



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0065322
 (43) 공개일자 2010년06월16일

(51) Int. Cl.

C03C 4/12 (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01) *C09K 11/77* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005179

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년09월09일
 심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월09일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2008/051602

(87) 국제공개번호 WO 2009/044066
 국제공개일자 2009년04월09일

(30) 우선권주장

0757467 2007년09월10일 프랑스(FR)

(71) 출원인

쌩-고뱅 글래스 프랑스

프랑스, 에프-92400 꾸르브브와, 아비뉴 달자스
 18

(72) 발명자

베쏘 소피에

프랑스 에프-75019 파리 9 비 뤼 뒤 헤노

베흐메흐쉬 프랑수아-줄리앙

프랑스 에프-7501 파리 26 아브뉘 헤이으

위그나흐 아르노

프랑스 에프-75018 파리 33 비 뤼 라마르크

(74) 대리인

양영준, 백만기, 전경석

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 광촉매 특성을 갖는 재료

(57) 요 약

본 발명은, 1개 이상의 면의 적어도 일부가 광촉매 산화티탄을 포함하는 코팅으로 피복된 기재를 포함하는 재료에 있어서, 상기 기재 및/또는 상기 기재와 광촉매 산화티탄을 포함하는 상기 코팅 사이에 배치된 코팅이, 가시 광선 범위 또는 적외선 범위의 파장의 방사선을 자외선 범위의 파장의 방사선으로 전환시킬 수 있는 1종 이상의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 재료에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

면들 중 1개 이상의 적어도 일부분이 광촉매 산화티탄을 포함하는 코팅으로 코팅된 기재를 포함하는 재료에 있어서, 상기 기재, 및/또는 상기 기재와 광촉매 산화티탄을 포함하는 상기 코팅 사이에 배치된 코팅이, 가시광선 또는 적외선 범위의 광장을 갖는 방사선을 자외선 범위의 광장을 갖는 방사선으로 전환시킬 수 있는 1종 이상의 화합물(광장-전환 화합물)을 포함하는 것을 특징으로 하는 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 기재가 유리, 세라믹, 유리-세라믹 또는 중합체 재료로 제조된 것인 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화티탄이 적어도 부분적으로 아나타제 형태로 결정화된 것인 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화티탄을 포함하는 코팅이 산화티탄으로 이루어진 것인 재료.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 산화티탄을 포함하는 코팅이, 유기 결합제 및/또는 미네랄 결합제, 특히 졸-겔 공정을 통해 수득된 미네랄 결합제에 분산된 산화티탄 입자를 포함하는 것인 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 광장-전환 화합물이, 미네랄 매트릭스에 삽입된 1종 이상의 희토류 또는 전이금속 이온을 포함하는 것인 재료.

청구항 7

제6항에 있어서, 1종 이상의 희토류 또는 전이금속 이온이 Yb^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Ti^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Os^{4+} , Re^{4+} , Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온 중에서 선택된 것인 재료.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 미네랄 매트릭스가 결정화된 것인 재료.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 미네랄 매트릭스가 할로겐화물, 특히 불화물, 또는 산화물인 것인 재료.

청구항 10

제9항에 있어서, 미네랄 매트릭스가 NaYF_4 , Y_2O_3 , Y_2SiO_5 , LaPO_4 , TeO_2 또는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 중에서 선택된 것인 재료.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 광장-전환 화합물이, $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -도핑된 TeO_2 , Pr^{3+} -도핑된 Y_2SiO_5 , Er^{3+} -도핑된 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 CaF_2 , $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 Y_2O_3 , 및 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 NaYF_4 중에서 선택된 것인 재료.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 광장-전환 화합물이 기재에 포함되어 있는 재료.

청구항 13

제12항에 있어서, 기재가, 결정 및 비결정질 결합체를 포함하는 유리-세라믹이고, 상기 결정의 적어도 일부가
파장-전환 화합물을 구성하는 재료.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 파장-전환 화합물이 코팅 (파장-전환 코팅)에 포함되어 있는 재료.

청구항 15

제14항에 있어서, 파장-전환 화합물이 미네랄 또는 유기 결합체에 분산된 입자의 형태로 코팅에 포함되어 있는
재료.

청구항 16

제14항에 있어서, 파장-전환 코팅이 파장-전환 화합물로 이루어진 것인 재료.

