(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0030466
(43) 공개일자 2022년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/23 (2006.01) *H01B 1/20* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 5/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 17/23 (2013.01)
H01B 1/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0111275
(22) 출원일자 2020년09월01일
심사청구일자 2020년09월01일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
김창수
경남 창원시 성산구 상남동
김지현
경남 창원시 성산구 충혼로175번길 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

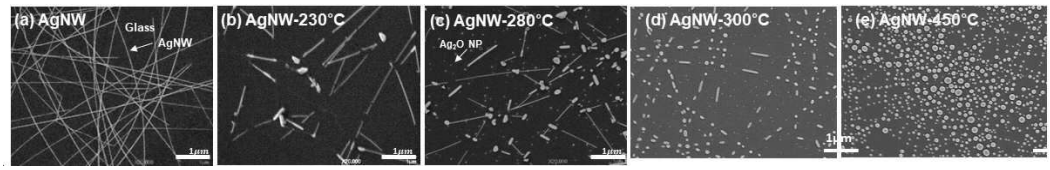
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **은 나노소재의 항균력 개선 방법 및 이를 이용한 은 나노 제품**

(57) 요 약

본 발명은 은 나노소재의 항균력 개선 방법 및 이를 이용한 은 나노소재에 관한 것으로, 더욱 상세하게 투명도를 유지하면서 은 나노소재의 항균력을 획기적으로 개선할 수 있는 은 나노소재의 항균력 개선 방법 및 이를 이용한 은 나노소재에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)
H01B 5/16 (2013.01)
(72) 발명자
이승훈
경남 창원시 성산구 가음정로 23번길 10-21

마준비
경남 창원시 성산구 상남로 35 새롬아이포빌 1326호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120160
과제번호 PNK6760
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회
연구사업명 재료연구소 운영비지원사업
연구과제명 저온 플라즈마 응용 병원체 제거 소재 및 시스템 개발(2/5)
기 여 율 80/100
과제수행기관명 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1425140912
과제번호 PGMA950
부처명 중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원
연구사업명 중소기업기술혁신개발사업
연구과제명 폴더블폰 Cover Window CPI 필름 표면 강화용 고기능(고경도/고내SC/AF/AS) 및 고밴딩 하드코팅 소재 개발(1/2)
기 여 율 20/100
과제수행기관명 (주)고려이노테크
연구기간 2019.11.06 ~ 2020.11.05

명 세 서

청구범위

청구항 1

i) 베이스 기판을 제공하는 단계;

ii) 상기 베이스 기판 상에서 은 나노소재를 코팅하는 단계; 및

iii) 220 ℃ 이상으로 열처리하는 단계;를 포함하는,

은 나노소재의 항균력 개선 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

단계 i)에서 상기 베이스 기판은 투명기판인, 은 나노소재의 항균력 개선 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단계 ii)에서 상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상인, 은 나노소재의 항균력 개선 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

단계 iii)에서 230 내지 300 ℃으로 열처리하는, 은 나노소재의 항균력 개선 방법.

청구항 5

Ag_2O를 15 % 이상 포함하고,

Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상을 포함하는, 은 나노소재.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상인, 은 나노소재.

청구항 7

제5항에 있어어,

상기 은 나노소재는 필름 형태인, 은 나노소재.

청구항 8

제5항에 있어서,

Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상은 220 ℃ 이상의 열처리에 의해 형성된 것인, 은 나노소재.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 열처리에 의해 항균력이 열처리 전의 은 나노소재에 비해 25% 이상 향상된, 은 나노소재.

청구항 10

베이스 기판; 및

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 은 나노소재;를 포함하는, 은 나노 제품.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 베이스 기판은 투명한 것인, 은 나노제품.

