

Sol-Gel 법에 의한 Polycarbonate 시트에 적용 가능한 고굴절률을 보이는 하드코팅 용액의 제조

정일엽 · 조경인 · 정상혁 · 박효남 · 송기창[†]

건양대학교 화학생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
(2007년 3월 22일 접수 2007년 3월 31일 채택)

Preparation of Hard Coating Solutions with High Refractive Index for Polycarbonate Sheet by the Sol-Gel Method

Il Yeop Cheong, Kyung In Cho, Sang Hyuk Cheong, Hyo Nam Park and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea
(Received 22 March 2007; accepted 31 March 2007)

요 약

투명 polycarbonate(PC) 시트의 낮은 표면강도 문제를 극복하기 위해, 고굴절률을 보이는 유-무기 혼성 하드코팅 용액을 Sol-Gel 법을 이용하여 제조하였다. 코팅용액은 무기물 티타니아의 전구체인 TTIP(titanium tetraisopropoxide)에 유기물을 함유한 화합물인 GPTMS[(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane]를 첨가하여 제조하였다. 그 후 기재인 PC 시트에 스핀 코팅시키고, 열 경화 시켜 고굴절률을 보이는 하드코팅 필름을 제조 하였다. 코팅 용액 중의 GPTMS 함유량을 변화시킴에 의해 1.53-1.61의 굴절률을 갖는 코팅 막의 제조가 가능하였다. GPTMS의 첨가량이 증가할수록 코팅 막의 굴절률은 감소하였으나, 연필경도는 증가하였다.

Abstract – In order to overcome the problem of poor hardness of transparent polycarbonate (PC) sheets, organic-inorganic hybrid hard coating solutions, which show a high refractive index above 1.58, were made by the sol-gel method. These hybrid coating solutions were obtained from mixture of titanium tetraisopropoxide (TTIP), and (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane (GPTMS). The PC sheets were spin-coated, and cured at 120°C for 2 hr. Change of refractive index in the range of 1.53-1.61 was obtained by varying the GPTMS content. The refractive index of the coated film decreased with increasing the GPTMS content, while the pencil hardness of the coated film was found to increase with increasing the GPTMS content.

Key words: Hard Coating, High Refractive Index, Sol-gel Method, (3-glycidoxypropyl)Trimethoxysilane, Pencil Hardness

1. 서 론

일반적으로 PMMA(polymethylmethacrylate), PET(polyethylene terephthalate)나 PC(polycarbonate)와 같은 투명 플라스틱은 광학 장치, 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등의 분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 이러한 투명 플라스틱 중에서 가장 많이 사용되고 있는 재료의 하나로 PC 수지가 알려져 있다. PC는 투명 플라스틱 중에서 굴절률이 1.58로 높고, 유리의 굴절률(1.50~1.52)과 비교해도 높은 수치를 보이기 때문에 렌즈 등의 광학적 용도에 있어 유리 대용품으로서 많이 사용되고 있다[1]. 그러나 이 플라스틱 수지는 표면 경도가 낮아 마찰에 의해 쉽게 긁히기 쉽고, 용제 등에 대한 내

성이 나빠 그대로 사용할 경우 쉽게 손상을 입어 투명성이 떨어지는 등 사용상의 제한을 가지고 있다.

PC 수지 표면을 보호하는 코팅제로는 멜라민 수지, 경화성 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지 등이 실용화 되어있다[2]. 그러나 표면경화용 코팅제를 플라스틱 표면에 코팅한 경우에는 경화된 도막의 굴절률이 코팅된 플라스틱 재료의 굴절률과 차이가 크기 때문에 빛의 간섭현상에 의한 간섭무늬가 표면에 나타나는 등 광학특성상의 문제가 있었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 도막을 형성하는 코팅 막의 굴절률을 소재의 굴절률에 가깝게 하는 방법이 제안되고 있으며, 이러한 기술은 소재 표면에 무기물을 박막 코팅하는 방법으로 진공증착법, 스퍼터링법 등이 현재 이용되고 있다[3]. 그러나 이 기술을 플라스틱 표면에 적용할 경우에는 다음과 같은 문제점이 있다. 즉, 플라스틱 재료는 일반적으

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

로 내열성이 불충분하므로 이러한 코팅공정에 견디지 못하고, 소재 자체의 열분해, 용융, 열적변형 및 광학적 흐름을 받게 되며 또한 소재와의 밀착성도 좋지 않다. 따라서 무기물 층의 박막 코팅은 플라스틱 재료의 내마모성에 가히 효과적이지 못한 것으로 알려져 있다[1].

