

## Characterization of superhydrophilic thin films fabricated by a layer-by-layer self-assembly method

Jin-Ho Kim<sup>†</sup>, Jonghee Hwang, Tae-Young Lim, Jang-Hoon Jang\* and Sae-Hoon Kim\*

*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic & Optic Material Center, Seoul 153-801, Korea*

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

(Received June 17, 2010)

(Revised June 30, 2010)

(Accepted July 30, 2010)

**Abstract** Superhydrophilic thin film consisted of positively charged poly (allylamine hydrochloride) (PAH) and negatively charged poly (acrylic acid) (PAA) was fabricated by a layer-by-layer (LBL) self-assembly. Glutaraldehyde (GA) was used in order to increase an adhesion hardness by amine-aldehyde reaction. The surface morphology, thickness, transmittance, water contact angle and adhesion hardness of PAH/PAA thin film with or without GA were measured. The adhesion hardness of PAH/PAA thin film with GA deposition increased over 2 times although the film thickness of PAH/GA/PAA decreased than that of PAH/PAA thin film. The increase of adhesion hardness by amine-aldehyde reaction between PAH and GA was measured by fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Fabricated PAH/PAA and PAH/GA/PAA thin films showed water contact angle under  $5^\circ$  and high transmittance over 91.3 % at 550 nm.

**Key words** Polyelectrolyte, Layer-by-layer (LBL), Superhydrophilic, Contact angle

## 교호흡착법에 의해 제조된 초친수 박막 특성

김진호<sup>†</sup>, 황종희, 임태영, 장장훈\*, 김세훈\*

한국세라믹기술원 전자·광소재센터, 서울, 153-801

\*강릉원주대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

(2010년 6월 17일 접수)

(2010년 6월 30일 심사완료)

(2010년 7월 30일 게재확정)

**요약** 양전하를 갖는 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)와 음전하를 갖는 poly(acrylic acid)(PAA) 전해질 폴리머를 사용하여 layer-by-layer(LBL) self-assembly 방법에 의해 초친수 특성을 갖는 박막을 제조하였다. PAH/PAA 박막의 밀착강도를 증가시키기 위하여 glutaraldehyde(GA) 수용액을 이용하여 amine-aldehyde의 화학반응에 따른 박막의 표면구조 변화, 막두께, 투과율, 접촉각, 밀착강도 특성을 측정하였다. PAH와 PAA 용액 침적 사이에 기관을 GA 수용액에 침적함으로써 박막의 두께는 감소하였지만 밀착강도는 2배 이상 증가하였다. 밀착강도의 증가는 PAH와 GA의 amine-aldehyde의 화학반응에 의한 결과라는 것을 fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy를 사용하여 확인하였다. 제조된 PAH/PAA and PAH/GA/PAA 박막은 물 접촉각  $5^\circ$  이하의 초친수 박막 특성을 보여주었고, 550 nm 파장에서 91.3 % 이상의 높은 투과율을 나타내었다.

### 1. 서론

최근 전해질 폴리머를 이용한 박막 제조에 관한 많은 연구가 보고되고 있다. 왜냐하면 전해질 폴리머를 이용하여 제조된 박막은 sensors[1], drug delivery carriers[3],

micro patterning[4], membranes[5], micro containers for molecules encapsulation[6], optical filter[7], anti-reflection coating[8] 등과 같은 많은 응용 분야 적용되고 있기 때문이다. 이런 전해질 폴리머는 layer-by-layer (LBL) technique에 의해 다양한 기판위에 적층된다[9]. LBL법에 의한 박막제조는 상온 상압에서 물에 녹거나 분산되어 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머, 나노 입자들을 사용하여 그 용액에 기판을 번갈아 침적하여 서로 다른 전하를 갖는 물질의 정전기력을 이용하여

<sup>†</sup>Corresponding author  
Tel: +82-2-3282-2435  
Fax: +82-2-3282-7814  
E-mail: jhkim@kicet.re.kr

박막을 제조 하는 기술로서 전해질 용액의 농도, pH, 침적시간 등을 제어하여 다양한 구조의 표면을 갖는 박막을 제조 할 수 있다[10, 11]. 약전해질 폴리머 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)와 poly(acrylic acid)(PAA)를 사용하여 제조한 PAH/PAA multilayer 박막의 막두께, 표면 구조, 표면 접촉각은 용액의 pH 변화에 따라 달라지며, 특히 박막의 접촉각은 용액의 pH 뿐만 아니라 최외각 물질, 적층수, auto/hand dipping 조건에 따라서도 변화한다는 것이 보고되었다[12].