청구항 12

제10항에 있어서,

투명전극인, 은 나노제품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 은 나노소재의 항균력 개선 방법 및 이를 이용한 은 나노소재에 관한 것으로, 더욱 상세하게 투명도를 유지하면서 은 나노소재의 항균력을 획기적으로 개선할 수 있는 은 나노소재의 항균력 개선 방법 및 이를 이용한 은 나노 제품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 환경 및 건강 이슈에 대해 대중의 관심이 점차 증가하고 있다. 상기 이슈와 관련하여 세균 감염 및 이로 인한 질병 및 사망은 전 세계적으로 공중 보건에 있어서 현저한 위험으로 알려져 있다. 따라서 항균제 및 항생제와 같은 소독약이 개발되어 있다. 항균제로서 은 나노소재(Silver nanomaterials, AgNMs)는 그램-양성 세균 및 그램-음성 세균에 대한 효과적인 항균 활성을 가지면서도 저농도에서는 인간 세포에 낮은 독성을 가진다. 따라서, 은 나노소재는 의료, 과학, 식품, 및 약학 산업에서 잠재적으로 넓은 적용 범위를 가지고 있다. 나노소재는 일반적으로 적어도 일 측면에서 1-100 nm 크기인 물질로서 정의된다. 지금까지 은 나노소재의 다양한 형태를 위한 많은 제조 방법이 개발되어 있다. 상기 은 나노소재의 다양한 형태는 예를 들어 나노와이어, 나노큐브, 나노코일, 나로로드, 및 나노입자가 있다. 이들 AgNM는 상대적으로 벌크 은에 비해 훨씬 넓은 스펙트럼의 항균성을 나타낸다.

[0003] AgNM 중에서, 은 나노와이어(silver nanowire, AgNW)는 독특한 구조로, 10-200 nm의 직경, 5-10 ㎛의 길이, 및

10 초과의 종횡비를 가지는 일정 방향으로 매우 긴 구조를 가진다. 항균제로서, 은 나노와이어는 특유의 구조적 장점을 가지고 있는데, 필름 형태일 때 겹치지 않는(anti-overlapping) 특성으로 연구자들은 큰 표면적 및 이로 인한 표면-의존적 항균 활성을 최대화할 수 있다.

[0004] 메쉬 형태의 AgNW 필름은 스핀코팅, 드랍캐스팅, 딥코팅, 스프레이코팅, 로드-코팅, 진공여과, 및 슬롯-다이 코팅 등 매우 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 이러한 메쉬-형상의 필름 구조는 투명한(즉, 광학적 장점) 필름이다. 전극 분야에서, AgNW는 투명 전극막 소스로 가장 많이 사용되고 있다. 나아가, 배향성에 있어서, 측면의 {100} 면으로 주로 구성되는 AgNW는, 주로 {111} 면으로 구성되는 Ag 구형 나노입자에 비해 강력한 항균 활성을 보여주었다. 이는 높은 에너지 및 이로 인한 높은 반응성을 가지는 {100} 면이 {111} 면에 비해 큰 접촉표면으로 세균막에 신속하게 부착하기 때문이다. 따라서 AgNW는 *Escherichia coli* (*E coli*), *Staphylococcus aureus* (*S aureus*), 및 일부 항생제-내성 세균(즉, *Methicillin-resistant Staphylococcus aureus* 및 *Pseudomonas aeruginosa*)를 포함하는 적어도 12 종류에 대해 강력한 항균 활성을 나타내었다.

[0005] 그러나, 실험적으로 AgNW는 나노스피어, 나노큐브, 및 나노플레이트 형태의 AgNMS 보다 더 낮은 항균 활성을 나타내기도 하였다. 이러한 낮은 AgNW의 항균 활성은 낮은 표면적으로 양으로 하전된 이온(Ag^+)이 천천히 방출되기 때문이다. Ag^+방출이 AgNW의 항균 작용의 주요 핵심임이 널리 알려져 있다.

[0006] 그러나 AgNW의 경우 고온 열처리 시 나노와이어로써 특성이 저하되기 때문에 열처리하여 이용할 이유가 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 공개특허 제2008-013798호(나노와이어형 금속 물질의 제조방법 및 나노와이어형 금속 물질 함유 조성물)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 은 나노소재의 항균력 개선 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 은 나노소재의 항균력 개선 방법을 이용하여 제조된 은 나노 제품을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 상세한 설명의 기재로부터 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 일 측면에 따르면, i) 베이스 기판을 제공하는 단계; ii) 상기 베이스 기판 상에서 은 나노소재를 코팅하는 단계; 및 iii) 220 ℃ 이상으로 열처리하는 단계;를 포함하는, 은 나노소재의 항균력 개선 방법이 제공된다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 단계 i)에서 상기 베이스 기판은 투명기판일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 단계 ii)에서 상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 단계 iii)에서 230 내지 300 ℃으로 열처리할 수 있다.

[0015] 다른 측면에 따르면, Ag_2O를 15 % 이상 포함하고, Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상을 포함하는, 은 나노소재가 제공된다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 따르면, 상기 은 나노소재는 필름 형태일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상은 220 ℃ 이상의 열처리에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 은 나노소재는 상기 열처리에 의해 항균력이 열처리 전의 은 나노소재에 비해 25% 이상 향상된 것일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 베이스 기판; 및 본원에 기재된 은 나노소재;를 포함하는, 은 나노 제품이 제공된다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 베이스 기판은 투명한 것일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 은 나노제품은 투명전극일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 일 실시예에 따르면, 열처리에 의해 은 나노소재의 항균력을 획기적으로 개선할 수 있다.

