

## Preparation of $TiO_2$ sol using aqueous system and characteristics of its thin film

Sung-Do Kim, Kyeong-Sik Cho and Sung-Jin Kim

Department of Materials Science & Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

(Received April 21, 2000)

**Abstract** Transparent  $TiO_2$  thin films were prepared by the sol-gel method from titanium alkoxide aqueous solution containing large quantities of water. To prepare the aqueous system sol, the chelate compound solution were prepared from each 1 mole of titanium(IV)iso-propoxide, acetylacetone and 8 moles of isopropyl-alcohol. And then the 50 moles aqueous solution with the 0.02~0.50 moles of HCl for sol stability and the 0.3 mole of polyethylene glycol for coating adhesion were precisely dropped on the chelate compound solution.  $TiO_2$  thin films were fabricated by dip coating, drying and heat treatment at  $400^\circ C$  and their characteristics were investigated by XRD, SEM and UV-visible spectrometer. The neutral sol of composition with TTIP:AcAc:IPA:H<sub>2</sub>O:PEG:HCl = 1:1:8:50:0.3:0.15 (molar ratio) was maintained stable sol condition and without problem for coating more than 30 days. The anatase phase  $TiO_2$  thin film prepared from 30 times dipping, drying and heat treating showed the flat surface and the fine microstructure of fracture surface with about 2  $\mu m$  thickness. Transparency of these  $TiO_2$  thin film was 80 % in the visible region.

## 수용계를 이용한 $TiO_2$ Sol의 제조와 박막의 특성

김성도, 조경식, 김성진

금오공과대학교 재료공학과, 구미, 730-701

(2000년 4월 21일 접수)

**요 약** 투광성  $TiO_2$  박막을 다량의 물을 사용한 티타늄알콕사이드 수용계로부터 sol-gel법으로 제조하였다. sol의 제조를 위해 각각 1 mole의 titanium(IV)iso-propoxide, acetylacetone과 8 mole의 isopropyl-alcohol로부터 킬레이트 화합물을 만들었다. 그리고 sol의 안정성을 위한 0.02~0.50 mole의 HCl과 코팅 접착성을 위한 0.3 mole의 polyethylene glycol을 함유한 50 mole의 수용액을 엄밀히 제어하여 킬레이트 화합물에 적하하였다. 제조된 sol로부터 dipping, 건조 및  $400^\circ C$ 에서 열처리하여  $TiO_2$  박막을 제조하였으며, XRD, SEM, UV-visible spectrometer 등을 이용하여 특성을 검토하였다. TTIP:AcAc:IPA:H<sub>2</sub>O:PEG:HCl의 몰비가 1:1:8:50:0.3:0.15인 조성을 갖는 중성 sol은 30일까지도 안정한 상태를 유지하였고 코팅성이 양호하였다. 30회까지 반복 침지하고 건조 및 열처리한 anatase상  $TiO_2$  박막은 평활한 표면과 두께 약 2  $\mu m$ 의 치밀한 미세구조를 보였다. 제조한  $TiO_2$  박막은 가시광선 영역에서 약 80%의 투과도를 나타내었다.

### 1. 서 론

$TiO_2$ 는 입수가 용이하고 내마모성이 우수하며 산·알칼리에 불용성으로서 물리적·화학적으로 장점을 갖고 있음과 동시에, 분말은 백색이지만 미립자 박막은 투명한 특성을 갖고 있는 기초 소재로서 오래 전부터 광범위하게 사용되어왔다. 그리고 산업구조가 고도화되고 사용하는 화학물질의 종류와 그 배출량이 증가함에 따라 지구상의 대기 및 수질 등의 오염이 심각해지고 있는 가운데 금속 산화물을 이용한 광촉매 반응에 대한 연구는  $TiO_2$  전극(electrode)으로

물을 광전해(photo-electrolysis)한 Fujishima와 Honda의 연구[1] 이후 많은 관심을 모으고 있다. 특히 파장 300~400 nm 정도의 광을  $TiO_2$ 에 조사(irradiation)하면 광 에너지에 의해  $TiO_2$  표면에 OH 반응기(radical)가 생성되어 유기물을 제거하는 광촉매 활성이 높게되며  $TiO_2$ 가 수용성 용액에서의 화학적 안정성을 가지고 있어 많은 연구가 진행되고 있다.