청구항 17

제14항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 자외선 방사선의 적어도 일부를 반사하는 부층 또는 부층들의 스
택이 파장-전환 코팅과 기재 사이에 배치되어 있는 재료.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 재료가 도입된 단일 글레이징, 다중 글레이징 및/또는 적층 글레이징
장치, 굽은 글레이징 및/또는 강화된 글레이징, 투명 글레이징 또는 착색된 글레이징, 디스플레이 스크린, 수족
관, 온실, 인테리어 가구, 타일, 거울, 또는 광학용 또는 안과용 물품.

명세서**기술분야**

[0001]

본 발명은 광촉매 재료, 특히 저에너지 방사선이 가해지는 경우 광촉매 활성을 갖는 재료 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

산화티탄은 특히 아나타제 형태로 결정화되는 경우 광촉매 특성 (380 nm 이하의 파장을 갖는 방사선 (자외선 범
위에 위치함)에 의해 여기됨)을 갖고, 라디칼 산화 반응을 촉매화하는 특성을 갖는다. 방사선의 영향 하에, 산
화티탄 표면 상에 임의로 존재하는 유기 화합물의 분해를 보조하는 전자-정공(electron-hole) 쌍이 생성된다.
따라서, 광촉매 산화티탄을 기재로 하는 코팅을 포함하는 재료는 다음과 같은 특히 주목할 만한 특성을 갖는다:
자가-세정성 또는 항균성이거나, 또는 오염된 액체 또는 기체 유출물을 정제함. 이러한 재료는 예를 들어 특허
출원 EP-A-0 850 204호에 공지되어 있다.

[0003]

산화티탄의 한가지 단점은 광촉매 활성이 주로 고에너지 방사선 (이 경우 자외선 방사선)에 의해 개시된다는 것
이다. 이러한 단점은, 재료가 태양 방사선에 노출되는 경우 태양 방사선은 자외선 성분을 포함하기 때문에 문
제가 되지 않지만, 재료가 매우 많은 자외선 방사선이 가해지지 않는 장소 (주택의 룸, 차량 객실부, 터널 등)
에 위치하는 경우 문제가 된다. 사실상 대부분의 태양 자외선 방사선은 글레이징 장치에 의해 흡수되는 반면,
인공 광원은 단지 약하게 자외선을 방출한다. 따라서, 활성이 가시광선 또는 심지어 적외선 범위에 위치한 파
장에서 증가될 수 있는 광촉매 층을 개발하는 것이 바람직하다.

[0004]

이러한 문제의 해결책으로, 특히, 산화티탄의 원자가 대역과 전도 대역 사이의 간격을 변화시키기 위해 산화티
탄의 결정 격자를 다양한 원자 (예를 들어, 질소)로 도핑하는 것이 제안된 바 있다. 이러한 해결책은 예를 들어
특허출원 WO 2005/102953호에 기재되어 있다.

[0005]

그러나, 이러한 해결책도 단점이 있는데, 이는 이와 같이 도핑된 재료는 가시광선 범위에서 흡수성을 가져 어느
정도 착색되기 때문이다. 또한, 도핑은 산화티탄 구조의 결함을 생성하여 양자 효율이 감소한다.

