

Characteristics of Nano-Size Au Fine Particles Doped TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method

Min-Jung Park,* Se-Na Koo,* Kyoung-Seok Lee,* and Chong-Soo Mun[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
*Department of Materials Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received November 21, 2005; Accepted December 28, 2005)

졸-겔법에 의한 나노크기 Au 미립자 분산 TiO₂ 박막의 특성

박민정* · 구세나* · 이경석* · 문종수[†]

경남대학교 신소재공학과

*경남대학교 대학원 재료공학과

(2005년 11월 21일 접수; 2005년 12월 28일 승인)

ABSTRACT

Nano-size Au particle doped TiO₂ films were prepared with Ti(OC₃H₇)₄, polyvinylpyrrolidone(PVP), HAuCl₄ and C₃H₇OH etc. by sol-gel method. TiO₂ gel films were obtained by the dip-coating method on the SiO₂ glass substrates, and then heat-treated at 700°C for 10 min. The thickness of TiO₂ films were 0.7~1.8 μm. It was found that the thickness of films prepared from PVP containing solution was about 2~8 times higher values than that of thin films without PVP. The size of Au particles doped in the films were about 350~750 nm. Nano-size Au particle dispersed TiO₂ films showed high absorption peak at visible region 450 nm, which made them good candidates for non-linear optical materials and photo-catalytic materials. The contact angle of TiO₂ film for water was 12.5°, and therefore it is clear that TiO₂ films have very high hydrophilic properties and the self-cleaning effects.

Key words : Nano-size, Photo-catalysis, Contact angle, Hydrophilic, Self-cleaning effects

1. 서 론

박막 코팅방법 중 딥-코팅(dip-coating)법의 경우, 막의 두께는 코팅 용액의 점도와 기판의 인상속도에 의존하고, 겔 막의 두께가 너무 두꺼우면 건조와 열처리과정에서 쉽게 균열이 발생한다.¹⁾ 일반적으로, 균열 발생을 억제시키면서 두꺼운 박막을 제조하기 위해서는 반복적인 코팅과 열처리, 그리고 낮은 인상속도와 점성이 낮은 졸을 사용하는 방법을 채택하고 있다. 코팅 후 열처리하지 않은 겔 막은 metalloxane 고분자들로 구성되는 다공성 비정질상을 하고 있으므로,²⁾ 겔 막을 열처리할 때 용매의 증발, 축합되지 않은 hydroxyl group들 사이의 중·축합반응, 잔류 유기물들의 산화 및 분해, 비정질상의 결정화 등이 일어난다. 특히 축합반응을 할 때 겔 막이 기판에 부착하여 기판 표면에 직접 상응하는 수축을 할 수 없기 때문에 겔 막에 100 MPa 정도의 인장응력이 발생 된다.^{3,4)} 막이 인장응력에 저항할 수 없을 때 균열이 발생하게 되고, 열처리를 통하여 겔 막

은 구조적 완화를 일으키며, 그리고 겔 network의 미세구조 제어를 통하여 인장응력의 변화를 기대할 수 있다.

Saegusa와 Chujo 등은⁵⁻⁷⁾ 분자크기 정도로 metalloxane 고분자에 혼합가능한 PVP와 poly-oxazoline과 같은 아미드기를 가지는 여러 가지 고분자들에 대하여 보고하였다. 이들은 분자정도의 혼합이 metalloxane 고분자들의 OH기와 유기고분자의 아미드카르보닐기(C=O) 사이의 강한 수소결합에 의해 이루어지는 것을 밝혔다. 즉 균열 없이 두꺼운 막을 제조하는 방법으로 수소결합을 통하여 metalloxane 고분자와 혼합할 수 있는 고분자를 사용하는 것이다.

TiO₂는 perovskite 구조를 가진 복합 산화물계의 중요한 성분일 뿐 아니라, 태양 에너지를 광전기화학적으로 변환하여 물을 전기분해 시키는 반도체 전극과 광촉매⁸⁻¹⁵⁾로 사용되는 매우 유용한 재료이다. 또한 여러 가지 가스에 대한 표면 감응성이 뛰어나기 때문에 가스센서^{16,17)}로도 응용되며, 이 외에 유리, 필름, 소결체에서 dopant로서 영향에 대한 연구들도 진행되고 있다.^{2,18,19)} 최근에는 모든 계층기를 소형화하려는 경향 때문에 재료를 박막화하려는 연구 등이 많이 시도되고 있다.

