

졸-겔법에 의한 SiO₂-TiO₂ 박막의 초친수성

박민정 · 이경석 · 강종봉* · 문중수*†

경남대학교 대학원 재료공학과

*경남대학교 신소재공학과

Super Hydrophilic Properties of SiO₂-TiO₂ Thin Film Prepared by Sol-Gel Method

Min-Jung Park, Kyoung-Seok Lee, Jong-Bong Kang* and Chong-Soo Mun*†

Department of Material Science and Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(2007년 1월 22일 받음, 2007년 2월 27일 최종수정본 받음)

Abstract TiO₂-solution was added in SiO₂-solution by various composition. SiO₂-TiO₂ thin films were obtained by the dip-coating method on the SiO₂ glass substrates, and then heat-treated at various temperature. Nano-size TiO₂ particles dispersed SiO₂-TiO₂ films showed absorption peak by quantum size effect at short wavelength region 350~400 nm, which made them good candidates for non-linear optical materials and photo-catalytic materials. The thickness of SiO₂-TiO₂ films were 300~430 nm. The contact angle of SiO₂-TiO₂ films for water was 5.3~47.9°, and therefore it is clear that SiO₂-TiO₂ films have super hydrophilic properties and the self-cleaning effects.

Key words Quantum size effect, photo-catalytic, super hydrophilic, self-cleaning effect.

1. 서 론

일반적으로 박막을 제조하는 방법에는 졸-겔법, 스퍼터링법, 증착법 등이 사용되고 있지만, 졸-겔법은 원료물질이 액체 상태에서 혼합되므로 고순도의 균질한 박막을 얻을 수 있으며, 박막형성온도가 낮고, 스퍼터링이나 화학증착법(CVD) 등에 비해서 상대적으로 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공을 유지할 필요 없으므로 장치가 간단하고, 유지비용이 적게 드는 장점을 가지고 있다. 그리고 다른 박막제조방법에 비하여 박막 층의 두께가 균일하고, 다양한 조성의 박막제조가 가능하므로 많은 연구자들의 관심을 모으고 있다.^{1,3)}

금속 알콕사이드를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통하여 박막을 제조할 경우, 졸이 겔화되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성 및 표면조도의 악화, 잔류응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 전구체의 농도 등을 조절하여 극복할 수 있다.^{4,10)}

TiO₂는 Perovskite 구조를 가진 복합 산화물계의 중요

한 성분일 뿐만 아니라, 태양에너지를 광전기화학적으로 변환하여 물을 전기분해 시키는 반도체 전극과 광촉매로 사용되는 매우 유용한 재료이다. 일반적으로 광촉매는 태양에너지를 화학적으로 변환함으로써 경제적으로 에너지를 얻을 수 있으며 유용한 물질을 합성할 뿐만 아니라 환경적으로 유해한 물질제거에 응용될 수 있다. 그리고 TiO₂를 코팅한 유리표면에 빛을 쬐이면 친수 특성에 의하여 물과 유리의 접촉각이 낮아지고 유리표면에 부착되는 오염물질을 분해하거나 살균력을 나타내는 등의 광촉매 기능 등을 기대할 수 있다.^{11,12)} 그리고 SiO₂는 광파혹은 적외선 영역에서 가장 손실이 적은 재료이고 TiO₂와 혼합했을 때 열충격 저항성을 높여, TiO₂ 입자의 열적 안정성을 증가시켜 높은 소성온도에서도 anatase 상에서 rutile 상으로 전이를 억제시켜 활성의 저하를 가져올 수 있는 입자내의 결합의 생성을 막을 수 있다고 보고¹³⁾하고 있다.

그러나 TiO₂ 박막은 광범위한 분야에 걸쳐서 많은 연구가 이루어져 왔지만, SiO₂에 TiO₂를 첨가하여 제조한 SiO₂-TiO₂ 박막의 광촉매반응에 의한 친수성을 활용하기 위한 연구는 별로 많이 보고^{14,16)}되고 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Si-alkoxide와 Ti-alkoxide를 출발원료로 사용하여 졸-겔법의 딥-코팅 프로세스^{17,24)}로 SiO₂ 유리 기판에 SiO₂-TiO₂ 박막을 제조하여, 열처리 한

†Corresponding author

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

후 여러 가지 기기 등으로 특성을 분석하여 광촉매반응^{23,25,27)}에 의한 초친수성을 확인하여 기능성재료로 활용 가능성을 조사하는데 목적을 두었다.

2. 실험 방법

본 실험에서 졸-겔법의 가수분해반응에서 SiO₂와 TiO₂ 성분 공급을 위한 출발원료로는 tetraethoxy silane(Si(OC₂H₅)₄)와 titanium isopropoxide (Ti(OCH(CH₃)₂)₄)를, 용매로는 ethylalcohol(C₂H₅OH)과 isopropylalcohol(C₃H₇OH), 가수분해에서 물(H₂O)은 2차 증류수, 촉매로는 hydrochloric acid(HCl), 그리고 대기 중에서 안정한 졸을 합성하기 위하여 첨가제로 ethylacetoacetate(EACAc)를 사용하였으며 각각의 시약의 순도는 특급이었다.

