

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C09D 5/00 (2006.01) C09D 5/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월11일 10-0579204 2006년05월04일
---------------------------------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2004-0034472 2004년05월14일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2005-0109003 2005년11월17일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자	한국산업기술대학교 경기 시흥시 정왕동 시화공단3가 101호
(72) 발명자	유영진 전라북도군산시나운2동현대아파트4차403동1905호 최우석 경기도안양시만안구석수2동엘지빌리지412동306호 임실목 경기도안산시단원구고잔동778보네르빌리지106동1902호
(74) 대리인	이풍우 김홍진

심사관 : 김봉기

(54) 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재 및 그제조방법

요약

본 발명은 광촉매재에 관한 것으로서, 상세하게는 모재와 광촉매재 사이에 금속중간층을 장입시키므로써 이산화티탄 광촉매와 모재간의 밀착력을 높이고, 증착공정을 단순화 할 수 있는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 구성은 건식법(진공증착법 또는 스퍼터링법)으로 형성되는 이산화티탄 광촉매재의 구성에 있어서, 유기물질(폴리머) 또는 글래스 등의 세라믹 물질로 형성된 모재와; 이산화티탄 박막으로 형성되는 광촉매 물질과; 상기 모재와 광촉매물질 사이에 도전성을 갖는 금속 재료로 형성되는 금속 중간층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

아울러, 상기 금속중간층은 Ti, Al, Cu를 주성분으로 하며, 그 두께가 0.05 ~ 10um의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

대표도

도 2

색인어

광촉매재, 이산화티탄, 스퍼터링, 진공증착

명세서

도면의 간단한 설명

- 도 1은 종래의 광촉매제를 나타낸 단면도,
- 도 2는 본 발명에 따른 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재를 나타낸 사시도,
- 도 3은 본 발명에 따른 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재의 제조방법을 나타낸 순서도,
- 도 4는 본 발명의 타실시예를 나타낸 순서도,
- 도 5는 본 발명에 따른 광촉매 코팅재와 코팅 미처리 표면을 비교한 실시도이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 *

- 10 : 기재 20 : 금속중간층
- 30 : 광촉매물질

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 광촉매재에 관한 것으로서, 상세하게는 기재와 광촉매재 사이에 금속중간층을 장입시키므로써 이산화티탄 광촉매와 기재간의 밀착력을 높이고, 증착공정을 단순화 할 수 있는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

광촉매는 구성물질인 이산화티탄이 갖는 전자 궤도상의 일정준위를 갖춤 으로 인해 작동되는 기능재료로써, 가전자대의 전자(e⁻)가 전도대로의 여기(exciting)를 위한 빛 에너지가(약 2.8eV 이상) 공급되어 작동이 시작되며 전자가 여기 된 후 생성되는 전자 정공(h⁺)이 주변의 수분 성분을 분해(H₂O → H⁺ + OH⁻)시키고 그에 따른 OH⁻의 강력한 산화력(Oxidation potential 3.1V)이 광산화 반응에 기여하게 된다.

광촉매의 높은 광산화력은 유기물의 산화분해, 세균의 번식억제를 통한 살균효과, 친수성으로 발현되어 다수의 환경산업 제품으로 활용되고 있다.

이러한 특징을 갖는 광촉매는 분말상태의 전형적인 세라믹 형상으로 인한제약에 따라 고품의 기재(유리, 폴리머, 목재, 금속 등) 표면에 도포(코팅)고정하는 방법으로 활용되고 있다.

고형의 기재에 코팅하는 방법은 TiO₂ 함유의 화학약품에 피 코팅 물질을침지하여 표면에 흡착시키는 화학적 방법(습식법)이나, 진공 장치(진공 증착기, 스퍼터링 머신 등)를 이용하여 물리적인 방법으로 미리 준비한 기재 표면에 이산화티탄 박막을 형성시키는 물리적 방법(건식법)이 있으며, 이와 같은 박막형성방법에 의한 광촉매재의 코팅방법은 종래의 대한민국 특허등록 제 361564 호에 기재된 바와 같다.

도 1은 종래의 광촉매 코팅재를 나타낸 단면도이다.

