

Properties of TiO₂ thin film coated on SnO₂ thin films by sol-gel method

Tae-Young Lim^{*,†}, Hye-Mi Cho^{***}, Jin-Ho Kim^{*}, Jong-Hee Hwang^{*} and Hae-Jin Hwang^{**}

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

^{**}Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 31, 2009)

(Revised September 1, 2009)

(Accepted September 18, 2009)

Abstract Hydrophilic and transparent TiO₂ thin film was fabricated by sol-gel method and the properties of contact angle, surface morphology, and transmittance were measured. In addition, surfactant Tween 80 was used for increasing the hydrophilic property of thin film. When the contents of Tween 80 in TiO₂ solution was 0, 10, 30, 50 wt%, the contact angles of TiO₂ thin film were 41.4°, 18.2°, 16.0°, 13.2°, respectively. Fabricated TiO₂ thin film showed the photocatalytic property that decomposed methylene blue and decreased the absorbance of solution after UV irradiation. TiO₂ thin films fabricated with the solution of 30 wt% Tween 80 were deposited on glass (bare), antimony tin oxide (ATO), fluorine tin oxide (FTO), indium tin oxide (ITO) coated glass substrates, and the contact angle and transmittance of thin film was measured. The contact angles of thin films deposited on four substrates were 16.2~27.1° and was decreased to the range of 13.2~17.6° after UV irradiation. Especially, the thin films coated on ATO and FTO glass substrate showed high transmittance of 74.6% and 76.8% in visible range, respectively, and low transmittance of 54.2% and 40.4% in infrared range, respectively.

Key words TiO₂, Thin film, Sol-gel method, Hydrophilicity, Contact angle, Photocatalyst

Sol-gel 법에 의해 SnO₂계 박막 위에 코팅된 TiO₂ 박막의 특성

임태영^{*,†}, 조혜미^{***}, 김진호^{*}, 황종희^{*}, 황혜진^{**}

^{*}한국세라믹기술원 유리디스플레이팀, 서울, 153-801

^{**}인하대학교 세라믹공학과, 인천, 402-751

(2009년 7월 31일 접수)

(2009년 9월 1일 심사완료)

(2009년 9월 18일 게재확정)

요 약 Sol-gel법에 의해 친수성 투명 TiO₂ 박막이 제조되었고, 박막의 접촉각, 표면구조, 투과율의 특성이 측정되었다. 더욱이 박막의 친수 특성을 향상시키기 위하여 계면활성제 tween 80이 이용되었다. Tween 80의 첨가량이 0, 10, 30, 50 wt% 일 때, 제조된 박막의 접촉각은 각각 41.4°, 18.2°, 16.0°, 13.2°로 확인되었다. 제조된 TiO₂ 박막은 자외선 조사 후 Methylene blue 용액을 분해시켜 흡광도를 감소시키는 광촉매 특성을 보여주었다. 일반유리(bare glass), Antimony Tin Oxide(ATO) 코팅 유리, Fluorine Tin Oxide(FTO) 코팅유리, Indium Tin Oxide(ITO) 코팅유리 기판 위에 Tween 80을 30 wt% 함유한 TiO₂ 용액을 적층하여 박막의 접촉각과 투과율을 측정하였다. 다양한 기판에 제조된 박막은 16.2~27.1°의 표면 접촉각을 나타냈으며 자외선 조사 후에는 접촉각이 13.2~17.6°로 낮아졌다. 특히 ATO코팅유리와 FTO 코팅유리 기판 위에 코팅된 필름은 가시광선 영역에서 각각 74.6%, 76.8%의 높은 투과율을 나타내었고, 적외선 영역에서는 각각 54.2%, 40.4%의 낮은 투과율을 나타냈다.