Si-알콕사이드와 Ti-알콕사이드를 혼합하여 동시에 가수분해시킬 경우 가수분해 속도가 서로 다르므로 반응생성물의 부분적 농도구배 때문에 투명하고 안정된 SiO₂-TiO₂ 혼합용액을 얻기 어렵기 때문에 SiO₂-sol과 TiO₂-sol을 각각 가수분해하여 제조했다. 각각 용액을 제조하기 위한 조성은 Table 1, Table 2와 같다.

Table에 나타난 각각의 조성으로 반응은 먼저 용매인 에틸알코올의 일부에 금속 알콕사이드를 가하여 서서히 교반하면서 용해시켰다. 이 용액에 나머지 용매와 물을 천천히 가하여 온도를 40°C로 유지시키면서 교반을 계속하고, 이어서 촉매 HCl을 첨가해주고 4시간 정도 교반을 계속하여 가수분해와 중축합반응을 행하여 투명한 용액을 제조했다. 가수분해 후 SiO₂-sol에 TiO₂-sol을 각각 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 wt% 첨가하여 SiO₂-TiO₂ 코팅용액을 제조했다.

가수분해반응이 완료된 용액을 사용하여 용액의 점도가 시간의 경과에 따라 어떻게 변하는가를 조사하기 위해 일정 시간대별로 점도계(Model Brookfield DV-II+)를 사용하여 점도측정을 행하였고, 점도측정결과에서 가장 안정된 용액을 선정하여 코팅용액으로 사용했다.

그리고 코팅에 사용할 기판은 내열성이 우수한 SiO₂ 유리를 선택하여 불순물 제거 및 부착성을 향상시키기 위하여 소정의 세척을 행하였다.²⁸⁾ 코팅 막의 두께를 증가시키기 위해 다중 코팅을 행할 수 있는데 열처리 과정을 거치지 않고 반복적으로 코팅을 할 경우 부분적 박

리가 일어나게 되므로, 이것을 방지하기 위해 코팅을 행하고 열처리를 거친 후 다시 코팅을 하는 방법으로 막의 두께를 증가시키는 것이 유리하며, 세척한 기판을 코팅용액에 침적시키고 인상속도(withdrawl speed) 3 cm/min으로 인상하여 막을 제조하였다. 코팅 막은 공기분위 기에서 300~900°C까지 각 온도에서 30분간 열처리하였다.

겔의 열처리과정 중의 열적변화 거동을 조사하기 위하여 시차열분석기 TG/DTA(SDT 2960, TA Instrument, U.S.A)를 사용하여 상온에서 1200°C까지 승온속도 20°C/min로 열분석을 행했다. 열처리온도에 따른 결정화 거동을 조사하기 위하여 여러 단계의 열처리를 행한 후 X-선회절장치(X'Pert APD system, Philips PW1823, Netherland)를 사용하여 Cu-k α , 40 kV, 30 mA, step size 0.04°의 측정조건으로 2 θ 는 10~80° 범위에서 X-선회절분석을 행하였다. 조성과 빛수별로 코팅박막의 광흡수도와 투과율은 300~700 nm의 범위에서 25 nm 파장 간격으로 UV-Vis spectrometer(UV-Visible, Shimadzu, UV-1201)를 사용하여 측정했다.

박막의 표면 상태와 두께 등의 미세구조를 확인하기 위하여 전계방사형주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-450)관찰을 행하였으며, 투과전자현미경(TEM, Philips, Tecnai 20)을 사용하여 박막 내에 생성된 TiO₂ 입자의 고유회절패턴을 확인하였다. 그리고 원자력간현미경(AFM)을 사용하여 표면거칠기를 관찰하였으며, 아울러 박막의 친수성을 확인하기 위해 접촉각 측정기로 물에 대한 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1과 Table 2의 조성으로 각각 가수분해한 SiO₂ 용액과 TiO₂ 용액을 소정의 혼합비로 혼합하여 제조한 용액의 점도변화를 시간의 경과에 따라 측정한 결과는 Fig. 1과 같다. 전 조성 영역에서 옐로우색의 투명한 졸이 생성되었으며, 상당한 시간이 경과하여도 졸은 안정한 상태를 유지하였다.

