



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0094283
(43) 공개일자 2018년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 17/23 (2006.01) C23C 14/08 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C03C 17/23 (2013.01)

A61L 2/232 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0020406

(22) 출원일자 2017년02월15일

심사청구일자 2017년02월15일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

윤순길

대전광역시 유성구 덕명로 26, 105동 2101호 (덕명동, 운암네오미아아파트)

최형진

서울특별시 광진구 천호대로136길 66

(74) 대리인

김원준

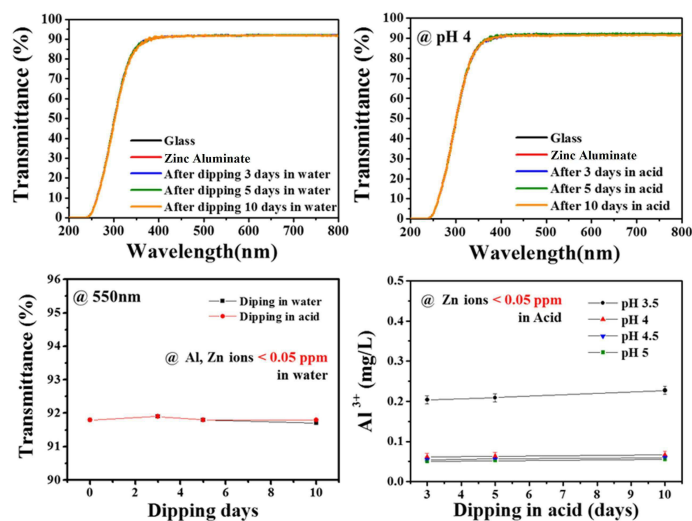
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 아연알루미늄에이트 박막을 이용한 항균 처리방법

(57) 요약

본 발명은 물 또는 산에 의해서도 유해물질이 용해되지 않고 투명도가 유지되어 내구성이 우수하며 경제적인 항균 처리방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기재의 표면에 아연 알루미늄에이트 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C23C 14/08 (2013.01)

C23C 14/34 (2013.01)

C23C 14/3414 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기재의 표면에 아연 알루미늄에이트 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 아연 알루미늄에이트 박막의 두께는 3~100nm인 것을 특징으로 하는 항균 처리방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 아연 알루미늄에이트 박막은 스퍼터링에 의해 증착되는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

ZnO와 Al_2O_3 분말을 Al의 함량이 70~85at%가 되도록 혼합한 후 소결처리하여 제조한 세라믹 타겟을 사용하는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 증착은 상온에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물 또는 산에 의해서도 유해물질이 용해되지 않고 투명도가 유지되어 내구성이 우수하며 경제적인 항균 처리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산업화에 따라 각종 화학물질이 범람하고 환경 공해도 심각해지고 있다. 각종 유해물질과 세균들이 생활 주변을 오염시키고 있는 반면 생활수준의 향상으로 주변 오염물질들을 제거하고 안전한 생활환경을 만들어 나가는데도 많은 관심이 쏠리고 있다.

[0003] 우리는 투명하고 미려한 특성으로 건축 내외장재로 널리 사용될 뿐 아니라, 쉽게 깨지고 열에 약한 단점을 보완한 강화유리, 내열유리의 보급에 따라 휴대폰과 같은 전자기기, 냉장고, 에어컨과 같은 가전제품의 표면재, 식기, 가구 등에 널리 이용되고 있다. 최근 전자기기들이 유리 패널 상에 일체화되면서 TV, 모니터, 휴대폰, 디지털 카메라 등의 디스플레이 패널로 유리의 사용이 보편화되었다. 또한, 단순히 화상을 제공하는 일방의 디스플레이에 그치지 않고, 터치스크린과 같은 대화형 디스플레이의 적용 범위가 확장되고 있는 추세이다. 이러한 디스플레이용 패널의 재료들은 땀이나 타액, 먼지, 기름기, 담배연기, 습기 등에 노출되는 경우가 많고 기기 자

체의 발열로 세균의 증식에 유리한 조건을 제공하기 때문에 많은 세균이 번식할 수 있으며, 사람의 손이 유리에 접촉할 때마다 세균에 감염될 우려가 있다.

