



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0082877
(43) 공개일자 2012년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7007636
(22) 출원일자(국제) 2010년08월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년03월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/064201
(87) 국제공개번호 WO 2011/024764
국제공개일자 2011년03월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-193027 2009년08월24일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 혼다 록
일본 미야자키켄 미야자키시 사도와라쵸 시모나
카 아자와다야마 3700
도쿠리츠교세이호정 고쿠리츠코토센몬갓코키코
일본 도쿄도 하치오지시 히가시아사카와마치 70
1번 2
(72) 발명자
노구찌, 다이스게
일본 8858567 미야자끼켄 미야코노조시 요시오쵸
473-1 고쿠리츠 미야코노조 교교 고토 센몬 가코
내
가와노, 요시히코
일본 8800293 미야자끼켄 미야자끼시 사도와라쵸
시모나카 아자-와다야마 3700 가부시키가이샤 혼
다 록 내
세이, 후미히로
일본 8800293 미야자끼켄 미야자끼시 사도와라쵸
시모나카 아자-와다야마 3700 가부시키가이샤 혼
다 록 내
(74) 대리인
장수길, 박보현, 김성완

전체 청구항 수 : 총 6 항

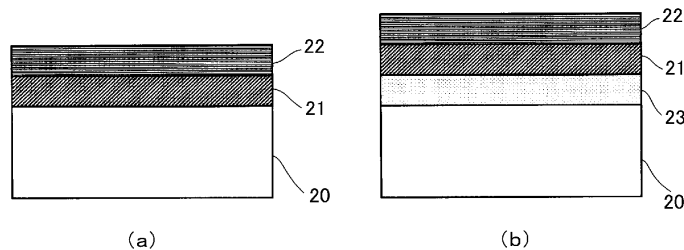
(54) 발명의 명칭 광 촉매 다층 금속 화합물 박막 및 그의 제조 방법

(57) 요약

높은 광 촉매 특성을 갖는 광 촉매 산화티탄 박막을 저온에서 고속이면서 염가로 제공한다.

유리나 플라스틱 등의 기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층과, 상기 시드층 위에 기둥형으로 성장되어 형성된 결정질 금속 화합물 박막을 포함하며, 이 박막을 제조할 때, 스퍼터링법에 의해서 활성 가스의 플라즈마에 의한 전처리 또는 후처리, 나아가 가열 처리를 행하지 않고, 저온이면서 고속의 성막에 의해서 광 촉매 산화티탄 박막을 염가로 제조한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층과, 상기 시드층 위에 기둥형으로 성장되어 형성된 결정질 금속 화합물 박막을 포함하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기체의 표면에 형성된 시드층과, 상기 시드층 위에 기둥형으로 성장되어 형성된 금속 화합물 박막의 합계 막 두께는 적어도 100 nm 이상인 것을 특징으로 하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기체와 상기 시드층 사이에 산화규소 박막을 추가로 형성한 것을 특징으로 하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막.

청구항 4

제1항 내지 제3항에 있어서, 상기 비정질 금속 화합물 박막 및 결정질 금속 화합물 박막은 산화티탄으로 형성된 것을 특징으로 하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막.

청구항 5

광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 방법으로서, 기체의 표면에 스퍼터링법에 의해서 금속 화합물의 극박막을 퇴적하고, 추가로 회가스와 반응성 가스의 활성종을 조사하는 공정을 반복하여 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층을 형성하며, 상기 시드층 위에 스퍼터링법에 의해서 금속 및 금속 불완전 반응물을 포함하는 극박막을 퇴적하고, 추가로 회가스와 반응성 가스의 활성종을 조사하는 공정을 반복하여, 상기 시드층 위에 기둥형으로 성장된 결정질 금속 화합물 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 비정질 금속 화합물 박막 및 결정질 금속 화합물 박막은 산화티탄인 것을 특징으로 하는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광 촉매 금속 화합물 박막에 관한 것으로, 특히 고속이면서 저온 조건에서 성막하여 형성되는 결정 구조를 갖는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 산화티탄막은 광 촉매 기능을 가져, 항균, 방취, 방오, 친수성 등의 우수한 기능을 발휘하는 것이고, 특히 친수성 박막은 자동차용의 사이드 미러나 도로에 설치되는 미러, 빌딩의 외벽 건재 등에 널리 이용되고 있다.

[0003] 이 산화티탄을 광 촉매 재료로서 적용하는 경우, 통상은 어떤 기체의 표면에 박막형으로 고정화하여 사용할 필요로부터, 모든 기체의 표면에 강력히 밀착하는 스퍼터링 기술이 채용되고 있다. 종래의 스퍼터링 기술에서는 티탄 금속 타겟을 이용하여, 아르곤 가스와 산소 가스를 도입하여, 산화티탄 박막을 형성시키는 반응성 스퍼터링이 주로 채용되고 있었지만, 이 성막 방법에서는 성막 속도가 10 nm/분 정도로 저속이고, 더구나 광 촉매 기능을 발현하기 위해서는 기체에 대하여 전처리, 후처리 등의 가열 처리를 필요로 하는 것이었다. 또한, 저온에서 광 촉매 기능을 발현하는 산화티탄 박막을 형성시키는 것도 가능하지만, 극히 저속이어서, 공업적으로 사용할 수 있는 것이 아니었다.