발명의 내용

- [0006] 본 발명의 목적은, 상기 언급된 단점들을 갖지 않으면서 광촉매 활성이 심지어 자외선 방사선의 부재 하에 상승될 수 있는, 산화티탄을 기재로 하는 광촉매 재료를 제공하는 것이다.
- [0007] 이러한 목적을 위해, 본 발명의 하나의 대상은, 면들 중 1개 이상의 적어도 일부분이 광촉매 산화티탄을 포함하는 코팅으로 코팅된 기재를 포함하는 재료이다. 상기 재료는, 기재, 및/또는 상기 기재와 광촉매 산화티탄을 포함하는 코팅 사이에 배치된 코팅이, 가시광선 또는 적외선 범위의 괴장을 갖는 방사선을 자외선 범위의 괴장을 갖는 방사선으로 전환시킬 수 있는 1종 이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- ### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용
- [0008] 가시광선 또는 적외선 범위의 괴장을 갖는 방사선을 자외선 범위의 괴장을 갖는 방사선으로 전환시킬 수 있는 화합물은 본원의 나머지 부분 및 특허청구범위에 걸쳐 "광장-전환 화합물"이라 지칭될 것이다. 상기 용어는 상이하게 해석될 수 없음을 이해할 것이다. 특히, 자외선 방사선을 방출할 수 없는 화합물을 커버하거나, 또는 자외선 범위의 방사선을 가시광선 또는 적외선 범위의 방사선으로 전환시킬 수 있는 화합물을 커버하는 것으로 해석될 수 없다.
- [0009] 본 발명의 의미 내에서, 자외선 범위는 100 nm 내지 400 nm의 괴장을 포함한다. 가시광선 범위는 400 nm 내지 800 nm의 괴장을 포함한다. 적외선 범위는 800 nm 내지 12 마이크로미터의 괴장을 포함한다.
- [0010] 형광성 화합물은 소정 괴장의 방사선이 가해지는 경우, 보다 높은 괴장, 즉, 입사 방사선의 에너지보다 낮은 에너지의 제2 방사선을 재방출하는 특성을 갖는다.
- [0011] 그러나, 최근에 입사 방사선보다 높은 에너지의 방사선을 방출할 수 있는 화합물이 발견된 바 있다. 하나의 동일한 이온에 의한 복수개의 광자의 연속 흡수, 또는 상이한 이온들에 의한 흡수 후 상기 이온들 간의 에너지의 전이로 설명되는 이러한 현상은 극히 드물다. 사실상, 몇몇 이온, 특히 희토류 또는 전이금속 이온의 경우에만 발생한다. 또한, 상기 현상이 발생하는 확률은 자체적으로 매우 낮기 때문에, 관련된 발광 효율이 일반적으로 매우 낮다. 이를 화합물 중 일부는 적외선 방사선을 가시광선 방사선으로 전환시키고, 이미지화, 광기전 분야 등에 적용될 수 있다. 본 발명의 맥락에서 "광장-전환 화합물"이라 지칭되는 기타 희귀한 화합물은 가시광선 또는 적외선 방사선을 자외선 방사선으로 전환시킬 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 재료에서, 이러한 화합물은 산화티탄을 기재로 하는 광촉매 코팅 아래에, 또는 부층(sublayer) 내에, 또는 기재 자체 내에 존재한다. 본 발명의 작동 원리는 개략적으로 다음과 같은 방식으로 제시될 수 있다. 산화티탄은 대부분의 가시광선 또는 적외선 방사선에 대해 투명하기 때문에, 가시광선 또는 적외선 방사선은 광촉매 코팅을 통과한 다음, 광장-전환 화합물에 의해 부분적으로 흡수된다. 이어서, 상기 화합물은 자외선 방사선을 등방적으로 재방출하고, 이를 중 일부분은 산화티탄에 의해 흡수된다. 이어서, 상기 자외선 방사선에 의해 여기된 산화티탄은 최대한도로 광촉매로서의 역할을 한다. 광장-전환 화합물이 광촉매 코팅 상부가 아닌 광촉매 코팅 아래에 배치되는 것이 중요한데, 이는 유기 오염물이 산화티탄과 접촉해야 하기 때문이다.
- [0013] 바람직하게는, 기재는 유리 (특히, 소다-석회-실리카 또는 봉규산 유리), 세라믹, 유리-세라믹 또는 종합체 재료로 제조된다. 기재는 유리하게는 평면형 또는 곡면형이다. 바람직하게는, 기재는 적어도 부분적으로 투명하다. 또한, 기재는 섬유상, 예를 들어 미네랄 울(wool) (유리 울 또는 암석 울) 블랭킷, 유리 또는 실리카 섬유펠트 또는 직물일 수 있다. 기재가 종합체 재료로 제조되는 경우, 기재는 바람직하게는 폴리카르보네이트, 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 제조된다.
- [0014] 바람직하게는, 산화티탄은 적어도 부분적으로 아나타제 형태로 결정화되는데, 이는 아나타제 형태가 최대 활성 결정 형태이기 때문이다. 또한, 루타일 형태가 단독으로 또는 아나타제 형태와의 혼합물로서 유리하다.
- [0015] 산화티탄을 포함하는 코팅은 산화티탄으로 이루어질 수 있다. 산화티탄을 포함하는 코팅은, 예를 들어 액체, 고체 또는 기체 형태의 산화티탄의 유기금속 전구체를 사용하는 공정, 예컨대 콜-겔 유형 또는 CVD (임의로 바람직하게는 대기압 하 플라즈마-증진된 화학 기상 증착) 유형의 공정에 의해 수득된 코팅일 수 있다. 또한, 산화티탄을 포함하는 코팅은, 스퍼터링과 같은 물리 기상 증착(PVD) 기술, 특히 자기장 증진 PVD (마그네트론 스퍼터링 공정), 또는 증발에 의해 수득된 코팅일 수 있다. 마그네트론 스퍼터링 공정을 통한 산화티탄의 증착 기술은 예를 들어 특허출원 WO 02/24971호에 기재되어 있다. 마그네트론 스퍼터링 공정을 통한 증착의 경우, 우선 아나타제 TiO_2 의 에피택셜 성장을 촉진시키는 부층, 특히 $BaTiO_3$ 또는 $SrTiO_3$ 를 특허출원 WO 2005/040058호에 기재된 바와 같이 증착시킬 수 있다.