SiO₂ 용액에 TiO₂의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하였으며, 가수분해 후 초기의 점도 값이 높은 이유는 용액내의 가수분해와 중·축합반응이 아직 완전히 일어나지 않기 때문으로 판단된다. 24시간 경과한 후 TiO₂ 25 wt%와 30 wt% 첨가한 용액의 점도 값이 4~5 cP, 5~20 wt% 첨가조성에서는 2~3 cP 정도의 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. TiO₂ 40 wt%를 혼합한 조성을 제외한 거의 모든 조성의 용액은 2~5 cP 정도로 비교적 낮고 48시간 후까지 점도변화가 거의 나타나지 않았다. TiO₂의 혼합비율을 상대적으로 변화시킨 모든 조성의 졸에서는 외관적인 차이 즉, 겔화된 후의 투명도에 있어서는 차이는 별로 관찰되지 않았다. 코팅한 후 박막에서는

Table 1. Composition of SiO₂-sol (mol. ratio)

	Si(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	C ₃ H ₇ OH	HCl
SiO ₂ sol	1	4	8	0.08

Table 2. Composition of TiO₂-sol (mol. ratio)

	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	C ₃ H ₇ OH	HCl
TiO ₂ sol	1	2	4	0.08

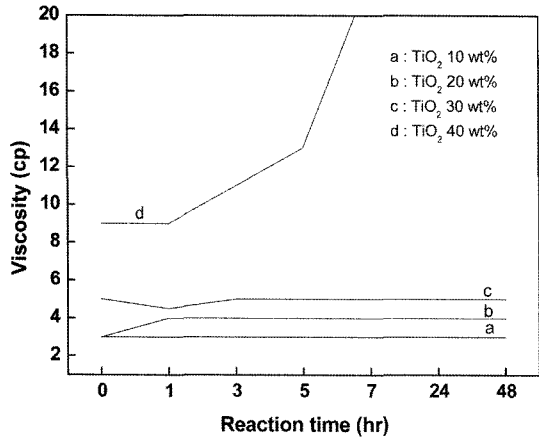


Fig. 1. Viscosity of SiO₂-TiO₂ solution as a function of reaction time.

TiO₂ 40 wt%를 첨가한 혼합한 조성의 박막 외에는 코팅 횟수가 증가하여도 투명하고 우수한 박막을 얻을 수 있었고, TiO₂ 40 wt% 이상의 혼합조성 용액은 1회 코팅에서는 투명하지만 코팅횟수가 증가할수록 불투명하고 불균일한 박막을 형성하였다. 이러한 결과는 Fig. 1의 관찰에서 확인할 수 있는 바와 같이 가수분해 직 후에 용액의 점도가 약 9 cp 이상으로 높아 박막의 두께가 두꺼워지는데 기인되는 것으로 생각된다. 아울러 가수분해반응에서 TiO₂ 용액의 첨가량이 증가함에 따라 농도가 증가하여 혼합용액의 가수분해속도가 빨라져 중합체의 생성속도가 증가하기 때문이라고 추측된다.²⁹⁾ 일반적으로 점도가 시간의 경과에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우, 박막의 코팅 조건에 알맞은 안정한 용액으로 사용 가능하므로 기능성박막의 제조에서 매우 경제적인 방법으로 알려진 딥 코팅법에 적합한 것으로 알려져 있다.³⁰⁾

박막의 열적거동을 직접 분석하는 것은 매우 어렵기 때문에 SiO₂ 용액에 30% TiO₂ 용액을 첨가하여 제조한 SiO₂-TiO₂ 졸을 겔화시켜 벌크체 겔을 건조한 후 열분석을 행하여 간접적으로 알아내는 방법을 이용하였으며, 열분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

Fig. 2에서 242.8°C까지의 흡열 피크는 겔체 내의 수분 분해와 용매의 휘발 등에 의한 것으로 열중량 감소는 약 13.5%를 보였으며, 500°C 이하의 발열피크는 겔 내에 함유되어 있던 비휘발분과 유기물의 연소에 의한 것으로 생각되며, 500°C 이상의 온도, 즉 600°C 부근에서부터 완만한 발열 피크는 anatase상의 TiO₂ 결정 전이에 의한 것으로 추측되지만, 열분석만으로는 확인이 어려웠다. 그리고 전체적인 총중량감소는 약 40% 정도로 측정되었다. 혼합용액 중에 SiO₂의 함유량이 많기 때문에 이들이 상당히 고온까지 비정질상태로 존재하므로 TiO₂의 결정 전이에 의한 발열 피크는 열분석곡선으로는 명확하게 확인하는 것이 불가능하여 다음의 X-선 회절분석으로 확인하였다.

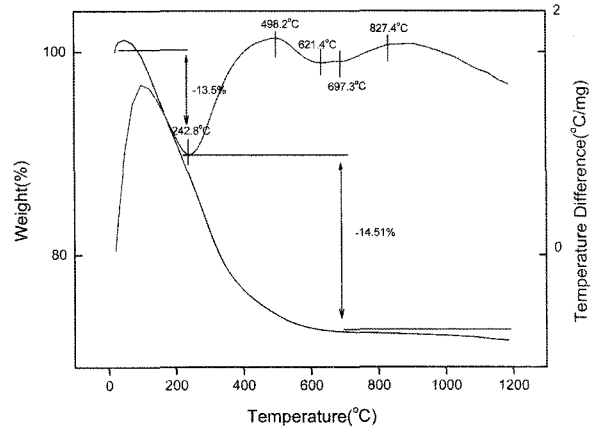


Fig. 2. TG-DTA curves of SiO₂-TiO₂ gel (30% TiO₂).

