

Fabrication of superhydrophobic TiO₂ thin films by wet process

Jin-Ho Kim^{*,†}, Hyun-Ho Jung^{***}, Jong-Hee Hwang^{*}, Tae-Young Lim^{*}, Duk-Gun Choi^{**}, Deock-Soo Cheong^{***} and Sae-Hoon Kim^{****}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Glass & Display Team, Seoul 153-801, Korea

^{**}Department of Materials Science, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{***}Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

^{****}Department of Ceramic Engineering, Gangneung-Wonju National University, Kangwon 210-702, Korea

(Received August 27, 2009)

(Revised September 11, 2009)

(Accepted September 30, 2009)

Abstract Superhydrophobic TiO₂ thin films were successfully fabricated on a glass substrate by wet process. Layer-by-layer (LBL) deposition and liquid phase deposition (LPD) methods were used to fabricate the thin films of micro-nano complex structure with a high roughness. To fabricate superhydrophobic TiO₂ thin films, the (PAH/PAA) thin films were assembled on a glass substrate by LBL method and then TiO₂ nanoparticles were deposited on the surface of (PAH/PAA) thin film by LPD method. Subsequently, hydrophobic treatment using fluoroalkyltrimethoxysilane (FAS) was carried out on the surface of prepared TiO₂ thin films. The TiO₂ thin film fabricated with 45 minutes immersion time on (PAH/PAA)₁₀ showed the RMS roughness of 65.6 nm, water contact angel of 155° and high transmittance of above 80 % (> 650 nm in wavelength) after the hydrophobic treatment. The Surface morphologies, optical properties and contact angel of prepared thin films with different experimental conditions were measured by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), atomic force microscope (AFM), UV-Vis spectrophotometer and contact angle meter.

Key words TiO₂, Thin film, Superhydrophobicity, Contact angle, LBL, LPD

습식 공정법에 의한 초발수 TiO₂ 박막 제조

김진호^{*,†}, 정현호^{***}, 황종희^{*}, 임태영^{*}, 최덕균^{**}, 정덕수^{***}, 김세훈^{****}

^{*}한국세라믹기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

^{**}한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

^{***}단국대학교 신소재공학과, 천안, 330-714

^{****}강릉-원주대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

(2009년 8월 27일 접수)

(2009년 9월 11일 심사완료)

(2009년 9월 30일 게재확정)

요약 초발수 TiO₂ 박막을 습식 공정법에 의해 유리 기판 위에 성공적으로 제조하였다. Micro-nano 복합구조의 거친 표면을 갖는 박막을 제조하기 위하여 layer-by-layer(LBL) deposition 법과 liquid phase deposition(LPD) 법이 이용되었다. 초발수 박막은 LBL 법에 의해 texture 구조를 갖는(PAH/PAA) 박막을 제조 한 후 그 위에 LPD 법에 의해 TiO₂ 나노 입자를 적층시키고 그 표면을 fluoroalkyltrimethoxysilane(FAS)를 사용하여 발수 처리를 하여 제조하였다. (PAH/PAA)₁₀ 박막의 표면에 45분 동안 TiO₂를 적층한 박막은 RMS roughness가 65.6 nm로 거친 표면을 보여주었고 발수 처리 이후에 접촉각 155° 정도의 초발수 특성과 함께 파장 650 nm 이상에서는 80 % 이상의 투과율을 보여주었다. 서로 다른 조건에서 제조된 박막의 표면 구조, 광학적 특성, 접촉각을 FE-SEM, AFM, UV-Vis, contact angel meter를 이용하여 측정하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