도 1을 참조하면, 도면부호 1의 모재(1)는 타일, 위생도기, 글라스등의 세라믹, 수지, 금속, 목재 또는 그의 복합물이며, 상기 모재(1)의 표면에 광촉매기능을 갖는 광촉매층(2)을 구성하는 광촉매입자(3)가 상호 포텐셜에너지로 결합되고, 상기 광촉매층(2)을 구성하는 광촉매입자(3) 사이에 형성되는 간극에 당해 간극보다도 작은 입자(4)가 충전되며, 이 작은입자(4)를 개재하여 상기 광촉매입자(3)가 상호 결합되어 있다. 아울러 상기 광촉매입자(3)의 표면에는 Ag, Cu, Cu_2O 등의 전자 포착입자(5)가 고정화되어 있다.

즉, 상기 광촉매입자(3)는 항균기능, 탈취기능, 등의 광촉매기능을 발휘하는데 충분한 밴드갭을 갖는 반도체 입자이며, 상기 광촉매입자(3) 사이의 간극에 충전되는 입자와 상기 광촉매입자(3)의 표면에 고정화되는 Ag, Cu, Cu_2O 등의 전자 포착입자(5)에 의해 광촉매입자(3)끼리 결합되므로써 모재의 표면에 광촉매재(3)가 결합된다.

그러나 현재 대부분의 광촉매는 제조법의 간편함, 제조비용의 저렴함 등을 이유로인해 화학적 방법을 제조법으로 채택하고 있으나 균일 특성의 확보, 고성능화를 위한 상품 요구로 인해 우수한 박막형성이 가능한 물리적 방법을 통한 제조법이 주목을 받고 있는 상황이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이산화티탄을 주성분으로 하는 광촉매의 물리적 코팅 제조법(건식법)시 발생하는 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특히 모재가 유리이거나 폴리머의 부도체인 경우, 광촉매 효율(광산화 반응력)의 감소, 모재와의 부착 강도 부족으로 인한 크랙(crack)발생, 혹은 탈리 현상, 모재(유리 경우)의 Na^+ 성분의 표면 확산에 따른 광산화력 감소를 방지하여, 광촉매의 효율을 증가시키는 구성형태를 제공하는 것이다.

상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 구성은 건식법(진공증착법 또는 스퍼터링법)으로 형성되는 이산화티탄 광촉매재의 구성에 있어서, 유기물질(폴리머) 또는 글래스 등의 세라믹 물질로 형성된 모재와; 이산화티탄 박막으로 형성되는 광촉매 물질과; 상기 모재와 광촉매물질 사이에 도전성을 갖는 금속 재료로 형성되는 금속 중간층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

아울러, 상기 금속중간층은 Ti, Al, Cu를 주성분으로 하며, 그 두께가 0.05 ~ 10um의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

또는, 광촉매재의 제조방법에 있어서, 사전장입한 고품의 모재표면에 저항 가열식 또는 전자빔 가열중 어느 하나에 의해 금속을 증발시켜 모재표면에 금속중간층을 증착하는 단계와; 상기 금속중간층에 광촉매물질을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

그리고, 스퍼터링법을 통한 이산화티탄 광촉매 코팅재의 제조방법은 직류전원(DC)을 사용하여 중간층 재료로 Ti의 설정 시 단 한개의 스퍼터링 타겟으로 금속재료 Ti층과, TiO_2 광촉매층을 순차 형성시키는 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 TiO_2 광촉매층의 형성단계에 있어서, 스퍼터링가스인 아르곤(Ar)가스에 산소(O_2)가스의 도입으로 이산화티탄(TiO_2)를 형성하는 것을 특징으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

도 2는 본발명에 따른 바람직한 실시예를 도시한 사시도이고, 도 3은 본 발명에 따른 실시예를 나타낸 순서도이다.

도시된 바와 같이, 본 발명은 이산화티탄을 주성분으로하는 광촉매 물질을 모재(10)에 코팅시키는 구조에 있어서 이산화티탄(30)과 모재(10) 사이에 금속 재료로 이루어진 중간층을 갖는 구조로 구성된다.

여기서 물리적 방법에 의해 이산화티탄(30)을 형성하는 기술은 진공증착법과 스퍼터링법을 사용하는 것이 일반적으로, 본 발명에 있어서의 금속중간층은 양 방법에 의한 제작이 가능하다.