[0024] 특히 은 나노소재를 top-down 방식으로 처리하여 종래의 bottom-up 방식에 의해 뭉치는 문제 및 그에 의해 비표면적이 감소하는 문제점을 개선하여 항균력을 획기적으로 개선할 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 항균력이 획기적으로 개선된 은 나노소재를 간단한 공정에 의해 효율적으로 제조할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 투과도 저하를 최소화하면서 항균력이 획기적으로 개선된 은 나노 제품을 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 (a) 은 나노와이어 필름(AgNW), (b) 230 ℃에서 열처리된 은 나노와이어 필름(AgNW-230 ℃), 및 (c) 280 ℃에서 열처리된 은 나노와이어 필름(AgNW-230 ℃)의 FE-SEM 평면 이미지이다.

도 2는 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 (a) Ag 3d core-level XPS 고해상도 스펙트럼, (b) 투과도 및 광, 및 (c) 헤이즈 및 총광투과도를 나타내는 도면이다.

도 3은 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 은 나노와이어의 *S. aureus* 및 *E. coli*에 대한 항균 활성을 나타낸다. (a)는 배양된 아가-플레이트 및 항균 활성의 평면 사진이고, (b)는 *S. aureus* 및 (c)는 *E. coli*의 감소 비율을 나타내는 그래프이다. 세균 실험은 30분 동안 실험 세균 균주의 4×10^6 CFU를 함유하는 접종물과 샘플을 접촉시켜서 수행되었다.

도 4는 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 항균 메카니즘의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0029] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적으로 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미나 개념으로 해석되어야 한다.

[0030] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0031] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0032] 본 명세서에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계,

동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0034] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0035] AgNW의 항균 활성을 개선하기 위해서, 미세화 처리가 바람직한 전략이 될 수 있다. Rayleigh-Plateau 불안정성(instability) 때문에, 200 ℃ 이상의 고온에서 AgNW는 구조가 붕괴되어 별개의 짧은 와이어 및 용적(droplet)이 된다. 이러한 붕괴 현상은 AgNW 전극의 줄 가열 (Joule heating)에 의한 구조 파괴로서 연구되었다. AgNW의 적용된 온도가 줄 가열 또는 열-처리에 의해 증가함에 따라, AgNW는 더 작은 와이어 및 입자로 붕괴한다. 따라서, 본 발명자들은 항균 소재로서 AgNW는 크기가 감소된 AgNW의 탑-다운 합성법으로서 고려하였다.

[0036] 본원에서는 AgNW 항세균 필름의 기능성을 개선하기 위한 잠재적 기술로서 열처리를 조사하였다. 스핀-코팅법에 의해 제조된 AgNW 필름은 다양한 온도로 가열되었다. 열-처리 온도의 기능으로서, 형상, 화학적 상태, 광학적 특성, 및 면저항이 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM), 자외선-적외선 스펙트로스코피(UV-Vis), X-ray 광전자 스펙트로스코피(XPS), 및 포-프로브(four-probe)를 이용하여 조사되었다. 또한, 대장균에 대한 항균 실험이 수행되었다. 비교분석에 의해, 열처리 온도는 조사된 특성에 대해 AgNW 필름의 항균 활성에 현저한 영향을 미치는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0037] 따라서, 본원의 일 측면에 따르면, i) 베이스 기판을 제공하는 단계; ii) 상기 베이스 기판 상에서 은 나노소재를 코팅하는 단계; 및 iii) 220 ℃ 이상으로 열처리하는 단계;를 포함하는, 은 나노소재의 항균력 개선 방법이 제공된다.

[0038] 단계 i)은 은 나노소재가 코팅될 베이스 기판을 제공하는 단계이다. 이에 한정되는 것은 아니나 상기 베이스 기판은 투명기판일 수 있다. 상기 투명기판은 유리 또는 플라스틱일 수 있다. 베이스 기판이 투명기판인 경우, 물품에 적용 시 물품의 외관에 영향을 미치지 않고 물품에 항균력을 부여할 수 있다.

[0039] 단계 ii)은 상기 베이스 기판에 은 나노소재를 코팅하는 단계이다. 상기 은 나노소재의 코팅 방법은 특별한 제한은 없고, 스핀코팅, 드랍캐스팅, 딥코팅, 스프레이코팅, 로드-코팅, 진공여과, 및 슬롯-다이 코팅 등의 공지의 기술을 이용할 수 있다. 본원의 실시예에서는 스핀코팅법으로 코팅을 하였다.

