

Effect of Film Thickness on the Photocatalytic Performance of TiO₂ Film Fabricated by Room Temperature Powder Spray in Vacuum Process

Kun-Young Kim^{*,**}, Jungho Ryu^{*†}, Byung-Dong Hahn^{*}, Jong-Jin Choi^{*}, Woon-Ha Yoon^{*},
Byoung-Kuk Lee^{*}, Dong-Soo Park^{*}, and Chan Park^{**}

^{*}Functional Ceramics Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon, 641-831, Korea

^{**}Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received October 21, 2008; Revised November 12, 2008; Accepted November 17, 2008)

상온 진공 분말 분사공정에 의해 제조된 TiO₂ 광촉매 막의 두께변화에 따른 광촉매 특성

김근영^{*,**} · 류정호^{*†} · 한병동^{*} · 최종진^{*} · 윤운하^{*} · 이병국^{*} · 박동수^{*} · 박 찬^{**}

^{*}한국기계연구원 부설 재료연구소 기능세라믹연구그룹

^{**}부경대학교 재료공학과

(2008년 10월 21일 접수 ; 2008년 11월 12일 수정 ; 2008년 11월 17일 승인)

ABSTRACT

TiO₂ is an environment-friendly semiconducting material, and it has photocatalytic and hydrophilic effect. There are a lot of reports on the photocatalytic characteristics of TiO₂, such as organic pollutants resolving, anti-bacterial, and self-purification material. In this paper, TiO₂ micron-sized powders were deposited on the glass by room temperature powder spray in vacuum process, so called aerosol deposition (AD), and nano-grained TiO₂ photocatalytic thin films were fabricated. The thickness of the films were controlled by changing the number of deposition cycle. Morphologies and characteristics of the AD-TiO₂ thin films were examined by SEM, TEM, XRD, and UV-Visible Spectrophotometer. As the thickness of TiO₂ films increased, surface roughness increased. By this increment, the reaction area between film and pollutant was enlarged, resulting in better photocatalytic property.

Key words : Photocatalyst, TiO₂, Film, Aerosol deposition, RTPSV process

1. 서 론

최근 산업이 발달하면서 지구온난화, 황사현상, 오존층 파괴 등 환경문제가 심각해짐에 따라 세계 각국에서는 광촉매 재료를 이용한 환경 정화 기술이 관심을 끌고 있다. 광촉매는 빛을 받아 유해 유기물을 분해하기 때문에 다른 오염물질 제거방법과 달리 별도의 에너지가 필요하지 않으며, 세균을 포함한 오염물질을 유해한 잔류물 없이 완전히 제거할 수 있는 환경 친화적인 장점을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾

광촉매로 적용하기 위해서는 가시광 또는 자외선 영역에 해당하는 에너지 밴드 갭을 가진 반도체 소재이어야 하며, 주로 TiO₂, SiO₂, ZnO, CdS, WO₃ 등이 사용되고 있다. 그러나 이중 TiO₂를 제외한 다른 재료들은 특정 물질에 대해서만 광촉매 효율이 우수하기 때문에 사용영역이 매우 제한적인 단점을 가지고 있다.¹⁻⁴⁾ 대표적인 광촉

매 물질로 각광받고 있는 TiO₂는 강력한 산화분해력과 초친수성의 효과를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 또한 산과 염기에 대해 화학적으로 안정하여 반영구적으로 사용가능하다. 상기한 장점으로 인해 현재 광촉매 물질을 대표할 뿐만 아니라 가시광 반응성 및 광촉매 성능향상을 위하여 불순물 도핑, 흡착제와의 복합화, 입자형상 변화 등 다양한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁹⁾

한편, 광촉매의 응용을 좀 더 확대함과 동시에 광촉매 분말에 의한 2차적인 환경오염을 방지하기 위해서 다양한 방법의 광촉매 박막코팅이 보고되고 있다. 특히 TiO₂ 광촉매 박막을 제조하는 방법에는 sol-gel,¹⁰⁾ chemical vapor deposition,^{11,12)} sputtering,^{4,9)} MOCVD¹³⁾ 등이 사용되어 왔는데, 이 방법들은 근본적으로 고진공을 사용하거나, 고온에서의 열처리, 낮은 성막 속도 등으로 인하여 아직 본격적인 실용화에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