[0004] 영양분의 공급이 용이한 식품 저장 용기나 화장품 용기들 역시 세균 번식이 용이할 뿐 아니라, 저장된 내용물이 입으로 직접적으로 섭취되거나 피부와 접촉되기 때문에 세균에 의한 오염이 더욱 심각한 문제를 야기할 수 있다. 용기가 유리나 세라믹과 같이 열에 강한 재질로 이루어진 경우에는 주기적으로 열소독을 하여 안전성을 확보할 수 있으나, 합성수지 재질의 용기는 오염이 쉽고 열을 가하는 경우 변형이 일어나거나 유해한 물질이 용출될 수 있다.

[0005] 이러한 문제를 해소하기 위하여 다양한 방법의 항균 처리방법들이 개발되었다. 항균 처리방법은 무엇보다도 항균 특성이 우수하여야 하며, 항균성이 오래 유지될 수 있도록 내구성이 뛰어나야 하는 것은 물론 항균 처리 후 유해물질이 유출되지 않아야 한다. 땀의 pH는 통상 4~6.6으로 약산성을 나타내며, 김치를 포함하여 유산균이나 유기산을 포함하는 많은 물질들이 산성을 나타내므로 디스플레이 패널이나 음식 저장용 용기들은 특히 산성 조건에서도 내구성이 유지되어야 한다. 이와 더불어 항균 처리에 의해 색상이나 투명도의 변화가 없어야 하며 처리되는 물질의 형상과 무관하게 경제적으로 균일한 항균 처리가 가능하여야 한다.

[0006] 은을 이용한 항균 처리방법은 가장 널리 이용되고 있는 방법이고 최근 나노기술이 접목됨에 따라 적은 양의 은을 사용하면서도 높은 효과를 발휘할 수 있게 되었다(등록특허 제10-0671982호). 그러나 나노기술로 인해 사용량이 적어졌다고는 하나 여전히 은의 가격이 비싸기 때문에 보다 경제적인 항균 처리방법이 필요하다. 또한 은 나노입자는 부피에 대하여 표면적 비가 크기 때문에 항균성이 우수하지만, 인체 및 환경에 강한 독성을 나타낸다는 것이 알려지면서 광범위한 적용에 우려가 제기되고 있다.

[0007] 등록특허 제10-1514329호에서는 항균물질로서 은 나노입자 대신 산화아연 및 산화칼슘을 사용한 항균 처리방법이 개시되어 있다. 산화아연과 산화칼슘은 나노은에 비해 경제적으로 용기를 항균 처리할 수 있다는 장점이 있다. 아연은 여러 효소의 구성원소이며, 탄수화물, 단백질, 핵산 등의 생체분자들의 합성과 분해에 관여하고, 성장과 골격 형성, 생식과 면역 기능에도 관여하는 생체에 필수적인 미량원소이다. 그러나 항균 처리된 용기에서 아연이 용해된다면 과량의 아연 섭취를 유발할 수 있으며, 과량 섭취된 아연은 근육기능의 불규칙, 무기력증, 위장 장애, 구리 결핍, 영양 상태 저하, 면역 능력 손상, HDL 콜레스테롤 저하 등의 요인이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-0671982호

(특허문헌 0002) 등록특허 제10-1514329호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 종래기술에 의한 항균 처리방법의 문제점을 해소하기 위하여 고가의 은을 사용하지 않고, 기재의 모양에 상관없이 대면적에도 균일한 처리가 가능하여 대량생산에 적용이 용이한 경제적인 항균 처리방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 물뿐 아니라 산에 침지 시에 유해성분이 용출되지 않으며, 광투과율과 표면 거칠기에도 변화가 없어 장기간 사용 시에도 색과 성분의 변화가 없이 사용할 수 있는 안전하고 내구성이 우수한 항균 처리방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 기재의 표면에 아연 알루미늄 옥사이드($ZnAl_2O_4$) 박막을 증착하는 것을 특징으로 하는 항균 처리방법에 관한 것이다.

[0012] 본 발명에서 '기재'라 함은 항균 처리를 목적으로 하는 물건으로 그 형상이나 용도, 재질에 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 기재는 디스플레이 패널에 사용되는 편평한 기판일 수도 있으며, 음식을 담는 오탁한 그릇이거

나 화장품 등을 담는 병일 수도 있다.