낮은 표면 접촉각을 갖는 초친수성 박막은 빗물, 먼지와 같은 외부 오염물질에 의한 오염도를 저하시키는 내오염성 코팅막 뿐만 아니라, 김서림방지(anti-fogging)막으로써 이용되고 있으며 대표적인 제조방법으로써는 sol-gel법, sputtering, chemical vapor deposition(CVD), layer-by-layer(LBL) deposition 등과 같은 다양한 방법들이 이용되고 있다[13-18].

본 연구에서는 초친수 박막을 제조하기 위하여 PAH, PAA를 사용하여 LBL법에 의해 PAH/PAA 박막을 제조하였고, glutaraldehyde(GA)의 첨가에 따른 박막의 미세구조, 광학적 특성, 결합력 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

LBL법을 이용하여 초친수 박막을 제조하기 위하여 양전하를 갖는 poly(allylamine hydrochloride)(PAH, Aldrich, Mw = 70,000)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 M 이고, 용액의 pH는 HCl를 이용하여 각각 pH 2.5로 적정하였다. 박막의 밀착강도를 증가시키기 위하여 glutaraldehyde(GA, Mw = 100.12, 25 % aqueous solution) 수용액은 2.0 wt% 농도로 만들어 사용하였다. 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 PAH, PAA, GA 용액에 각각 5분간 침적된 후 증류수에 1분씩 3회 침적되어 세정되었다. 기판위에 PAH 적층 후 PAA를 적층하여 제조된 박막을 PAH/PAA로 표기하고 이 과정을 1 bilayer로 하여 10 bilayers를 적층했을때, (PAH/PAA)<sub>10</sub>라고 표기한다. GA 수용액을 이용하여 박막을 제조할 때는 PAH/GA/PAA 순서에 의해 박막을 제조하였다. LBL 법을 이용한 박막제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 박막의 표면미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi)

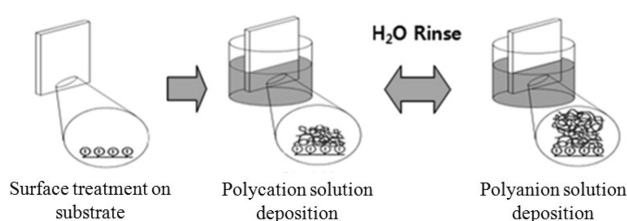


Fig. 1. Schematic diagram for fabricating thin film by a layer-by-layer self-assembly method.

를 사용하였고 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer(V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 박막 표면의 조도는 atomic force microscopy(AFM, Bruker)를 이용하여 측정하였고, 제조된 박막 표면의 물 접촉각을 확인하기 위해 contact angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하였다. PAH와 GA의 결합반응은 Si 기판 위에 박막을 증착하여 fourier transform infrared(FT-IR) spectrometer를 이용하여 확인하였다. 제조된 박막의 밀착강도는 scratch tester(CSR-02, Konisangyo)를 이용하여 측정하였다.

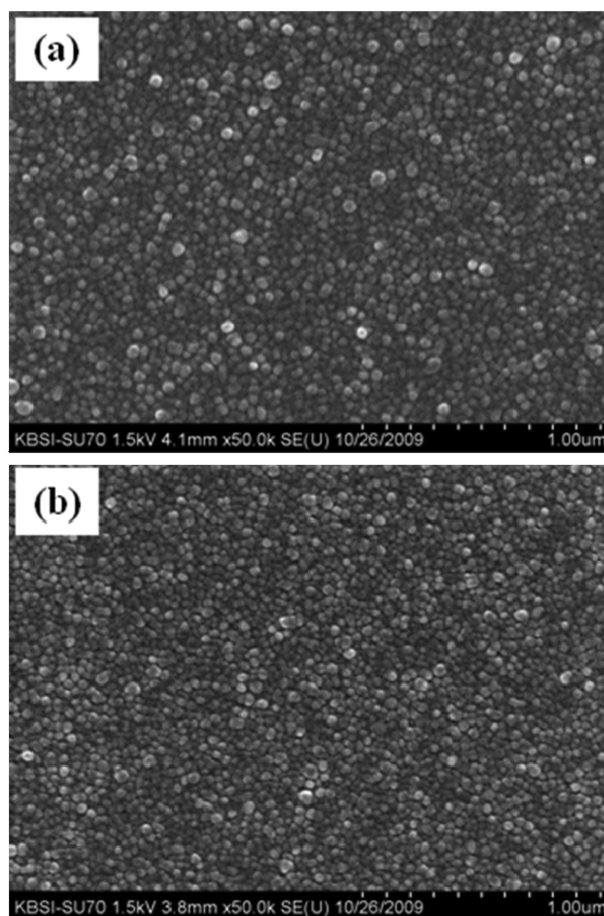


Fig. 2. FE-SEM images of PAH/PAA films as a function of coating sequence with or without glutaraldehyde: (a) (PAH/PAA)<sub>10</sub> and (b) (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> films.