즉, 진공증착법에 의해서 성막의 표면에 사전 장입한 고형의 모재(폴리머 또는 글래스 소재)(10)의 표면에 저항 가열식 혹은 전자빔 가열에 의해 금속을 증발시켜 모재 표면에 금속중간층(20)을 증착시킨 후 증착이 완료되면(S11, S12), 이산화티탄 광촉매 물질(30)을 증착한다(S13). 이 경우 금속중간층(20)은 전기전도성을 갖는 Al, Ti, Cu 등이 유효하며, 두께로는 0.01~1um 범위에 걸쳐 가변 적용 될 수 있다. 이러한 조작에 의해 금속중간층(20)과 이산화티탄 광촉매(30)가 순차적으로 형성되게 된다.

도 4는 본 발명에 따른 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재의 제조방법의 타실시예를 나타낸 순서도이다.

본 발명의 타실시예에서는 스퍼터링방법에 의하여 금속중간층(20) 및 광촉매물질(30)의 증착이 가능하다. 또한, 스퍼터링법에 의한 박막의 형성에 있어서도 금속중간층(20)과 이산화티탄의 광촉매 물질(30)을 포함하는 형성 순서와 물질, 그리고 그 두께는 동일하게 적용된다.

즉, 모재(10)의 표면에 직류스퍼터링방식에 의하여 금속을 증발시켜 금속중간층(20)을 형성하고(S21, S22), 특히 스퍼터링법으로 이산화티탄(30)을 형성하는데 있어서 DC 전원을 사용하는 반응성 스퍼터링 경우는 $Ti + O_2 \rightarrow TiO_2$ 의 기상반응을 위해 스퍼터링가스인 아르곤(Ar) 가스에 산소(O₂)를 혼합하여 사용하게 된다(S23).

본 발명에서 도입하는 금속중간층이 특히 Ti로 구성될 경우에는, 모재(10) 표면에 아르곤 가스(Ar)의 도입에 의한 스퍼터링법만으로 금속 Ti의 중간층(20)이 형성되게 된다. 그 후, 산소(O₂) 가스의 도입으로 이산화티탄(30)을 형성시키면 금속 재료층을 중간층(20)으로 가진 이산화티탄 광촉매 구조가 구현되게 된다(S24).

상술한 바와 같이 본 발명에 의해 제안된 금속중간층을 갖는 광촉매 코팅재의 각종 실시 예에 있어서, 기판을 폴리머로 하는 경우, H₂O의 친수 특성을 통해 확인한 접촉각은 중간층 도입 재료별로 최대 50% 감소 효과를 얻어, 중간층 도입 경우에 있어서의 광산화 분해 반응력이 증가함을 확인할 수 있으며 이는 도 5a 및 도 5b에 도시된 바와 같다. 도 5a는 본 발명에 의해 형성되는 광촉매물질의 접촉각을 도시하였고, 도 5b는 종래의 광촉매물질의 접촉각을 도시하였으며, 그 결과치는 하기의 표 1에 기재된 바와 같다.

[표 1]

분류	실시예 항목	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
구조 및 재질	기판재료	폴리머 (PET)							
	중간층	없음	Ti		없음	Al		없음	Cu
	중간층 두께 (μm)	-	0.5	2	-	0.5	2	-	2
박막형성법 (중간층 및 광촉매)		DC 스퍼터링	DC 스퍼터링	진공 증착	DC 스퍼터링	DC 스퍼터링	진공증착	진공 증착	진공 증착
특성 (H ₂ O의 접촉각)		5°	2.5°	3°	4.5°	2.5°	2.5°	5°	3°

또한, 본 발명에 의해 제안된 금속중간층(20)을 갖는 광촉매 재료의 각종 실시 예에 있어서, 기판을 부도체의 세라믹 재료로 하는 경우, H₂O의 친수 특성을 통해 확인한 접촉각은 중간층 도입 재료별로 최대 60% 감소 효과를 얻어, 중간층 도입 경우에 있어서의 광산화 분해 반응력이 증가함을 확인할 수 있으며 이는 하기의 표 2에 기재된 바와 같다.