[0040] 단계 ii)에서 상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 최종 필름의 광투과도를 저하하지 않는 면에서 나노와이어가 적합할 수 있다. 최종 필름의 조도가 높으면 광투과도가 저하되고 헤이즈가 증가할 수 있다.

[0041] 단계 iii)은 열처리하여 나노소재를 산화 및/또는 분절하는 단계이다. 열처리를 진행하면, Ag_2O 막이 생성되고, Ag_2O 미세 입자가 생성되고, 은 나노소재의 구조가 붕괴되어 표면적이 넓어지게 된다. 이로 인해 나노소재의 항균력이 개선될 수 있다. 특히, 220 ℃ 이상의 고온에서 열처리 시 항균력이 현저하게 증가할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 열처리 온도는 220-300 ℃가 항균력 향상에 적합하고, 230-300 ℃가 더 적합하고, 230-290 ℃ 더욱 더 적합하고, 230-280 ℃가 가장 적합할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 열처리 온도가 400 ℃가 초과시에는 용융으로 원하는 분절 및 표면적 증가로 인한 항균력 향상을 도모하기 어렵고, 광투과도도 감소할 수 있다.

[0042] 다른 측면에 따르면, Ag_2O를 15 % 이상 포함하고, Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상을 포함하는, 은 나노소재가 제공된다.

[0043] 본원의 은 나노소재는 Ag_2O를 15 % 이상 포함할 수 있다. 상기 Ag_2O를 15 % 이상 포함하여 비표면적의 증가로 항균 활성이 개선될 수 있다. 상기 Ag_2O의 함량은 15 % 이상 높을수록 항균력이 향상될 수 있다. 이에 한정되는

것은 Ag_2O의 함량은 15 % 이상이 항균력 향상에 적합할 수 있고, 18 % 이상이 적합할 수 있고, 20% 이상이 더 적합할 수 있고, 25 % 이상이 가장 적합할 수 있다.

[0044] 상기 은 나노소재는 Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체가 적절히 혼합되어 있는 경우가 항균력 향상에 적합할 수 있다.

[0045] 상기 은 나노소재는 나노와이어, 나노돌기, 나노필라, 나노딤플, 나노큐브, 나노코일, 및 나노엠보싱 중 1종 이상일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 최종 필름의 광투과도를 저하하지 않는 면에서 나노와이어가 적합할 수 있다. 최종 필름의 조도가 높으면 광투과도가 저하되고 헤이즈가 증가할 수 있다. 특히, 나노와이어, Ag_2O 나노입자, 및 Ag_2O 응집체가 적절히 혼합되어 있는 경우가 항균력 향상에 적합할 수 있다.

[0046] 상기 은 나노소재는 필름 형태일 수 있다. 상기 필름 형태인 경우, 다양한 공지의 방법으로 물품에 부착되어, 부착된 물품에 용이하게 항균력을 부여할 수 있다.

[0047] Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상은 220 ℃ 이상의 열처리에 의해 형성된 것일 수 있다. 열처리에 의해 Ag_2O 나노입자 및 Ag_2O 응집체 중 1종 이상이 형성된 항균력이 향상될 수 있다.

[0048] 열처리가 진행될수록 Ag_2O 은 미세입자가 생긴 후 나노와이어가 교차되는 부분에 응집체가 생기고 최종적으로 나노와이어가 모두 응집체로 변화될 수 있다. Ag_2O 나노입자, 및 Ag_2O 응집체가 적절히 혼합되어 있는 경우가 항균력 향상에 적합할 수 있다.

[0049] 상기 은 나노소재는 상기 열처리에 의해 항균력이 열처리 전의 은 나노소재에 비해 25% 이상 향상된 것일 수 있다. 상기 항균력은 병원균에 종류에 따라 상이할 수 있으나, 최고 50% 이상의 항균력 개선이 가능할 수 있다.

[0050] 또 다른 측면에 따르면, 베이스 기판; 및 본원에 기재된 은 나노소재;를 포함하는, 은 나노 제품이 제공된다.

[0051] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 베이스 기판은 투명한 것일 수 있다. 상기 투명기판은 유리 또는 플라스틱일 수 있다. 베이스 기판이 투명 기판인 경우, 물품에 적용 시 물품의 외관에 영향을 미치지 않고 물품에 항균력을 부여할 수 있다.

