Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 39, No. 3, pp. 252~258, 2002.

졸-겔 법을 이용한 투과성 TiO_2 분말 및 박막의 특성 연구

정미원† · 이지영 · 손현진
성신여자대학교 화학과
(2001년 12월 29일 접수; 2002년 1월 30일 승인)

Characterization of Transparent TiO_2 Powder and Thin Films through Sol-Gel Process

Miewon Jung†, Zeeyoung Lee and Hyunjin Son
Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea
(Received December 29, 2001; Accepted January 30, 2002)

초 록

Titanium(IV) isopropoxide에 킬레이팅 리간드로 Acetylacetone(Acac), Ethyl -acetoacetate(Etac) 그리고 Ethanolamine을 첨가시켜 변형된 티타늄 알콕사이드를 합성한 후 졸-겔 방법으로 투과성 티타늄 산화물 박막을 제조하였다. 박막 제조 조건이 최적의 상태일때는 티타니아 졸 용액의 농도가 3 wt% 이하이고 리간드로는 Acetyl acetone(Acac)를 선택하고 pH가 2.5로 조절하였을 때였다. 순수한 티타늄 산화물 박막보다는 리간드가 치환된 박막들의 굴절률이 더 높았고 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 나타냄을 알 수 있었다. 티타니아 졸 상태에서는 입자 크기가 나노 크기를 나타냈으며 분말로 소성 후 마이크론 크기로 증가함을 알 수 있었다. 티타늄 박막들은 400°C에서 무정형에서 anatase로 상전이가 일어나고 700°C에서는 rutile로 변화됨을 XRD로 관찰하였다. 박막의 결정형태와 모양 및 크기도 SEM과 XRD로 측정하였다. 또한 분말의 물성 및 구조를 SEM, XRD, TGA 그리고 DSC로 알아보았고, 박막의 광학적 특성에 대해서는 ellipsometer로 굴절률과 막두께를 측정하여 비교하여 보았다.

ABSTRACT

Transparent TiO_2 thin films prepared by sol-gel process using the modification of Titanium(IV) alkoxide showed improved thermal stability and high refraction index. Compared to the pure TiO_2 film, the modified TiO_2 films show the increased index of refraction under proper condition at pH 2.5. Transparency of these TiO_2 thin films were more than 80% in the visible region. It has been demonstrated that the reaction occurs in the amorphous phase; an exchange of phase results in anatase before and after 400°C, in rutile over 700°C from the XRD results. The particle sizes, shapes and structures of these nanoclusters in the TiO_2 films have been identified through a SEM and XRD. The physical properties and structures of their powders have also been studied through a SEM, XRD, TGA and DSC. The thickness and index of refraction have been determined by the analysis of ellipsometric spectra.

Key words : Titanium dioxide, Thin film, Index of refraction, Transparency, Sol-gel Process

1. 서 론

유-무기 복합박막 중 고유전체 물질인 TiO_2 박막은 열선, 반사용 재료, 박막센서, 태양광 전극, 광학 재료 등으로 사용되고 있다.[1-4] 고유전체 물질은 미래의 ultra-large scale intergration 발전에 필수적이며 특히 TiO_2는 높은 유전상수를 가지므로 전자장치의 중요한 성분으로 코팅제, 페인트, 염료 그리고 식품 제조업 등에 응용되고 있다.[5] TiO_2 박막을 제조 시 사용되는 용액을 증착시키는 방법으로는 증발(evaporation)법과 이온화된 cluster beam 법 그리고 sputtering을 이용하거나 Chemical Vapor Deposition(CVD) 기술을 이용하는 방법이 있는데 기존의 제법과 달리 졸-겔법에 의해 제조되는 TiO_2 박막은 열적 안정성과 높은 굴절률 및 투과율을 보이는 것으로 알려져 있다.[6-8] 그리고 졸-겔법으로 박막을 코팅하는 방법에는 딥 코팅(dip coating), 스핀 코팅(spin coating), 메니스커스 코팅(meniscus coating), 스프레이 코팅(spray coating) 등이 있는데 이들 방법 중에서 스핀 코팅은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면, 제조 공정이 빠르고 다층 박막 제조가 용이하며 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할 수 있는 장점이 있다.[9-11]

본 연구에서는 Titanium(IV) isopropoxide에 킬레이팅 리간드로 Acetyl-acetone과 Ethyl acetoacetate를 선택하여 변