[0004] 따라서, 진공 용기내의 성막 공정 영역내에서, 기체에 적어도 1종류의 금속을 포함하는 타겟을 스퍼터하여 기체의 표면에 상기 금속을 포함하는 막 원료 물질을 부착시키는 스퍼터 공정과, 상기 진공 용기내에서 상기 성

막 공정 영역과는 이격된 위치에 형성된 반응 공정 영역내에 상기 기체를 반응하는 기체 반응 공정과, 상기 반응 공정 영역내에 적어도 1종류의 반응성 가스를 도입한 상태에서 상기 반응성 가스의 플라즈마를 발생시켜 상기 반응성 가스와 상기 막 원료 물질을 반응시키고, 상기 반응성 가스와 상기 막 원료 물질의 화합물 또는 불완전 화합물을 생성시키는 진수성 박막의 제조 기술이 제안되어 있다(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-314835호 공보

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 모찌즈키 쇼헤이, 사카이 테츠야, 이시하라 타이키, 사토 노리유키, 고바야시 코우지, 마에다 츠요시, 호시 요이치, 「산소 이온 어시스트 반응성 증착법에 의해 제작한 TiO₂막의 막 두께 의존성」 제69회 응용 물리 학회 학술 강연회, 3a-J-8(2008년 9월)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 상기 특허문헌에 기재된 진수성 박막의 제조 기술에서는 적어도 기체의 표면에 진수성 박막을 형성하기 전, 또는 후에 반응성 가스의 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행할 필요가 있고, 기체가 플라즈마 에너지에 의해서 장시간 가열되어, 저온(100 ℃ 이하)에서의 광 촉매막의 형성을 할 수 없다는 문제가 있었다. 또한, 진수성 박막의 두께는 적어도 240 nm 이상 필요로 하여, 고가인 것이었다.

[0008] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 기체의 표면에 대하여 행하는 플라즈마 처리 등의 전처리나, 진수성 박막을 형성한 후의 후처리, 나아가 가열 처리를 행하지 않고, 저온(100 ℃ 이하)이면서 고속, 또한 염가에 높은 광 촉매 특성을 갖는 광 촉매 다층 금속 화합물 박막 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 이를 위해 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막은 기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층과, 상기 시드층 위에 기동형으로 성장되어 형성된 결정질 금속 화합물 박막을 포함하는 것을 제1 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층과, 상기 시드층 위에 형성된 결정질 금속 화합물 박막의 합계 막 두께는 적어도 100 nm 이상인 것을 제2 특징으로 한다.

[0011] 또한, 상기 기체와 상기 시드층 사이에 산화규소 박막을 추가로 형성한 것을 제3 특징으로 한다.

[0012] 또한, 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 방법은 기체의 표면에 스퍼터링법에 의해서 금속 화합물의 극박막을 퇴적하고, 추가로 회가스와 반응성 가스의 활성화종을 조사하는 공정을 반복하여 비정질 금속 화합물 박막을 포함하는 시드층을 형성하며, 상기 시드층 위에 스퍼터링법에 의해서 금속 및 금속 불완전 반응물을 포함하는 극박막을 퇴적하고, 추가로 회가스와 반응성 가스의 활성화종을 조사하는 공정을 반복하여, 상기 시드층 위에 결정질 금속 화합물 박막을 기동형으로 성장시켜 형성하는 것을 제4 특징으로 한다.

[0013] 게다가, 상기 비정질 금속 화합물 박막 및 결정질 금속 화합물 박막은 산화티탄으로 형성되는 것을 제5 특징으로 한다. 또한, 상기 기체로는 유리 기재나 세라믹 기재, 플라스틱 기재가 유효하게 사용된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막 및 그의 제조 방법에 따르면, 기체를 반응성 가스에 의한 플라즈마 처리나 가열 처리를 행하지 않기 때문에, 저온에 의한 높은 광 촉매 특성을 갖는 광 촉매 박막이 형성

될 수 있다는 우수한 효과를 갖는다.

[0015] 또한, 상기 기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막 시드층과, 상기 시드층 위에 형성된 결정질 금속 화합물 박막의 합계 막 두께는 100 nm 이상이고, 종래의 광 촉매 박막과 비교하여 반 이하의 막 두께로, 친수성, 유분해성을 단시간에 달성 가능하고, 더구나 고속으로 성막할 수 있다는 점에서, 저렴하다는 우수한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막을 형성하는 장치를 나타내는 설명도이다.
 도 2는 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 실시 형태를 나타내는 단면 설명도이다.
 도 3은 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.
 도 4는 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.
 도 5는 본 실시예의 TiO_2 박막을 나타내는 사진이다.
 도 6은 비교예 1의 TiO_2 박막을 나타내는 사진이다.
 도 7은 본 발명에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 결정 구조의 차이를 나타내는 사진이다.
 도 8은 본 발명에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 광 촉매 특성을 나타내는 그래프이다.
 도 9는 본 발명에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 광 촉매 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 도면에 나타내는 실시예에 기초하여 설명하지만, 본 실시예에 한정되지 않은 것은 물론이다. 도 1은 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막을 형성하는 장치를 위쪽에서 본 설명도, 도 2는 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 실시 형태를 나타내는 단면 설명도, 도 3은 본 발명의 제1 실시 형태에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 공정을 나타내는 흐름도, 도 4는 본 발명의 제2 실시 형태에 관한 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 공정을 나타내는 흐름도이다.

[0018] 본 실시예에 있어서는 스퍼터 장치로서 2종의 금속 타겟을 이용한 마그네트론 스퍼터 장치를 사용한 예에 의해 설명하지만, 다른 장치일 수도 있다. 또한, 광 촉매 다층 금속 화합물 박막에 사용하는 금속으로서 금속 티탄을 사용하였다.