1. 서 론

물 접촉각 150° 이상을 갖는 초발수 자기정화 박막은 내오염성이 우수한 건축 외장재, 화학 및 바이오 센서, 디스플레이, 자동차유리, 태양전지 모듈유리에 응용됨으로써 박막 제조에 관한 많은 연구가 보고되고 있다. 초발수 박막을 제조하기 위해서는 기판의 표면에 우선 요철 구조를 갖는 거친 표면을 형성시키는 공정과 그 표면을 낮은 표면에너지로 갖는 화합물을 이용하여 표면을 개질 하는 공정이 요구된다. 대표적인 자정유리는 광촉매, 김서림방지(anti-fogging), 항균(anti-bacteria)특성을 지닌 TiO₂를 유리기판에 코팅하여 제조하고 있다[1-3]. TiO₂ 박막은 sol-gel, sputtering, chemical vapor deposition(CVD), layer-by-layer(LBL) 법, liquid phase deposition(LPD) 법과 같은 다양한 방법들에 의해 제조된다[4-8]. 특히 습식 공정법인 LBL 법과 LPD 법은 박막제조 공정이 간단하고 막 두께를 나노 스케일로 제어하기 용이하며 대면적 코팅에 유리한 장점을 갖고 있다. LBL 법은 상온 상압에서 물에 녹거나 분산되어 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머 용액이나 나노 입자 분산 용액에 기판을 번갈아 침적하여 서로 다른 전하를 갖는 물질의 정전기력을 이용하여 박막을 제조 하는 기술이다[9]. LBL 법은 전해질 용액의 농도, pH, 침적시간 등을 제어하여 다양한 구조의 표면을 갖는 박막을 제조 할 수 있다[10, 11]. LPD법에 의한 TiO₂ 박막 제조는 전구체(TiF₄, TiCl₄)를 물에 녹여 용액의 농도와 pH를 적정한 후 기판을 수용액에 침적시켜 60~70°C 정도의 온도를 유지하면서 침적 시간에 따라 박막의 두께 및 성장속도를 제어하여 기판 위에 막을 코팅하는 기술이다[8]. 이 방법들은 기판 위에 요철 구조의 막을 형성시키기 위한 적절한 방법이라 할 수 있다.

요철 구조의 표면을 소수성으로 개질하기 위해서 불소 혹은 실리콘 화합물들이 많이 이용되고 있고 그 중에서 특히 매우 낮은 표면에너지(~8 mJ/m²)를 갖고 있는 fluoroalkyltrimethoxysilane(FAS, CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)가 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 micro-nano 복합구조의 표면 조도가 높은 박막을 제조하기 위하여 LBL법과 LPD법을 이용하여 실험 조건에 따른 막의 표면 및 광학적 특성을 확인하였고, FAS를 이용하여 발수처리 되어 제조된 박막의 표면 접촉각을 확인했다.

2. 실험방법

LBL 법을 이용하여 texture 구조의 박막을 제조하기 위하여 양전하를 갖는 Poly(allylamine hydrochloride) (PAH, Aldrich, Mw = 70,000 g)와 음전하를 갖는 Poly(acrylic acid) (PAA, Aldrich, Mw = 100,000, 35 wt% solution in water)를 사용하였다. 사용된 두 전해질 폴리머의 농도는 0.01 M이고, 용액의 pH는 NaOH를 이용하여 각각 pH 9.5, pH 6.0으로 적정하였다. LPD 법에 의한 TiO₂ 박막 제조하기 위해 Titanium(IV) fluoride (TiF₄, Aldrich)를 사용하였다. 용액의 농도는 0.04 M, pH는 NH₄OH를 사용하여 pH 2.0으로 조절하였다. 기판으로는 slide glass를 사용하였고 기판의 친수처리를 위해 증류수와 에탄올을 2:3의 부피비로 섞은후 KOH를 1.0 wt% 첨가한 용액에 기판을 담근후 5~10분 초음파 처리를 한 후 증류수를 이용하여 세정하였다. 친수처리된 기판은 먼저 PAH용액에 10분간 침적된 후 증류수에 1분씩 3회 침적되어 세정되었다. 이후 PAA 용액에 10분간 침적된 후 증류수에 1분씩 3회 세정되었다. 이 과정을 1 bilayer 로 하여 5, 10, 15회 반복하여 실시하였다. 이후부터 5 bilayers를 적층했을때, (PAH/PAA)₅ 라고 표기한다. LBL 법에 의해 폴리머 막이 증착된 유리기판은 TiF₄ 용액에 30분, 45분, 1시간, 2시간 동안 침적되어 70°C에서 유지되었다. 이후 증류수를 이용하여 세정을 하였고 표면을 발수 처리 하기 위하여 hexane 용액에 희석된 2 wt% 의 FAS 용액에 기판을 20분 동안 침적한 후 100°C에서 한시간 동안 건조하였다. 박막 제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