최근에 개발된 Sol-Gel 법을 이용한 유-무기 혼성 코팅제는 플라스틱 재료의 광학적 특성을 유지 또는 향상시키면서 소재의 표면보호에 매우 유용한 코팅제로 알려져 있다[4,5]. 위의 유-무기 혼성코팅제는 주로 무기물로서 굴절률이 낮은 실리카(SiO_2)와 유기물로서 (3-glycidoxypentyl)trimethoxysilane(GPTMS), phenyltrimethoxysilane (PTMS), vinyltriethoxysilane(VTES), methyltriethoxysilane(MTES) 등의 실란커플링제를 사용하여 제조되고 있다[1, 4-6]. 그러나 실리카와 실란 커플링제의 조성만으로는 1.40 정도의 낮은 굴절률을 보여[1], PC의 굴절률과 비슷한 1.58 이상의 높은 굴절률을 보이는 하드코팅제의 제조에는 한계가 있어왔다.

따라서 본 연구에서는 실리카 대신에 굴절률이 높은 티타니아(TiO_2)를 무기물로 사용하며 또한 실란커플링제인 GPTMS를 유기물로 사용하여 유-무기 혼성 용액을 제조한 후, PC 시트 위에 코팅 및 열 경화시켜 고굴절률을 보이는 하드코팅 막을 제조 하였다. 이 과정 중 실란 커플링제의 함유량 등의 코팅 용액의 조성변화가 코팅 층의 굴절률, 연필경도, 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 코팅용액의 제조

높은 굴절률을 보이는 TiO_2 의 전구체로 TTIP(titanium(IV) isopropoxide, 97%, Aldrich Chemical)를 사용하였으며, TTIP의 킬레이트제로 AA(acetyl acetone, 99%, Aldrich Chemical)를 사용하였다[7]. 또한 실란커플링제로서 GPTMS[(3-glycidoxypentyl)-trimethoxysilane, 98%, Aldrich Chemical]를 사용하였다. 코팅용액의 제조는 Sol-Gel 법을 토대로 하여 합성하였다. 먼저 TTIP(0.1 mol)와 AA를 혼합하여 실온에서 균질화 될 때까지 교반시켜 용액 A를 제조하였다. 다음에 GPTMS, ethanol(EtOH), H_2O 및 촉매인 HCl(0.001 mole)을 첨가하여 1 h 동안 교반 시켜 용액 B를 제조하였다. 그 후 A, B 두 용액을 혼합하여 실온에서 24 h 동안 교반시켜 최종 코팅용액을 제조하였다.

제조된 코팅용액은 스핀코터(Spin 1200, Midas)를 이용하여 3,500 rpm에서 1 min 동안 1 mm 두께의 PC 시트(Makrolon, Song Asia Plastic Technology)에 코팅시켰다. 또한 기재에 용액을 코팅 후 표면에 부착하기 위하여 열 경화를 실시하였다. 열 경화는 1차 건조와 2차 경화로 실시하였으며 1차 건조에서는 90 °C에서 30 min 간 건조시켰으며, 2차 경화에서는 120 °C에서 2 h 동안 열 경화를 시켰다. 그 후 상온에서 냉각시킨 코팅 막의 물성을 측정하였으며, 이상의 제조공정을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 코팅 막의 물성 측정

2-2-1. 연필경도

연필 경도는 경도 측정기(221-D, Mitsubishi pencil hardness tester)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

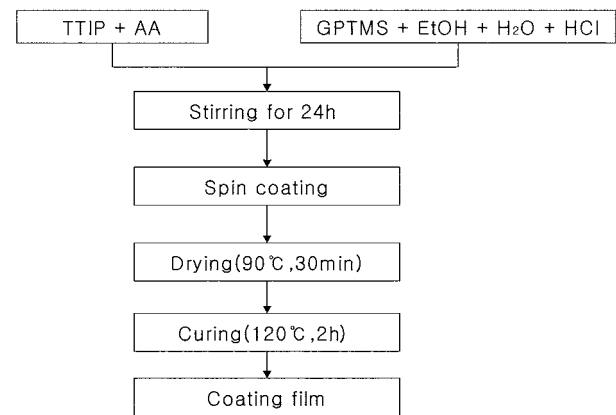


Fig. 1. Flow chart for preparation of hybrid coating solutions.