각 조성별 및 열처리온도별로 X-선회절분석을 행하였으나 600°C 이하에서 열처리한 시료에서는 비정질상의 회절패턴을 나타내었고 결정상의 관찰이 어려웠다. 이는 열처리온도가 낮아 SiO₂의 비정질상이 많이 존재하고 있기 때문으로 생각된다. SiO₂에 TiO₂를 각각 20, 30, 40 wt% 첨가하여 제조한 SiO₂-TiO₂ 박막을 800°C와 900°C에서 5시간씩 각각 열처리하여 X-선회절분석한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타냈다. 같은 온도에서 열처리한 경우라도 TiO₂의 양이 많아질수록 결정성이 높아진다는 것을 알 수 있었고, 이와 같은 결과에 따라 SiO₂-TiO₂ 박막의 결정화도는 전적으로 TiO₂의 첨가량, 열처리온도 및 시간에 의존하는 것을 알 수 있었다.

TiO₂ 박막은 600°C 이상의 열처리로 anatase 상에서 rutile상으로 상전이가 시작되었으나 SiO₂-TiO₂ 이성분계 혼합물의 경우는 비정질에서 결정화가 시작되는 온도는 TiO₂ 단독 박막에 비해 높은 온도에서 시작되며 열처리 온도가 증가하여도 anatase상으로만 존재하는 반면, 결정

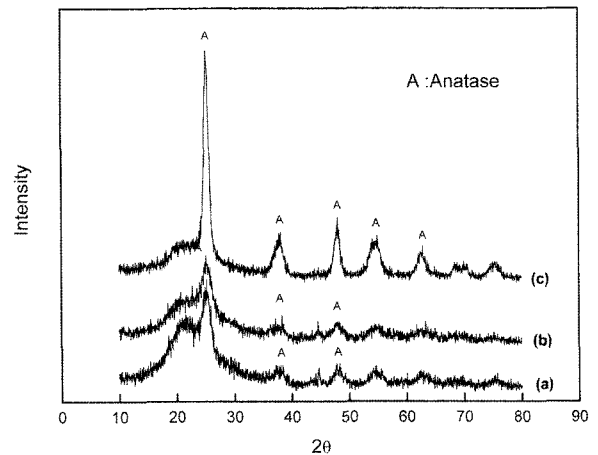


Fig. 3. XRD patterns of SiO₂-TiO₂ powder heat-treated at 800°C for 5 hrs. (a) 20 wt% TiO₂, (b) 30 wt% TiO₂, (c) 40 wt% TiO₂.

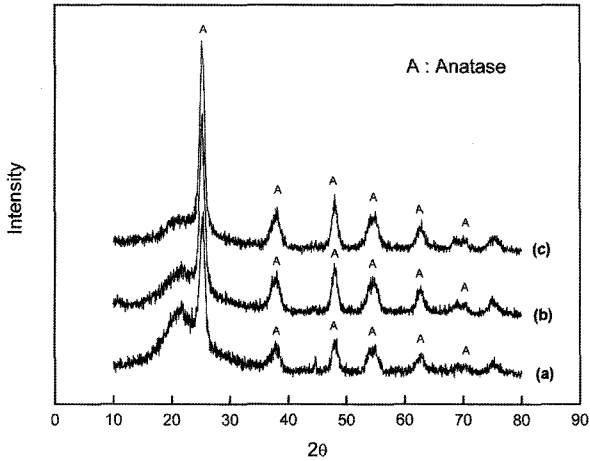


Fig. 4. XRD patterns of SiO₂-TiO₂ powder heat-treated at 900°C for 5 hrs. (a) 20 wt% TiO₂, (b) 30 wt% TiO₂, (c) 40 wt% TiO₂.

화도가 증가하여도 anatase상에서 rutile상으로의 상전이는 관찰할 수 없었으며, 그 결과 광촉매효과가 큰 anatase상이 900°C 이상의 상당히 고온까지 존재하는 것으로 확인되어 비교적 고온 처리해야 하는 광촉매기능성 재료의 개발에 활용 가능할 것으로 판단된다.

박막의 광흡수율측정을 위해 용액의 조성별로 300°C에서 600°C까지 열처리하여 300~700 nm의 범위에서 자외선-가시광선 분광분석을 행하여 고찰해본 결과는 열처리 온도 600°C 이하에서 TiO₂가 20 wt% 정도까지 혼합된 박막은 열처리 온도에 따른 흡수율의 변화는 별로 관찰되지 않아, TiO₂에 의한 영향을 판별할 수 없었다. TiO₂ 함유량 30 wt% 이상의 박막부터 350~400 nm 사이의 영역에서 흡수단이 관찰되었고, TiO₂ 40 wt% 첨가하였을 때 흡수율은 가장 높은 값을 나타내었으나 박막에 균열이 발생하고 막질이 깨끗하지 못하여 투명박막을 제조할 수가 없었다. 30 wt% 이상 TiO₂의 첨가에서 700°C 이하 온도의 X-선회절분석에서 anatase상을 확인하지 못하였지만, 광흡수율측정에서 파장 380 nm 부근에서 흡수단이 관찰되어 아주 미량의 TiO₂가 anatase 결정으로 전이되는 것으로 추측된다. 지금까지 실험결과에서 점도가 비교적 낮고 장시간 보관하여도 점도 변화가 거의 없으며 안정한 조성이라고 판단되는 30 wt% TiO₂를 첨가한 SiO₂-TiO₂박막을 3시간 동안 700°C~900°C까지 각각 열처리하여 광흡수율을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

