

Properties of TiO₂ thin films fabricated with surfactant by a sol-gel method

Jin-Ho Kim^{*,†}, Hyun-Ho Jung^{***}, Jonghee Hwang^{*}, Yongseok Cho^{***} and Tae-Young Lim^{*}

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

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

^{***}Beebong E&G Co., Ltd., Buyeo-gun 323-952, Korea

(Received October 28, 2010)

(Revised November 25, 2010)

(Accepted December 3, 2010)

Abstract Super hydrophilic and high transparent TiO₂ thin films were successfully fabricated by sol-gel method without an irradiation of UV light. In addition, surfactant Tween 80 was used for increasing the transmittance of the thin films. When the contents of Tween 80 in TiO₂ solution were 0.0, 1.0, 3.0, 5.0 wt%, the transmittance of TiO₂ thin films was ca. 74.31 %, 74.25 %, 79.69 %, 81.99 % at 550 nm wavelength, respectively. The contact angles of fabricated TiO₂ thin films with or without Tween 80 were from ca. 4.0° to 4.5°. The TiO₂ thin films annealed over 400°C showed anatase crystal structure and the photocatalytic property that decomposed methyl orange with UV irradiation. The surface morphologies, optical properties and contact angle of prepared thin films with different contents of Tween 80 were evaluated by field emission scanning electron microscope (FE-SEM), X-ray diffractometer (XRD), UV-Vis spectrophotometer and contact angle meter.

Key words TiO₂, Thin film, Superhydrophilic, Photocatalyst, Sol-gel

Sol-gel 법에 의하여 제조된 계면활성제 첨가 TiO₂ 박막 특성

김진호^{*,†}, 정현호^{***}, 황종희^{*}, 조용석^{***}, 임태영^{*}

^{*}한국세라믹기술원 전자·광소재센터, 서울, 153-801

^{**}한양대학교 신소재공학과, 서울, 133-791

^{***}(주)비봉E&G, 부여군, 323-952

(2010년 10월 28일 접수)

(2010년 11월 25일 심사완료)

(2010년 12월 3일 게재확정)

요약 Sol-gel법을 이용하여 초친수성이며 높은 투과율을 갖는 TiO₂ 박막을 UV를 조사하지 않고 제조하였다. 제조된 박막의 투과율을 높이기 위하여 계면활성제 Tween 80을 첨가하였다. TiO₂ 용액에서 Tween 80의 함량이 0.0, 1.0, 3.0, 5.0 wt%일 때, 파장 550 nm에서 측정된 TiO₂ 박막의 투과율은 각각 약 74.31 %, 74.25 %, 79.69 %, 81.99 %였다. Tween 80의 첨가유무에 따라 제조된 박막은 약 4.0~4.5°의 초친수 접촉각을 나타내었다. 400°C 이상에서 열처리된 TiO₂ 박막은 아나타제 타입의 결정구조를 보였으며, UV를 조사하였을 때 메틸 오렌지 용액을 분해시키는 광촉매 특성을 보였다. Tween 80의 함량에 따라 제조된 박막의 표면구조, 광학특성 및 접촉각을 FE-SEM, XRD, UV-Vis 분광기, 접촉각 측정기를 이용하여 평가하였다.

1. 서 론

현재 우리사회는 산업의 고도화, 다양화, 특수화가 되면서 편리한 일상생활을 하게 되었으나, 환경오염 문제는 심각해지고 있다. 이런 환경오염 문제를 해결하기 위

하여 유독성 물질을 완전 분해하거나 제어하는 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-3]. 내오염성 박막으로써는 친수성 박막과 발수성 박막이 이용되며, 친수막을 유리표면에 코팅하면 물이 오염물질과 유리 표면 사이에 넓게 퍼져서 유리표면에 부착된 오염물질을 흡착하여 제거한다. 친수막에는 친수성 폴리머막, 광촉매(TiO₂)막, 친수성 플라즈마 박막 등이 있다. 발수막의 경우는 빗물에 혼입된 오염물질이 유리 표면에 잔류하는 것을 방지, 유리 표면에 부착된 오염물질을 빗물이 흡착

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

후 발수 처리되어 제거된다. 발수막의 종류로는 소수성 폴리머막, 불소계 실란제막, 소수성 플라즈마 박막 등이 있다.

내오염성 코팅막 제조 기술로는 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 스퍼터링(sputtering)법, 플라즈마(plasma)법, 솔-젤(sol-gel)법, 교호흡착법(layer-by-layer deposition) 등과 같은 다양한 방법들이 이용되고 있다[4-7].

