

## 광촉매 $\text{TiO}_2$ 함유 $\text{ZrO}_2$ 박막의 초친수성

정 기 욱\* · 이 태 규 · 문 종 수\*

경남대학교 신소재공학과

\*경남대학교 대학원 재료공학과

## Super Hydrophilic Properties of $\text{ZrO}_2$ Thin Film Containing $\text{TiO}_2$ Photo-Catalysis

Ki-Uk Jung\*, Tea-Gu Lee and Chong-Soo Mun\*

Dept. of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea

\*Dept. of Material Science and Engineering, Kyungnam University, Masan, Korea

(2008년 3월 15일 접수 : 2008년 4월 10일 채택)

**ABSTRACT** A  $\text{ZrO}_2$  coating solution containing  $\text{TiO}_2$  photo-catalysis, which is transparent in visible light, was prepared by the hydrolysis of alkoxide, and thin films on the  $\text{SiO}_2$  glass substrate were formed in a dip-coating method. These thin films were heat-treated at temperatures ranging from  $250^\circ\text{C}$ – $800^\circ\text{C}$  and their characteristics were subjected to thermal analysis, XRD, spectrometry, SEM, EDS, contact angle measurement, and AFM. Tetragonal  $\text{ZrO}_2$  phase was found in the thin film heat treated at  $450^\circ\text{C}$ , and anatase  $\text{TiO}_2$  phase was detected in the thin film heat-treated at  $600^\circ\text{C}$  and above. The thickness of the films was approximately 300 nm, and the roughness was 0.66 nm. Thus, the film properties are excellent. The films are super hydrophilic with a contact angle of  $4.0^\circ$ ; moreover, they have self-cleaning effect due to the photo catalytic property of anatase  $\text{TiO}_2$ .

**Key words**  $\text{ZrO}_2$  film, dip-coating, super hydrophilic, photo-catalysis, self-cleaning effect

### 1. 서 론

일반적으로  $\text{ZrO}_2$ 는 열에 의하여 기전력을 발생시키고, 높은 산소이온전도성을 나타내며, 물리적·화학적으로 안정한 우수한 내구성을 가지는 물질<sup>1,2)</sup>로 고온필터, 보호막, 부식방지 코팅재로 사용하기에 적합하다. 그리고 강도, 인성 및 특정 파장영역에서의 우수한 투광성, 화학적 성질을 이용하여 회로용으로 사용되었을 때 낮은 소비전력을 나타냄으로 센서, 유전체, 수소제조, 유리산업 등에 광범위하게 활용되고 있다.<sup>3-5)</sup> 특히 금속 미립자를 분산시킨 박막은 큰 광학적 비선형성과 빠른 응답속도 그리고 특정 파장 영역에서의 우수한 투광성 등의 장점이 많아 정보화 시대의 필수재료로 크게 기대되고 있다.<sup>6-13)</sup>

그리고,  $\text{TiO}_2$ 는 종래의 전통적 세라믹스의 백색안료, 촉매, 유백제 및 전자소자 등의 주 구성 성분으로 널리 이용되고 있으며, 최근에는 특유의 광화학반응에 의한 특성 때문에 나노 미립자나 박막화에 의하여 다양한 기능을 실현시켜 실용화하는 연구가 활발하게 이루어지고 있어, 많은 제품들이 개발되고 있다.<sup>14-17)</sup> 페로브스카이트 구조를 가진 복합 산화물계의 중요한 성분일 뿐 아니라, 태

양에너지를 광전기화학적으로 변환하여 물을 전기분해시키는 반도체전극과 자외선에 의한 강한 산화력으로 활성 산소를 생성시키는 광촉매<sup>18-25)</sup> 기능을 나타내는 매우 유용한 재료이다. 또한 여러 가지 가스에 대한 표면 감응성이 뛰어나기 때문에 가스센서<sup>26,27)</sup>로 응용되고 있는 이외에 유리, 필름, 소결체에서 첨가제로서의 영향에 대한 연구들<sup>28-30)</sup>도 진행되고 있다.

이와 같이,  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{TiO}_2$  산화물 박막에 각각에 대한 연구들은 위에서 언급한 바와 같이 다방면에서 이루어지고 있지만, 이들을 혼합하여 이성분산화물로 하여 새로운 기능성을 발휘하도록 하는 분야에 관한 연구들은 그렇게 많이 이루어지지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 zirconium propoxide ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ )와 titanium iso-propoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ )의 가수분해로 얻어진  $\text{ZrO}_2$ 와  $\text{TiO}_2$  용액을 적당한 비율로 혼합하여  $\text{SiO}_2$  유리 기판에 dip-coating 프로세스로 박막을 입혀, 공기분위기 중에서  $250^\circ\text{C}$ – $800^\circ\text{C}$  열처리하여 열분석(TG/DTA), X-선회절분석(XRD), 분광분석(UV-VIS Spectrometer), 미세구조(FE-SEM), EDS분석, 그리고 접촉각과 표면 거칠기(Atomic Force Microscope) 측정 등을 통한 박막의 특성분석을 행하여 새로운 기능성 재료로 활용 가능성을 조사하는데 목적을 두었다.