[0019] 도 1은 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막을 형성하는 스퍼터 장치 (1)을 나타내고 있다. 도면에 있어서, 진공 용기 (2)의 중앙에는 회전 드럼 (3)이 회전 가능하게 설치되고, 이 회전 드럼 (3)의 주위에는 후술하는 기체가 복수 부착되어 있다. 또한, 회전 드럼 (3)의 주위에는 2조의 스퍼터 수단 (4a, 4b)와, 활성종 발생 장치 (5)가 배치되고, 각각 구획 벽 (6a, 6b, 6c)에 의해서 소정의 간격을 사이에 둔 상태로 격리되어 있다.

[0020] 스퍼터 수단 (4a, 4b)와 대향하는 회전 드럼 (3)의 사이가 성막 공정 영역 (7a, 7b)를 구성하고, 활성종 발생 장치 (5)와 회전 드럼 (3)의 사이가 반응 공정 영역 (8)을 구성하고 있으며, 각 영역에는 스퍼터 가스 공급 수단 (9a, 9b)와 반응성 가스 공급 수단 (10)이 설치되어 있다.

[0021] 회전 드럼 (3)의 외주면에는 복수의 유리나 플라스틱 등을 포함하는 기체가 부착되어 모터(도시하지 않음)에 의해서 회전하고, 상기 성막 공정 영역 (7a, 7b)와 반응 공정 영역 (8)의 사이를 반복 이동하며, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 있어서의 스퍼터 처리와 반응 공정 영역 (8)에 있어서의 반응 처리가 반복 수행되어, 기체의 표면에 박막이 형성된다.

[0022] 또한, 상기 스퍼터 가스 공급 수단 (9a, 9b) 및 반응성 가스 공급 수단 (10)에는 각각 스퍼터용 가스의 Ar 가스 볼륨 (11a, 11b)와, 반응성 가스의 산소 가스 볼륨 (12)와 Ar 가스 볼륨 (13)이 설치되고, 가스 유량 조절기 (14)에 의해서 공급량이 조절된다.

[0023] 상기한 구성을 포함하는 본 실시 형태의 스퍼터 장치 (1)은 성막 공정 영역 (7a, 7b)와, 반응 공정 영역 (8)이 동일 진공 용기 (2)내에서 이격된 위치에 있으면서, 가스 유량 조절기 (14)에 의한 가스 공급량 조절에 의해서, 가스 유통이 가능하게 형성되어 있다는 점에서 특징을 가지고, 특히 반응 공정 영역 (8)에 공급되는 산

소 가스와 Ar 가스의 공급량을 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 공급되는 Ar 가스 공급량보다 많이 설정함으로써, 구획 벽 (6a, 6b, 6c)를 통해 산소 가스의 공급을 가능하게 하여, 반응 스퍼터를 동반하는 스퍼터를 행하는 것이 가능해진다.

[0024] 다음으로, 도 2 내지 도 4에 기초하여 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 형성 방법에 대해서 설명한다.

[0025] 도 2a는 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 형성 방법에 의해서 2층의 산화티탄 박막 (21, 22)를 포함하는 광 촉매 박막을 유리 기재 (20) 위에 형성한 실시 형태를 나타내고, 도 2b는 유리 기재 (20)과 2층의 광 촉매 박막 (21, 22)와의 사이에 산화규소 박막 (23)을 형성한 실시 형태를 나타내고 있다. 또한, 산화티탄 박막 (21)은 비정질 산화티탄 박막이고, 산화티탄 박막 (22)는 결정질 산화티탄 박막이며, 합계 막 두께는 100 nm 이상이다. 이하, 도 3, 도 4에 따라서 상기 각 실시 형태의 공정을 설명한다.

[0026] (제1 실시 형태)

[0027] 우선, 진공 용기 (2)내의 회전 드럼 (3)에 유리 기재 (20)을 세트하고, 진공 펌프(도시하지 않음)에 의해서 진공 용기 (2)내를 고진공 상태로 한다(스텝 S1).

[0028] 다음으로, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 스퍼터 가스 공급 수단 (9a, 9b)로부터 Ar 가스를 도입하고, 반응 공정 영역 (8)에는 반응성 가스 공급 수단 (10)으로부터 Ar 가스와 산소 가스를 도입한 상태에서, 성막 공정 영역 (7a)내의 스퍼터 전극에는 교류 전원 (15)로부터 전력을 공급하고, 활성화종 발생 장치 (5)에는 고주파 전원 (16)으로부터 교류 전압을 인가하여, 회전 드럼 (3)을 반시계 방향으로 회전시킨다. 이 때, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 도입되는 Ar 가스의 유량은 모두 반응 공정 영역 (8)에 도입되는 Ar 가스 및 산소 가스의 유량보다 적게 설정되어, 반응 공정 영역 (8)로부터 성막 공정 영역 (7a, 7b)로의 산소 가스의 이동이 가능해진다. 또한, 이 설정은 모두 가스 유량 조절기 (14)에 의해서 조절된다.

[0029] 이 공정에 있어서, 성막 공정 영역 (7a)에서는 타겟 (17a)로서 금속 티탄이 부착되어 있고, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)은 성막 공정 영역 (7a)내에서 그의 표면에, 금속 티탄 화합물을 포함하는 극박막이 형성된다(스텝 S2).