1. 서 론

건축용 판유리는 건물을 구성하는 건축 소재 중에 건물의 디자인 즉, 미려한 외관을 좌우하는 중요한 소재로

써, 건물의 채광, 외부 조망권 확보 등의 기본적인 필요조건을 충족시키기 위하여 없어서는 안 될 중요한 소재이다. 따라서 유리의 내오염성을 증가시켜 빗물, 먼지 등의 외부로부터 오염도를 저하시킴으로써 유리의 청결도를 보다 오래 지속시키는 기능성 코팅, 즉 자정(self-cleaning) 유리코팅에 관심이 집중되고 있다. 자정기능은 유리와 물과의 접촉각을 크게 하여 오염물의 접촉을 줄이는 소수성코팅 방식을 활용하기도 하나 최근에는 이와는 반대

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3282-2426
Fax: +82-2-3282-7814
E-mail: tyylim@kicet.re.kr

로 유리와 물의 접촉각을 작게 하는 친수성 코팅을 통해 빗물이 유리표면 전체를 타고 흐르면서 스스로 유리표면을 세척하게 하는 기능을 나타내는 방식이 실용화되고 있다.

이러한 자정유리는 광촉매, 김서림방지(anti-fogging), 항균(anti-bacteria)특성을 지닌 TiO₂를 유리기판에 코팅하여 제조하고 있다[1-3]. TiO₂ 박막을 제조하기 위해서 지금까지 솔-젤(sol-gel)법, 스퍼터링(sputtering), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), 교호흡착법(layer-by-layer deposition) 등과 같은 다양한 방법들이 이용되고 있다[4-7].

일반 건축물에서 유리창을 통한 에너지 손실은 37%에 달하는 것으로 알려져 있다. 건축물은 실내에서 발생하는 열에너지를 보존하고 외부의 온도로부터 보호하기 위해 벽면 내부에 스티로폼 등 많은 단열재를 사용하지만 정작 열에너지의 손실이 가장 많은 유리창은 이러한 단열재를 사용할 수 없기 때문에 에너지 보호 측면에서 볼 때 건축물 중 가장 취약한 부분이다. 이런 에너지 손실을 줄이기 위해 최근에는 창호를 Fluorine Tin Oxide (FTO)와 같은 SnO₂계 금속산화물 박막이 코팅된 에너지 절약형 Low-E 유리를 사용하여 겨울철 실내의 난방열을 외부에 빼앗기지 않고 여름철 태양열을 차단하여 약 25% 정도의 에너지 절감효과를 얻고 있다.

본 연구에서는 TiO₂ 코팅막을 제조하기 위해 다른 제조 방법에 비하여 단순, 저가의 공정법이며 균일한 조성의 박막 제조가 가능한 솔-젤방법을 이용하였고, 첨가제(Tween 80)의 함량에 따른 TiO₂ 박막의 표면특성 및 광촉매 특성을 확인하였다. 그리고 일반유리(bare glass, 이후 'Glass'로 표기), Antimony Tin Oxide(ATO) 코팅유리, Fluorine Tin Oxide(FTO) 코팅유리, Indium Tin Oxide(ITO) 코팅유리를 기판으로 사용하여 TiO₂ 박막을 코팅한 후 기판에 따른 박막의 표면특성과 광 투과율을 확인하여 적외선 차단 특성에 의한 에너지 절감기능 및 친수 특성에 의한 자정기능을 동시에 갖는 다기능성 코팅유리를 제조하였다.

2. 실험방법

솔-젤 법을 이용하여 투명한 TiO₂ 용액을 제조하기 위하여 출발물질로 Titanium tetraisopropoxide(TTIP), isopropanol, acetic acid, ethanol을 이용하였다[8]. TiO₂ 용액을 합성하기 위하여 각각의 출발물질들 TTIP : isopropanol : acetic acid : ethanol = 1 : 45 : 5 : 1의 몰비로 합성하여 실온에서 24시간 동안 교반하여 노란색의 투명한 TiO₂ 용액을 제조하였다. 또한 첨가제로 계면활성제인 Tween 80을 제조된 TiO₂ 용액에 첨가하여 그 함량이

각각 10, 30, 50 wt%가 되도록 조절하였다[9]. 합성된 용액은 필터링을 통해 불순물을 제거한 후 코팅용액으로 사용되었다.