2-2-2. 굴절률

프리즘 커플러(2010, Metricon corporation)를 이용, 633 nm의 파장에서 코팅 층의 굴절률을 측정하였다. 코팅 막의 굴절률은 silicon wafer 위에 스핀 코팅된 코팅 막의 굴절률을 측정함에 의해 결정되었다.

2-2-3. 접착력

ASTM D 3359에 근거하여[8] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-2-4. 투과율

가시광선 영역에서의 코팅 층의 투과율을 측정하기 위하여 UV-Visible spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 350 nm에서 650 nm의 영역에서 관찰하였다.

2-2-5. 미세구조

기재인 PC 시트 위에 코팅된 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅 층의 두께와 막의 표면 형상을 주사전자현미경(JSM-6335F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 이때 가속전압은 보통 10 kV였으며 여러 배율로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. GPTMS의 첨가량이 코팅 막의 물성에 미치는 영향

본 연구에서는 코팅용액의 기본조성을 물 비 기준으로 하여 TTIP: AA: H_2O :EtOH=1:4:4:4로 정하였고 Table 1에 나타난 것처럼 GPTMS의 몰 비율을 0, 0.1, 0.5, 1, 2, 4로 각각 다르게 조절하여 G1, G2, G3, G4, G5, G6의 여섯 종류의 코팅용액을 제조한 후, 코팅용액의 조성 변화가 코팅 용액의 상태 및 코팅 막의 굴절률, 투과율, 연필경도, 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 1. The effect of GPTMS molar ratios in the coating solutions on the property of coating films

Sample No.	GPTMS (mol)	State of coating solutions	Refractive index	Pencil hardness	Adhesion
G1	0	White, turbid solution	-	-	-
G2	0.1	White, turbid solution	-	-	-
G3	0.5	Dark brown, transparent solution	1.605	3H	5B
G4	1	Brown, transparent solution	1.583	4H	0B
G5	2	Orange, transparent solution	1.550	5H	0B
G6	4	Yellow, transparent solution	1.530	5H	0B

GPTMS가 첨가되지 않았거나 첨가량이 적은 G1, G2 용액에서는 침전이 발생하여 흰색의 불투명 용액을 형성하여, PC 시트 위의 코팅이 불가능하였다. 그러나 GPTMS의 함유량이 0.5 이상인 용액들은 투명하고, 장기간 안정된 상태를 유지하여 코팅에 적합하였으며, 코팅용액의 색깔은 GPTMS 함유량이 증가함에 따라 짙은 갈색에서 노란색으로 변화하였다. 코팅 막의 굴절률은 GPTMS의 몰 비가 상대적으로 적은 0.5, 1인 경우에서 PC 시트의 굴절률인 1.58 보다 높은 값을 나타내었으나, GPTMS의 양이 증가할수록 코팅 막의 굴절률은 낮아졌다. GPTMS의 첨가량이 증가 할수록 굴절률이 감소하는 이유에 대해서는 현재 명확히 밝혀진 문헌은 없으나, 코팅 막의 두께와 관련이 있는 것으로 추정된다. 즉, GPTMS 첨가량이 증가될수록 뒤의 Fig. 2에 나타나듯이 코팅 막의 두께는 증가하며, 이로 인해 코팅 막의 굴절률은 감소한다고 사료된다. 이와 같은 결과는 Que 등의 결과[9]와 일치하는데, 그들은 silicon wafer 위에 실란 커플링제로 GPTMS를 사용하여 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 코팅 막을 형성하였으며, 코팅 막 두께가 증가할수록 막의 굴절률은 감소한다고 보고하였다.

한편 Table 1에서 서로 다른 GPTMS 몰 비율로 제조된 코팅 막의 연필경도는 GPTMS 첨가량이 0.5~4의 조성에서는 3H에서 5H의 높은 경도를 보였고, GPTMS의 몰 비율이 높아질수록 큰 수치를 보였다. 또한 GPTMS가 비교적 적당량 첨가된 G3 시료에서는 5B의 좋은 부착력을 나타내었으나, 과량의 GPTMS가 함유된 G4, G5, G6 시료의 부착력은 0B로 좋지 않은 결과를 보였다.