[0030] 또한, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)은 반응 공정 영역 (8)로 이동하면, 활성화종 발생 장치 (5)와 산소 가스 및 Ar 가스에 의해서, 상기 금속 티탄 화합물을 포함하는 극박막이 비정질 산화티탄 박막 (22)에 형성된다(스텝 S3).

[0031] 상기 스텝 S2 및 S3은 회전 드럼 (3)의 회전에 의해서 반복 수행되어, 소정의 두께의 비정질 산화티탄 박막이 형성된다. 또한, 비정질 산화티탄 박막의 막 두께는 적어도 5 nm 이상일 수도 있다.

[0032] 다음으로, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 도입되는 Ar 가스의 유량과, 반응 공정 영역 (8)에 도입되는 Ar 가스 및 산소 가스의 유량을 가스 유량 조절기 (14)에 의해서 조절하여, 반응 공정 영역 (8)로부터 성막 공정 영역 (7a, 7b)로 산소 가스의 이동이 저해되는 상태로 되고, 성막 공정 영역 (7a)내의 스퍼터 전극에는 교류 전원 (15)로부터 전력을 공급하고, 활성화종 발생 장치 (5)에는 고주파 전원 (16)으로부터 교류 전압을 인가한다.

[0033] 이 공정에 있어서, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)은 성막 공정 영역 (7a)내에 있어서, 그의 표면의 비정질 금속 티탄 화합물 박막 위에, 금속 티탄 및 금속 티탄 불완전 반응물을 포함하는 극박막이 형성된다(스텝 S4).

[0034] 또한, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)이 반응 공정 영역 (8)로 이동하면, 활성화종 발생 장치 (5)에 의해서 산소 가스 및 Ar 가스가 공급됨과 함께, 상기 금속 티탄 및 금속 티탄 불완전 반응물을 포함하는 극박막이 결정질 산화티탄 박막에 형성된다(스텝 S5).

[0035] 상기 스텝 S4 및 S5는 회전 드럼 (3)의 회전에 의해서 반복 수행되어, 소정의 두께의 박막이 형성되어, 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막인 광 촉매 산화티탄 박막이 형성된다.

[0036] (제2 실시 형태)

[0037] 다음으로, 도 4를 참조하여 제2 실시 형태를 설명한다. 또한, 도면에 있어서 스텝 S41 내지 S71은 상술한 스텝 S2 내지 S5와 동등하여 생략한다.

[0038] 우선, 제1 실시 형태와 같이, 진공 용기 (2)내의 회전 드럼 (3)에 유리 기재 (20)을 세트하고, 진공 펌프(도시하지 않음)에 의해서 진공 용기 (2)내를 고진공 상태로 한다(스텝 S11).

- [0039] 다음으로, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 스퍼터 가스 공급 수단 (9a, 9b)로부터 Ar 가스를 도입하고, 반응 공정 영역 (8)에는 반응성 가스 공급 수단 (10)으로부터 산소 가스를 도입한 상태에서, 성막 공정 영역 (7a)내의 스퍼터 전극에는 교류 전원 (15)로부터 전력을 공급하고, 활성종 발생 장치 (5)에는 고주파 전원 (16)으로부터 교류 전압을 인가하여, 회전 드럼 (3)을 회전시킨다. 이 때, 성막 공정 영역 (7a, 7b)에 도입되는 Ar 가스의 유량은 모두 반응 공정 영역 (8)에 도입되는 산소 가스의 유량보다 많이 설정되어, 반응 공정 영역 (8)로부터 성막 공정 영역 (7a, 7b)로의 산소 가스의 이동이 불가능하게 된다.
- [0040] 이 공정에 있어서, 성막 공정 영역 (7b)에서는 타겟 (17b)로서 Si가 부착되어 있고, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)은 성막 공정 영역 (7b)내에서 그의 표면에, Si 박막이 형성된다(스텝 S21).
- [0041] 또한, 회전 드럼 (3)에 세트된 유리 기재 (20)이 반응 공정 영역 (8)로 이동하면, 활성종 발생 장치 (5)에 의해서 산소 가스가 공급됨과 함께, 상기 Si 박막이 SiO₂ 박막에 형성된다(스텝 S31).
- [0042] 상기 스텝 S21 및 S31이 회전 드럼 (3)의 회전에 의해서 반복 수행되어, 소정의 두께(예를 들면 100 nm)의 SiO₂ 박막이 형성된다. 또한, 스텝 S41 내지 S71에 의해서 SiO₂ 박막 위에 소정의 광 촉매 산화티탄 박막이 형성되어, 본 발명의 다층 금속 화합물 박막인 광 촉매 산화티탄 박막이 형성된다. 또한, 이 광 촉매 산화티탄 박막 위에 추가로 친수성을 가지며 암소 유지 효과를 갖는 보호막으로서 SiO₂ 박막을 형성할 수도 있다는 것은 물론이다.
- [0043] <실시예>
- [0044] 다음으로, 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막의 제조 방법에 의해서, 실제로 광 촉매 다층 금속 화합물 박막을 형성한 실시예에 대해서 설명한다. 또한, 본 실시예는 상기한 제2 실시 형태에 대응하는 것이다.
- [0045] 도 1에 나타내는 스퍼터 장치를 이용하여, 유리 기재 (20)의 표면에 산화규소 및 산화티탄을 포함하는 다층 금속 화합물 박막을 형성하였다. 작업 공정은 도 4에 의해서 행하였다. 또한, 각각의 공정에 있어서의 각종 조건은 이하와 같다.
- [0046] (SiO₂ 성막 조건)
- [0047] 타겟측으로의 인가 전력: 6.5 KW
- [0048] 활성종 발생 장치 (5)로의 인가 전력: 3.5 KW
- [0049] 스퍼터 장치내의 전체 압력: 0.34 Pa
- [0050] 회전 드럼 (3)의 회전수: 100 rpm
- [0051] 성막 시간: 249.7초간
- [0052] (시드층 TiO₂ 성막 조건)
- [0053] 타겟측으로의 인가 전력: 3.8 KW
- [0054] 활성종 발생 장치 (5)로의 인가 전력: 3.0 KW
- [0055] 스퍼터 장치내의 전체 압력: 0.74 Pa
- [0056] 회전 드럼 (3)의 회전수: 100 rpm
- [0057] 성막 시간: 370.3초간
- [0058] (광 촉매층 TiO₂ 성막 조건)
- [0059] 타겟측으로의 인가 전력: 3.0 KW
- [0060] 활성종 발생 장치 (5)로의 인가 전력: 3.0 KW
- [0061] 스퍼터 장치내의 전체 압력: 0.57 Pa
- [0062] 회전 드럼 (3)의 회전수: 100 rpm
- [0063] 성막 시간: 406.2초간