Fig. 5에서 30% TiO₂를 첨가하고 열처리온도가 높을 때에는 같은 열처리시간으로 파장 380 nm 부근의 영역에서 흡수단을 관찰할 수 있었다. 특히 이 영역에서의 흡수단은 SiO₂ matrix에 생성된 나노 사이즈 TiO₂ 미립자의 양자사이즈 효과³¹⁾에 의한 결과이며, TiO₂ 입자의 크기가 2~10 nm 정도일 때 파장 350~400 nm 사이에서 흡수단이 관찰된다는 보고³²⁾와 잘 일치하고 있다. 또 Fig.

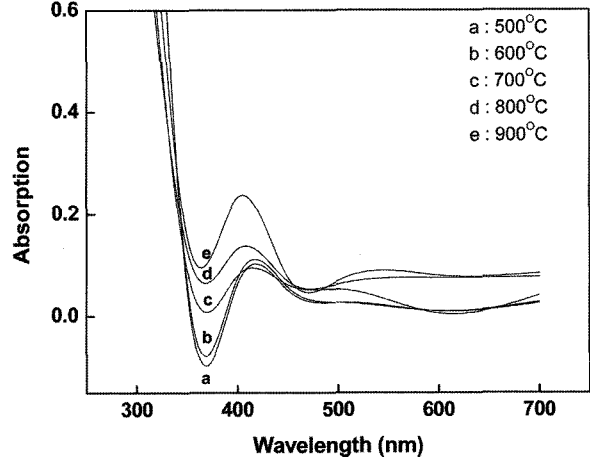


Fig. 5. UV-Vis. Absorption spectra of SiO₂-TiO₂ thin film (30% TiO₂) heat-treated at various temperature for 3 hrs.

5에서 열처리온도와 시간의 증가에 따라 흡수단의 위치가 이동하는 것을 관찰할 수 있으며, Fig. 5에서 열처리 온도 e의 900°C에서 a의 500°C로 온도가 낮아짐에 따라 흡수단은 파장이 짧은 쪽으로 이동하는 (blue shift) 현상이 관찰되어 명확하게 양자사이즈 효과를 확인할 수 있고, 광촉매에서는 충분히 광투과성을 확보할 수가 있을 것으로 추측된다.

Fig. 6은 30 wt% TiO₂를 첨가한 SiO₂-TiO₂박막을 800°C와 900°C에서 각각 1시간, 5시간 열처리하여 미세구조를 관찰한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 (a)와 (c)에서 박막의 표면에서 입자를 관찰할 수 없었으나 (b)에서 열처리 시간이 증가함에 따라 TiO₂미립자들이 생성되기 시작하여 (d)의 900°C 5시간의 열처리에서는 수십 nm의 TiO₂미립자들이 성장하여 균일하게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 박막의 두께는 Fig. 7과 같이 측정되었는데, (a)는 900°C 1시간 열처리한 박막으로 약 430 nm 정도였으며, (b)는 900°C 5시간 열처리한 박막으로 약 300 nm의 두께를 나타내었다.

Fig. 6의 SEM사진에서 관찰되는 박막에 균일하게 분포되어 있는 TiO₂미립자를 규명하기 위하여 행한 투과전자현미경관찰 결과는 Fig. 8와 같다. Fig. 8의 (a)에서 관찰되는 바와 같이 SiO₂ 내부에 TiO₂가 위치하고 있는 것으로 확인되는데 (c)의 회절도형이 선명하게 나타나지 않은 것도 단독으로 존재하지 않고 내부에 존재하기 때문으로 추측된다. (a) 결정 내부에 검정색으로 위치하고 있는 것이 anatase상의 TiO₂입자로 판명되었다. 결정 확인을 위해 사진을 반전시켜서 관찰한 것이 사진 (b)이다. 흰색으로 상당히 작은 결정 크기를 가진 입자가 존재함을 알 수 있다.