[0013] 본 발명에 의해 항균 처리된 아연 알루미늄에이트 박막은 물, 심지어는 pH 4의 산성 조건에서도 아연과 알루미늄이 0.05ppm이하로 용출되었으며, 침지 후 표면 거칠기나 광투과율이 거의 변하지 않아 내구성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0014] 상기 아연 알루미늄에이트 박막의 두께는 3~100nm인 것이 바람직하다. 아연 알루미늄에이트 박막의 두께가 너무 얇은 경우에는 아연 알루미늄에이트 박막을 균일하게 증착할 수 없었으며, 박막의 두께가 두꺼워질수록 박막 형성을 위한 원료의 소요량이 증가하고 박막 형성을 위한 시간도 증가하므로 경제성이 낮아진다. 또한 박막의 두께가 너무 두꺼우면 광투과도가 감소하기 때문에 박막의 두께는 100nm를 넘지 않는 것이 바람직하며, 10~40nm인 것이 더욱 바람직하다.

[0015] 본 발명에서 아연 알루미늄에이트 박막은 박막의 균일성이나 대면적 코팅의 용이성, 기재의 형상과 무관하게 처리가 용이하다는 점 등을 고려하면 스퍼터링에 의해 증착하는 것이 가장 바람직하였으나, 통상의 스프인 코팅이나 침지, 브러싱과 같은 방법 또한 적용할 수 있다. 스퍼터링에 의해 아연 알루미늄에이트 박막을 증착하는 경우에는, 타겟으로 ZnO와 Al₂O₃ 분말을 Al의 함량이 70~85at%가 되도록 혼합한 후 소결처리하여 제조한 세라믹 타겟을 사용할 수 있다. Al의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 박막 내에 아연 알루미늄에이트 이외에 ZnO 또는 Al₂O₃가 혼재하였다. 상기 세라믹 타겟의 제조는 통상의 스퍼터링 타겟의 제조 방법에 따라 제조할 수 있으며, 소결처리는 1400~1500℃에서 이루어지는 것이 바람직하였다.

[0016] 특히 스퍼터링에 의해 본 발명의 알루미늄에이트 박막을 증착할 경우, 상온 증착에 의해서도 내구성과 광투과성이 우수한 박막을 얻을 수 있다. 여기서, 상온이라 함은 별도의 승온이나 냉각 조작을 가하지 않은 대기 중의 온도를 의미한다. 따라서, 하기 실시예에 기재된 유리뿐 아니라, 세라믹, 금속은 물론 PET(Polyethylene terephthalate), 폴리이미드(polyimide)와 같은 고분자 수지나 열에 약한 종이 재질 역시 기재로 사용할 수 있어 본 발명의 항균 처리를 광범위하게 적용할 수 있다. 그러나 통상의 스퍼터링 조건인 고온(400℃ 이하)에서 증착하여도 무방하며, 이를 제외하는 것은 아니다.

발명의 효과

[0017] 이상과 같이 본 발명의 항균 처리방법에 의하면, 고가의 원료를 사용하지 않으면서 스퍼터링 방법에 의해 기재의 모양과 상관없이 대면적에도 균일하게 항균 처리를 하는 것이 가능하다.

[0018] 본 발명의 항균 처리방법은 상온에서도 안정적인 처리가 가능하여 기재의 재질이나, 형상, 용도와 무관하게 광범위하게 적용하는 것이 가능하다.

[0019] 또한 본 발명의 항균 처리방법에 의해 형성된 아연 알루미늄에이트 박막은 물뿐 아니라 산에 침지 시에도 알루미늄이나 아연 이온이 용출되지 않아 색과 광투과도의 변화가 없다. 따라서 땀이나 산성비 혹은 산성의 음식에 접촉하였을 경우에도 안전하게 사용할 수 있으며, 내구성이 우수하여 장기간 사용할 수 있으므로 땀이나 산성 재료와의 접촉이 잦은 디스플레이 패널, 전자기기의 표면재, 용기 등의 항균 처리에도 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 타겟의 알루미늄 함량에 따른 Phase 특성을 보여주는 XRD 회절 스펙트럼.

도 2는 타겟의 알루미늄 함량에 따른 박막의 침지 시 아연의 용출 정도를 보여주는 그래프.

도 3은 타겟의 알루미늄 함량에 따른 ZnO 및 AZO 박막의 침지 시 광투과도의 변화를 보여주는 UV 스펙트럼.

도 4는 아연 알루미늄에이트 박막의 침지수의 pH에 따른 광투과도 및 이온의 용출 정도를 보여주는 그래프.

