

Fabrication and properties of superhydrophobic SiO₂ thin film by sol-gel method

Jin-Ho Kim[†], Jong-Hee Hwang, Tae-Young Lim and Sae-Hoon Kim*

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

*Department of Ceramic Engineering, Gangneung-Wonju National University, Kangnung 210-702, Korea

(Received October 7, 2009)

(Revised November 13, 2009)

(Accepted November 27, 2009)

Abstract Superhydrophobic SiO₂ thin films were successfully fabricated on a glass substrate by sol-gel method. To fabricate SiO₂ thin film with a high roughness, SiO₂ nano particles were added into tetraethoxysilane (TEOS) solution. The prepared SiO₂ thin film without an addition of SiO₂ nano particles showed a very flat surface with ca. 1.27 nm of root mean square (RMS) roughness. Otherwise, the SiO₂ thin films fabricated by using coating solutions added SiO₂ nano particles of 1.0, 2.0 and 3.0 wt% showed a RMS roughness of ca. 44.10 nm, ca. 69.58 nm, ca. 80.66 nm, respectively. To modify the surfaces of SiO₂ thin films to hydrophobic surface, a hydrophobic treatment was carried out using a fluoroalkyltrimethoxysilane (FAS). The SiO₂ thin films with a high rough surface were changed from hydrophilic to hydrophobic surface after the FAS treatment. Especially, the prepared SiO₂ thin film with a RMS roughness of 80.66 nm showed a water contact angle of 163°.

Key words SiO₂, Thin film, Superhydrophobicity, Contact angle, Sol-gel

Sol-gel 법에 의한 초발수 SiO₂ 박막의 제조 및 특성

김진호[†], 황종희, 임태영, 김세훈*

한국세라믹기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

*강릉-원주대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

(2009년 10월 7일 접수)

(2009년 11월 13일 심사완료)

(2009년 11월 27일 게재확정)

요 약 초발수 SiO₂ 박막을 sol-gel법에 의해 유리 기판 위에 성공적으로 제조하였다. 높은 표면 조도를 갖는 SiO₂ 박막을 제조하기 위하여 tetraethoxysilane(TEOS) 용액에 SiO₂ 나노 입자들을 첨가하였다. SiO₂ 입자를 첨가하지 않은 용액을 이용하여 제조한 코팅막은 RMS roughness가 1.27 nm의 매우 평평한 표면 구조를 나타낸 반면, SiO₂ 나노 입자들을 1.0, 2.0, 3.0 wt% 첨가한 용액을 이용하여 제조한 SiO₂ 박막의 RMS roughness는 44.10 nm, 69.58 nm, 80.66 nm로 측정되었다. 제조된 SiO₂ 박막의 표면을 소수성 표면으로 바꾸기 위하여 FAS 용액을 이용하여 발수 처리를 하였다. FAS 처리 이후 거친 표면 구조를 갖는 SiO₂ 박막의 표면은 친수성에서 소수성으로 바뀌었고 특히, 80.66 nm의 RMS roughness를 갖는 박막은 163°의 물 접촉각을 갖는 초발수 표면을 나타내었다.

1. 서 론

건축용 외장재, 화학 및 바이오 센서, 디스플레이, 자동차유리, 태양전지 모듈유리 등에는 그 성능을 유지하기 위하여 내오염성 우수한 초발수 박막이 적용되고 있

다. 이런 초발수 박막을 제조하기 위해서는 기판의 표면에 우선 요철 구조를 갖는 거친 표면을 형성시키는 공정과 그 표면을 낮은 표면에너지를 갖는 화합물을 이용하여 표면을 개질 하는 공정이 요구된다[1-3]. 연꽃 잎의 미세구조와 같은 요철 구조의 거친 표면을 갖는 코팅 막은 기판 위에 다양한 구조의 SiO₂, TiO₂, ZnO 등을 코팅하여 제조 할 수 있다[4-8]. 이런 박막들은 sol-gel, sputtering, chemical vapor deposition(CVD), liquid phase deposition(LPD) 등의 다양한 방법들에 의해 제조

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

된다[9-13].

