



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월25일

(11) 등록번호 10-1505449

(24) 등록일자 2015년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 17/09 (2006.01) C03C 17/40 (2006.01)

C03C 4/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0034527

(22) 출원일자 2014년03월25일

심사청구일자 2014년03월25일

(56) 선행기술조사문헌

JP2012201623 A

KR1020090026192 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

윤순길

대전광역시 유성구 덕평로 26 운암 네오미아아파트 105동 2101호

허소영

경기도 하남시 덕평서로 45, 207동 606호(덕평동, 휴먼시아꽃피마을2단지아파트)

최형진

서울특별시 광진구 천호대로136길 66

(74) 대리인

김원준

전체 청구항 수 : 총 6 항

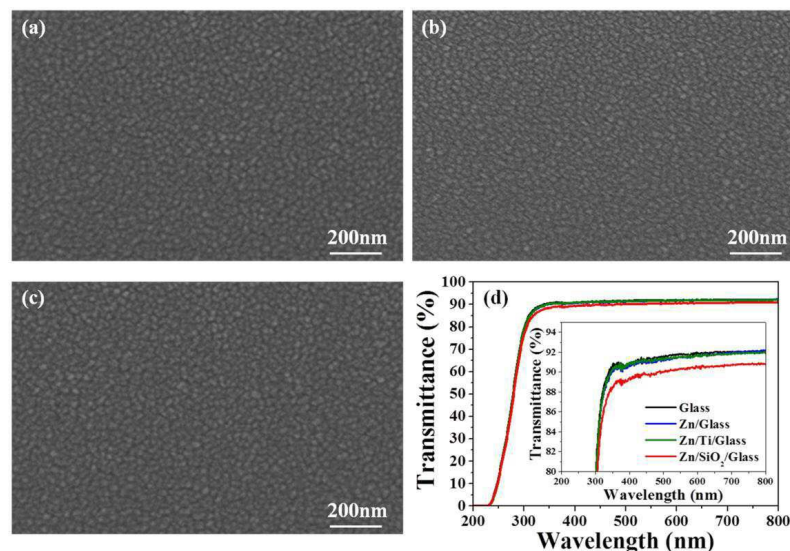
심사관 : 한정선

(54) 발명의 명칭 티타늄 나노입자 층을 완충층으로 하는 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리

(57) 요약

본 발명은 유리의 투명도를 유지하면서도 항균특성을 갖는 물질과 유리의 결합력이 완충층에 의해 강화되어 내구성이 증가한 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (A) 유리 위에 스퍼터링에 의해 티타늄 나노입자를 증착하는 단계;와 (B) 상기 티타늄 나노입자 층 상에 스퍼터링에 의해 항균 금속의 나노입자를 증착하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법 및 그에 의해 제조된 항균유리에 관한 것이다.

대표도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

(A) 유리 위에 스퍼터링에 의해 티타늄 나노입자를 증착하여 항균금속과 기관을 접착력을 강화시키기 위한 완충층을 형성하는 단계; 와
(B) 상기 완충층 상에 스퍼터링에 의해 항균금속 나노입자를 증착하여 항균금속층을 형성하는 단계;
를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 티타늄 나노입자의 평균 입경은 5~20nm인 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 항균금속은 은 또는 아연인 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 은 또는 아연 나노입자의 평균 입경은 3~25nm인 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법.