기존 연구에서는 제조된 TiO_2 박막의 초기 접촉각은 15° 전후 이지만 암실 혹은 대기중에 보관하면 접촉각이 상승되며, 다시 자외선을 조사하였을 경우 초기 접촉각으로 회복되는 현상을 알 수 있다[8].

본 연구에서 UV를 조사하지 않아도 초친수성 박막 특성을 갖는 TiO_2 코팅막을 제조하기 위해 다른 제조 방법에 비하여 단순, 저가의 공정법이며 균일한 조성의 박막 제조가 가능한 솔-젤법을 이용하였고, 코팅 용액에 첨가한 Tween 80의 함량에 따른 TiO_2 박막의 표면특성, 광학적 특성 및 광촉매 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

TiO_2 박막 코팅용액을 제조하기 위하여 출발물질로 titanium tetraisopropoxide(TTIP, Junsei), isopropyl alcohol (i-PrOH), acetic acid, ethyl alcohol(EtOH)을 이용하였다[9]. 질소 분위기의 글로브 박스에서 각각의 출발물질을 TTIP : i-PrOH : acetic acid : EtOH = 1 : 19 : 5 : 1의 몰비로 혼합한 후 실온에서 1시간 동안 교반하여 TiO_2 용액을 제조하였다. 또한 첨가제로 polyoxyethylene sorbitan monooleate(Tween 80, Chemicals pure)을 제조

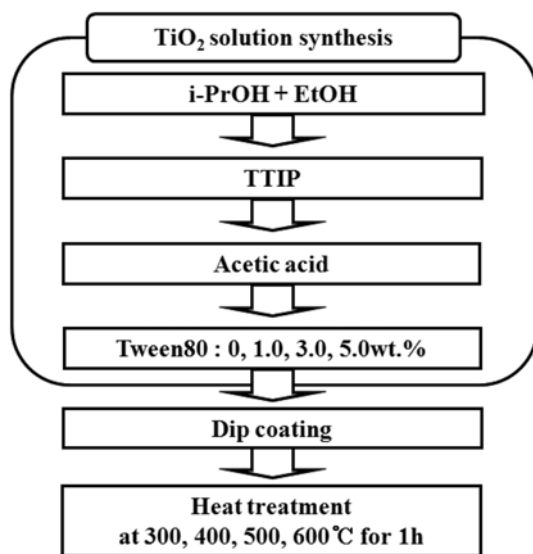


Fig. 1. Flow diagram for fabricating TiO_2 thin film by a sol-gel method.

된 TiO_2 용액에 각각 1.0, 3.0, 5.0 wt%가 되도록 첨가하였다. 박막 제조 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 유리기관으로는 판유리($t = 3.0$ mm)를 사용하였으며 dip coater를 이용하여 100 mm/min의 인상속도로 각각의 기관 위에 TiO_2 막을 코팅하였다. Dip coating을 통해 얻어진 시편은 100°C 에서 1시간 동안 건조 후 300°C , 400°C , 500°C , 600°C 에서 1시간 열처리를 하였다. 이때 승온 속도는 $3.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

제조된 박막의 표면 미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(S-4800, HITACHI)를 사용하였다. Tween 80의 함량에 따른 TiO_2 박막의 광학적 특성 변화를 분석하기 위하여 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV/VIS/NIR spectrophotometer, V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정하였다. 열처리 온도에 따른 TiO_2 박막의 결정구조 분석을 위해 X-ray diffractometer(KFX-987228-SE, Mac Science)를 사용하였고, 40 kV, 30 mA에서 Cu-K α tube를 사용하여 $2\theta = 20\sim 60^\circ$ 구간에서 측정하였다. TiO_2 박막의 초친수 특성을 확인하기 위하여 contact angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하여 물의 접촉각을 측정하였다. 제조된 TiO_2 의 광촉매 효과를 확인하기 위해 희석한 methyl orange 용액(90 mg l^{-1})에 침적 후 자외선 램프를 이용하여 자외선을 조사한 후 methyl orange 용액의 흡광도의 변화를 측정하였다. Tween 80의 함유량에 따른 박막의 경도의 변화를 확인하기 위하여 연필경도 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 계면활성제 Tween 80이 각각 다른 함유량을 갖는 코팅용액을 이용하여 제조한 TiO_2 박막을 500°C 에서 1시간 열처리한 박막의 표면 미세구조를 나타낸다. Tween 80은 350°C 부근에서 급격한 질량감소를 나타내고, 470°C 부근에서 2차 질량감소가 일어나며 그 이후에는 화학적 반응 및 질량감소가 확인되지 않는다[9]. Tween 80의 함유량이 1.0 wt%일 때까지는 표면에 형성된 입자들 사이에 많은 빈 공간이 존재하지만 Tween 80의 함유량이 증가할수록 입자들간의 빈공간들이 줄어들며 표면 구조가 치밀해 지는 것을 확인할 수 있다.