기판으로는 일반유리(t = 3 mm), ATO코팅유리, FTO코팅유리, ITO코팅유리 기판을 사용하였고 코팅 전에 에탄올을 이용하여 기판을 세척한 후 충분히 건조시켰다. TiO₂ 코팅막은 Dip coater를 사용하여 100 mm/min의 인상속도로 각각의 기판 위에 코팅하였다. Dip coating을 통해 얻어진 시편은 상온에서 1시간 건조된 후 500°C에서 1시간 열처리되었다. 이때 승온 속도는 3°C/min로 하였다.

제조된 TiO₂ 용액의 점도를 측정하기 위하여 점도계(Brookfield DV-III ULTRA programmable rheometer)를 사용하였고, 첨가제에 따른 코팅 용액의 화학적 변화를 TG/DTA(DTG-60H, SHIMADZU)사용하여 측정하였다. 열처리를 통해 제조된 TiO₂ 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 자외선-가시광선-근적외선 분광광도계(UV/VIS/NIR Spectrophotometer, V-570, JASCO)를 이용하여 투과율을 측정하였고, 자외선에 조사된 TiO₂광촉매 박막에 의해 분해된 methylene blue 용액의 흡광도의 변화를 측정하였다. 자외선 조사를 위해 자외선 램프(300 W, ULTRA-VITALUX, OSRAM)를 사용하였다. TiO₂ 박막의 친수 특성을 확인하기 위하여 Contact Angle meter(Easy Drop, KRUSS)를 이용하여 물의 접촉각을 측정하였다. 제조된 박막의 두께 및 표면미세구조를 확인하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였다. 박막의 표면 평활도를 측정하기 위하여 Atomic Force Microscope(AFM)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제조된 TiO₂ 코팅용액과 첨가제 Tween 80의 온도상승에 따른 화학적 변화와 감열감량특성을 나타내는 TG/DTA 그래프이다. TiO₂ 용액은 100°C 이하에서 유기용매의 휘발에 따른 급격한 질량감소가 발생하고 그 이후에는 거의 중량변화가 일어나지 않았다. 반면 첨가제 Tween 80은 350°C 부근에서 급격한 질량감소를 나타내었고, 470°C 부근에서 2차 질량감소를 보였다. 500°C 이후에는 화학적 반응 및 질량감소 변화가 일어나지 않았다. 따라서 500°C 이후에는 Tween 80은 모두 분해되는 것으로 나타났다.

첨가제 Tween 80의 함량에 따른 TiO₂ 코팅용액의 특성 및 제조된 박막의 특성을 Table 1에 나타내었다. 코팅 용액의 점도는 첨가제의 함량이 10, 30, 50 wt%로 증가됨에 따라 1.55에서 7.32까지 점차적으로 증가되었

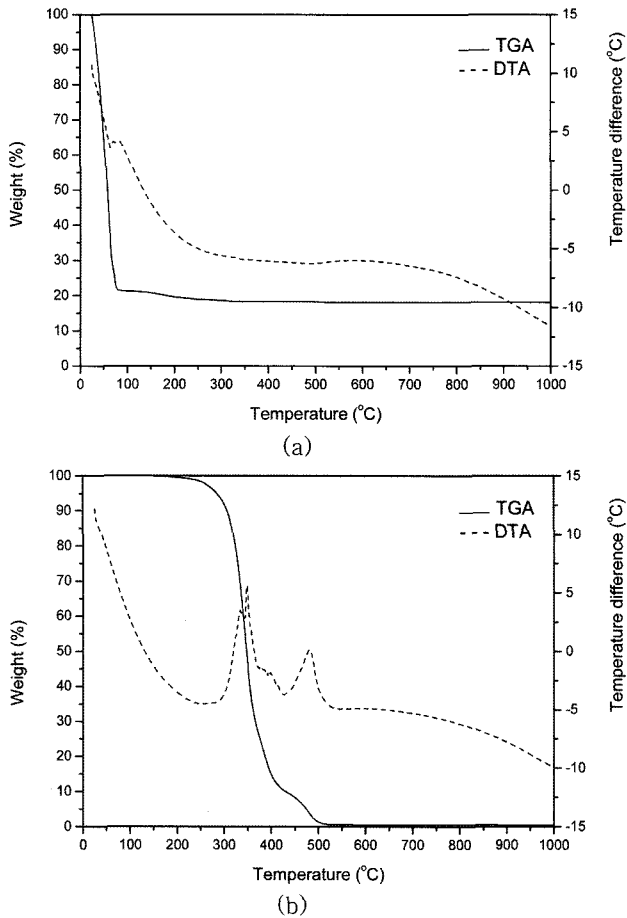


Fig. 1. TG/DTA curve of (a) TiO_2 coating solution and (b) Tween 80 solution.