도 5는 타겟의 알루미늄 함량에 따른 박막의 침지 시 표면 거칠기의 변화를 보여주는 SEM 이미지.

도 6은 아연 알루미늄에이트 박막의 항균 특성을 보여주는 이미지.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것

은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[실시예]

실시예 1 : 스퍼터링 타겟의 알루미늄 함유량에 따른 박막의 특성 평가

1) 스퍼터링 타겟의 제조

혼합비율을 달리하면서 ZnO 와 Al_2O_3 분말을 혼합하고, 1000℃에서 10시간 동안 열처리하였다. 이후 5 ton의 압력에서 2 inch 원형으로 압축 성형하여 세라믹 성형체를 제조하고, 1500℃에서 4시간 소결처리하여 사용하였다(순도 99.99%).

2) 박막의 증착

강화유리 기판(5cm×10cm×700 μm, Corning Gorilla)을 세척하고 N₂ gas 를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 rf sputtering 방법을 이용하여 1)에서 ZnO와 Al_2O_3 분말의 혼합비에 따라 제조된 타겟을 사용하여 박막을 상온에서 증착하고 그 특성을 평가하였다. 타겟에 인가되는 rf power는 50W, 작업압력은 2.6 Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 1.8nm/min이었으며 sputtering gas로는 10 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. 박막의 두께는 증착 시간에 의해 조절하였으며, 하기 실시예에서는 별도의 언급이 없는 한 30nm 두께로 증착된 박막에 대한 실험결과를 기재하였다.

3) 증착된 박막의 XRD 회절 패턴 분석

타겟 중 Al의 함량이 박막의 상(phase)에 미치는 영향을 파악하기 위하여 2)에서 증착한 박막에 대하여 XRD 회절 패턴을 분석하였다. 도 1은 그 결과를 나타내는 스펙트럼으로 ZnO를 타겟으로 한 경우 ZnO 박막이 형성되며 Al의 함유량이 10at%인 경우에는 Al이 도핑된 ZnO(AZO) 박막이 형성되었다. Al의 함량이 더욱 증가하여 50:50의 원자비로 혼합된 타겟을 사용한 경우에는 박막 중 ZnO와 아연 알루미늄네이트($ZnAl_2O_4$) 상이 공존하였다. 이후 알루미늄의 함량이 더욱 증가한 경우에는 ZnO 상은 사라지고, 아연 알루미늄네이트 상만이 존재하여 아연 알루미늄네이트 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

실시예 2 : 아연 알루미늄네이트 박막의 내구성 평가

1) 타겟 내 Al 함량에 따른 침지에 의한 아연이온의 용출 비교

실시예 1의 2)에서 항균 처리를 위한 박막을 형성한 유리를 15mL의 D.I수에 침지하고, 3일 후 타겟 내 Al 함량에 따라 물 속에 용해된 아연의 농도를 ICP-OES (OPTIMA 7300 DV, Perkin-Elmer USA)로 측정된 후 그 결과를 도 2에 도시하였다.

도 2에서 확인할 수 있듯이, ZnO 박막에서는 3일 후 침지수에 함유된 아연의 농도가 2.3~2.4ppm 정도였으며, 타겟 내 Al의 함량이 증가함에 따라 아연의 용출이 급격히 감소하였다. 아연 알루미늄네이트와 ZnO가 함께 형성되는 50at% Al의 타겟을 사용한 경우 아연의 용출이 더욱 감소하였으며, 70~85at%의 Al 타겟을 사용하는 경우 생성되는 아연 알루미늄네이트 박막에서는 침지수 중 아연과 알루미늄의 함유량이 0.05ppm 이하였다.

2) 타겟 내 Al 함량에 따른 침지에 의한 광투과도 및 표면 거칠기의 변화 비교

실시예 1의 2)에서 항균 처리를 위한 박막을 형성한 유리를 15mL의 D.I수에 30일간 침지하고, UV 영역의 광투과도를 HP 8453 UV-VIS spectrophotometer로 측정된 후 도 3과 도 4의 그래프에 도시하였다. 도 3은 타겟 내 알루미늄 함량에 따른 광투과도를, 도 4는 85at% Al을 함유한 타겟으로 제조한 아연 알루미늄네이트 박막의 광투과도를 나타낸다. 또한 침지 용액의 pH가 광투과도 및 아연 또는 알루미늄의 용해에 미치는 영향을 확인하기 위하여 산성 용액에 아연 알루미늄네이트 박막을 침지한 후 용해도와 광투과도를 측정하여 도 4에 함께 도시하였다. 산성도의 조절을 위해서는 산성비와 유사한 황산과 질산의 7:3(v/v) 혼합물을 사용하였다.