조된 박막의 표면미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM

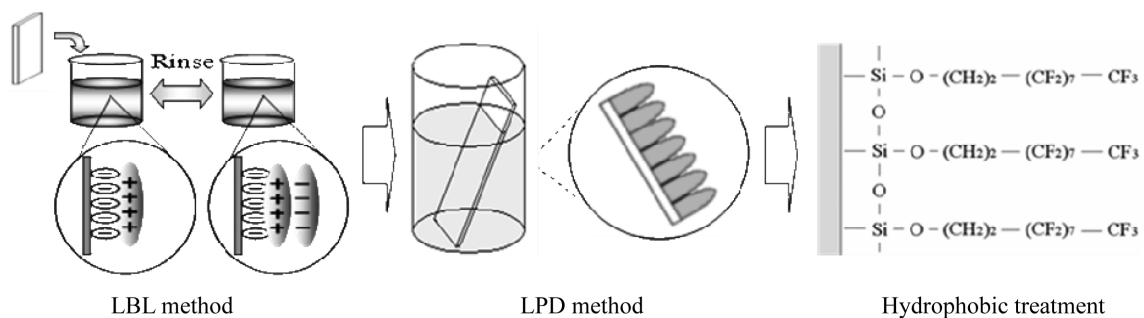


Fig. 1. Schematic diagram for fabricating superhydrophobic thin films.

6700, JEOL)를 사용하였고 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer(V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 박막 표면의 조도는 atomic force microscope(AFM, JSPM5200, JEOL,

Japan)을 이용하여 측정하였고, 제조된 박막 표면의 물 접촉각을 확인하기 위해 contact angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

LBL 법에 의해 유리 기판 위에 코팅된(PAH/PAA) 박막의 bilayer 수에 따른 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. (PAH/PAA)₅ 박막은 아직 texture 구조를 보이지 않고 있으며 (PAH/PAA)₁₀ 박막은 texture 구조를 형성하고 있다. Bilayer 수가 5에서 15로 증가됨에 따라 texture 구조의 크기가 증가됨을 확인하였다. 제조된 (PAH/PAA)_{5,10,15} 박막의 투과율을 Fig. 3에 나타내었다. 평평한 표면을 갖는 (PAH/PAA)₅ 박막은 유리기판과 거의 동일한 투과율을 보여주었고 (PAH/PAA)_{10,15} 박막은 texture 구조의 형성으로 인해 약간 투과율이 저하 되었지만 파장 550 nm 이상에서 89 % 이상의 높은 투과율을 나타내었다. Fig. 4는 유리 기판과 5, 10, 15 bilayers의 (PAH/PAA) 박막이 각각 코팅된 유리기판을 LPD 용액에 45분간 침적하여 TiO₂를 성형시킨 박막의 미세구조를 나타낸다. (PAH/PAA) 막이 코팅되지 않은 유리기판에는 TiO₂가 200~300 nm 정도의 클러스터를 형성하고 있지만 상당히 적다. 그에 비해 (PAH/PAA)₅ 박막 표면에는 훨씬 더 많은 TiO₂가 형성된 것을 확인할 수 있다. Texture 구조를 갖는 (PAH/PAA)_{10,15} 박막의 표면에는 TiO₂ 나노 입자들이 표면 위에 치밀하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 5는 (PAH/PAA)₁₀ 박막의 표면 위에 TiO₂ 막을 형성시키기 위한 LPD 법의 시간에 따른 미세구조를 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이 TiO₂ 나노 입자들이 (PAH/PAA) 박막의 표면에 치밀하게 형성되어 있으며