최근  $TiO_2$ 는 미분말화 하여 다공성 물질에 고르게 분산시켜 활용하는 방법과 형상이 다양한 기지 표면에 연속적인 얇은 막을 입혀 박막으로 이용하는 방법이 응용되고 있

는데, 미분말을 활용하는 방법은 광촉매 반응 이후 미세 입자를 필터링 해야 하는 번거로움과 2차 오염물질 발생의 우려가 있기 때문에 용융물체에  $TiO_2$  박막을 형성, 광촉매 반응을 시키는 방법이 연구 및 활용의 주축을 이루고 있다. 졸겔법[2, 3]을 이용한  $TiO_2$  박막의 제조방법 중 dip-coating법은 다른 제조법에 비하여 박막층의 두께가 균일하고, 액체 상태에서 용액을 혼합하여 막을 제조하기 때문에 다양한 조성으로 제조가 가능하며, spinning법과 비교하여 크고 복잡한 형상의 기판에 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다. 그리고 막을 입힐 때 기질의 인상속도 및 반복 침지(dipping)에 따라 박막의 두께가 직선적으로 잘 조절될 수 있는 이점을 갖고 있다[4-6]. 졸겔법으로  $TiO_2$  박막을 제조할 때 알콕사이드에 대한 물의 몰비가 증가할수록 겔화속도가 증가하여 sol의 안정성이 떨어지는 데[7, 8, 9],  $Al_2O_3$  박막을 졸겔법으로 제조 시 물비가 2 보다 훨씬 큰 다량의 물을 사용할 때 겔화 속도가 오히려 감소되어 sol의 안정성이 유지되며 이로부터 박막제조가 가능하다는 것을 밝혔다[10, 11].

본 연구에서는  $TiO_2$  박막을 만들기 위한 sol의 제조 시 알콕사이드에 대한 물의 비율에 따라 1:2 이하의 좁은 범위 이상에서도 가능하다고 생각되어, 이와 같은 임계치에서 훨씬 벗어나는 다량의 물을 사용하여 sol을 안정화시키고  $TiO_2$  박막 제조를 시도하였다. 물을 가수분해제로 사용할 때 가수분해 및 축합 반응을 촉진시켜 clear sol을 얻기 위해 촉매를 첨가[10, 12]하거나 수열 반응시켜[13]  $TiO_2$  나노입자의 표면 OH 반응기를 조절함으로써 입자간 뭉침 현상을 억제시키는 것이 발표된바 있다. 따라서 박막화 하기 위한 본 연구에서는 촉매 역할을 하는 HCl을 첨가하였고, 이의 첨가량에 따른 sol의 안정성과 제조된 박막의 미세구조와 광학적 특성을 평가하였다. 이와 같이 다량의 물과 HCl의 첨가에 의해 sol 및 박막을 제조하는 경우는 sol 자체가 중성이므로 알코올과 HCl을 사용하는 경우의 산성 sol에 비하면 기판으로 금속을 사용할 때 부식되어 코팅에 제약을 받는 문제점[14, 15]을 피할 수 있으며, 제조원가면에서도 유리한 것으로 생각된다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. $TiO_2$ sol 및 박막의 제조

출발물질로는 titanium iso-propoxide(TTIP, 98 %, Aldrich Chemical Co.), acetylacetone(AcAc, 99 %, Aldrich Chemical Co.), iso-propyl alcohol(IPA, 99.5 %, Oriental Chemical Co.), polyethylene glycol(PEG, Wako Chemical Co., molecular weight : 600), HCl(35 %, Oriental Chemical Co.), 초순수 장치(Milli-Q3 reagent water system, Millipore Co.)를 이용한 3차 증류수(3rd distilled water)를 사용하였다.