최근 본 연구그룹에서는 마이크로 크기의 저가 입자를 사용하여 나노결정립으로 이루어진 TiO₂ 광촉매 박막을 상온에서 상온 진공 분말 분사 공정(에어로졸 데포지션, Aerosol Deposition; Room Temperature Powder Spray in

[†]Corresponding author : Jungho Ryu

E-mail : jhryu@kims.re.kr

Tel : +82-55-280-3378 Fax : +82-55-280-3389

Vacuum Process)을 이용하여 성막한 바 있다.¹⁴⁾ 이 방법으로 제조된 광촉매 막은 매우 거친 표면을 가지고 있으며 다양한 나노미터 크기의 아나타제 TiO_2 결정립이 형성될 뿐만 아니라 높은 광촉매 효율을 나타냄을 확인하였다. 아울러 종래의 광촉매 박막에서의 문제점 중 하나였던 모재와의 밀착력 역시 30 MPa 이상의 높은 값으로 기계적 특성 또한 우수하였으며 동시에 모든 공정이 상온에서 이루어져 다양한 모재에 적용이 가능함을 보고한 바 있다.

본 연구에서는 상온 진공 분말 분사 공정 법을 이용하여 제조된 TiO_2 광촉매 박막의 특성향상을 위하여, 광촉매 박막의 두께를 조절하여 제조하고, 두께에 따른 미세구조, 광촉매 성능, 표면 거칠기의 변화와 표면간의 상관관계를 조사하였다. 상온에서 분말분사의 횡수를 조절하여 광촉매 막의 두께를 1~6 μm 까지 변화시켰으며, 제조된 광촉매 막의 표면조도, 미세구조 분석, 메틸렌 블루(Methylene Blue; MB)수용액을 이용한 유기 오염물질 분해 거동을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 아나타제 결정상을 가진 TiO_2 분말(TA-540, Shanghai SMEC Corp., 98.6%)을 사용하였다. 이 분말은 캐패시터 제작에 사용되는 마이크론 크기의 입경을 가지는 저가의 분말로서, 레이저 입도 분석기(HELOS & RODOS, Windox 5, Symparec GmbH, Clausthal Zellerfeld, Germany)를 이용하여 분석한 결과 평균 입자 크기(d_{50})는 약 2.4 μm 으로 분석되었다.

상온 진공 분말 분사공정은 이전 보고와 동일한 조건¹⁴⁾에서 수행 되었으며, 간략히 기술하면 아래와 같다.

에어로졸 챔버내에 TiO_2 분말을 투입하고, 이와 연결된 데포지션 챔버내의 X-Y 스테이지에 유리기판을 장착하였다. 에어로졸 챔버와 데포지션 챔버를 로타리 진공펌프와 부스터 펌프를 사용하여 10^{-1} torr 이하의 진공상태로 만든 후, 이송가스(공기)를 기계적인 진동이 인가되어 있는 에어로졸 챔버내에 공급하였다. 이때 이송가스의 유량은 30 L/min으로 유지 하였다. 에어로졸 챔버내에서 기계적 진동에 의해 부유된 TiO_2 입자는 이송가스에 실려서 데포지션 챔버내로 이송되고, 노즐을 통해 고속으로 분사된다. 분사된 입자는 기판과 충돌하여 나노입자로 파쇄되며 증착이 이루어진다. 증착중의 데포지션 챔버의 진공도는 수 torr 정도로 유지 되었다. 분사 입자는 25 mm 길이의 슬릿형 노즐에서 가속되어 면적 $50 \times 50 \text{ mm}^2$ 크기의 유리 기판에 두께 1~6 μm 이 되도록 코팅 횡수를 조절하였다(Fig. 1)

