

## Fabrication of super hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin film by a liquid phase deposition

Hyun-Ho Jung<sup>\*\*\*</sup>, Jin-Ho Kim<sup>\*†</sup>, Jonghee Hwang<sup>\*</sup>, Tae-Young Lim<sup>\*</sup> and Duk-Gun Choi<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Electronic & Optic Material Center, Seoul 153-801, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Materials Science, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received September 17, 2010)

(Revised October 4, 2010)

(Accepted October 11, 2010)

**Abstract** Super hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films with photocatalytic property were successfully fabricated on a glass substrate by liquid phase deposition (LPD). The TiO<sub>2</sub> thin film formed nano particles on a surface at 70°C. As an immersion time in TiF<sub>4</sub> solution increased, the thickness of thin films gradually increased. TiO<sub>2</sub> thin film showed a water contact angle of below ca. 5° and the transmittance of ca. 75~90% in visible range. In addition, TiO<sub>2</sub> thin film showed the photocatalytic property to decompose methyl orange solution by the illumination of UV light. The surface morphologies, optical properties and contact angle of prepared thin films with a different immersion time were measured by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), atomic force microscope (AFM), UV-Vis spectrophotometer and contact angle meter.

**Key words** TiO<sub>2</sub>, Thin film, Super hydrophilic, Photocatalyst, LPD

## 액상증착법에 의한 초친수 TiO<sub>2</sub> 박막 제조

정현호<sup>\*\*\*</sup>, 김진호<sup>\*†</sup>, 황종희<sup>\*</sup>, 임태영<sup>\*</sup>, 최덕균<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 전자·광소재센터, 서울, 153-801

<sup>\*\*</sup>한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

(2010년 9월 17일 접수)

(2010년 10월 4일 심사완료)

(2010년 10월 11일 게재확정)

**요약** 광촉매 특성을 지닌 초친수 TiO<sub>2</sub> 박막을 액상증착법에 의해 유리 기판 위에 성공적으로 제조하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막은 70°C에서 박막표면에 TiO<sub>2</sub> 나노 입자들을 형성하였다. TiF<sub>4</sub> 용액의 침적시간이 증가됨에 따라 박막의 두께도 일정하게 증가되었다. TiO<sub>2</sub> 박막은 약 5° 이하의 접촉각과 가시영역에서 약 75~90%의 투과율을 보여주었다. 또한 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막은 자외선 조사에 의해 메틸오렌지 용액을 분해하는 광촉매 특성을 보여주었다. 침적시간 조건에 따라 제조된 박막의 표면 구조, 광학적 특성, 접촉각을 FE-SEM, AFM, UV-Vis, contact angle meter를 이용하여 측정하였다.

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub> 박막은 우수한 전자, 광학, 화학적 특성을 갖기 때문에 많은 주목을 받고 있다[1]. 또한 TiO<sub>2</sub>는 김서림 방지(anti-fogging), 항균(anti-bacteria)응용 가능성을 지닌 대표적인 광촉매 소재이기 때문에 관련 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다[2, 3]. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 공기나 수증의 오염물질을 산화, 분해시켜 무해한 물과 탄산가스로 변화시키고, 세균도 산화 분해하여 살균하는 특성을 갖고 있다.

TiO<sub>2</sub> 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 LPD 법은 박막제조 공정이 간단하고 막 두께를 나노 스케일로 제어하기 용이하며 대면적 코팅에 유리한 장점을 갖고 있다.

LPD법에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막 제조는 전구체(TiF<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub>)를 물에 녹여 용액의 농도와 pH를 적정한 후 기판을 수 용액에 침적시켜 100°C 이하의 온도를 유지하면서 침적 시간에 따라 박막의 두께 및 성장속도를 제어하여 기판 위에 박막을 제조하는 기술이다[8].