본 연구에서는 졸-겔법의 딥-코팅법을 사용하여, 비교적 가수분해속도가 빨라 1회의 코팅으로, 균열이 없는 두꺼

[†]Corresponding author : Chong-Soo Mun
E-mail : csmior@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2693 Fax : +82-55-248-5033

은 박막을 제조하기 어려운 전이금속계의 TiO₂ 세라믹 박막을 PVP를 함유한 Ti(OC₃H₇)₄ 용액을 출발물질로, 금 미립자를 TiO₂ 박막 중에 분산시켜 비선형광학재료, 선택흡수막 및 투과막 등^{20,21)} 새로운 기능성 재료로 이용되는 Au/TiO₂ 나노복합체 박막을 제조하여, 박막제조 시 PVP와 용매의 조성이 막 두께에 미치는 영향, 박막의 두께, 막의 미세구조관찰 및 막 표면에 대한 물의 접촉각 측정²²⁾을 행하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

코팅용액제조의 출발원료로 티타늄테트라이소프로폭사이드(Ti(OC₃H₇)₄), 증류수(H₂O), 이소프로필알코올(i-PrOH), 디에탄올아민(DEA), 폴리비닐피리돈(PVP), n-헵탄, n-헥산을 사용하였고, 금 미립자 공급을 위한 원료는 HAuCl₄이며 이들은 모두 특급시약을 사용하였다.

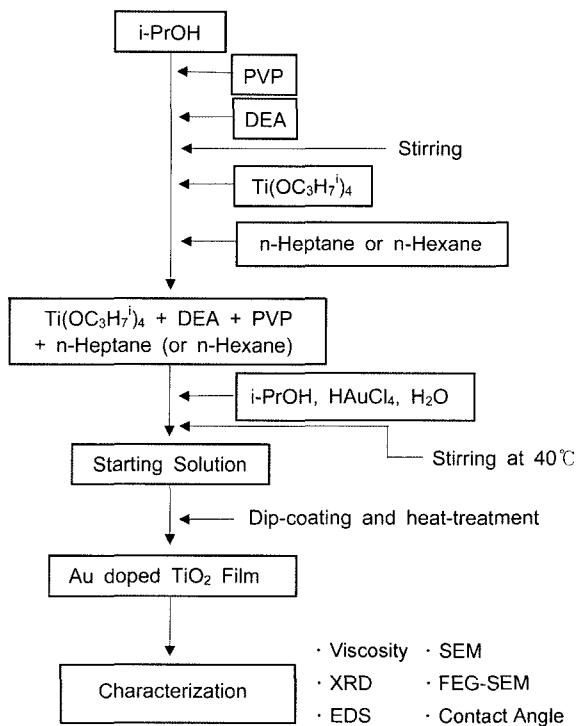


Fig. 1. Schematic diagram for the sol-gel processing of the TiO₂ thin films.

박막의 제조공정은 Fig. 1과 같이 행하였으며, 코팅용액 제조를 위하여 사용한 출발원료의 조성은 Table 1과 같다.

먼저, TiO₂ 코팅용액은, 출발원료인 Ti(OC₃H₇)₄, i-PrOH, DEA, 증류수, n-Heptane, n-Hexane, HAuCl₄를 사용하여 Table 1의 조성에 따라 가수분해 반응을 행하였다. 그리고 PVP를 적당량 첨가하여 가수분해반응 및 중·축합반응으로 생성되는 고분자가 반응시간에 따라 박막에 미치는 영향을 조사하기 위한 실험을 행하였다. 코팅용액은 i-PrOH에 PVP를 용해시킨 후, 여기에 DEA와 Ti(OC₃H₇)₄, n-Heptane (혹은 n-Hexane)을 첨가하여 교반시킨 후, 여기에 i-PrOH와 H₂O, HAuCl₄를 가하여 혼합한 용액을 서서히 적하시켜 제조하였다. 이들 용액을 밀봉한 후, 상온에서 시간의 경과에 따른 외관변화를 육안으로 관찰하였다.

세척한 기판을 코팅용액에 침적시킨 후 인상속도 3 cm/min로 인상시켜 겔 막을 제조하였으며, 코팅을 행한 후, 700°C에서 10분간 열처리하였다.

용액의 점도는 조성별로 반응시간대에 따라 점도계(Brookfield, DV-II+)를 사용하여 측정하였고, 막의 두께는 전계방사형주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi S-450, Japan)으로 측정했다. 박막 속에 생성된 TiO₂ 결정의 결정상을 동정하기 위하여 제조한 박막을 X-선회절장치(Philip PW3710, Netherlands)를 사용하여, Cu-Kα, 35 kV, 35 mA, step size 0.04° 측정조건으로 2θ는 10~80° 범위에서 분석을 행하였다.