요철 구조의 거친 표면을 소수성 표면으로 바꾸기 위해서는 불소 혹은 실리콘 화합물들이 많이 이용되고 있으며, 그 중에서 특히 매우 낮은 표면에너지($\sim 8 \text{ mJ/m}^2$)를 갖고 있는 fluoroalkyltrimethoxysilane(FAS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)을 이용한 연구가 많이 보고되었다 [14, 15].

본 연구에서는 sol-gel 법에 의하여 합성한 용액에 SiO_2 입자들을 첨가하여 제조한 박막의 표면 구조 특성과 FAS를 이용하여 발수처리 한 박막의 표면 접촉각을 확인하였다.

2. 실험 방법

Sol-gel 법을 이용한 SiO_2 박막을 제조하기 위하여 출발용액으로 금속 알콕시드 tetraethoxysilane(TEOS) 10.55 g을 용매 ethanol 79.4 g에 섞은 후 스텔링 하였다. 이후 용액의 가수분해를 위하여 증류수를 9.02 g, 촉매제로 HCl(35%)을 1.03 g 혼합하여 용액을 합성하였다. 제조된 용액에 평균 입자 크기 12 nm의 SiO_2 입자(200, Aerosil)를 1.0, 2.0, 3.0 wt% 첨가하여 최종 용액을 제조하였다. 기판으로는 slide glass를 사용하였고 기판의 친수처리를 위해 증류수와 에탄올을 2:3의 부피비로 섞은 후 KOH를 1.0 wt% 첨가한 용액에 기판을 담근 후 5~10분 초음파 처리를 한 후 증류수를 이용하여 세정하

였다.

코팅 박막의 제조는 SiO_2 입자를 혼합하지 않은 용액과 1.0, 2.0, 3.0 wt% 혼합한 용액에 유리 기판을 침적하여 2.0 mm/sec의 인상속도로 dip 코팅 한 후 상온 건조 및 100°C 에서 1시간 건조하여 제조하였다. 유리 기판에 코팅된 SiO_2 박막 표면을 발수성 표면으로 개질하기 위하여 hexane 용액에 희석된 2.0 wt% 의 FAS 용액에 기판을 20분 동안 침적한 후 100°C 에서 1시간 동안 건조하였다.

제조된 박막의 표면 미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였고, 박막 표면의 조도는 atomic force microscope(AFM, JSPM5200, JEOL)을 이용하여 측정하였다. FAS를 이용한 발수 처리이후 박막의 표면에 형성된 불소 성분을 확인하기 위하여 X-ray Photoelectron spectroscopy(XPS, JPS-9000MX, JEOL)을 측정하였다. 박막 표면의 물 접촉각은 contact angle meter (Easy Drop, KRUSS)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 sol-gel법에 의해 유리 기판 위에 제조된 SiO_2 박막의 미세 구조를 나타낸다. SiO_2 입자가 첨가되지 않은 용액을 이용하여 코팅된 박막은 매우 평평한 구조의 표면을 보이는 반면, SiO_2 입자가 첨가된 용액을