본 연구에서는 광촉매 특성을 지닌 TiO<sub>2</sub> 박막을 LPD 법을 이용하여 실험 조건에 따른 박막의 표면 및 광학적 특성을 확인하였고, 제조된 박막에 UV를 조사하여 methyl

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

orange(MO)를 분해하는 광촉매 특성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

LPD 법에 의한  $\text{TiO}_2$  박막 제조하기 위해 titanium(IV) fluoride( $\text{TiF}_4$ , Aldrich)를 사용하였다. 용액의 농도는 0.04 M, pH는  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하여 pH 2.0으로 적정하였다. 기판으로는 slide glass를 사용하여 친수처리를 위해 KOH 1.0 wt% 용액(in 증류수 : 에탄올 = 2 : 3)에 기판을 담근후 5~10분 초음파 처리를 한 후 증류수를 이용하여 세정하였다.  $\text{TiF}_4$  용액에 유리기판을 침적한 후 오븐에서  $70^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 30분, 60분, 90분, 120분 동안 침적하여  $\text{TiO}_2$  박막을 제조하였다. 박막 제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

제조된 박막의 미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였고 박막 표면의 조도는 atomic force microscope(AFM, JSPM5200, JEOL, Japan)을 이용하여 측정하였고, 박막의 광학적 특성을 분석하기 위

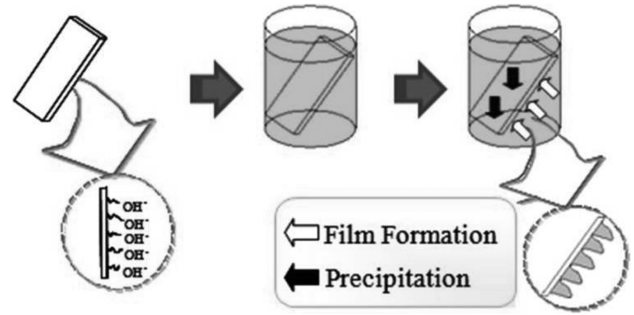


Fig. 1. Schematic diagram for fabricating super hydrophilic thin films.

하여 UV-Vis spectrophotometer(V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정 하였다.  $\text{TiO}_2$  박막의 결정구조의 분석을 위해 X-ray diffractometer(KFX-987228-SE, Mac Science)를 사용하였고 X-ray 회절 분석에는 40 kV, 30 mA에서 Cu-K $\alpha$  tube를 사용하여  $2\theta = 20\sim 70^\circ$  구간에서 측정하였다.

$\text{TiF}_4$  용액에 30분, 60분, 90분, 120분 침적하여 제조한  $\text{TiO}_2$  박막을 물에 희석된 methyl orange 용액( $50 \text{ mgL}^{-1}$ )