아연 알루미늄네이트 박막의 침지 시 아연의 용해도는 0.05ppm 이하였으며, Al의 용해도 역시 pH가 4.0 이상인 경우에는 0.05ppm 이하였다. pH 3.5에서는 Al 이온이 0.2 ppm 정도 용해되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 산성비는 pH 5.6 이하이지만, pH가 4 이하인 산성비는 거의 관측되지 않는다. 또한 식초의 pH나 땀의 pH 역시 4.0 이상이므로 일상 생활에서 접하는 환경의 pH는 4.0 이상이므로 일상의 조건에서의 Al의 용해도 역시 0.5 ppm 이하임을 알 수 있다.

- [0037] 도 3에서 확인할 수 있듯이, ZnO 박막의 경우 초기 투명도는 유리에 비해 크게 낮았으나 침지에 의해 투명도가 크게 변화하여 침지 30일 후에는 유리 기판과 투명도가 유사하게 되어 물에 침지하는 것에 의해 박막 성분의 변화가 있음을 추측할 수 있었다. AZO 박막은 ZnO 박막에 비해 투명도의 변화가 크지는 않았으나, 역시 3~5% 정도의 작지 않은 투명도 변화를 나타내었다. 반면 아연 알루미늄이트 박막의 경우에는 광투과도가 유리와 거의 동일하였으며, 물 또는 pH 4의 산성 침지수에 침지한 경우에도 모두 유의적인 투명도의 변화가 관측되지 않았다.
- [0038] 도 5는 타겟 내 Al 함량에 따른 침지 후 박막의 표면을 관측한 SEM 이미지이다. ZnO 박막이나 아연 알루미늄이트 박막(Al 함량이 70at% 이상)의 경우에는 침지 후에도 균일하고 치밀하며 매끄러운 박막 형상을 나타내었으며, AZO 박막이 존재하는 경우에는 침지 후 표면에 시트가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. AZO 박막에서 관측되는 나노시트는 본 발명자들의 등록특허인 10-1703124호에 개시한 바와 같이 침지 시 AZO 박막과 물과의 반응에 의해 생성된 Zn-Al 이중층상수산화물이다.
- [0039] **실시예 3 : 항균 특성 평가**
- [0040] 실시예 1의 2)의 방법에 의해 85at%의 Al을 함유한 타겟을 사용하여 30nm두께의 아연 알루미늄이트를 증착한 후 항균 특성을 평가하였다.
- [0041] 항균 특성은 FITI testing & Research Institute(Korea)에 의뢰하여 그람양성균인 포도상구균(*Staphylococcus aureus*, American Type Culture Collection No. 6538)과 그람음성균인 대장균(*Escherichia coli*, American type Culture Collection No. 8739)에 대해 박막접촉법(FITI Testing & Research Institute. Antimicrobial Products-Test for antimicrobial and activity and efficacy, JIS Z 2801:2010)을 사용하여 수행하였다.
- [0042] 대조군으로 코팅되지 않은 유리기판을 사용하여 항균 특성을 시험하였다. 실험조건은 RH 90%, 35±1℃에서 24 시간 배양한 후 살아남은 박테리아의 수를 JIS(Japanese Industrial Standard) Z 2801에 기술된 방법에 따라 콜로니의 수를 계수하여 결정하였다.
- [0043] 도 6은 *E. coli*와 *S. aureus* bacteria를 24시간 배양한 후의 이미지로, a-1과 b-1은 코팅되지 않은 유리기판, a-2와 b-2는 아연 알루미늄이트 박막이 형성된 유리기판을 사용한 항균 특성 시험결과이다. 도 6에서 확인할 수 있듯이 유리기판 자체에서는 대장균과 포도상구균이 콜로니를 형성하였으나, 아연 알루미늄이트 시편 위에서는 배양 후 콜로니가 관측되지 않아 우수한 항균 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.
- [0044] 보다 구체적으로, 표 1은 항균 특성 측정결과를 나타내는 것으로, 아연 알루미늄이트 박막이 형성된 유리는 대조군인 코팅되지 않은 유리에 대해 *E. coli* 감소율은 99.99999%, *S. aureus* 감소율은 99.99668%이었다.