- [0064] (비교예 1)
- [0065] 도 1에 나타내는 스퍼터 장치를 이용하여, 유리 기재 (20)의 표면에, 산화규소 및 산화티탄을 포함하는 금속 화합물 박막을 형성하였다. 작업 공정은 상기 실시예 중 시드층 TiO_2 성막을 제외하고 행하고, 금속 화합물 박막의 막 두께는 실시예와 동등하게 하였다.
- [0066] (비교예 2)
- [0067] 도 1에 나타내는 스퍼터 장치를 이용하여, 유리 기재 (20)의 표면에 산화티탄을 포함하는 금속 화합물 박막을 형성하였다. 작업 공정은 상기 특허문헌 1에 나타내는 종래 방법에 의해서 행하고, 산화티탄 박막 위에는 SiO_2 박막을 형성하였다. 그 결과 금속 화합물 박막의 막 두께는 240 nm가 되었다. 또한, 이 산화티탄 박막의 광 촉매 활성화를 위해서 플라즈마 처리를 행하였다.
- [0068] (산화티탄막의 비교)
- [0069] 유리 기재에 형성된 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 층을 단면 방향에서 투과 전자 현미경(JEM-4000EM 니혼 텐시 제조)으로 관찰을 행한 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다. 실시예의 층은 SiO_2 와의 계면에 5 내지 7 nm의 아몰퍼스 TiO_2 층이 확인되었고, 그의 바로 위에서부터 최외측 표면까지 기둥형으로 결정화된 TiO_2 층의 2층 구조가 확인되었다. 또한, 비교예 1의 층은 SiO_2 와의 계면에서부터 25 nm정도까지 아몰퍼스층이고, 최외측 표면까지는 아몰퍼스와 미결정 중에 결정화된 영역이 부분적으로 존재하는 것이 확인되었다. 또한, 실시예의 2층의 TiO_2 박막의 합계 막 두께는 125 nm이었다. 또한, 도 5는 본 실시예의 TiO_2 박막을 나타내고, 도 6은 비교예 1의 TiO_2 박막을 나타낸다.
- [0070] (결정 구조의 비교)
- [0071] 실시예의 TiO_2 층 및 비교예 1의 TiO_2 층의 전자 회절상으로부터 구한 d값과, X선 회절에서의 d값을 비교하면, 모두 아나타스형의 결정 구조가 보이는 것이 확인되었다. 또한, 도 7은 단면 TEM에 의한 TiO_2 명시야와 동일한 관찰 위치에서의 암시야상을 나타내고 있고, 본 실시예와 비교예 1로부터 분명한 바와 같이, 시드층을 형성시키는 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막은 아몰퍼스의 TiO_2 층과의 계면에서 기둥형으로 결정화된 TiO_2 박막이 형성되어, 비교예 1과 비교하여 결정성이 우수한 것이 확인되었다. 또한, 도 7의 T090330c는 본 실시예의 TiO_2 박막을 나타내고, T090510d는 비교예 1의 TiO_2 박막을 나타내며, 도면 중의 암시야 1 및 2는 동일한 촬영 부위를 측정하였다.
- [0072] (광 촉매 특성의 비교 1)
- [0073] 상기한 3종류의 광 촉매 박막에 대하여, 유분해 평가법에 의해서 광 촉매 특성을 비교하였다. 이 유분해 평가법은 광 촉매 박막을 형성한 기재에, 자외선(피크 파장: 350 nm)을 24 h 조사하고, 순수를 정량 적하하여 접촉각 측정 장치에 의해서 접촉각을 측정하고, 추가로 순수가 건조된 기재에 오일을 적하하여 전방면에 퍼바른 후, 자외선(피크 파장: 350 nm)을 10 h 조사하고, 순수를 적하하여 추가로 접촉각 측정 장치에 의해서 접촉각도를 측정하였다. 도 8에, 상기 오일 적하 후의 광 촉매 특성 비교 결과를 나타낸다.
- [0074] 도 8에 나타낸 바와 같이, 실시예인 시드 TiO_2 층을 형성한 광 촉매 박막은 자외선 조사 시간 10시간에 접촉각이 10° 이하가 되어, 비교예 1, 2와 비교하여 매우 높은 광 촉매 특성을 빠르게 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 비교예 1은 저온(100°C 이하)에서의 광 촉매막의 형성 조건에서 광 촉매 특성은 나타내지만, 높은 광 촉매 특성은 나타내지 않는 것이 판명되었다.
- [0075] (광 촉매 특성의 비교 2)
- [0076] 본 발명의 광 촉매 박막에 대해서, TiO_2 막 두께를 40 nm 내지 100 nm까지 단계적으로 변화시킨 기재를 준비하여, 상기한 유분해 평가법에 의해서 평가를 행하였다. 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0077] 도 9에 나타낸 바와 같이, 자외선 조사 10시간 후의 접촉각을 비교한 바, 100 nm 이상에서 우수한 광 촉매 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 광 촉매 특성은 TiO_2 막 두께 의존성을 확인할 수 있고, 일반적으로 막 두께가 두꺼울수록 광 촉매 특성이 향상되며, 막 두께가 얇으면 광 촉매 특성이 저하된다고 되어 있어(비특허문