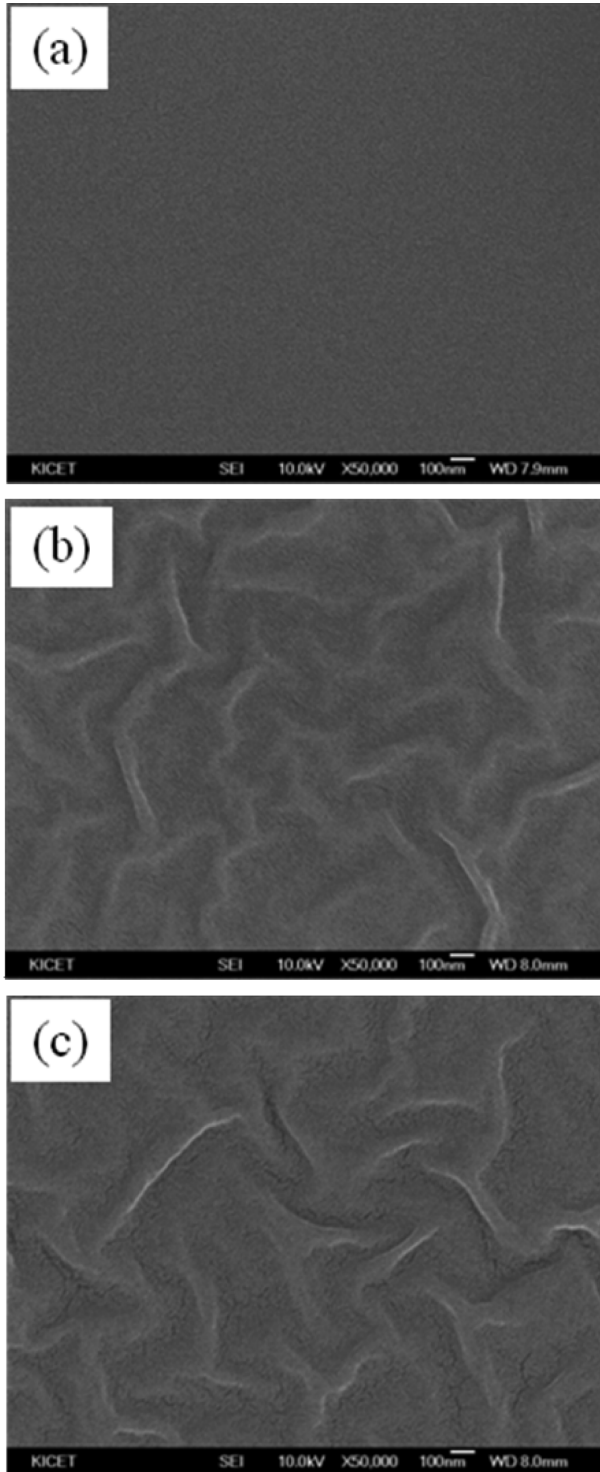


Fig. 2. FE-SEM images of (PAH/PAA)_n thin films on glass substrate as a function of a number of bilayer: (a) n = 5, (b) n = 10, (c) n = 15.

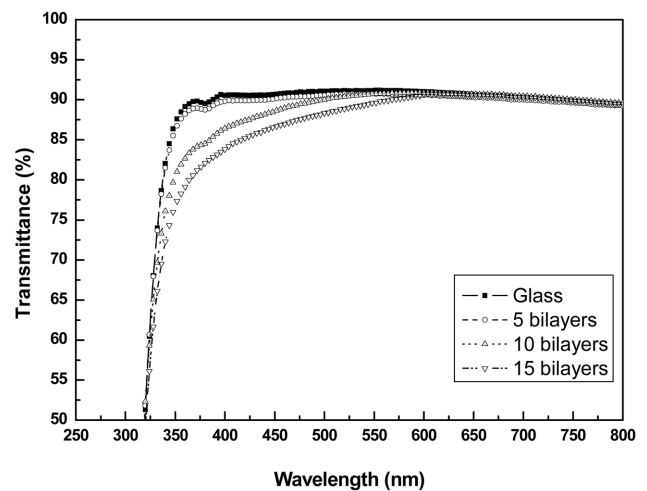


Fig. 3. Transmittance spectra of (PAH/PAA)_n thin films on glass substrate as a function of a number of bilayer.

