	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0063682 (43) 공개일자 2014년05월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C03C 17/245 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01) B01J 21/06 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-7006344 (22) 출원일자(국제) 2012년09월12일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2014년03월10일 (86) 국제출원번호 PCT/FR2012/052035 (87) 국제공개번호 WO 2013/038104 국제공개일자 2013년03월21일 (30) 우선권주장 1158120 2011년09월13일 프랑스(FR)		(71) 출원인 쎈-고벵 글래스 프랑스 프랑스, 에프-92400 꾸르브브와 , 아비뉴 달자스 18 (72) 발명자 아기아 로지안 프랑스 에프-75015 파리 뒤편 주즈 33 (74) 대리인 백만기, 양영준, 전경석

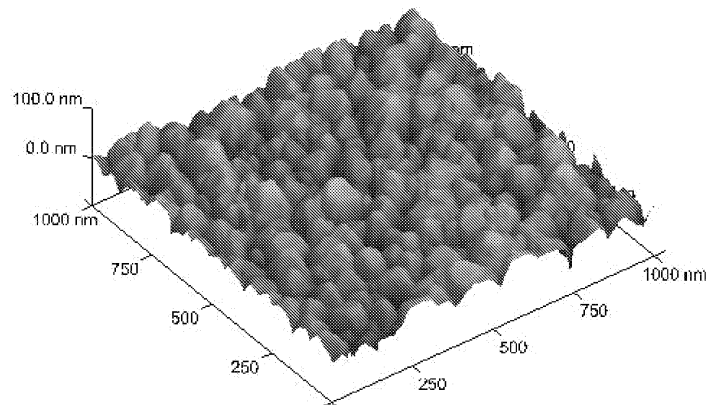
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 광촉매 재료 및 그러한 재료를 포함하는 글레이징 또는 광전지

### (57) 요약

본 발명의 요지는 한 쪽 표면의 적어도 일부에, 연소 화학 증착에 의해 침착되고 조도 Ra가 4 내지 30 nm (상하한 포함)인 실리카계 기판 상에 침착된, 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅이 제공되어 있는 유리 또는 유리-세라믹(vitroc ceramic) 시트를 포함하는 재료이다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

한 쪽 표면의 적어도 일부에, 연소 화학 증착에 의해 침착되고 조도 Ra가 4 내지 30 nm (상하한 포함)인 실리카계 하부층 상에 침착된, 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅이 제공되어 있는 유리 또는 유리-세라믹 시트를 포함하는 재료.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 광촉매 코팅이 산화티타늄, 특히 아나타제 형태로 결정화된 산화티타늄으로 이루어진 것인 재료.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 실리카계 하부층이 실리카로 이루어진 것인 재료.

### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하부층이 기판과 접촉되어 침착되어 있는 재료.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 하부층의 조도 Ra가 5 내지 25 nm (상하한 포함)인 재료.

### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카계 하부층의 두께가 10 내지 100 nm (상하한 포함), 특히 10 내지 80 nm (상하한 포함)인 재료.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 광촉매 코팅이 유리 또는 유리-세라믹 시트 상에 침착된 스택의 마지막 층인 재료.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 광촉매 코팅의 두께가 1 내지 20 nm (상하한 포함)인 재료.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, ISO 9050 :2003 표준에 따른 투광율이 80% 이상, 특히 90% 이상이고, ISO 9050 :2003 표준에 따른 광반사율이 10% 이하, 특히 9% 이하인 재료.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 재료를 포함하는 글레이징 유닛 또는 광전지.

### 청구항 11

- 실리카계 하부층을 유리 또는 유리-세라믹 시트 상에 연소 화학 증착 공정을 이용하여 침착시키는 단계, 이어서
- 상기 실리카계 하부층 상에 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅을 침착시키는 단계를 포함하며, 상기 광촉매 코팅의 침착 전 및/또는 상기 광촉매 코팅의 침착 중에 하부층을 300 °C 이상의 온도로 처리하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 재료의 제조 방법.