다. 박막샘플들의 물에 대한 접촉각을 접촉각 측정기로 측정하였으며, 10회 반복 측정한 측정값의 평균치를 데이터로 나타내었다. 첨가제를 넣지 않은 박막($\text{TiO}_2\text{-T0}$)은 41.4° 의 접촉각을 보였지만, 첨가제를 넣은 용액을 이용하여 제조된 $\text{TiO}_2\text{-10T}$, $\text{TiO}_2\text{-30T}$, $\text{TiO}_2\text{-50T}$ 박막의 접촉각은 각각 18.2° , 16.0° , 13.2° 로 $\text{TiO}_2\text{-T0}$ 보다 전체적으로 낮은 접촉각을 나타내었다. 자외선 조사 후에도 첨가제를 넣은 박막의 접촉각은 자외선 조사 전보다 낮은 접촉각을 나타내며 박막의 친수 특성이 향상되었다. 이것은 첨가제를 넣어 합성된 코팅용액을 이용하여 박막을 제작한 후 열처리 과정에서 첨가제의 함량에 따른 박

막의 표면구조 변화에 의한 것으로 생각된다. 가시광 영역($380\sim 780\text{ nm}$)에서의 평균투과율을 또한 첨가제를 함유한 용액에 의해 제조된 박막의 경우가 전체적으로 높았으며, 특히 첨가제의 함량이 30 wt%인 박막의 투과율이 가장 높았다.

Fig. 2는 첨가제 함량에 따른 용액을 이용하여 제조된 박막의 표면 미세구조를 나타낸다. 첨가제를 10 wt% 첨가한 용액을 이용하여 제조한 박막($\text{TiO}_2\text{-T10}$)은 첨가제를 함유하지 않을 용액에 의해 제조된 박막($\text{TiO}_2\text{-T0}$)에 비해 매우 거친 표면구조를 보이고 있으며, 첨가제의 함량이 30 wt%인 박막($\text{TiO}_2\text{-T30}$)은 표면에 10~20 nm의 작은 입자들이 형성된 것을 알 수 있다. 더 많은 첨가제의 함량을 지닌 박막($\text{TiO}_2\text{-T50}$)은 10~20 nm의 작은 입자들이 응집하여 100~200 nm의 클러스터를 형성하여 낮은 산맥구조를 이루고 있다. 제조된 박막의 두께는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 단면 FE-SEM image를 통해 측정하였다. 첨가제의 함량이 0, 10, 30, 50 wt%로 증가됨에 따라 박막의 두께는 각각 약 54.4 nm, 180 nm, 101.2 nm, 84.4 nm로 나타났다. 가장 러프(rough)한 표면구조를 나타낸 10 wt%의 박막이 가장 높은 막 두께를 나타내었고, 30 wt%, 50 wt%의 경우 막 두께가 낮은 것은 500°C 열처리 과정에서 첨가제의 분해에 따른 박막의 수축률이 상대적으로 높아지기 때문에 최종 박막의 두께는 줄어들었다고 생각된다. Fig. 4는 투과율이 가장 높은 $\text{TiO}_2\text{-T30}$ 박막을 이용하여 Methylene blue 용액에 박막을 침적시킨 후 자외선을 1시간 조사한 후 Methylene blue의 흡광도를 비교하여 제조된 박막의 광촉매 특성을 확인한 결과이다. 그림에서 보듯이, 파장 670 nm 부근에서의 Methylene blue의 흡광도가 $\text{TiO}_2\text{-T30}$ 박막에 의해 줄어든 것을 알 수 있으며, 3층을 적층한 $\text{TiO}_2\text{-T30}$ 박막에 의해서는 그 농도가 더 줄어든 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해, 제조된 TiO_2 박막은 광촉매 특성과 낮은 접촉각을 갖는 친수 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

$\text{TiO}_2\text{-T30}$ 코팅용액을 Glass, ATO코팅유리, FTO코팅유리, ITO 코팅유리 기판에 각각 코팅하여 기판에 따른 박막의 표면 구조와 광 투과율을 확인해 보았다. Fig. 5는 각각의 기판에 제조된 TiO_2 박막의 AFM image이다.