청구항 5

제 1 항의 방법에 의해 제조되어,
유리 위에 형성된 티타늄 나노입자로 이루어진 항균금속과 기관의 접착력 강화를 위한 완충층; 및
상기 완충층 위에 형성된 항균금속 나노입자로 이루어진 항균금속층;
을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균유리.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 항균금속은 은 또는 아연인 것을 특징으로 하는 항균유리.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 유리의 투명도를 유지하면서도 항균특성을 갖는 물질과 유리의 결합력이 완충층에 의해 강화되어 내구성이 증가한 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 핸드폰과 같은 전자기기, 냉장고, 에어컨과 같은 가전제품의 표면재, 식기, 가구 등에 널리 이용되고 있다. 최근, 전자기기들이 유리 패널 상에 일체화되면서 투명한 전자 기기들이 널리 사용되고 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 전자기기의 유리 패널에 적용하기 위한 항균유리는 높은 투과율을 유지하면서 항균성을 부여하여야 하며, 항균성에 대한 유리 패널의 기계적 내구성 또한 요구된다.
- [0004] 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. 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.
- [0005] 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. 이에 본 발명자들은 은 나노클러스터를 스퍼터링에 의해 유리 위에 증착하여 항균유리를 제조할 수 있는 방법을 개발하고 이를 특허출원 제10-2013-89999호로 출원한 바 있다. 상기 발명에 의하면유리 위에 형성된 SiO₂ 박막을 완충층으로 하여 유리 표면에 균일하게 원하는 농도의 은 입자를 함유하는 항균층을 형성하면서도 얼룩이나 변색이 없이 투명하고 내구성이 있는 항균유리를 제조할 수 있다.
- [0006] 한편, 은 나노입자는 부피에 대하여 표면적 비가 크기 때문에 항균성이 우수하지만, 인체 및 환경에 강한 독성을 나타낸다는 것이 알려지면서 광범위한 적용에 우려가 제기되고 있다. 또한 은은 고가의 원료로서 대량 생산에 의하여 제품화를 할 때 제품의 단가가 높아진다는 문제가 있다. 이에 항균유리의 투과성, 내구성의 조건을 만족하면서도 보다 안전하게 사용할 수 있으며, 경제적으로 항균유리를 제조할 수 있는 방법이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 등록특허 제10-1174402호
(특허문헌 0002) 등록특허 10-697401호
(특허문헌 0003) 공개특허 제10-2004-75283호
(특허문헌 0004) 특허출원 제10-2013-89999호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여, 종래 기술에서 더 나아가 유리 표면에 균일하게 원하는 농도의 항균층을 형성하면서도 얼룩이나 변색이 없을 뿐 아니라 투명성과 내구성이 더욱 강화된 항균유리를 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하고자 하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되는 항균유리를 제공하는 것을 본 발명의 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 유리 위에 스퍼터링에 의해 티타늄 나노입자를 증착하는 단계;와 (B) 상기 티타늄 나노입자 층 상에 스퍼터링에 의해 항균금속의 나노입자를 증착하는 단계;를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는 항균유리의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 유리 위에 은이나 아연과 같은 항균금속의 나노입자를 직접 증착하여 제조한 항균유리는 기계적 내구성이 낮아 반복된 스와이프(swipe)에 의해 항균금속의 나노입자가 응집되고 투과율이 낮아졌다. 이에 비해 SiO_2 박막층이나 티타늄 나노입자를 완충층으로 사용하는 경우에는 내구성이 크게 강화되었다. 특히 SiO_2 박막층은 유리의 투과율에 영향을 미쳐 투과율이 다소 감소한 것에 비해, 티타늄 나노입자를 완충층으로 사용한 경우에는 완충층이 형성되기 전과 거의 동일한 투과율을 나타내었으며 스와이프에 대한 내구성 역시 SiO_2 박막층을 완충층으로 한 항균유리에 비해서도 우수하였다. 스퍼터링은 타겟으로부터 분출된 높은 에너지를 갖는 증착물질의 원자가 기판에 충돌하면서 원자들 간의 얽힘(entanglement)에 의해 증착물질이 기판에 흡착되는 물리적 증착방법으로, 화학적 증착방법에 비해 증착물질과 기판 사이의 결합이 약하다. 그러나 하기 실시예에서 증착된 티타늄 나노입자는 X-ray photoelectro spectroscopy(XPS) 분석결과 상온에서 dc 스퍼터링에 의해 증착되었음에도 불구하고 유리의 구성원소 중 하나인 산소와 화학적으로 결합하고 있음을 확인할 수 있었다(데이터 미도시). 티타늄 나노입자와 유리 중 산소와의 화학결합은 티타늄 나노입자를 기판 상에 강하게 결합하고, 그 위에 항균금속의 나노입자 층을 안정적으로 형성할 수 있도록 하므로 본 발명의 항균유리가 우수한 내구성을 나타내도록 한다.

[0012] 상기 티타늄 나노입자는 rf(radio-frequency) 또는 dc(direct current) 스퍼터링에 의해 형성할 수 있다. 사 전실험에 의하면 티타늄 나노입자의 평균 입경은 5~20nm인 것이 바람직하였다. 티타늄 나노입자의 입경이 너무 작은 경우 아연의 부착력 개선을 위한 완충층으로서의 기능이 미흡하였으며, 입경이 너무 큰 경우에는 투명도가 저하되었다. 특히 티타늄이 박막으로 형성되는 경우에는 투명도가 크게 저하되었다. 티타늄 나노입자의 입경은 스퍼터링 시의 조건에 따라 달라질 수 있으며, 상세한 증착 조건은 사용되는 스퍼터링 장비나 타겟의 특성에 따라 변할 수 있으므로 구체적인 조건을 제시하지는 않는다. 그러나 당업자라면 해당 장비나 타겟의 특성을 조절하여 증착되는 티타늄 나노입자가 상기 범위의 평균입경을 갖도록 하는 것은 용이할 것이다.