### 청구항 12

제11항에 있어서, 광촉매 코팅의 침착이 화학 증착에 의해 수행되는 방법.

### 청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 광촉매 코팅이 유리 또는 유리-세라믹 시트 상에 침착된 스택의 마지막 층인 방법.

### 청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 하부층의 침착과 광촉매 코팅의 침착이 플로트 공정에 의한 유리 생산 라인 상에서 연속적으로 수행되는 방법.

### 청구항 15

제14항에 있어서, 하부층의 침착과 광촉매 코팅의 침착이 플로트 챔버의 출구 및 서냉로의 입구 사이에서 연속적으로 수행되는 방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 광촉매 코팅이 제공되어 있는 유리 기판을 포함하는 재료의 분야에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 광촉매 코팅, 특히 이산화티타늄을 기재로 하는 코팅은 그것이 제공된 기판에 자가-세정 및 방오 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다. 이들 유리한 특징으로부터 두 가지 특성이 유래한다. 산화티타늄은 무엇보다도 광촉매성, 즉, 적절한 광선, 일반적으로 자외선 하에 유기 화합물의 분해 반응에 촉매작용을 할 수 있다. 이러한 광촉매 활성은 층 내에서 전자-정공 쌍을 형성함으로써 개시된다. 또한, 이산화티타늄은 같은 종류의 방사선으로 조사될 때, 극히 현저한 친수성을 나타낸다. 이와 같이 높은 친수성은 때때로 "초강력-친수성"이라 하며, 물의 흘러내림, 예를 들어, 빗물의 흘러내림에 의해 무기 오염물을 제거한다. 그와 같은 재료, 특히 글레이징 유닛이, 예컨대, EP A 0 850 204에 기재되어 있다.

[0003] 이산화티타늄은 높은 굴절률을 가지며, 그와 같은 광촉매 코팅이 제공된 기판에 높은 광반사율을 제공한다. 이는 건물용 글레이징 유닛 분야에서 뿐만 아니라 광전지 분야에서 단점이 되는데, 광전지 재료로의 빛의 투과를 최대화할 필요가 있으므로 태양광의 흡수 및 반사를 최소화하여야 한다. 그러나, 광전지에 광촉매 코팅을 제공할 필요가 있으며, 오염물의 침착은 광전지의 효율을 1개월에 약 6% 감소시킬 수 있기 때문이다. 이 수치는 전지가 놓이는 지리학적 위치에 따라서 확실히 달라진다.

[0004] 광반사율을 감소시키기 위하여, 광촉매 코팅의 두께를 감소시킬 수 있으나, 이는 광촉매 활성을 희생시켜야 한다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 높은 광촉매 활성과 낮은 광반사율 특성을 겸비한, 산화티타늄 기재의 광촉매 재료를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 이를 위하여, 본 발명의 한 가지 요지는 한 쪽 표면의 적어도 일부에, 연소 화학 증착에 의해 침착되고 조도 Ra가 4 내지 30 nm (상하한 포함)인 실리카계 하부층 상에 침착된, 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅이 제공되어 있는 유리 또는 유리-세라믹 시트를 포함하는 재료이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 요지는 본 발명에 따른 재료를 수득하는 방법이다. 바람직한 방법은

[0008] - 실리카계 하부층을 유리 또는 유리-세라믹 시트 상에 연소 화학 증착 공정을 이용하여 침착시키는 단계, 및

[0009] - 상기 실리카계 하부층 상에 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅을 침착시키는 단계를 포함하며, 이때 상기

광촉매 코팅의 침착 전 및/또는 상기 광촉매 코팅의 침착 중에 하부층을 300 ℃ 이상의 온도로 처리하는 것이다.

