

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2014-0039975 2014년04월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C03C 17/23</i> (2006.01) <i>C03C 4/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0089999 (22) 출원일자 2013년07월30일 심사청구일자 2013년07월30일 (30) 우선권주장 1020120106416 2012년09월25일 대한민국(KR)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 윤순길 대전광역시 유성구 덕명로 26 운암 네오미아아파트 105동 2101호 허소영 세종 조치원읍 이화로 5, 206동 1806호 (신흥주공2단지아파트) (74) 대리인 김원준		

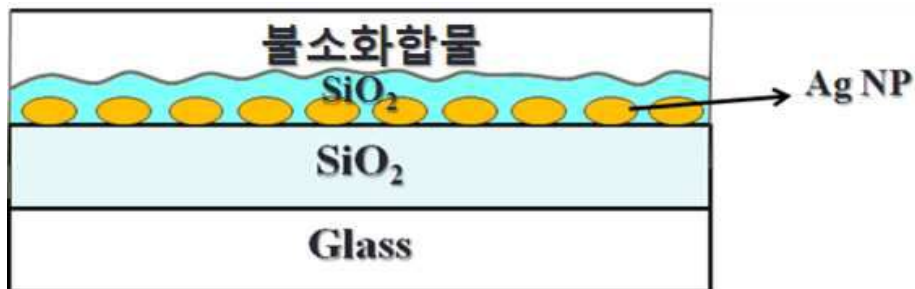
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리**

(57) 요약

본 발명은 항균특성을 나타내는 은 나노클러스터가 고르게 분포되어 있으면서도 투명성을 유지하는 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리에 관한 것으로 (A) 유리 위에 SiO₂ 박막을 증착하는 단계; (B) 스퍼터링에 의해 상기 SiO₂ 박막상에 은 나노클러스터를 형성하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 유리 위에 SiO_2 박막을 증착하는 단계;
(B) 스퍼터링에 의해 상기 SiO_2 박막상에 은 나노클러스터를 형성하는 단계;
를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 2

- 제 1 항에 있어서,
(B) 단계 이후에,
(C) 상기 은 나노클러스터 상에 제2 SiO_2 박막을 증착하는 단계; 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 3

- 제 2 항에 있어서,
(C) 단계 이후에,
(D) 상기 제2 SiO_2 박막 상에 불소화합물 코팅층을 형성하는 단계;
를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 4

- 제 1 항의 방법에 의해 제조되어,
유리 위에 형성된 SiO_2 박막층; 및
상기 박막층에 형성된 은 나노클러스터;
를 포함하는 것을 특징으로 하는 항균유리.

청구항 5

- 제 4 항에 있어서,
상기 은 나노클러스터 위에 추가로 제2 SiO_2 박막층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 항균유리.

청구항 6

- 제 5 항에 있어서,
상기 제2 SiO_2 박막층 상에 불소화합물 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 항균유리.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 은 나노클러스터의 입자크기는 5~60nm이고, 입자간 간격은 3~100nm인 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 은 나노클러스터의 입자크기는 5~10nm이고, 입자간 간격은 3~5nm인 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유리는 투명하고 미려한 특성으로 건축 내외장재로 널리 사용될 뿐 아니라, 쉽게 깨지고 열에 약한 단점을 보완한 강화유리, 내열유리의 보급에 따라 건축 내외장재 뿐 아니라 핸드폰과 같은 전자기기, 냉장고, 에어컨과 같은 가전제품의 표면재, 식기, 가구 등에 널리 이용되고 있다. 이러한 유리 재료들은 땀이나 타액, 먼지, 기름기, 담배연기, 습기 등에 노출되는 경우가 많기 때문에 많은 세균이 번식할 수 있어, 사람의 손이 유리에 접촉할 때마다 세균에 감염될 우려가 있다.

[0003] 이러한 문제를 해결하기 위하여 유리에 항균특성을 부여한 항균유리들이 제조되었다. 특히 은은 예로부터 동서양을 막론하고 살균 재료로 널리 사용되어 왔다. 최근 은과 나노기술이 접목된 나노은이 적은 양을 사용하면서도 높은 효과를 발휘하는 것이 알려지면서 다양한 분야에 적용되어 많은 제품들이 출시되고 있다.

[0004] 일본 공개특허 제04-338138호는 항균유리의 제조방법으로써, 전이 온도 근처로 가열된 유리분말을 은염의 수용액과 같은 이온 교환용액에 침지하여 은이온이 유리분말에 존재하는 나트륨 이온과 교환되도록 하는 것에 의해 항균유리 분말을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 이러한 방법은 고온의 유리를 수용액에 넣어야 하므로 폭발의 위험이 있고, 가열된 유리 시트의 경우 수용액과 닿으면 깨지게 되므로 분말형태의 유리 제조에 국한된다는 문제가 있다.

[0005] 은항균제를 표면에 코팅시키는 방법은 가장 널리 사용되는 항균유리의 제조방법이다. 한 예로 등록특허 제10-1174402호는 지르콘, 황산나트륨 및 황산아연과 함께 질산은을 함유하는 항균혼합액을 용제와 혼합하여 유리에 도포하고 500~800℃로 가열·건조하여 항균유리를 제조하는 방법을, 등록특허 제10-697401호는 용제, 천연수지와 실리카 바인더, 나노은으로 구성되는 표면 코팅제를 유리용기의 표면에 코팅하고 제1열처리에 의해 용제를 휘발시킨 후, 제2열처리에 의해 천연수지와 나노은으로 구성되는 도막층 및 도막층과 유리용기 표면사이에 개재되는 실리카층을 형성하는 항균유리용기의 제조방법을, 공개특허 제10-2004-75283호는 담체 내에 용해되거나 분산된 은이온의 원료를 포함하는 은이온 전구체 조성물을 유리의 표면에 침지, 분사, 스크리닝 또는 브러싱의 방법으로 표면에 코팅하고 20~105℃에서 휘발성 물질을 제거한 후 600~605℃에서 2~5분간 소성하여 은이온을 유리 표면에 도입하는 항균유리의 제조방법을 개시하고 있다.

[0006] 그러나 상기와 같은 코팅방법을 이용한 항균유리의 제조방법은 구체적인 조성은 상이하다 하더라도 은 항균제 용액을 표면에 도포한 후 건조하는 방법이므로 전체 표면에 대해 은을 고르게 도포할 수 없으며, 항균층의 두께나 은의 농도를 조절하기가 용이하지 않고, 특히 투명한 항균유리의 제조 시에는 부분적인 얼룩이나 변색으로 인하여 상품성이 떨어지는 문제가 있다.