### 3. 결과 및 고찰

10 bilayers PAH/PAA 박막을 제조할 때 GA 침적 공정의 유무에 따른 박막의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. pH가 2.5인 용액을 사용하여 제조된 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막은 표면에 약 100 nm 이하의 폴리머 입자상을 갖는 구조를 나타내고 있으며, PAH와 PAA 사이에 GA의 침적 공정을 추가하여 제조한 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막은 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막보다 작은 크기의 입자들로 구성된 표면 구조를 나타내고 있다. AFM을 이용하여 제조된 박막의 표면 roughness를 Fig. 3에 나타내었다. (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막과 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 RMS roughness는 각각 약 3.4 nm, 1.4 nm로 GA를 적층한 경우가 표면조도가 낮아졌다. FE-SEM을 이용하여 제조된 박막의 두께를 측정된 결과 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막은 약 75 nm, (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막은 약 35 nm로 GA를 PAH 이후에 적층했을 때 제조된 박막의 최종 두께는 낮아졌다. 이것은 pH 2.5에서 높은 양전하를 갖는 PAH의 amine(NH<sub>2</sub>)과 GA의 aldehyde가 서로 결합함에 따라 음전하를 갖는 PAA는 PAH와 결합이 줄어들게 된다. pH가 낮은 영역에서 PAA는 이온화도가 낮기 때문에 체인처럼 꼬인 구조를 형성하며, 이런 PAA가 PAH-GA의 결합으로 인해

PAH와의 결합이 줄어들게 되면 최종 박막의 두께는 낮아지며, 표면 roughness도 낮아진다. Amine-aldehyde 반응을 확인하기 위하여 Si 기판 위에 증착된 박막의 FT-IR spectrum을 Fig. 4에 나타내었다. (PAH/GA/PAA) 박

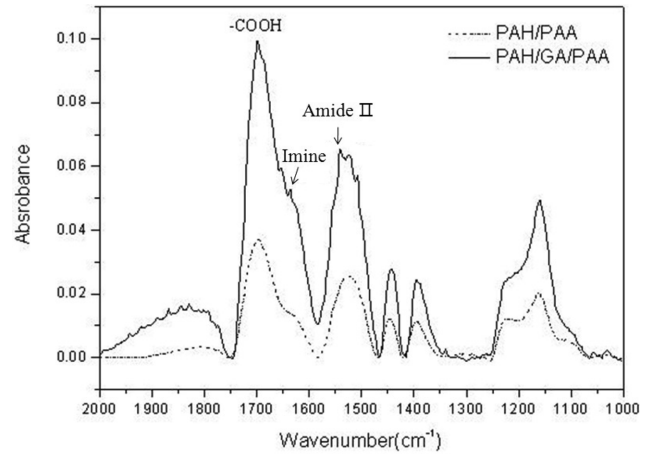


Fig. 4. FT-IR spectra of PAH/PAA films with or without glutaraldehyde.

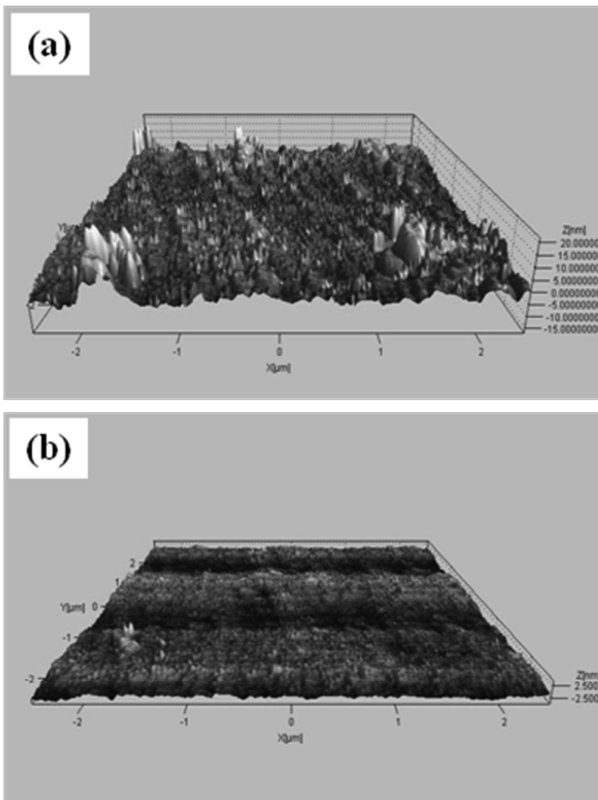


Fig. 3. AFM images of PAH/PAA films as a function of coating sequence with or without glutaraldehyde: (a) (PAH/PAA)<sub>10</sub> and (b) (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> films.