- [0010] 연소 화학 증착에 의해 수득된 특히 거칠은 실리카계 하부층을 사용함으로써 재료의 광반사율을 상당히 감소시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다.
- [0011] 조도 Ra는 조도 프로파일의 산술적 평균 편차에 해당한다. 이 값은 변의 길이가 1000 nm인 스퀘어 상에서 비-접촉 모드로 곡률 반경이 15 nm인 규소 팁을 사용하여 원자 현미경으로 측정하였다.
- [0012] 기판은 유리 또는 유리-세라믹 시트이다. 시트는 평면 또는 곡면형일 수 있고, 어떠한 크기도 가능하며, 특히 1 m를 넘을 수 있다. 유리는 바람직하게는 소다-석회-실리카 유리이지만, 보로실리케이트 유리나 알루미늄실리케이트 유리나 같은 다른 종류의 유리도 사용할 수 있다. 유리는 투명 또는 초투명, 또는 색조 유리, 예컨대, 청색, 녹색, 호박색 (amber), 청동색 또는 회색조의 유리일 수 있다. 유리 시트의 두께는 전형적으로 0.5 내지 19 mm, 특히 2 내지 12 mm, 또는 더욱 특히 4 내지 8 mm일 수 있다. 광전지 분야에서, 유리는 바람직하게는 초투명이며; 산화철의 총 (중량) 함량은 150 ppm 이하, 또는 100 ppm 이하, 더욱 낮게는 90 ppm 이하이거나, 레독스 (redox)가 0.2 이하, 특히 0.1 이하, 더 낮게는 0(제로) 레독스이다. "레독스"란 제1 산화철 (FeO 형태로 표시)과 산화철 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 형태로 표시)의 총 중량 함량 사이의 비율을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0013] 산화티타늄을 기재로 하는 광촉매 코팅은 바람직하게는 산화티타늄, 특히 가장 활성 형태인 아나타제 (anatase) 형으로 결정화된 산화티타늄으로 이루어진다. 아나타제와 루타일 상의 혼합물이 또한 가능하다. 산화티타늄은 순수하거나 도핑될 수 있으며, 예를 들어, 전이 금속 (특히, W, Mo, V, Nb), 란타나이드 이온 또는 귀금속 (예를 들어, 백금 또는 팔라듐), 또는 질소, 탄소 또는 불소 원자로 도핑될 수 있다. 이들 각종 도핑 형태는 재료의 광촉매 활성을 증가시키거나, 산화티타늄의 밴드 갭을 가시 범위와 근접하거나 그 범위 내의 파장으로 이동시킨다.
- [0014] 광촉매 코팅은 일반적으로 기판 상에 침착된 스택의 마지막 층이며, 다시 말해서 스택 중 기판으로부터 가장 멀리 떨어져 있는 층이다. 이는 광촉매 코팅이 대기 및 오염물과 접촉되어 있는 것이 중요하기 때문이다. 그러나, 광촉매 층 위에 매우 얇은, 일반적으로 불연속적이거나 다공성인 층을 침착시킬 수 있다. 이러한 층은, 예를 들어, 재료의 광촉매 활성을 증가시킬 목적으로 귀금속을 기재로 하는 층일 수 있다.
- [0015] 광촉매 코팅의 두께는 바람직하게는 1 내지 20 nm, 특히 2 내지 15 nm, 또는 더욱 특히 3 내지 10 nm (모두 상하한 포함)이다. 두께가 두꺼우면 층의 광촉매 활성을 증가시킬 수 있으나, 투광율은 감소된다. 본 명세서에서, 두께는 물리적 두께이다.
- [0016] 실리카계 하부층은 바람직하게는 실리카로 되며, 다시 말해서 실리카로 이루어진다. 실리카는 순수하거나 도핑될 수 있거나, 또는 화학양론적이지 않을 수 있다. 실리카는, 예를 들어, 붕소 또는 인 원자, 또는 탄소 또는 질소 원자로 도핑될 수 있다.
- [0017] 실리카계 하부층은 바람직하게는 기판과 접촉되어 침착된다.
- [0018] 실리카계 하부층의 조도 Ra는 유리하게는 5 내지 25 nm (상하한 포함), 특히 8 내지 20 nm (상하한 포함) 또는 10 내지 15 nm (상하한 포함)이다.
- [0019] 실리카계 하부층의 두께는 바람직하게는 10 내지 100 nm (상하한 포함), 특히 10 내지 80 nm (상하한 포함), 또는 15 내지 50 nm, 더욱 특히 20 내지 30 nm (상하한 포함)이다. 충분한 두께는 하부층이 알칼리 금속 이온을 함유하는 기판 (예를 들어, 소다-석회-실리카 유리 기판)으로부터 알칼리 금속 이온이 이동해 나오는 것에 대한 차단층으로 작용할 수 있게 한다.
- [0020] 실리카계 하부층은 바람직하게는 비-다공성이며, 특히 주사 전자 현미경 (TEM)과 같은 현미경 기술에 의해 관찰되는 기공이 없다는 의미에서 비-다공성이다. 하부층을 본 발명에 따른 바람직한 공정에서 광촉매 코팅의 침착 전 및/또는 침착 중에 300 ℃ 이상의 온도로 처리하는 것은 하부층을 조밀화하기 위한 것이다.
- [0021] 본 발명에 따른 재료는 바람직하게는 투광율 (ISO 9050: 2003 표준에 따름)이 85% 이상, 또는 88% 이상, 더욱 특히 90% 또는 91% 이상이고/거나 광반사율 (ISO 9050 :2003 표준에 따름)이 10% 이하, 특히 9% 또는 8% 이하이다.
- [0022] 실리카계 하부층은 연소 화학 증착에 의해 침착된다. 이 기술은 CCVD (연소 CVD의 약자)로도 알려져 있으며, 기판의 부근에 있는 불꽃 내에서 침착될 층의 1종 이상의 전구체 (일반적으로 유기금속 화합물, 금속 염 또는

