

Spin-coating법에 의한 TiO₂의 광촉매 효율

김범준 · 변동진 · 이중기* · 박달근*

고려대학교 공과대학 재료공학과
*한국과학기술연구원 청정기술 연구센터

Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Thin Films by Spin-coating

Bumjoon Kim, Dongjin Byun[#], Joong Kee Lee* and Dalkeun Park*

Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701

*Clean Technology Research Center, KIST, Seoul 130-650

[#]contacting author : dbyun@kucn.korea.ac.kr

(1999년 8월 21일 받음, 2000년 2월 28일 최종수정본 받음)

초 록 TiO₂ sol(30wt%, anatase)을 이용하여 스펀코팅으로 유리기판에 TiO₂ 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 코팅주기의 횟수로 조절하였다. 한 코팅주기는 스펀코팅, 건조, 열처리를 포함한다. 박막의 반응성은 막 위에서의 자외선강도가 0.44와 2.0 mW/cm²인 조건에서 벤젠기체의 광분해 속도를 통해 조사하였다. 박막의 두께가 증가할수록 표면적의 증가로 인해 반응성은 증가하였으며, 0.44mW/cm²일 때 4μm정도 이상의 두께에서 반응성은 더 이상 증가되지 않았다. porous한 TiO₂박막은 비교적 넓은 유효 표면적을 가지고 있으며, 그것은 비교적 높은 자외선 강도하에서 박막두께에 따라 반응속도를 증가시키는 결과를 낳았다.

Abstract TiO₂ thin films were prepared on the glass by a conventional spin coating method with TiO₂ sol(30wt%, anatase). The thickness of the thin films were controlled by the number of coating cycles: one cycle is composed of spin coating, drying, and heating process. The reaction rate of the film was obtained by the photodecomposition of gaseous benzene under 0.44 and 2.0mW/cm² UV light on the film surface. For an incident UV light intensity of 0.44mW/cm², the reaction rate was increased with the thickness of the film, caused by extent of surface area, but there was no change over the thickness of about 4μm. The porous TiO₂ thin film has comparatively vast effective surface area, which under relatively high-intensity UV illumination causes the reaction rate to be controlled by the film thickness.

Key words : 광촉매, TiO₂, Spin-coating

1. 서 론

TiO₂와 같은 반도체를 광촉매로 사용하게 된 것은 최근 20년 동안의 일이다. 광촉매는 보통 광역 반도체(wide band gap semiconductor)이며 충분한 에너지를 갖는 빛을 가해주면 전자-정공쌍이 형성된다. 그러나 전자와 정공의 life time이 달라 재결합하기보다는 각각 산화와 환원 반응에 참여한다. 광촉매 기술의 발달로, 아직까지는 특정적인 부분이지만, 상업적으로 적용되고 있다.

그밖에 유리나 타일에 TiO₂를 코팅하여 자외선을 조사하면 self-cleaning^{1~4)}과 항균⁵⁾, 탈취⁶⁾ 기능을 얻는데 적용할 수 있다. 또한 태양광의 자외선이 대략 1mW/cm² 정도인 것을 생각할 때⁷⁾, 특별한 UV light 장치 없이도 쉽게 적용이 가능한 이점이 있다. 그 예로 일본 TOTO 사가 TiO₂로 코팅한 광활성세라믹 타일을 시판중이며, 도시바사는 터널용 조명 기기에 코팅한 제품을 생산중이며, 국내에서도 LG가 프라즈마 광촉매형 에어컨을 생산중이다.

TiO₂ 반도체는 밴드갭(≈3.2eV) 이상의 에너지(near

UV light)가 조사되면 가전자대의 전자가 전도대로 여기된다. 이때 생긴 전자(electron)와 정공(hole)이 TiO₂ 표면으로 이동하여, 재결합되거나 흡착된 물질(H₂O, O₂... 등)과 산화-환원반응을 일으키게 된다. H₂O와의 산화반응은 hydroxyl radical을, O₂와의 환원반응은 superoxide를 만드는데, 이때 생긴 생성물들이 광촉매 반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{8~10)}