[0007]

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

(특허문헌 0001) 일본 공개특허 제04-338138호

(특허문헌 0002) 등록특허 제10-1174402호

(특허문헌 0003) 등록특허 10-697401호

(특허문헌 0004) 공개특허 제10-2004-75283호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

본 발명은 기술한 문제점을 해결하기 위하여, 유리 표면에 균일하게 원하는 농도의 은입자를 함유하는 항균층을 형성하면서도 얼룩이나 변색이 없이 투명하고 내구성이 있는 항균유리의 제조방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0010]

또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되는 항균유리를 제공하는 것을 본 발명의 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011]

기술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 유리 위에 SiO_2 박막을 증착하는 단계; (B) 스퍼터링에 의해 상기 SiO_2 박막상에 은 나노클러스터를 형성하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법에 관한 것이다.

[0012]

(A) 단계를 생략하고 유리위에 직접 은 나노클러스터를 형성하는 경우 은 나노클러스터가 유리로부터 쉽게 박리되기 때문에 내구성이 크게 저하된다. SiO_2 박막은 유리와의 부착력이 강하고, 그 위에 은 나노클러스터를 안정적으로 형성할 수 있게 한다.

[0013]

상기 SiO_2 박막은 스퍼터링이나 졸-겔법(sol-gel법)을 이용한 스핀 코팅에 의해 형성할 수 있으나 스핀 코팅의 경우에는 별도로 고온에서 열처리해야하는 번거로움이 있으므로 스퍼터링에 의해 형성하는 것이 보다 바람직하다. 이때 스퍼터링의 타겟으로는 SiO_2 세라믹스 타겟을 사용하여 radio-frequency 법을 활용하여 증착할 수 있다. 사전실험에 의하면, 본 발명에서 SiO_2 박막의 두께는 5~40 nm가 되도록 하는 것이 바람직하다. 박막의 두께가 너무 얇은 경우 은 나노클러스터의 부착력 향상 기능이 미흡할 수 있고, 박막의 두께가 40 nm 보다 두꺼운 것은 큰 문제점을 야기하지는 않으나 투명도가 다소 저하될 수 있고 실익이 없으므로 40 nm 이하로 하는 것이 바람직하다. 그러나 40 nm 이상이 된다고 하여도 본 발명의 범위에서 제외되는 것은 아니다.

[0014]

은 나노클러스터는 스퍼터링 시의 조건에 따라 입자의 크기나 입자간 거리가 달라질 수 있다. 상세한 증착 조건은 사용되는 스퍼터링 장비나 타겟에 따라 변할 수 있으므로, 생성되는 은 나노클러스터의 입자의 크기가 5~60nm이고, 입자간 간격이 3~100 nm가 되도록 하는 것이 바람직하다. 은 나노클러스터의 입자의 크기가 커지면 항균효과가 떨어질 수 있으며, 입사되는 빛을 반사시켜 투명도를 저하시킬 수 있다. 입자간 간격은 투명도에 큰 영향을 미쳐 입자간 간격이 너무 작으면 투명도가 저하된다. 본 발명의 특징은 은 나노입자가 박막층이 아닌 나노클러스터로 존재하는 것으로, 입자간 간격이 너무 작아 박막으로 되면 투명도가 크게 저하된다. 반대로 입자간 간격이 너무 큰 경우에는 단위 면적에 포함되는 은 나노클러스터의 양이 저하되므로 항균효과가 저하될 수 있다. 상기 은 나노클러스터의 입자의 크기는 5~10nm이고, 입자간 간격은 3~5nm인 것이 더욱 바람직하다. 상기 범위에서는 투과도가 은 나노클러스터가 증착되지 않은 유리의 투과도와 거의 유사하였다.

[0015]

상기 은 나노클러스터가 산화되어 변색되거나 박리되는 것을 방지하기 위하여 (C) 상기 은 나노클러스터 상에

제2 SiO₂ 박막을 증착하는 단계;를 추가로 포함하여 보호막을 형성할 수 있다. 제2 SiO₂ 박막은 예를 들어 스퍼터링이나 전자빔 증발법 등에 의해 형성할 수 있으며, 박막의 두께는 5~20nm가 되도록 하는 것이 바람직하다. 박막의 두께가 너무 얇은 경우 보호층으로서의 역할을 충분히 담당할 수 없다. 박막의 두께가 20nm를 넘는다고 하여도 큰 문제가 있는 것은 아니나 투명도는 다소 저하될 수 있다.

[0016] 본 발명의 항균유리는 건축물의 유리창, 가구 등 장식재, 스마트폰의 본체 또는 화면부, 가전제품의 표면 등 사람의 손과 접촉이 빈번한 곳에 많이 응용될 것이므로 상기 보호층이 형성된 (C) 단계 이후에는 지문이나 기름기, 땀 등으로 인한 오염을 방지할 수 있도록 (D) 상기 제2 SiO₂ 박막 상에 불소코팅층을 형성하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다. 상기 불소코팅층은 종래 보호필름의 제조 시 통상적으로 사용되는 반응성 스퍼터링이나 코팅 방법에 의해 형성할 수 있다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 항균유리에 관한 것으로, 유리 위에 형성된 SiO₂ 박막층; 및 상기 박막층에 형성된 은 나노클러스터;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 항균유리는 상기 은 나노클러스터 위에 보호층으로 추가로 제2 SiO₂ 박막층이 형성되어 있을 수 있으며, 더 나아가 지문 등에 의한 오염방지층으로서 상기 제2 SiO₂ 박막층 상에 불소코팅층이 형성되어 있을 수 있다.

[0018] 본 발명의 항균유리는 광투과도가 높아 유리 고유의 투명성이 유지되었으며, -20~60℃의 범위에서 투명도와 항균성이 유지되었다. 또한, 반복적인 터치나 스와이프(swipe) 이후에도 표면 분석에서 은나노 클러스터의 마모가 없는 것을 확인할 수 있었으며, 투명도 특성이나 항균특성이 유지되어 내구성이 우수함을 확인하였다.

발명의 효과

[0019] 이상과 같이 본 발명의 항균유리에 의하면 항균특성을 나타내는 은 나노클러스터가 고르게 분포되어 있으면서도 투명성을 유지하여 건축자재나 장식재 뿐 아니라 최근 가전제품이나 스마트폰과 같이 널리 적용되고 있는 유리 본래의 장점을 유지하면서도 기능성을 부여할 수 있다.

[0020] 또한 본 발명에 의한 항균유리는 폭넓은 온도범위에서도 물리적 내구성과 안정된 항균특성을 나타내므로 실제 사용범위가 한정되지 않고 다양한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 항균유리의 모식도.

도 2는 증착시간에 따른 은나노클러스터의 크기를 보여주는 그래프.

도 3은 증착시간에 따른 은나노클러스터의 클러스터간 간격을 보여주는 그래프.