할라이드)를 반응시키거나 분해시키는 것에 있다. 이 공정은 통상적으로 대기압에서 수행된다. 전구체는 순수하거나 용매중에 용해된 상태에서 열의 작용하에 분해되어 기관 상에 침착된다. 연속적인 공정에서, 불꽃은 전형적으로는 기관의 폭 전체에 걸쳐 연장된 고정 직선형 버너에 의해 생성되며, 기관이 버너를 지나쳐 이동한다. 불꽃은 연료 (전형적으로는 프로판 또는 부탄이고, 이 경우에 용매는 바람직하게는 비-연소성이거나, 또는 연소성임)와 산화제 (전형적으로는 공기, 산소-풍부화 공기 또는 산소) 사이의 반응으로부터 생겨난다. 실리카 전구체는 전형적으로는 실란 또는 실록산과 같은 규소의 유기금속 화합물 또는 유기 염이다. 헥사메틸디실록산(HDMSO)과 테트라에틸오르토실리케이트 (TEOS)가 특히 적절하다. 실리카 전구체는 또한  $\text{SiCl}_4$ 와 같은 할로겐화 화합물일 수 있다. 용매는 유기 용매와 같이 연소성일 수 있거나, 또는 바람직하게는 비-연소성, 전형적으로는 물이다.

[0023] 기관은 침착 전 및/또는 침착 중에, 예컨대, 300 °C 내지 600 °C, 특히 400 °C 내지 550 °C의 온도에서 가열될 수 있다.