TiO₂ 반도체의 결정구조는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal), 그리고 brookite(orthorhombic)가 있으며, 이중 rutile이 가장 안정한 상이지만 anatase가 더 좋은 광촉매 효율을 보인다고 알려져 있다.^{11~13)} 이것은 anatase의 밴드갭이 3.23eV로 3.02eV인 rutile의 경우보다 약간 더 높지만, rutile 표면에서는 빛의 조사에 의하여 발생한 전자와 정공의 재결합이 빠르게 일어나고, 표면에 달라붙은 반응물과 hydroxyl radical의 양이 anatase 쪽에서 더 많기 때문인 것으로 보고되었다.¹⁴⁾ 결정구조 외에도 반응성에 영향을 미치는 요인이 많이 있다. 본 실험에서는 spin-coating법으로 형성한 TiO₂ 막의 두께에 따른 광촉매 효율의 변

화를 살펴보고 그 원인을 생각해 보았다.

2. 실험 방법

TiO₂ 박막은 soda lime glass (50×50×2mm³) 위에 30wt%로 조절된 anatase aqueous sol (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., 40wt% STS-21, 20nm particle diameter, pH8.5, 50ml/g surface area) 을 가지고 일반적인 스펀코팅과정을 통해 준비되었다. 막의 형성은 Headway Research Inc.의 1-EC 101D-CE15 spin coater를 사용하였고, spin rate는 2000rpm, spin time은 40sec, 기관에 뿌린 졸 부피는 1ml로 하였다. 매번 코팅 시마다 100℃에서 1시간 동안 건조하여 500℃에서 2시간동안 열처리하였으며, 이 과정은 산소 분위기 (500cc/min) 에서 행해졌다.

모든 광촉매 반응은 상온에서 행해졌고, 밀폐된 Pyrex glass 광촉매 반응기 (지름 14cm, 높이 4cm) 를 사용하였다. TiO₂ 박막 (50×50cm²) 은 반응기 바닥에 놓여졌고, Bz의 광분해반응을 위해 Blacklight blue lamp (SANKYO DENKI, black light blue lamp FL15BLB) 를 가지고 자외선을 조사하였으며, TiO₂ 막 위에 조사된 자외선 강도는 UV Intensity meter (UVP, UVX-36) 로 측정하였다. 이때 막 위에 조사되는 자외선강도는 lamp와 기관사이의 거리를 변화시켜 조절하였다. 반응기내의 혼합가스 0.26ml를 sampling 하여, GC (gas chromatography) 에 주입하였고, 산화되는 벤젠의 양과 CO₂의 양을 FID GC (HP 6890) 와 TCD GC (HP6890) 로 각각 측정하였다.

XRD (X-Ray Diffractometry) 를 사용하여 코팅된 막의 결정구조를 조사하였고, 2θ값이 20°에서 60°사이에서 X-ray 회절 패턴이 얻어졌으며, XRD기기는 Rigaku社의 model Miniflex를 사용하였다.

막의 morphology와 두께는 SEM (scanning electron microscopy) 으로 분석하였으며, HITACHI社의 model S-4200을 사용하였다.

TiO₂ 막의 밀도는 오차를 최소화하기 위해 얇은 기관 (50×50×1mm³) 에 비교적 많은 양의 TiO₂를 coating하였으며, 두 가지 두께에 대해서 밀도를 구하였다. 그 밖의 coating 조건은 실험조건과 동일하였다.

3번의 coating을 통해 2.67μm, 5번의 coating을 통해 4.73μm 두께의 막을 얻었으며, 비교적 적은 오차의 TiO₂막 밀도를 구할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

막의 두께는 코팅횟수로 조절할 수 있었고, 한번 코팅 시 대략 0.9μm의 두께를 얻을 수 있었다. 코팅횟수에 따른 TiO₂ 막의 두께를 그림 1에 보여 주었다. 막의 두께는 코팅 횟수에 따라 선형적인 증가를 하고있다.