도 4 는 제조예와 비교예 항균유리의 은 나노클러스터의 결합력의 차이를 보여주는 사진.

도 5a 및 5b는 증착시간에 따른 항균유리의 광투과도를 보여주는 그래프.

도 6은 증착 dc power에 따른 항균유리의 광투과도를 보여주는 그래프.

도 7은 작고 조밀한 은 나노클러스터가 형성된 항균유리의 광투과도를 보여주는 그래프 및 SEM 표면 사진.

도 8은 온도에 따른 항균유리 투명성의 영향을 보여주는 그래프.

도 9는본 발명의 일실시예에 의한 항균유리의 항균활성을 보여주는 사진.

도 10은 증착시간에 따른 항균유리의 항균특성의 영향을 보여주는 그래프.

도 11은 증착 dc power에 따른 항균유리의 항균특성의 영향을 보여주는 그래프.

도 12는 항균유리의 온도에 따른 항균특성의 영향을 보여주는 그래프.

도 13은 터치 또는 스와이프 전 후의 XPS 표면분석 결과를 보여주는 스펙트럼.

도 14는 터치 또는 스와이프 전 후의 투명도 결과를 보여주는 그래프.

도 15는 터치 또는 스와이프 전 후의 항균특성 결과를 보여주는 사진 및 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 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 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0023] 실시예

[0024] 실시예 1 : 항균유리의 제조

[0025] 1) 제조예 1

[0026] 강화유리 기판(두께 : 200 μm)을 세척하고 N_2 gas 를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 rf sputtering 방법을 이용하여 SiO_2 박막을 상온에서 증착하였다. 증착 시 타겟은 SiO_2 세라믹스를 사용하였으며, 타겟에 인가되는 rf power는 100 W, 작업 진공도는 1 mTorr를 유지하였고, 타겟과 기판과의 거리는 약 10 cm였으며 sputtering gas로는 20 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. 박막의 두께는 증착시간으로 조절하였다.

[0027] 상기 방법에 의해 형성된 SiO_2 박막 위에 *in-situ*로 은(Ag) 타겟을 이용하여 증착압력 1 mTorr, 타겟과 기판과의 거리 약 12 cm, Ar 가스 유량 20 sccm의 조건하에서 dc power와 증착시간을 달리하며 Ag 나노클러스터를 증착하여 항균유리를 제조하였다.

[0028] 2) 제조예 2

[0029] 제조예 1의 방법에 의해 제조된 항균유리의 은 나노클러스터 상에 *in-situ*로 제조예 1에서 기술한 SiO_2 박막 형성방법과 동일한 방법에 의해 추가로 제2 SiO_2 박막을 형성하여 항균유리를 제조하였다.

[0030] 3) 제조예 3

[0031] 제조예 2의 방법에 의해 제조된 항균유리의 제2 SiO_2 박막 증착 후에 3%(w/v) 불소코팅제 용액을 코팅하고 건조하여 30nm 두께의 불소코팅층이 형성되도록 하였다. 도 1은 제조예 3의 항균유리의 모식도이다.

[0032] 4) 비교예

[0033] 강화유리 기판 상에 Ag 타겟을 이용하여 증착압력 1 mTorr, Ar 가스 유량 20 sccm의 조건하에서 dc power와 증착시간을 달리하며 은 나노클러스터를 증착하여 항균유리를 제조하였다.

[0034] 실시예 2 : 항균유리의 물리적 특성 검사

[0035] 1) 은 나노클러스터의 증착 시간에 따른 은 나노클러스터의 특성 검사

[0036] 비교예의 방법에 의해 강화유리 기판 상에 은 나노클러스터를 증착하며 증착시간에 따른 은 나노클러스터의 크기와 클러스터간 거리를 원자력 현미경 (Park Systems, XE-100) 을 사용하여 관측하고, 그 결과를 각각 도 2와 도 3에 도시하였다. 이때 은 나노클러스터는 dc power 11W 에서 증착하였다.

[0037] 도 2에서 확인할 수 있듯이 은 나노클러스터의 크기는 증착시간이 증가함에 따라 초기에는 선형적으로 증가하였으나, 증착시간이 20초가 경과하면 성장속도가 완만하게 되었다.

[0038] 도 3은 증착시간에 따른 은 나노클러스터의 입자간 거리를 보여주는 그래프로 증착시간이 증가함에 따라 입자간 거리가 점점 감소함을 볼 수 있다. 도 2와 도 3의 결과를 총괄하여 보면, 10초간 증착한 경우에는 약 36nm의 클러스터가 입자간 거리가 65nm, 즉 클러스터 크기의 두배의 간격을 두고 배열되어 있으나, 30초간 증착한 경우에는 약 52nm의 클러스터가 10nm의 입자간 거리를 두고 배열되어 촘촘히 늘어서 있음을 알 수 있다.

[0039] 2) 은 나노클러스터의 접착력 실험

[0040] 제조예 1과 비교예의 항균유리에 대해 은 나노클러스터의 접착력을 실험하였다. 육안 확인이 용이하도록 은 나노클러스터는 3분 20초 동안 증착하여 50nm 두께의 박막을 이루도록 증착하였으며, 제조예 1의 항균유리에서 SiO₂ 박막의 두께는 30분 동안 증착하여 30 nm가 되도록 증착하였다. 제조예 1과 비교예의 항균유리에 폴리이미드 테이프를 붙였다 떼어내어 접착력 실험을 하고, 그 결과 사진을 도 4의 (a)와 (b)에 각각 도시하였다.

[0041] 도 4에서 확인할 수 있듯이 유리와 은 나노클러스터의 사이에 SiO₂ 박막이 없는 비교예의 항균유리(b)는 은 나노클러스터가 쉽게 박리된 것을 육안으로 볼 수 있었다.

[0042] 3) 은 나노클러스터의 증착 시간에 따른 투명도 검사

[0043] 제조예 1 및 제조예 3의 방법으로 제조한 항균유리에 대해 파장대역이 300-800nm의 가시광선 영역에서 spectrophotometer(Scinco S-3100)를 이용하여 은 나노클러스터의 증착시간에 따라 투명도를 측정하고 그 결과를 도 5a와 b에 각각 도시하였다. SiO₂ 박막의 두께는 15nm가 되도록 증착하였으며, 은 나노클러스터는 dc power 11 W의 조건에서 증착하였다.

[0044] 1)의 클러스터 크기 및 간격의 변화에서 예측할 수 있듯이, 은 나노클러스터의 증착시간이 길어질수록 투명도는 다소 감소하는 경향을 나타내었으며, 보호층의 형성에 의해 전체적인 투명도는 다소 향상되었다. 나노클러스터 입자의 크기가 증가하고 간격이 좁은 경우에도 제조예 1의 항균유리는 78.46%, 제조예 3의 항균유리는 88.39%의 높은 투과율로 우수한 투명도 특성을 나타내었다.