†Corresponding author : mwjung@cc.sungshin.ac.kr

형된 알콕사이드를 합성하여 사용했으며 amine이 치환된 Titanium(IV) (triethanolaminato)-isopropoxide 를 구입하여 그 양을 변화시키면서 실험하였다. 치환된 티타늄 알콕사이드를 출발물질로 가수분해 반응 및 축합반응을 거쳐 얻어진 겔 분말에 대하여 DLS(Dynamic Light Scattering)로 particle size를 측정하였다. 이 용액으로 silicon wafer(110) 기판 위에 스핀 코팅방법으로 코팅시키면서 TiO_2 박막을 제조한 뒤 XRD와 SEM으로 나노미립자의 결정형태와 모양과 크기를 측정하였다. 또한 출발물질의 농도, 온도, 교반 속도 그리고 pH를 변화시켜 생성되는 입자크기에 미치는 효과에 대해 고찰하였다. XRD와 TGA 그리고 DSC를 사용하여 결정구조와 열변환을 관찰하여 미립자의 크기가 작으면서 균일한 박막을 제조하기 위한 최적의 ligand와 온도 그리고 pH를 알아보았다. 첨가된 리간드의 종류에 따른 막두께와 굴절률을 ellipsometry로 측정하였다.

2. 실 험

2.1. 원료 및 조성

Titanium 박막을 제조하기 위하여 알콕사이드로는 Titanium isopropoxide(TTIP)와 Titanium (tri-ethanolaminato) isopropoxide(TTAI)를, 리간드로는 Acetyl-acetone(Acac)과 Ethyl-acetoacetate(Etac)을, 용매로는 Isopropyl alcohol을 Aldrich Chem. Co.에서 구입하였고 그리고 산촉매로는 Propionic acid를 Yakuri Pure Chem. Co.에서 구입하여 정제없이 사용하였다.

용액의 조성은 T1(TTIP)과 T2(TTIP+Etac)는 티타늄 알콕사이드에 ligand를 1:1로 반응시킨후 용매인 Isopropyl alcohol을 가한 뒤 산촉매인 Propionic acid를 넣어 혼합 교반시킨후 H_2O를 넣어 혼합하여 사용하였다. T3(TTIP+Acac)는 제조시 용매인 Isopropyl alcohol의 비율을 높이고 가해준 H_2O의 양을 감소시켰다. 한편 Titanium (triethanol-aminato) isopropoxide을 사용한 T4(TTAI)는 이미 amine이 치환된 시약이므로 ligand를 사용하지 않았고, 점도가 높아서 T3(Ti+Acac)와 마찬가지로 Isopropyl alcohol의 비율을 높여주었다.

2.2. 실험 방법

실험에 대한 개략적 과정은 Scheme 1에 도시하였다.

2.2.1. 안정한 졸 상태의 TiO_2 용액 합성

안정한 졸 상태의 TiO_2 용액 합성을 위해 Valeric acid (C_4H_9COOH), 염산 그리고 Propionic acid (C_2H_5COOH) 등의 산촉매나 Diethylamine ($C_4H_{10}NH$) 그리고 Diethanol-amine ($(CH_2CH_2OH)_2NH$)과 같은 염기촉매를 첨가해서 각각 실험을 해 보았으나 염기하에서는 균열이 생겼고, Propionic acid (C_2H_5COOH)를 산 촉매로 사용했을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.[12] 티타늄 알콕사이드의 경우 Etac와 Acac로 치환시켜 사용하거나 amine이 이미 치환된 티타늄 트리에탄올아민 알콕사이드를 사용했을 때 안정하고 균일한 졸 용액을 합성할 수 있었다. 알콕사이드 혼합 용액 제조시에는 알콕사이드가 공기중의 수분에 민감하므로 N_2 gas를 흘려보내면서 실험하였다. 순수한 티타늄 알콕사이드 용액보다는 Acac, Etac 그리고 에탄올아민순으로 리간드가 치환한뒤 가수분해 시켰을 때 그리고 농도가 3 wt% 이하일 때 안정하고 균일한 졸 상태의 용액을 유지할 수 있었다. 이들 용액을 1시간 동안 강하게 교반시킨 뒤 H_2O를 첨가하여 하루 동안 가수분해 시켰다. 산촉매로는 Propionic acid를 사용해 pH를 조절하였는데 pH가 2에서 3사이일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

2.2.2. TiO_2 박막 제조

TiO_2 박막을 제조하기 위해 $26 \times 26 \times 1.0$ mm 유리 기판을 아세톤으로 초음파 세척을 15분간 행한후, 건조시켜 사용하였다. 혼합 겔 용액 1 ml를 주사기를 사용해 뽑아낸 후, 스핀 코터 위의 기판에 용액을 0.4, 0.7 그리고 1 ml씩 각각 분사해 3000 rpm의 속도로 15초간 회전시키면서 박막을 제조한 후 300°C에서 90분간 열처리를 수행하였다.