형성한 막의 결정구조를 조사하기 위하여 서로 다른 두께의 막에 대해 XRD 분석을 실행하였으며 결과를 그림 2에 보여주었다. peak들은 모두 anatase 구조의 전형적인 위치에서 나왔으며¹⁵⁾, 모든 막은 두께와 상관없이 anatase

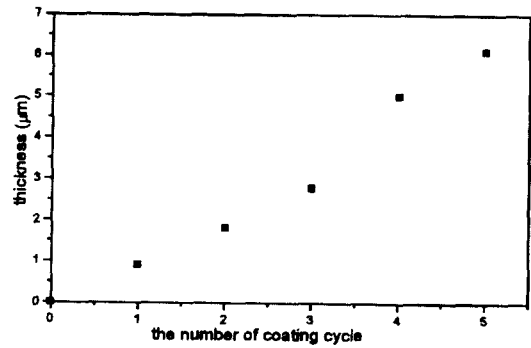


Fig. 1. Film thicknesses variation with varying the number of the coating cycles.

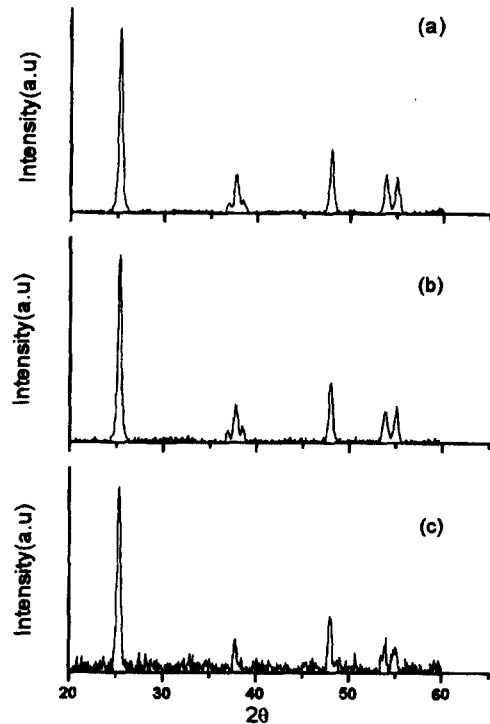


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the TiO₂ film with thickness of (a) 6.1μm, (b) 2.77μm, and (c) 0.9μm.

구조를 보이고 있다. 이때 두께에 따라 peak의 크기가 다소 변하는데 이것은 X-ray의 침투 깊이보다 얇은 막에 대해 유리기관 (비정질) 이 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

코팅된 서로 다른 두께의 막의 morphology를 SEM을 이용해 분석하였으며 그림 3에 보여주었다. 그림 3에서 보듯이 slurry sol에 의해 제조된 막의 모양은 매우 porous함을 알 수 있다. 벤젠분자 1개의 직경이 대략 5Å 정도인 것을 고려할 때 벤젠분자의 막 내부로의 확산이 용이할 것으로 생각되며, 그밖에도 물분자나 산소분자의 막 내부로의 물질전달이 비교적 용이할 것으로 생각된다. 뒤에 나오는 결과에 의해서도 알 수 있듯이 반응물의 유효한 흡착 site가 막의 표면에 국한되는 것이 아니고, 막 내부까지 확장됨을 알 수 있었다. 참고로 TiO₂ sol (STS-21, anatase) 로 입혀진 박막을 온도에 따라 열처리 해본 결과, 700℃ 이하에서 structure나 morphology를 변화시키기는 어려웠다.