[0045] 4) 은 나노클러스터의 증착 dc power에 따른 투명도 검사

[0046] 제조예 1 및 제조예 3의 방법으로 제조한 항균유리에 대해 3)과 동일한 방법으로 나노클러스터의 증착 dc power에 따라 투명도를 측정하고 그 결과를 도 6의 (a)와 (b)에 각각 도시하였다. SiO₂ 박막의 두께는 15nm가 되도록 증착하였으며, 은 나노클러스터는 20초간 증착하였다.

[0047] 증착 시의 dc power가 증가함에 따라 투명도는 저하되었으며, 특히 dc power가 17 이상이 됨에 따라 투명도의 급격한 저하가 관측되었다. 14W 이하에서 증착되는 경우의 투명도 특성은 모두 우수하였다.

[0048] 5) 항균유리의 투명도 개선

[0049] SiO₂ 박막의 두께가 15nm가 되도록 증착한 후, 은 나노클러스터를 8W에서 8초간 증착하여 제조예 1 및 제조예 3의 항균유리를 제조하고 투명도를 측정하였다. 도 7은 제조예 1과 제조예 3의 항균유리의 광투과도를 보여주는 (a) 그래프 및 (b) SEM 표면 사진이다. 비교를 위하여 (c)에 dc power 11 W에서 20초간 증착한 항균유리의 SEM 사진을 함께 도시하였다. 본 실시예에서 증착된 은 나노클러스터 입자가 매우 균일하며, 작고 조밀한 것을 확인할 수 있으며, 은 나노클러스터 입자의 크기는 5~10nm이고, 입자간 간격은 3~5nm였다.

[0050] 입자가 작고 간격이 좁아짐에 따라 제조예 1의 항균유리에서 투과도가 향상되었으며, 특히 보호층이 형성된 제조예 3의 유리에서는 도 5의 (b)나, 도 6의 (b)에서는 특정 파장대의 투과도의 저하가 관측되었던 것에 반해 전 파장 영역에서 투과도가 일정하게(flat) 향상되었다. 실제로 도 5와 도 6의 항균유리들은 투명도는 우수하였으나, 아주 연한 노란색을 나타낸 것에 반해 본 실시예의 항균유리는 가공되지 않은 유리와 동일하게 투명도가 매우 우수하였으며 무색 투명하였다.

[0051] **6) 항균유리의 온도 안정성 검사**

[0052] dc power 11W에서 20초간 은 나노클러스터를 증착하여 제조한 제조예 3의 항균유리를 -20~60℃에서 2시간 방치한 후 내구성을 검사하였다. 도 8은 각 온도에서 방치한 후의 투명도를 3)과 동일한 방법으로 검사한 결과 그래프이다.

[0053] 각 온도에서 방치한 항균유리는 외관상 전혀 변화가 없었으며 도 8에서 볼 수 있듯이, 항균유리의 투명도 역시 큰 변화가 없어 상기 온도에서 내구성이 있음을 알 수 있다.

[0054] **실시예 3 : 항균유리의 항균 특성 검사**

[0055] **1) 항균 특성 검사의 방법**

[0056] 항균유리의 항균 특성은 FITI testing & Research Institute (Korea)에 의뢰하여 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)와 대장균(*Escherichia coli*)에 대해 박막접촉법(FITI Testing & Research Institute. Antimicrobial Products-Test for antimicrobial and activity and efficacy, JIS Z 2801:2010.)을 사용하여 수행하였다.

[0057] 도 9는 11W의 dc power를 사용하여 20초간 은 나노클러스터를 증착한 제조예 3의 샘플의 대장균과 포도상구균의 배양사진으로, (a)와 (b)는 항균처리가 되지 않은 샘플에서 각각 배양된 대장균과 포도상구균의 배양사진이고 (c)와 (d)는 제조예 3의 항균유리에 각각 배양된 대장균과 포도상구균의 배양사진이다. (a)와 (b)에서는 대장균과 포도상구균이 콜로니를 형성한 것을 볼 수 있으나, (c)와 (d)에서는 콜로니가 관측되지 않아 항균특성을 나타낼 수 있었다.

[0058] **2) 은 나노클러스터의 증착 시간에 따른 항균 특성 검사**

[0059] 제조예 3의 방법으로 제조한 항균유리에 1)에 기재된 방법에 의해 항균특성을 검사하고 도 10에 도시하였다. 이때 SiO₂ 박막의 두께는 15nm가 되도록 증착하였으며, 은 나노클러스터는 dc power 11 W의 조건에서 증착하였다.

[0060] 도 10에서 확인할 수 있듯이, 본 발명에 의한 항균유리는 대장균과 포도상구균에 대하여 항균특성을 나타내었으며, 10초간 은 나노클러스터를 증착한 경우에도 30초간 증착한 경우와 유사한 항균특성을 나타내어 적은 함량의 은 나노클러스터가 함유된 경우에도 우수한 효과를 나타낼 수 있었다.

[0061] **3) 은 나노클러스터의 증착 dc power에 따른 항균 특성 검사**

[0062] 제조예 3의 방법으로 제조한 항균유리에 대해 2)와 동일한 방법으로 항균특성을 검사하고 그 결과를 도 11에 도시하였다. SiO₂ 박막의 두께는 15nm가 되도록 증착하였으며, 은 나노클러스터는 20초간 증착하였다.

[0063] 도 10의 증착시간에 대한 결과와 마찬가지로 도 11에서 dc power 역시 항균특성에 큰 영향을 미치지 않았으며, dc power가 8W로 낮은 경우에도 항균특성이 우수하였다.

[0064] **4) 항균특성의 온도 안정성 검사**

[0065] dc power 11W에서 20초간 은 나노클러스터를 증착하여 제조한 제조예 3의 항균유리를 -20~60℃에서 2시간 방치한 후 2)와 동일한 방법에 의해 항균특성을 검사하고 그 결과를 도 12에 도시하였다.

[0066] 도 12에서 볼 수 있듯이, 항균유리의 항균특성은 상기 온도조건에서 큰 변화가 없어 항균특성이 각 온도조건에서 안정되게 유지됨을 알 수 있었다.

[0067] **실시예 4 : 항균유리의 내구성 특성 검사**

[0068] 항균유리의 내구성을 검사하기 위하여, 실시예 2 5)의 항균유리 시료(4.5×4.5cm)를 준비한 후 손가락을 사용하여 정해진 회수만큼 터치 또는 스와이프(swipe) 하고, 스와이프 전후에 대해 터치 및 스와이프 회수에 따른 표

면, 투명도 및 항균특성을 조사하였다.