Tween 80의 함량에 따른 TiO_2 박막의 투과율을 Fig. 3에서 나타내었다. Tween 80이 함유되지 않은 용액을 이용하여 제조한 TiO_2 박막은 파장 550 nm에서 74.31%의 투과율을 보여 주었다. Tween 80이 1.0, 3.0, 5.0 wt%로 증가함에 따라 박막의 투과율은 74.25%, 79.69%, 81.99%로 증가하였다. Fig. 4는 열처리 온도에 따른 TiO_2 박막의 결정화도를 나타내는 XRD 패턴이다. Sol-gel법에 의해 제조된 TiO_2 박막은 열처리 온도가 400°C

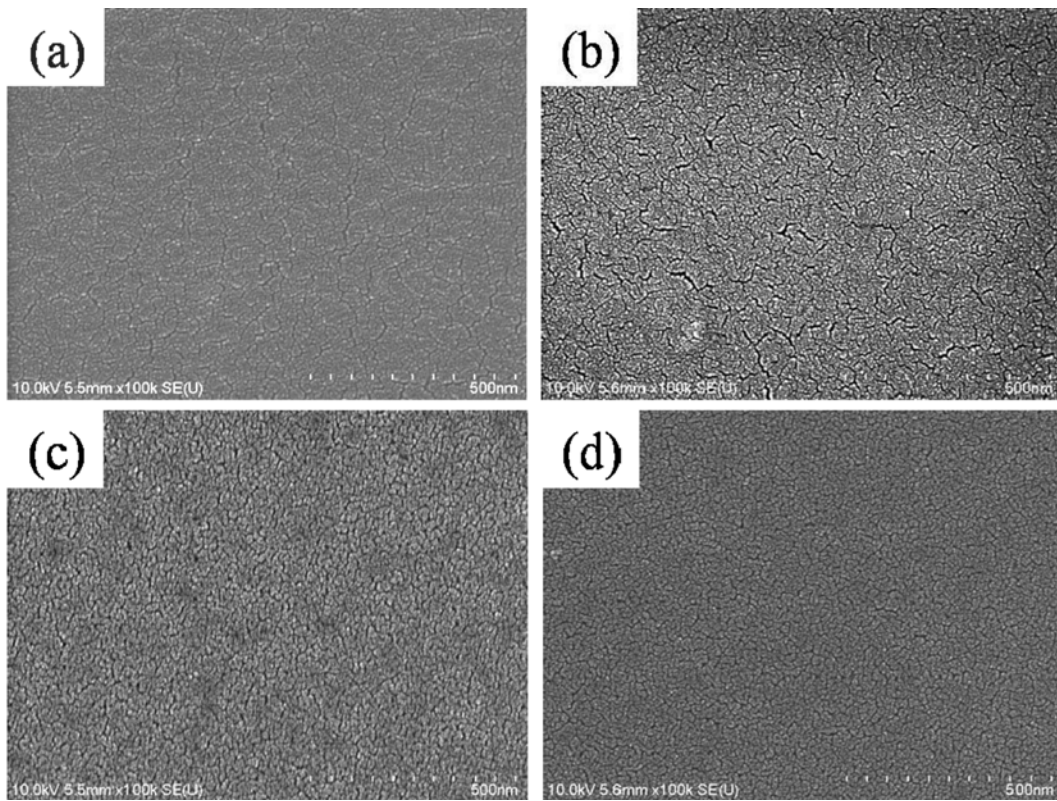


Fig. 2. FE-SEM images of TiO₂ thin films as a function of Tween 80 contents in coating solution: (a) 0.0 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 3.0 wt% and (d) 5.0 wt%.

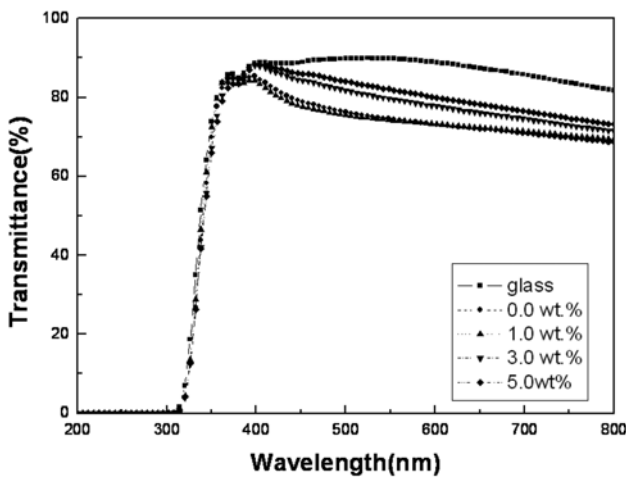


Fig. 3. Transmittance of TiO₂ thin films fabricated using coating solution synthesised with different Tween 80 contents.