박막 표면에서의 금 미립자의 형태와 입자의 크기 등 미세구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Topcon-32, Japan)과 전계방사형주사전자현미경 등을 사용하여 관찰하였으며, 시편 표면의 삼차원 형상 관찰과 거칠기 등의 측정은 주사탐침현미경(SPM, Scanning Probe Microscope, Auto Probe CP Reserch, Hysitron, U.S.A.)을 사용하여 원자간력현미경모드(AFM, Atomic Force Microscope Mode)로 관찰하였다. 그리고 막 표면의 친수성을 확인하기 위하여 접촉각측정기(DIGDROP D-1 Type, Jin Tech., Korea)로 접촉각 측정을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용액의 특성

PVP 및 각종 용매(i-PrOH, n-Heptane, n-Hexane)를 각 사용했을 때 반응시간에 따른 용액의 상태를 육안으

Table 1. Composition of Coating Solution

Sol.	(Ti(OPr) ⁱ) ₄	H ₂ O	DEA	i-PrOH	PVP	n-Heptane	n-Hexane	HAuCl ₄
A	1	1	1	9	-	-	-	0.03
B	1	1	1	9	1	-	-	0.03
C	1	1	1	5	1	3.6	-	0.03
D	1	1	1	5	1	-	6.5	0.03

(Molar Ratio)

Table 2. Appearance of Coating Solutions

Reaction time (h)	i-PrOH + Au	PVP + i-PrOH + Au	PVP + Heptane + Au	PVP + Hexane + Au
0	○	○	◎	◎
5	○	○	○	○
10	○	○	○	○
24	○	○	○	○
30	○	○	○	○
35	○	◎	○	○
48	○	●	○	○
72	○	●	○	○

* ○ : transparent, ◎ : opalescent, ● : opaque, ● : gelation

로 관찰한 결과는 Table 2와 같다.

PVP를 함유하지 않은 용액(A)은 반응시간에 관계없이 투명하였다. 그러나 PVP 및 각종 용매를 첨가시킨 용액(B, C, D)의 경우, 반응초기(t=0)는 유백하게 되고, 반응이 진행될수록 점점 투명하게 되지만, 일정시간이 지나면 다시 유백현상을 나타냈다. n-Heptane, n-Hexane을 첨가한 경우, 투명한 용액상태가 다른 용액에 비하여 오래 지속되었고, 72시간이 지난 후 겔화가 일어났다. 반응초기와 일정한 시간이 지난 후 용액이 불투명하게 되는 것은 용액 중에 가시광을 산란시키는 산란체가 존재하기 때문이며, 반응초기에 응집체가 생성되는 것은 $Ti(OC_3H_7)_4$ 의 부분가수분해 생성물과 PVP의 수소결합에 의하여 PVP의 카르보닐기(C=O)가 고갈되기 때문에 PVP는 소수성으로 되어 물을 함유하고 있는 용매가 잘 혼합되지 않고 PVP가 응집되기 때문인 것으로 추측된다. 또 $Ti(OC_3H_7)_4$ 의 가수분해가 진행되면, 티타니아 고분자의 히드록실기의 증가에 따라 혼합 고분자의 친수성이 증대하므로, 용액에서의 고분자는 응집체를 형성하지 않기 때문에 용액은 투명하게 되는 것으로 해석된다.

용액의 투명성이 감소하는 것은, 일정 시간이 지난 후, 광을 산란시키는 응집체가 생성되었다는 것을 의미한다. $Ti(OC_3H_7)_4$ 의 과도한 중합반응은 티타니아 고분자가 많이 생성되어 분자수가 증가하여 PVP와 티타니아 고분자는 잘 혼합되지 않는다. 이 때문에 PVP 상과 티타니아 상이 분리되어 응집상을 형성하기 때문에 투명성이 감소하는 것으로 생각된다.