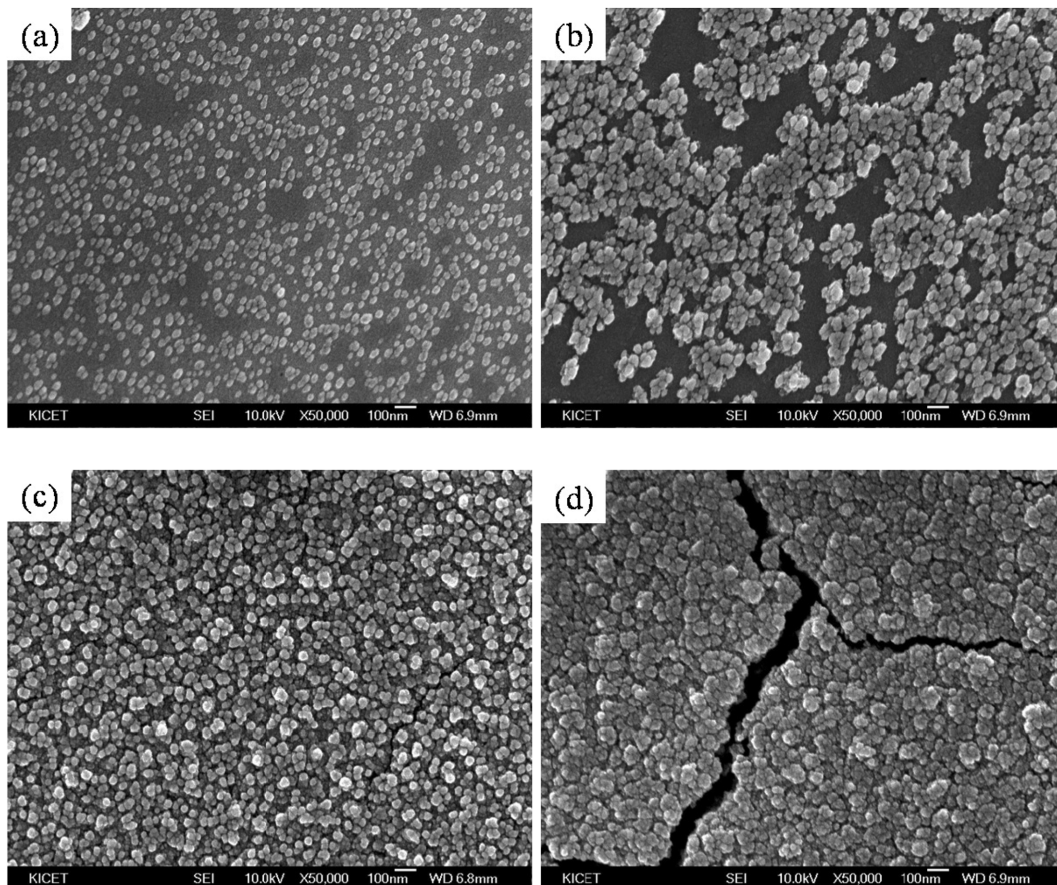


Fig. 2. SEM images of  $\text{TiO}_2$  thin films as a function of immersion time: (a) 30 minutes, (b) 60 minutes, (c) 90 minutes and (d) 120 minutes.

에 담근 후 UV를 3시간 동안 조사를 하여 광촉매에 의하여 분해되어 감소된 methyl orange 용액의 흡광도를 UV-Vis spectrophotometer(V-570, JASCO)를 이용하여 측정하였다. 제조된 박막 표면의 물 접촉각을 확인하기 위해 contact angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

LPD법을 이용하여 유리 기판 위에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 박막의 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. TiF<sub>4</sub> 용액에 30분 침적한 박막은 40~50 nm 정도 크기의 TiO<sub>2</sub> 입자들이 표면에 성장되어 아일랜드 형태의 구조를 이루는 것을 확인하였다. 60분 침적한 박막은 30분 침적하여 제조한 박막보다 성장이 더 진행하여 입자들이 응집된 구조를 보였다. 90분 침적한 박막에서는 기판의 표면을 TiO<sub>2</sub> 입자가 모두 채우며 성장하였으며 기공을 포함한 표면을

형성하였다. 침적 시간이 늘어남에 따라 120분 침적된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면에 크랙이 발생하였다. 침적 시간이 30분에서 60분, 90분, 120분으로 증가됨에 따라 박막의 두께가 약 20 nm, 80 nm, 150 nm, 300 nm로 증가되는 것을 박막두께 측정기(Dektak 150, Veeco)을 이용하여 확인하였다.

AFM을 이용하여 침적시간에 따라 각각 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면조도를 Fig. 3에 나타내었고, 표면조도를 나타내는 root mean square(RMS) 값을 Fig. 4에 나타내었다. 침적 시간이 30분에서 90분으로 증가됨에 따라 입자들의 성장으로 인하여 측정된 RMS값은 1.9 nm, 9.8 nm, 12.8 nm로 증가하는 것을 알 수 있으며 120분간 침적하였을 때는 성장한 입자들의 크기는 커졌지만 90분 침적하였을 경우보다 roughness가 줄어들어 RMS값은 12.3 nm로 확인되었다.

침적 시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율을 Fig. 5에 나타내었다. 침적시간이 30분일 때는 유리기판과 거의 동일한 가시광 영역에서 90% 이상의 높은 투과율을 보여