졸겔법을 사용하여  $TiO_2$  sol을 제조하는데 있어서 금속 알콕사이드인 TTIP는 비교적 저온의 가열조건에서 고효율 광촉매  $TiO_2$ 를 형성하지만 반응성이 매우 커서 공기나 용재 중의 적은 수분만으로도 급격하게 가수분해되는 단점으로 인해 sol을 제조하는데 어려움이 있다[16]. 그러므로 1 mole의 TTIP를 가수분해 속도를 조절하기 위해 1 mole의 AcAc와 8 mole의 IPA 혼합용매에 첨가하여 자력교반기를 이용하여 25°C에서 30분간 교반·용해시켜 균일한 킬레이트 화합물을 만들었다. 그리고 sol의 안정성을 위해 촉매인 HCl 0.02~0.50 mole과 코팅 접착성을 높이기 위한 PEG 0.3 mole을 50 mole의 증류수에 넣어 용해시킨 수용액을 별도로 조제하여 킬레이트 화합물에 적하시키고 다시 상온에서 90분 동안 교반 하여 균질한 수용계 sol를 제조하였다. HCl의 첨가량에 따른 sol의 안정성을 알아보기 위해 pH 및 30일까지 sol의 상태와 침전 생성 여부를 관찰하였다. 30일까지 안정성이 유지된 sol은 소다석회규산염 슬라이드 유리 기판을 dipping하여 성막성을 확인하였다.

성막성 실험으로 양호한 결과를 나타내는 sol은 dip-coater를 사용하여 소다석회규산염 슬라이드 유리 기판을 dipping하여 양면에 막을 올렸는데, 이때 기판 유리는 sol 용액에 빠르게 담그고 인상속도는 6.5 cm/min으로 하였고, 용접이 20°C인 PEG의 고화를 방지하기 위해 25°C에서

Table 1  
Starting composition of sol prepared in this study

Function	Starting material	Formula	Molar ratio
	Material		
Precursor	Titanium iso-propoxide (TTIP)	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	1
Reaction controller	Acetylacetone (AcAc)	$CH_3COCH_2COCH_3$	1
Solvent	Iso-propyl alcohol (IPA)	$(CH_3)_2CHOH$	8
Hydrolysis	3rd distilled water	$H_2O$	50
Adhesion additive	Polyethylene glycol (PEG)	$(CH_2CH_2O)_nOH$	0.3
Catalyst	Hydrochloric acid	HCl	0.02~0.50

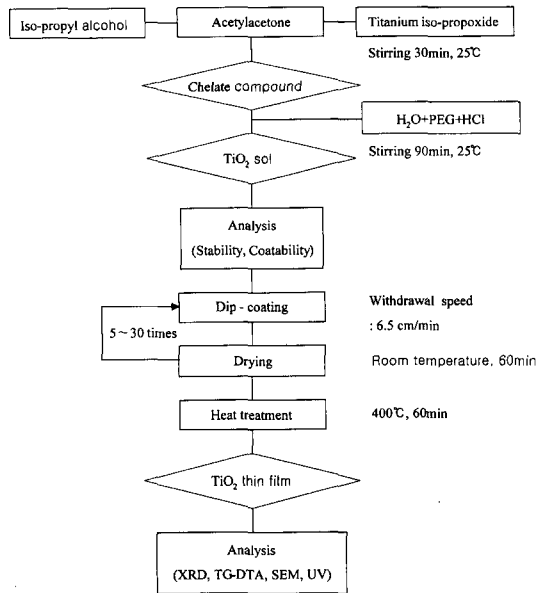


Fig. 1. Schematic diagram for the procedure of sol-gel drive TiO<sub>2</sub> thin film.

dipping하였다. 막 두께를 두껍게 하기 위해서 dipping과 공기 중 25°C에서 건조과정을 5회 시행 후 400°C에서 60분 동안 공기 중에서 열처리하는 공정을 반복하였는데, dipping 회수는 최대 30회까지 실시하였다. 성막된 박막은 공기 중 300~700°C의 범위에서 60분 동안 열처리하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하여 최적 조건을 도출하였다. 본 연구에서 행한 sol의 조성 및 박막의 제조에 대한 공정도는 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