[0024] 위와 같은 공정은 후술하는 바와 같은 특정 조건하에 특히 CVD와 같은 다른 기술에 비하여 특히 거친 실리카 층을 얻을 수 있게 한다는 것이 밝혀졌다. 어느 하나의 과학적 이론에 얽매임이 없이, 본 명세서 후반에 제시된 조건하에 전구체를 불꽃 내에서 분해시켜 실리카의 나노 입자를 형성하고, 이것이 층에 침착되어 클러스터(clusters)를 형성하여 상당한 조도를 부여한다. 하부층을 추후에 가열함으로써 층을 조밀화하여 이를 기관에 부착시키지만, 놀랍게도 조도를 상당히 감소시키지는 않는다. 실리카계 하부층의 높은 조도는 나노입자의 크기를 증가시킴으로써 얻어질 수 있다. 이를 위해, 다음 중 한 가지 이상을 실시할 수 있다: 불꽃 내 입자의 체류 시간을 증가시킨다. 연료와 산화제의 유속을 감소시킨다. 버너와 기관 사이의 거리를 증가시킨다. 용매 중 전구체의 농도를 증가시킨다. 전구체의 유속을 증가시킨다. 이러한 파라미터에 주어지는 특정의 값은 사용되는 침착 장치에 따라서 크게 차이가 나므로, 그러한 값들이 본 명세서에 특정될 수는 없다. 다만, 본 명세서 나머지 부분에서 상세히 설명되는 예시적 실시양태에서 일부 특정 값이 주어졌다.

[0025] 실리카계 하부층은 바람직하게는 상기 광촉매 코팅의 침착 전 및/또는 상기 광촉매 코팅의 침착 중에 400 °C 이상, 또는 500 °C 이상의 온도로 처리될 수 있다.

[0026] 광촉매 코팅의 침착은 바람직하게는 화학 증착에 의해 수행된다. 이는 또한 연소 화학 증착과 같은 다른 침착 기술에 의해 수행될 수 있다.

[0027] 화학 증착은 일반적으로 약어 CVD로 쓰이며, 가스상 전구체를 기관의 열의 작용하에 분해시키는 열분해 공정이다. 산화티타늄의 경우에, 전구체는 예를 들어, 티타늄 테트라클로라이드, 티타늄 테트라이소프로폭사이드 또는 티타늄 테트라오르토티록사이드이다.

[0028] 바람직하게는, 하부층의 침착과 광촉매 코팅의 침착은 플로트 공정에 의한 유리를 생산하는 라인 상에서 연속적으로 수행된다. 이와 같은 연속적인 공정에서, 플로트 챔버라 불리우는 챔버 내에서 약 1100 °C의 유리를 용융 주석조 위로 부어서 유리 리본을 수득한다. 이 챔버로부터 나올 때, 유리의 온도는 500 °C 내지 600 °C 정도이고, 이어서 유리 리본은 서냉로(lehr)라고 불리우는 챔버 내로 들어가 조절된 방식으로 냉각되어 유리 안에 남아 있는 기계적 응력이 제거된다. 바람직하게는, 하부층의 침착과 광촉매 코팅의 침착을 플로트 챔버의 출구와 서냉로의 입구 사이에서 연속적으로 수행한다. 따라서, 연소 화학 증착에 사용되는 버너와 화학 증착 노즐은 바람직하게는 플로트 챔버의 출구와 서냉로의 입구 사이에 설치된다. 실리카계 하부층이 침착될 때, 유리의 온도는 전형적으로 480 °C 내지 600 °C, 특히 500 °C 내지 550 °C이고, 광촉매 코팅이 침착될 때 유리의 온도는 430 °C 내지 550 °C, 특히 450 °C 내지 500 °C이다. 이 방식으로, 실리카계 하부층은 광촉매 코팅의 침착 전 및 침착 중에 자연스럽게 300 °C 이상의 온도가 되므로, 조밀화되어 기관에 부착되며, 기관을 퍼니스 중에 넣는 것과 같은 추가의 에너지 공급은 필요 없다.

[0029] 본 발명의 또 다른 요지는 본 발명에 따른 하나 이상의 재료를 포함하는 글레이징 또는 광전지이다.