[0052] 따라서, 본원의 일 실시예에 의한 은 나노 필름은 금속 및 세라믹 기반 가정 제품, 예술품, 의료기기, 및 창문 등에 부착되어 미관을 유지하면서 항균력을 부여할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 은 나노제품은 투명전극일 수 있다. 투명전극이란 투명 기판 위에 도전막이 형성된 것을 의미하는 것으로서, 빛의 투과가 가능하므로 태양전지, 디스플레이 장치, 터치 스크린 패널 등의 장치에 이용되고 있다.

[0054] 상기한 본원의 구성에 의하면, 광투과도의 손실 없이 획기적으로 향상된 항균력을 가진 투명전극을 제공할 수 있어, 다중이 사용하는 터치 스크린 패널 등에 적용되어 항균력을 부여할 수 있다.

[0055] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 은 나노소재의 항균력 개선 방법으로 제조된, 은 나노 제품이 제공된다.

[0056] 본원의 은 나노소재의 항균력 개선 방법에 의해 제조된 은 나노 제품은 광투과도를 유지하면서 획기적으로 향상된 항균력을 가질 수 있다.

[0057] **실시예**

[0058] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 보다 상세하게 설명한다.

[0059] **1. 재료 및 방법**

[0060] **1-1. 은 나노와이어 필름의 제조 및 열처리**

[0061] 은 나노와이어 분산용액(C3NANO corp., 0.3 weight percent 농도, 에탄올 용매)을 이용하였다. 은 나노와이어는 20-30 nm 두께와 20 μm 이상의 길이를 가졌으며, 2-3 nm의 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)의 얇은 층으로 쌓여 있다. 이 은 나노와이어 분산용액을 이용하여, 7000 회/분의 속도로 30초간 스핀코팅하여 5 X 5 cm 유리기판 위에 50-60 nm 두께의 은 나노와이어 박막을 제작하였다.

[0062] 코팅된 유리는 상온에서 충분히 말려준 뒤, 200-450 ℃ (10 ℃ 간격)에서 30분간 air-oven에서 가열해 주었다.

[0063] 가열온도가 높을수록 짧은 분절들로 잘렸다. 200, 230, 250, 280 ℃ 가열시 은 나노와이어의 평균 길이는 각각

8.3 (±3.6), 2.5 (±1.0), 0.5 (±0.3), 및 0.4 (±0.3) nm 이다. 한편, 200 ℃에서 가열된 은 나노와이어는 현저한 분절은 없고 부분적으로 두꺼워졌고, 280 ℃ 초과 온도에서 가열시에는 은 나노와이어가 급격하게 두꺼워졌다. 또한, 250 ℃에서 가열된 은 나노와이어 기판 상에는 Ag_2O 입자가 분산되어 있는 것이 관찰되었고, 300 ℃에서 가열된 은 나노와이어는 분절이 더 작고 응집체가 생겼다. 450 ℃에서 가열된 은 나노와이어는 용융으로 되어 은 나노와이어가 거의 소멸되었다. 230 ℃ 및 280 ℃에서 열처리된 은 나노와이어 필름은 분절의 형상이 현저하게 상이하였고, 비표면적 및 항균 활성의 면에서 적합할 것으로 보였다. 이러한 결과를 종합적으로 고려하여, 비표면적이 커서 항균력이 강할 것으로 예상되는 230 ℃ 및 280 ℃의 두가지 열처리 온도를 선정하여 실험하였다.

[0064] **1-2. 특성 측정**

[0065] 미처리한 샘플 및 열처리한 샘플들은 전자현미경과 Alpha-step으로 각각 표면 형상 이미지 분석 및 두께 분석을 실시하였다. 구체적으로, 샘플들의 표면 형상은 고진공 상태하에서 5 kV 전압 및 10 μA 전류에서 FE-SEM (JSM-7610F, JEOL co., Tokyo, Japan)로 측정되었다. 두께는 Alpha-step((DektakXT, BRUKER co., Billerica, MA, USA)으로 측정되었다.

[0066] 화학적 정성 및 정량 평가는 X- 선 광전자 분광법 (XPS, K-Alpha, Thermo Fisher co, Waltham, MA, USA)으로 진행하였다. XPS 분석의 스폿 사이즈 및 에너지 스텝 사이즈는 각각 400 μm and 10 eV이었다.

[0067] 광학적 성질들은 자외선 가시광선 분광법(UV-Vis, Cary 5000 UV-Vis-NIR, Agilent co, Santa Clara, CA, USA) 및 헤이즈미터(COH 400, Nippon Denshoku co, Tokyo, Japan)로 평가하였다. 헤이즈는 총 투과광에 대한 입사광으로 2.5 도 이상 산란된 광의 퍼센트로 정의된 광산란 정도를 의미한다. 면저항은 Four probe로 측정하였다.