[0069] 터치는 유리 블록($7.8 \times 11.3 \times 2.8 \text{ cm}$)을 1cm 높이에서 떨어뜨려 수행하였으며, 이 때의 힘의 세기는 약 $1.85 \times 10^{-3} \text{ Nm}$ 이었다. 스와이프는 손가락을 사용하여 실시하였으며, 힘의 세기는 약 $1.10 \times 10^{-3} \text{ Nm}$ 이었다.

[0070] 1) 표면 분석

[0071] 표면의 마찰에 의한 항균유리의 내구성을 확인하기 위하여, 터치 전후에 대하여 ESCALAB 200R, (VG Scientific) 을 사용하여 XPS 표면분석을 실시하고 그 결과를 도 13에 도시하였다.

[0072] 시편 표면에 오염된 불순물로 인한 피크를 제외하기 위하여 10초간 표면을 에칭한 결과와 에칭하지 않은 상태 그대로에서 표면 분석을 실시하였다. 도 13의 표면분석 결과 2000회의 터치 이후에도 XPS 스펙트럼이 터치 전 과 동일하여 표면특성에 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

[0073] 2) 투명도 분석

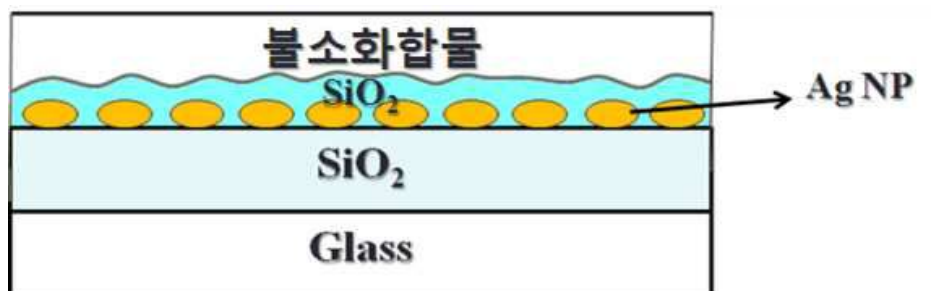
[0074] 300-800nm의 가시광선 영역에서 spectrophotometer(Scinco S-3100)를 이용하여 터치 또는 스와이프 전 후의 항균유리에 대해 투광도를 측정하고 그 결과를 도 14에 도시하였다. 도 14에서 2000회의 터치 또는 스와이프에 의해 투명도의 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

[0075] 3) 항균특성 분석

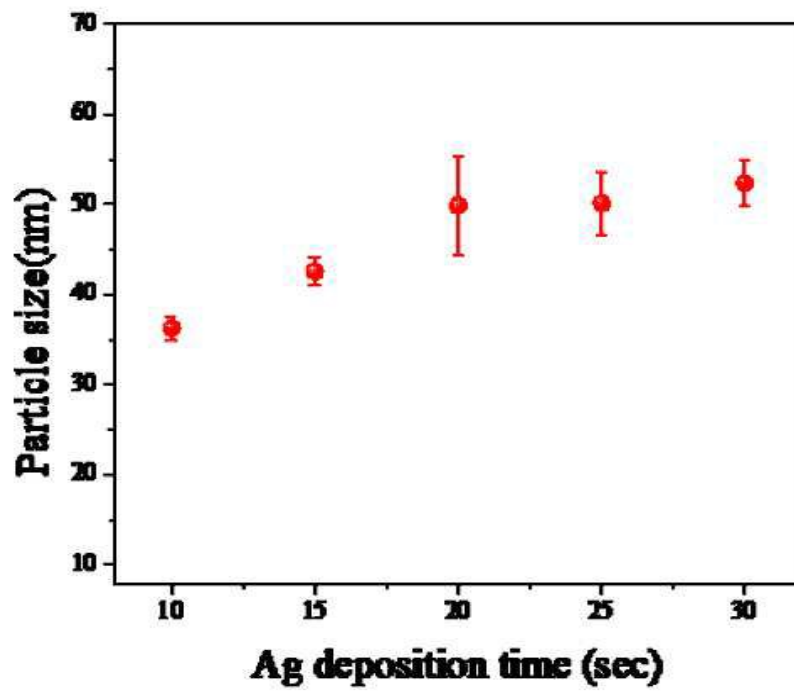
[0076] 터치 또는 스와이프 전 후의 항균유리에 실시예 3 1)의 방법에 의해 항균특성을 조사하였다. 도 15는 터치 또는 스와이프 전 후의 항균특성 결과를 보여주는 사진 및 그래프로 투명도와 마찬가지로 터치 또는 스와이프에 의한 항균특성의 변화가 없음을 나타낸다.