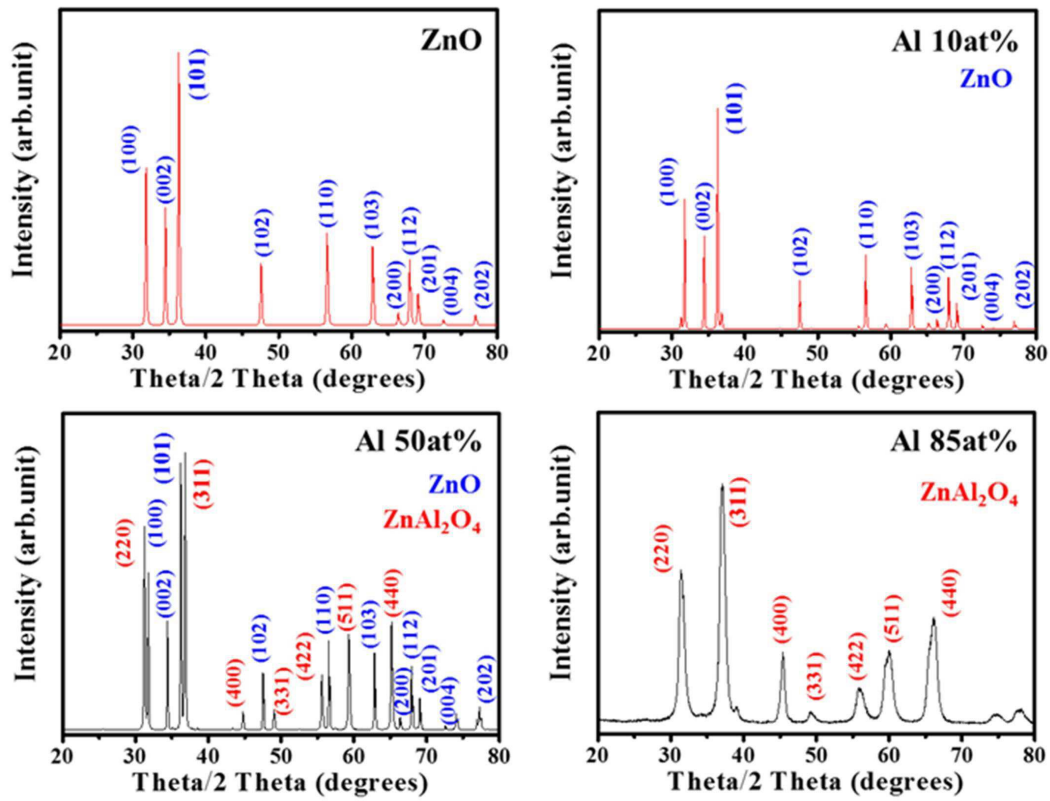
표 1

Bacteria	Case	Start (cells/cm ²)	After 24h(cells/cm ²)	Reduction of Bacteria (%)
<i>E. coli</i>	Blank	1.3×10 ⁴	1.3×10 ⁶	-
	Coating film	1.3×10 ⁴	<0.63	99.99999
<i>S. aureus</i>	Blank	1.3×10 ⁴	1.9×10 ⁴	-
	Coating film	1.3×10 ⁴	<0.63	99.99668

