

상압 플라즈마 표면처리를 통한 태양광모듈 커버글라스와 불소계 코팅의 응착력 향상

김태현, 박우상^a

인하대학교 전자공학과

Improved Adhesion of Solar Cell Cover Glass with Surface-Flourinated Coating Using Atmospheric Pressure Plasma Treatment

Taehyeon Kim and Woosang Park^a

Department of Electronic Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received January 15, 2018; Revised January 29, 2018; Accepted January 31, 2018)

Abstract: We propose a method for improving the reliability of a solar cell by applying a fluorinated surface coating to protect the cell from the outdoor environment using an atmospheric pressure plasma (APP) treatment. An APP source is operated by radio frequency (RF) power, Ar gas, and O₂ gas. APP treatment can remove organic contaminants from the surface and improve other surface properties such as the surface free energy. We determined the optimal APP parameters to maximize the surface free energy by using the dyne pen test. Then we used the scratch test in order to confirm the correlation between the APP parameters and the surface properties by measuring the surface free energy and adhesive characteristics of the coating. Consequently, an increase in the surface free energy of the cover glass caused an improvement in the adhesion between the coating layer and the cover glass. After treatment, adhesion between the coating and cover glass was improved by 35%.

Keywords: Atmospheric pressure plasma, Surface treatment, Adhesion

1. 서론

탄소 에너지의 환경오염에 따른 각종 문제와 원자력 발전의 위험으로 인하여 신재생 에너지에 대한 관심이 다시 높아지고 있으며 그중 태양광은 무한한 에너지원과 세계 어디서든 이용할 수 있기 때문에 향후 성장이 기대된다. 옥외에 설치되는 태양광 모듈은 먼지나 황사 등의 외부환경에 의한 오염물질에 노출되어 있어 발전 효율을 저하시킨다 [1,2]. 따라서 태양광 모듈 표면의

오염을 방지하고 성능과 신뢰성을 확보하기 위한 다양한 연구가 진행 중이다 [3].

그중에서 기능성 표면코팅은 비용이 저렴하고 공정도 쉬운 뿐만 아니라 적절한 굴절률의 코팅층을 구현하여 반사방지의 기능도 할 수 있다 [4]. 또한, 코팅 소재에 소수성과 대전방지 기능을 넣어 오염물질에 대한 자기 세정 능력을 주고 먼지 등이 들러붙는 것을 방지하도록 하고 있다. 본 연구에서는 불소를 함유한 고분자를 코팅 소재로 사용하였다. 이러한 코팅 소재의 코팅에 있어서 태양광 모듈은 발전향상을 위해 대부분 대면적이기 때문에 표면 코팅 시 스프레이 코팅이나 바 코팅을 사용한다. 코팅물질이 직접 타겟 물질에 분사되어 경화되기 때문에 커버글라스 표면의 오염 등에 의해 코팅물질과 커버글라스 사이의 응착력이 감소한

a. Corresponding author; wspark@inha.ac.kr

다. 또한, 소수성을 갖는 불소 코팅 소재는 표면 에너지가 낮기 때문에 커버글라스와의 응착력이 충분히 확보되기 어려워 모듈이 옥외에서 여러 자연환경으로부터 동작할 수 있는 신뢰성이 저하된다 [5].

모듈의 커버글라스와 불소 코팅 소재와의 응착력 향상과 신뢰성 확보와 같은 구성물 혼합 또는 결합 시스템에 대한 연구로 상압 플라즈마 표면처리 기술 연구가 진행되고 있다. 특히, 상압 플라즈마를 이용한 표면처리법은 진공 플라즈마와 마찬가지로 물을 사용하지 않는 건식 공정으로 환경오염이 적고 많은 에너지가 절약되며, 인장강도 및 영률(Young's modulus) 등과 같은 물질의 기본 물성은 보호하면서 표면에만 물리·화학적 특성화 반응을 일으켜 표면 응착력 향상 및 불순물 제거 등의 효과를 얻을 수 있고, 연속적인 표면처리 공정이 가능하기 때문에 생산성 및 경제성을 향상시킬 수 있다 [6].