[0013] 상기 티타늄 나노입자 층 상에 증착되는 항균금속으로는 은이나 아연을 사용할 수 있다. 특히 아연의 경우에는 고가의 은에 비해 더욱 경제적으로 항균유리를 제조할 수 있도록 한다.

[0014] 상기 항균금속 나노입자의 평균 입경은 3~25nm인 것이 바람직하다. 항균금속 나노입자의 크기가 커지면 항균효과가 떨어질 수 있으며, 입사되는 빛을 반사시켜 투명도를 저하시킬 수 있다. 항균금속 나노입자의 크기가 3nm 보다 작은 것은 문제가 되지 않으나, 나노입자의 농도가 희박하다면 항균효과가 저하될 수 있을 것으로 예상된다. 제조된 3nm 크기의 은이나 아연 나노입자에 대해서는 항균효과를 확인할 수 있었다. 하기 실시예에서는 아연에 대한 데이터만을 제시하였으나, 은 나노입자의 경우에도 유사한 경향을 나타내었다. 은 나노입자의 경우에는 입자의 크기가 3~60nm의 범위에서 투명도를 유지할 수 있었으나, 3~25nm인 것이 더욱 바람직하였다. 은 나노입자의 경우에는 입자간 간격 역시 투명도에 영향을 미쳤으며 입자간 간격이 3~100nm인 것이 더욱 바람직하였다. 입자간 간격이 너무 좁은 경우에는 투명도가 저하되었다. 반면 아연 나노입자는 입경에 비해 입자간 간격은 투명도에 큰 영향을 미치지 않았다. 은이나 아연 나노입자의 평균입경이 상기 범위가 되도록 하기 위한 증착 조건 역시 당업자라면 증착장비와 타겟의 특성을 감안하여 용이하게 확보할 수 있을 것이다.

[0015] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 항균유리에 관한 것이다. 즉, 유리 위에 형성된 티타늄 나노입자 층; 및 상기 티타늄 나노입자 층 위에 형성된 항균금속 나노입자 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 항균유리에 관한 것이다. 항균금속은 은 또는 아연일 수 있다.

[0016] 본 발명에 의한 항균유리는 가시광선 영역에서 유리와 유사한 정도의 투과율을 나타내었으며, 항균성이 우수하

였다. 또한 반복적인 스와이프 이후에도 은이나 아연 나노입자의 응집이나 투과율의 변화가 없고 항균특성이 유지되어 내구성이 우수함을 확인하였다.

- [0017] 본 발명의 항균유리는 특히 아연을 항균금속으로 사용한 경우, 3개월 간 상온에서 공기중에 방치한 후 항균특성을 측정된 결과 항균활성에 변화가 없었다. 이는 아연 나노입자가 그 자체로는 물론 공기중에서 산화된 산화물로도 항균활성을 나타내는 것을 의미한다. 따라서 은을 항균금속으로 사용하는 경우 은의 산화를 방지하기 위하여 통상적으로 보호층을 형성하는 것에 반해, 아연을 항균금속으로 사용하면 아연 나노입자의 산화를 방지하기 위한 추가적인 보호층을 형성하지 않더라도 장기적인 안정성과 내구성이 보장됨을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

- [0018] 이상과 같이 본 발명의 항균유리 제조방법에 의하면 항균특성을 나타내는 항균금속 나노입자를 원하는 농도로 고르게 분포시키면서도 얼룩이나 변색이 없이 투명성을 유지하고 내구성이 우수한 항균유리를 경제적으로 제조할 수 있다.

- [0019] 또한 본 발명에 의한 항균유리는 특히 아연을 항균금속으로 사용하는 경우 별도의 보호층이 형성되어 있지 않아 공기 중에서 아연 나노입자가 산화되더라도 항균특성이나 투명성에 변화가 없고, 물리적 내구성과 안정된 항균특성을 나타내므로 실제 사용범위가 한정되지 않고 다양한 분야에 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 완충층이 형성된 유리기관의 투과율을 나타내는 그래프 및 SEM 표면 이미지 사진.
- 도 2는 아연 나노입자의 증착 조건에 따른 항균유리의 광학특성을 나타내는 그래프 및 SEM 표면 이미지 사진.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 항균유리의 구조에 따른 SEM 표면 이미지와 광학특성을 나타내는 그래프.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 항균유리의 내구성을 보여주는 SEM 표면 이미지와 투과율 그래프.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 항균유리의 항균활성을 보여주는 사진 및 항균활성 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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.