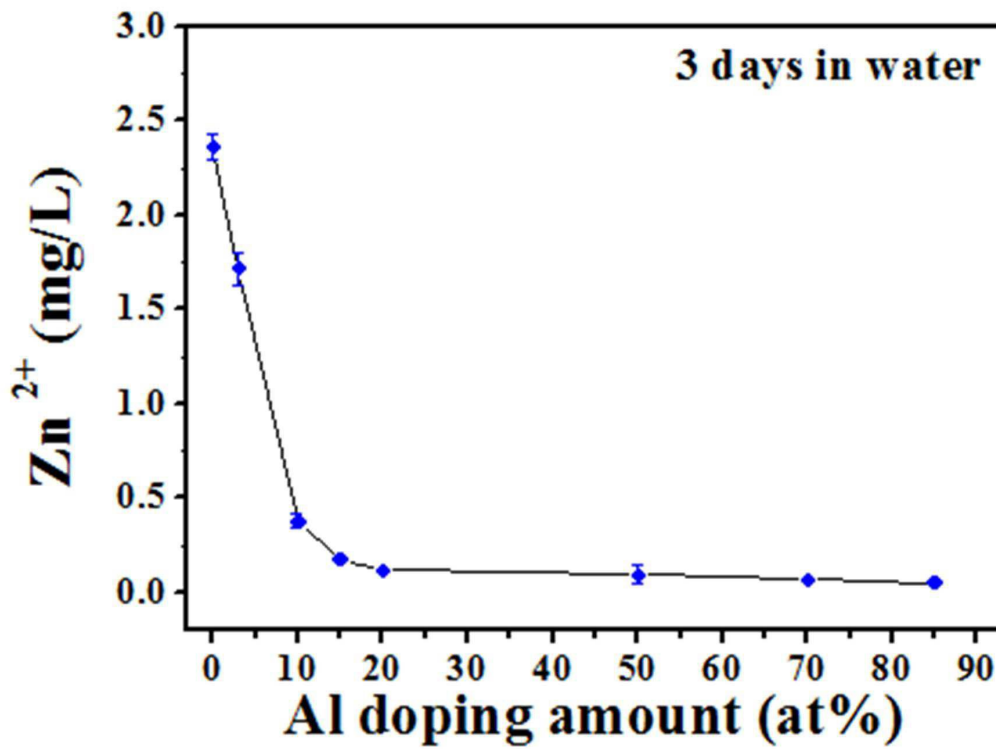
[0045]