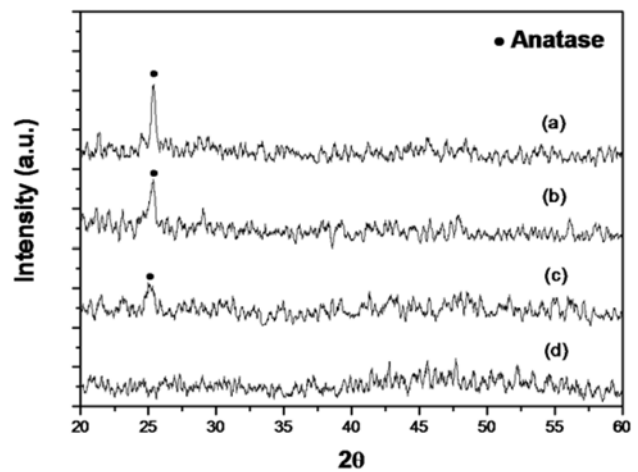


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ thin films annealed for 1 h at various temperature of (a) 600°C, (b) 500°C, (c) 400°C and (d) 300°C.

이상에서 (101) 면의 아나타제 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있었고 열처리 온도가 500°C, 600°C로 증가함에 따라 (101) 피크의 상대강도가 증가하였다. Fig. 5는 Tween 80 함량에 따른 TiO₂ 박막의 물 접촉각 값과 그 이미지를 나타낸다. 제조된 TiO₂ 박막은 Tween 80의 첨가에 관계없이 약 4.0~4.5°의 접촉각을 갖는 초친수 박막을 나타내었다. 그러므로 접촉각을 낮추기 위해 추가

적인 UV light를 조사하지 않아도 초친수성을 나타내는 이 박막은 내오염성 코팅막으로써 유용할 것이다. Fig. 6은 제조된 TiO₂ 박막의 광촉매 특성을 확인하기 위하여 메틸오렌지 용액에 TiO₂ 박막 코팅 유리 기판을 침적한 후 UV light를 조사하여 시간에 따라 분해되는 메틸오렌지 용액의 흡광도를 측정 한 UV-Vis data이다. UV 조사 시간이 늘어남에 따라 465 nm에서 메틸오렌지의 흡