3.2. 졸의 점도

제조된 졸의 시간 경과에 따른 점도변화의 측정 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 모든 조성의 용액에서 용액 제조 후 35시간까지는 점도 값이 거의 일정한 값을 유지하는 것으로 관찰되어 코팅조작에 적당한 조건의 용액이라고 판단되었다. 초기의 점도 값이 반응시간이 5시간 후 보다 약간 높은 것은 반

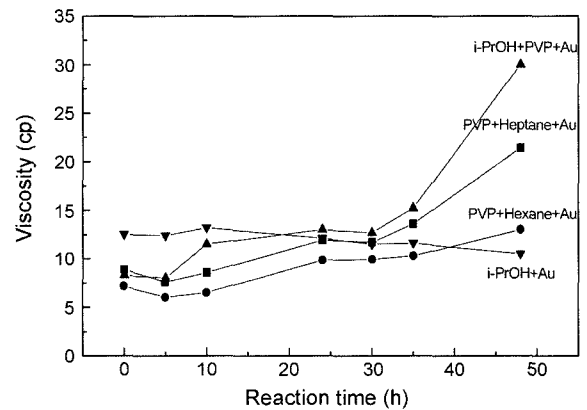


Fig. 2. Viscosity of the coating solutions at various reaction time and solvents.

응초기에는 용액 내의 가수분해와 중·축합반응이 아직 충분하게 진행되지 않은 것에 기인하는 결과로 추측된다.

3.3. 박막의 특성

Table 1의 조성 C용액으로 코팅하여 700°C에서 10분간 열처리한 박막을 전자현미경으로 관찰을 행한 결과는 Fig. 3의 사진과 같다.

Fig. 3(a)는 용액을 5시간 반응시켜 제조한 박막의 사진으로, 관찰되는 많은 기공들은 열처리할 때 응집된 유기물들이 분해·휘발된 흔적으로 보이어지고, 반응초기의 용액에는 티타니아 고분자와 PVP가 서로 잘 혼합되지 않았지만, 24~48시간의 반응용액 중에서는 티타니아 고분자와 PVP가 서로 상분리되지 않고 잘 혼합되어 있어 열처리 후의 박막, 즉 Fig. 3(b), (c)에서는 수십 nm의 티타니아 미립자들이 균일하게 분포되어 투명한 막으로 되는 것으로 추측된다.

Fig. 4는 조성 C 용액(t=24)으로 제조한 열처리박막의 원자간력 현미경관찰 결과이다. Scan rate를 0.5 Hz 50 μm 사이즈, 0.7 Hz 25 μm 사이즈, 0.9 Hz 10 μm 사이즈로 각각 표면의 거칠기를 관찰한 결과, 평균 거칠기(Rms)는 약

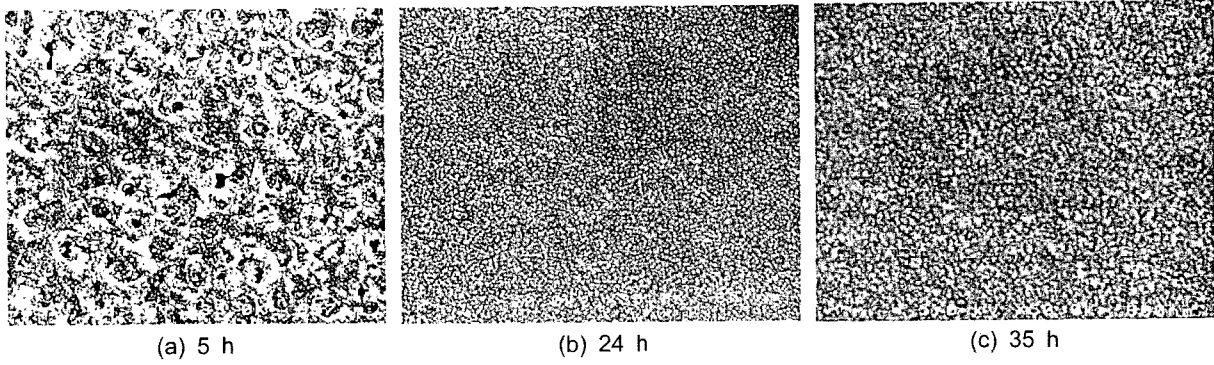


Fig. 3. FESEM micrographs of the TiO₂ thin films heat-treated for 10 min at 700°C.