Table 1
Several properties of TiO_2 solution and thin film with or without Tween 80

Specimen I.D.	Contents of Tween 80 (wt%)	Viscosity of solution (cP)	CA* of film ($^\circ$)	C.A. after UV irradiation ($^\circ$)	Transmittance of film (%)
$\text{TiO}_2\text{-T0}$	0	1.55	41.4	28	78.0
$\text{TiO}_2\text{-T10}$	10	3.73	18.2	16.5	80.0
$\text{TiO}_2\text{-T30}$	30	5.53	16.0	13.2	82.0
$\text{TiO}_2\text{-T50}$	50	7.32	14.8	12.8	80.5

*CA = Contact Angle of Water

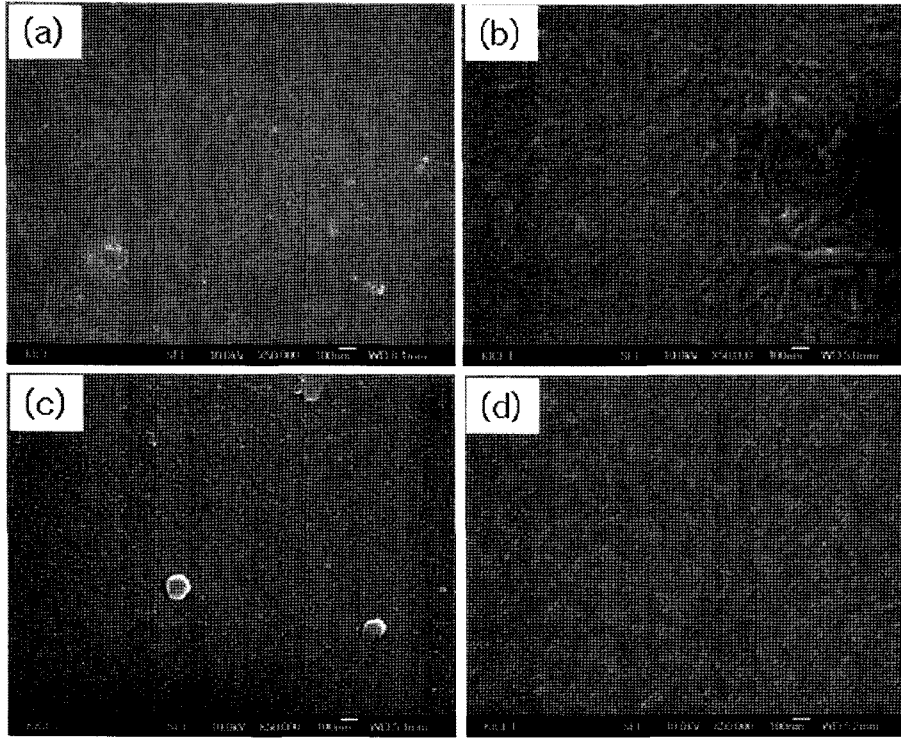


Fig. 2. FE-SEM images of (a) TiO₂-T0, (b) TiO₂-T10, (c) TiO₂-T30, (d) TiO₂-T50 thin films.