- [0022] 실시예

- [0023] 실시예 1 : 완충층이 형성된 유리기관의 제조 및 광학적 특성 평가

- [0024] 1) SiO₂ 박막 완충층이 형성된 유리기관(SiO₂/glass)의 제조

- [0025] 강화유리 기관(4.5cm×4.5cm×200 μm, Corning Gorilla)을 세척하고 N₂ gas 를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 rf sputtering 방법을 이용하여 SiO₂ 박막을 상온에서 증착하였다. 증착 시 타겟은 직경 2인치의 SiO₂ 세라믹스(순도 99.99%)를 사용하였으며, 타겟에 인가되는 rf power는 100 W, 작업압력은 0.13Pa을 유지하였고, 증착속도는 약 1nm/min이었으며 sputtering gas로는 20 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. 하기 실시예에 사용된 SiO₂ 박막의 두께는 특별한 언급이 없는 한 15nm이며, 두께의 조절이 필요한 경우에는 rf power와 증착시간으로 조절하였다.

[0026] **2) Ti 나노입자 완충층이 형성된 유리기관(Ti NPs/glass)의 제조**

[0027] 강화유리 기관(4.5cm×4.5cm×200 μm, Corning Gorilla)을 세척하고 N₂ gas 를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 직경 2인치 Ti 금속 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 Ti 나노입자를 증착하였다. 비교예 1과 마찬가지로 작업압력은 0.13Pa를 유지하였고, sputtering gas로는 20 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. 하기 실시예에 특별한 언급이 없는 한 Ti 나노입자는 dc power 20W에서 40초간 증착한 것을 사용하였으며, 증착되는 나노입자의 입경과 입자간 거리를 조절할 필요가 있을 때에는 증착시간 및 dc power로 조절하였다.

[0028] **3) SiO₂/glass와 Ti NPs/glass의 광학적 특성 비교**

[0029] 완충층이 형성된 유리기관의 광학적 특성(투과율)은 HP 8453 UV-VIS spectrophotometer로, 표면 이미지는 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Sirion, FEI (Netherlands))로 관측하고 그 결과를 도 1에 도시하였다. 표면 거칠기는 atomic force microscopy (AFM, Auto Probe CP)로 관측하였다.

[0030] 도 1(a)와 (b)는 상기 1)에서 제조한 SiO₂/glass와 2)에서 20W에서 40초간 증착하여 제조한 Ti NPs/glass의 투과율을 각각 파장의 변수로 나타낸 그래프이다. 각 도면의 내부 그림은 완충층/glass와 bare-glass의 투과율의 차이를 명확하게 보여주기 위한 확대 도면이다. 도 1(a)에서 볼 수 있듯이, 15nm 두께의 SiO₂ 완충층의 투과율은 유리의 투과율에 비해 550nm에서 약 0.4% 감소하였다. 반면에 Ti NPs/glass는 유리 기관과 일치하는 투과율을 나타내었다.

[0031] 도 1(c) 및 도 1(d)는 각각 SiO₂/glass와 Ti NP/glass의 SEM 표면 이미지를 나타낸다. 도 1(c)에서 15 nm 두께의 SiO₂는 0.12nm의 자승평균평방근 거칠기(root mean square roughness)를 갖는 매우 매끄러운 박막임을 보여준다. 반면, 유리에 증착된 Ti 나노입자는 도 1(d)에 보이듯이 자승평균평방근 거칠기가 0.36nm이고, 평균 입경이 약 10~20nm인 밀집되고 균일한 입자였다.

[0032] **실시예 2 : 항균유리의 제조**

[0033] **1) 제조예 1 : Zn NPs/glass**

[0034] 강화유리 기관(4.5cm×4.5cm×200 μm, Corning Gorilla)을 세척하고 N₂ gas 를 사용하여 표면의 이물질을 제거하였다. 이후 직경 2인치 Ti 금속 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 Ti 나노입자를 증착하였다. 작업압력은 0.13Pa를 유지하였고, sputtering gas로는 20 sccm(standard cc/min)의 Ar gas를 사용하였다. 증착되는 나노입자의 입경과 입자간 거리는 증착시간 및 dc power로 조절하였다.

[0035] **2) 제조예 2 : Zn NPs/SiO₂/glass**

[0036] 실시예 1, 1)의 방법에 의해 100W의 rf power를 사용하여 15nm의 두께로 형성된 SiO₂ 박막 위에 *in-situ*로 직경 2인치 아연(Zn) 금속 타겟(순도 99.99%)을 이용하여 작업압력 0.13 Pa, Ar 가스 유량 20 sccm의 조건하에서 dc power와 증착시간을 달리하며 Zn 나노입자를 증착하여 항균유리를 제조하였다.