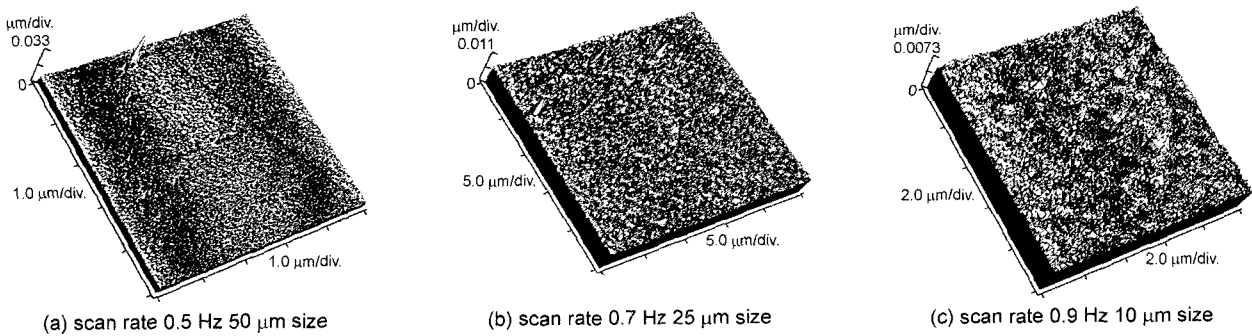


Fig. 4. AFM topography of the TiO₂ thin films heat-treated for 10 min at 700°C.

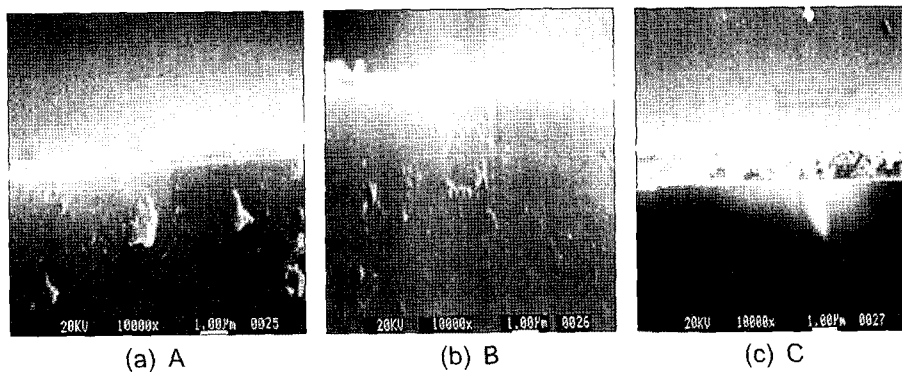


Fig. 5. Thickness of the TiO₂ thin films as various compositions; A, B, C.

1 nm로 막의 질이 매우 우수한 것으로 확인되었다.

Fig. 5는 각종 용매들과 반응시간에 따라 700°C에서 10 분간 열처리한 박막의 두께를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 여기에서 PVP를 첨가하지 않은 박막의 두께는 반응시간에 관계없이 약 0.05 μm 정도였지만, PVP를 첨가한 박막의 두께는 반응시간에 따라 일시 감소한 후 다시 증가하였으며, 용매 종류 및 반응시간에 따라 0.7~1.8 μm 정도였다. PVP를 첨가한 경우와 첨가하지 경우의 두께의 차이는 PVP와 티타니아 고분자의 혼합에 따른 응집체의 생성에 기인하는 것으로 추측된다.

그리고 Yoshida와 Prasad는 도파관 등에 응용하기 위하

여 PVP를 함유시킨 알콕시이드를 이용하여 투명하고 균열 없는 두꺼운 코팅 막을 제조하였는데,²³⁾ 높은 온도에서 열처리하는 경우, PVP의 열분해에 의해 균열이 발생한다고 보고하고 있지만, 본 실험에서는 700°C에서 10분간의 열처리에서도 균열 없고 투명한 두꺼운 박막을 제조하는 것이 가능했다.

PVP 및 각종 용매를 첨가시킨 용액으로부터 제조한 열처리 박막의 자외선-가시광선분광분석을 행한 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 A, B, C, D 모든 조성의 박막은 가시광 영역에서 금 미립자의 표면 플라

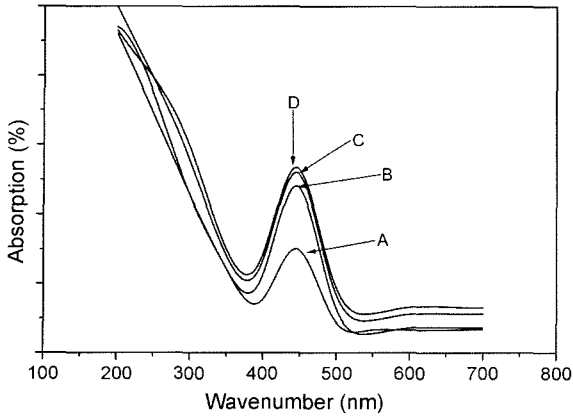


Fig. 6. UV-VIS absorption spectra of the TiO₂ thin films of composition A, B, C, D heat-treated for 10 min at 700°C.