## 2.2. TiO<sub>2</sub> sol과 박막의 분석

HCl의 첨가량에 따른 sol의 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 밀폐용기에 제조된 sol을 넣은 후 24시간 마다 30일까지 sol의 응집이나 침전이 일어나는지의 안정성을 관찰하였으며, 동시에 슬라이드 유리를 dipping하여 성막성을 실험하였다. dip-coater를 이용하여 dipping을 반복하여도 막이 잘 입혀지고 건조 시 핀홀이나 균열 등이 관찰되지 않는 시편의 경우는 공기 중 300~700°C에서 60분 동안 열처리한 후 Co 타겟을 사용하는 XRD(D5005/TX, Bruker-AXS, Germany)로 회절각(2θ) 20~60° 범위에서 상분석 하였다. 그리고 열처리에 따른 겔 내의 구조변화를 알아보기 위해 제조된 sol을 25°C, 공기 중에서 건조한 TiO<sub>2</sub> bulk gel을 5°C/min의 승온속도로 상온에서 800°C까지 열중량 및 시차열분석(TG-DTA 2020S, MAC, Japan)을 행하였다. 소다석회규산염 슬라이드 유리에 코팅하

여 anatase 단일상이 나타나는 온도에서 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면과 파단면은 SEM(S-2400, HITACHI, Japan)을 사용하여 morphology, 접착성 및 두께를 관찰하였다. 이때 dipping 회수에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께변화는 각 조건에서 제조한 시편당 10개를 평균하여 구하였다. 박막의 두께, 즉 dipping 회수에 따라 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과도는 UV-visible spectrometer(UV2-300, Schmidt Unicam, United Kingdom)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. HCl의 양에 따른 sol의 안정성 및 코팅성

촉매인 HCl의 첨가량에 따른 TiO<sub>2</sub> sol의 안정성과 코팅성을 Table 2에 나타내었다. 졸겔법에 의한 sol의 제조 시 티타늄알콕사이드의 급속한 가수분해 반응과 축합반응으로 생성되는 석출물과 자연응집(self-condensation)을 억제하여 sol을 안정하게 유지시켜야 함으로 가수분해 반응 동안 분자간의 상호작용을 엄밀하게 조절해야 하는데, 그 방법 중의 하나는 알콕사이드로부터 제조한 킬레이트 화합물에 증류수와 산성촉매를 적당량 엄밀하게 첨가하여 hydroxy 결합을 증가시키고 alkoxy 결합과 반응하는 분자를 억제시키는 것이다[14]. Table 2에서 보는 바와 같이 킬레이트 화합물에 HCl이 0.02 mole로 미량 함유된 수용액을 적하했을 때는 용액에 침전이 발생하였지만, HCl이 0.05 mole 이상 함유된 수용액을 천천히 적하했을 때에는 yellow clear sol 상태이며 pH 6.72~6.37의 중성 sol로 나타났다. 따라서 침전물이 없는 clear sol을 제조하기 위해서는 HCl이 최소한 0.05 mole 이상 함유된 수용액을 첨가해야 한다.

제조한 sol을 30일 후 안정성을 관찰한 결과, HCl이 0.05~0.15 mole 함유된 수용액을 첨가한 sol은 석출물이나 응집이 일어나지 않은 yellow clear sol 상태를 유지하였다. 그러나 HCl이 0.20~0.40 mole 함유된 수용액을

Table 2

Stability and coatability of sol as a function of HCl amount

HCl (mole)	Affection of sol	pH of sol	Stability of sol*	Coatability
0.02	precipitate	-	-	-
0.05	yellow clear sol	6.72	stable	bed
0.10	yellow clear sol	6.62	stable	bed
0.15	yellow clear sol	6.60	stable	good
0.20	yellow clear sol	6.49	unstable	-
0.40	yellow clear sol	6.46	unstable	-
0.50	yellow clear sol	6.37	precipitate	-

\*The stability of sol was investigated after 30 days.

첨가한 sol은 겔화 되어 용기 바닥 및 표면에 응집된 덩어리가 발견되었고, HCl이 0.50 mole로 다량 함유된 수용액을 첨가한 경우에는 응집체 및 침전물도 발견되었다. 따라서 슬라이드 유리에 sol을 dipping하는 예비실험은 HCl이 0.05~0.15 mole 함유된 수용액을 첨가한 sol의 경우에만 시행하였다.