본 연구에서는 불소 표면코팅 태양광 모듈 공정에서 상압 플라즈마 표면처리 기술을 이용하여 불소 코팅 소재와 모듈 커버글라스의 응착력 향상시키고 옥외 신뢰성을 확보할 수 있는 공정조건을 확인하였다. 이를 위해 응착력에 영향을 주는 플라즈마 표면처리 인자를 설정하여 표면 에너지 측정과 스크래치 테스트를 통해 불소 코팅 모듈의 신뢰성을 확보할 수 있는 최적의 조건을 도출했다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시료는 태양광 모듈에서 커버글라스로 주로 사용하는 1 mm 두께의 시판 중인 저철분 유리를 35 mm × 25 mm 크기로 절단하여 사용하였다. Low iron glass는 유리에 포함된 철분을 제거하여 투명도와 투과율이 높기 때문에 태양광 모듈 커버글라스로 많이 사용된다. 메탄올과 증류수를 이용하여 세척하여 건조한 시료에 그림 1과 같이 상압 플라즈마 장치를 구성하여 표면처리를 진행한다. 13.56 MHz의 RF power를 이용하여 플라즈마를 발생시키고 헤드(전극) 사이즈는 150 mm × 10 mm이다. 플라즈마 처리를 위해 사용된 가스는 아르곤(Ar)과 산소(O₂)이다.

상압 플라즈마 표면처리에서 RF Power 출력 전력, 시료와 플라즈마 방출헤드와의 거리, 처리 횟수, 그리고 아르곤 가스 유속에 따른 시료의 표면 자유 에너지를 측정하고 각각의 인자들이 커버글라스 표면 자유 에너지에 미치는 영향과 상호관계를 파악하고 실제 응

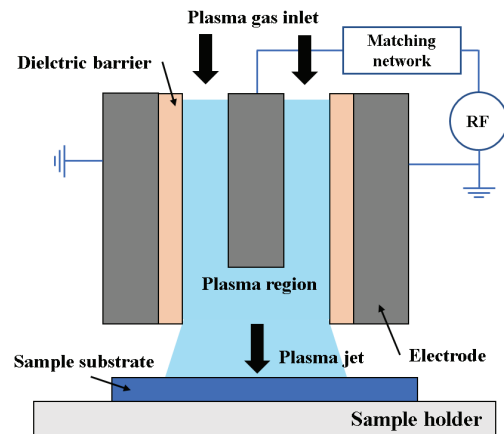


Fig. 1. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma treatment.

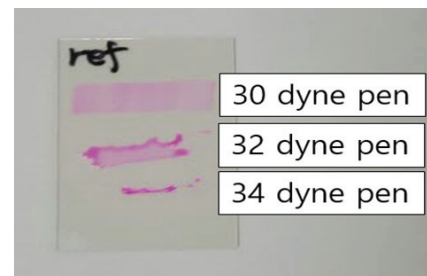


Fig. 2. Measurement of surface free energy using the dyne pen.

착력과 비교하여 결과를 분석하였다. 안정적인 플라즈마가 방출되는 RF power 출력 150 W부터 300 W까지의 범위 안에서 50 W 간격으로 측정하였고, 처리 횟수에 따른 처리시간을 균일하게 조절하기 위하여 플라즈마 헤드를 컨베이어 장치에 달아서 30 mm/sec의 속도로 직선 왕복운동하게 하였다.