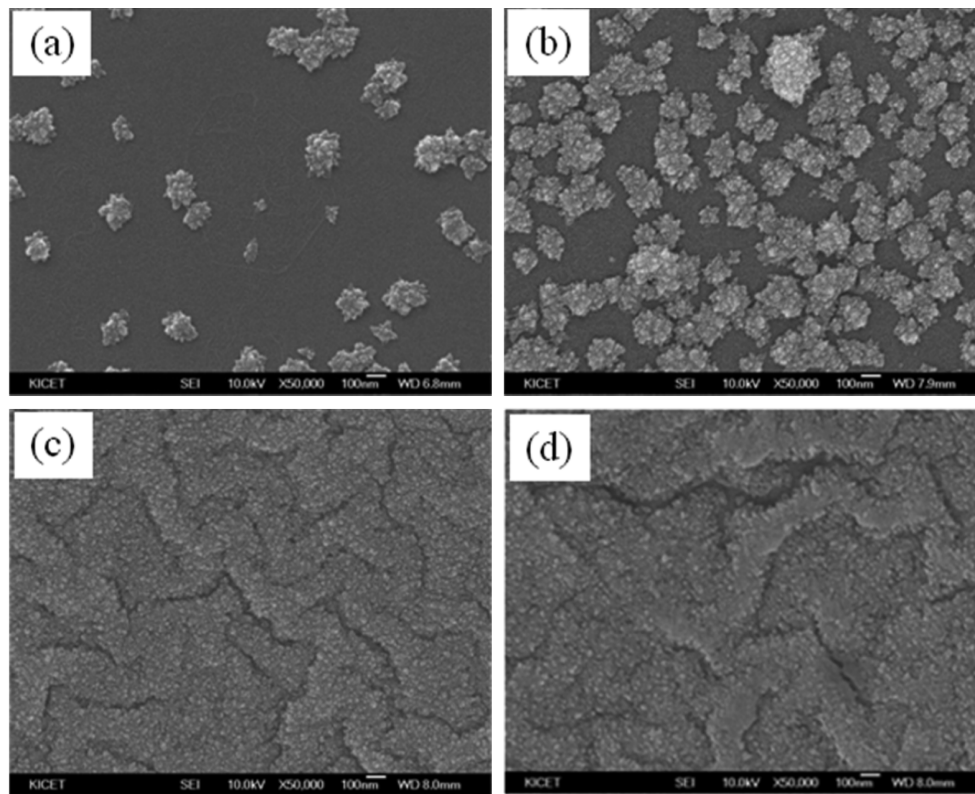


Fig. 4. SEM images of TiO₂ thin films prepared with the immersion time of 45 minutes on (a) glass, (b) (PAH/PAA)₅, (c) (PAH/PAA)₁₀ and (d) (PAH/PAA)₁₅.

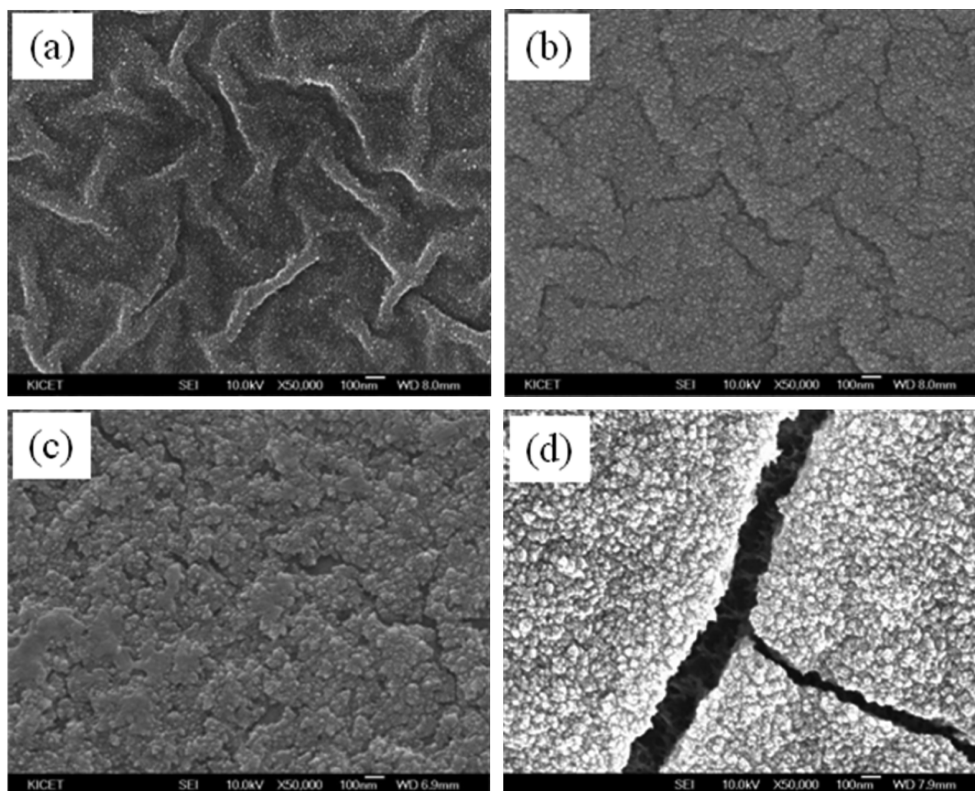


Fig. 5. SEM images of TiO₂ thin films fabricated on (PAH/PAA)₁₀ surface as a function of immersion time: (a) 30 minutes, (b) 45 minutes, (c) 60 minutes and (d) 120 minutes.