증착된 TiO_2 박막의 결정구조를 관찰하기 위해 X-ray Diffractometer (XRD: D-MAX 2200, Rigaku Co., Tokyo,

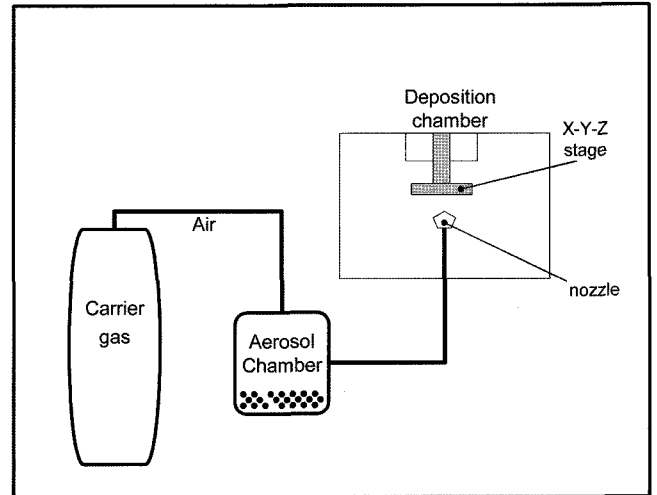


Fig. 1. Schematic diagram of room temperature powder spray in vacuum process; aerosol deposition.

Japan)를 사용하여 $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다. 또한 Surface profiler(α -step, P-11, Tencor Co., USA)을 이용하여 코팅된 박막의 표면 거칠기(R_a (arithmetical mean deviation), R_z (ten point height of irregularities), R_{max} (maximum roughness depth))를 측정하였다. 투과 전자현미경(TEM, JEM-2100F, JEOL Co., Tokyo, Japan)으로 광촉매 박막의 결정립 크기를 확인하였으며, 주사전자 현미경(SEM, JSM-5800, JEOL Co., Tokyo, Japan)을 이용하여 TiO_2 광촉매 박막의 표면의 미세구조를 관찰하였다. 제조된 광촉매 막의 두께는 고정밀 변위 분해능(최대 분해능: 10 nm, spot 크기: 20 μm)을 가지는 레이저 변위센서(LK-G10, Keyence Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 하나의 시료에 대해 수회 반복하여 측정하였다.

광촉매 특성에 의한 유기물 분해 거동을 분석하기 위하여, MB 수용액(0.0005 wt%)을 3차 증류수와 MB용액(0.05 wt% solution in water, Aldrich Chemical Co., MO, USA)을 혼합하여 사용하였다. 제조된 광촉매 박막과, 희석된 MB수용액을 파이렉스 용기에 담은 후, 파이렉스 유리 뚜껑을 덮어 1kW 고압 UV 금속 (Fe) 램프를 사용하여 자외선을 조사하였다. 이때 사용된 MB 수용액의 양은 300 ml이고, 자외선의 중심파장은 365 nm이었다. 시편이 놓이는 위치(UV 램프에서 거리 15 cm)에서의 UV 강도는 약 7 mW/cm^2 로 측정(UM-10, Konica Minolta, Japan)되었다. UV 조사 시간에 따라 소량(~3 ml)의 MB용액을 적출하여 UV-vis spectrophotometer (UVmini 1240A, Shimadzu Corp., Kyoto, Japan)를 이용, MB용액의 흡수파장(664 nm)의 감소를 분석하였다. MB 용액의 농도는 아래의 식 (1)과 같이 흡광도와 직접적으로 비례하기 때문에(Beer의 법칙) UV 조사시간에 시간에 따른 MB 용액의 흡광도를 초기 흡광도에 대하여 나누게 되면 농도의 감

소치를 계산할 수 있다.