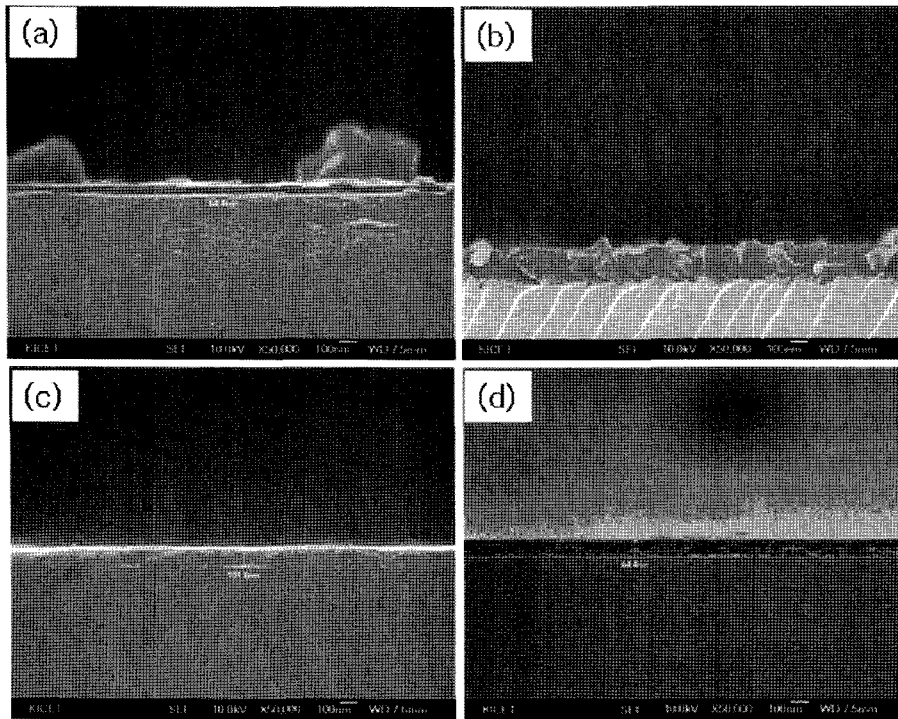


Fig. 3. Cross-section images of (a) TiO₂-T0, (b) TiO₂-T10, (c) TiO₂-T30, (d) TiO₂-T50 thin films.

그림에서 보듯이 기판의 종류에 따라 동일한 조건에서 코팅된 TiO₂ 박막의 표면 구조가 다른 것을 확인할 수 있다. Glass, ATO 코팅유리, FTO 코팅유리, ITO 코팅유리 기판 위에 코팅된 박막의 RMS surface roughness

는 각각 25.63 nm, 6.15 nm, 2.28 nm, 2.25 nm로 측정되었으며, Tin oxide(SnO₂)가 코팅된 기판 위에 TiO₂ 박막을 적층할 때 표면 조도가 작은 박막이 형성된다는 것을 확인할 수 있었다. SnO₂가 코팅된 기판 위의 TiO₂

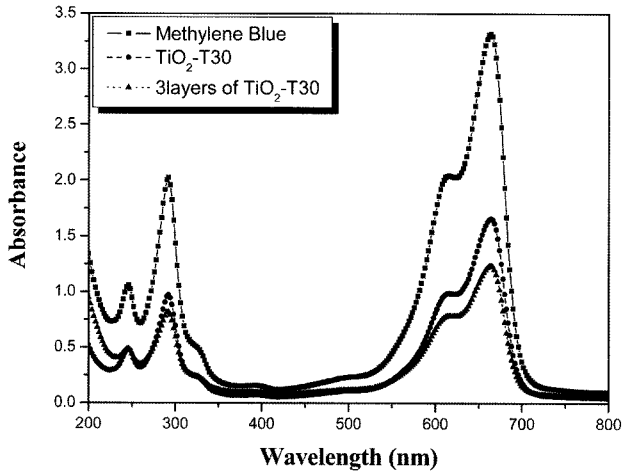


Fig. 4. Absorbance of methylene blue solution decomposed by TiO₂-T30 and 3 layers of TiO₂-T30 thin film after UV irradiation for 1 hr.