[0016]

또한, 산화티탄을 포함하는 코팅은, 유기 결합제 및/또는 미네랄 결합제, 특히 콜-겔 공정을 통해 수득된 미네랄 결합제에 분산된 산화티탄 입자를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 입자는 특히 0.5 내지 100 nm, 특히 1 내지 80 nm의 평균 직경을 갖는 나노스케일 크기의 입자(나노입자)이다. 일반적으로, 이들은 0.5 내지 10 nm의 직경을 갖는 그레인 또는 개별 결정자들의 클러스터로 이루어져 있다. 바람직하게는, 상기 입자는 적어도 부분적으로 아나타제 형태로 결정화된다. 결합제는 바람직하게는 미네랄 결합제이므로, 산화티탄의 광촉매 활성에 의해 분해되지 않는다. 결합제는 바람직하게는 실리카 (SiO_2), 알루미나 (Al_2O_3), 지르코니아 (ZrO_2) 또는 이들의 임의의 혼합물을 기재로 한다. 유리하게는, 산화티탄을 포함하는 코팅은, 산화티탄 입자 및 결합제의 전구체(일반적으로 유기금속 화합물)를 포함하는 용액의 콜-겔 공정, 예를 들어 층류-코팅, 스판-코팅 또는 셀-코팅에 의해 수득된다. 결합제는 바람직하게는, 규소 알콜레이트(예를 들어, TEOS, 테트라에톡시실란)로부터 콜-겔 공정에 의해 용이하게 수득될 수 있는 실리카 (SiO_2) 결합제이다. 유리하게는, 상기 결합제, 특히 실리카 결합제는, 일반적으로 2 내지 50 nm 크기의 질서정연한 기공을 함유한다는 점에서 메조다공성일 수 있다. 이러한 결합제는 예를 들어 특허출원 WO 03/087002호에 공지되어 있고, 특히 높은 광촉매 활성을 달성할 수 있게 한다.

[0017]

바람직하게는, 광촉매 코팅의 두께는 코팅이 산화티탄으로 이루어져 있는 경우 5 nm 이상, 특히 10 nm 이상 및/또는 1 마이크로미터 이하, 특히 50 nm 이하이다. 이는 광학적 외양이 중요한 특정 용품(특히, 글레이징 장치)의 경우 두께가 클수록 높은, 즉, 바람직하지 못한 가시광선 방사선 반사를 초래하기 때문이다. 광촉매 코팅 아래에, 재료의 광 반사를 감소시키고/시키거나 반사 시 보다 중간색으로 착색시키는 역할을 하는 1개 이상의 층을 삽입할 수 있다. 특히, 이는 특허출원 WO 02/24971호에 기재된 층 또는 층들의 스택일 수 있다. 또한, 특허출원 WO 2005/110937호에 기재된 바와 같이 반사방지 스택에 광촉매 코팅 자체가 포함될 수 있다.

[0018]

바람직하게는, 산화티탄을 포함하는 코팅이 공기와 접촉한다(즉, 산화티탄을 포함하는 코팅이 기재 상에 중착된 유일한 층이거나 스택의 마지막 층임). 그러나, 산화티탄을 포함하는 코팅 자체는, 규소를 포함하는, 특히 바람직하게는 실리카 (SiO_2)를 기재로 하는 매우 얇은 층, 바람직하게는 매우 얇은 비(非)피복 층으로 코팅될 수 있다. 이러한 층은 심지어 어둠 속에서 장시간 광유도된 친수성을 부여하고/하거나 스택의 내마모성을 개선시킬 수 있다. 그의 두께는 바람직하게는 5 nm 이하이다. 특허출원 WO 2005/040056호에 이러한 덧층(overlayer)이 기재되어 있다.

[0019]

또한, 산화티탄을 포함하는 코팅은, (예를 들어, 마이크로그리드 형태로) 특히 은, 백금 또는 팔라듐 중에서 선택된 금속을 기재로 하는 매우 얇은 금속성 층, 바람직하게는 금속성 비피복 층으로 코팅될 수 있다. 이러한 전기 전도성 층은 산화티탄의 활성화 동안 생성되는 전자-정공 쌍의 재조합을 방지할 수 있다.