TEM으로 환도형을 관찰하고 면간거리 및 격자상수를 계산하여 JCPDS 카드의 TiO₂ anatase상의 면간거리

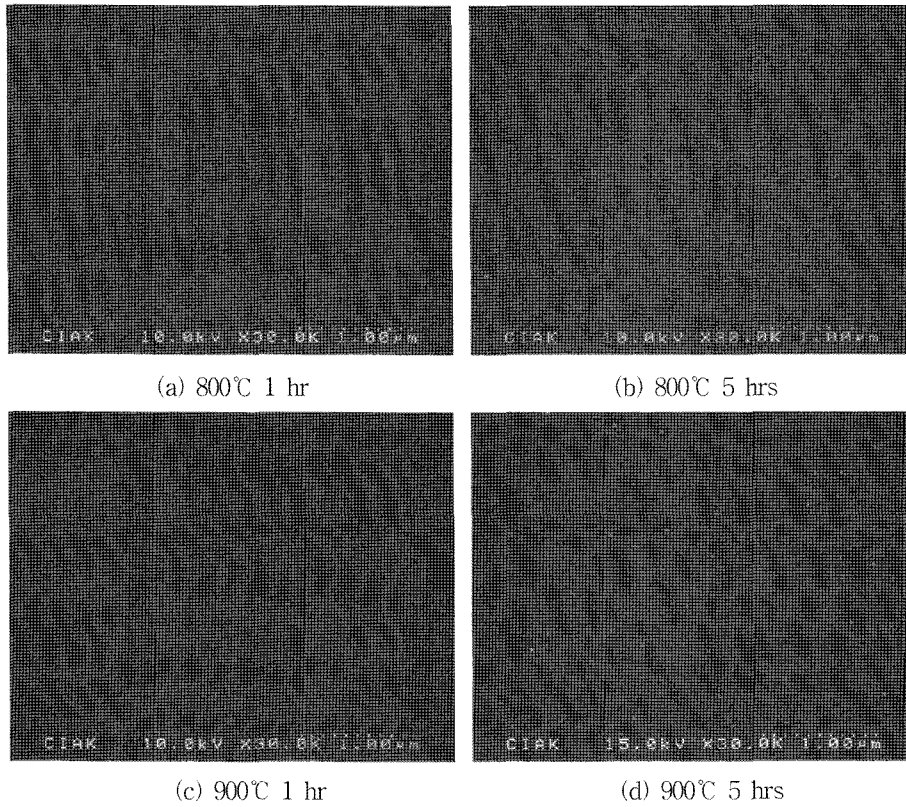


Fig. 6. SEM micrographs of SiO₂-TiO₂ thin films (30% TiO₂).

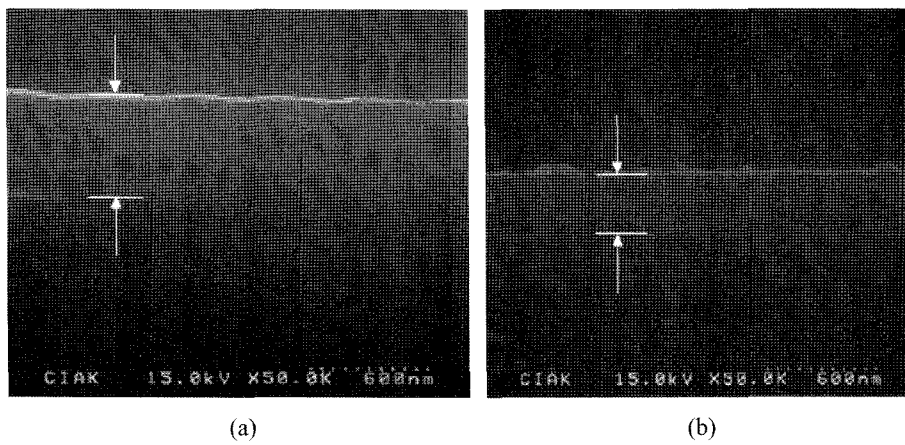


Fig. 7. Thickness of SiO₂-TiO₂ thin films (30% TiO₂).

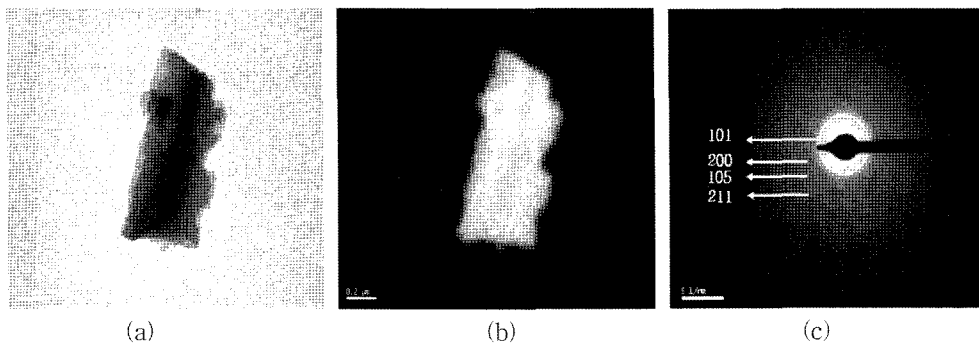


Fig. 8. TEM photograph of SiO₂-TiO₂ thin film (30% TiO₂).