[표 2]

분류	실시예 항목	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
----	--------	----	----	----	----	----	----	----	----

구조 및 재질	기판 재료	세라믹(Glass)							
	중간층	없음	Ti		없음	Al		없음	Cu
	중간층 두께 (μm)	-	0.5	2	-	0.5	2	-	2
박막형성법	DC 스퍼 터링	DC 스퍼 터링	진공 증착	DC 스퍼 터링	DC 스퍼 터링	진공 증착	진공 증착	진공 증착	진공 증착
특성 (H_2O 의 접촉각)	5°	3°	3.5°	4.5°	2°	2.5°	5°	2°	

이 같은 광산화 반응력의 향상은 자외선 조사 후 전도대로 여기한 전자(e^-)와 가전자대에 형성된 정공(h^+)이 공존하는 현실에서, 전자와 정공의 전기적 합치(recombination) 현상이 발생하며, 지속적인 광산화 반응을 저해하는 것을 도전층으로 이루어진 금속 박막 형성을 통해 정공에 비해 전도 물질에서의 이동도가 우수한 전자가 이동함으로써, 정공과의 분리가 자연스럽게 유지되는 효과로 추정된다. 이에 따라 광촉매 표면에는 정공의 농도 > 전자의 농도 상태가 유지되고, 이는 광촉매 물질의 H_2O 분해($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)에 의한 OH^- 의 반응성을 높이는 원동력으로 작용하게 된다.

또한, 본 발명은 이산화티탄(TiO_2) 광촉매를 스퍼터링법으로 제조함에 있어서는 TiO_2 타겟이 전도성의 결여로 인해 성막 속도가 빨라 경제적 효과가 높은 DC(직류전원 사용) 스퍼터링을 사용하지 못하고, 부도체의 스퍼터링이 가능한 RF(교류전원 사용) 스퍼터링법을 사용하게 된다. 그러나 RF 스퍼터링법은 DC 스퍼터링법에 비해 성막속도가 현저히 느려(성막속도가 1/5 ~ 1/10수준) 생산성의 측면에서 불리하게 된다. 이러한 결점을 보완하기 위해 RF 전원을 사용한 TiO_2 의 직접적인 스퍼터링법을 피하고, 전도체인 금속 Ti 타겟을 사용할 수 있는 DC 직류 전원을 사용하여 Ti의 스퍼터링을 진행하면서 진공 챔버내에 산소 가스를 도입하여, 기판 성막 이전의 챔버 공간 내에서 금속(Ti)와 산소(O_2)와의 기상 반응을 통해 TiO_2 를 합성한 후 기판에 성막시키므로 별도의 스퍼터링용 타겟을 사용하지 않고, Ti만의 금속재료 중간층 형성 스퍼터링 시에 산소도입을 통한 TiO_2 의 박막 형성을 순차적으로 형성시킬 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이 본 발명에 따른 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재 및 그 제조방법은 모재로 사용하는 폴리머 또는 세라믹 물질과 광촉매 재료인 이산화티탄 사이에 금속중간층이 도입되어 상호간의 부착력을 증진시킬 수 있고, 이산화티탄 광촉매를 글래스($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 계)표면에 코팅할 경우에 있어, Na^+ 이온의 표면 확산을 중간에서 차단함으로써, 이산화티탄 광촉매의 장기간 사용에 따른 열화 방지 효과를 얻을 수 있다.

또한 본발명은 RF 스퍼터링법을 이용하여 Ti 타겟과 TiO_2 타겟을 별도로 준비해야 하는 번거로움 없이 DC스퍼터링법을 이용함으로써 Ti타겟 하나만으로 금속 Ti의 중간층과 이산화티탄 광촉매를 형성시키는 공정이 단순화되는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

삭제

청구항 2.

건식법(진공증착법 또는 스퍼터링법)으로 형성되는 유기물질(폴리머) 또는 세라믹(유리) 물질로 형성되는 모재(10)와; 이산화티탄 박막으로 형성되는 광촉매 물질(30)과; 상기 모재와 광촉매물질 사이에 도전성을 갖는 금속 재료로 적층하는 금속 중간층(20)을 포함하는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅재의 구성에 있어서,

상기 금속중간층(20)은 Ti, Al, Cu를 주성분으로 하며, 그 두께가 0.05 ~ 10um의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅제.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

건식법(진공증착법 또는 스퍼터링법)으로 형성되는 유기물질(폴리머) 또는 글래스 등의 세라믹 물질로 형성되는 모재(10)와; 이산화티탄 박막으로 형성되는 광촉매 물질(30)과; 상기 모재와 광촉매물질 사이에 도전성을 갖는 금속 재료로 적층하는 금속 중간층(20)을 포함하는 이산화티탄 광촉매재를 제조하는 사전장입한 고형의 모재표면에 저항 가열식 또는 전자빔 가열중 어느 하나에 의해 금속을 증발시켜 모재표면에 금속중간층을 증착하는 단계(S11, S12)와; 상기 금속중간층에 광촉매물질을 증착하는 단계(S13)를 포함하는 이산화티탄 광촉매 코팅제의 제조방법에 있어서,

스퍼터링법을 통한 이산화티탄 광촉매 코팅제의 제조방법은 직류전원(DC)을 사용하여 중간층 재료로 Ti의 설정시 단 한 개의 스퍼터링 타겟으로 금속재료 Ti층과, TiO₂ 광촉매층을 순차 형성시키는 것을 특징으로 하는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅제의 제조방법.