[0020]

(각각의) 괴장-전환 화합물은 바람직하게는, 미네랄 매트릭스에 삽입된 1종 이상의 희토류 또는 전이금속 이온을 포함한다. 이는 미네랄 매트릭스가 유기 매트릭스보다 내구성이 더 높기 때문이다. 희토류(란탄족) 이온이 바람직한데, 이는 희토류 이온의 전환 효율이 가장 높기 때문이다.

[0021]

희토류 또는 전이금속 이온은 바람직하게는 Yb^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} , Eu^{2+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Ti^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{3+} , Os^{4+} , Re^{4+} , Mn^{2+} 및 Cr^{3+} 이온 중에서 선택된다. 2종의 상이한 이온(가시광선 또는 적외선 방사선을 흡수하는 이온 및 에너지 전이 후 자외선 방사선을 재방출하는 이온)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. Tb^{3+} 또는 Tm^{3+} 또는 Er^{3+} 와 Yb^{3+} 이온(980 nm에 가까운 괴장을 흡수함)에 의해 형성된 쌍들은 예를 들어 높은 발광 효율을 달성할 수 있게 한다. 또한, $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 이온 쌍이 유리하다. 단일 본성의 이온이 사용되는 경우, Pr^{3+} 또는 Er^{3+} 이온이 바람직하다.

[0022]

적외선 방사선은 흡수하지만 가시광선 방사선은 흡수하지 않는 괴장-전환 화합물(즉, 예를 들어 상기 기재된 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 또는 Tm^{3+} 또는 Er^{3+} 쌍을 함유하는 화합물)을 선택하는 것이 글레이징 유형의 용품에 유리할 수 있다.

[0023]

미네랄 매트릭스는 비결정질(예를 들어, 유리일 수 있음) 또는 결정질일 수 있다. 비결정질 매트릭스의 잇점은 다량의 이온을 함유할 수 있다는 것이다. 그러나, 이온의 환경(즉, 방출/흡수 스펙트럼)이 완전히 제어되기 때문에, 결정질 매트릭스가 바람직하다. 또한, 비결정질 매트릭스는 일반적으로 더 많은 구조적 결함을 갖기 때문에, 중간 에너지 준위를 생성하여 비(非)방사성 전이(예를 들어, 음향자(photon)의 방출)에 의해 또는 방사성이지만 낮은 에너지 전이에 의해 탈여기를 촉진시킬 수 있다.