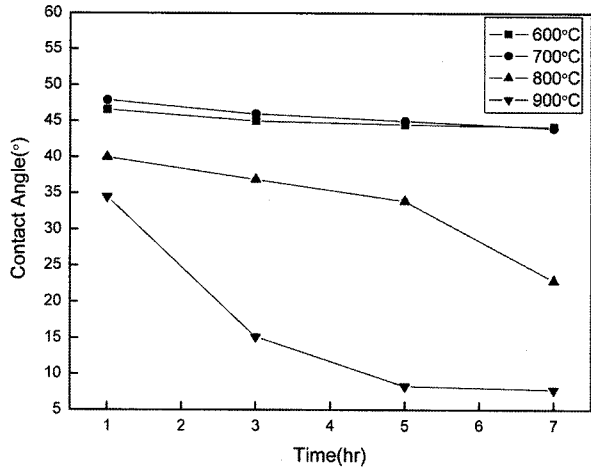


Fig. 9. Contact angles of SiO₂-TiO₂ thin films (30% TiO₂) heat-treated at various temperature.

와 격자상수를 비교한 결과 막의 결정은 (101)면, (200)면, (105)면, (211)면이 나타난 $2\theta = 25.3^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.0^\circ$ 에서의 anatase상 TiO₂ 특유의 회절피크임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과에서, TiO₂의 XRD 패턴에서는 anatase상의 결정피크가 나타나지만, SEM 사진에서는 박막의 표면에 명확하게 관찰되지 않는 것은 입자의 크기가 수 nm 정도로 작고 박막의 내부에 많이 퍼분해 있기 때문이라고 추측된다.

30% TiO₂ 첨가한 SiO₂-TiO₂ 박막을 각각 600~900°C 까지 일정한 시간별로 열처리하여 물에 대한 접촉각을 측정 한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. TiO₂의 결정화가 미약한 600°C와 700°C의 경우 열처리시간이 증가하여도 박막의 접촉각은 45~50° 사이의 값으로 측정되었다. 결정화가 시작된 800°C에서 1시간 열처리 후 40°의 값을 가지는 친수성을 나타내었고, 열처리 시간이 증가함에 따라 접촉각이 낮아지는 경향을 보였으며, 전체 40° 이하의 친수성 박막의 특성을 나타내었다. Fig. 10은 900°C에서 5시간 이상 열처리한 박막들은 10°이하의 5.3° 접촉

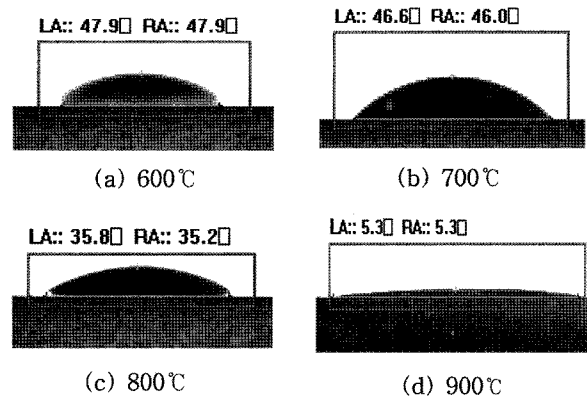


Fig. 10. Contact angle of the film (30% TiO₂) heat-treated at each temperature for 3 hrs.

각을 가짐으로써 초친수성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 결정화가 일어나지 않았을 경우 열처리시간을 증가시켜도 박막의 접촉각에는 크게 영향을 미치지 못하며 초친수성을 나타내지 않는다는 것을 알 수 있다. Fig. 3와 Fig. 4의 XRD 결과와 비교하여 볼 때 anatase상으로의 결정화가 시작되고 부터는 접촉각도 감소하는 것으로, 즉 결정화도가 접촉각에 영향을 미친다는 것을 추측할 수 있다.

30% TiO₂ 첨가 SiO₂-TiO₂ 박막의 나노 스케일 표면 상태를 관찰하기 위하여 900°C에서 5시간 열처리한 박막의 원자력간 현미경분석을 행한 결과는 Fig. 11와 같다. 3.0 μm 사이즈로 스캔속도 당 5개의 평균을 측정하여 총 10개의 평균을 낸 결과 각각 0.27 nm와 0.20 nm의 표면 거칠기를 나타냈다. 장범위에서 단범위로 갈수록 표면의 거칠기가 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과로부터 표면상태가 균일하면서 막질이 우수한 상태가 광촉매효과와 물의 접촉각의 크기 등과 상호 관련성을 가지고 재료의 초친수성의 발현에 기여하는 것을 유추할 수 있었다.