즈몬 공명(SPR, Surface Plasmon Resonance)에 기인하는 높은 비선형 광학특성인 band filling 효과를 나타내는 투과 및 흡수 피크를 확인할 수 있다. 특히 가시광영역 중 450 nm 부근에서 금 미립자의 표면 플라즈몬 공명에 의한 피크²⁴⁻²⁶가 조성 A에 비해 B, C, D에서 피크 값이 약 2배 이상 증가하는 것이 관찰된다. 이 현상은 PVP의 첨가에 따라 박막의 두께가 증가하여 금 미립자에 의한 굴절률과 유전상수 값의 증가 때문으로 생각되며,²⁷ 이는 Lambert-Beer's 법칙, 즉 “광흡수는 매질의 길이와 농도에 비례한다”는 이론과 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

3.4. XRD 분석

각 조성의 용액으로 제조한 박막의 X-선회절분석 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 25.3°와 27°에서 관찰되는 피크는 각각 아나타제와 루틸 결정의 생성에 기인하는 것으로 확인되었다. 이는 졸-겔

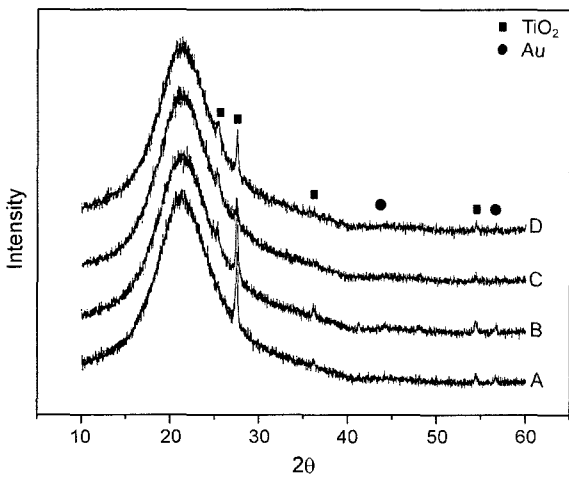
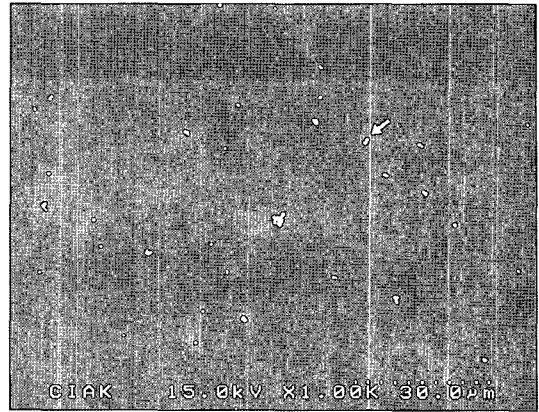
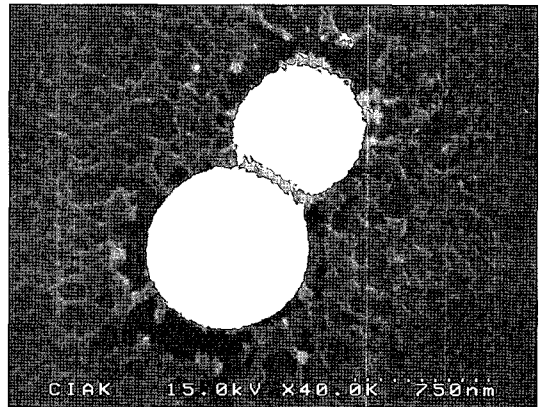


Fig. 7. XRD pattern of the TiO₂ thin films heat-treated for 10 min at 700°C.



(a) x 1.0 K



(b) x 40.0 K

Fig. 8. FESEM micrographs of Au-doped TiO₂ films heat-treated for 10 min at 700°C.

공정의 특성상 보다 저온에서 TiO₂ 결정이 생성되기 때문에 700°C에서 고온형의 루틸 결정상을 보이고 있다. 여기에서 조성에 따라 피크가 다소 차이가 있는 것은 박막 두께 등과 관계가 있는 것으로 생각된다.