$$C(t) = k \cdot \text{Abs}(t) \quad (1)$$

C(t)는 UV 조사시간에 따른 MB 수용액의 농도, k는 환산계수, Abs(t)는 UV 조사시간에 따른 흡광도이다. 따라서, 측정된 645 nm MB흡수파장의 초기치 대비 감소치를 계산(C/C₀)하여 시간에 따른 MB용액 분해거동을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 제조된 광촉매 박막과 제조에 사용된 초기 원료 분말의 XRD 분석 결과를 보여준다. 분말은 소량의 루타일상이 혼재된 아나타제 분말로서 강도가 크고 좁은 회절 패턴을 보여준다. 이전의 보고에서 보인바와 같이 이 분말은 1차입자의 평균 입경이 약 2.4 μm을 가지는 입자들로서,¹⁴⁾ 일반적인 광촉매 응용에 사용되는 아나타제상의 광촉매 분말(예: Degussa P-25)들이 평균입경 약 10~30 nm를 가지는데 비하여, 매우 큰 입경을 가진다. 제조된 광촉매 박막의 XRD 패턴은 분말의 결정상과 같은 아나타제 결정상이 주 결정상으로 남아있으나, 분말에 비하여 상대적으로 낮은 강도와 넓은 피크폭을 가지는 것으로 측정되었다. 이는 일반적인 상온 진공 분말 분사공정에서 흔히 나타나는 현상으로서,^{15,16)} 제조된 광촉매막이 나노미터 크기의 다결정으로 이루어 졌음을 나타낸다. 즉, 증착공정중의 높은 기계적 운동 에너지에 의해 입자가 기관과 충돌을 하게 되고, 이 충돌에 의하여 입자는 나노미터 크기로 파괴, 소성변형되어 막을 형성하게 된다. 이때 운동 에너지에 의해 입자는 결정성이 파괴되어 비정질상으로 존재할 수 있음이 알려져 있다.^{15,16)}

제조된 광촉매 막 중에서 두께 약 4 μm를 가지는 시료

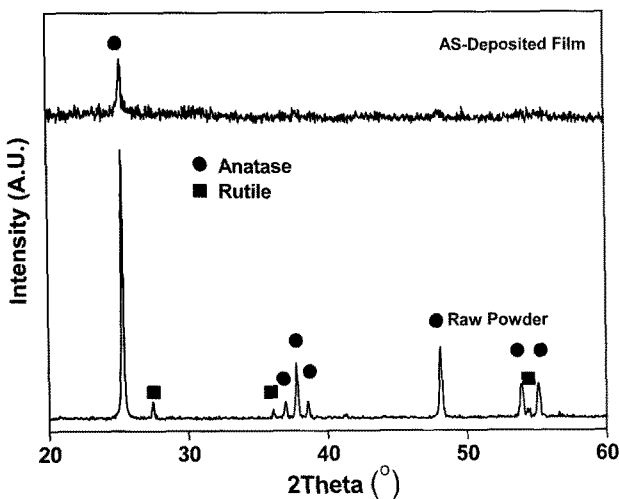


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for TiO₂ powder and TiO₂ film.

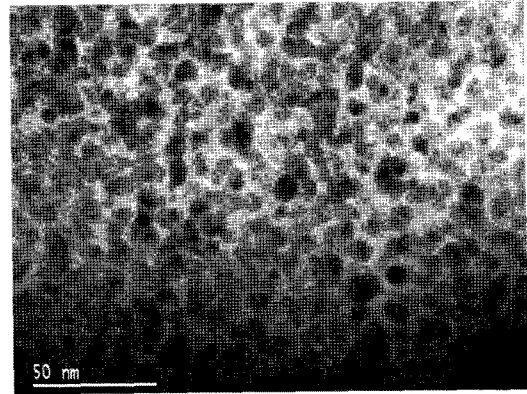


Fig. 3. TEM micrograph of TiO₂ film.