[0037] **3) 제조예 3 : Zn NPs/Ti NPs/glass**

[0038] 실시예 1, 2)의 방법에 의해 20W의 dc power를 사용하여 40초간 Ti 나노입자를 증착한 후 *in-situ*로 제조예 1과 동일한 동일한 방법에 의해 추가로 Zn 나노입자를 증착하여 항균유리를 제조하였다.

[0039] 제조예 1~3에 대하여 하기 실시예에 특별한 언급이 없는 한 Zn 나노입자는 dc power 8W에서 40초간 증착한 것을 사용하였으며, 증착되는 나노입자의 입경과 입자간 거리를 조절할 필요가 있을 때에는 증착시간 및 dc power로 조절하였다.

[0040] 실시예 3 : 항균유리의 특성 검사

[0041] 1) 아연 나노입자의 증착 조건에 따른 항균유리의 특성 검사

[0042] 제조예 3에 기재된 방법에 따라 dc power 8W에서 증착시간을 달리하며 Zn 나노입자를 증착하고, 실시예 1의 3)과 동일한 방법에 의해 NPs/glass의 광학적 특성을 관측하였다. 도 2의 (a)는 Zn 증착시간을 달리한 항균유리의 투과율을 각각 파장의 변수로 나타낸 그래프이다. 40 및 60초간 Zn을 증착하여 제조한 항균유리는 유리에 상응하는 투과율(550nm에서 약 91.5%)을 나타내었으나, 증착 시간이 증가함에 따라 가시광선 영역의 투과율은 급격히 감소하였다. 도 2의 (b-1)과 (b-2)는 각각 40초 및 80초간 Zn을 증착한 항균유리의 SEM 표면 이미지로 각각 평균입경이 17nm와 30nm로 측정되었다. 도 2의 (c)는 항균유리에의 투과율을 PMT(photomultiplier tube) detector가 장착된 UV/VIS/NIR 분광기(HP 8453)를 이용하여 측정하고, 평균입경에 대하여 400~800nm에서의 투과율을 도시한 그래프이다. 도 2의 (c)에서 확인할 수 있듯이, 평균 투과율은 평균 입경이 23nm까지는 약 91.6%로 일정하게 유지하였으며, 평균입경이 27nm로 증가함에 따라 다소 감소하고 이후 급격히 감소하였다. 투과율의 저하는 나노입자에 의한 반사, 굴절, 산란, 흡수 등에 의해 일어날 수 있다. 도 2의 (d)는 증착조건에 따른 흡광율과 반사율을 보여주는 그래프이다. 증착시간이 40~60초로 짧은 경우(입자의 크기가 작은 경우)에는 300~800nm에서는 흡수가 거의 관측되지 않았으며, 증착시간이 증가함에 따라 흡광율이 증가하고 반사율(내부 도면) 크게 증가하여 투과율의 저하에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

[0043] 이로부터 Zn 나노입자의 평균입경은 10~25nm가 적합함을 확인할 수 있었다.

[0044] 2) 구조에 따른 항균유리의 특성 검사

[0045] 도 3은 제조예 1~3의 항균유리를 시료로 실시예 1의 3)과 동일한 방법에 의해 측정된 SEM 표면 이미지와 파장에 따른 투과율을 나타낸 그래프이다. SEM 표면 이미지로부터, Zn 나노입자는 bare-glass (도 3의 (a)), Ti NPs/glass (도 3의 (b)), 및 SiO₂/glass (도 3의 (c)) 상에서 밀집되고 균일한 분포를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 아연 나노입자의 입경은 약 12~18nm였다. 다양한 완충층 상에 성장한 아연 나노입자의 투과율의 변화는 도 3의 (d)에 도시하였으며, 내부 도면은 그 확대 그림이다. 유리의 투과율이 550nm에서 91.7%인 것에 비하여, Zn NPs/glass, Zn NPs/Ti NPs/glass 및 Zn NPs/SiO₂/glass 각각의 550nm에서의 투과율은 약 91.5, 91.5 및 90.3%였다. Zn NPs/SiO₂/glass에서의 투과율의 현저한 감소는 도 1(a)의 SiO₂ 완충층의 투과율 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

[0046] four-point probe 방법에 의해 측정된 유리의 면저항은 $1.2 \times 10^9 \Omega/\text{square}$ 인 것에 비하여, SiO₂ 또는 Ti NPs 위에 증착된 Zn NPs의 면저항은 약 $5-7 \times 10^8 \Omega/\text{square}$ 였다.