Fig. 2(a), (b), (c)는 각각 Table 1의 조성 중 GPTMS 몰 비율 0.5, 1, 2의 코팅용액을 PC 시트 위에 코팅하고 열 경화 한 코팅 막의 단면구조를 나타낸 SEM 사진이다. 위의 사진에서 밑 부분이 PC 지지체이며, 위 부분이 코팅 층을 나타낸다. 전체적으로 균일한 두께의 막이 PC 지지체 위에 형성된 것을 알 수 있다. GPTMS의 함유량이 0.5, 1.0, 2.0인 경우에 코팅 막의 두께가 각각 0.92, 1.39, 1.46 μm 를 나타내었으며, GPTMS 함유량이 증가할수록 코팅 두께는 두꺼워지는 경향을 나타내었다. 이런 경향은 Kang 등[10]이 콜로이드 실리카와 MTMS(methyltrimethoxysilane)를 출발물질로 사용하여 slide glass 위에 코팅 막을 형성한 결과와 일치된 결과를 나타내었으며, 그들은 이에 대해 실란인 MTMS 함량 증가에 따라 콜로이드 실리카와 MTMS와의 네트워크 반응 정도가 커짐으로 코팅 두께가 두꺼워진다고 설명하였다.

Fig. 3은 Table 1의 G3, G4 코팅용액을 PC 기판 위에 코팅한 막의 표면의 미세구조를 3,000배의 배율로 관측한 SEM 사진이다. 두 경우 모두 제조된 코팅 막의 미세구조는 균열이 없는 매끈한 구조를 보이고 있다.

Fig. 4는 코팅되지 않은 PC 시트와 Table 1의 G3, G5 시료로 코팅된 코팅 막의 가시광선 영역에서의 투과율을 나타낸 그림이다. 코팅되지 않은 PC 시트와 코팅된 코팅 막은 모두 약 90%의 투과

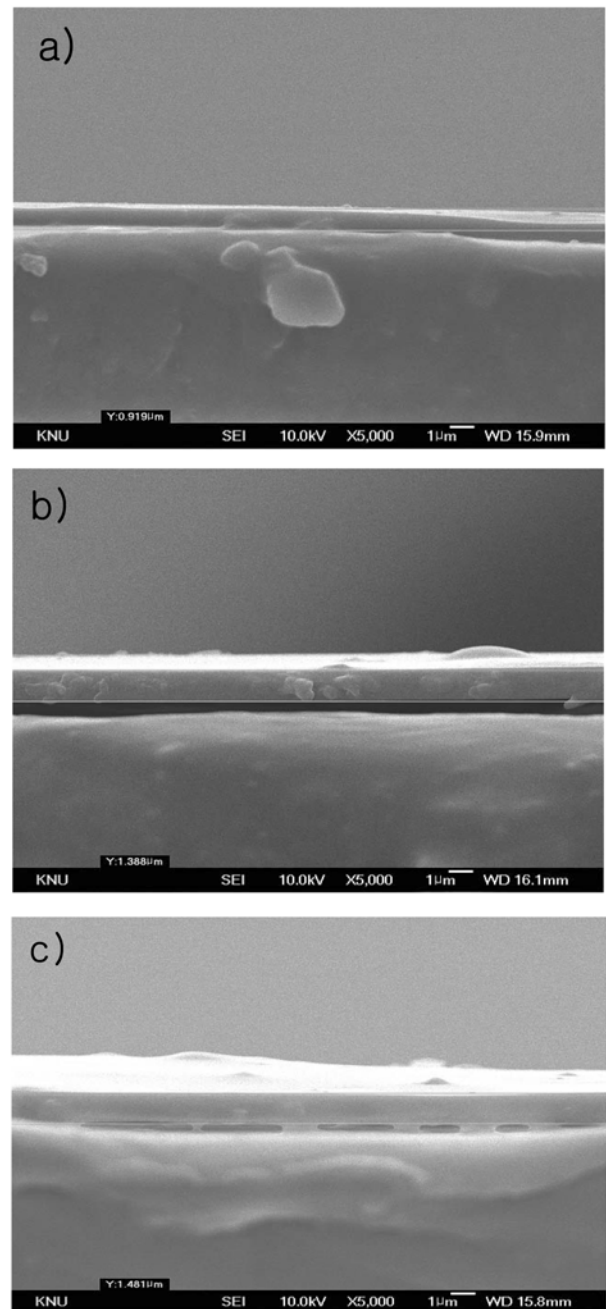


Fig. 2. SEM photomicrographs of the cross section of polycarbonate sheets spin-coated with solutions with different GPTMS content in Table 1; a) G3, b) G4 and c) G5.