[0030] 글레이징은 단층 글레이징 또는 다층 글레이징 (특히, 이중 또는 삼층 글레이징)일 수 있으며, 즉, 가스-충전된 공간을 제공하는 수 장의 유리 시트를 포함할 수 있다. 글레이징은 또한 라미네이트되고/거나 템퍼링되고/거나 경화되고/거나 곡면처리될 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 재료의 다른쪽 면, 또는 경우에 따라 다층 글레이징의 또 다른 기관의 면에 또 다른 기능성 층 또는 기능성 층들의 스택이 코팅될 수 있다. 기능성 층은 특히 또 다른 광촉매 층일 수 있다. 기능성 층은 또한 열 기능을 갖는 층 또는 스택, 특히 일광-보호 또는 저방사율 층 또는 스택, 예를 들어, 유전층에 의해 보호된 은층을 포함하는 스택일 수 있다. 기능성 층은 또한 미러층, 특히 은을 기재로 한 미러층일 수 있다. 마



지막으로, 기능성 층은 또한 스펀드렐 (spandrel) 유리로 알려져 있는 월 클래딩 패널 (wall cladding panel)을 제조하기 위해 글레이징을 불투명화시키는 래커 또는 에나멜층일 수 있다. 스펀드렐 유리는 비-불투명화 글레이징 표면 쪽에서 벽에 배치되어, 전체적으로 유리로 되어 미적 측면에서 균질한 벽을 얻을 수 있게 한다.

[0032] 본 발명에 따른 광전지에서, 본 발명에 따른 재료는 바람직하게는 전지의 전면 기관, 즉, 태양광이 처음으로 통과하는 쪽의 기관이다. 광촉매 코팅은 자가-세정 효과가 잘 나타날 수 있도록 외측에 침착된다.

[0033] 광전지 용도에 있어서, 전지의 에너지 효율을 최대화하기 위하여, 몇 가지 개선이 개별적으로 또는 조합되어 이루어질 수 있다:

[0034] - 유리 시트는 바람직하게는 본 발명에 따른 코팅이 제공된 면의 반대쪽 면에 하나 이상의 투명 전도성 박층, 예를 들어,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ,  $\text{ZnO}:\text{Al}$  또는  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  기재의 층으로 코팅될 수 있다. 이들 층들은 각종 침착 방법에 의해 기관에 침착될 수 있으며, 예컨대, 화학 증착 (CVD) 또는 스퍼터링, 특히 자기장에 의해 증진된 스퍼터링 (마그네트론 스퍼터링 공정)에 의해 침착될 수 있다. CVD 공정에서, 할라이드 또는 유기금속 전구체가 증기화되고, 캐리어 가스에 의해 고온의 유리의 표면으로 수송되어, 거기서 열 작용하에 분해되어 얇은 층을 형성한다. CVD의 장점은 이를 유리 시트를 형성하는 공정, 특히 플롯트 유리 제조 공정에 사용할 수 있다는 것이다. 따라서, 유리 시트가 주석조 위에 있을 때, 주석조의 출구에서 또는 냉각로 중에서, 즉, 기계적 응력을 제거하기 위해 유리 시트가 어닐링되는 시점에 층을 침착시킬 수 있다.

[0035] - 투명 전도성 층으로 코팅된 유리 시트는 광전지를 형성하기 위하여 다시 반도체로 코팅될 수 있으며, 반도체는 무정형 또는 다결정형 규소, 캘코피라이트 (특히,  $\text{CIS-CuInSe}_2$  또는  $\text{CIGS-CuInGaSe}_2$  타입) 또는  $\text{CdTe}$ 이다. 이 경우에, CVD 공정의 또 다른 장점은 보다 큰 조도를 얻을 수 있다는 것이며, 광-포획 현상을 유발하여 반도체에 의해 흡수되는 광자의 양을 증가시킨다. 본 발명에 따른 거칠은 실리카계 하부층이 존재함으로써 이와 같은 광-포획 현상을 증폭시킬 수 있다.

[0036] - 유리 시트의 표면은 WO 03/046617, WO 2006/134300, WO 2006/134301 또는 WO 2007/015017에 기재된 바와 같이 텍스처화되어, 예컨대, 패턴 (특히, 피라미드-형 패턴)을 가질 수 있다. 이와 같은 텍스처링은 일반적으로 유리를 성형하기 위한 롤링 공정에 의해 얻어진다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 발명은 도 1 및 2에 도시된 바와 같이, 다음과 같은 비-제한적 실시예를 통해 더욱 잘 이해될 것이다.