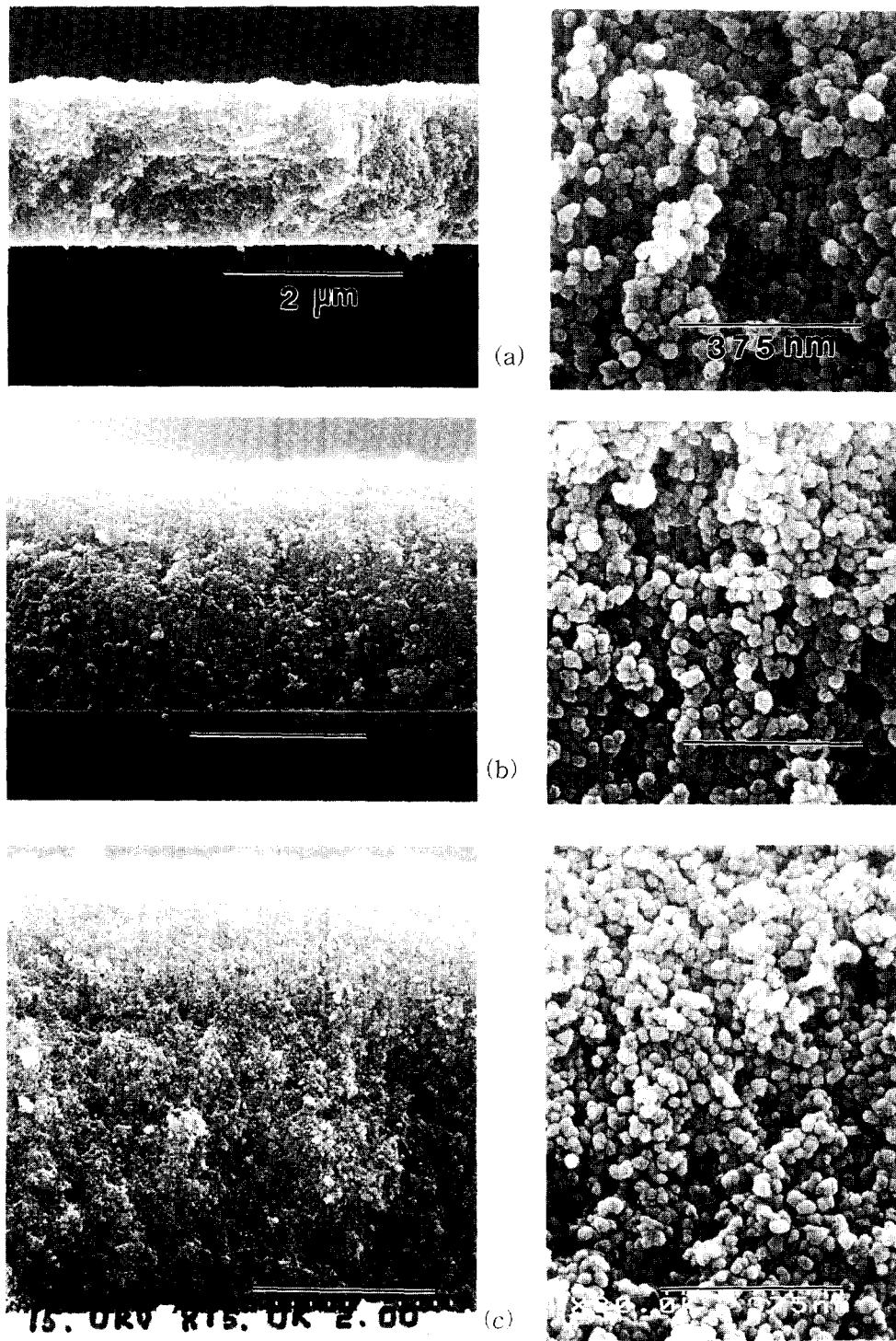


Fig. 3. SEM images of TiO_2 thin films with various film thickness (a) $1.8\mu\text{m}$, (b) $2.77\mu\text{m}$, (c) $5\mu\text{m}$. Magnitude used for observation was $\times 15,000$ for cross-sectional and $\times 80,000$ for top-views.

광촉매 반응실험은 벤젠의 초기농도를 약 100ppm으로 하고, 365nm파장의 자외선을 $0.44\text{mW}/\text{cm}^2$ 와 $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 으로 조사하여 시간에 따른 벤젠의 분해농도와 두께에 따른 벤젠의 광분해 속도를 구하였다. 자외선강도 (incident UV light intensity)가 $0.44\text{mW}/\text{cm}^2$ 일때, 시간에 따른 벤젠의 농도가 그림 4와 같이 얻어졌다. 또한 두께에 따른 벤젠의 광분해 속도를 구하여 그림 5와 같은 결과를 얻을 수 있었

다. 이때 반응속도는, 광분해 된 벤젠의 농도를 반응시간 (반응초기의 20분간)으로 나누어 구하였다. 자외선강도가 $0.44\text{mW}/\text{cm}^2$ 일 때, 벤젠의 광분해 속도는 두께증가에 따라 증가하지만, $3\sim 4\mu\text{m}$ 두께 이상에서 큰 차이가 없음을 볼 수 있다. 그러나 자외선강도가 $2.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 일때는 $4\mu\text{m}$ 이상에서도 두께증가에 따라 광분해 속도가 계속 증가하였다. stainless steel 기판에 타이타니아를 코팅했을 때 두께가