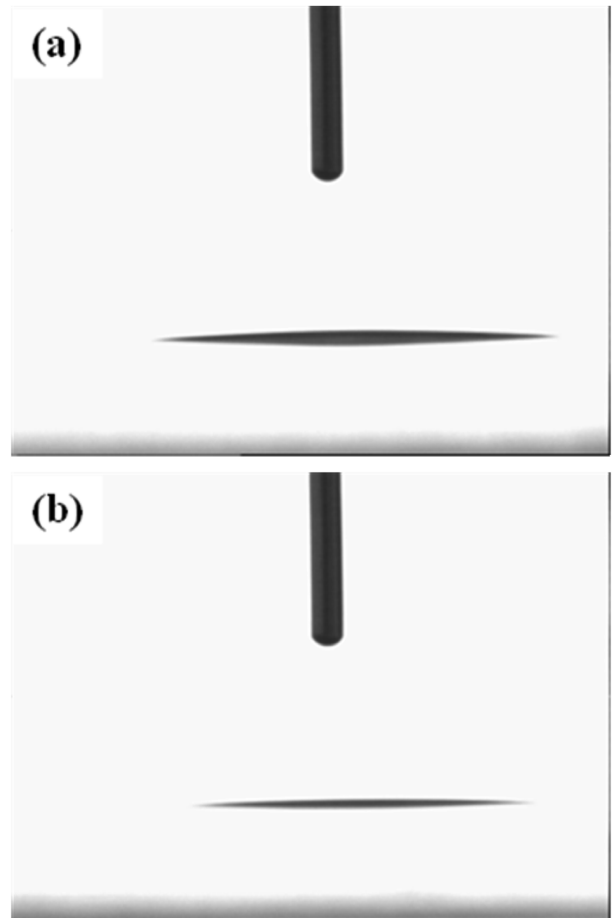


Fig. 5. Contact angles of fabricated thin film: (a) (PAH/PAA)<sub>10</sub> and (b) (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub>.

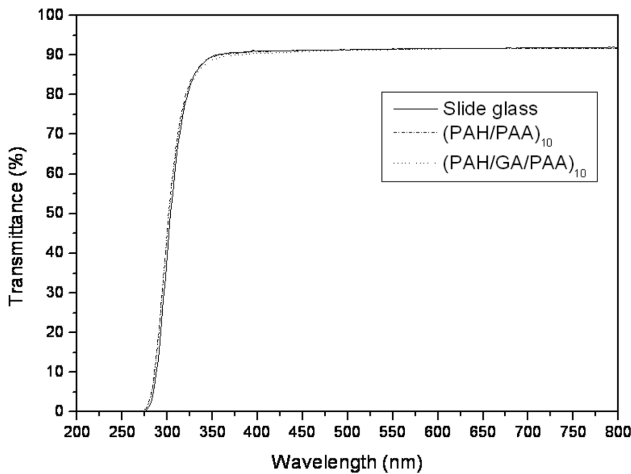


Fig. 6. Transmittance of (PAH/PAA)<sub>10</sub> and (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> thin films.

막은 GA의 침적에 따라 1635 cm<sup>-1</sup>에서 imine 피크의 생성과 1627 cm<sup>-1</sup>에서의 amine 피크의 감소를 나타내었다.

Scratch tester를 이용하여 측정된 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막과 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 밀착강도는 각각 약 42 mN과 114 mN으로 GA 침적으로 인해 밀착강도가 2.5배 이상 증가하였다. 이것은 위에서 확인 하였듯이 amine-aldehyde 반응에 의해 박막의 결합력이 증가된 것으로 생각된다.

제조된 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막과 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 물 접촉각을 Fig. 5에 나타내었다. (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막의 접촉각은 약 5°, (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 접촉각은 약 3°를 나타내었다. GA 침적에 따라 표면 접촉각이 약간 감소하였지만 모두 5° 이하의 초친수 박막 특성을 나타내었다. (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막과 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 투과율은 Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이 가시광선 영역에서 slide glass와 거의 차이가 없는 높은 투과율을 보여주었다. 제조된 (PAH/PAA)<sub>10</sub> 박막과 (PAH/GA/PAA)<sub>10</sub> 박막의 물리적, 광학적 특성을 Table 1에 요약하였다.