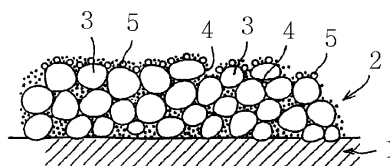
청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 TiO₂ 광촉매층의 형성단계는

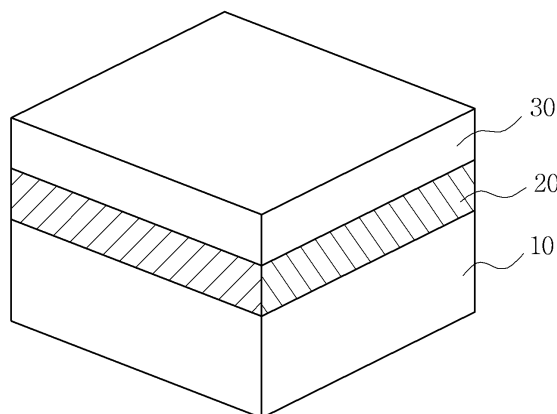
스퍼터링가스인 아르곤(Ar)가스에 산소(O₂)가스의 도입으로 이산화티탄(TiO₂)를 형성하는 것을 특징으로 하는 금속중간층을 갖는 이산화티탄 광촉매 코팅제의 제조방법.

도면

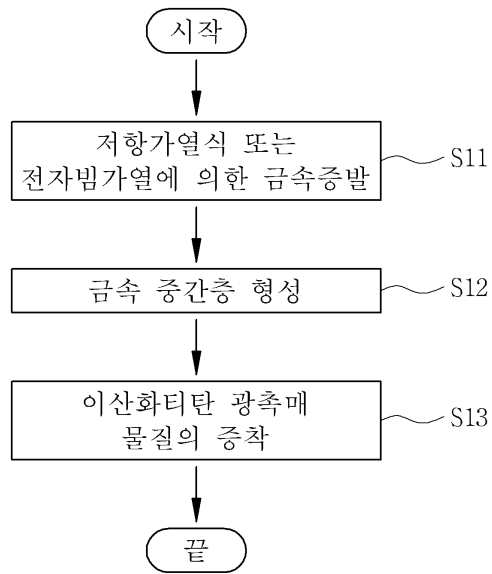
도면1



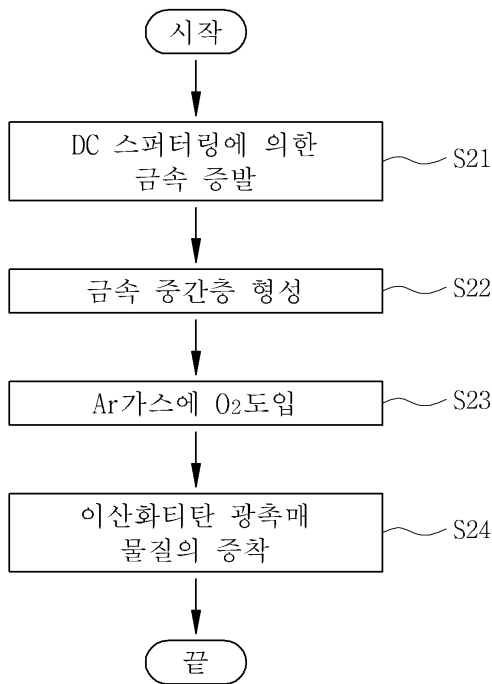
도면2



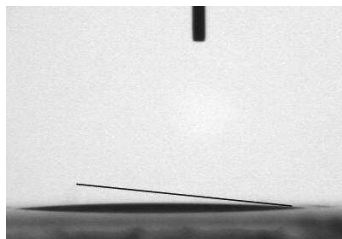
도면3



도면4



도면5a



도면5b