[0047] 2) 항균유리의 내구성 시험

[0048] 제조예 1~3의 항균유리에 대해 스와이프(swipe)를 통해 기계적 내구성을 시험하였다. 스와이프를 위한 시료의 크기는 약 $4.5 \times 4.5 \text{ cm}^2$ 이었다. 아연 나노입자는 유리 기판 상에 수직으로 상장하므로, 스와이프가 터치보다 더 심한 손상을 가할 것으로 예측된다. 시료는 $7.8 \times 11.3 \times 2.8 \text{ cm}^3$ 유리조각으로 2,000회 반복하여 스와이프하였다. 유리를 사용한 기계적 터치 시험의 충격 조건은 $1.85 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}$ 로 손가락 ($1.10 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}$)과 펜 ($2.50 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}$)의 중간 정도였다.

[0049] 도 4는 스와이프 후의 투과율과 표면 이미지를 보여준다. 도 4의 (a)에서 보여주듯이, 2,000회 스와이프 후의 제조예 1의 Zn NPs/glass 항균유리의 투과율은 스와이프 전에 비해 약 1.3% 감소하였으며, 도 4 (d)의 SEM 이미지는 입자가 일부 제거되는 한편 아연 입자의 응집이 일어난 것을 나타내었다. 이는 bare-glass 기판 상에 아연 나노입자가 약하게 부착되어 있는 것을 나타낸다. 반면, 제조예 2의 Zn NPs/SiO₂/glass(도 4의 (b))와 제조예 3의 Zn NPs/Ti NPs/glass(도 4의 (c))의 투과율은 2,000회 스와이프 후 단지 0.5 및 0.4%만이 각각 감소하였다. 2,000회 스와이프 후 관측한 제조예 2(도 4의 (e))와 제조예 3(도 4의 (f)) 항균유리의 SEM 이미지는 제조예 2의 경우에는 약간의 손상을 받았으나, 제조예 2와 3은 모두 제조예 1과는 달리 모두 응집이 거의 일어나지 않아 스와이프에 의한 손상이 거의 없이 증착 당시의 아연 나노입자와 같은 상태를 유지하고 있는 것을 확인

할 수 있었다. 제조에 2의 항균유리에서 스와이프에 의한 일부 영역에서의 나노입자의 응집은 투과율의 감소에 영향을 미쳤다. 그러나, 제조에 3의 항균유리는 2,000회의 스와이프 후에도 91% 이상의 투과율을 유지하였다.

3) 항균유리의 항균 특성 검사

제조에 2와 3의 항균유리의 항균 특성을 FITI testing & Research Institute (Korea)에 의뢰하여 그람양성균인 포도상구균(*Staphylococcus aureus*, American Type Culture Collection No. 6538)와 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 수행하고 그 결과를 도 5와 표 1에 나타내었다. 대조군으로는 코팅되지 않은 유리를 사용하였으며, 비교를 위하여 실시예 1의 2)에서 제조한 Ti NPs/glass에 대해서도 항균특성을 시험하였다. 실험 조건은 RH 90%, $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 배양한 후 살아남은 박테리아의 수를 JIS(Japanese Industrial Standard) Z 2801에 기술된 방법에 따라 콜로니의 수를 계수하여 결정하였다. 생존 박테리아의 수(N)는 다음 수식에 따라 계산된다.

$$N = C \times D \times V$$

이때, C는 콜로니의 수; D는 회석비; V는 박테리아의 분리 시 사용한 neutralizer broth의 부피.

도 5는 24시간 배양 후의 *S. aureus*와 *E. coli* bacteria의 실제 이미지를 나타낸다. 도 5에서 (a-1)과 5(a-5)는 bare-glass에서, (a-2)과 (a-6)은 Ti-NPS/glass에서 각각 *S. aureus*와 *E. coli* bacteria를 배양한 실제 이미지이다. 도 5의 (a-2)와 (a-6)에서 보여주듯이, 대조군에 비해 배양 후 *S. aureus*의 수는 감소하였으며, *E. coli*의 수는 증가하였다. 이 결과는 Ti-NPs가 박테리아 수의 감소에 기여하지 못함을 시사한다. 그러나, Zn NPs/SiO₂/glass (a-3, a-7)와 Zn NPs/Ti NPs/glass (a-4, a-8)의 경우에는 배양 후 박테리아가 관측되지 않았다.