dipping 시험에서 HCl 0.05~0.10 mole 함유된 수용액을 첨가한 sol로부터 행한 경우 건조했을 때 균열과 함께 불투명한 상태가 발생하였으나 HCl이 0.15 mole 함유된 수용액을 첨가한 sol의 경우에는 슬라이드 유리 기판에 막을 입히고 건조하여도 균열 없이 균질하고 투명한 박막을 제조할 수 있었다. 이것은 가수분해 속도가 빠른 TTIP에 AcAc을 첨가함으로써 가수분해 속도가 지연된 안정한 킬레이트 화합물을 형성하였고 다량의 물을 적하 시 HCl의 첨가량이 적절하여 sol의 가수분해반응 동안 분자간 상호작용이 억제되었기 때문으로 생각된다[17]. 이후 dip-coater에 의한 dipping, 열처리하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하고 특성을 평가하는 실험은 킬레이트 화합물에 0.15 mole의 HCl이 함유된 수용액을 적하시켜 제조한 sol로부터 행하였다.

3.2. 열처리에 따른 상 및 열적 변화

킬레이트 화합물에 0.15 mole HCl이 함유된 수용액을 적하시켜 제조한 sol로부터 dip-coating에 의해 만든 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 300°C 이하에서는 결정상의 생성 없이 2θ가 30° 이하의 저각에서 broadening한 전형적인 비정질 상태였지만, 400°C에서는 결정화되어 TiO<sub>2</sub>의 저온상인 anatase(JCPDS

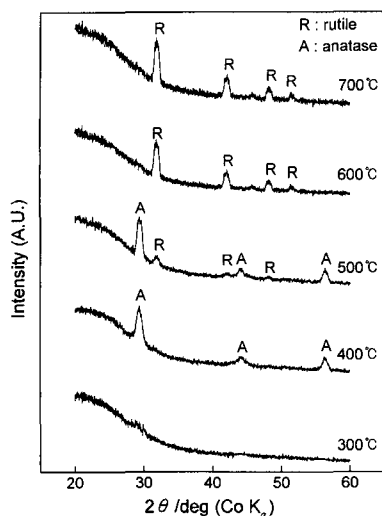


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the thin film heat-treated at each temperature for 60 min.

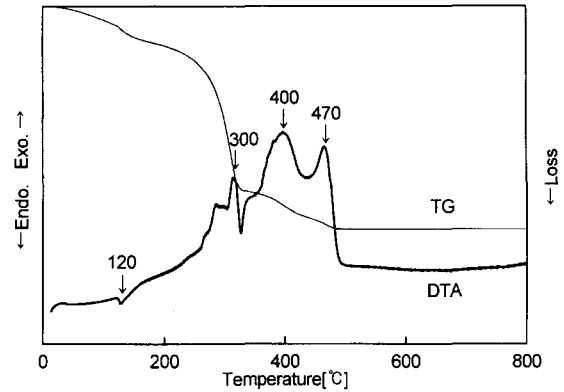


Fig. 3. TG-DTA analysis curve for the TiO<sub>2</sub> bulk gel (heating = 5°C/min).

No. 21-1272)가 생성되었다. 500°C로 온도가 상승함에 따라 anatase와 TiO<sub>2</sub>의 고온상인 rutile(JCPDS No. 21-1276)이 혼재하고 있는데, 이것은 TiO<sub>2</sub>가 anatase에서 rutile로 상전이하는 것에 기인하기 때문이다. 이후 600°C에서는 anatase 없이 rutile 만이 관찰되고 700°C 열처리에서는 rutile의 회절피크가 더욱 발달되어 있음을 확인할 수 있다. anatase에서 rutile의 상전이는 500°C 정도로 알려져 있으나[18], sol의 제조조건에 따라서 그 온도범위에 차이가 나타나며, 본 연구에서는 AcAc 및 HCl에 의한 티타늄 알콕사이드의 안정화에 의해 상전이 온도가 저하된 것으로 생각되며[16], 광촉매 활성이 가장 우수한 anatase상의 TiO<sub>2</sub> 박막[19, 20]을 얻으려면 열처리 온도가 400°C이어야 적절한 것으로 판단된다.