열처리 온도에 따른 변화를 알아보기 위하여 고온에서 견딜 수 있는 silicon wafer(110)를 기판으로 사용하였다. Silicon wafer(110)는 박막을 코팅하기 전에 메탄올, 증류수, 아세톤 순으로 초음파 세척을 각각 10분 행한후, 건조하여 사용하였다. 유리 기판과 같은 방법으로 silicon wafer위에 졸 용액 1 ml를 분사해 박막을 제조한 후 300, 500, 700, 900 그리고 1100°C에서 각각 90분씩 열처리하였다. 합성된 박막의 광학적 성질을 알아보기 위하여 굴절률과 막두께 (Mono-chromatic elliipsometer, Plas Mos SD 2302) 그리고 투과율(UV, Shimadzu-160A)를 측정하였고, 결정의 특성을 XRD(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD) 와 SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-840A. JEOL. Ltd. JAPAN) 으로 알아보았다.

2.2.3. TiO_2 분말

TiO_2 분말 제조 공정은 박막의 실험방법과 동일하게 안정한 졸 상태의 TiO_2 용액을 합성한 후 이들 겔 용액에 대하여 겔링 타임을 알아보았다. 겔화가 더 이상 진행되지 않을 때 즉, 용액이 들어 있는 초자를 45°로 기울였을 때 더 이상의 흘러내림이 없을 때 용매를 증발시키고 100°C oven에서 건조시켜 제조된 분말의 크기와 형상을 관찰하였다. 제조된 분말을 300, 500, 700, 900 그리고 1100°C에서 100분 간 건조시킨 뒤 미세구조 및 특성을 TGA(Thermogravimetric Analyzer, TGA 2050(V5.1A) TA instrument Depond), DSC(Diffrential Scanning Calorimeter, Instrument 2960 SDT V3.0F Module), XRD(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD), SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-840A. JEOL. Ltd. JAPAN) 그리고 DLS(Dynamic Light Scattering)등으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO_2 Sol의 입자 크기 및 안정성

TiO_2 sol 용액의 particle size를 DLS(Dynamic Light Scattering)으로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 TiO_2 sol 용액내의 입자들이 크기는 아세틸 아세톤이 치환된 졸 용액인 T3(Ti+Acac)에서 입자의 평균 크기가 1 nm로 가장 작았고 에틸 아세토아세테이트가 첨가된 시료인 T2(Ti+Etac), 리간드를 첨가시키지 않은 티타늄 알콕사이드를 사용한 시료 T1(Ti) 그리고 T4(TTAI)의 순으로 입자 크기가 커짐을 알 수 있다. 한편 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위하여 시료 T4를 취해 시간의 변화에 따른 졸의 점도 변화를 각각 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 졸의 점도는 제조 직후 졸의 농도 1.5, 3, 4.5 wt%에서 각각 3 cps, 5 cps 그리고 10 cps를 나타내었으며 1.5, 3 wt%의 졸은 시간의 경과에도 변화가 없이 초기 점도를 유지하였으나 4.5 wt%의 졸은 시간이 경과함에 따라 점차 점도가 증가하여 30일 후에는 약 400 cps의 점도를 나타내었다. 또한 pH에 따른 최적 조건을 살펴보기 위하여 HCl을 이용하여 pH를 2에서 5까지 조절하면서 제조했을 때 적정한 조건은 pH가 3.5이하일 때 였으며, 최적 조건을 pH가 2.5일때였고, pH가 3.5 이상일 경우에는 박막에 균열이 생겼다.