또한 동일 시료에 대한 주사전자현미경사진 Fig. 8에 의하여 Au 입자의 크기가 350~750 nm 정도인 것을 확인하

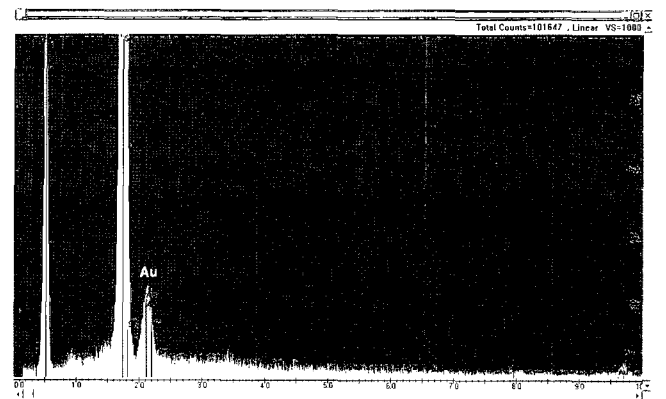


Fig. 9. EDS spectra of the TiO₂ thin film.

Table 3. Contact Angles of Au Doped TiO₂ Film and Several Samples

Samples	Slide glass	Wall tile	Al ₂ O ₃ substrate	Si-substrate	TiO ₂ films
Contact angle (°)	46.1	50.9	57.4	46.4	12.5

였고, 사진의 화살표 부분의 EDS 분석결과는 Fig. 9와 같으며, 사진에서 Au에 기인하는 피크가 관찰되는 것으로 부터 박막 속에 금 미립자가 분산된 것을 확인할 수 있었다.

3.5. 물에 대한 접촉각

조성 C 용액으로 제조한 박막, 슬라이드유리, 알루미늄 기판, 시중에 유통되고 있는 S사의 타일, 그리고 Si 기판들의 물과의 접촉각을 각각 측정하여 그 결과는 Table 3에 나타났다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 제조한 TiO₂ 박막은 접촉각이 다른 시료들에 비하여 훨씬 작은 12.5°로 측정되었다. 이 결과로부터 박막의 초친수성을 확인할 수 있었으며, 열교환기의 효율증진과 투명체의 흐림 방지용으로서의 응용 가능성과 건축외장용 오염방지에 필요한 self-cleaning effect 등²⁸⁾을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

졸-겔법의 딥-코팅법을 이용하여 Ti(OPrⁱ)₄와 PVP, Au를 첨가한 용액에 여러 가지 종류가 다른 용매를 첨가하여, 균열 발생이 없고 투명하며 균일한 TiO₂ 박막을 제조하고, 막 두께, 점도측정, XRD, AFM, FESEM, EDS 및 접촉각 측정 등을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Ti(OPrⁱ)₄와 PVP, Au를 첨가하여 용매의 종류와 조성을 달리하여 가수분해한 후 용액을 정치하여 시간대별로 외관을 관찰한 결과와 코팅 후의 막의 상태가 가장 양호한 경우가 Ti(OPrⁱ)₄:H₂O:DEA:i-PrOH:PVP:n-Heptane:HAuCl₄의 비가 1:1:1:5:1:3.6:0.03이고, 이 조성으로 제조한 박막의 두께는 약 0.7~1.8 μm이며, PVP를 함유하지 않은 경우보다 약 2~8배 정도 두꺼웠다. 박막의 표면 거칠기는 약 1 nm 내외로 막질이 매우 우수하였으며, 분산된 Au 입자크기는 약 350~750 nm 정도이다. 그리고 Au 분산 TiO₂ 박막의 물에 대한 접촉각은 약 12.5° 정도로 slide glass, wall tile, Al₂O₃ 기판, Si 기판들 보다 훨씬 작은 값을 가지며 아주 높은 친수성이 확인되어 표면개선택제 및 self-cleaning effect를 활용하는 분야에 응용이 가능할 것으로 생각된다.