헌 1 참조), 비교예 1은 막 두께 125 nm에서 광 촉매 특성은 나타내지만, 100 nm 정도의 막 두께에서 높은 광 촉매 특성을 나타내는 것은 아니라고 생각된다.

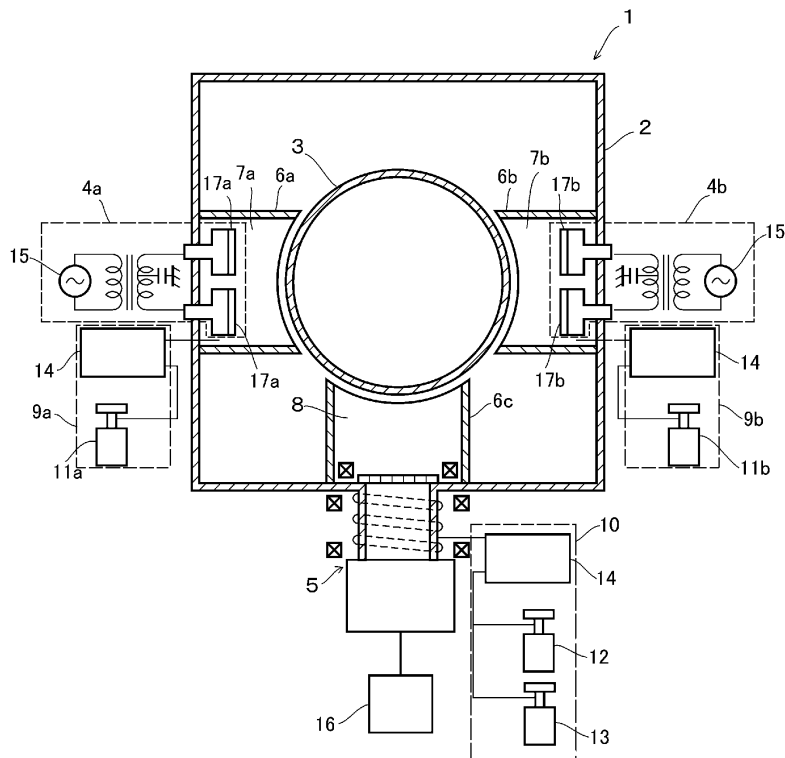
[0078] 이상과 같이 본 발명의 광 촉매 다층 금속 화합물 박막 및 그의 제조 방법은 기체를 반응성 가스에 의한 플라즈마 처리나, 가열법 등을 행하지 않기 때문에, 저온에 의한 높은 광 촉매 특성을 갖는 광 촉매 박막이 형성될 수 있다. 따라서, 기체가 수지재라도 성막이 가능해진다. 더구나, 기체의 표면에 형성된 비정질 금속 화합물 박막 시드층과, 상기 시드층 위에 형성된 결정질 금속 화합물 박막의 합계 막 두께는 적어도 100 nm 이상일 수도 있고, 종래의 광 촉매 박막과 비교하여 반 이하의 막 두께로, 친수성, 유분해성을 단시간에 달성 가능하고, 고속이면서 저렴하게 성막을 행할 수 있다.

부호의 설명

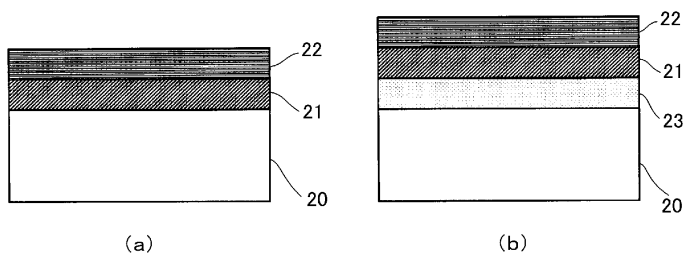
[0079] 1: 스퍼터 장치
2: 진공 용기
3: 회전 드럼
4a, 4b: 스퍼터 수단
5: 활성종 발생 장치
6a, 6b, 6c: 구획 벽
7a, 7b: 성막 공정 영역
8: 반응 공정 영역
9a, 9b: 스퍼터 가스 공급 수단
10: 반응성 가스 공급 수단
11a, 11b: Ar 가스 봄베
12: 산소 가스 봄베
13: Ar 가스 봄베
14: 가스 유량 조절기
15: 교류 전원
16: 고주파 전원
17a, 17b: 타겟
20: 유리 기재
21: 산화티탄 박막
22: 산화티탄 박막
23: 산화규소 박막