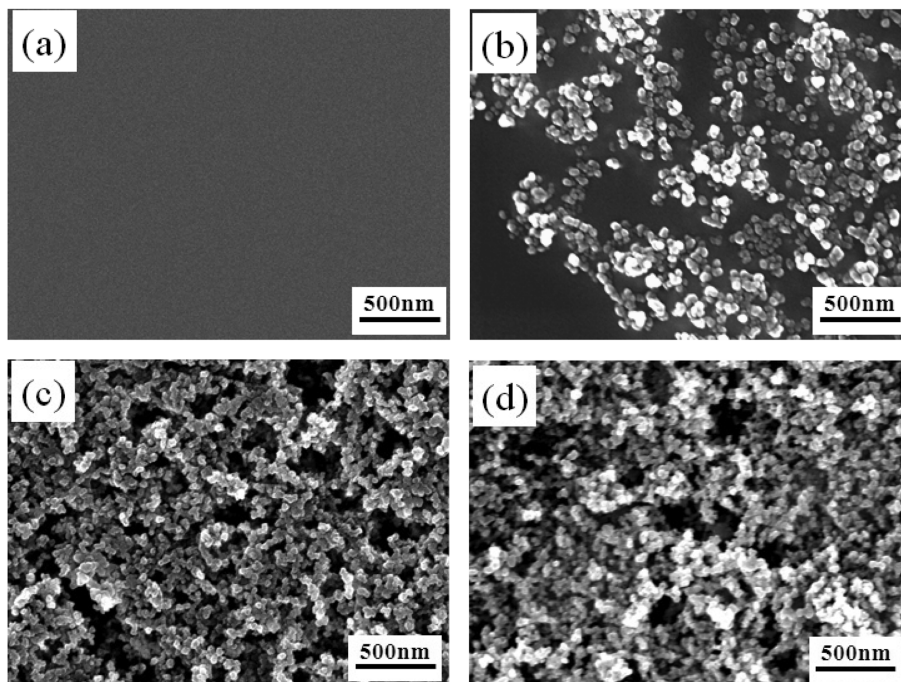


Fig. 1. FE-SEM images of SiO_2 thin films as a function of wt% of SiO_2 particles: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0 and (d) 3.0.

이용하여 제조된 코팅막은 매우 거친 구조를 갖는 표면을 보여준다. 첨가량이 1.0 wt% 일 때는 유리 기판에 입자들이 전체적으로 균일하게 코팅되지 않았으며 2.0, 3.0 wt% 첨가된 용액의 박막은 기판 위에 매우 거친 표면의 SiO₂ 박막이 코팅되었다. 평균 입자 크기 12 nm의 입자

들은 서로 응집하여 약 100~200 nm의 입자 덩어리를 만들어 서로 입자간에 연결된 구조를 형성하고 있다. Fig. 2는 SiO₂ 입자의 첨가량에 따른 용액을 이용하여 제조된 박막의 AFM 이미지다. SiO₂ 입자의 첨가량이 증가 할수록 매우 거친 표면을 갖는 것을 알 수 있으며,

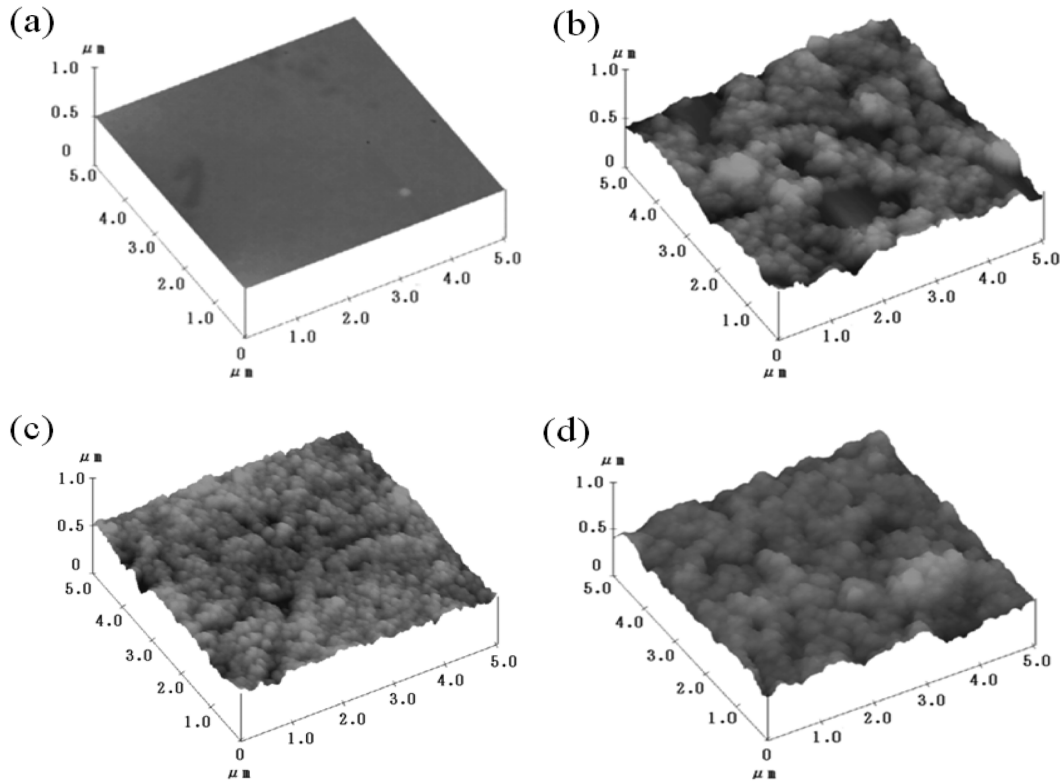


Fig. 2. AFM images of SiO₂ thin films as a function of wt% of SiO₂ particles: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0 and (d) 3.0.