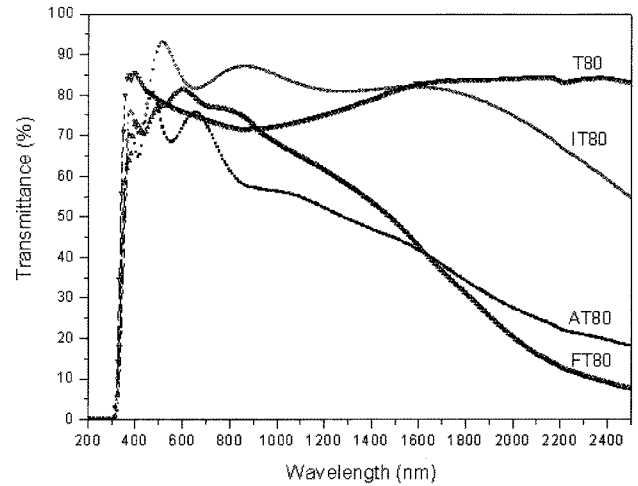


Fig. 6. Transmittance of TiO₂-T30 thin films deposited on (a) Glass (b) ATO glass, (c) FTO glass, (d) ITO glass substrate.

박막이 낮은 roughness를 갖는 것에 대해서는 TiO₂코팅 전 기판의 표면 morphology 및 wetting특성과 연관성이 있을 것으로 추정되나 정확한 관련성을 파악하기 위해서는 향후 추가연구가 필요할 것으로 판단된다. Fig. 6은 Glass, ATO 코팅유리, FTO 코팅유리, ITO 코팅유리 기판 위에 제조된 TiO₂-T30 박막의 자외선, 가시광선, 적외선 영역에서의 투과율을 나타낸다. Table 2에서 확인

할 수 있듯이 가시광선(380~780 nm) 영역에서의 제조된 박막의 투과율을 ITO 기판 위에 코팅된 박막이 가장 높은 투과율을 보여주고 있다. 반면 적외선(800~2500 nm) 영역에서는 ATO와 FTO 기판 위에 코팅된 박막의 투과율이 각각 54.2%, 40.4%로 적외선 차단율이 각각 46.8%, 59.6%를 갖는 것으로 나타났으며, 이는 이들 중의 SnO₂가 적외선 영역을 선택적으로 반사함에 의해 차단율을

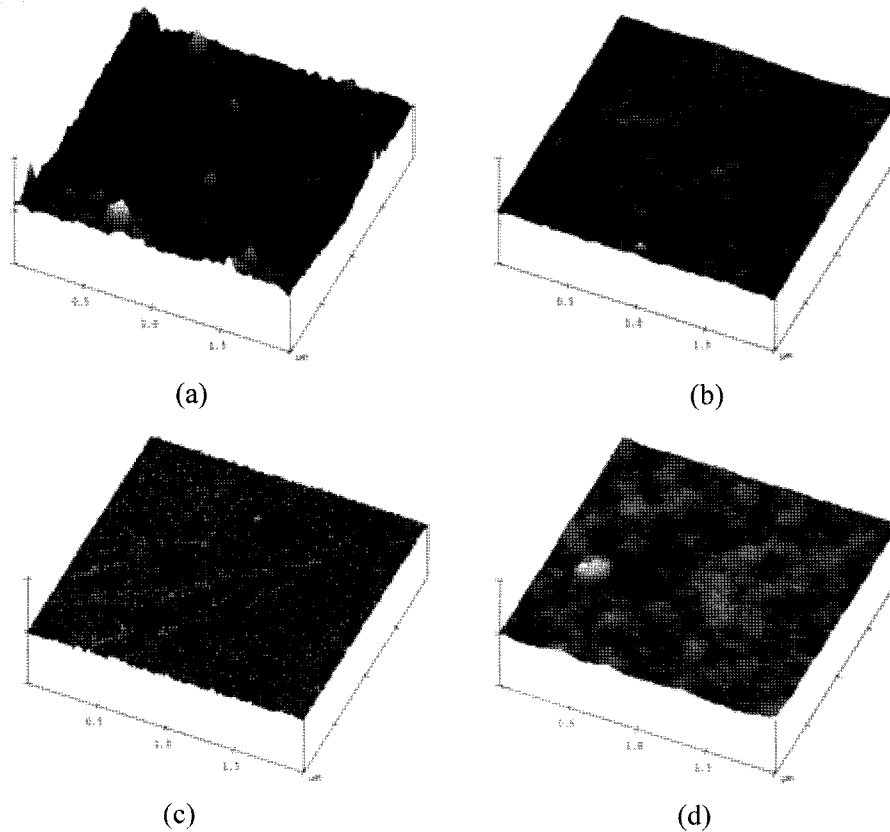


Fig. 5. AFM images of TiO₂-T30 thin films deposited on (a) Glass (b) ATO glass, (c) FTO glass, (d) ITO glass substrate.