율을 보였고, 코팅용액 중의 GPTMS 첨가량 변화가 막의 투과율에는 큰 영향을 미치지 못했다.

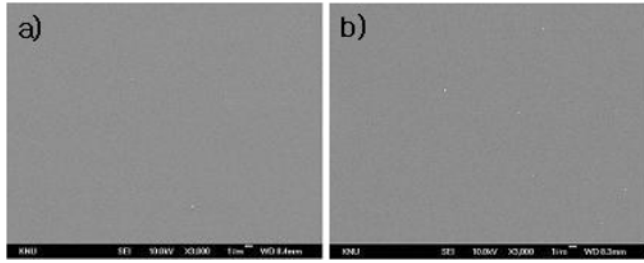


Fig. 3. SEM photomicrographs of the coating surface of polycarbonate sheets spin-coated with solutions with different GPTMS content in Table 1; a) G3 and b) G4.

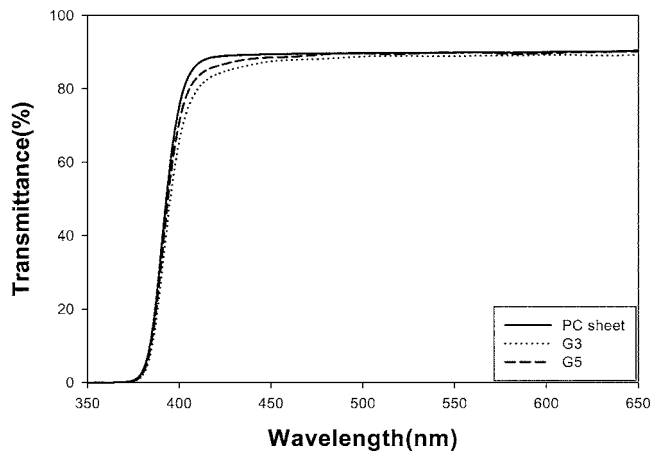


Fig. 4. Transmittance of coating films prepared from solutions with different molar ratios of GPTMS in Table 1.

3-2. AA의 첨가량이 코팅 필름의 물성에 미치는 영향

TTIP를 이용하여 코팅용액을 제조하는 경우, TTIP의 물과의 가수분해 속도가 매우 빨라서 침전이 없는 코팅용액 제조에 큰 어려움이 따른다. 따라서 TTIP의 가수분해 속도를 늦추기 위해 AA를 첨가하여 킬레이트 화합물을 형성하여[6], 비교적 오랜 시간동안 침전이 생기지 않는 안정된 코팅용액을 제조하였다. 본 연구에서는 기본조성을 TTIP : GPTMS : H₂O : EtOH = 1:1:4 : 4의 몰 비율로 정하였고, AA의 몰 비율을 0~8의 범위 내에서 각기 다르게 하여 Table 2의 조성과 같이 코팅용액을 제조하였다. 이때 AA 첨가량 변화가 코팅용액의 상태 및 코팅 막의 굴절률, 투과도, 연필경도, 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사 하였다.

AA가 전혀 첨가되지 않은 A1 시료는 침전이 발생하여 흰색의 불투명 상태가 되어 코팅용액으로 부적합하였다. 반면에 AA가 적게 첨가된 용액들은(A2, A3) 갈색을 나타내었으나, 첨가량이 증가하면서 옐로우색(A4, A5)을 나타내었으며, 침전이 없는 투명한 상태가 되어 코팅에 적합하였다. 코팅된 막은 Table 2의 모든 조성에