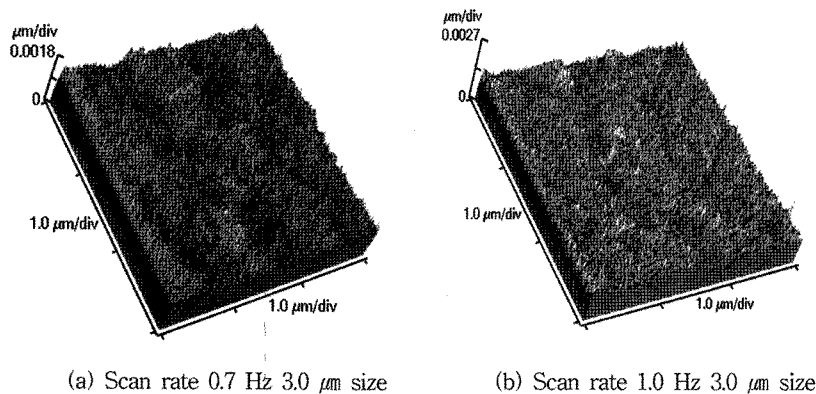


Fig. 11. AFM topography of SiO₂-TiO₂ thin film heat-treated at 900°C for 5 hrs.

4. 결 론

Si-alkoxide와 Ti-alkoxide를 출발원료로 사용하여 졸-겔법의 딥-코팅 프로세스로 SiO₂ 유리 기판에 SiO₂-TiO₂ 박막을 제조하여 여러 가지 특성을 분석한 결과, 30% TiO₂를 첨가시킨 SiO₂-TiO₂ 박막은 700°C 이상 열처리하면 박막 속에 생성된 anatase상 TiO₂ 미결정입자에 의한 양자사이즈 효과를 나타낸다. 그리고 900°C에서 3시간동안의 열처리한 시료의 접촉각이 5.3°로 측정되어 TiO₂ 미립자의 광촉매기능에 의하여 친수성을 매우 높게 하여 초친수성을 나타내게 한 것으로, 이러한 성질은 재료표면에 self-cleaning effect를 부여하므로 다양한 분야의 방오성 및 항균성 재료 제조에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. S. K. Koh, *Ceramics*, **4**(2), 82 (1991).
2. S. Sakka, *Sol-Gel Science*, **4** (1988).
3. Hae-Wook Lee, *Ceramics*, **8**(3), 203 (1993).
4. Young-Jai Oh, *Ceramics*, **7**(3), 223 (1992).
5. C. J. Brinker and G. Scherer, *Sol-Gel Science*, p. 45, Academic Press (1990).
6. C. S. Mun, B. S. Kang, and J. Kor. Ceram. Soc., **41**(1), 24 (2004).
7. E. T. Kang and K. S. Park, *Ceramics*, **8**(4), 450 (1993).
8. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. in Solid State Chem.*, **18**, 259 (1988).
9. E. R. Pohl and F. D. Osterholtz, *Molecular Characterization of Composite Interface*, Plenum, New York, P. 157 (1985).
10. D. R. Uhlmann, B. J. Jelinski and G. E. Wnax, *Better Ceramics through Chemistry*, New York, P.59 (1984).
11. M. Takahashi and M. Kume. *J. Mater. Sci.*, **24**, 243 (1989).
12. T. Yoko. K. Kamia, A. Yuasa, K. Tanaka and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 483 (1989).
13. K. Y. Jung and S. B. Park, *Appl. Catal.*, **B 25**(4), 249 (2000).
14. J. H. Lee, S. Y. Choi, C. E. Kim, G. D. Kim, and H. W. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(3), 321 (1995).
15. M. J. Lee, A. K. Jun, J. Y. Lee, and K. H. Yoon, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**(6), 471 (2004).
16. T. I. Yoon, S. Y. Choi, Y. K. Lee, and J. H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(9), 775 (1995).
17. A. J. Bruce, *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 685 (1994).
18. J. L. Jackel, E. M. Vogel and J. S. Aitchison, *Appl. Opt.*, **29**, 3126 (1990).
19. T. Aoki and Y. Nishimura, *IEICE Trans.*, **E77-C**(10), 1536 (1994).
20. J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 162 (1998).
21. G. Ti, Z. Wu and M. Sayer, *J. Appl. Phys.*, **64**(5), 2717 (1988).
22. H. Dislich and P. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, P. 11 (1982).
23. T. Yoko, *Surface*, **24**(3), 131 (1986).
24. L. E. Scireen, *Better Ceramic. Through Chemistry.*, P. 717 (1988).
25. Won-Taek Han and Yun-Hyun Kim, *Ceramist*, **4**(2), 28 (2001).
26. J. W. Wu, *Physical & High Technology*, **7**(7), 34 (1998).
27. T. Nishide, M. Sato, and H. Hara, *J. Mater. Sci.*, **35**(2), 465 (2000).
28. B. H. Kim, K. Hong and H. Y. Cho, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(7), 804 (1994).
29. C. S. Mun, *Sol-Gel Science*, Kyungnam University Press, P. 109 (1998).
30. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, P. 97 (1993).
31. H. S. Park, K. M. Kim and C. S. Mun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(11), 897 (1993).
32. Z. Hua, J. Zhang, M. Ruan and J. Yan, *Adv. Mater.*, **14**(2), 832 (2002)