도 5의 (b)는 Ti NPs/glass, Zn Nps/SiO₂/glass, Zn NPs/Ti NPs/glass 및 Zn NPs/Ti NPs/glass를 자연상태에서 3개월간 방치한 후의 항균활성을 보여주는 그래프이다. 항균활성은 6번의 반복실험에 의해 얻어진 평균값을 사용하여 다음 수식에 의해 계산하였다.

$$\text{항균활성} = \log (\text{대조군에서 24시간 배양 후의 박테리아 수})$$

$$- \log (\text{시료 상에서 24시간 배양 후의 박테리아 수})$$

Ti NPs/glass의 항균활성은 *S. aureus*와 *E. coli*에 대해 당업자간 합의된 항균성의 기준이 되는 값인 2보다 작아, Ti 나노입자가 항균 효능을 나타내지 않음을 시사하였다. 반면, Zn NPs/SiO₂/glass와 Zn NPs/Ti NPs/glass는 *S. aureus*와 *E. coli*에 대해 항균활성이 각각 6.1과 4.3으로 강력한 항균활성을 나타내었다. 완충층으로 SiO₂ 박막과 티타늄 나노입자를 사용한 항균유리 간의 항균활성의 차이는 없었다. 특히, Zn NPs/Ti NPs/glass는 3개월 간 보관 후에도 제작 직후와 동일한 항균활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

표 1은 항균활성 측정결과를 나타내는 것으로, Zn NPs/SiO₂/glass와 Zn NPs/Ti NPs/glass에서 대조군에 대해 박테리아의 감소율은 *S. aureus*와 *E. coli* 각각에 대해 99.99668%와 99.99999%였다.

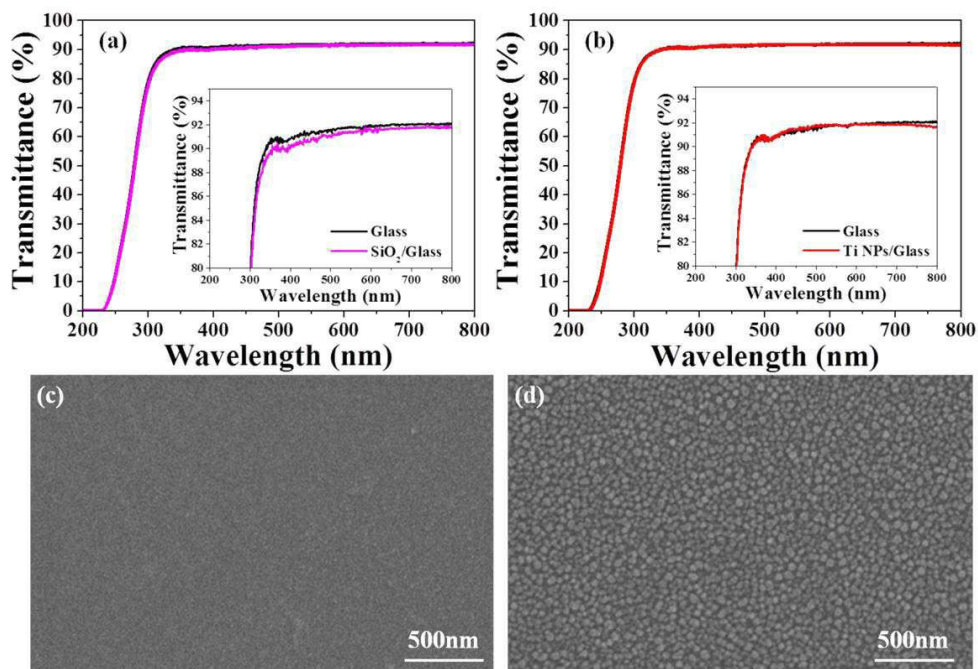
표 1

Sample	Bacteria	Case	Start (cells/cm ²)	After 24h(cells/cm ²)	Reduction of Bacteria (%)
Ti	<i>E.coli</i>	Blank	1.3×10^4	6.3×10^5	-
		Coating film	1.3×10^4	2.8×10^5	-
	<i>S.aureus</i>	Blank	1.4×10^4	1.9×10^4	-
		Coating film	1.4×10^4	8.1×10^2	-
Zn/SiO ₂	<i>E.coli</i>	Blank	1.3×10^4	6.3×10^6	-
		Coating film	1.3×10^4	<0.63	99.99999
	<i>S.aureus</i>	Blank	1.4×10^4	1.9×10^4	-
		Coating film	1.4×10^4	<0.63	99.99668
Zn/Ti	<i>E.coli</i>	Blank	1.1×10^4	6.3×10^6	-
		Coating film	1.1×10^4	<0.63	99.99999
	<i>S.aureus</i>	Blank	1.1×10^4	1.9×10^4	-
		Coating film	1.1×10^4	<0.63	99.99668
Zn/Ti (After 3 month)	<i>E.coli</i>	Blank	1.1×10^4	1.4×10^6	-
		Coating film	1.1×10^4	<0.63	99.99999
	<i>S.aureus</i>	Blank	1.2×10^4	3.4×10^4	-
		Coating film	1.2×10^4	<0.63	99.99668