[0068] **1-3. 항균력 실험**

[0069] 항균력은 JIS Z 2801 (필름밀착법)으로 평가하였다. 대표적인 그람 음성균인 대장균(*E. coli*, KCTC, 정읍, 한국) 및 대표적인 그람 양성균인 황색포도상구균(*S. aureus*, KCTC, 정읍, 한국)을 배양 및 희석하여 JIS Z 2801에서 규정하는 최대의 농도의 10배에 해당하는 10^7 CFU/mL의 접종균액을 만들었다. 0.4 mL 접종균액을 시험 박막과 대조군 (standard film)의 4 X 4 cm^2 시험면적에 도포 후, 멸균된 커버 필름으로 시험면적을 덮었다. 그 후, 멸균된 페트리디쉬에 담은 후 35 (± 1)° C, 습도가 높은 환경에서 30분간 배양해 주었다. 배양이 끝난 다음, Soybean Casein Digest Lecithin Polysorbate (SCDLP) broth 용액으로 샘플과 커버 필름을 깨끗하게 씻어서 샘플에 남아있던 박테리아를 추출해내었다. 추출액을 PBS(phosphate-buffered saline) 용액으로 10배 희석을 2~3번 진행하여 희석하였다. 최종 희석액 1mL를 따뜻한 아가와 혼합하여 멸균된 페트리디쉬에 담은 후 뒤집은 채로, 35 (± 1)° C, 습도가 높은 환경에서 24~48시간 배양해주었다. 배양 후, 페트리디쉬에 자라난 박테리아 콜로니를 육안으로 세어주었다. 관측된 콜로니 수에서 희석배율을 고려하여 박테리아 수를 역산하였다. 대조군에 비하여, 박테리아 수가 얼마나 감소했는지 퍼센트와 log 감소율로 나타내었다.

[0070] **2. 결과**

[0071] **2-1. 표면 형상**

[0072] 도 1은 (a) 은 나노와이어 필름(AgNW), (b) 230 ℃에서 열처리된 은 나노와이어 필름(AgNW-230 ℃), 및 (c) 280 ℃에서 열처리된 은 나노와이어 필름(AgNW-230 ℃)의 FE-SEM 평면 이미지이다.

[0073] 스핀코팅법으로 제작한 은 나노와이어 필름의 두께는 54 ± 6 nm였으며, 26.5 ± 5.9%의 기판 면적을 덮는 것을 각각 Alph-step과 전자현미경으로 확인하였다.

[0074] 도 1에 나타난 바와 같이, 전자현미경으로 관찰 시, 가열온도가 높아질수록 Rayleigh-Plateau instability에 의해 은 나노와이어는 더 짧은 분절로 끊어지는 것이 관찰되었다. 280 ℃ 가열처리시에는 새로 생긴 50nm 보다 작은 입자가 기판 위에 분산되어있고, 은 나노와이어들이 부분적으로 약간 더 두꺼워 진 것을 확인할 수 있었다. 한편, 200 ℃에서 가열된 은 나노와이어는 분절보다는 은 나노와이어가 두꺼워지는 것이 관찰되었다. 반면, 250 ℃에서 가열된 은 나노와이어는 280 ℃에서 가열된 은 나노와이어와 유사한 형상을 나타내었다. 과도한 자가-융착(self-coalescence)은 은 나노와이어의 분절을 유도한다.

[0075] **2-2. 산화 상태, 광학 특성, 및 면저항**

[0076] 도 2는 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 (a) Ag 3d core-level XPS 고해상도 스펙트럼, (b) 투과도 및

광, 및 (c) 헤이즈 및 총광투과도를 나타내는 도면이다.

[0077] 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 높은 온도에서 가열시 은 나노와이어의 산화가 많이 진행된 것을 확인하였다. X- 선 광전자 분광법으로 분석했을 때, 미처리, 230 ℃ 및 280 ℃로 가열된 박막의 산화은 (Ag_2O) 성분은 각각 12.9%, 18.2%, 25.1%로 나타났다. 280 ℃로 가열처리시 나타난 50 nm 보다 작은 입자는 Ag_2O인 것으로 추측된다. 은 나노와이어가 산화되면, 핵이 생성되고 표면에 Ag_2O가 생성된다.