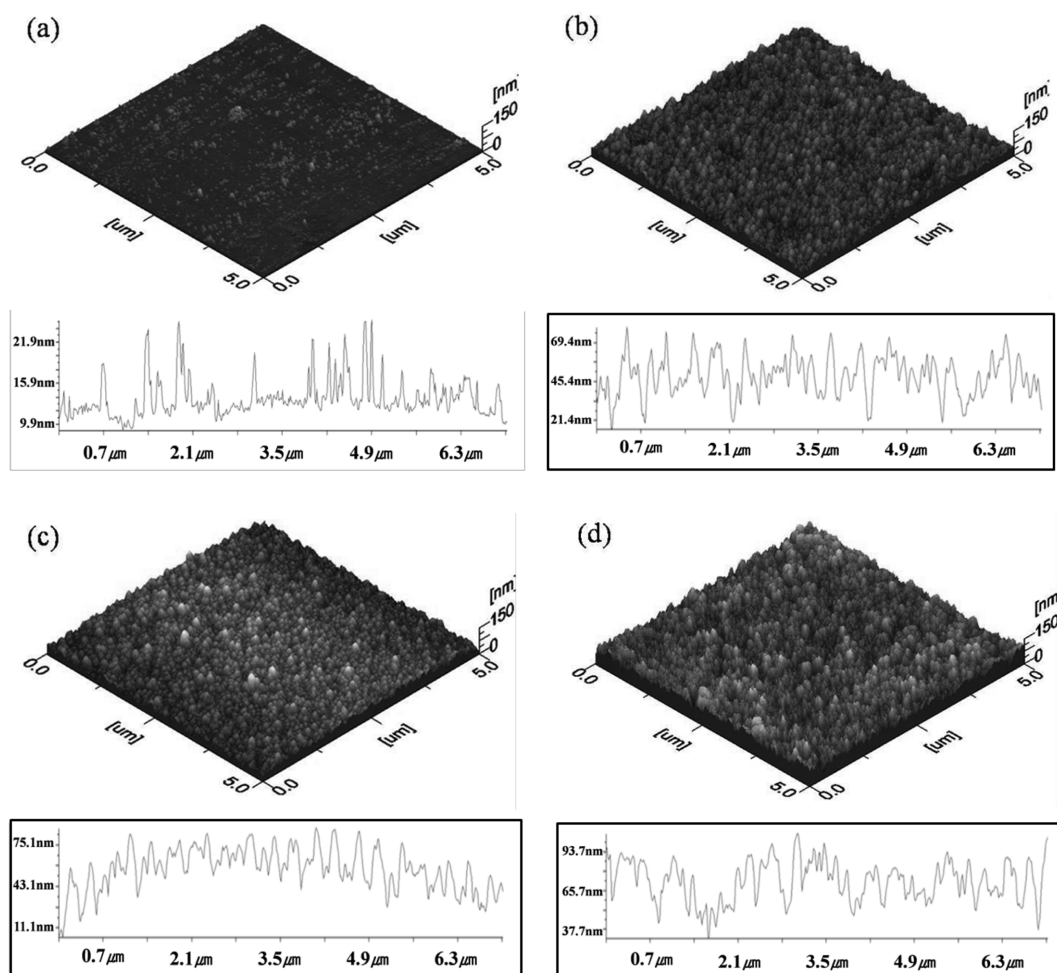


Fig. 3. AFM images of TiO<sub>2</sub> thin films as a function of immersion time: (a) 30 minutes, (b) 60 minutes, (c) 90 minutes and (d) 120 minutes.

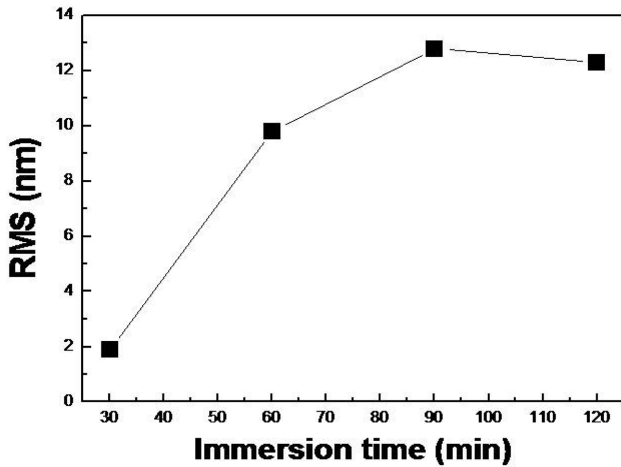


Fig. 4. Relationship between LPD method with the immersion time and RMS.