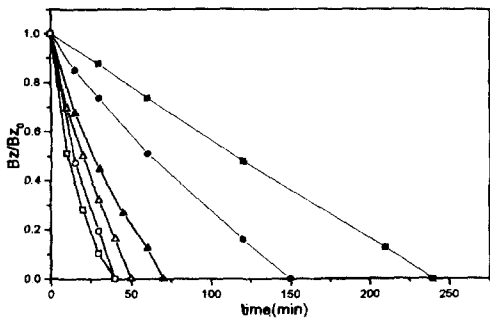


Fig. 4. Concentration changes of gas-phase benzene as a function of time during the photodecomposition of benzene (incident UV intensity, 0.44mW/cm²; initial benzene concentration, 100ppm) with various film thicknesses; (■)0.9 μ m, (●)1.8 μ m, (▲)2.77 μ m, (△)3.37 μ m, (○)5 μ m and (□)6.1 μ m.

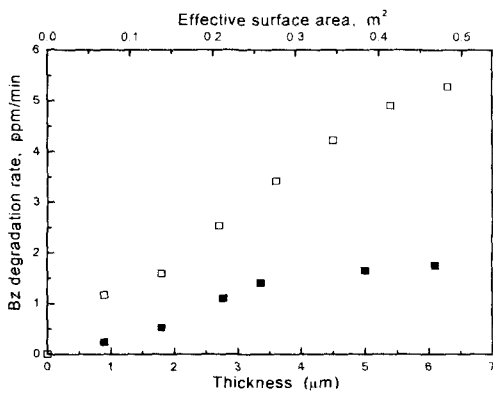


Fig. 5. Comparison of the dependence of the Benzene degradation rate on the film thickness, which was proportional to the surface area, under the different UV light intensity(■, I₀=0.44mW/cm²; □, I₀=2.0mW/cm²).

증가함에 따라 반응성이 감소한다는 보고도 있지만¹⁶⁾, 본 실험에서는 두께에 따라 반응성이 향상되는 것으로 나타났다. 이와 비슷한 결과가 이미 보고된 바 있으나⁷⁾, 그때의 반응성 포화 두께는 1 μ m로 본 결과와는 차이가 있으며, 이는 막의 특성과 여러 가지 실험조건이 다르기 때문인 것으로 생각된다.

광촉매의 반응성은 주로 촉매의 표면적, 결정구조, 결정성, 자외선 강도, 전자-정공이 분리되는 효율과 분리된 전자-정공이 흡착물질이나 중간물질에 의해 포획되는 효율 등이 있다.¹⁷⁾ 그 외에 주변환경(산소, 습도... 등)에 의해 결정된다는 보고¹⁷⁾도 있으며, 광분해 반응은 불균일계 촉매 반응이기 때문에, 자외선이 강한 조건에서는 반응성이 반응물의 농도에 의해서도 증가될 수 있다. 본 반응실험은 상온에서 행해졌으며, 초기농도 (~100ppm)를 일정하게 하였고, 최대한 반응성에 영향을 미치는 조건들을 같도록 하여 표면적변화와 두께에 따라 흡수되는 광량(amount of absorption)의 차이만을 가지고서 광촉매 반응성의 차이를 비교해 보았다.

먼저 두께가 일정한 박막의 경우에 있어서 반응성은 자외선 강도에 비례하게 된다. 이때 어느 정도까지는 비례하지만 약 250mW/cm² 이상이 되면 자외선강도의 제곱근에 비례하게 되는데, 이것은 광량이 지나치게 많으면 전자-정공의

재결합 반응속도가 광촉매 반응속도보다 커지기 때문인 것으로 해석된다고 보고되었다.¹⁹⁾ 그러나 막의 두께가 달라질 경우, 조사된 자외선 강도(incident UV light intensity)가 같더라도 막 두께증가에 따른 반응표면적의 변화와 막에 의해 흡수된 광량(amount of absorption)이 달라지므로 이들을 모두 고려해야 한다. 박막의 두께가 달라질 경우에 막의 morphology에 따라 막이 치밀한 경우와 porous한 경우로 나누어 생각하였다.