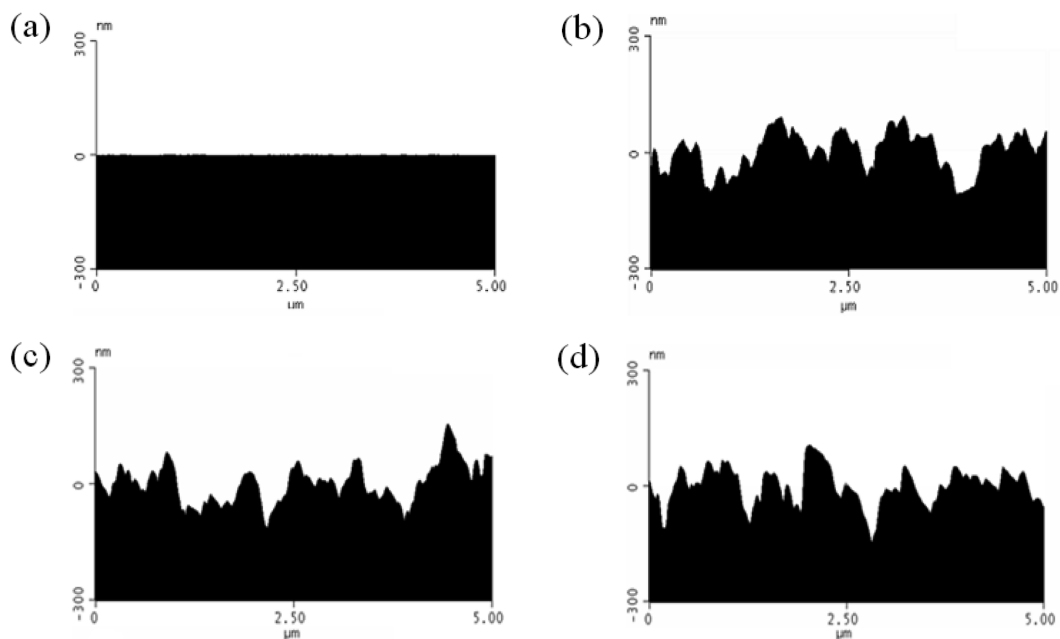


Fig. 3. Section analysis of SiO₂ thin films as a function of wt% of SiO₂ particles: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0 and (d) 3.0.

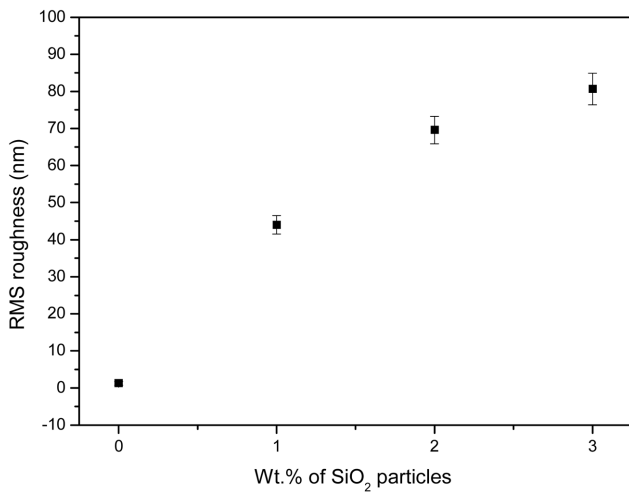


Fig. 4. RMS roughness of SiO₂ thin films as a function of wt% of SiO₂ particles: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0 and (d) 3.0.