도면

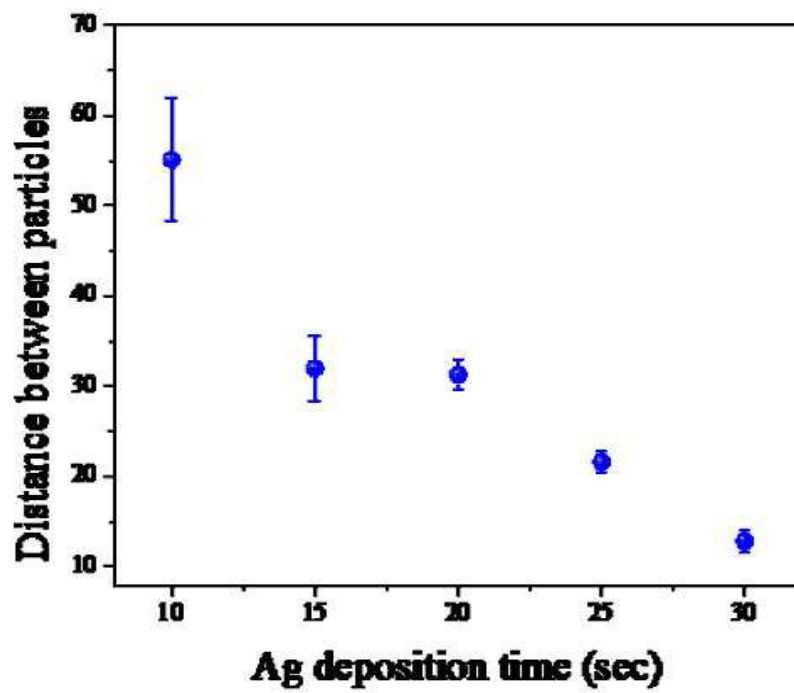
도면1



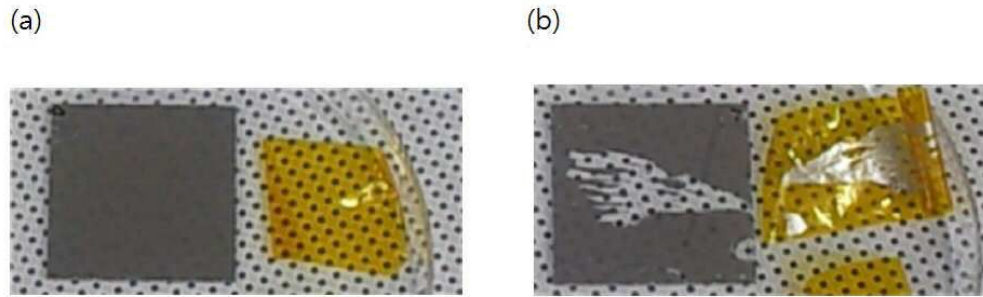
도면2



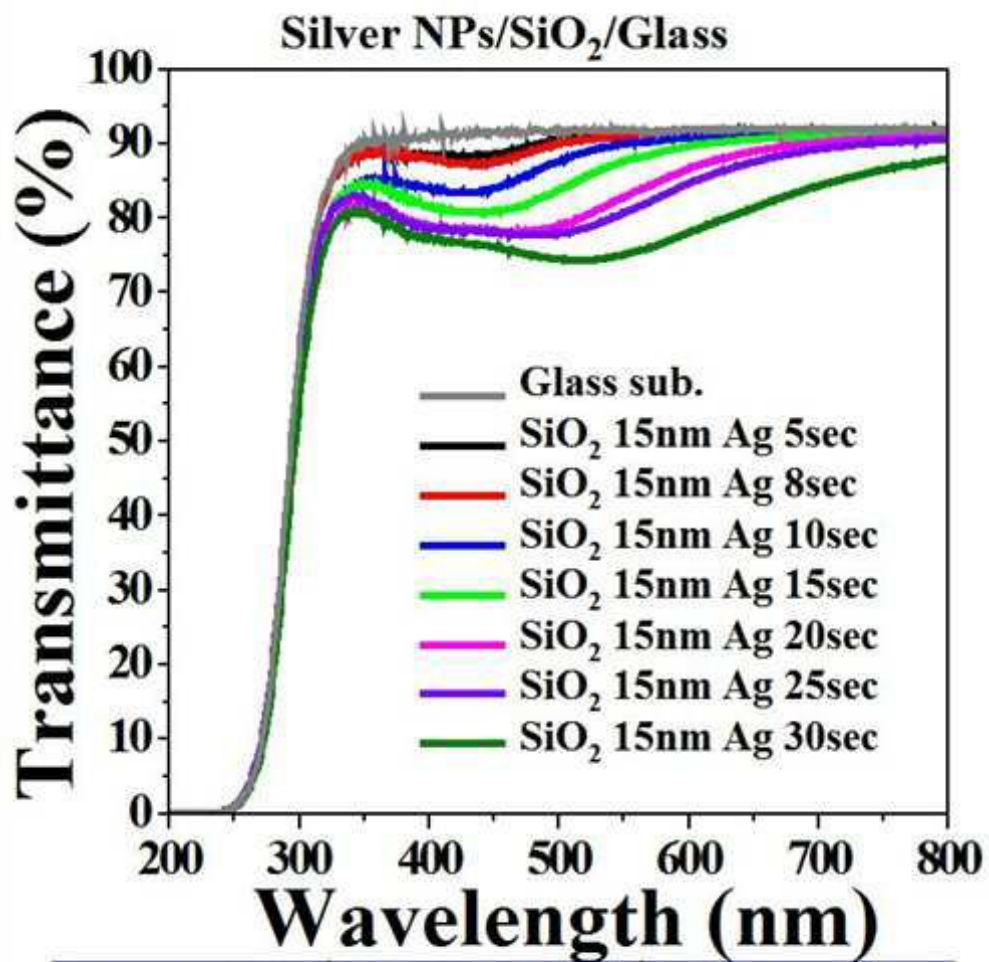
도면3



도면4

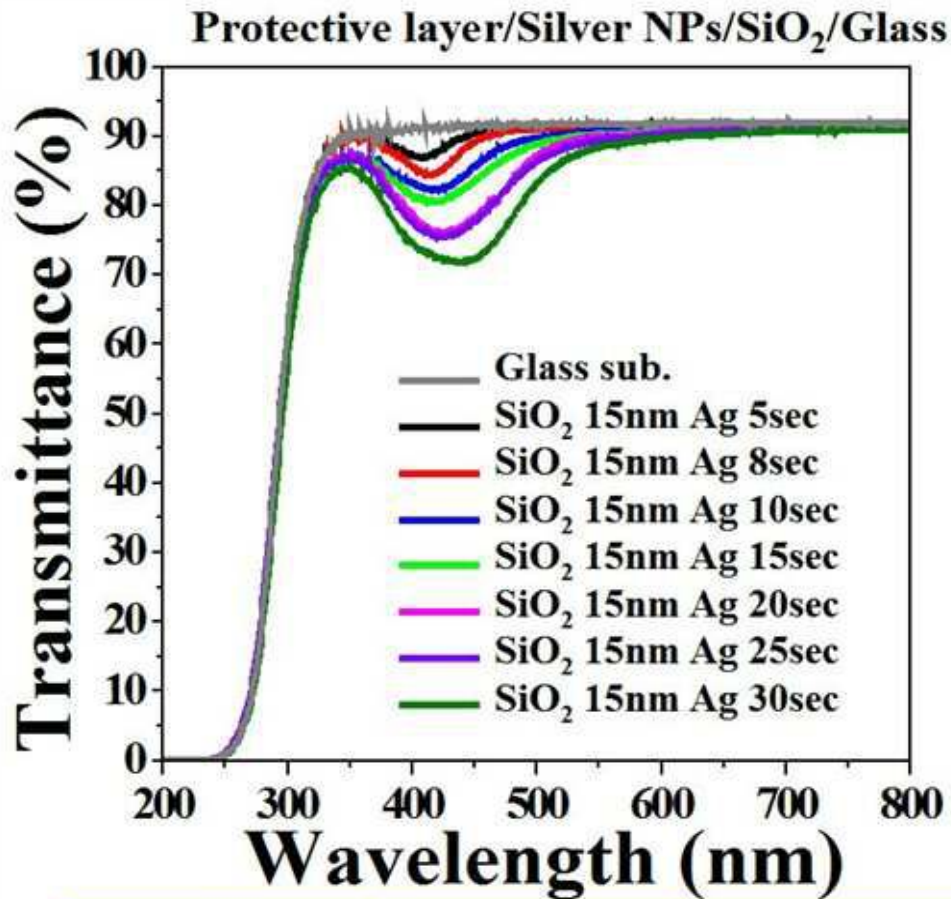


도면5a



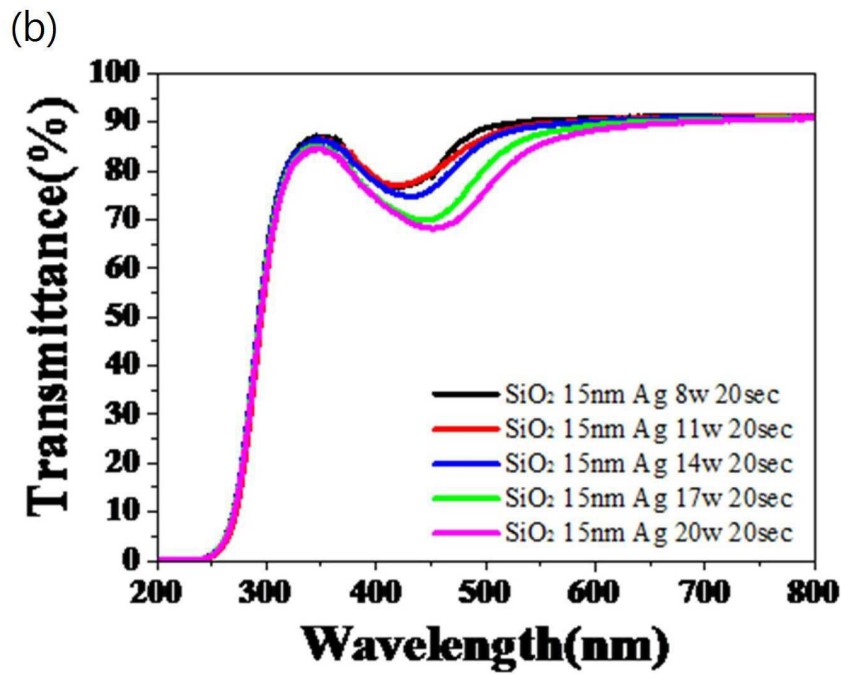
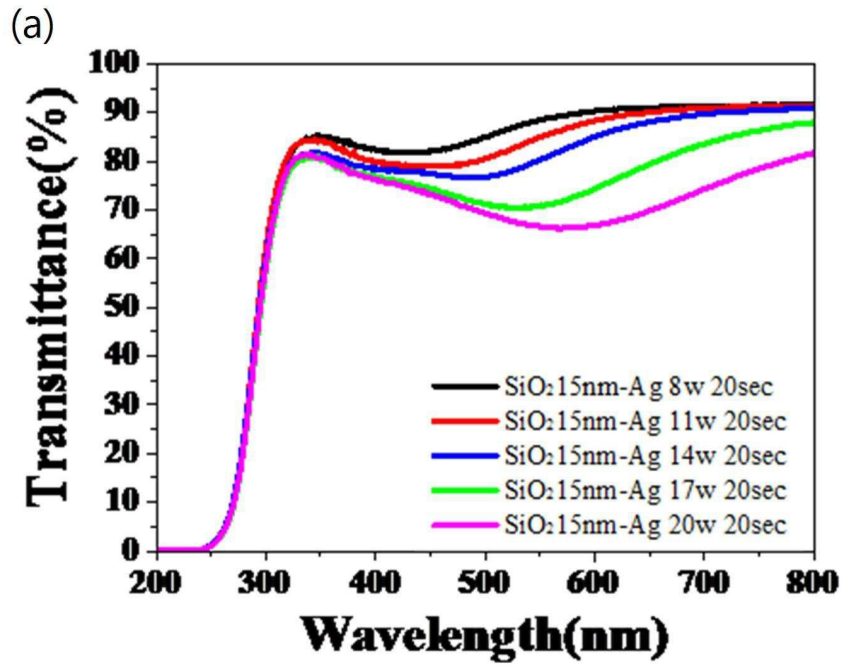