첫째, 막의 morphology가 치밀하다면 두께에 따른 반응 표면적 변화는 고려하지 않아도 될 것이다. 이는 반응물이 막 내부로 침투하기 어려우므로 흡착 가능한 site는 두께와 상관없이 막의 겉 표면($\approx 50 \times 50 \text{cm}^2$)이 될 것이기 때문이다. 따라서 치밀한 막의 경우, 두께에 따른 반응성 변화에 표면적이 미치는 영향은 매우 작다고 생각할 수 있다. 그러나 치밀한 막의 두께가 두꺼워질수록 흡수되는 광량은 증가하게 되고, 그에 따른 전자-정공의 증가로 인해 반응성은 증가하다가 광량의 흡수가 더 이상 증가하지 않는 두께에서 반응성도 포화될 것이다. 이것은 CVD로 성장시킨 치밀한 TiO₂의 막 두께에 따른 반응성 자료를 통해 살펴볼 수 있었다.¹⁸⁾ CVD 박막의 경우, 초기 자외선강도가 0.71mW/cm² 하에서 막에 의한 광 흡수가 포화되는 $\sim 2 \mu\text{m}$ 두께에서 반응성도 포화되었다.

둘째, 반응물의 막 내부로의 확산이 반응속도에 영향을 미치지 않을 만큼 막이 porous하다면, 두께증가에 따라 막의 반응 표면적은 증가할 것이고 이것은 반응성에 영향을 미칠 것이다. 또한, 두께 증가에 따라 흡수되는 광량(amount of absorption)도 증가하므로, 이것 역시 반응속도에서 고려되어야 할 것이다. 따라서 반응속도는 막의 반응표면적뿐 아니라 흡수된 광량에 의해서도 결정될 것이다. 그림 5에서 보면, 조사된 자외선 강도(incident UV light intensity)가 0.44mW/cm²일 경우 3~4 μm 두께 이상에서는 벤젠의 광분해 속도차이가 없는 반면, 2.0mW/cm²일 때는 4 μm 이상에서도 광분해 속도가 계속 증가함을 보였다.

반응성에 미치는 광량의 효과를 알아보기 위하여 서로 다른 두께의 막에 대한 투과율과 흡수율을 측정하였으며 결과를 그림 6에 보여주었다. 그림에서 보는바와 같이 전형적인 두께에 따른 투과율의 개형이 얻어졌으며, 막에 의해 흡수되는 광량은 두께증가에 따라 증가하다가, 대략 $\sim 2 \mu\text{m}$ 두께에서 포화되었다.

반응성에 미치는 표면적의 효과를 알아보기 위하여 powder들이 따로 분리되어 있다고 가정하여 두께에 따른 표면적 변화를 간단하게 구해 보았다.

막을 형성하는 powder들을 따로 분리하여 표면적을 계산해보면, STS-21 sol의 표면적은 50m²/g, 입도(r)는 20nm 이고, 막의 두께가 4.73333 μm 때 밀도가 2.40416g/cm³ 이므로, TiO₂ powder 한 개의 표면적은 $= 4 \times \pi \times (10^{-8})^2 \text{m}^2$ 이다. 그러나 실제로 빛을 받는 면적은 powder의 반구 위 부분이고, 구의 극 지점에서 받는 빛의 세기를 1로 잡았을 때 구의 z축으로부터 θ 만큼의 각도에서 받는 빛의 실제 세기는 $\cos\theta$ 에 해당하므로 powder 한 개당 표면적은 식 1에 의해 $\pi \times (10^{-8})^2 \text{m}^2$ 가 된다.

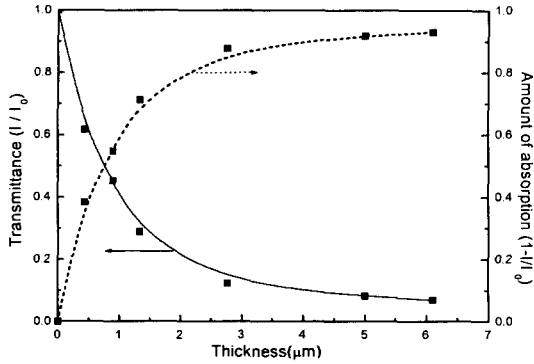


Fig. 6. UV transmittance and absorption of the TiO₂ film as a function of the film thickness.