의 TEM 분석 사진을 Fig. 3에 도시 하였다. 전체적으로 수 나노미터에서 30 nm에 이르는 결정립으로 이루어져 있음을 확인 할 수 있으며, 관찰위치에 따른 결정립 크기의 변화는 관찰되지 않았다. 이전의 연구결과에서 상온 진공 분말 분사 공정에 의해 제조된 세라믹 후막의 기관의 수직인 방향에 대해서도 위치에 따른 결정립 크기의 차이가 나지 않는 것으로 관찰 된 바 있다.¹⁷⁾ 따라서 두께가 변화하더라도, 결정립의 크기변화는 없을 것으로 사료된다. 본 TEM 미세구조에서 보이는 바와 같이 광촉매 막은 초기 입자대비 매우 작은 결정립으로 막이 형성되었으며, 이는 앞서 설명한 것과 같은 고속 입자 충돌현상으로 증착시의 강한 운동에너지에 의해 분쇄되었음을 나타낸다. 일반적인 광촉매 입자들이 30 nm 이하의 나노 입자들임을 고려하면 본 연구에서 상온 진공 분말 분사 공정으로 제조된 광촉매막 또한 나노결정립에 의한 광촉매 활성을 충분히 나타낼 수 있을 것을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 증착횟수에 따른 광촉매 막의 두께 변화를 보여준다. 막의 두께는 노즐의 왕복횟수를 변화시킴에 따라

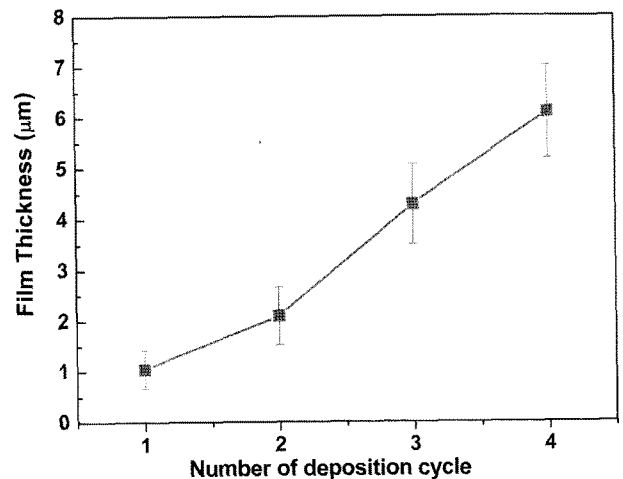


Fig. 4. TiO₂ film thickness as a function of the number of deposition cycles.

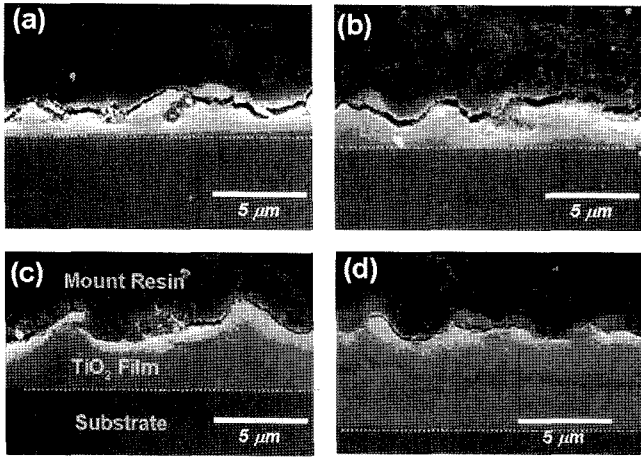


Fig. 5. SEM cross-sectional micrographs of TiO₂ films, (a) 1 μm, (b) 2 μm, (c) 4 μm, and (d) 6 μm - thick.

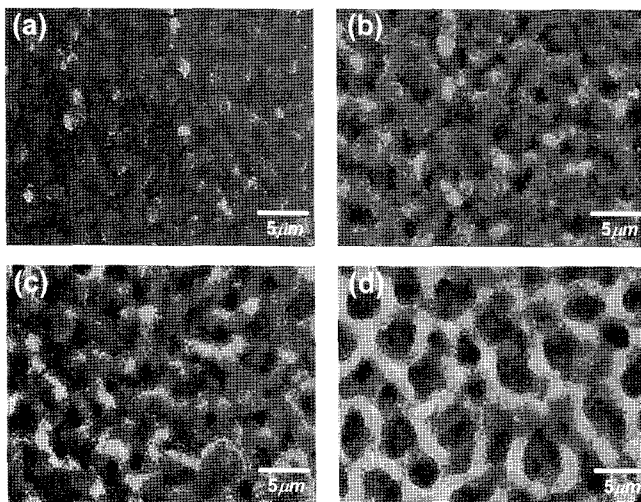


Fig. 6. SEM surface micrographs of TiO₂ films, (a) 1 μm, (b) 2 μm, (c) 4 μm, and (d) 6 μm-thick.