도면

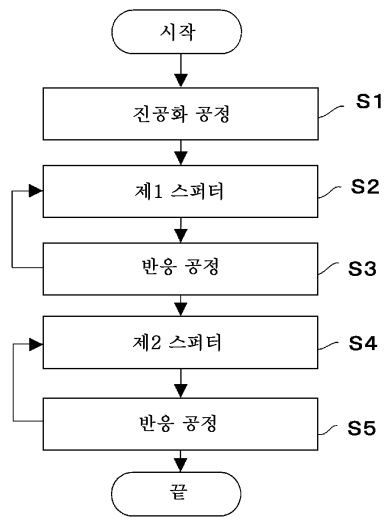
도면1



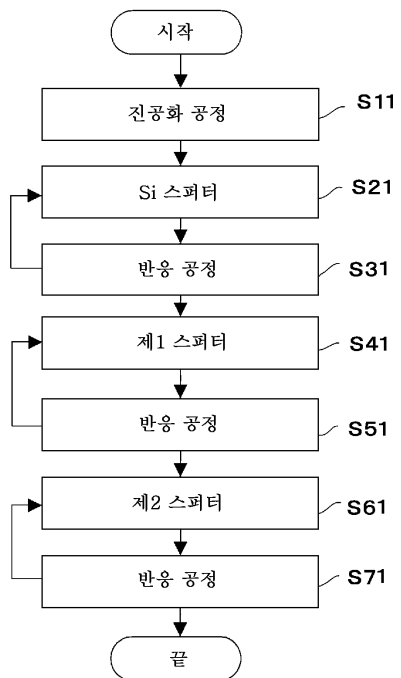
도면2



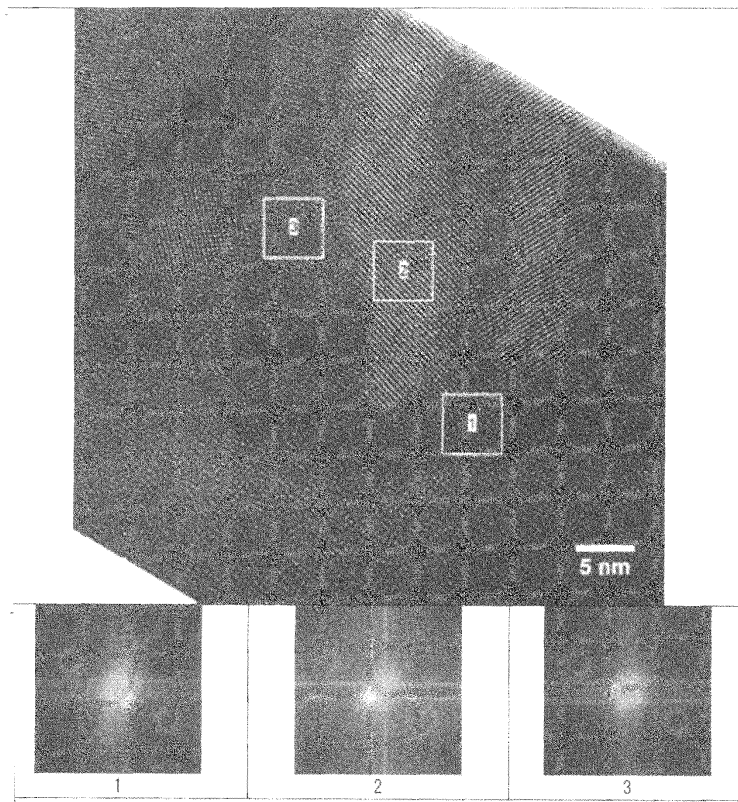
도면3



도면4



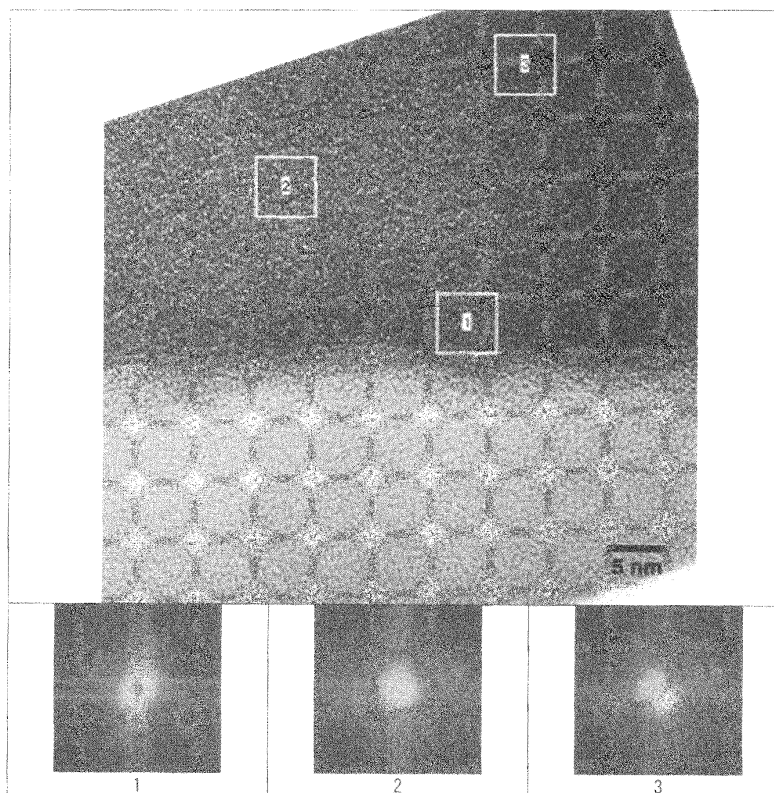
도면5



T090330c SiO₂ 계면 부근 10 nm 범위에서의 FFT 결과

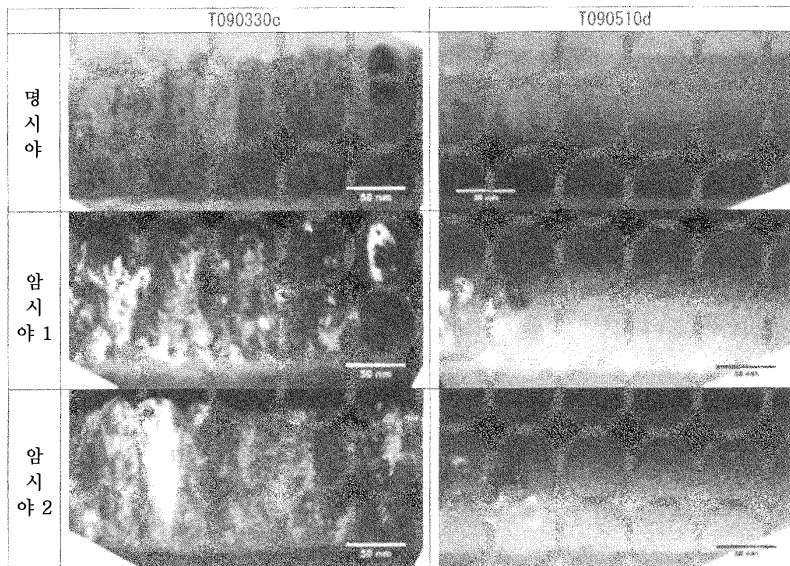
도면6