\*Corresponding author

E-Mail : csmior@kyungnam.ac.kr (C. S. Mun)

**Table 1.** Composition of ZrO<sub>2</sub>-sol.

	(mol. ratio)				
	Zr(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>
ZrO <sub>2</sub> Sol	1	4	8	0.11	1

**Table 2.** Composition of TiO<sub>2</sub>-sol.

	(mol. ratio)	
	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
TiO <sub>2</sub> Sol	1	4

## 2. 실험 방법

졸-겔법의 가수분해반응에서 ZrO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 성분 공급을 위해 사용한 출발물질로 시판용 zirconium poropoxide (Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), titanium iso-propoxide(Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)을 선택했으며, 촉매로 nitric acid(HNO<sub>3</sub>), 용매는 ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)을 사용하고, acetyl acetone (AcAc)를 안정한 졸의 제조를 위한 첨가제로, 그리고 H<sub>2</sub>O는 2차 증류수를 사용하였다. 금속 알콕시이드의 경우 강한 가수분해성을 나타내고 특히 수분, 빛, 열에 의해 쉽게 반응하므로, 대기 중에서 안정된 졸 제조를 위해서 물과 에탄올의 양을 조절하여 첨가하고, 이에 AcAc을 1 mol로 고정하여 첨가하였다. ZrO<sub>2</sub>졸과 TiO<sub>2</sub>졸 제조를 위한 조성은 각각 Table 1, Table 2와 같다.

두 금속 알콕시이드를 동시에 가수분해 시킬 경우 가수분해 속도 차이에 의해 반응 후 생성물의 부분적으로 농도구배를 일으키므로 ZrO<sub>2</sub>졸과 TiO<sub>2</sub>졸을 독립적으로 가수분해하였다. 가수분해반응 후 가장 안정된 ZrO<sub>2</sub>졸에 TiO<sub>2</sub>졸을 각각 1wt%, 7wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt% 혼합하여 코팅용액을 제조하였다.

Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>는 대기 중의 수분에 매우 민감하여 졸 제조시 쉽게 침전물이 생기고, 저온 하에서도 반응성이 매우 커서 공기나 용매 중의 적은 수분만으로 급격하게 가수분해되므로 안정성을 높이기 위해서 킬레이팅 에이전트로 AcAc를 사용하여 졸을 제조하였다. 금속 알콕시이드 1 몰에 대해 증류수와 4 몰의 에탄올로 희석하고, AcAc 1 몰을 용액에 첨가한 후 상온에서 약 30분간 교반기로 서서히 교반하였다. 가수분해 속도조절을 위해 에탄올 용매에 AcAc를 첨가한 혼합용매로 금속 알콕시이드를 용해시켜 투명한 옐로우색의 졸을 얻을 수 있었다. 졸의 점도가 높으면 1회 코팅 시 막의 두께가 600 nm 이상의 값을 나타내며, 상온건조만으로도 박막표면의 균열을 일으키므로 2.0 cP 이하의 점도를 유지하도록 에탄올과 1:1의 비율로 혼합하고 최종적으로 HNO<sub>3</sub>를 첨가하여 약 3시간 동안 교반하면서 대기 중에서 안정한 ZrO<sub>2</sub>졸을 합성하고, 여기에 에탄올과 혼합한 TiO<sub>2</sub>졸을 제조하여 조성

의 비율로 각각 첨가하여 코팅용 ZrO<sub>2</sub> 용액을 제조했다. 제조된 코팅용액은 딥-코팅을 위한 시간경과에 따른 가장 안정된 용액을 선정하기 위해 점도변화를 측정하였다. 점도계(Model Brookfield DV-II+)로 정치시간 경과에 따른 점도변화를 조사하였다.

코팅용 기판은 500°C 이상의 고온 열처리에도 견딜 수 있는 SiO<sub>2</sub> 유리를 사용하였고, 기판은 코팅하기 전 불순물 제거 및 코팅용액과 기판사이의 부착성을 향상시키기 위해 소정의 세척과정<sup>31)</sup>을 거쳤다.