Fig. 3에 나타난 각각의 이미지에 대한 section 분석을 통해서 보면 SiO₂ 입자를 첨가하여 제조한 박막은 수십 nm~수백 nm 크기의 요철 구조를 형성하고 있다. Fig. 4는 AFM 측정을 통해서 확인된 root mean square(RMS) roughness를 나타낸다. SiO₂ 입자의 첨가량이 0, 1.0, 2.0, 3.0 wt%로 증가할수록 측정된 평균 RMS roughness는 각각 1.27 nm, 44.10 nm, 69.58 nm, 80.66 nm로 증가하였다. 이 결과들로부터 초발수 박막을 제조하기 위해 필요한 거친 표면 구조의 박막이 코팅 용액 속에 나노 입자를 첨가함으로써 성공적으로 제조된 것을 확인하였다. Fig. 5는 위에서 제조된 거친 구조를 갖는 SiO₂ 박막을 FAS 용액을 이용하여 발수 처리한 후 XPS를 측정된 결과이다. 그림에서 확인 할 수 있듯이 제조된 SiO₂ 박막의 표면에서 불소의 피크가 확인된 것으로 보아 FAS를 이용한 발수처리로 인해 거친 표면을 갖는 SiO₂ 박막의 표면에는 불소가 배향된 것을 알 수 있다. SiO₂ 입자의 첨가량에 따라 제조된 박막을 FAS 발수 처

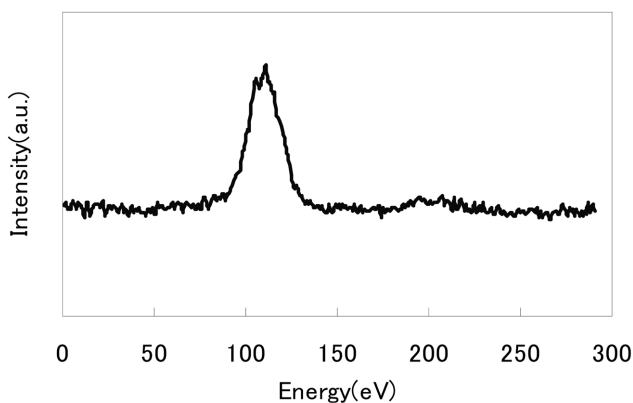


Fig. 5. XPS spectrum on the F_{1s} orbital peak of SiO₂ thin film treated with FAS.

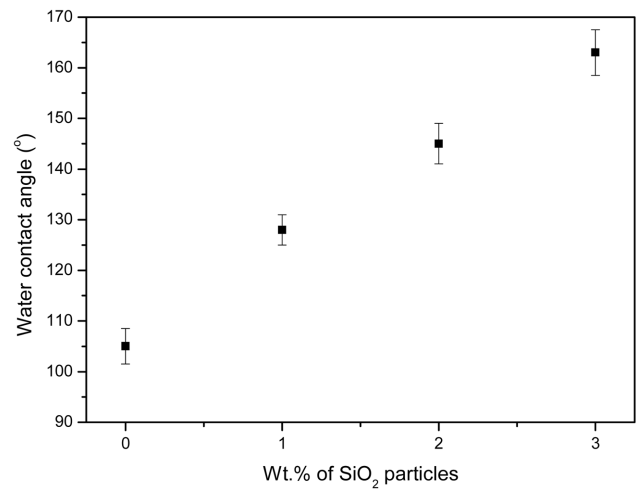


Fig. 6. Water contact angles of SiO₂ thin films as a function of wt% of SiO₂ particles.

리하여 그 표면의 접촉각을 확인하였다. FAS 발수 처리를 하지 않은 박막의 평균 접촉각은 SiO₂ 입자의 첨가량이 0, 1.0, 2.0, 3.0 wt%일 때, 16°, 25°, 43°, 53°를 나타내었고, 발수 처리 이후에는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 제조된 박막에 대해 5회 측정된 평균 접촉각이 각각 105°, 128°, 145°, 163°로 나타났다. 3.0 wt%까지 첨가량이 늘어남에 따라 박막의 RMS roughness 증가와 함께 접촉각이 증가되었지만, 4.0 wt%가 첨가된 용액을 이용하여 제조한 코팅막의 RMS roughness는 약 60.63 nm, 접촉각은 약 142°로 나타났다. 그러므로 SiO₂ 입자를 3.0 wt% 첨가하여 제조한 코팅 막이 내오염성 코팅막으로서 적용 가능한 초발수막 표면 특성을 나타내는 것을 확인하였다. Fig. 7은 SiO₂ 입자 첨가량에 따라 제조된 박막의 표면에 6 μl의 물을 떨어뜨린 후 측정된 접촉각을 나타낸다.