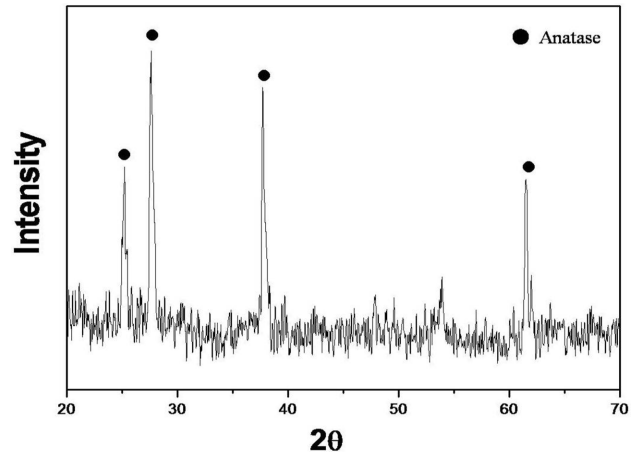


Fig. 6. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films.

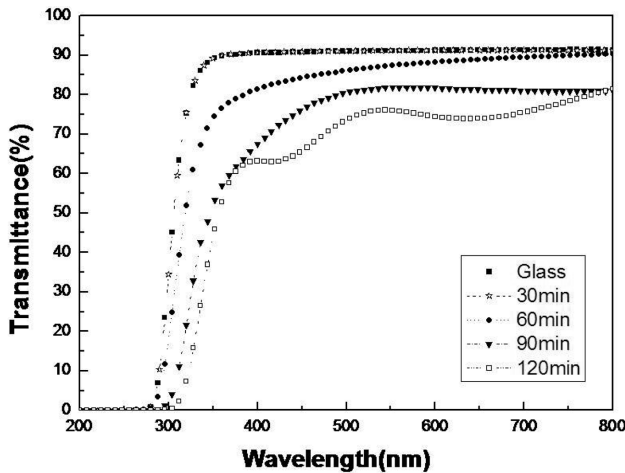


Fig. 5. Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrate as a function of immersion time in TiF<sub>4</sub>.

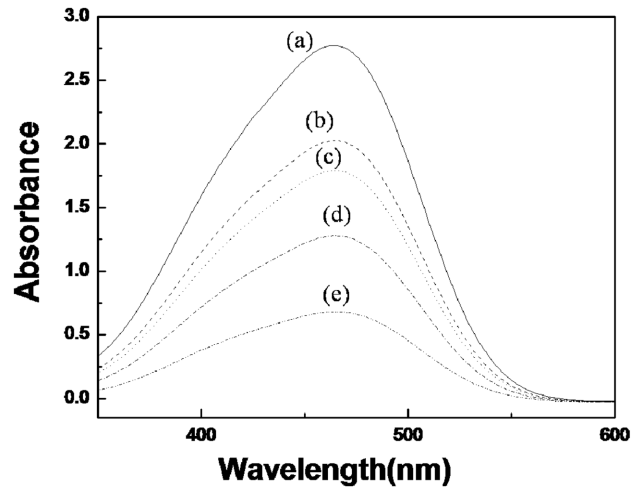


Fig. 7. Photodecomposition of methyl orange solution as a function of immersion time into TiF<sub>4</sub>: (a) methyl orange solution, (b) 30 minutes, (c) 60 minutes, (d) 120 minutes and (e) 180 minutes.

주었다. LPD법에 의해 형성된 TiO<sub>2</sub> 나노 입자들은 침적 시간이 30분을 초과하여 60분, 90분, 120분으로 증가됨에 따라 TiO<sub>2</sub> 막의 성장으로 인하여 평균 투과율은 감소하였지만, 약 500~800 nm 범위에서는 75% 이상의 투과율을 나타내었다.

Fig. 6은 실리콘 기판을 120분 동안 TiF<sub>4</sub> 용액에 침적하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정화도를 나타내는 XRD pattern이다. LPD법에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막은 아나타제 결정성을 갖는 것을 확인 할 수 있었다. 일반적으로 아나타제 TiO<sub>2</sub> 박막을 얻기 위해서는 400°C 이상의 열처리가 요구되지만[9], 본 연구에서는 70°C에서 아나타제 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다.