겔 막은 세척과정을 거친 기판을 코팅용액에 침적시키고, 인상속도 3 cm/min로 인상하는 딥 코팅 프로세스로 제조하였다. 코팅된 막은 공기분위기에서 250~800°C까지 각 온도에서 30분간 열처리하였다. 겔의 열처리과정 중의 열적변화거동을 측정하기 위하여 시차열분석기 TG/DTA (SDT 2960, TA Instrument, U.S.A)를 사용하여 상온에서 1300°C까지 승온속도 20°C/min로 열분석을 행하였다. 그리고 박막의 결정전이거동을 확인하기 위하여, X-선회절장치(X'Pert APD system, Philips PW1823, Netherland)를 사용하여 Cu-Kα, 40 kV, 30 mA, step size 0.04의 측정조건으로 2θ는 10~80° 범위에서 X-선회절분석을 행하였다. 그리고 근자외분광분석기(UV-visible spectrometer, shimadzu, UV-1201, Japan)로 광 흡수특성을 조사하고, 박막의 표면 상태와 막 두께 등의 미세구조를 조사하기 위하여 전계방사형주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-4200, Japan), 그리고 원자력간현미경을 사용하여 표면 거칠기를 관찰하였으며, 이때 정확도를 높이고자 EDS 분석을 병행하였다. 또한 표면의 친수성 확인을 위해 접촉각측정장치(GBX, N° Series : 326100401, France)를 사용하여 물의 접촉각을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

(Zr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>)는 대기 중의 수분에 매우 민감하여 빠른 반응을 일으키므로 물과 에탄올 양의 조절만으로도 투명하고 균질한 졸을 제조할 수 있었다.

ZrO<sub>2</sub> 졸 제조에서 물과 에탄올의 양을 조절하여 가수분해시켜 일정시간 정치한 후 시간대별로 각각 점도변화를 측정하였다. 1시간 경과된 초기점도는 물의 양이 상대적으로 많았던, 조성의 경우 6~7.00 cP의 값으로 높은 점도를 나타내었고, 그 밖의 모든 조성에서도 역시 높은 값을 가지며 72시간이 경과하여도 점도 변화가 나

타나지 않고 안정한 상태를 유지하였다. 그래서 딥-코팅에 가장 알맞은 4.0 cP 이하의 값을 가지는 조성의 ZrO<sub>2</sub> 졸을 선정하였다. 가장 안정된 조성의 ZrO<sub>2</sub> 졸에 TiO<sub>2</sub> 졸을 1 wt%, 7 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 첨가하여 코팅용액의 시간경과에 따른 점도변화를 정시시간별로 각각 측정하였다. 측정결과 모든 조성에서 초기점도 2.0 cP의 값을 나타냈고, 특히 20 wt%의 TiO<sub>2</sub>를 혼합한 조성에서 약 71시간의 경과에도 점도가 변화하지 않는 안정한 상태를 유지하였다. 일반적으로 점도가 이와 같은 범위에서 시간의 경과에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우 박막의 코팅조건에 알맞은 안정한 용액으로 사용할 수 있어 딥-코팅법에 아주 적합한 것으로 알려져 있다.<sup>32)</sup>

가수분해 후 용액의 상태를 육안으로 관찰한 결과 제조된 용액은 투명하고 상당한 시간이 경과하여도 침전 생성 없이 안정한 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

박막의 열적거동을 직접 측정하는 것은 매우 어렵기 때문에 TiO<sub>2</sub>를 혼합시킨 ZrO<sub>2</sub>졸을 겔화시켜 건조 후 열분석을 행하였다. Fig. 1에 시차열분석과 열중량분석을 행한 결과를 나타냈다. 상온에서 1300°C까지 승온속도 20°C/min로 열분석을 행한 결과 열중량감소는 약 86% 정도를 나타내었다. 120°C 부근에서 첨가제로 사용된 AcAc

의 연소반응에 의한 강한 발열반응을 나타내었으며, 400°C 부근까지 나타나는 완만한 중량감소와 약한 발열피크는 겔 분말 중의 유기물의 연소반응에 기인한 것으로 판단된다. 450°C에서는 비정질상에서 tetragonal의 ZrO<sub>2</sub> 결정화에 의한 발열피크가 관찰되는데, 이는 졸-겔법에 의하여 400~500°C의 비교적 낮은 온도범위에서 cubic 또는 tetragonal상의 ZrO<sub>2</sub>를 제조할 수 있다는 보고와 일치하였다.<sup>32,33)</sup> 600°C 이상에서 나타나는 발열피크는 anatase상

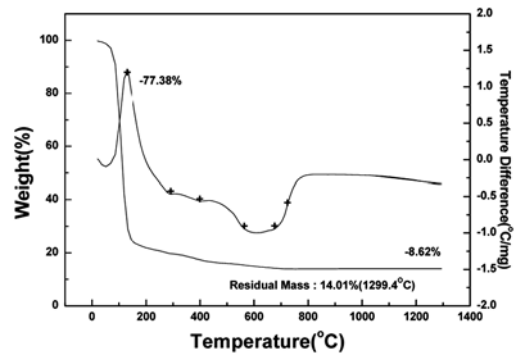


Fig. 1. TGA and DTA curves of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> gel.