조절할 수 있었고, 한번의 노즐 왕복으로 1 μm 이상의 두께로 막의 두께가 증가됨을 확인 할 수 있다. 기존의 광촉매 박막을 제조하는 방법으로는 분당 수~수십 nm의 매우 낮은 성막속도를 가지고 있지만, 본 방법에 의한 광촉매 막은 분당 수백 nm (50×50 mm 면적을 25 mm 노즐을 사용하여 증착할 경우 ~0.3 μm/분)의 매우 높은 성막속도를 가진다.

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 제조된 막의 단면과 표면의 SEM 미세구조를 각각 보여준다.

단면 미세구조(Fig. 5)에서 보이는 바와 같이 증착횟수가 증가함에 따라 광촉매막의 두께가 증가함을 확인 할 수 있으며, 매우 거친 표면을 가지는 광촉매막이 형성되었음을 볼 수 있다. 또한 기판과의 계면이 강하게 밀착되어 박리나 균열이 존재하지 않으며, 광촉매층의 내부에도 기공이나 내부 균열을 거의 찾아보기 힘들 정도로 밀도

가 높은 광촉매 막이 형성되었음을 확인 할 수 있다. 제조된 광촉매막의 연필경도를 측정 한 결과, 모든 경우에 대하여 9H 이상의 높은 막경도를 가졌다. 증착횟수가 증가함에 따라 광촉매 막의 표면이 점차적으로 거칠어지는 것을 표면 미세구조에서 관찰 할 수 있으며(Fig. 6), 두께 약 4 μm 이상이 되면서 망목구조형상의 거친 표면을 가지는 미세구조가 형성되는 것을 볼 수 있다. 현재 상온 진공 분말 분사공정에 의한 망목구조형상의 미세구조 형성 메커니즘은 명확히 규명되어져 있지 않으나, 초기 분말의 입도를 조절하였을 때, 박막 표면의 미세구조가 변화하는 것으로 보고되고 있으므로¹⁸⁾ 초기분말의 입도에 의한 입자의 미세한 운동에너지 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 추정된다.

일반적으로 광촉매 반응은 광촉매의 표면반응에 의해 이루어지므로 코팅층의 유효 표면적이 증가함에 따라 반응물질과의 접촉면적이 넓어져 활성이 증대될 수 있다.^{1,3,5)} 즉 본 연구와 같이 박막형의 광촉매는 그 표면조도가 클수록(표면이 거칠수록) 광촉매 활성이 우수해 질 수 있다.

광촉매 막의 두께 증가에 따른 표면조도(R_a , R_z , R_{max})의 변화를 Fig. 7에서 보여 주고 있다. 표면 미세구조에서 관찰된 바와 같이 증착횟수가 증가함에 따라 광촉매막의 표면조도는 매우 크게 증가하며, 거의 선형적인 증가 거동을 보인다. 4회 증착을 한 박막의 경우 R_a , R_z , R_{max} 는 각각 0.369, 2.834, 3.850 μm으로 sputtering법이나 sol-gel법 등에 의해 제조된 기존의 광촉매 박막 대비 수십~수백배 이상의 높은 표면 거칠기를 가짐이 확인 되었다.