- [0024] 매트릭스가 결정질인 경우, 활성 이온은 매트릭스의 이온 대신에 결정 격자에 삽입될 수 있어야 한다. 따라서, 이트륨 (Y), 란타늄 (La), 가돌리늄 (Gd) 또는 루테튬 (Lu) 원자를 함유하는 매트릭스가 바람직한데, 이는 결정 격자 내의 이들 이온이 희토류 이온으로 용이하게 치환될 수 있음이 관찰되었기 때문이다.
- [0025] 바람직하게는, 결정질 매트릭스의 음향자 진동수가 방출 진동수보다 4배 이상 낮아, 비방사성 전이에 의한 탈여기가 방지된다. 따라서, 바람직한 결정질 매트릭스는 할로겐화물 (특히, 불화물, 브로마이드 또는 클로라이드) 또는 산화물 중에서 선택된다.
- [0026] 미네랄 매트릭스는 예를 들어 NaYF_4 , Y_2O_3 , Y_2SiO_5 , LaPO_4 , TeO_2 또는 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 중에서 (비제한적으로) 선택된다. 도판트(dopant) 이온의 양은 일반적으로 0.01 내지 50% (치환되는 이온에 대한 몰%), 보다 특히 5 내지 50% (Yb^{3+} 의 경우) 및 0.01 내지 10% (상기 언급된 기타 도판트 이온의 경우)이다.
- [0027] 다음과 같은 파장-전환 화합물이 특히 효과적인 것으로 입증되었다: $\text{Pr}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -도핑된 TeO_2 , Pr^{3+} -도핑된 Y_2SiO_5 , Er^{3+} -도핑된 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 CaF_2 , $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 Y_2O_3 , 및 $\text{Yb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ -도핑된 NaYF_4 . 용어 "도핑된"은, 상기 언급된 바와 같이 비교적 높을 수 있는 존재하는 이온의 양에 필연적으로 속단되지 않고, 매트릭스가 언급된 이온을 포함함을 의미하는 것으로 이해한다.
- [0028] 파장-전환 화합물은 기재에 포함될 수 있다. 따라서, 기재는 결정 및 비결정질 결합체를 포함하는 유리-세라믹일 수 있고, 상기 결정들 중 적어도 일부는 파장-전환 화합물을 구성한다. 따라서, CaF_2 결정이 형성되어 있고 상기 결정의 결정질 구조체에 Yb^{3+} 및 Tb^{3+} 이온이 삽입된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaF}_2$ 를 기재로 하는 유리-세라믹은, 980 nm의 파장을 갖는 방사선을 흡수하여 중심 파장이 약 380 nm인 방사선을 재방출할 수 있다.
- [0029] 또한 대안적으로, 파장-전환 화합물은 광촉매 산화티탄을 포함하는 코팅과 기재 사이에 배치된 코팅에 포함될 수 있다. 이러한 코팅은 본원의 나머지 부분에서 "파장-전환 코팅"이라 지칭된다.
- [0030] 파장-전환 화합물은 미네랄 또는 유기 결합체에 분산된 입자 형태로 코팅에 포함될 수 있다. 이들 입자는 바람직하게는 재료의 투명성에 영향을 미칠 수 있는 기생성 확산이 발생하지 않도록 500 nm 미만, 특히 300 nm 미만, 심지어 200 nm 미만, 또는 100 nm 미만의 크기를 갖는다. 또한, 굴절률이 상기 입자의 굴절률과 동일한 결합체를 선택함으로써 확산이 방지될 수도 있다. 결합체 내의 에너지-전환 화합물 입자의 양은 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 초과이다. 코팅의 두께는 바람직하게는 100 nm 이상, 바람직하게는 500 nm 이상, 심지어 1 μm 이상 및/또는 10 μm 이하, 또는 심지어 5 μm 이하이다.
- [0031] 유기 결합체는 예를 들어 아크릴, 에폭시, 셀룰로스 또는 실리콘 유형의 결합체일 수 있고, 광촉매 산화티탄에 의해 가능한 분해에 덜 민감하기 때문에 실리콘 유형이 바람직하다. 필요한 경우, 광촉매 코팅에 의한 파장-전환 코팅의 분해를 방지하기 위해 파장-전환 코팅과 광촉매 코팅 사이에 배리어 층이 배치될 수 있다.
- [0032] 미네랄 결합체는 예를 들어, 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 또는 이들의 혼합물 중에서 선택된 재료로 제조된 결합체일 수 있다. 이러한 결합체는 특히 유기금속 또는 할로겐화물 전구체의 분해 공정, 예를 들어 졸-겔 유형의 공정 또는 대기압 플라즈마-증진 화학 기상 증착(APPECVD)에 의해 수득될 수 있다. 또한, 상기 결합체는, 예를 들어 스크린 인쇄에 의해 침착된 유리 프릿을 용융시킴으로써 수득된 에나멜 또는 글레이즈일 수 있다.
- [0033] 또한, 파장-전환 코팅은 파장-전환 화합물로 이루어질 수 있다. 활성 입자들을 결합체에 분산시키는 상기 기재된 실시양태와 달리, 파장-전환 화합물은 단독으로 코팅을 형성한다.
- [0034] 이러한 코팅을 증착시키기 위해 다음과 같은 다양한 기술이 가능하다: 화학 기상 증착(CVD) 기술, 특히 대기압에서의 플라즈마-증진 CVD 기술, 졸-겔 유형의 기술, 또는 물리 기상 증착 기술, 예를 들어 스퍼터링에 의한 물리 기상 증착 기술, 특히 자기장 증진 물리 기상 증착 기술 (마그네틱스퍼터링 공정), 또는 증발에 의한 물리 기상 증착 기술. 또한, 상기 코팅은, 파장-전환 화합물이 비결정질 미네랄 매트릭스에 포함되는 경우, 예를 들어 스크린 인쇄에 의해 침착된 유리 프릿을 용융시켜 수득된 에나멜 또는 글레이즈일 수 있다.
- [0035] 유리하게는, 자외선 방사선의 적어도 일부를 반사하는 부층 또는 부층들의 스택이 파장-전환 코팅과 기재 사이에 배치된다. 파장-전환 화합물에 의해 방출되는 자외선 방사선은 사실상 등방성이므로, 상기 방사선의 일부는 광촉매 코팅의 방향이 아닌 기재 방향으로 방출된다. 자외선 방사선의 적어도 일부를 반사하는 부층으로 인해,

방출되는 상기 방사선의 일부가 광촉매 코팅을 향해 반사되므로, 광촉매 코팅의 활성을 증가시킬 수 있다. 고굴절률 및 저굴절률을 교대로 갖는 3개 이상의 층을 함유하는 부층들의 스택은 가시광선 범위에서는 매우 낮은 반사율을 갖지만 자외선 범위에서는 높은 반사율을 갖기 때문에 바람직하다.