3.2. TiO_2 박막의 성질

X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD)을 사용하여 300°C에서 1100°C까지 200°C 간격으로 박막을 열처리하여 2θ의 범위를 20°에서 80°까지 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. TiO_2 박막은 300°C에서는 무정형 상태로 존재하다가 500°C부터 서서히 TiO_2 anatase로 바뀌며 온도를 증가시킴에 따라 rutile상으로 전이됨을 알 수 있었고 이는 T1에서 T4의 모든 용액에 대해 동일한 경향성

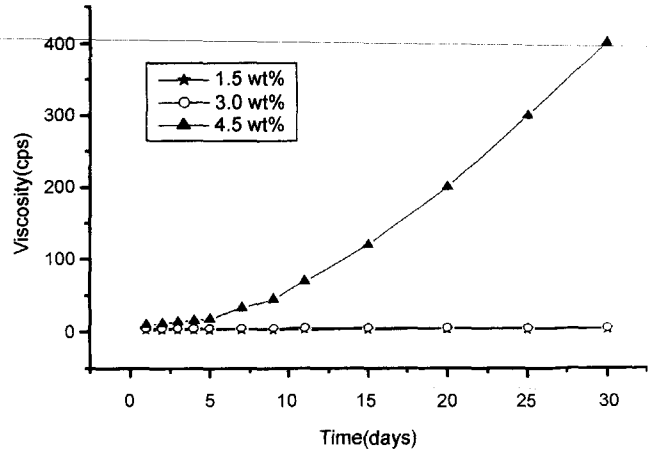

Fig. 2. Variation of viscosity of TiO_2 sol as a function of time.

을 지니고 있었다.[13]

열처리 온도를 변화시키면서 첨가된 리간드가 다른 졸 용액으로부터 얻어진 TiO_2 박막의 굴절률을 monochromatic ellipsometer로 파장 632.8 nm에서 측정하여 Table 1에 나타내었다. 300°C에서 1100°C까지 열처리한 박막들에 대한 결과로는 리간드에 따라 굴절률이 차이가 있었으며 T3 (Ti+Acac)의 시료로 만든 박막의 굴절률이 제일 컸으며 T2, T4, T1순으로 즉 Etac, TTAI 그리고 리간드를 넣지 않은 T1의 순으로 감소함을 알 수 있었다. 또한 Plas Mos SD 2302로 이용하여 같은 파장인 632.8 nm에서 막두께를 측정하였다. 지지체인 silicon wafer(110)의 굴절률(n)은 3.8370이었고 흡수율(k)은 −0.2430이었다. 막두께가 작을수록 굴절률이 큼을 알 수 있었고, 700°C까지는 온도가 증가함에 따라 굴절률도 증가했으나 900°C부터는 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 700°C까지는 유기기가 날라가면서 막위의 생성물질의 손실이 수반되어 막두께가 작아지나 900°C부터

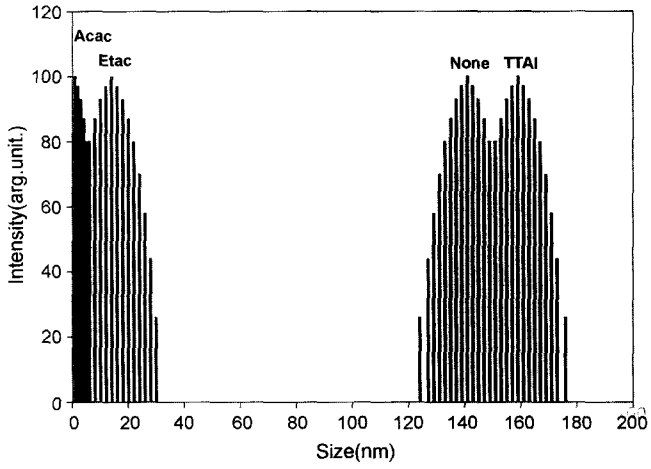

Fig. 1. Particle size distributions of TiO_2 and modified TiO_2 sol with different organic additives.

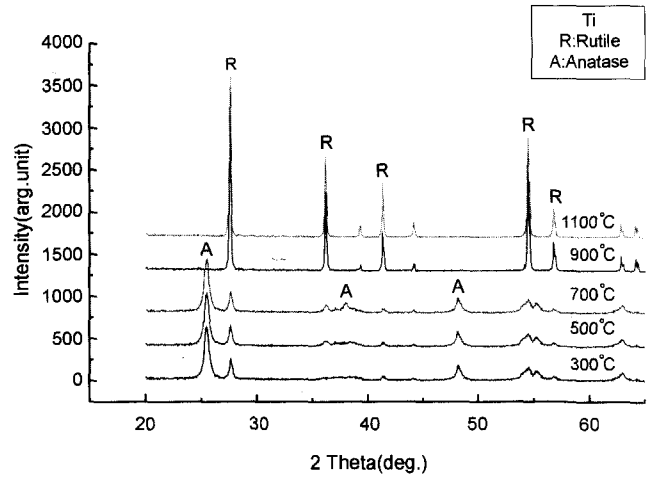

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiO_2 thin films obtained after heat-treatment.