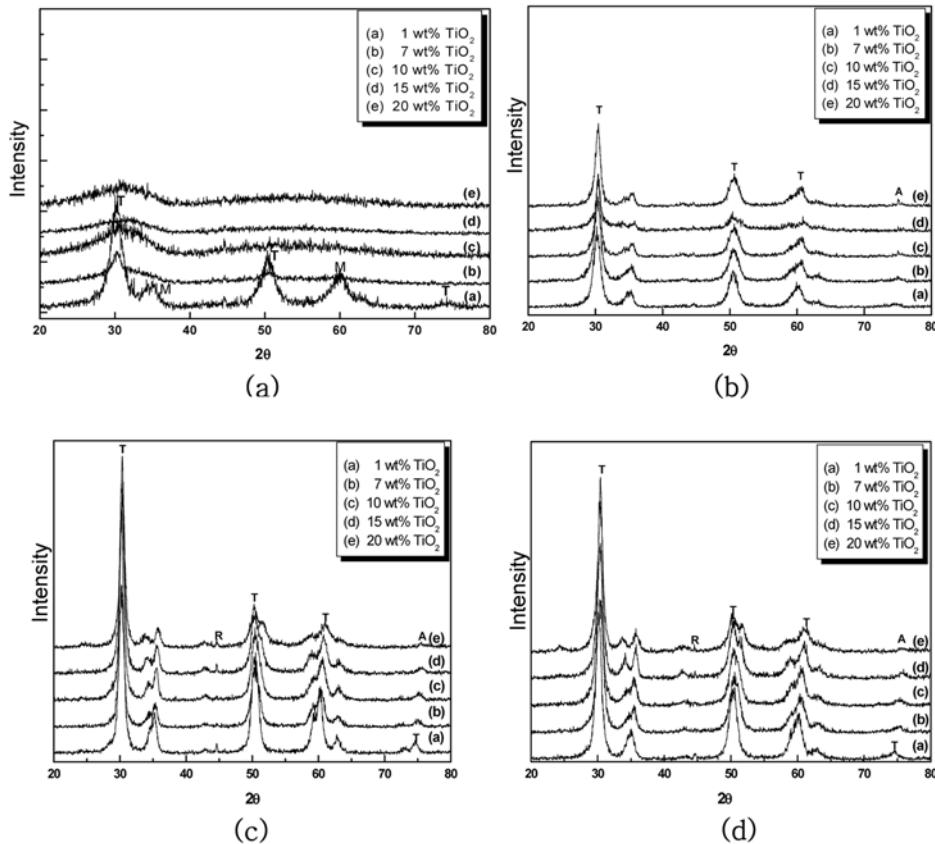


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> gel heat-treated at each temperatures for 30 min. (a) 450°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C

과 rutile상의  $\text{TiO}_2$  결정 전이에 의한 것으로, 다음의 XRD 분석결과에서 확인 가능하였다.

$\text{ZrO}_2$  용액에 1 wt%, 7 wt%, 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%의  $\text{TiO}_2$ 를 첨가시킨  $\text{ZrO}_2$  건조겔을 250°C, 350°C, 450°C, 600°C, 700°C, 800°C의 온도에서 각각 30분간 열처리하여 엑스선 회절분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

모든 조성의 250°C, 350°C에서 열처리한 시료에서 비정질상이 관찰되었고, 450°C이상의 온도에서 결정상을 일부 확인할 수 있었다. 450°C에서 tetragonal상의  $\text{ZrO}_2$ 가 생성되었으며, 열처리온도가 증가할수록 강한 피크를 나타내었다. 600°C에서 anatase상의  $\text{TiO}_2$ 를 확인했으며, 700°C, 800°C에서는 anatase상이 다소 약해지고 rutile상의 결정전이를 관찰할 수 있었다. 열처리온도가 높아짐에 따라 76.0°에서 관찰되는 anatase상이 다소 강해지는 경향을 나타내는데 이는 74.0°에서 나타나는 tetragonal상  $\text{ZrO}_2$ 의 피크가 shift 하여 76.0°의 anatase상과 피크 중첩이 일어나기 때문으로 추측된다.