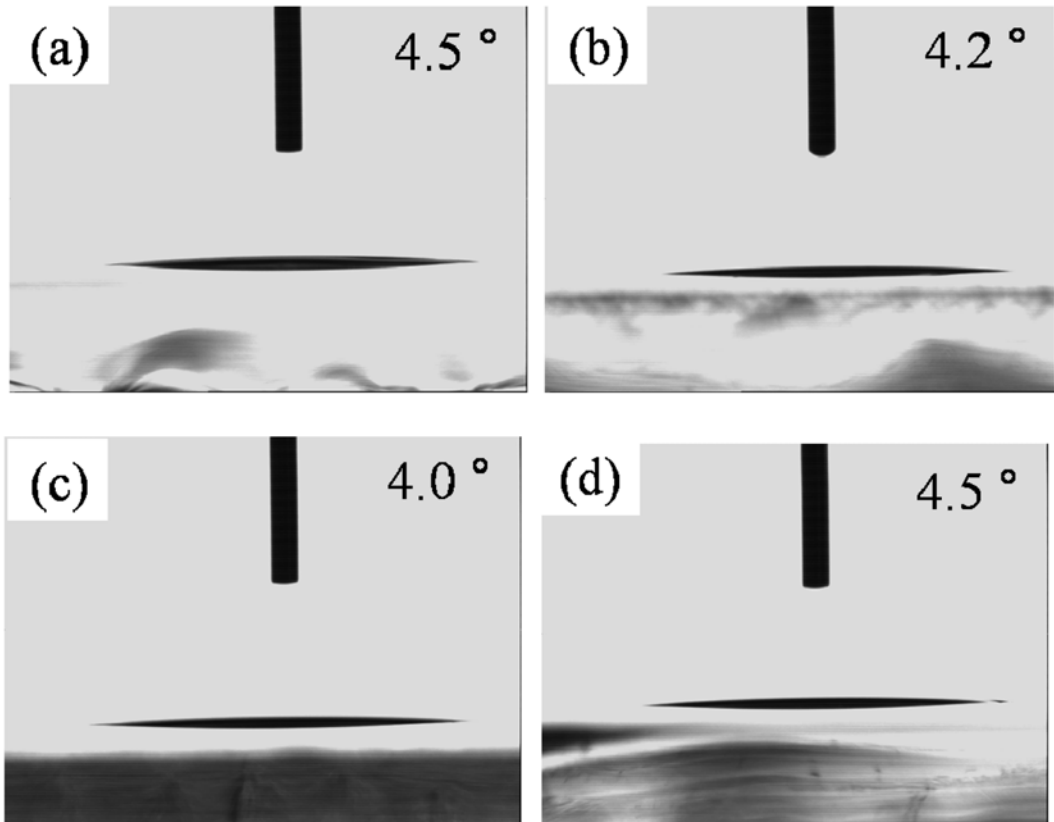


Fig. 5. Contact angles of TiO₂ thin films as a function of Tween 80 contents in coating solution: a) 0.0 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 3.0 wt% and (d) 5.0 wt%.

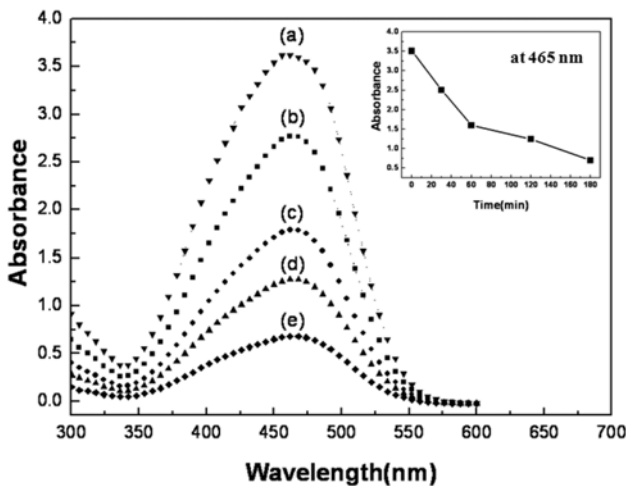


Fig. 6. Photodecomposition of methyl orange by TiO₂ thin film with UV irradiation as a function of immersion time: (a) methyl orange (b) 30 minutes, (c) 60 minutes, (d) 120 minutes and (e) 180 minutes.

광도가 초기 3.52에서 3시간 후에 0.7까지 점차적으로 줄어드는 것으로 제조된 TiO₂ 박막이 광촉매 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 그러나 제조한 TiO₂ 박막의 연필경도는 9H에서 Tween 80 함유량이 1.0, 3.0, 5.0 wt%로 증가함에 따라 8H, 7H, 5H로 감소하였다. 이것은 코

팅용액에 Tween 80이 첨가됨에 따라 Ti-O-Ti의 축합 반응이 감소하여 박막의 연필경도가 떨어진 것으로 생각된다.

4. 결 론

Sol-gel 법을 이용하여 광촉매 특성과 초친수 특성을 지닌 TiO₂ 박막을 제조하였다. 계면활성제 Tween 80을 용액에 첨가함에 따라 제조된 박막은 보다 치밀한 구조를 나타내었으며 가시광 영역에서의 투과율이 향상되었다. 400°C 이상에서 열처리된 TiO₂ 박막은 아나타제 결정구조를 나타내었고, 열처리 온도가 높아질수록 (101) 피크의 상대강도는 증가되었다. Tween 80의 함유량이 0~5.0 wt%인 용액을 이용하여 dip 코팅 한 후 500°C에서 열처리하여 제조한 박막은 Tween 80의 함유량에 거의 관계없이 UV light를 조사하지 않아도 약 4.0~4.5°의 접촉각을 갖는 초친수 특성을 나타내었다. 또한 아나타제 결정구조를 갖는 TiO₂ 박막은 UV를 조사하여 메틸 오렌지를 분해하는 광촉매 특성을 나타내었다. Tween 80이 5.0 wt%가 첨가된 용액을 이용하여 dip coating 한 후 500°C에서 1시간 열처리된 박막은 파장 550 nm에서

약 82%의 투과율과, 4.5°의 접촉각, 5H의 연필경도를 갖는 건축용 창유리에 적용하기 위한 내오염성 코팅막 특성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 정책연구사업의 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] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces", *Adv. Mater.* 10 (1998) 135.
- [9] T.Y. Lim, H.M. Cho, J.H. Kim, J.H. Hwang and H.J. Hwang, "Properties of TiO₂ thin film coated on SnO₂ thin films by sol-gel method", *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 19 (2009) 256.