Table 2
Contact angle and transmittance of TiO₂-T30 thin films deposited on Glass, ATO glass, FTO glass, and ITO glass substrate

	Glass	ATO glass	FTO glass	ITO glass
CA (°)	16.2	22.7	25.9	27.1
CA after UV irradiation (°)	13.2	13.6	14.1	17.6
Transmittance (%) at 380~780 nm	82.0	74.6	76.8	83.1
Transmittance (%) at 800~2500 nm	79.9	54.2	40.4	77.0

높은 것으로 판단되며, 이러한 특성은 에너지 절감 기능성 유리로의 응용이 기대된다. 접촉각은 RMS surface roughness가 가장 높은 glass 기판 위에 코팅된 박막의 접촉각이 가장 낮았다. 이것은 Wenzel model에서 알 수 있듯이 평평한 고체표면에서 액체 방울의 접촉각(θ)이 90°보다 작을 경우, 요철이 있는 고체 표면에서의 접촉각(θ^*)은 θ 보다 작아지므로 접촉각은 더 낮아지게 되는 이론적 원리와 일치하는 것이며, 자외선 조사 후의 접촉각은 각각 13.2°~17.6°로 친수 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

광촉매 특성과 친수 특성을 지닌 TiO₂ 박막을 제조하기 위하여 계면활성제 Tween 80을 첨가하여 Sol-gel법을 이용하여 용액을 제조하고 100 mm/min의 인장속도로 dip coating하여 유리 기판 위에 박막을 제조하였다. Tween 80은 500°C 이상에서 모두 분해된다는 것을 TG/DTA를 통해 확인하였고, Tween 80의 함량이 0, 10, 30, 50 wt%로 증가됨에 따라 제조된 박막 표면의 접촉각은 41.4°에서 14.8°로 줄어들었다. 특히 30 wt%의 Tween 80을 첨가하여 제조한 박막은 82%의 높은 가시광 투과율을 나타내었다. 첨가제의 함량이 10, 30, 50 wt%로 증가됨에 따라 열처리 이후의 박막의 두께는 첨가제의 분해로 인해 박막의 수축됨에 따라 180 nm, 101.2 nm, 84.4 nm로 줄어들었다. 제조된 TiO₂ 박막은 자외선 조사 후 더 낮은 접촉각을 갖는 친수 특성을 나타내었고, methylene blue를 분해하는 광촉매 특성을 보여주었다. Glass, ATO코팅유리, FTO코팅유리, ITO코팅유리 기판 위에 TiO₂ 박막을 코팅하여 표면의 거칠기 및 접촉각과

투과율을 측정하였다. 표면의 roughness는 기판의 종류에 따라 다르게 나타났으며, ATO, FTO, ITO 기판 위에 코팅된 TiO₂ 박막의 RMS roughness는 점점 더 줄어들었다. 제조된 박막은 16.2°~27.1°의 표면 접촉각을 나타냈으며 자외선 조사 후에는 접촉각이 13.2°~17.6°로 낮아졌다. 특히 ATO코팅유리와 FTO 코팅유리 기판 위에 코팅된 필름은 가시광선 영역에서 각각 74.6%, 76.8%의 높은 광투과율을 나타내면서, 또한 적외선 영역에서는 각각 46.8%, 59.6%의 높은 광차단율을 나타내었다. 그러므로 ATO코팅유리, FTO코팅유리 기판 위에 코팅된 TiO₂ 박막은 친수 특성과 광촉매 특성에 의한 내오염성 기능과 적외선 차단 기능을 함께 갖는 고 기능성 에너지 절감 유리에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

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. Saykan, 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] H. Yanagi, T. Hishiki, T. Tobitani, A. Otomo and S. Mashiko, "Thin film lasing from a dye-doped silica/titania composite", *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 332.
- [9] N.K. Adam, "Surfactants and Interfacial Phenomena", (John Wiley & Sons, New York 1978) p.56.