Fig. 3은 열처리온도에 따른  $\text{TiO}_2$  첨가  $\text{ZrO}_2$  박막의 물에 대한 접촉각을 측정한 결과이다. XRD 결과 비정질상을 나타낸 250°C, 350°C와 tetragonal상만을 나타낸 450°C 열처리 막의 경우 모든 조성에서 40~70° 범위의 값을 가지며 높은 접촉각을 나타내었다. 600°C 이상의 온도에서 열처리한 막은 40°이하의 친수성 값을 나타내고, 특히 700°C와 800°C에서 열처리한 막의 접촉각보다도 작은 값을 나타내었다. 열처리온도가 높아짐에 따라 접촉각이 다시 증가하는 것은 600°C에서 생성된 anatase상  $\text{TiO}_2$ 가 열처리온도가 높아짐에 따라 rutile상으로 결정 전이를 일으키며 광흡수성이 낮아진 것으로 판단된다.

Fig. 4는 가장 낮은 접촉각을 나타낸 600°C 열처리 박막의  $\text{TiO}_2$  첨가량에 따른 접촉각을 나타낸 것이다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 20 wt%의  $\text{TiO}_2$ 를 첨가한 박막이 접촉각이 가장 낮은 4.0°의 초친수성 값을 나타냈다. 제조된  $\text{TiO}_2$  첨가  $\text{ZrO}_2$  박막의 물에 대한 접촉각과 다른 세라믹기판들의 측정값을 비교한 결과는 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 (a)는 시중에 시판되고 있는 타일, (b)는 slide glass, (c)는  $\text{TiO}_2$ 를 함유한  $\text{ZrO}_2$  박막, (d)는 alumina 기판에 대한 접촉각으로,  $\text{TiO}_2$ 를 함유한  $\text{ZrO}_2$  박막의 접촉각이 4.0°로 가장 작은 값으로 측정되었으며, 이는 제조한 박막이  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매반응에 기인하는 초친수성을 가지는 것을 의미한다. 이러한 초친수성 박막은 self-cleaning 효과를 기대하는 제품에 활용 가능할 것으로 생각된다.

광촉매기능을 발휘하기 위해서는 자외선을 흡수하는 것이 필요하다. 산화티타늄의 경우 380 nm 이하의 파장영역에서 흡수단을 가짐으로써 광촉매반응에 의한 self-cleaning 효과가 예측된다. 그래서 4.0°의 초친수성을 나타낸  $\text{TiO}_2$ 를 함유한  $\text{ZrO}_2$  박막의 광 흡수율을 확인하기 위하여 분

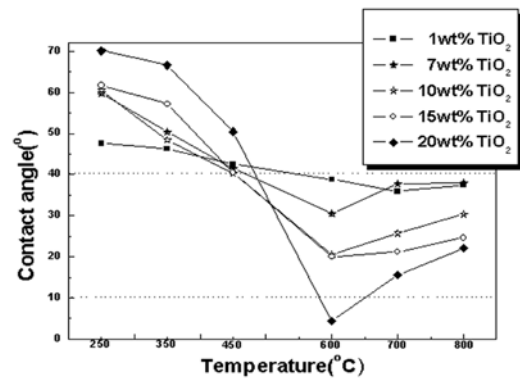


Fig. 3. Contact angles of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  thin films heat-treated at each temperature for 30 min.

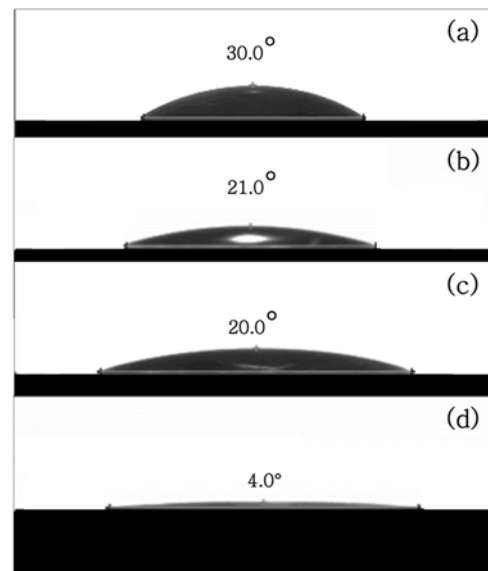


Fig. 4. Contact angle images of  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  thin films with various  $\text{TiO}_2$  concentration heat-treated at 600°C for 30 min. (a) 7 wt%  $\text{TiO}_2$ , (b) 10 wt%  $\text{TiO}_2$ , (c) 15 wt%  $\text{TiO}_2$ , (d) 20 wt%  $\text{TiO}_2$ .