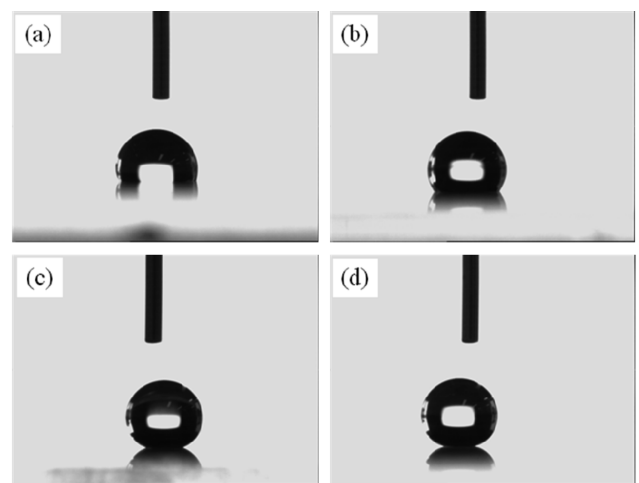


Fig. 7. Water droplet images on SiO₂ thin films as a function of wt% of SiO₂ particles: (a) 0, (b) 1.0, (c) 2.0 and (d) 3.0.

4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 SiO₂ 입자가 첨가된 용액을 합성하고 dip코팅하여 거친 표면 구조를 갖는 SiO₂ 박막을 제조하였다. 입자의 첨가량이 0, 1.0, 2.0, 3.0 wt%로 증가함에 따라 제조된 박막의 RMS roughness는 1.27 nm, 44.10 nm, 69.58 nm, 80.66 nm로 증가하였다. 제조된 박막은 FAS를 이용한 표면처리 이후 발수 특성을 나타내는 표면으로 바뀌었으며 특히 SiO₂ 입자를 3.0 wt% 첨가하여 제조한 용액을 이용하여 코팅한 박막은 163°의 물 접촉각을 갖는 초발수 박막 특성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] A. Chen, A. Peng, K. Koczur and B. Miller, "Superhydrophobic tin oxide nanoflowers", Chem. Commun. (2004) 1964.
- [2] A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto and T. Watanabe, "Preparation of hard super-hydrophobic films with visible light transmission", Thin Solid Films 376 (2000) 140.
- [3] Y. Xu, W.H. Fan, Z.H. Li, D. Wu and Y.H. Sun, "Anti-reflective silica thin films with super water repellence via a solgel process", Applied Optics 42 (2003) 108.
- [4] A.V. Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalarkar and T. Seth, "Superhydrophobic silica aerogels based on methyltrimethoxysilane precursor", J. Non-Cryst. Solids 330 (2003) 187.
- [5] H.M. Shang, Y. Wang, S.J. Limmer, T.P. Chou, K. Takahashi and G.Z. Cao, "Optically transparent superhydrophobic silica-based films", Thin Solid Films 472 (2005) 37.
- [6] K.S. Hwang, J.H. Jeong, J.H. Ahn and B.H. Kim, "Hydrophilic/hydrophobic conversion of Ni-doped TiO₂ thin films on glass substrates", Ceramics International 32 (2006) 935.
- [7] S. Yamabi and H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", J. Mater. Chem. 12 (2002) 3773.
- [8] V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane and S.H. Han, "Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect", Appl. Surf. Sci. 245 (2005) 407.
- [9] 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.
- [10] B.S. Hong, J.H. Han, S.T. Kim, Y.J. Cho, M.S. Park, T. Dolukhanyan and C. Sung, "Endurable water-repellent glass for automobiles", Thin Solid Films 351 (1999) 274.
- [11] K.H. Yoon, J.W. Choi and D.H. Lee, "Characteristics of ZnO thin films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering", Thin Solid Films 302 (1997) 116.
- [12] K.S. Yeung and Y.W. Lam, "A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO₂ films", Thin Solids Films 109 (1983) 169.
- [13] S. Yamabi and H. Imai, "Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions", J. Mater. Chem. 12 (2002) 3773.
- [14] H.J. Jeong, D.K. Kim, S.B. Lee, S.H. Kwon and K. Kadono, "Preparation of water-repellent glass by sol-gel process using perfluoroalkylsilane and tetraethoxysilane", J. Colloid Interface Sci. 235 (2001) 130.
- [15] T.S. Lin, C.F. Wu and C.T. Hsieh, "Enhancement of water-repellent performance on functional coating by using the taguchi method", Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 5253.