지니도록 하여, 반사방지막 기공 내부로 수분이 침투하는 것을 방지하는 역할을 수행한다. 반사방지막 기공 내부로 수분이 침투하게 되면 굴절율의 변화에 의하여 가시광 투과율이 저하되며, 본 발명은 반사방지막 형성용 조성물에 불소계 실란을 첨가함으로써 반사방지막 표면이 소수성의 성질을 가지도록 함으로써 수분의 침투를 방지하게 된다. 상기 불소계 실란은 용매 100 중량부를 기준으로 1 내지 10 중량부가 함유되는 것이 바람직하다. 불소계 실란의 함유량이 상기 하한치 미만일 경우에는 반사방지막 표면이 소수성 성질을 지니도록 하는 효과가 미미할 우려가 있어 바람직하지 않고, 불소계 실란의 함유량이 상기 상한치를 초과할 경우에는 과도한 함유로 인하여 반사방지막의 안정성에 문제가 있을 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0029] 상기 불소계 실란은 불소원자를 포함하고 있는 실란이라면 특별한 제한 없이 사용할 수 있으나, 반복된 실험결과 하기의 화학식 1로 표시되는 불소계 실란을 사용하는 것이 소수성 성질의 부여, 가시광 투과율, 기계적 강도 측면에서 바람직함을 확인할 수 있었다.

[0030] [화학식 1]

[0031] $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2Si(OR1)_3$

[0032] (상기 화학식에서 R1은 알킬기이다)

[0033] 상기와 같은 화학식을 갖는 불소계 실란의 구체적인 예를 들어보면, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리에톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리에톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리에톡시실란 등이 있으나, 본 발명에서 사용되는 불소계 실란이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 이하 실시예 및 시험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0035] 실시예 : 반사방지막 형성용 조성물의 제조

[0036] 용매인 이소프로판올(Isopropanol, 제조원: Samchun) 200g에 테트라에틸 오르토실리케이트(제조원: Samchun) 20g, 알루미늄 트리뷰톡사이드(제조원: Sigma-Aldrich) 3g, 지르코늄 에톡사이드(제조원: Sigma-Aldrich) 3g, 에탄올(제조원: Samchun) 20g, 2-에톡시에탄올(제조원: Samchun) 7.5g, 디아세톤알콜(제조원: Daejung) 7.5g을 가하고, 상온에서 5시간 동안 교반하여 반사방지막 형성용 조성물을 제조하였다(실시예 1).

[0037] 불소계 실란인 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2Si(OMe)_3$(제조원: Momentive) 3g을 추가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조성 및 과정을 거쳐 반사방지막 형성용 조성물을 제조하였다(실시예 2).

[0038] 반사방지막 형성

[0039] 상기 실시예 1에 의하여 제조된 조성물을 이용하여 반사방지막을 형성하였다. 먼저 불순물 제거를 위하여 유리기판(두께 1mm, 제조원: Matsunami Glass IND, Ltd)을 이소프로판올(Isopropanol, 제조원: Samchun)을 이용하여 3회 세척하였다. 다음으로 딥 코팅(dip coating) 장치에서 유리기판을 실시예 1에 의하여 제조된 조성물에 침적시킨 후, 인상속도를 2mm/sec로 하여 반출한 다음, 250℃에서 1시간 동안 열처리하여 유리기판에 반사방지막을 형성하였고, 상기와 같은 과정에 의하여 반사방지막이 형성된 유리기판의 사진을 도 1의 (a)에 도시하였다(제조예 1).

[0040] 실시예 1에 의한 조성물이 아닌 실시예 2에 의한 조성물을 이용한 것을 제외하고는 상기 제조예 1과 동일한 과정을 거쳐 유리기판에 반사방지막을 형성하였고, 실시예 2에 의한 조성물을 이용하여 반사방지막이 형성된 유리기판의 사진을 도 1의 (b)에 도시하였다(제조예 2).

[0041] 가시광 투과율

[0042] 상기 제조예 1과 제조예 2에 의하여 반사방지막이 형성된 유리기판의 가시광 투과율을 측정하여, 이를 하기의 표 1에 나타내었다. 제조예와의 비교를 위하여 반사방지막이 형성되지 않은 유리기판(두께 1mm, 제조원:

Matsunami Glass IND, Ltd)을 비교예로 하였다.

[0043] 가시광 투과율은 UV-Vis speatrometer(Lambda 950, Perkin-Elmer社)를 이용하여 380~780nm의 파장대에서 측정하였으며, 측정방법은 KS L 2514(2011)에 규정된 방법에 의하였다.

표 1

[0044]

구 분	가시광 투과율(%)
제조예 1	95.1
제조예 2	95.7
비 교 예	90.9

[0045] 상기 표 1의 결과에서 보여지듯이, 본 발명의 실시예에 의한 조성물을 이용하여 반사방지막을 형성한 유리기판의 경우, 반사방지막이 형성되지 않은 유리기판에 비하여 가시광 투과율이 4.2% 이상 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0046] 다음으로 불소계 실란의 첨가에 따른 효과를 확인하기 위하여 제조예 1 및 제조예 2에 의하여 반사방지막이 형성된 유리기판을 습도 90%의 밀폐된 공간에 10일간 방치시킨 다음 가시광 투과율을 측정하여 이를 하기의 표 2에 나타내었다.

표 2

[0047]

구 분	가시광 투과율(%)
제조예 1	94.9
제조예 2	95.7

[0048] 상기 표 2의 결과에서 알 수 있듯이, 불소계 실란을 첨가하여 제조한 조성물을 이용하여 반사방지막을 형성한 제조예 2의 경우에는 제조예 1이 수분의 영향으로 가시광 투과율이 미세하게 떨어진 것(0.2%)과 달리 가시광 투과율에 변화가 없었다. 이는 불소계 실란의 첨가로 인하여 반사방지막 표면에 소수성 특징이 부여됨으로써, 반사방지막 기공 내부로 수분이 침투하지 못하는 것을 의미한다.

[0049] 경도

[0050] 연필 경도 측정기를 이용하여 제조예 1 및 제조예 2에 의하여 형성된 반사방지막의 경도를 측정하여 하기의 표 3에 나타내었다. 경도 측정은 KS M 15184(2002)에 규정된 방법에 의하였다. 즉, HB에서 9H까지의 연필을 이용하여 반사방지막의 표면을 그어보면서 표면에 상처가 나타날 때의 경도를 표시하였다.

표 3

[0051]

구 분	경 도
제조예 1	9H
제조예 2	9H

[0052] 상기 표 3의 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시예에 의한 조성물을 이용하여 형성된 반사방지막의 경우 경도 값이 높음을 확인할 수 있었다.

[0053] 부착력

[0054] 제조예 1 및 제조예 2에 의하여 형성된 반사방지막의 유리기판에 대한 부착력을 확인하기 위한 시험을 진행하였다. 부착력 시험은 KS D 6711(2012)에 규정된 방법에 의하였다. 즉, 다중 절단용 칼을 이용하여 유리기판에 형성된 반사방지막을 1×1㎜ 간격으로 흠집을 낸 후, 점착 테이프를 이용하여 박리가 일어나는지를 테스트 하였다. 시험 결과 본 발명의 제조예 1 및 제조예 2에 의하여 형성된 반사방지막의 경우 박리가 발생하지 않았으며, 이로부터 본 발명의 실시예에 의한 조성물을 이용하여 형성된 반사방지막의 경우 유리기판과의 부착력이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0055] 앞에서 설명되고 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 특허청구범위에 기지된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 및 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

도면1



(a) (b)