Table 1. Refraction Index and Film Thickness (Å) of the TiO_2 Thin Films Depending on Composition of Samples

Sample	Temp. (°C)	Index of Refraction	Film Thickness (Å)	Sample	Temp. (°C)	Index of Refraction	Film Thickness (Å)
T1 (Ti)	300	2.013	348.2	T2 (Ti+Etac)	300	2.092	452.1
	500	2.174	436.1		500	2.215	473.1
	700	2.187	468.2		700	2.242	344.4
	900	1.904	834.5		900	1.984	717.5
	1100	1.801	879.5		1100	1.923	816.4
T3 (Ti+Acac)	300	2.307	486.2	T4 (Ti+TTAI)	300	2.057	163.9
	500	2.169	497.5		500	2.201	183.8
	700	2.220	486.5		700	2.246	369.5
	900	2.041	653.2		900	2.004	685.5
	1100	1.976	762.3		1100	1.561	1526.2

는 고온에서 회화가 일어나므로 유기기 이외의 다른 물질의 증발을 수반하지 않아 막두께가 증가하게되고 이에 따른 굴절률이 감소함을 알 수 있었다.

Spcetroscopic ellipsometer를 사용하여 300°C에서 1100°C까지 열처리한 박막의 막두께를 측정하여 그 평균치를 Fig. 4에 나타내었다. 두께는 졸 용액의 점도에 비례하며 가수분해와 축합 반응이 진행됨에 따라 점도가 상승하며, Newtonian liquids에서 막두께 h는 다음식으로 나타내어진다.[9)]

$$h=0.944(N_{ca})^{1/6}(\eta U/\rho g)^{1/2}$$

위 식에서 η는 점도, U는 기질속도, ρ는 밀도 그리고 g은 중력가속도이고 Nca는 capillary number이고 $N_{ca}=\eta U/\sigma$(σ는 표면장력)이다. 온도의 변화에 따라 박막 두께는 변화가 없었고, sol 상태의 용액을 넣어 코팅된 횟수 즉 분사한 양에 비례해서 두께가 증가하며 코팅때마다 20~40 nm 가량 박막의 두께가 증가했음을 알 수 있었다(Fig. 4). 또한 각 용액에 대해 Ubbelohde viscometer (Schott Gerate-52510, App. nr. 909558) 을 이용해 점성도를 측정하여 평균 낸 결과, solvent의 점성도를 η_0 그리고 sol 용액의 점성도를 η라고 했을 때,

$$\frac{\eta}{\eta_0}=\frac{t}{t_0}$$

이므로 시간에 따른 비로서 계산된다. 측정한 평균시간에 따른 점성도의 T1에서 1로 보았을 때, T2(Ti+Etac)는 0.960, T3(Ti+Acac)는 1.607 그리고 T4(TTAI)는 9.027로 T4 시료에서 점성도가 가장 큼을 알 수 있다. XRD 결과와 함께 점성도가 큰 시료가 TiO_2 sol 입자들의 유동성이 적었으며 분산된 상태를 유지하여 조밀한 TiO_2 박막을 만들 수 있었다.

TiO_2 박막의 투과율에 대해 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 졸 용액 T3를 취해 제조한 TiO_2 박막은 각 파장의

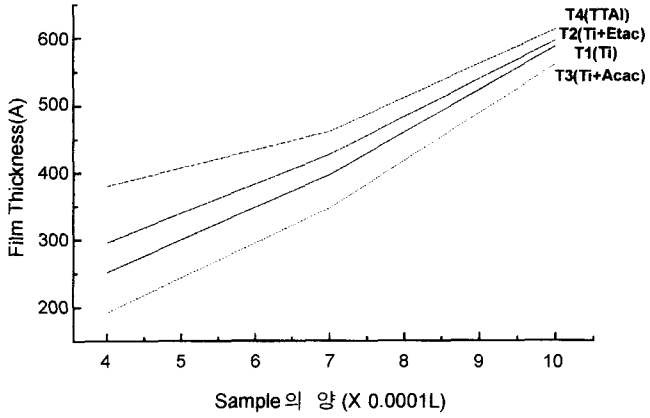

Fig. 4. Film thickness of TiO_2 thin film.