Fig. 8은 증착 두께에 따른 MB 수용액의 분해거동을 자외선 조사 시간에 따라 분석한 결과를 보여준다. MB수용액은 자외선 조사하에서 자체 분해되는 양이 15% 미만이지만, 상온 진공 분말 분사법으로 제조한 광촉매 시료를 함침하여 광촉매 효과에 의해 분해되는 양은 모든

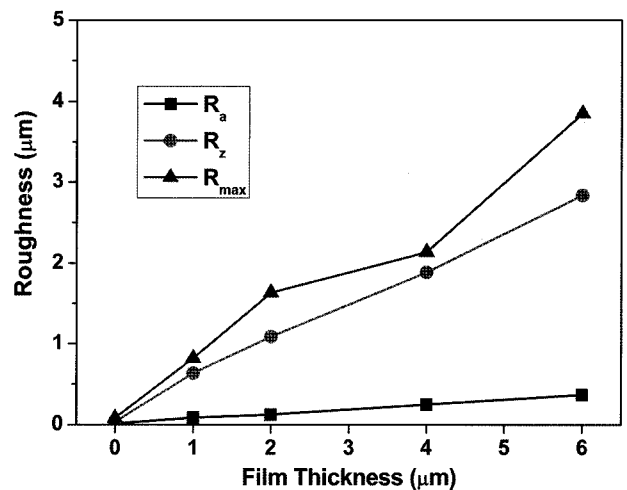


Fig. 7. Surface roughness changes as a function of TiO₂ film thickness.

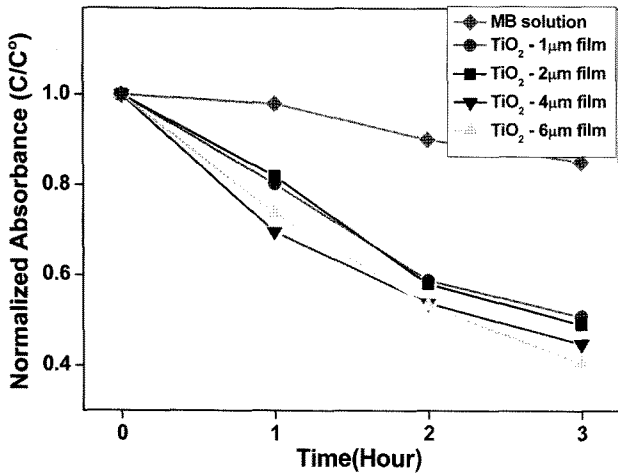


Fig. 8. Photocatalytic decomposition of MB solution by TiO₂ films as a function of UV irradiation time.

경우에 3시간 뒤 45% 이상의 양호한 MB 분해효과를 나타내었다. 특히 광촉매 막의 두께가 두꺼워 질수록 그 효과가 증가하여 본 연구에서 제작된 가장 두꺼운 약 6 μm 두께의 막의 경우 3시간 자외선 조사후에 약 60%의 MB 분해를 보였다. 두께에 따라 증가되는 광촉매 활성은 표면 거칠기의 증가에 의한 것으로 설명될 수 있다. 즉 Fig. 7에서 보인바와 같이 두께가 증가함에 따라 광촉매막의 표면 거칠기가 증가한다. 표면 거칠기의 증가는 광촉매 박막의 유효표면적을 증대시키며, 이는 유기오염물질과의 반응이 일어나는 면적의 증대를 의미한다. 따라서 광촉매 박막과 유기오염물질과의 반응이 촉진되어 상대적으로 빠른 유기물 분해거동을 보이는 것으로 사료된다. 또한 두께 4 μm 이상의 두꺼운 박막의 경우에 1시간의 짧은 시간의 UV 조사에서 얇은 박막 대비 우수한 분해거동을 보인다. 이는 반응의 초기에 거친 표면효과에 의한 유기물의 흡착효과가 부수적으로 이루어져 초기에 상대적으로 빠른 흡광도 감소를 나타낸 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 상온 진공 분말 분사 공정을 통하여 마이크로 크기의 아나타제 TiO₂ 입자를 이용하여 나노 결정립을 가지는 광촉매 박막을 두께를 변화시켜가며 제조하였다. 1 μm/회 이상의 높은 증착 속도를 가짐과 동시에, 증착 횟수를 변화하여 광촉매 박막의 두께를 용이하게 조절할 수 있었다. 두께를 두껍게 함에 따라 광촉매 막의 표면 거칠기가 증가하였으며, 아울러 MB 용액의 분해 속도 또한 향상 되었다. 두께증가에 의한 광촉매 효율 증가는 광촉매 박막의 표면 거칠기가 증가함에 따라 유기 오염물질과의 반응면적이 증대되기 때문으로 분석 되었다.