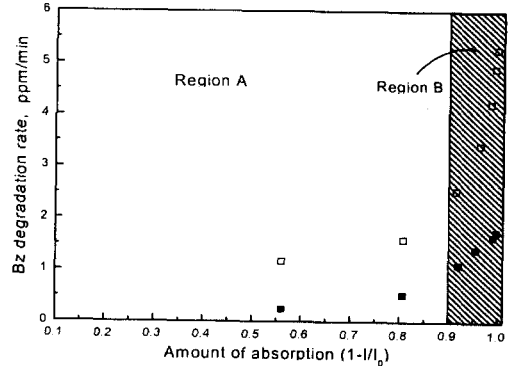


Fig. 7. Benzene degradation rate as a function of amount of absorption (■, I₀=0.44mW/cm²; □, I₀=2.0mW/cm²).

Table 1. Density, the Number of Powder, and Effective Surface Area of Porous TiO₂ films with various thickness.

	film thickness(μm)	density(g/cm ³)	weight(g)	the number of powder(× 10 ¹⁴)	effective surface area(m ²)
1	2.43333	2.59906	0.01589	6.322	0.1986
2	2.66667	2.39874	0.0162	6.446	0.2025
3	4.73333	2.40416	0.02862	11.388	0.3578

apparent surface area/powder

$$= \int_0^{90^\circ} 2\pi \times \sin\theta \times r d\theta \times \cos\theta \quad (1)$$

두께에 따른 powder수의 예상 값과 유효표면적을 표 1에 나타내었다. 두께증가에 따라 powder수는 증가하며, powder수와 표면적은 비례관계임을 생각할 수 있다. 결과적으로 그림 5에서 보여지듯이 두께증가는 표면적증가로 나타낼 수 있고, 임계두께 이하에서는 반응 표면적 증가에 의해 광분해 반응속도가 증가함을 알 수 있었다.

본 실험결과를 통해, 두께에 따른 막의 반응 표면적변화와 막에 의해 흡수되는 광량 차이가 경쟁적으로 광분해 반응속도에 영향을 미치게 됨을 생각할 수 있었고, 본 실험조건 범위에서 생각할 때 비교적 높은 자외선 강도 하에서는 표면적 변화에 의해, 낮은 자외선 강도 하에서는 막에 의해 흡수되는 광량 차이에 의해서 광분해 속도가 결정된다는 것을 짐작할 수 있었다. 이는 자외선강도가 클 경우 생성된 전자-정공의 수는 많으나 전자-정공이 포획될 수 있는 포획 site나 반응물이 흡착할 수 있는 표면적(반응site)이 부족하다면 반응속도는 막의 반응 표면적에 의해 결정될 것이기 때문이며, 조사된 자외선 강도가 작을 경우 생성되는 전자-정공의 수가 작으므로 반응속도는 흡수된 광량에 의해 결정될 것이기 때문이다.

그림 7에서 보면, Region A에서는 반응성이 흡수되는 광량에 비례하여 증가하지만 Region B에서는 막에 의한 광량의 흡수가 포화되었음에도 불구하고 반응성은 계속 증가함을 보여준다. 이것은, Region B에서는 두께 증가에 따른 반응표면적의 증가에 의해 반응성이 증가한다는 것을 생각할 수 있다. 또한 Region A에서는 0.44mW/cm²일 때와 2.0mW/cm²일때의 흡수된 광량에 대한 반응성 기울기가 거

의 비슷하나, Region B에서 보면 초기 자외선 강도가 0.44mW/cm² 일 때보다 2.0mW/cm²일 때 벤젠의 반응성 기울기가 훨씬 큰 것을 볼 수 있다. 이는 높은 자외선 강도 하에서 반응표면적 증가에 의한 반응성 증가가 더욱 두드러짐을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 0.44mW/cm² 보다 더 낮은 자외선 강도 하에서는 Region B의 반응성 기울기가 Region A에서의 반응성 기울기와 같아져서, 이때는 반응이 흡수되는 광량에 의해서만 지배될 것을 예측할 수 있다.