[0078] 또한, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 분절화 및 산화로 인하여 광학적 및 전기적 특성이 변화되었다. 가시광선대 투과도 및 총광투과율은 큰 저하를 보이지 않았지만, 면저항이 156 ohm/square에서 10000 ohm/square 이상으로 급격히 증가하였다.

[0079] **2-3. 항균 활성**

[0080] 도 3은 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 은 나노와이어의 *S. aureus* 및 *E. coli*에 대한 항균 활성을 나타낸다. (a)는 배양된 아가-플레이트 및 항균 활성의 평면 사진이고, (b)는 *S. aureus* 및 (c)는 *E. coli*의 감소 비율을 나타내는 그래프이다. 세균 실험은 30분 동안 실험 세균 균주의 4×10^6 CFU를 함유하는 접종물과 샘플을 접촉시켜서 수행되었다.

[0081] 도 3에 나타난 바와 같이, 항균력은 열처리 후 현저하게 향상되었다. 은 나노와이어 박막과 균이 포함된 접종액을 30분간 접촉시켰다. 황색포도상구균 경우, 미처리, 230 ℃, 280 ℃로 가열처리한 박막의 경우 각각 31.7% ± 2.4% (1.50 ± 0.38의 로그 감소), 92.5% ± 2.2% (1.97 ± 0.34), 94.7% ± 1.7% (1.98 ± 0.32) 항균활성치 (박테리아 감소율)를 보였다. 대장균 경우, 57.0% ± 3.0% (1.76 ± 0.48), 84.1% ± 4.9% (1.92 ± 0.69), 98.7% ± 0.5% (1.99) 항균활성치를 나타냈다. 즉, 열처리시 항균력 증가 및 가열온도에 비례하는 항균력을 확인하였다.

[0082] 도 4는 AgNW, AgNW-230 ℃, 및 AgNW-280 ℃의 항균 메카니즘의 모식도이다. 도 4에 나타난 바와 같이, 기존에 알려진 은나노물질의 항균매카니즘을 고려했을 때, 열처리시 1) 분절화 및 Ag_2O 나노입자 생성에 의한 비표면적 증가와 2) 표면산화(Ag_2O 성분 증가)로 인해 결과적으로 Ag 양이온의 이온방출량이 증가했기 때문에 항균력이 향상되었을 것으로 예측된다. 또한, Ag_2O 나노입자는 물리적으로 박테리아를 찔러 죽이는 항균작용도 활성화시키므로 항균력을 향상시켰을 것으로 추측된다. 즉, 열처리에 의해 은 나노와이어의 방출된 Ag 양이온에 의한 화학적 항균작용이 향상되고, Ag_2O 나노입자에 의한 물리적 항균작용이 추가적으로 작용하면서 항균력이 강해졌다.

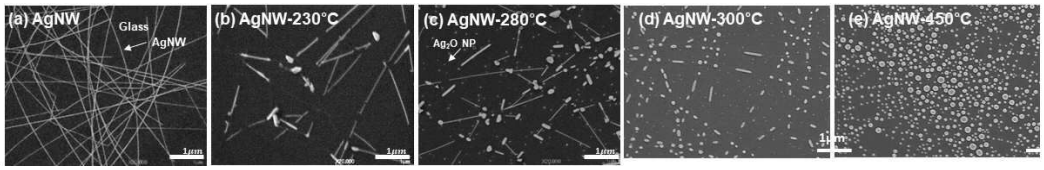
[0083] 본원에서 사용한 top-down 방법은 기존 많이 사용하는 bottom-up 방법들의 뭉치는 문제점을 해결할 수 있다. Bottom-up 방법으로는 자연의 섭리로 나노입자들이 용액에서 뭉치기 때문에 비표면적이 적다. 따라서 박막이 아닌 용액형태로 항균성능을 많이 보여주었다. 반면에 뭉치기 힘든 와이어 형태의 은 나노와이어를 박막으로 표면코팅 후, 열처리를 하면 뭉침(표면적 손실)이 없기 때문에 항균력 향상과 투과도 큰 저하 없는 투명 항균코팅을 제작할 수 있다.

[0084] 따라서, 본원에 의한 고온에서 열처리된 은 나노와이어 필름은 강력한 항균 활성 및 투명도 덕분에 다양한 내열 자재에 적용될 수 있는 항균 코팅 필름으로 매우 유망하다. 즉 본원은 금속 및 세라믹 기반 가정 제품, 예술품, 의료기기, 및 창문 등에 미관을 유지하면서 항균력을 부여할 수 있다.