Conditions	Transmittance	Rs
5sec	91.43%	$3.7 \times 10^8 \Omega/\text{sq.}$
30sec	78.46%	$4.5 \times 10^7 \Omega/\text{sq.}$

도면5b

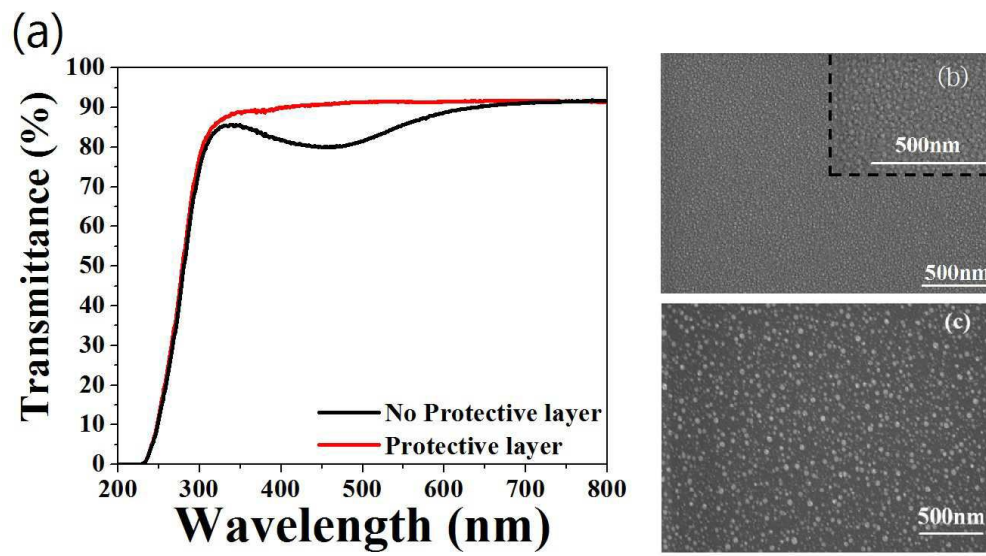


Conditions	Transmittance	Rs
5sec	91.60%	$5.7 \times 10^{-7} \Omega/\text{sq.}$
30sec	88.39%	$2.2 \times 10^{-7} \Omega/\text{sq.}$