Table 1
Contact angles of prepared TiO_2 thin films prepared with the different conditions of LBL and LPD method

No. of bilayer of (PAH/PAA) _n	Immersion time into TiF_4 (minute)	Contact angle ($^\circ$)
n = 5	30	145
n = 5	45	150
n = 5	60	143
n = 5	120	140
n = 10	30	145
n = 10	45	155
n = 10	60	147
n = 10	120	140
n = 15	30	147
n = 15	45	155
n = 15	60	140
n = 15	120	138

용액 침적 시간이 늘어남에 따라 TiO_2 박막의 두께 증가로 인해 60분 이후에는 거의 (PAH/PAA)의 texture 구조가 보이지 않고 있다. 더욱이 120분 침적 후에는 박막의 표면에 크랙이 발생하였다. Table 1은 (PAH/PAA) 박막의 bilayer 수와 LPD법의 침적시간에 따라 제조된 박막을 FAS를 이용하여 발수 처리된 박막의 물 접촉각을 보여준다. 유리 기판 위에 증착된 (PAH/PAA)_{5,10,15} 박막을 45분 침적시켜 TiO_2 를 표면에 형성시킨 박막은 접촉각 150° 이상의 초발수 특성을 보여주었다. 적층 시간이 30분에서 45분으로 늘어났을 경우 접촉각은 $5\sim 10^\circ$ 정도 증가하였고, 60분~120분으로 늘어났을 경우에는 점차적으로 접촉각은 하락되었다. 이 결과는 Fig. 5에서 알 수 있듯이, 45분까지는 폴리머 (PAH/PAA) 박막의 표면에 TiO_2 가 형성되어 micro-nano 복합구조를 형성하지만 45분 이후에는 texture 구조가 사라져 표면의 roughness가 줄어들었기 때문이다. Fig. 6은 (PAH/PAA)₁₀ 박막을 TiF_4 용액에 침적시킨 후 시간에 따라 제조된 박

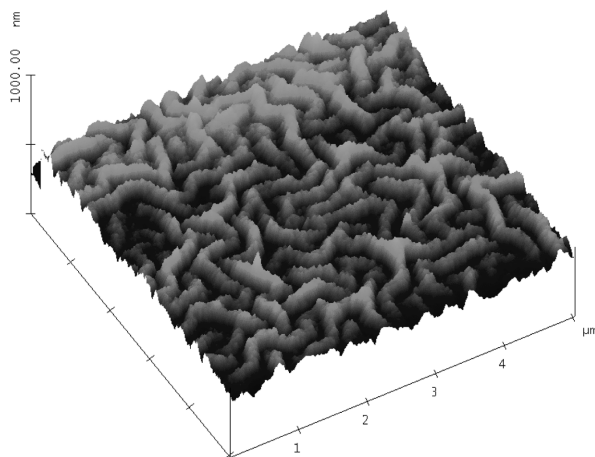


Fig. 7. AFM image of TiO_2 thin film fabricated on (PAH/PAA)₁₀ surface with the immersion time of 45 minutes and water droplet image on TiO_2 thin film surface.

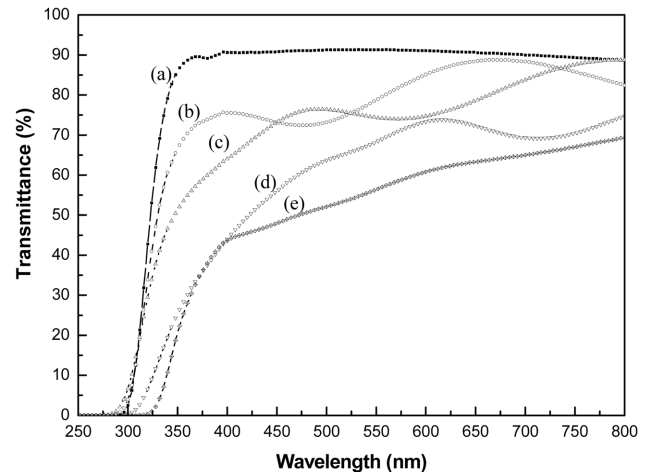
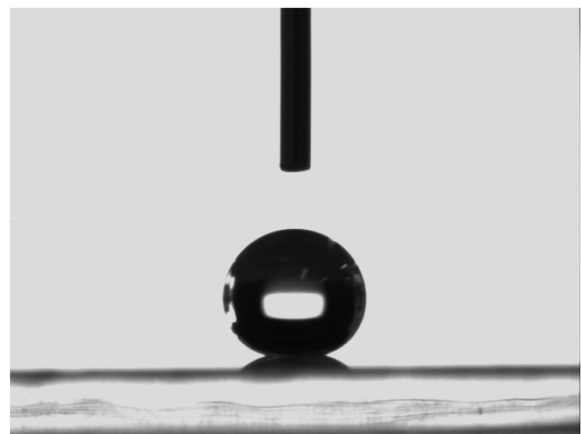