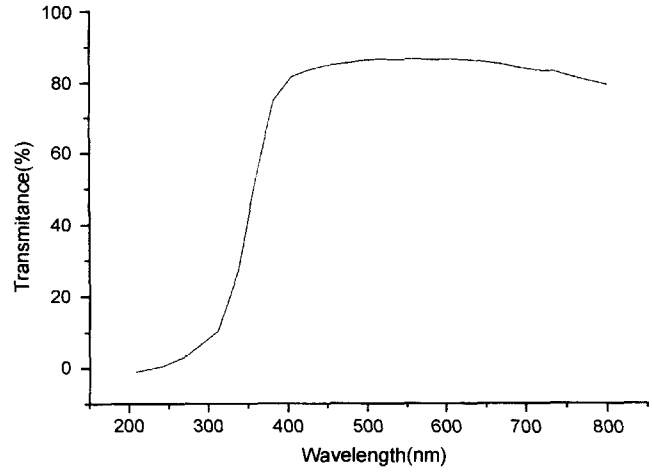

Fig. 5. Transmittance spectra of TiO_2 thin film.

빛에 대한 흡수 및 반사가 다르므로 가시광선 영역인 400 nm에서 800 nm까지 투과 피크의 차이가 생기나 전체적으로 80% 이상의 투과율을 나타내었다. 이는 TiO_2 박막이 산란과 흡수를 극소화 할 수 있는 평면 광도파를 얻을 수 있음을 나타낸다. 또한 자외선 영역인 200 nm에서 400 nm까지는 높은 흡수율을 나타내어 자외선 차단제로서도 우수한 효과가 있음을 나타내었다.

동일 박막에 대한 SEM 사진을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 박막 표면에 균열이 없으며 균질하고 투명한 박막을 얻었고, 박막 위의 입자 크기는 평균 500 nm였다.

3.3. TiO_2 powder의 성질

TGA-DSC를 이용하여 분말의 조성 변화에 의한 상의 형성 그리고 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하여 Fig. 7과 8에 나타내었다. TGA 측정시 시료의 양은 약 5 mg, 승온율은 10°C/min, 그리고 주입 아르곤의 양은 30 ml/min였다. 초기에 나타나는 100~400°C 사이의 40%가량의 질량 감소는 시료중의 수분과 유기물의 탈수로 인해 발생되는 피크이다. 400~600°C 사이의 질량 감소 피크는 잔존해있는 유기물 중의 (-OR), (-OH)기의 열분해에 의해 생성되는 탄소 등의 불순물 등의 증발로 인하여 감소하는 피크이다. 또한 상변이를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석 결과 저온 열처리 시에는 비정질이었으나 400°C를 기점으로 anatase로 결정화되며 700°C 이상에서는 rutile로 상전이함을 Fig. 9에서 볼 수 있고, 이는 DSC-TGA로 분석한 결과와도 일치한다.

TiO_2 겔 분말의 크기와 결정형태 및 분포를 살펴보기 위해서 T4용액의 건조된 분말의 SEM을 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. T4용액을 졸 상태에서 1주일간 교반시킨 다음 용매를 증발시킨 뒤 vaccum oven의 온도 100°C에서 3일간 건조시켰다. SEM을 측정한 결과 몇몇 거대입자가 존재하나 평균 입자 크기는 동일함을 알 수 있었다. 또한 DLS로 분말상태에서 입자크기를 측정한 결과 T3(Ti+Acac)의 입

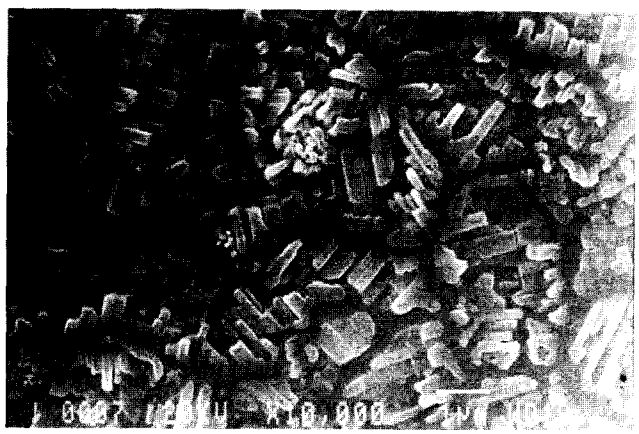

Fig. 6. SEM photograph of TiO_2 thin film.