Fig. 7은 각각 다른 침적시간에 의해 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막을 MO 용액에 넣은 후 UV를 조사하여 MO 분해에 의한 흡광도의 변화를 나타낸다. 30분, 60분, 90분, 120분 침적하여 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막에 의한 파장 465 nm에서

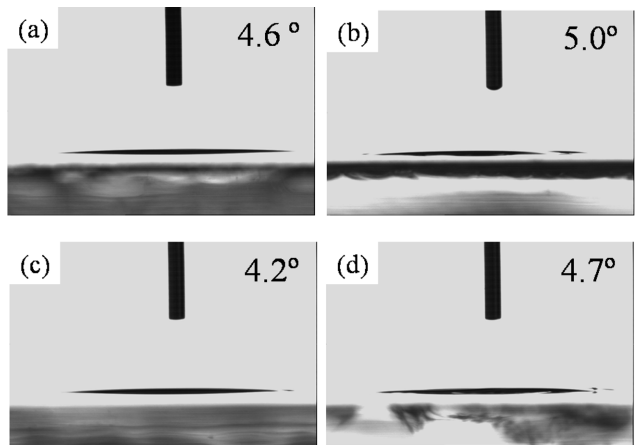


Fig. 8. Water droplet images and contact angles of TiO<sub>2</sub> thin film fabricated on LPD method with the immersion time: (a) 30 minutes, (b) 60 minutes, (c) 90 minutes and (d) 120 minutes.

의 MO 용액의 흡광도는 각각 약 2.0, 1.8, 1.3, 0.7로 감소하였다. 이 결과는 TiF<sub>4</sub> 용액에 침적한 시간이 증가할수록 제조된 박막의 두께가 증가함에 따라 광촉매의 효과가 증가한 것이다.

Fig. 8은 침적시간에 따라 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 물 접촉각 값과 그 이미지를 나타낸다. 유리 기판 위에 제조된 박막은 약 4~5° 정도의 접촉각을 갖는 초친수막 특성을 보여주었다. 그러므로 내오염성 코팅막으로써 그 응용성이 기대된다.

#### 4. 결 론

LPD법을 이용하여 광촉매 특성을 지닌 TiO<sub>2</sub> 초친수 박막을 제조하였다. TiF<sub>4</sub> 용액에 침적하는 시간이 늘어날수록 입자 성장이 발생하여 박막의 두께가 증가되었다. 제조된 박막의 표면 RMS값은 약 1.9~12.8 nm를 나타내었고, 박막의 두께에 따라 가시광 영역에서 약 75~90%의 높은 평균투과율을 나타내었다. 70°C에서 기판에 적층된 TiO<sub>2</sub> 박막은 XRD 분석을 통하여 아나타제 결정을 갖는 것으로 확인되었으며, 메칠오렌지 용액에 TiO<sub>2</sub> 박막이 코팅된 유리기판을 침적한 후 UV를 조사하여 메칠오렌지의 흡광도를 측정된 결과, UV조사 시간에 따라 일정하게 메칠오렌지 용액의 흡광도가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막은 약 4~5°의 물 접촉각을 갖는 초친수 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비

지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] E.T. Fitzgibbons, K.J. Sladek, W.H. Hartwig and J. Electrochem, "TiO<sub>2</sub> film properties as a function of processing temperature", J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 735.
- [ 2 ] 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.
- [ 3 ] F. Saylkan, M. Asilturk, P. Tater, N. Kiraz, S. Sener, E. Arpac and H. Saykan, "Photocatalytic performance of Sn-doped TiO<sub>2</sub>", 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 TiO<sub>2</sub>", Thin Solid Films 323 (1998) 188.
- [ 5 ] M. Takeuchi, T. Itoh and H. Nagasaka, "Dielectric properties of sputtered TiO<sub>2</sub> films", Thin Solids Films 51 (1978) 83.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] Y. Tsuge, J.H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki and S. Shiratori, "Fabrication of transparent TiO<sub>2</sub> film with high adhesion by using self-assembly method: Application to super-hydrophilic film", Thin Solid Films 516 (2008) 2463.
- [ 9 ] M. keshmiri, M. Mohseni and T. Troczynski, "Development of novel TiO<sub>2</sub> sol-gel-derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation", Appl. Catal. B: Environ. 53 (2004) 209.