[0036] 바람직한 일 실시양태는, 미립자 형태의 파장-전환 화합물을 포함하는, 졸-겔 유형 공정에 의해 수득된 실리카 층 (졸-겔 유형 공정에 의해 또한 수득되고 아나타체 형태로 결정화된 산화티탄 입자를 포함하는 실리카 층 위에 스스로 배치됨)으로 코팅된 소다-석회-실리카 유리로 제조된 투명 기재로 구성된다.

[0037] 기재가 알칼리 금속 이온을 함유하는 경우 (특히, 대략 13 중량%의 나트륨 산화물을 함유하는 소다-석회-실리카 유리인 경우), 상기 알칼리 금속 이온은 기재 위에 배치된 층들 내에서 특히 온도의 영향 하에 이동할 수 있다. 이러한 이동은 파장-전환 화합물의 발광 효율을 감소시킬 수 있기 때문에, 기재와 파장-전환 코팅 사이에 알칼리 금속 이온의 이동에 대한 배리어로서 작용하는 부층을 배치하는 것이 바람직하다. 아울러, 이러한 공지된 부층은 예를 들어 SiO_2 , Al_2O_3 , SiO_xC_y , Si_3N_4 , SnO_2 등으로 제조될 수 있다.

[0038] 본 발명의 또 다른 대상은, 본 발명에 따른 재료가 도입된 다양한 제품이다. 기재가 투명한 경우, 특히 소다-석회-실리카 유리로 제조된 경우, 본 발명에 따른 재료는 글레이징 장치, 예를 들어 단일 글레이징, 다중 글레이징 및/또는 적층 글레이징, 굽은 글레이징 및/또는 강화된 글레이징, 투명 글레이징 또는 착색된 글레이징으로 도입될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 재료는 디스플레이 스크린, 수족관, 온실, 인테리어 가구, 타일 또는 거울에 도입될 수 있다. 거울의 경우, 기재는, 래커로 코팅된 은(silver) 층인 일면 상에 침착된 투명 유리 시트를 포함하는 거울일 수 있다. 이와 같이 수득된 거울은 예를 들어 욕실에서 특히 주목할 만한 자가-세정 및 김서림-방지 특성을 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 재료는 광학용 물품 및 안과용 물품에 사용될 수 있다. 상기 재료는 또한, 특히, 예를 들어 특허출원 FR-A-2868799호에 기재된 바와 같은 유리로 제조된 타일로서 사용될 수 있다.

[0039] 본 발명에 따른 재료는, 특히 기재가 섬유상인 경우, 액체 또는 기체 유출물의 여과 및 정제를 위한 구조체에 도입될 수 있다.

[0040] 가시광선 또는 적외선 방사선에 의해 활성화되는 특성을 고려할 때, 본 발명에 따른 재료는, 표면 상에 침착된 유기 오염물을 분해시키기 위해 주택 또는 차량 객실부 내에 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명은, 비제한적으로 예시하는 하기에 설명된 예시적 실시양태에 비추어 더 잘 이해될 것이다.

[0042] <실시예 1>

[0043] 본 실시예에서, 파장-전환 화합물은 애나멜-유형 코팅에 포함된다.

[0044] 18 몰%의 이테르븀 Yb^{3+} 및 2 몰%의 테르븀 Tb^{3+} 로 도핑된 마이크로미터-크기의 산화이트륨(Y_2O_3) 입자를, 실리카 및 산화비스무스를 기재로 하는 저융점 (600°C) 유리 프릿에 분산시켰다. 수득된 페이스트를 스크린 인쇄에 의해 소다-석회-실리카 유리 기재 상에 침착시킨 다음, 680°C 의 온도에서 6분 동안 어닐링하였다. 냉각시킨 후, 티탄 테트라이소프로필레이트를 전구체로서 사용하여 화학 기상 증착(CVD)에 의해 공지된 방식으로 50 nm 두께의 산화티탄 층을 증착시켰다.

[0045] 900 내지 1000 nm를 주로 방출하는 램프를 사용한 여기에 의해 광촉매작용 절차를 활성화시켰다. 상기 방사선 하에, 파장-전환 재료는, 광촉매 효과를 촉발시키는 파장 380 nm를 방출하였다.

[0046] <실시예 2>

[0047] 본 실시예는, 파장-전환 화합물을 실리카 졸-겔 결합제에 분산시킴으로써 코팅에 포함시키는 일 실시양태를 예시한다.