Acknowledgment

이 논문은 2005학년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Y. Yamamoto, K. Kamiya, and S. Sakka, "A Study on the Properties of Coating Films by the Sol-Gel Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **90** 328-35 (1992).
2. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science Film Formation," Academic Press, New York, Chapter 13 (1990).
3. R. R. A. Syms and A. S. Holmes, "Deposition of Thick Silica-Titania Films on Si Substrates," *J. Non-Cryst. Solids*, 223-33 (1994).
4. H. Kozuka, T. Hattori, T. Yoko, G. L. Zhao, and H. Lin, "Preparation and Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Films Consisting of Monodispersed Particles by Sol-Gel Method," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **337** 221-22 (1999).
5. T. Saegusa and Y. Chujo, "An Organic-Inorganic Hybrid Polymer," *J. Macromole. Sci. Chem.*, **A27** 1603-07 (1990).
6. T. Saegusa, "Organic Polymer-Silica Gel Hybrid : A Precursor of Highly Porous Silica Gel," *J. Macromole. Sci. Chem.*, **A28** 817-29 (1991).
7. T. Saegusa and Y. Chujo, "Organic-Inorganic Polymer Hybrids," *Int'l. Symp. on New Polymer*, **64** 1-9 (1992).
8. M. Takahashi and M. Kume, "Pt-TiO₂ Thin Films on Glass Substrates as Efficient Photocatalysis," *J. Mater. Sci.*, **24** 243-46 (1989).
9. T. Yoko, K. Kamiya, A. Yuasa, K. Tanaka, and S. Sakka, "Surface Modification of a TiO₂ Film Electrode Prepared by Sol-Gel Method and Effect on Photoelectrochemical Behavior," *J. Non-Cryst. Solids*, **100** 483-89 (1989).
10. K. Lee, N. H. Lee, S. H. Shin, H. G. Lee, and S. J. Kim, "Preparation of Nano Titania Sols and Thin Films Added with Transition Metal Elements," *Kor. J. Mater. Res.*, **14** [9] 634-40 (2004).
11. D. S. Kim, D. H. Park, G. D. Kim, and S. Y. Choi, "Dielectric Properties of ZrTiO₄ Thin Films Synthesized by Sol-Gel Method," *Metals and Mater. Int'l.*, **10** [4] 361-65 (2004).
12. H. K. Yoo, J. K. Lee, K. H. Hwang, D. S. Seo, H. S. Kang, H. S. Bae, and W. W. Kim, "Characteristics of Ag Ions Photoadsorption Using Photocatalytic TiO₂ Nanocrystalline Powder(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 535-39 (2002).
13. M. Y. Jung, Z. Y. Lee, and H. J. Son, "Characterization of Transparent TiO₂ Powder and Thin Films through Sol-Gel Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 252-58 (2002).
14. S. J. Kim, N. H. Lee, K. Lee, and C. J. Choi, "Preparation and Photocatalytic Effect of Brookite Phase TiO₂ Colloidal Sol for Thin Film Coating(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [7] 461-68 (2005).
15. J. K. Han, F. Saito, J. G. Park, and B. T. Lee, "Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂-ZrO₂ Nano-Sized Powders by Sol-Gel Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [1] 7-10 (2005).

16. Y. C. Yeh, T. Y. Tseng, and D. A. Chang, "Electrical Properties of Porous Titania Ceramic Humidity Sensors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** 1472-75 (1989).
17. S. I. Park, D. Y. Lee, M. H. Lee, S. J. Lee, and B. Y. Kim, "Fabrication of Electrospun Titania Nanofiber(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [8] 548-53 (2005).
18. N. J. Arfsten, "Sol-Gel Derived Transparent IR-Reflecting ITO Semiconductor Coating and Future Application," *J. Non-Cryst. Solids*, **63** 243-49 (1984).
19. Y. S. Han and J. K. Park, "Preparation of Porous Silica Support and TiO₂ Coating by Sol-Gel Method(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [7] 548-54 (2004).
20. C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, and K. Yamada, "Effects of Silver Particles on the Photovoltaic Properties of Dye-sensitized TiO₂ Thin Films," *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **61** 339-51 (2000).
21. B. Kutsch and H. Schmidt, "Investigations of the Electronic Structure of Nano-Scaled Gold-Colloids in Sol-Gel Coatings," *J. Non-Cryst. Solids*, **217** 143-54 (1997).
22. D. H. Lee and S. Y. Choi, "Preparation of Photocatalytic TiO₂-SiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method," *Metals and Mater. Int'l.*, **10** [4] 357-60 (2004).
23. M. Yoshida and P. N. Pasad, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **392** 103-07 (1995).
24. K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tani, Y. Asahara, A. Tzushima, T. Toizaki, and A. Nakamura, *Opt. Soc. Am. B*, 1236 (1994).
25. P. Innocenzi and K. Urabe, "Microstructural Characterization of Gold-Doped Silica-Titania Sol-Gel Films," *Thin Solid Films*, **279**, 23-8 (1996).
26. H. Kozuka and S. Sakka, "Control of Optical Properties of Gel-Driven Oxide Coating Films Containing Fine Metal Particles," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **2** 741-44 (1994).
27. H. Kozuka, G. Zhao, and S. Sakka, "Preparation of Ag/TiO₂ Composite Films by the Sol-Gel Method," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **72** [2] 209-24 (1994).
28. A. Ishizaki, Y. Miyashita, and T. Murazawa, "TiO₂ Photocatalysis-Chapt. 3 Super Hydrophilic Materials," Tokyo, CMC, 149-56 (1998).