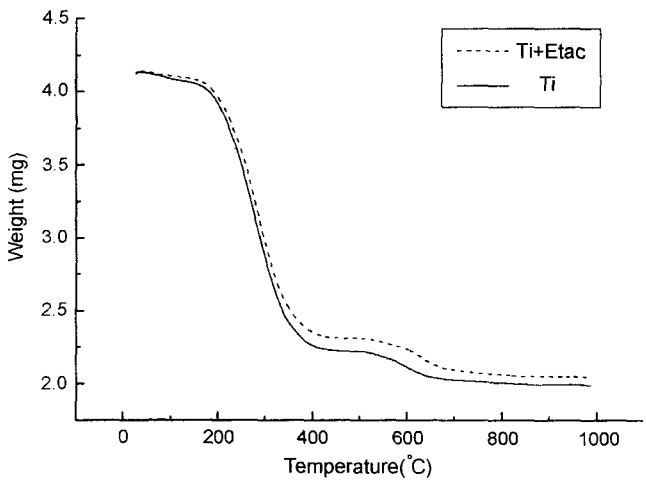

Fig. 7. TGA curves of TiO_2 gel powders.

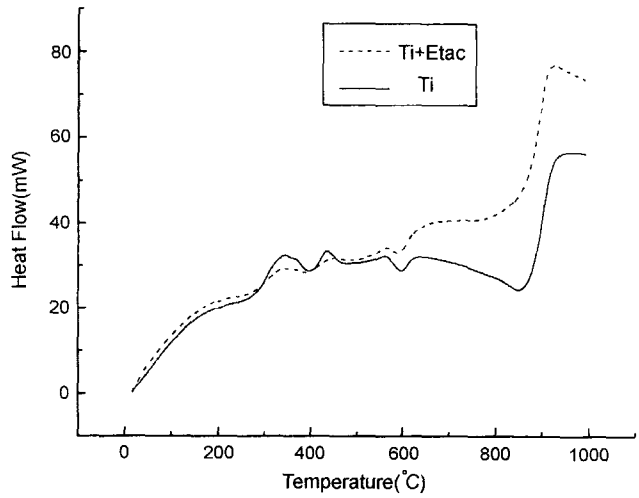

Fig. 8. DSC curves of TiO_2 gel powders.

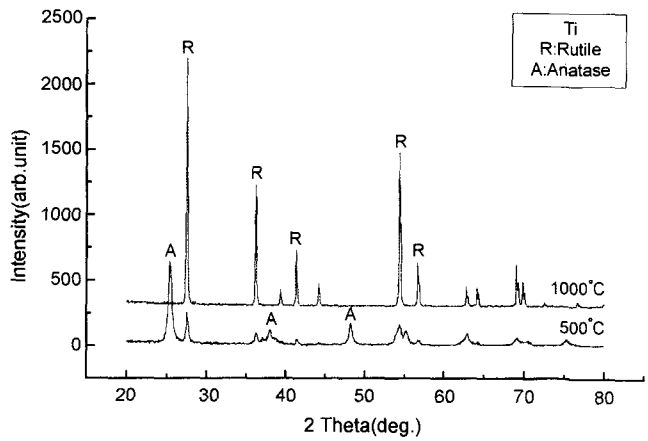

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of TiO_2 gel powders obtained from different temperature.

Fig. 10. SEM photograph of TiO_2 gel powder.

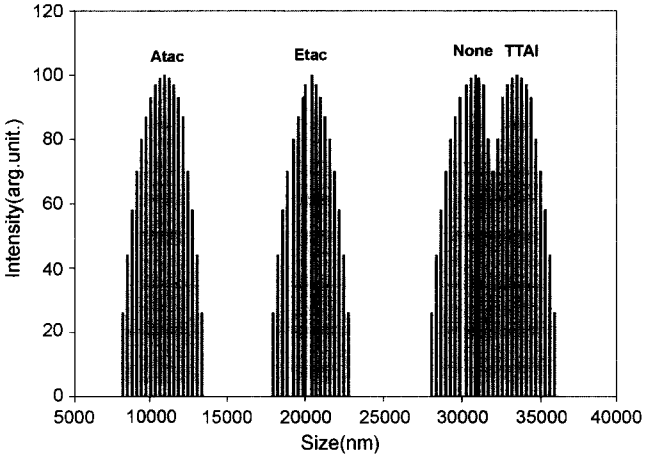

Fig. 11. Particle size distribution of TiO_2 gel powder obtained from Ti alkoxide and modified Ti alkoxide with different organic additives.