[0048] 20 몰% Yb^{3+} , 2 몰% Er^{3+} 함유 NaYF_4 나노입자의 콜로이드 용액 4 ml에 실리카 졸-겔 용액 1 ml를 첨가하였다. 나노입자의 직경은 $30\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$ 였고, 나노입자의 콜로이드 용액의 중량 기준 농도는 10%였다. 상기 실리카 졸-겔 용액은, 테트라에톡시실란(TEOS), 무수 에탄올 및 염산을 사용하여 산성화된 ($\text{pH} = 2.5$) 수용액의 혼합물 (혼합물 중의 상기 성분들의 각각의 몰비는 1:4:4임)을 가수분해 (기간 = 4시간)시켜 수득하였다. 이어서, 20% Yb , 2 몰% Er^{3+} 함유 NaYF_4 나노입자를 함유하는 용액 및 실리카 졸-겔의 용액을, 2 중량%의 RBS (계면활성제)를 함유하는 수용액을 사용하여 미리 세정된 소다-석회-실리카 유리 기재 상에 스판-코팅에 의해 침착시켰다. 그

런 다음, 얻어진 코팅을 100 °C에서 1시간 동안 건조시킨 후, 450 °C에서 3시간 동안 어닐링하였다. 코팅의 두께는 450 nm였고, 그의 광 투과율은 가시광선 범위 전체에 걸쳐 80%를 초과하였다.

[0049] 상기 단계 말엽에, 메조다공성 실리카 콜-겔 결합제에 분산된 TiO₂ 나노입자를 기재로 하는 광촉매 코팅을 침착시켰다. 이를 수행하기 위해, 제1 단계로, 탈미네랄수 중의 9 mL의 HCl, 22.3 mL의 테트라에톡시실란 및 22.1 mL의 무수 에탄올을 용액이 투명해질 때까지 (pH 1.25) 혼합한 다음, 수득된 용액을 60 °C에서 1시간 동안 방치하였다. 제2 단계로, 상기 수득된 콜에 유기 구조화제(structuring agent)를 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 (BASF에 의해 등록 상표 플루로닉(Pluronic) PE6800 (분자량 8000) 하에 시판됨) 용액 형태로 PE6800/Si 몰비가 0.01이 되도록 하는 비율로 첨가하였다. 이는, 3.78 g의 PE6800, 50 mL의 에탄올 및 25 mL의 콜을 혼합함으로써 달성되었다. 이와 같이 수득된 액체 조성물에, 아나타제 형태로 결정화된 약 50 nm 크기의 TiO₂ 나노입자를 Ti/Si 원자비가 1이 되도록 하는 양으로 첨가한 후 샘플 상에 침착시켰다. 스피-코팅에 의해 침착을 수행하였다. 이어서, 샘플을, 메조다공성 코팅의 압밀 및 용매 및 유기 구조화제의 배출을 위해 250 °C에서 2시간 동안 열 처리하였다. 이와 같이 형성된 코팅의 기공은 크기가 4 내지 5 nm였다.

[0050] 900 내지 1000 nm를 주로 방출하는 램프를 사용한 여기에 의해 광촉매작용 절차를 활성화시켰다. 상기 방사선 하에, 파장-전환 재료는, 광촉매 효과를 촉발시키는 파장 380 nm를 방출하였다.

[0051] <실시예 3>

[0052] 본 실시예에서, 파장-전환 화합물은 기재 자체에 포함된다.

[0053] 기재는 몰 조성 SiO₂ (47%)/Al₂O₃ (19%)/CaF₂ (28%)/TbF₃ (2%)/YbF₃ (3%)의 모(mother) 유리의 세라믹화(ceramization)에 의해 수득된 유리-세라믹이었다. 파장-전환 화합물은 Tb³⁺ 및 Yb³⁺ 이온으로 도핑된 CaF₂ 매트릭스로 이루어져 있다고 간주될 수 있었다.

[0054] 50 nm 두께의 TiO₂ 코팅을 상기 유리-세라믹 기재 상에 증착시켰다. 상기 코팅은 티탄 테트라이소프로필레이트(TiPt)를 사용하여 500 °C에서 화학 기상 증착 (CVD)에 의해 증착되었다.

[0055] 900 내지 1000 nm를 주로 방출하는 램프를 사용한 여기에 의해 광촉매작용 절차를 활성화시켰다. 상기 방사선 하에, 파장-전환 재료는, 광촉매 효과를 촉발시키는 파장 380 nm를 방출하였다.