도면

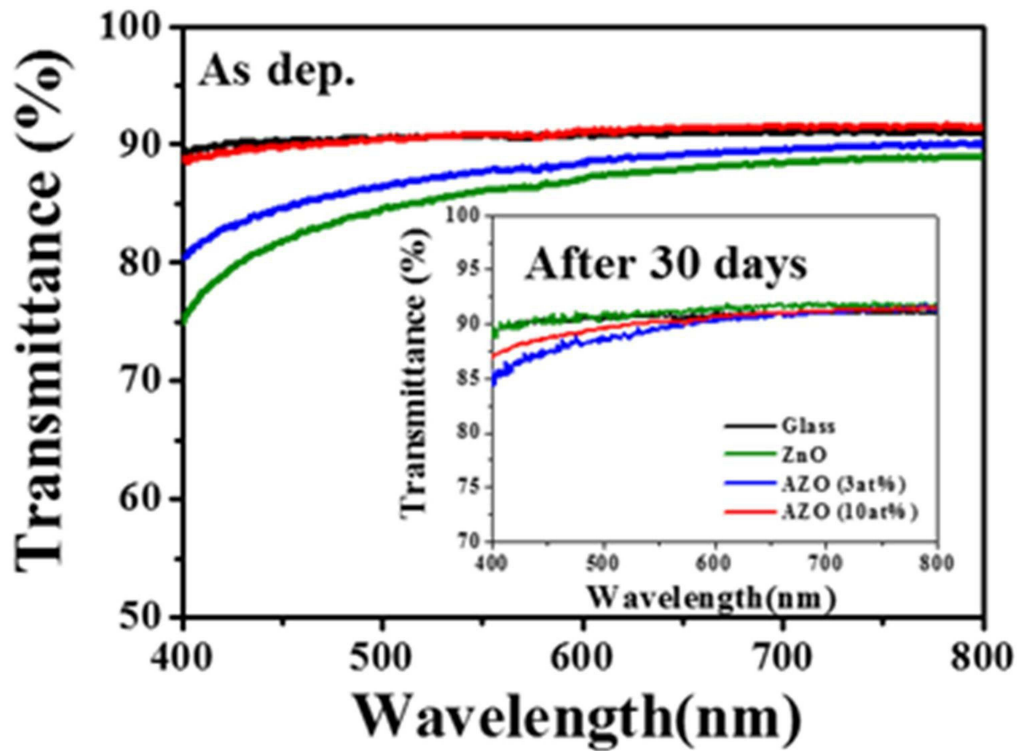
도면1



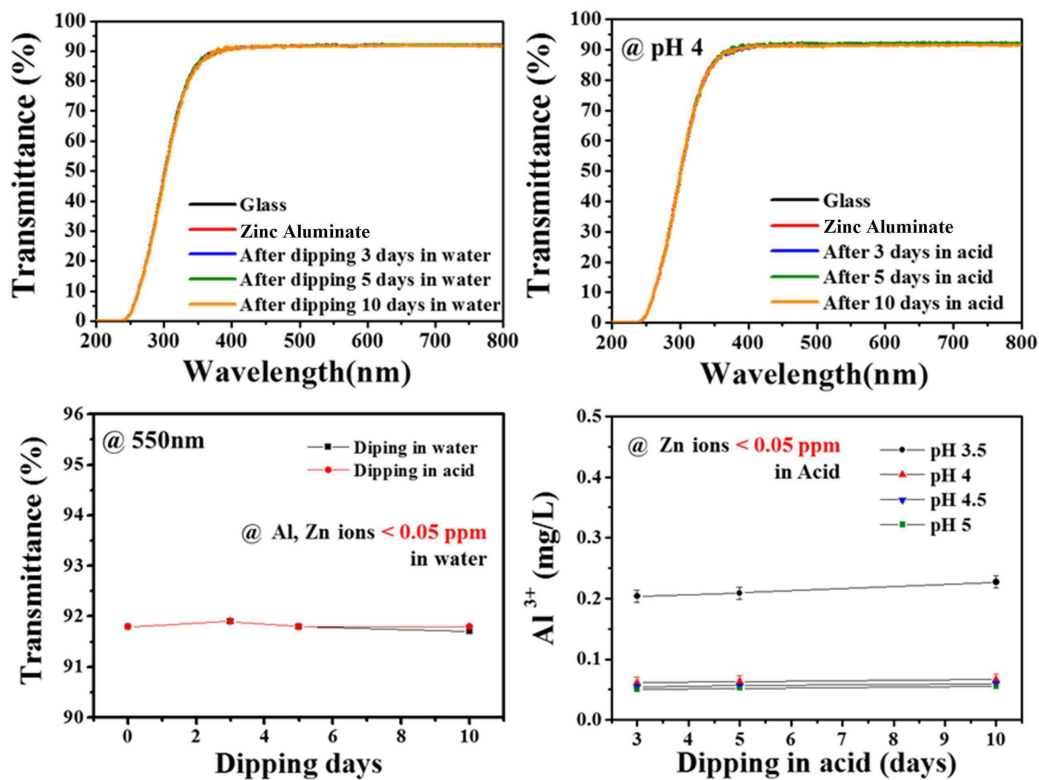
도면2



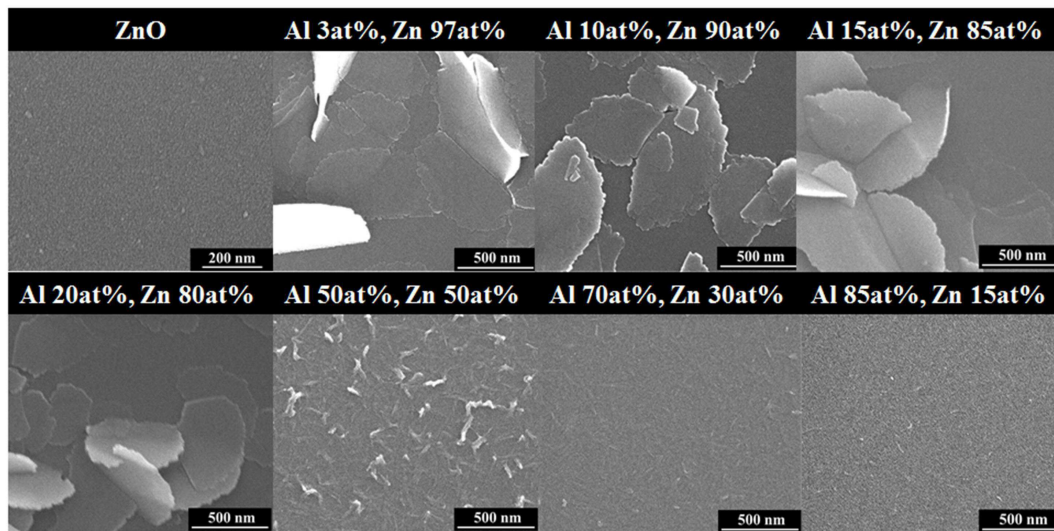
도면3



도면4



도면5



도면6