제조된 sol을 건조하여 bulk gel로 만들어 열중량 및 시차열분석을 행하여 XRD 결과와 비교 분석하였는데, Fig. 3에는 열분석 결과를 나타냈다. 급격한 중량감소를 수반하는 120°C 부근에서의 흡열 피크와 300°C 부근의 날카로운 발열 피크는 겔에 함유되어 있는 수분의 탈수와 유기물의 연소에 의해서 일어나는 변화이다[21]. 400°C 부근의 발열 피크는 Fig. 3의 XRD 분석에서 나타난 바와 같이 anatase 결정의 형성에 의한 것이고, 470°C 부근에서의 발열 피크는 anatase에서 rutile로 상전이에 기인한 것으로 보여진다[21]. 300~470°C 사이에서 수반되는 미량의 중량감소는 탈출이 원활치 못한 휘발 성분, 즉 치밀질 겔 및 결정 내의 휘발성분이 연소 및 휘발에 따른 것으로 생각된다[17]. 이후 470°C 이상의 온도에서는 중량 감소 및 열량이 변화하는 반응은 감지되지 않았다.

3.3. TiO<sub>2</sub> 박막의 특성

TTIP : AcAc : IPA : H<sub>2</sub>O : PEG : HCl = 1 : 1 : 8 : 50 :

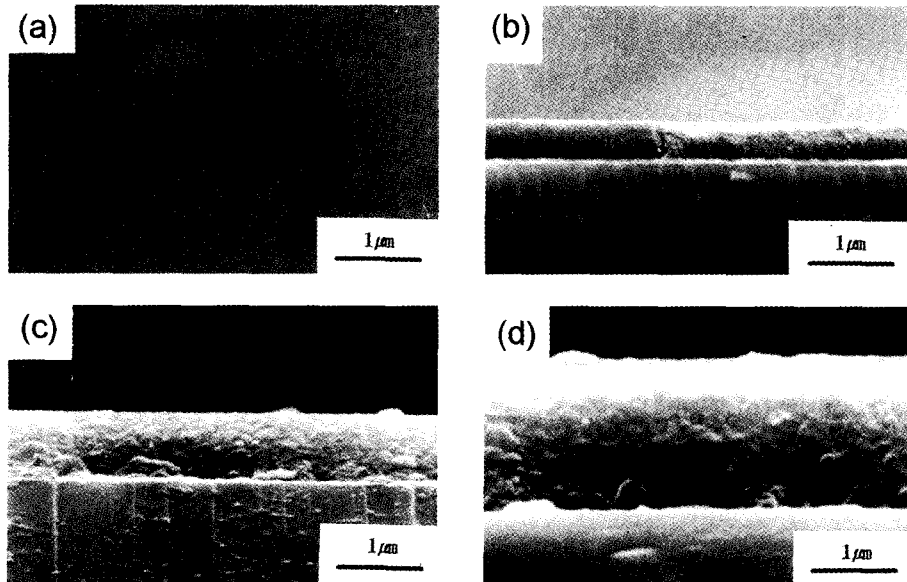


Fig. 4. SEM photographs of (a) surface and fracture surfaces for the TiO<sub>2</sub> thin film with (b) 10, (c) 20 and (d) 30 times dipping.

0.3 : 0.15(몰비)의 조성의 sol일 때 30일까지 안정한 상태를 유지하며 dip-coater에 의해 반복해서 막을 입히고 광촉매 활성이 가장 좋은 것으로 알려진 anatase 단상이 존재하는 400°C에서 60분 동안 열처리하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 이렇게 제조한 박막의 표면 및 파단면 미세구조는 Fig. 4에서 볼 수 있다. TiO<sub>2</sub> 박막의 표면(Fig. 4(a))은 편흔, 균열이나 박리 현상이 발견되지 않고 평활하였으며, 파단면 미세구조(Fig. 4(b), (c), (d))에서 볼 수 있듯이 미세한 입자가 치밀한 조직을 이루고 있으며 슬라이드 유리와의 계면 및 반복 dipping 한 층에 구조적 결함이 없는 좋은 상태를 나타냈다. 이는 300~470°C에서 중량 감소가 점진적으로 일어나는 열분석 결과(Fig. 3)에서 볼 수 있듯이 sol을 제조할 때 첨가한 PEG가 연속적인 유기 구조를 이루고 있어 휘발 성분의 급격한 탈출을 막기 때문에 치밀한 조직을 형성하는 데 효과적인 역할을 한 것으로 생각된다[22].