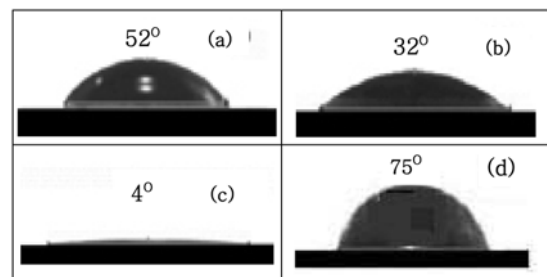


Fig. 5. Comparison of contact angles of water on various substrate including  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  thin film. (a) slide glass, (b) tile, (c)  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  thin film, (d) alumina substrate.

광분석을 행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 일정한 온도 600°C에서 1시간, 3시간, 5시간, 7시간으로 열처리시간을 다르게 하여 측정한 결과, 열처리시간이 길어질수록 자외선 영역으로 약간의 이동(blue shift)현상이 나타났으나, 광 흡수율에는 큰 변화를 나타내지 않았다. 가시광선영역에서 일정하게 투과되던 빛이 400 nm 이하의 자외선영역에서 광 흡수단을 형성하고 있다. 이는 350~400 nm 파장영역에서 anatase상 TiO<sub>2</sub> 자체의 광에너지 흡수단영역과 일치한다는 사실에서 TiO<sub>2</sub> 광촉매반응에 기인하는 것으로 해석되는 self-cleaning효과를 확인할 수 있었다.

초친수성 TiO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub> 박막의 표면미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 제조한 TiO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub> 코팅용액의 점도가 3.0 cP 이상 값을 나타낼 때 딥-코팅 후 상온건조만으로도 막의 균열이 생겼으나, 에탄올과 AcAc를 1:1로 첨가한 점도

가 2.0 cP인 코팅용액으로 코팅한 막은 균열 없이 균질한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 7(a)). 막의 두께는 1회 코팅으로 약 300 nm를 나타내었고(Fig. 7(b)), 균질하게 관찰된 막 표면은 Fig. 8의 EDS분석결과와 같이 ZrO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub> 성분으로 이루어졌음이 확인할 수 있었다.

20 wt% TiO<sub>2</sub>가 첨가된 ZrO<sub>2</sub> 박막의 나노스케일의 표면 상태(거칠기)를 관찰하기 위해 600°C에서 열처리하여 원자력간현미경관찰을 행한 결과는 Fig. 9와 같다. 직경 5  $\mu$ m 사이즈, 10  $\mu$ m 사이즈로 관찰한 결과 각각 point line의 평균 roughness 값은 0.65 nm, 0.68 nm이었고, 이러한 결과로부터 표면상태가 균일하면서 막질이 매우 우수한 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

졸겔법의 딥-코팅방법으로 TiO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub> 박막을 제조한 후, 일정한 온도로 열처리하여 여러 가지 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

TiO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub> 코팅용액 제조에서 acetylacetone의 첨가로 대기 중에서 2.0 cP 이하의 점도를 유지했고, 72 시간 이상 용액의 투명성과 균일성이 지속되어, 균열이 없고 막질이 우수한 TiO<sub>2</sub>를 함유한 ZrO<sub>2</sub> 박막제조가 가능하였다. TiO<sub>2</sub>를 첨가시킨 ZrO<sub>2</sub> 겔의 350°C 이하의 열처리에서는 비정질상으로 존재하나, 450°C에서는 tetragonal상의 ZrO<sub>2</sub>가 관찰되었고, 600°C 이상에서는 anatase상의 TiO<sub>2</sub> 결정이 생성되었다. 20 wt%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 박막은 600°C 정도의 열처리로 접촉각 4.0°의 초친수성을 나타내며, 막의 두께는 약 300 nm, 표면 거칠기는 0.66 nm 내외로 표면상태가 양호하고 우수한 막질을 나타내었다. 광 흡수스펙트럼에서의 자외선 영역인 파장 380 nm 부근의

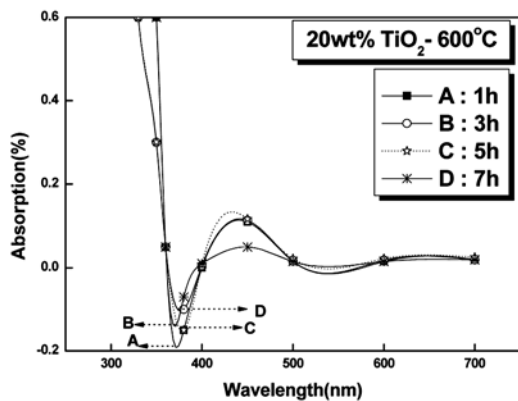


Fig. 6. UV-VIS absorption spectra of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films heat-treated at 600°C for various holding time.