또한, 표면 에너지 측정을 위해서 Dyne pen (Dyne Testing Ltd.)을 이용한다. Dyne pen은 각 잉크마다 dyne 레벨이 정해져 있어서 표면 에너지 측정 시에 시료의 표면 에너지보다 큰 dyne 레벨의 잉크를 묻히면 잉크와 시료와의 응착력이 잉크 내부분자와의 응착력보다 작기 때문에 그림 2에서와 같이 잉크가 뭉치게 된다. 반면, dyne 레벨이 작은 잉크의 경우 막질 간의 응착력이 더 크기 때문에 잉크의 형상이 잘 나타나게 된다. 펜의 dyne 레벨의 단위는 dyne/cm, 즉 mJ/m^2 로 30 dyne pen의 경우 시료는 30 mJ/m^2 의 표면 에너지를 갖는다. 다른 측정 방법에 비해 세밀한 측정이 어렵지만 대기 중에서 공기나 먼지에 의해 표면이 오염되기 전 플라즈마 처리로 인한 영향도를 신속하고

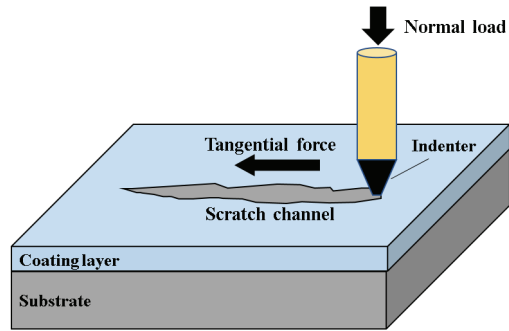


Fig. 3. Schematic diagram of scratch test.

간편하게 측정할 수 있다.

또한, 실제적인 시료와 코팅층 사이의 응착력 측정을 위하여 플라즈마 처리한 커버글라스에 불소 코팅액을 스프레이 코팅한 후 스크래치 실험을 진행하였다. 코팅물질은 2,4,6-Trifluorobenzyl methacrylate (TFBMA)와 Acrylate Cyclolactone, 그리고 실리콘계 단량체를 중합하여 얻은 불소/실리콘계 코팅액을 사용하였다. 스프레이 코팅은 기판과 노즐 사이의 거리 10 cm, 압력 70 psi, 두께 1.5 μm 로 진행하였다.

그림 3에서와 같이 일정한 형상의 인덴터를 이용하여 코팅 표면과 시료 사이의 계면에 대하여 연속적으로 하중을 증가시키면서 스크래치를 형성시키고 코팅이 시료로부터 분리되는 시점의 하중을 측정한다. 이때의 하중을 임계하중(critical load)으로 정의하여 코팅층과 커버글라스의 응착력을 평가할 수 있다. 코팅 박리 시 소리, 인덴터가 침투한 깊이, 균열형상 등을 측정함으로써 코팅의 응착력과 신뢰성 평가에 정확성을 향상시킨다 [7].

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 자유 에너지

표 1은 RF power의 출력 전력별 시료와 플라즈마 헤드 사이의 거리에 따른 각 시료의 표면 자유 에너지를 dyne pen으로 측정된 결과이다. 거리에 따른 영향을 측정하기 위하여 처리 횟수를 왕복 횟수 3회로 하고, 아르곤 농도는 5 LPM, 산소 농도는 30 sccm으로 하였다. 거리가 가까워질수록 상압 플라즈마 표면처리의 효과가 강해져 시료의 표면 에너지가 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 2.2 mm 이하로 가까워지면 38 mJ/m^2

Table 1. Surface free energy of cover glass by distance to the plasma head.

Distance [mm]	Surface free energy [mJ/m^2]			
	150 W	200 W	250 W	300 W
0~2.2	38	38	39	39
2.4~3.6	37	37	38	38
3.6~4.0	36	37	38	38

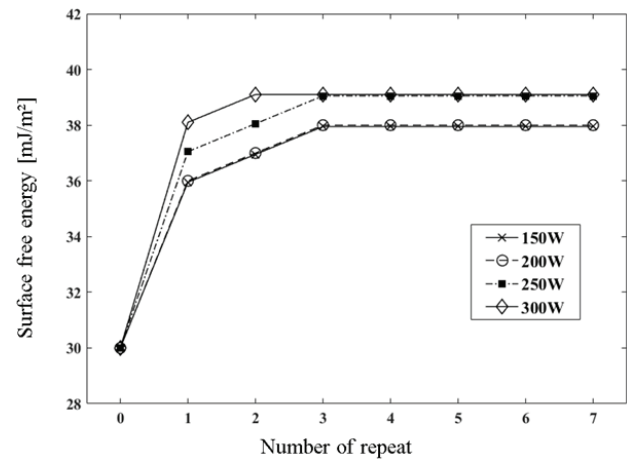


Fig. 4. Surface free energy of cover glass by number of repeat with APP.