반복 dipping하여 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께변화는 매 5회 dipping 마다, 400°C에서 60분 동안 열처리한 후, SEM으로 박막 파단면의 길이를 측정하여 관찰하였다. dipping하고 온도와 시간을 다르게 해서 열처리하는 경우 잔존하는 용매와 유기물이 경우에 따라 불완전 혹은 완전 연소하기 박막의 상변화에도 영향을 미칠 뿐만 아니라 조직의 치밀도에 관계되어 두께도 달라지게 된다. Fig. 5에서는 dipping 회수를 달리하여 열처리한 후 SEM 사진을 이용하여 측정된 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께변화 결과를 나타냈다. 코팅 회수가 증가함에 따라 박막의 두께는 5회 코팅 시

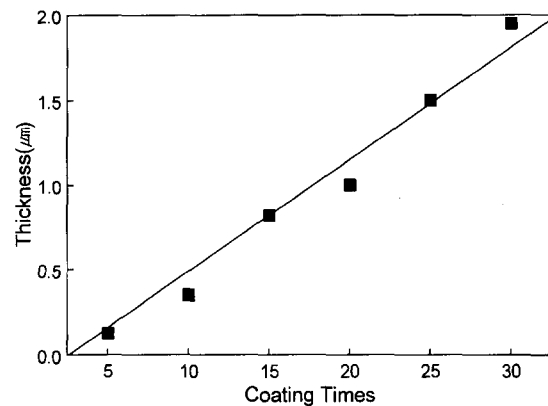


Fig. 5. Thickness changes of TiO<sub>2</sub> thin film with coating times.

0.13 μm이고 dipping 회수가 증가됨에 선형적으로 증가하여 30회 코팅 시 1.95 μm로 평균적으로 1회 코팅할 경우 0.05 μm 정도의 두께가 최종적으로 얻어지며 계속 dipping 회수를 많이 하면 코팅되는 막의 두께도 계속 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 두께에 따른 투과도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 박막 두께에 따라 각 파장대에서 투과도 피크가 다르게 나타났다. (a)의 경우와 같이 두께가 얇은 박막은 피크의 수가 적고 폭이 넓지만 (b), (c), (d)와 같이 두께가 증가함에 따라 피크의 수가 많고 폭이 좁은 형태를 나타냈다. 이렇게 박막 두께에 따라서 > 400 nm 이

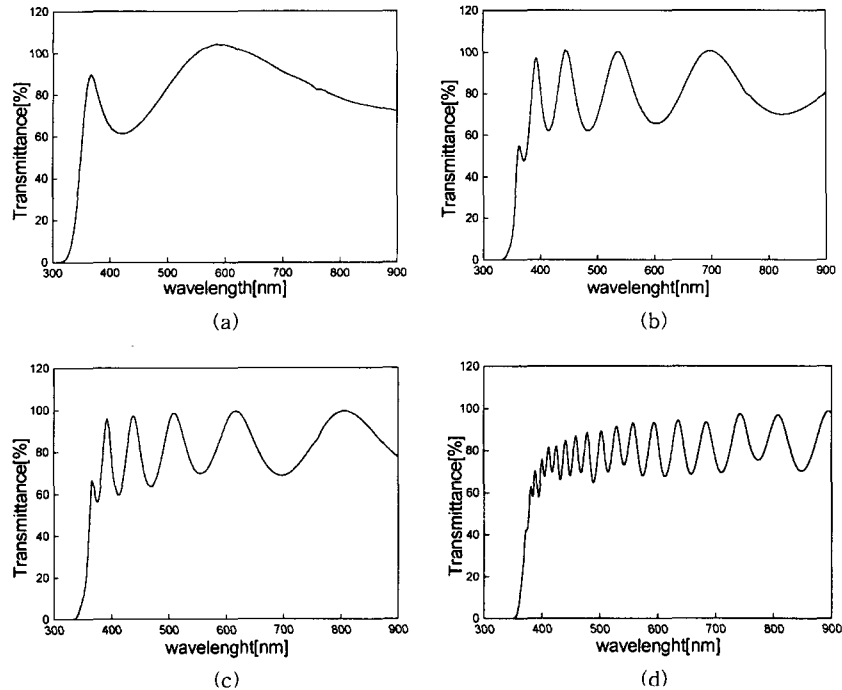


Fig. 6. Transmittance spectra for the  $\text{TiO}_2$  thin films with (a) 5, (b) 10, (c) 20 and (d) 30 times coating.