자 크기가 10 μm로 가장 작았고, T2(Ti+Etac), T1(Ti) 그리고 T4(TTAI)의 순으로 입자 크기가 커짐을 알 수 있었고 이를 Fig. 11에 나타내었다.[14] 졸 용액 상태의 입자 크기를 비교 했을 때 겔화되면서 입자 크기가 커짐을 알 수 있었고, 리간드에 따른 크기의 변화는 졸-겔 상태에서 같은 경향성을 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

광학적으로 균일하고 고굴절, 투명성을 가져 산란과 흡수를 극소화 할 수 있는 평면 광도파를 얻기 위해 단결정 silicon wafer(110) 위에 티타늄 산화물을 코팅할 수 있는 최적 조건을 찾는 연구를 수행하였다.

1. 단분산 입자를 얻을 수 있고 40일 까지도 안정한 상태를 유지하는 TiO_2 sol의 최적의 조건은 티타늄 이소프로폭사이드에 아세틸아세톤을 치환시킨 티타늄 알콕사이드에 Propionic acid를 촉매로 가수, 축합 반응시켜 TiO_2 sol의 농도가 3 wt% 이하이고 pH가 2.5인 상태에서 격렬하게 교반했을때 얻을 수 있었다.

2. 치환된 유기기에 따라 가수분해와 축합 반응으로부터 생성된 sol의 점도 및 입자 크기가 다름을 알 수 있었고 굴절률에도 영향을 주었다.

3. Spin-coating한 TiO_2 박막 및 얻어진 분말은 저온 열처리 시에는 비정질이었으나 400°C를 기점으로 anatase로 결정화되며 700°C 이상에서는 rutile로 상전이함을 알 수 있었다.

4. 제조된 TiO_2 박막의 막두께는 분사된 양에 비례하고, 2~2.7의 굴절률을 나타내었으며, 가시광선 영역에서 투과율이 약 80% 이상으로 측정되어 투과성 박막을 형성하였다.

감사의 글

이 연구는 2001학년도 이세웅 박사 학술 진흥 연구비의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Wang, J. Kuhn and X. Lu, "Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO_2 Powder and Ceramic Fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, **186** 296-304 (1995).
2. T. Nishide, M. Sato and H. Hara, "Crystal Structure and Optical Property of TiO_2 Gels and Films Prepared from Ti-edta Complexes as Titania Precursors," *J. Mat. Sci.*, **35** [2] 465-69 (2000).
3. H. Norenberg, F. Dinelli and G. Briggs, "The Surface Structure of TiO_2(001) after High Temperature Annealing Studied by AFM, STM and Optical Microscopy," *Surf. Sci.*, **446** [1-2] L83-88 (2000).
4. X. Wang, H. Masumoto, Y. Someno and T. Hirai, "Microstructure and Optical Properties of Amorphous TiO_2-SiO_2 Composite Films Synthesized by Helicon Plasma Sputtering," *Thin Solid Films*, **228** 105-09 (1999).
5. W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan and C. H. Kam, "Optical and Mechanical Properties of TiO_2/SiO_2/Organically Modified Silane Composite Films Prepared by Sol-gel Processing," *Thin Solid Films*, **359** 177-83 (2000).
6. R. Dannenberg and P. Greene, "Reactive Sputter Deposition of Titania Dioxide," *Thin Solid Films*, **360** 122-27 (2000).
7. S. P. Han, Y. H. Yun, S. H. Lee and S. C. Choi, "Surface Modification of Mica Using TiO_2 Prepared by Alkoxide Hydrolysis Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [7] 691-97 (1999).
8. H. S. Cho, J. S. Yang, C. O. Kweon and H. H. Lee, "Preparation of Glass-ceramics in Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 System by Sol-gel Technique (1) Preparation of Porous Mono-lithic Gel in Li_2O-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 System by Sol-gel Method," *J.*

Kor. Ceram. Soc., **30** [7] 535-42 (1993).
9. E. J. A Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. Non-Cryst. Solids*, **87** 185-98 (1986).
10. L. C. Klein, "*Sol-gel Optics : Processing and Applications*," Kluwer Academic Publisher, 147-58 (1994).
11. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "*Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*," Academic Press, Inc, 407-25 (1990).
12. K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii and H. Taoda, "Morphology of Thin Anatase Coatings Prepared from Alkoxide Solutions Containing Organic Polymer, Affecting the Photocatalytic Decompositon of Aqueous Acetic Acid," *J. Mat. Sci.*, **30** 837-41 (1995).
13. Y. M. Choi and S. H. Hyun, "Analysis of the Sol-gel Coating Process for the Preparation of Supported TiO_2 Composite Membranes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [5] 403-09 (1992).
14. J. C. Yang, "Preparation and Characterization of $RuAl_2O_3$ Catalyst Prepared by Sol-gel method," Ph. D thesis in Yonsei Univ., 79 (1997).