에서 더 이상 증가하지 않는다. 따라서 시료와 플라즈마 헤드 사이의 거리 2.0 mm로 최적화시켜 플라즈마에 의한 처리 횟수와 아르곤 가스 유량에 따른 표면 에너지 변화 측정 실험을 진행하였다.

그림 4는 RF power 출력별 플라즈마에 의한 처리 횟수에 따른 시료의 표면 에너지 측정 결과이다. 플라즈마 처리 횟수가 길수록 출력이 높을수록 표면 자유 에너지는 크게 측정되었다. 하지만 처리 횟수 3회 이상부터 표면 자유 에너지는 큰 변화 없이 일정한 값을 나타내었다.

표 2는 출력별 아르곤 가스 유속에 따른 표면 에너지 측정 결과이다. 아르곤 가스 유속은 플라즈마 밀도를 조절하는 중요한 요소로 아르곤 가스 유속이 증가할수록 표면 자유 에너지가 증가함을 보였지만 5 LPM 이후에는 변화가 없었다.

위로부터 가장 큰 표면 자유 에너지 39 mJ/m^2 를 얻을 수 있는 상압 플라즈마 표면처리의 최적조건은 거리 2.2 mm 이하, 처리 횟수 3회, 아르곤 가스 유속 5

Table 2. Surface free energy of cover glass by Ar gas flow.

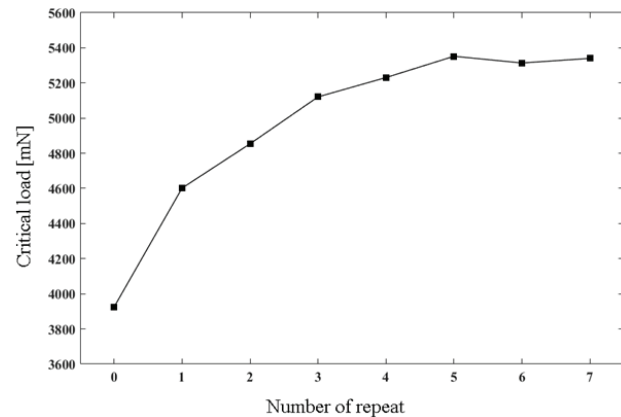
Ar gas flow [LPM]	Surface free energy [mJ/m ²]			
	150 W	200 W	250 W	300 W
0	32	32	32	32
1	37	37	38	38
2	37	37	38	38
3	37	37	38	38
4	37	37	38	38
5	38	38	39	39
6	38	38	39	39
7	38	38	39	39

LPM, 출력 250 W임을 확인할 수 있다. 플라즈마 처리 시에 유기물 제거와 같은 cleaning 효과로 인하여 표면 자유 에너지가 증가하게 된다. 또한, 시료의 표면에칭 현상과 산소 플라즈마로 표면 관능기가 발달되어 플라즈마 RF power 출력 높이거나 처리 횟수를 증가시켰을 때 표면 자유 에너지가 상승된 것을 볼 수 있다. 아르곤 가스 유속이 증가할수록 플라즈마의 이온화율이 높아지기 때문에 관능기가 발달되어 표면 에너지가 증가하는 것으로 생각할 수 있다 [8].