상의 가시광선 영역(300~800 nm)에서 투과 피크가 다르게 나타나는 것은 각 파장에서 빛의 흡수 및 반사가 달라져 투과도의 차이가 생기는 것으로 보여진다. 그리고 가시광선 영역의  $\text{TiO}_2$  박막 투과도는 두께의 증가함에 따라서 투과도가 조금씩 감소하지만 전반적으로 약 70~80%를 나타내었으며, 이것은 본 연구에서 제조한  $\text{TiO}_2$  박막이 투명한 상태임을 보여주는 것이라 하겠다. 따라서, 광촉매 반응에 있어서 박막의 투과도가 낮은 불투명한 경우는 반응물에 대한 광촉매 효율이 떨어지지만, 제조된  $\text{TiO}_2$  박막은 투명한 상태를 나타내기 때문에 광촉매 반응 효율 또한 좋을 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

투광성  $\text{TiO}_2$  박막을 다량의 물을 사용한 티타늄알콕사이드 수용계로부터 sol-gel법으로 제조하는 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TTIP : AcAc : IPA :  $\text{H}_2\text{O}$  : PEG : HCl의 몰비가 1 : 1 : 8 : 50 : 0.3 : 0.15인 조성을 갖는 중성 sol은 30일까지도 안정한 상태를 유지하였고 코팅성이 양호하였다.

2) dip-coating한 박막은 저온 열처리에서는 비정질이었지만  $400^\circ\text{C}$ 에서 anatase  $\text{TiO}_2$ 로 결정화되었고  $470^\circ\text{C}$ 에서는 anatase에서 rutile로 상전이가 일어나고 온도가 올라

가면 rutile 전이율이 증가한다.

3)  $400^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 anatase상  $\text{TiO}_2$  박막은 평활한 표면과 30회 dipping 하여 두께 약  $2\ \mu\text{m}$ 의 치밀한 미세구조를 보이며 가시광선 영역에서 약 80%의 투과도를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1998년도 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 연구된 논문으로, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Honda and A. Fujishima, Nature 238 (1992) 37.
- [2] M.S. Brinker, Harrington, Sola. Ener. Mater. 5 (1981) 159.
- [3] A. Hattori, K. Shimoda, H. Tada and S. Ito, Langmuir 15 (1999) 5422.
- [4] P.F. James and I. Strawbridge, J. Non-Cryst. Solids 86 (1986) 381.
- [5] T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka and S. Sakka, Thin Solid Film 283 (1996) 188.
- [6] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye and C.S. Ashtey, J. Non-Cryst. Solids 147 (1992) 424.

- [7] D.W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 64 (1985) 12.
- [8] P.P. Loniei, D. Bersani, M. Braghini and A. Montenero, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 177.
- [9] H.W. Lee, C.E. Kim and G.D. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 35 (1993) 217.
- [10] B.E. Yoldas, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 1087.
- [11] M. Emill, L. Incoccia, S. Mobilio, G. Fagherazzi and M. Gugliemi, *J. Non-Cryst. Solids* 74 (1985).
- [12] H. Lin, H. Kozuka and T. Yoko, *Thin Solid Film* 315 (1998) 111.
- [13] R. Sakamoto, H. Nishimori, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 106 (1998) 1034.
- [14] D. Berasni, G. Antonioli, P.P. Lottici and T. Lopez, *J. Non-Cryst. Solids* 232 (1998) 175.
- [15] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, C. Trapalis and G. Kordas, *Thin Solid Film* 323 (1998) 188.
- [16] K.S. Hwang and B.H. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* 32 (1995) 281.
- [17] H. Tada and H. Honda, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3438.
- [18] D.H. Kim, T.K., K.B. Kim and S.W. Lee, *Kor. J. Mater. Res.* 6 (1995) 282.
- [19] J.D. Brown, D.L. Williamson and A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3076.
- [20] N. Negishi, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishima, *Chem. Lett.* (1995) 841.
- [21] T. Nishide, *J. Chem. Soc. Jpn.* 100 (1992) 1122.
- [22] C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 99 (1991) 862.