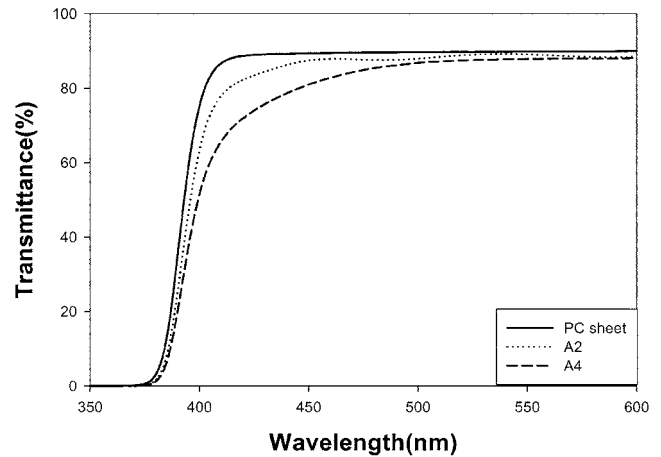


Fig. 5. Transmittance of coating films prepared from solutions with different molar ratios of AA in Table 2.

서 1.58 이상의 굴절률을 나타내었으나, AA의 몰 비율 변화에도 굴절률은 1.58~1.59로 큰 차이가 없었다. 또한 코팅 막의 연필경도는 4H~5H의 비슷한 경도를 보여, AA의 몰 비율 변화가 연필경도에도 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 한편 코팅 막의 부착력은 모든 조성에서 0B를 나타내 좋지 않은 부착력을 나타내었다.

Fig. 5는 각기 다른 AA의 몰 비율로 제조한 코팅 막의 투과율을 나타낸 그림이다. 코팅되지 않은 PC 시트의 투과율은 가시광선 영역에서 약 90% 정도인 반면, AA가 첨가된 코팅 막의 투과율은 그보다 낮은 수치를 보였다. 여기서 흥미로운 사실은 Fig. 4의 GPTMS 함유량 변화와는 달리 AA의 첨가량이 증가함에 따라 가시광선 영역인 400~500 nm에서의 코팅 막의 투과율이 코팅되지 않은 PC 시트에 비해 더 많이 감소한다는 점인데, 이는 첨가된 AA가 코팅 용액 중에 titanium acetylacacetate complex를 형성하며, 이것이 가시광선을 흡수하여 투과율을 저하시키기 때문으로 판단된다[11]. 이와 같은 결과는 Yoshida와 Prasad[12]의 연구와도 잘 일치되고 있다.

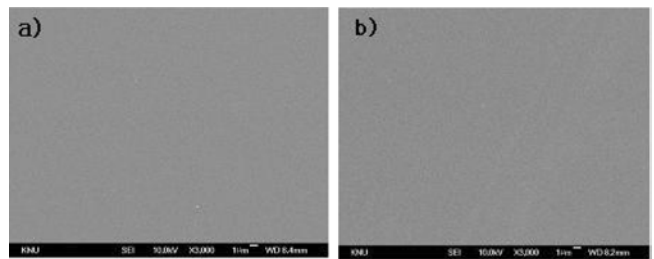


Fig. 6. SEM photomicrographs of the coating surface of polycarbonate sheets spin-coated with solutions with different AA content in Table 2; a) A3 and b) A4.

Table 2. The effect of AA molar ratios in the coating solutions on the property of coating films

Sample No.	AA (mol)	State of coating solutions	Refractive index	Pencil hardness	Adhesion
A1	0	White, turbid solution	-	-	-
A2	2	Brown, transparent solution	1.581	4H	0B
A3	4	Brown, transparent solution	1.583	4H	0B
A4	6	Orange, transparent solution	1.586	5H	0B
A5	8	Orange, transparent solution	1.590	5H	0B

Fig. 6은 Table 2의 조성 중 AA의 몰 비율을 각각 4와 6으로 제조한 코팅용액을 PC 시트 위에 코팅하고 열 경화한 막의 표면구조를 SEM으로 관찰한 그림이다. AA의 몰 비율에 상관없이 코팅표면은 crack이 형성되지 않은 매끈하고 균일한 표면을 나타내었다.