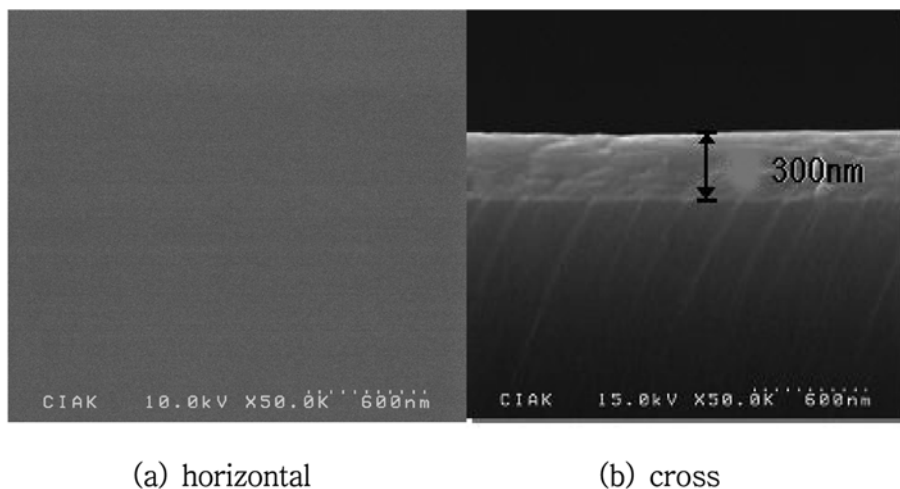


Fig. 7. FE-SEM micrograph of horizontal plane and cross section showing the thickness of ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films heat-treated at 600°C for 30 min.

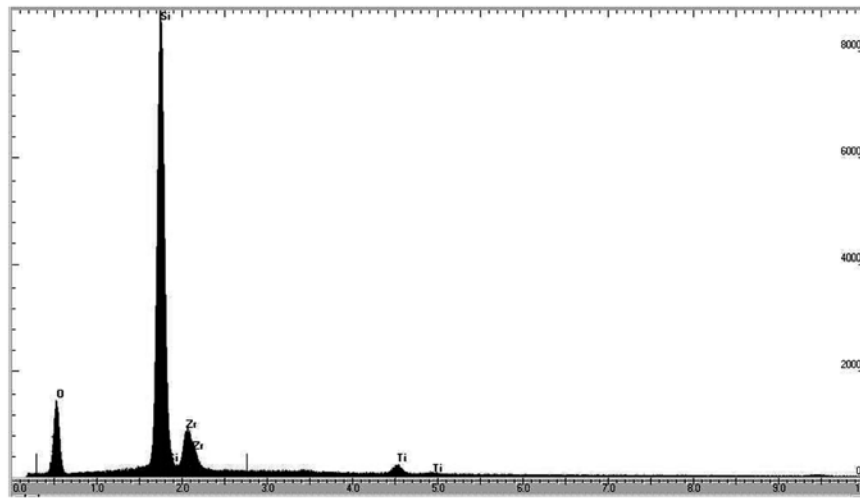
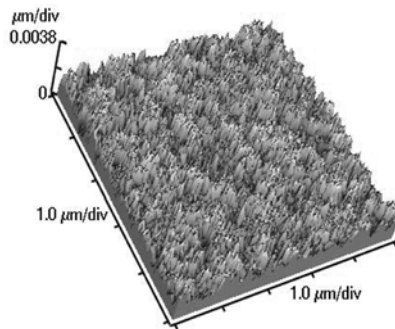
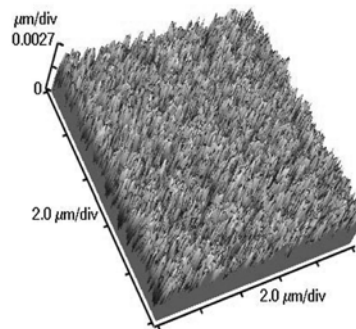


Fig. 8. EDS pattern of  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  thin film heat-treated at  $600^\circ\text{C}$ .



(a) scan rate 0.7 Hz 5  $\mu\text{m}$  size



(b) scan rate 0.9 Hz 10  $\mu\text{m}$  size

Fig. 9. AFM topography of the  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  thin film heat-treated at  $600^\circ\text{C}$  for 30 min.