Fig. 6. Transmittance spectra of TiO_2 thin films fabricated on (PAH/PAA)₁₀ surface as a function of immersion time: (a) glass substrate, (b) 30 minutes, (c) 45 minutes, (d) 60 minutes and (e) 120 minutes.

막의 투과율을 나타낸다. 적층 시간이 늘어남에 따라 TiO_2 의 막 두께가 증가하게 되므로 투과율은 낮아졌다. 서로 다른 조건에서 제조된 샘플 중에서 (PAH/PAA)₁₀ 박막의 표면에 TiO_2 를 45분간 증착 시킨 막은 파장 650 nm 이후 80% 이상의 투과율과 접촉각 155° 를 갖는 초발수 박막 특성을 보여주었다. Fig. 7은 (PAH/PAA)₁₀ 박막 표면에 45분간 TiO_2 를 증착하여 제조한 박막의 AFM 이미지와 물의 접촉각 이미지이다. 이 박막의 Root mean square(RMS) surface roughness는 65.6 nm로 측정되었다.

4. 결 론

LBL 법과 LPD법을 이용하여 micro-nano 복합구조의



거친 표면을 갖는 박막을 제조 한 후 FAS를 이용하여 제조된 박막의 표면을 발수처리 함으로써 초발수 박막을 제조하였다. pH 9.0의 PAH와 pH 6.0의 PAA를 이용하여 적층한 (PAH/PAA)막은 bilayer 수가 5일 때 평평한 표면 구조를 보였지만 10, 15로 증가됨에 따라 texture 구조의 표면을 형성하였다. 이 박막들은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보여주었다. LPD법에 의해 형성된 TiO₂ 나노 입자들은 유리 기판에 코팅된 (PAH/PAA) 박막의 표면에서 더 활발한 입자성장을 보여주었다. 침적 시간이 45분을 초과하여 60분, 120분으로 증가됨에 따라 TiO₂ 막의 성장으로 인해 (PAH/PAA)의 texture 구조를 확인 할 수 없었다. 특히 (PAH/PAA)₁₀ 박막의 표면에 45 분 동안 TiO₂를 적층 시킨 박막은 RMS roughness가 65.6 nm로 거친 표면을 보여주었고 발수 처리 이후에 접촉각은 155°로 향상되었으며 파장 650 nm 이상에서는 80 % 이상의 투과율을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikni, E. Kojima, A. Kitamura and M. Shimohigoshi, "Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces", *Advanced Material* 2 (1998) 135.
- [2] O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [3] F. Saylkan, M. Asilturk, P. Tater, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac and H. Saykan, "Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂", *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 127.
- [4] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis and G. Kordas, "Optical properties of very thin (< 100 nm) sol-gel TiO₂", *Thin Solid Films* 323 (1998) 188.
- [5] M. Takeuchi, T. Itoh and H. Nagasaka, "Dielectric properties of sputtered TiO₂ films", *Thin Solids Films* 51 (1978) 83.
- [6] K.S. Yeung and Y.W. Lam, "A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO₂ films", *Thin Solids Films* 109 (1983) 169.
- [7] J.H. Kim and S. Shiratori, "Characterization of TiO₂/Polyelectrolyte thin film fabricated by a layer-by-layer self-assembly method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7588.
- [8] Y. Tsuge, J.H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki and S. Shiratori, "Fabrication of transparent TiO₂ film with high adhesion by using self-assembly method: Application to super-hydrophilic film", *Thin Solid Films* 516 (2008) 2463.
- [9] G. Decher, J.D. Hong and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: Consequentially alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin Solid Films*, 210/211 (1992) 831.
- [10] J.D. Mendelsohn, C.J. Barrett, V.V. Chan, A.J. Pal, A.M. Mayes and M.F. Rubner, "Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers", *Langmuir* 16 (2000) 5017.
- [11] S.S. Shiratori and M.F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules* 33 (2000) 4213.