그러므로, 가능한 porous한 막을 원하는 자외선 강도범위에서의 임계 두께 이상으로 코팅하면 최상의 광촉매 효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

아울러 porous한 막에 대해서, 조사되는 자외선 강도가 0.44mW/cm²보다 작을 경우 반응성이 흡수되는 광량에 의해서만 결정되는지는 앞으로 확인 실험이 요구된다.

4. 결 론

위에서 살펴본 바와 같이 TiO₂ sol에 의해 코팅된 막은 두께에 따라서 반응성이 증가하다가 임계두께에서 포화됨을 알았다. 반응성에 영향을 미치는 요소 중, 반응물(벤젠, H₂O, O₂...)의 흡착 가능한 표면적과 두께에 따라 흡수되는 광량(amount of absorption)의 변화만을 고려하였다. 막이 치밀하여 반응물의 막 내부로의 확산이 어렵다면 막 두께에 따른 표면적변화는 고려하지 않아도 되지만, 막이 porous하여 반응물의 막 내부로의 확산이 용이하다면 반응물이 흡착할 수 있는 유효표면적은 두께에 따라 증가할 것이므로 두께에 따른 표면적과 흡수되는 광량 변화를 동시에 고려해야 했다. 실험결과, 비교적 강한 자외선강도(relatively high-intensity UV illumination)하에서 반응속도는 표면적의 증가에 의해 계속 증가하였고, 자외선 강도가

낮은 범위 (relatively low-intensity UV illumination) 에서는 Bz의 분해속도에 대한 막의 임계두께 값이 작아짐을 알 수 있었다. 이로써, 비교적 자외선 강도가 낮은 영역에서는 광촉매 분해반응이 흡수되는 광량 (amount of absorption)에 의해서만 지배됨을 생각할 수 있었다. 이러한 결과로써, 주어진 자외선 강도범위에서 TiO₂ 박막의 임계두께 이상으로 porous한 막을 코팅하면 최대의 광촉매 효과를 볼 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 핵심연구지원사업 (981-0803-015-2)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg and A. Heller, *J. Mater. Res.* **10**, 2842 (1995).
2. Y. Paz and A. Heller, *J. Mater. Res.* **12**, 2759 (1997).
3. J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. AitIchou, G. Lassaletta, A.R. Gon-zalezElipse and A. Fernandez, *Appl. Catal. B Environ.* **13**, 219 (1997).
4. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fuji-shima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **98**, 79 (1996).
5. Y. KiKuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **106**, 51 (1997).
6. K. Hahimoto, Y. Ohko, M. Watanabe and A. Fujishima, in 189th Meeting of the Electrochemical Society (Extended Abstracts), May 5-10, 1996, Los Angeles, California.
7. 現代化學(日), **8**, 23-28 (1996).
8. K. Domen, S.N. Naito, T. Onishi and K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 423 (1982).
9. S. Sato, *New J. Chem.* **12**, 859 (1988)
10. J. Kiwi and M. Gratzel, *J. Phys. Chem.* **88**, 1302 (1984).
11. J. Augustynski, *J. Electrochim. Acta* **38**, 43 (1933).
12. B. Ohtani and S.I. Nishimoto, *J. Phys. Chem.* **97**, 920 (1933).
13. K.M. Schindler and M. Kunst, *J. Phys. Chem.* **94**, 8222 (1990).
14. G.A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*; Cornell University Press: Ithaca, U. S. A., p. 551 (1981).
15. Y.H. Chee, R.P. Cooney, R.F. Howe and P.A.W. van der Heide, *J. Raman Spectrosc.*, **23**, 161 (1992).
16. 하홍용 and Marc A. Anderson, *화학공학*, Vol. **34**, No. 3, June, 356-362 (1996).
17. Steve Sitkiewitz and Adam Heller, *New J. Chem.*, **20**, 233-241 (1996).
18. 진용기, CVD에 의해 제조된 BN의 막특성 및 TiO₂막의 광촉매 효능에 관한 연구, 홍익대학교 대학원 화학공학과 석사논문 (1998).
19. 정경수, 이호인, *J. of the Korean Chemical Society*, Vol. **41**, No. 12, 682-710 (1997).