광흡수단이 관찰되어 anatase상  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매반응에 의한 self-cleaning 효과를 기대할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2006학년도 경남대학교 학술진흥연구비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. S. Y. Bae, H. S. Choi, S. Y. Choi and Y. J. Oh, *Ceram. International*, **26**, 213 (2000).
2. W. Huang and J. Shi, *J. Sol - Gel Sci. and Tech.*, **20**, 145 (2001).
3. A. Stamper, D. W. Greve, D. Wong, and T. E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(20), 1746 (1998).
4. K. D. Kim, D. G. Shin, Y. A. Cho, J. S. Jeon, D. S. Choi, and J. J. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**(3), 234 (1999).
5. K. D. Kim, Y. A. Cho, D. G. Shin, J. S. Jeon, D. S. Choi, and J. J. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**(2), 155 (1999).
6. D. H. Austen, T. K. Gustafson, A. E. Kaplan, P. L. Kelly, and Y. R. Shen, *Appl. Opt.*, **26**, 211 (1987).
7. N. Peyghambarian and S. W. Koch, *Semiconductor Nonlinear Materials*, in *Nonlinear Photonics*, eds. H. M. Gibbs et al., p. 7, Springer Verlag, Berlin (1990).
8. J. Matsuoka, R. Naruse, H. Nasu and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **218**, 151 (1997).
9. K. M. Kim, H. S. Park and C. S. Mun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(11), 897 (1993).
10. C. S. Mun, J. B. Kang and K. M. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(12), 1353 (1996).
11. C. S. Mun, B. R. Jo and B. S. Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(8), 650 (2002).
12. C. S. Mun, and S. M. Lee, Kang, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**(4), 219 (2003).
13. C. S. Mun and S. M. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**(5), 475 (2003).
14. K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, and A. Morita, *J. Am Ceram. Soc.*, **72**, 1465 (1989).
15. S. Hirano and K. Kato, *Adv. Ceram. Mater.*, **3**(5), 503 (1988).

16. T. Murakata and S. Sato, *J. Mater. Sci.*, **27**, 1567 (1992).
17. C. Sakurai and T. Fukui, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 1061 (1993).
18. M. Takahashi and M. Kume, *J. Mater. Sci.*, **24**, 243 (1989).
19. T. Yoko, K. Kamiya, A. Yuasa, K. Tanaka, and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 483 (1989).
20. K. Lee, N. H. Shin, H. G. Lee, and S. J. Kim, *Kor. J. Mater. Res.* (in Korean), **14**(9), 634 (2004).
21. D. S. Kim, D. H. Park, G. D. Kim, and S. Y. Choi, *Metals and Mater. International*, **10**(4), 361 (2004).
22. H. K. Yoo, J. K. Lee, K. H. Hwang, D. S. Seo, H. S. Kang, H. S. Bae, and W. W. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **39**(6), 535 (2002).
23. M. Y. Jung, Z. Y. Lee, and H. J. Son, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **39**(6) 252 (2002).
24. S. J. Kim, N. H. Lee, K. Lee, and C. J. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **42**(7), 461 (2005).
25. J. K. Han, F. Saito, J. G. Park, and B. T. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **42**(1), 7 (2005).
26. Y. C. Yeh, T. Y. Tseng, and D. A. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1472 (1989).
27. S. I. Park, D. Y. Lee, M. H. Lee, S. J. Lee, and B. Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **42**(8), 548 (2005).
28. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Wiley, New York, Chapter 13 (1990).
29. N. J. Arfsten, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 243 (1984).
30. Y. S. Han and J. K. Park, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korean), **41**(7), 548 (2004).
31. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel science*, Wiley, New York (1990).
32. D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3993 (1978).
33. K. Vorotilov, V. Petrovsky and V. Vasiljev, *J. Sol-Gel Sci.*, **5**, 173 (1995).
34. I. Strawbridge and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 366 (1986).
35. H. Dislich, *Thin Solid Films*, **90**, 295 (1982).
36. T. Yoko, *Surface* (in Japan), **24**(3), 131 (1986).
37. T. Yoko and S. Sakka, *Manual of Optical Thin Film Technology* (in Japan), Tokyo, Optronics Co., 113 (1989).
38. L. E. Scriven, *Better Ceram. Through Chem.*, 717 (1988).
39. B. H. Kim, K. Hong and H. Y. Cho, *J. Kor. Ceram. Soc.* (in Korea), **31**(7), 804 (1994).
40. C. S. Mun, *Science of Sol-Gel*, Kyungnam University Press (in Korean), 109 (1998).
41. A. Atta, P. K. Biswas, and D. Ganguli, *Thin Solid Films*, **197**, 187 (1991).