3.2 스크래치 시험을 통한 코팅 응착력

표면 코팅용 글래스 기재 상압 플라즈마 표면처리 시에 표면 자유 에너지 증가와 불소 코팅액 응착력의 상호관계를 보기 위하여 출력 250 W일 때 처리 횟수에 따른 표면코팅 글래스 기재의 스크래치 시험을 실시하였다. 그림 5는 스크래치 시험 결과이다. 처리 전의 박리 임계하중은 3,964 mN이지만, 표면 자유 에너지 실험에서 구한 최적 조건인 플라즈마 헤드와 시료 사이거리 2.2 mm, 아르곤가스 유속 5 LPM, 산소가스 30 sccm, 3회의 처리 횟수에서의 임계하중은 5,352 mN으로 처리 전보다 약 35%로 향상된 것을 확인할 수 있다. 인덴터는 20 mm/min의 속도로 10 mm를 직선운동하며 하중은 30 mN를 시작으로 10,000 mN까지 증가하면서 코팅 막을 스크래치하게 된다. 인덴터는 rockwell 타입, 다이아몬드 재질에 반지름은 200 μ m이다. 어쿠스틱 센서를 함께 이용하여 정확한 박리 지점의 load를 측정하였다.

그림 5에서 보면 처리 횟수가 증가할수록 코팅층이 박리되기 위한 임계하중은 증가하다가 5회 이상부터 일정한 것을 볼 수 있다. 이는 앞에 그림 3의 표면 자

**Fig. 5.** Critical load in indentation test for measuring the adhesion of coating by number of repeat with APP.

유 에너지 측정 실험을 보았을 때 비슷한 결과를 보인다. 따라서 상압 플라즈마 표면처리로 인한 기재의 표면 자유 에너지의 증가는 코팅 시에 코팅층과 기재간의 응착력을 높이는 것으로 사료된다. 이는 옥외 환경에서의 표면코팅 태양광 모듈 동작에 있어서 코팅의 신뢰성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 불소코팅 태양광 모듈의 커버글래스에 상압 플라즈마 표면처리를 하여 표면의 특성을 변화시키고 표면 자유 에너지를 측정하여 코팅 응착력에 미치는 영향을 실험적으로 구하였다. 이를 통해 글래스 기재와 코팅액과의 응착력을 향상시키는 플라즈마 최적 공정 조건을 도출함으로써 표면코팅 태양광 모듈의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 방법을 연구하였다.

상압 플라즈마 표면처리의 표면 자유 에너지 측정에서 조건을 플라즈마 헤드와 시료의 거리, RF power의 출력, 처리 횟수, 아르곤 가스 유속으로 설정하여 실험을 진행하였다. 이를 통해 인자와 시료의 표면 자유 에너지와의 관계를 알아내고 최대의 표면 자유 에너지를 얻을 수 있는 최적 인자 조건을 도출하였다. 이를 바탕으로 실제 코팅 응착력과 표면 자유 에너지의 관계를 알아보기 위하여 스크래치 시험을 통해 코팅의 박리 지점에서의 임계하중을 측정하였다. 실험을 통해 표면 자유 에너지의 증가는 시료와 코팅액과의 응착력을 증가시킨다는 것을 확인하였다. 따라서 태양광 모듈 커버글래스의 상압 플라즈마 표면처리를 통하여 옥외

환경에서 불소 표면 코팅 태양광 모듈의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 경제 협력권 산업 육성 사업인 디스플레이 및 신재생 에너지 커버글라스 표면 코팅용 고기능성 불소/실리콘 소재 개발 및 사업화 (R0004136) 사업단의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] G. A. Mastekbayeva and S. Kumar, *Sol. Energy*, **68**, 135 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(99\)00069-9](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(99)00069-9)]
- [2] F. M. Zaihidee, S. Mekhilef, M. Seyedmahmoudian, and B. Horan, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **65**, 1267 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.068>]
- [3] S. H. Euh and D. H. Kim, *J. Korean Sol. Energy Soc.*, **31**, 57 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.7836/kses.2011.31.3.057>]
- [4] H. Hanaei, M. K. Assadi, and R. Saidur, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **59**, 620 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.017>]
- [5] D. Ebert and B. Bhushan, *Langmuir*, **28**, 11391 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/la301479c>]
- [6] J. S. Kim, Y. K. Kim, and K. H. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **271**, 187 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.013>]
- [7] K. L. Mittal, *Electrocomponent Sci. Technol.*, **3**, 21 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1155/APEC.3.21>]
- [8] N. Inagaki, *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization* (Technomic, Lancaster, 1996) p. 63.