4. 결 론

고굴절률 및 높은 연필경도를 보이는 하드 코팅용액을 Sol-Gel 법을 이용하여 제조하였다. 출발물질인 TTIP(titanium isopropoxide)와 이의 킬레이트제인 AA(acetylacetone) 및 실란커플링제인 GPTMS [(3-glycidoxypyl) trimethoxysilane]를 반응시켜 코팅용액을 제조하였다. 코팅용액을 기재인 PC시트 위에 스핀 코팅시키고, 열 경화 시켜 하드코팅 막을 제조 하였다. 이 과정 중 GPTMS와 AA의 첨가량이 코팅 막의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

(1) 제조된 코팅 막은 GPTMS의 첨가량에 따라 1.53~1.61의 굴절률을 보였다. GPTMS 첨가량이 TTIP에 대해 0.5, 1.0의 몰비에 서는 PC 시트의 굴절률 보다 큰 1.58 이상의 수치를 보였다. 한편 GPTMS의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 막의 굴절률은 감소하였는데, 이는 GPTMS 첨가량 증가에 따라 코팅 막의 두께가 증가한 결과로 추정된다. 반면에 코팅 막의 연필경도는 GPTMS 첨가량에 따라 증가하여 TTIP에 대한 GPTMS의 몰비가 2 이상인 경우에는 5H의 높은 경도를 보였다.

(2) AA의 몰 비율 변화에도 코팅 막의 굴절률은 1.58~1.59로 큰 변화가 없었다. 또한 AA의 몰 비율 변화에 따른 코팅 막의 연필경도는 4H~5H의 비슷한 경도를 보여, AA의 몰 비율 변화가 연필경도에도 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 한편 AA의 첨가량이 증가함에 따라 가시광선 영역인 400~500 nm에서의 코팅 막의 투과율이 코팅되지 않은 PC 시트에 비해 더 많이 감소하는데, 이는 AA가 코팅용액 중에 titanium acetylacetate complex를 형성하며, 이것이 가시광선을 흡수하여 투과율을 저하시키기 때문으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성 사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, M. S. and Jo, N. J., "Abrasion-Resistance and Optical Properties of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Coatings," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(6), 643-648(2001).
2. He, Y., Yuan, J.-P., Cao, H., Zhang, R., Jean, Y. C. and Sandreczki, T. C., "Characterization of Photo-Degradation of a Polyurethane Coating System by Electron Spin Resonance," *Prog. Org. Coat.*, **42**(1), 75-81(2001).
3. Kwak, S., Shim, J., Yoon, H. G. and Lee, K. H., "Inorganic Thin Film Coating on the Display Plastic Substrate," *Polymer Sci. Tech.*, **14**(2), 181-191(2003).
4. Mackenzie, J. D. and Bescher, E. P., "Physical Properties of Sol-Gel Coatings," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19**, 23-29(2000).
5. Schottner, G., Rose, K. and Posset, U., "Scratch and Abrasion Resistant Coatings on Plastic Lenses-State of the Art, Current Developments and Perspectives," *ibid.*, **27**, 71-79(2003).
6. Park, J. K., Song, K. C., Kang, H. U. and Kim, S. H., "Preparation of Hydrophilic Coating Film Using GPS(Glycidoxypyl Trimethoxysilane)," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(6), 735-740(2002).
7. Hwang, K. S. and Kim, B. H., "A Study of the Characteristics of TiO₂ Thin Films by the Sol-Gel Process," *J. Korean Ceram. Soc.*, **32**(3), 281-288(1995).
8. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International.
9. Que, W., Sun, Z., Zhou, Y., Lam, Y. L., Chan, Y. C. and Kam, C. H., "Optical and Mechanical Properties of TiO₂/SiO₂/Organically Modified Silane Composite Films Prepared by Sol-Gel Processing," *Thin Solid Films*, **359**, 177-183(2000).
10. Kang, D. P., Park, H. Y., Ahn, M. S., Myung, I. H., Lee, T. J., Choi, J. H. and Kim, H. J., "Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes," *Polymer(Korea)*, **29**(3), 242-247(2005).
11. Que, W., Zhou, Y., Lam, Y. L., Chan, Y. C. and Kam, C. H., "Optical and Microstructural Properties of Sol-Gel Derived Titania/Organically Modified Silane Thin Films," *Thin Solid Films*, **358**, 16-21(2000).
12. Yoshida, M. and Prasad, P. N., "Sol-Gel Processed SiO₂/TiO₂/Poly(vinylpyrrolidone) Composite Materials for Optical Waveguides," *Chem. Mater.*, **8**, 235-241(1996).