#### [0038] 1차 실시예

##### [0039] 실시예 1

[0040] 두께가 30 nm인 실리카 하부층을 연소 화학 증착 (CCVD)에 의해 유리 상에 침착시켰다. 이를 위해, 프로판 (6 l/min의 유속)을 공기 (150 l/min의 유속)로 연소시켜 얻은 불꽃을 코팅될 표면으로부터 15 mm 떨어지게 놓았다. 기관을 불꽃 아래로 2 m/min의 속도로 통과시켰으며, 이때 HDMSO (헥사메틸디실록산) 전구체를 불꽃 내로 0.5 l/min의 유속으로 도입시켰다.

[0041] 하부층을 침착시킨 후에, 두께 약 10 nm의 산화티타늄 광촉매 코팅을 CVD 기술로 하부층 상에 침착시켰다. 이를 위해, 하부층이 제공된 기관을 약 530 °C로 가열하고, 캐리어 가스 (질소) 중에 용해된, 산화티타늄의 전구체인 티타늄 테트라이소프로폭사이드를 기관의 표면과 접촉시켰다.

##### [0042] 실시예 2

[0043] 이 실시예는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였으며, 차이점은 2차 통과에 의해 실리카 하부층이 좀 더 두꺼웠다 (60 nm). 2차 통과 중에, 프로판의 유속은 10 l/min, 공기의 유속은 250 l/min, 전구체의 유속은 1 l/min이었다. 불꽃과 기관 사이의 거리는 30 mm였다.

##### [0044] 비교 실시예

[0045] 비교 실시예 1에서, 본 발명에 따른 실시예 1과 같은 방법으로 광촉매 코팅을 수득하였다. 한편, 하부층은 CVD (CCVD가 아님)에 의해 침착된 규소 옥시카바이드 층이었으며, 따라서 훨씬 덜 거칠었다.

[0046] 비교 실시예 2에서, 하부층은 마그네트론 스퍼터링에 의해 침착된 실리카 층이었으며, 또한 훨씬 덜 거칠었다. 광촉매 코팅은 비교 실시예 1의 경우와 동일하였다.

- [0047] [도면의 간단한 설명]
- [0048] 도 1은 실시예 1의 표면의 원자 현미경 (AFM) 영상이며, 실리카 하부층에 의해 부여된 높은 조도의 표면을 관찰할 수 있다.
- [0049] 도 2는 네 개의 실시예의 투과 스펙트럼을 함께 나타낸 것이다.
- [0050] 하기 표 1은 시험 결과를 요약하고 있다. 표는 다음과 같은 값을 기재하고 있다:
- [0051] - 조도 Ra (nm),
- [0052] - 광촉매 활성 Kb ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),
- [0053] - 광반사율 RR, 투광율 TL 및 에너지 투과율 TE (ISA 9050 :2003 표준에 따름),
- [0054] - "TSQE" 투과율, 재료의 투과 스펙트럼 및 무정형 규소의 양자 효율 곡선의 콘벌루션 적분 (convolution integral)에 해당. 이 투과율은 무정형 규소를 사용한 광전지에 대한 파장에서 투과율을 측정할 수 있게 한다.
- [0055] 조도 Ra는 변의 길이가 1000 nm인 스퀘어 상에서 비-접촉 모드로 곡률 반경이 15 nm인 규소 팁을 사용하여 나노스코프 (Nanoscope) IIIa 원자 현미경 (AFM)으로 측정하였다.
- [0056] 광촉매 활성은 자외선 하에 메틸렌 블루의 분해 속도를 측정하여 평가하였다. 메틸렌 블루의 수용액을 밀폐 전지 내에서 코팅된 기판 (전지의 바닥 형성)과 접촉되게 놓았다. 자외선에 30분간 노출시킨 후에 투광율을 측정하여 메틸렌 블루의 농도를 측정하였다. 광촉매 활성의 값 (Kb,  $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )은 단위 노출시간 당 메틸렌 블루의 농도의 감소에 해당한다.