Acknowledgments

본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업인 '고효율 광촉매 나노 복합 코팅소재 및 응용기술 개발'과제의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **30** [9] 69-96 (1995).
2. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, **238** 37-8 (1972).
3. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** [12] 8269-85 (2005).
4. S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich, M. Tanemura, Y. Mori, S. Toh, and K. Kaneko, "Fabrication and Characterization of Anatase/Rutile-TiO₂ Thin Films by Magnetron Sputtering: A Review," *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **6** [1] 11-7 (2005).
5. M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, "Recent Developments in Titanium Oxide-based Photocatalysts," *Appl. Catal. A*, **325** [1] 1-14 (2007).
6. M. R. Elahifard, S. Rahimnejad, S. Haghghi, and M. R. Gholami, "Apatite-Coated Ag/AgBr/TiO₂ Visible-Light Photocatalyst for Destruction of Bacteria," *J. Am. Chem. Soc.*, **129** [31] 9552-53 (2007).
7. K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, and T. Watanabe, "A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **130** [5] 1676-80 (2008).
8. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, **293** [5528] 269-71 (2001).
9. J. O. Carneiro, V. Teixeira, A. Portinha, A. Magalhães, P. Coutinho, C.J. Tavares and R. Newton, "Iron-doped Photocatalytic TiO₂ Sputtered Coatings on Plastics for Self-cleaning Applications," *Mat. Sci. Eng. B*, **138** [2] 144-50 (2007).
10. Z. Liu, X. Zhang, T. Murakami, A. Fujishima, "Sol-gel SiO₂/TiO₂ Bilayer Films with Self-cleaning and Antireflection Properties," *Sol. Ener. Mater. and Sol. C.*, **92** [11] 1434-38 (2008).
11. D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. K. Lee, and D. Park, "Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition," *J. hazardous materials*, **73** [2] 199-206 (2000).
12. S.-C. Jung and N. Imaishi, "Preparation, Crystal Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films by Chemical Vapor Deposition," *Kor. J. Chem. Eng.*, **18** [6] 867-72 (2001).
13. U. Backman, A. Auvinen, and J. K. Jokiniemi, "Deposition of Nanostructured Titania Films by Particle-Assisted MOCVD," *Surf. Coat. Tech.*, **192** [1] 81-7 (2005).

14. J. Ryu, D.-S. Park, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, K.-Y. Kim, and H.-S. Yun, "Photocatalytic TiO₂ Thin Films by Aerosol-deposition: From Micron-sized Particles to Nano-grained Thin Film at Room Temperature," *Appl. Catal. B*, **83** [1] 1-7 (2008).
15. J. Akedo, "Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature :Densificatiion Mechanism of Ceramic Layer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 1834-39 (2006).
16. J. Ryu, J.-J. Choi, B.-D. Hahn, D.-S. Park, W.-H. Yoon, and K.-H. Kim, "Fabrication and Ferroelectric Properties of Highly Dense Lead-free Piezoelectric (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Thick Films by Aerosol Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **90** 152901 (2007).
17. J. Ryu, K.-Y. Kim, B.-D. Hahn, J.-J. Choi, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Park, and C. Park, "Photocatalytic Nano-composite Thin Films of TiO₂-β-Calcium Phosphate by Aerosol-Deposition," *Catal. Comm.*, in print.
18. B.-D. Hahn, D.-S. Park, J.-J. Choi, J. Ryu, W.-H. Yoon, B.-K. Lee, D.-S. Shin, and Hyoun-Ee Kim, "Surface Roughness Control of Biocompatible Hydroxyapatite Coating Using Room Temperature Powder Spray in Vacuum," *Surf. Coat. Tech.*, submitted.