Page 10



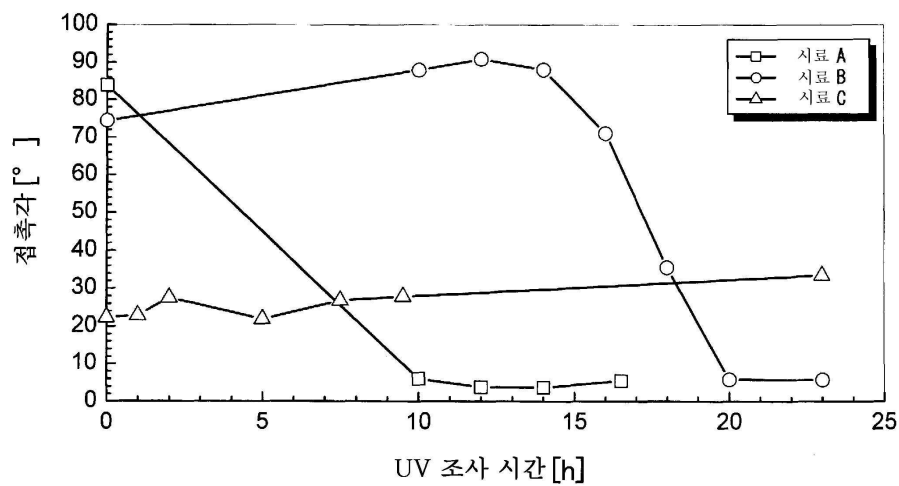
T090510d SiO₂ 계면 부근 10 nm 범위에서의 FFT 결과

도면7



TiO₂ 명시야/암시야상x200K

도면8

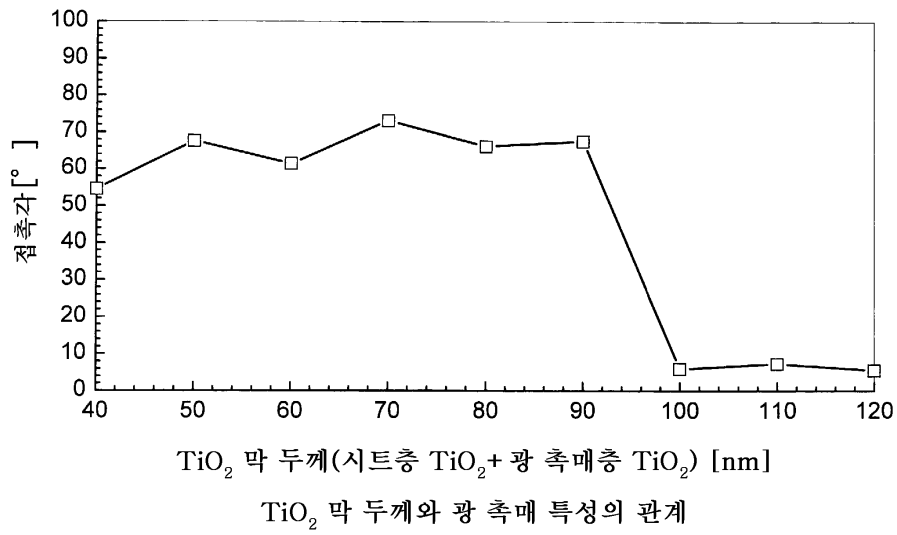


광 촉매 특성(유분해 시험) 비교

주의사항

- 시료 A : 실시에
- 시료 B : 비교예 1
- 시료 C : 비교예 2

도면9



주의사항
유분해 시험에 있어서의 UV 조사 10[h] 후의 접촉각에서 비교