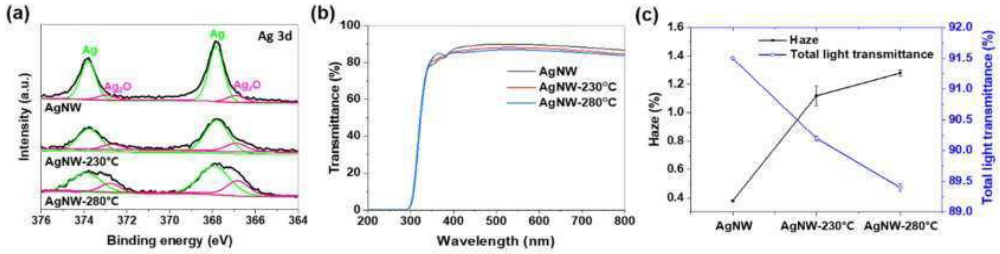
[0085] 이상 본 개시를 구체적인 실시예를 통하여 상세히 설명하였으나, 이는 본 개시를 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 개시는 이에 한정되지 않으며, 본 개시의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 그 변형이나 개량이 가능함이 명백하다. 본 개시의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 개시의 영역에 속하는 것으로 본 개시의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

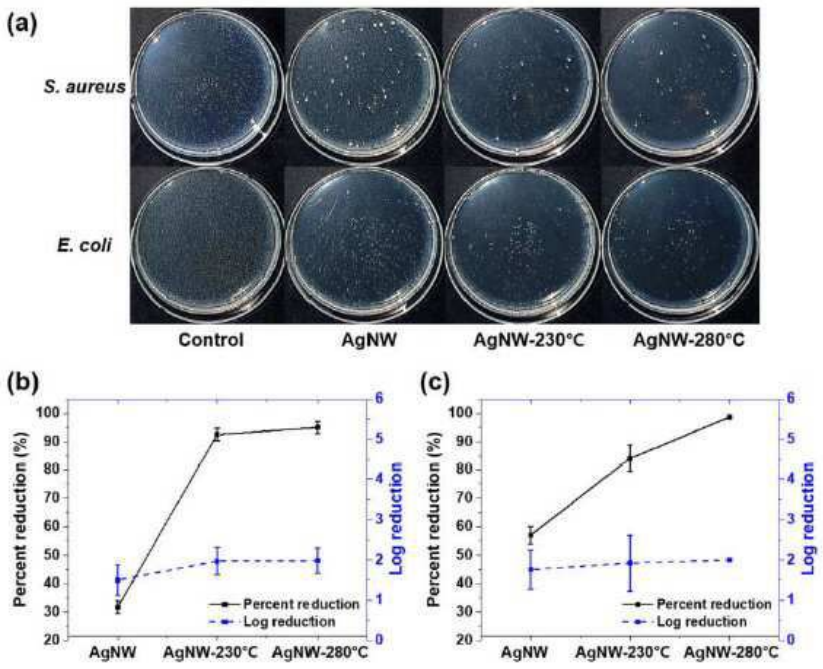
도면1



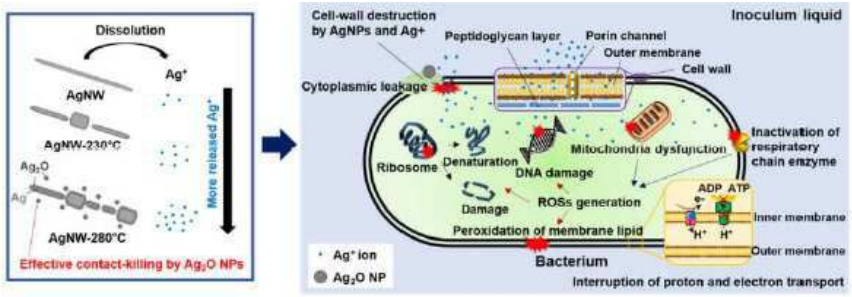
도면2



도면3



도면4


Dissolution
Ag+
AgNW
AgNW-230°C
Ag2O
Ag
AgNW-280°C
More released Ag+
Effective contact-killing by Ag2O NPs
Cell-wall destruction by AgNPs and Ag+
Peptidoglycan layer
Porin channel
Outer membrane
Cell wall
Inoculum liquid
Cytoplasmic leakage
Ribosome
Denaturation
DNA damage
Mitochondria dysfunction
Inactivation of respiratory chain enzyme
Damage
ROSs generation
ADP ATP
Inner membrane
Peroxidation of membrane lipid
Outer membrane
Bacterium
Ag+ ion
Ag2O NP
Interruption of proton and electron transport