#### 4. 결 론

상온 상압에서 LBL법을 이용하여 전해질 폴리머 PAH/PAA로 구성된 초친수 박막을 제조하였다. 박막의 밀착강도를 증가시키기 위한 GA 용액에 침적되어 제조된

PAH/GA/PAA 박막은 PAH와 GA 사이의 amine-aldehyde 반응에 의하여 박막의 두께는 약 75 nm에서 35 nm로 감소되었지만 밀착력은 약 42 mN에서 114 mN으로 증가되었다. 또한 PAH/PAA 박막에 비하여, 표면 roughness는 감소하였고, 가시광선 영역에서는 유리 기판과 동일한 투과율을 나타내었다. 그러므로 높은 투과율과 낮은 표면 접촉각을 갖는 초친수 PAH/GA/PAA 박막은 내오염 코팅막, 김서림 방지막으로써 응용이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2008년도 한국에너지기술연구원 에너지자원기술개발사업의 연구비 지원에 의한 ‘제로에너지 대응 주거용 건물의 복합 외피시스템 개발’ 결과의 일부임.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] W. Zhao, J.J. Xu and H.Y. Chen, “Electrochemical biosensors based on layer-by-layer assemblies”, *Electroanalysis* 18 (2006) 1737.
- [ 2 ] F. Caruso, R.A. Caruso and H. Möhwald, “Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating”, *Science* 282 (1998) 1111.
- [ 3 ] S.C. Olugebefola, W.A. Kuhlman, M.F. Rubner and A.M. Mayes, “Photopatterned nanoporosity in polyelectrolyte multilayer films”, *Langmuir* 24 (2008) 5172.
- [ 4 ] I. Lee, J.S. Ahn and T.R. Hendricks, M.F. Rubner and P.T. Hammond, “Patterned and controlled polyelectrolyte fractal growth and aggregations”, *Langmuir* 20 (2004) 2478.
- [ 5 ] J.L. Stair, J.J. Harris and M.L. Bruening, “Enhancement of the ion-transport selectivity of layered polyelectrolyte membranes through cross-linking and hybridization”, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2641.
- [ 6 ] C.S. Peyratout and L. Daehne, “Tailor-made polyelectrolyte microcapsules: from multilayers to smart containers”, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 3762.
- [ 7 ] Y. Liu, A. Wang and R. Claus, “Molecular self-assembly of TiO<sub>2</sub>/polymer nanocomposite films”, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1385.
- [ 8 ] J. Hiller, J.D. Mendelsohn and M.F. Rubner, “Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers”, *Nature Materials* 1 (2002) 60.
- [ 9 ] G. Decher, J.D. Hong and J. Schmitt, “Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Conseq-

Table 1  
Properties of prepared PAH/PAA thin films as a function of coating sequence with or without glutaraldehyde

Coating sequence	RMS roughness (nm)	Contact angle (°)	Transmittance at 550 nm (%)	Friction force (mN)	Film thickness (nm)
(PAH/PAA) <sub>10</sub>	3.4	5	91.5	42	75
(PAH/GA/PAA) <sub>10</sub>	1.4	3	91.3	114	35

- utively 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.
- [12] D. Yoo, S.S. Shiratori and M.F. Rubner, “Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes”, *Macromolecules* 31 (1998) 4309.
- [13] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikni, E. Kojima, A. Kitamura and M. Shimohigoshi, “Photogeneration of highly amphiphilic TiO<sub>2</sub> surfaces”, *Advanced Material* 2 (1998) 135.
- [14] O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide”, *Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
- [15] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis and G. Kordas, “Optical properties of very thin (< 100 nm) sol-gel TiO<sub>2</sub>”, *Thin Solid Films* 323 (1998) 188.
- [16] M. Takeuchi, T. Itoh and H. Nagasaka, “Dielectric properties of sputtered TiO<sub>2</sub> films”, *Thin Solids Films* 51 (1978) 83.
- [17] K.S. Yeung and Y.W. Lam, “A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO<sub>2</sub> films”, *Thin Solids Films* 109 (1983) 169.
- [18] J.H. Kim and S. Shiratori, “Characterization of TiO<sub>2</sub>/Polyelectrolyte thin film fabricated by a layer-by-layer self-assembly method”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7588.