표 1

실시예	Ra (nm)	Kb ( $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	RL (%)	TL (%)	TE (%)	TSQE (%)
1	10.4	41	9	89	84	88
2	12.0	42	8	90	85	89
비교예 1	1.5	40	12	86	81	85
비교예 2	0.6	38	12	86	81	84

[0057]

[0058] 2차 실시예

[0059] 실시예 3

[0060] 두께가 20 nm인 실리카 하부층을 CCVD에 의해 두께 2 mm의 투명 유리 시트에 침착시켰다. 이를 위해, 에탄올 중 HDMSO 전구체의 용액을 사용하여 공기-프로판 불꽃 아래로 6회 통과시켰다. 프로판과 공기의 유속은 각각 8 및 160 l/min이었다. 에탄올 중 전구체의 농도는 0.1 mol/l이었고, 불꽃 내로의 전구체 용액의 주입 속도는 2  $\mu\text{l}/\text{min}$ 이었다. 버너와 기판 사이의 거리는 7 mm이고, 기판의 이동 속도는 6 m/h였다. 침착 전 기판을 520  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열하였다.

[0061] 광촉매 코팅은 이전의 실시예의 것과 유사하였다.

[0062] 비교 실시예 3

[0063] 실리카 하부층을 위한 침착 조건은 버너와 기판 사이의 거리가 5 mm이고, 전구체 용액의 주입 속도가 1  $\mu\text{l}/\text{min}$ 이라는 점에서 실시예 3의 조건과 달랐다.

표 2

실시예	Ra (nm)	RL (%)	TL (%)
3	21.7	8	90
비교예 3	1.2	11	87

[0064]

[0065]

비교 실시예 3의 침착 조건은 본 발명에 따른 실시예 3의 침착 조건에 비하여 매우 낮은 조도를 나타냈다.

[0066]

이들 결과는 CCVD에 의해 수득된 표면이 거친 하부층을 사용함으로써 미가공 유리의 반사율 정도, 또는 그 보다 낮은 정도의 반사율이 얻어질 때까지 재료의 반사를 상당히 감소시킬 수 있음을 입증한다. 이는 3 내지 4 포인 트 정도 훨씬 높은 광 및 에너지 투과율이 광촉매 활성의 열화없이 얻어지도록 하였다.

[0067]

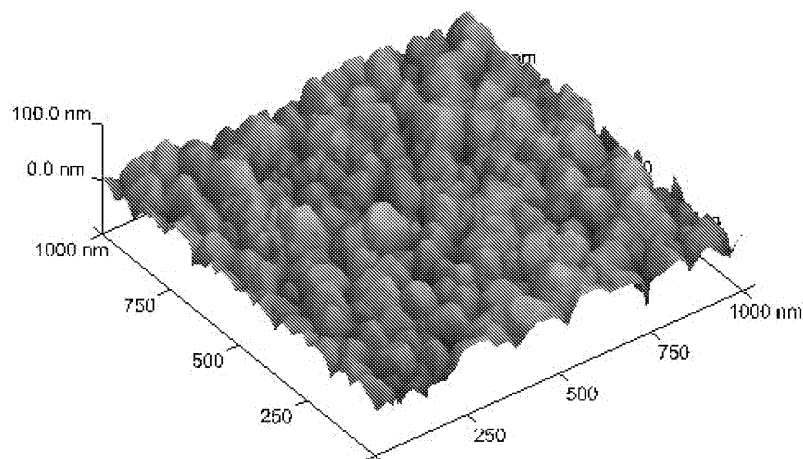
라만 (Raman) 스펙트럼 분석은 모든 샘플에 대하여 아나타제 상의 존재를 나타냈다.

[0068]

말단에 대한 주사 전자 현미경에 의한 재료의 관찰은 실리카 층이 조밀하고, 기공이 없음을 나타냈다.

## 도면

### 도면1





도면2