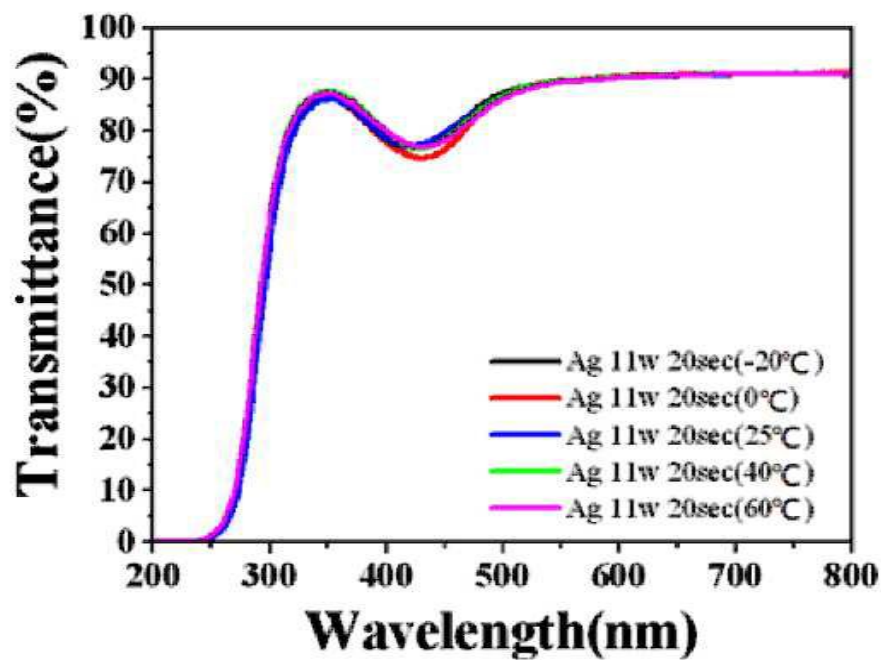
도면6



도면7



도면8



도면9

(a)



(b)



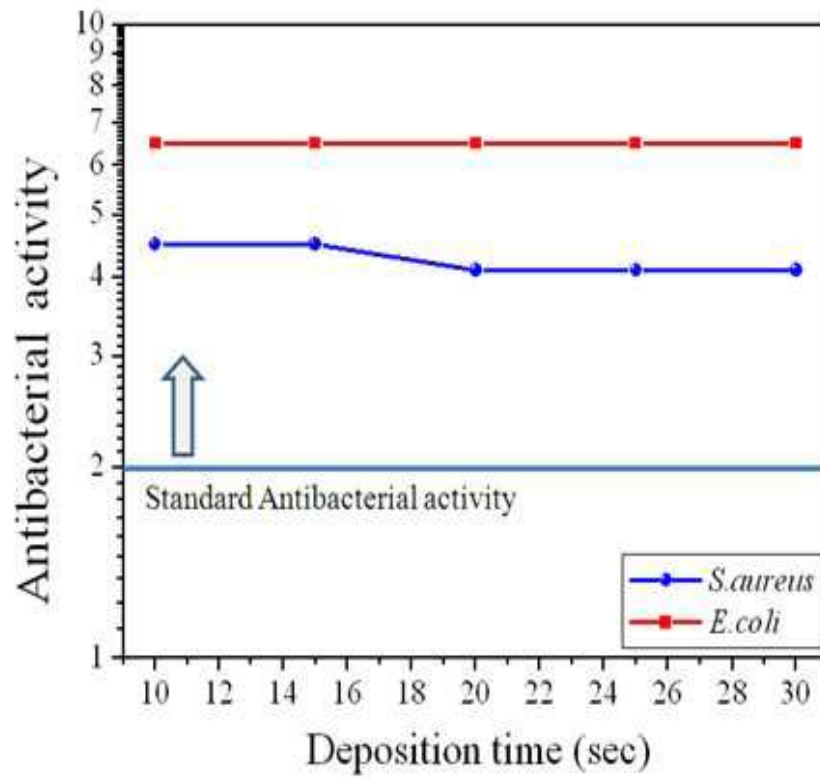
(c)



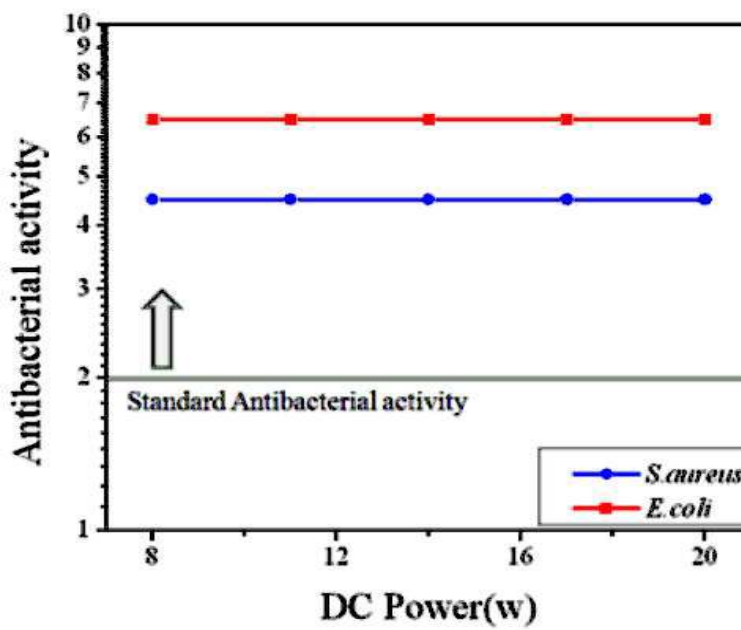
(d)



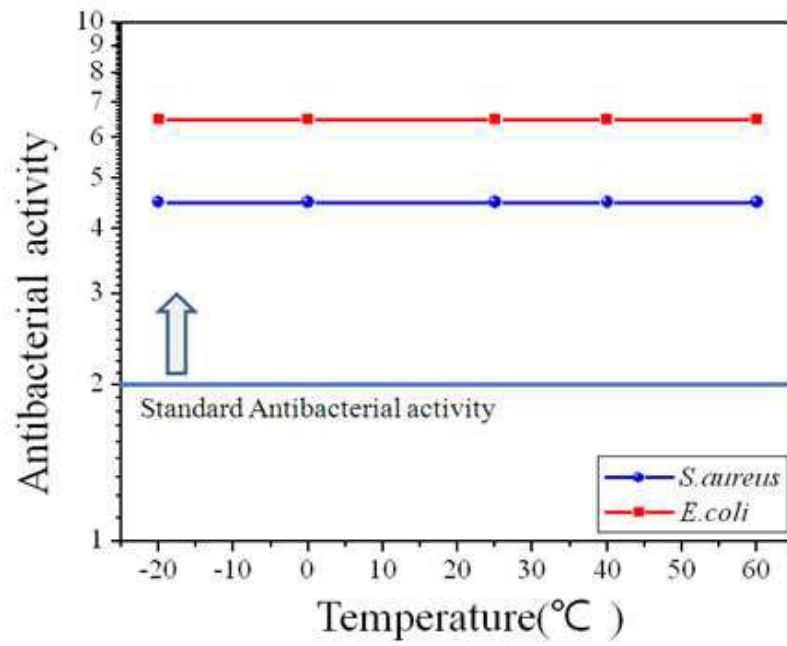
도면10



도면11



도면12



도면13