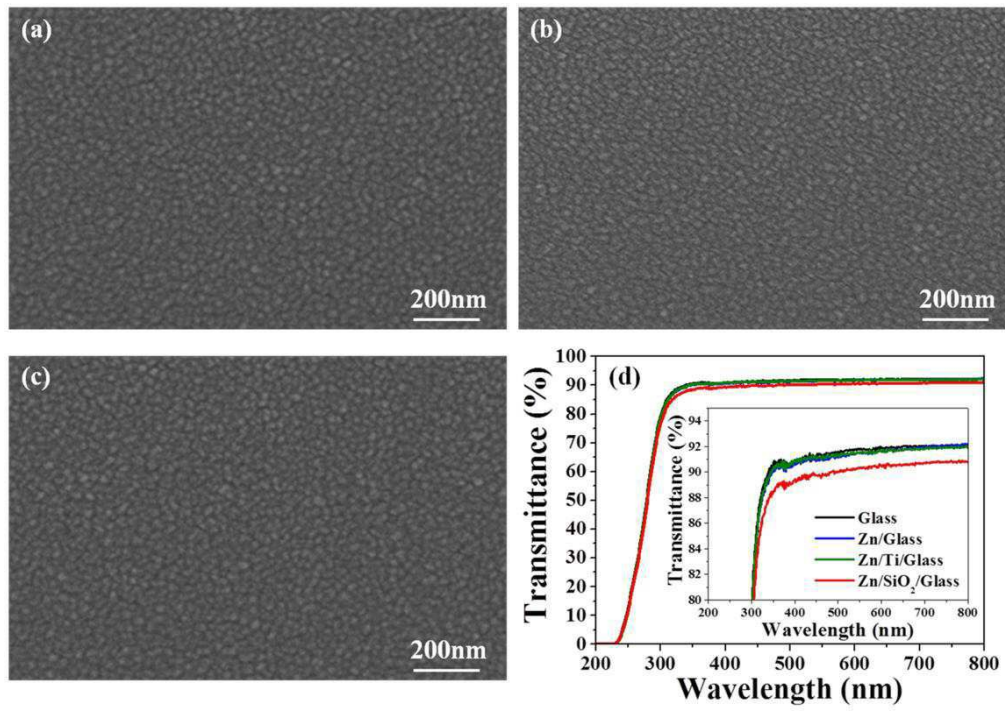
[0060]

도면

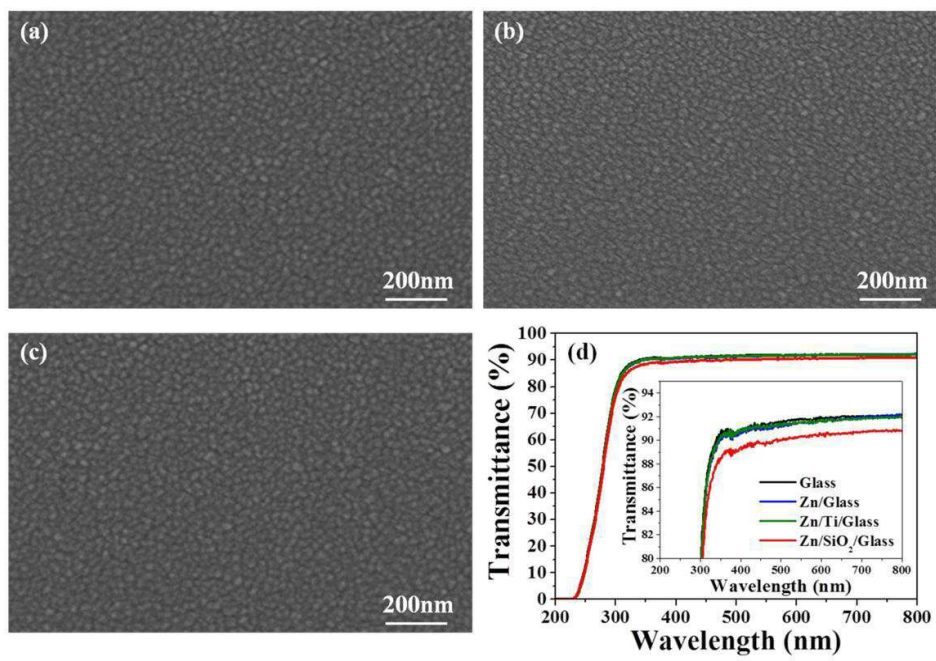
도면1



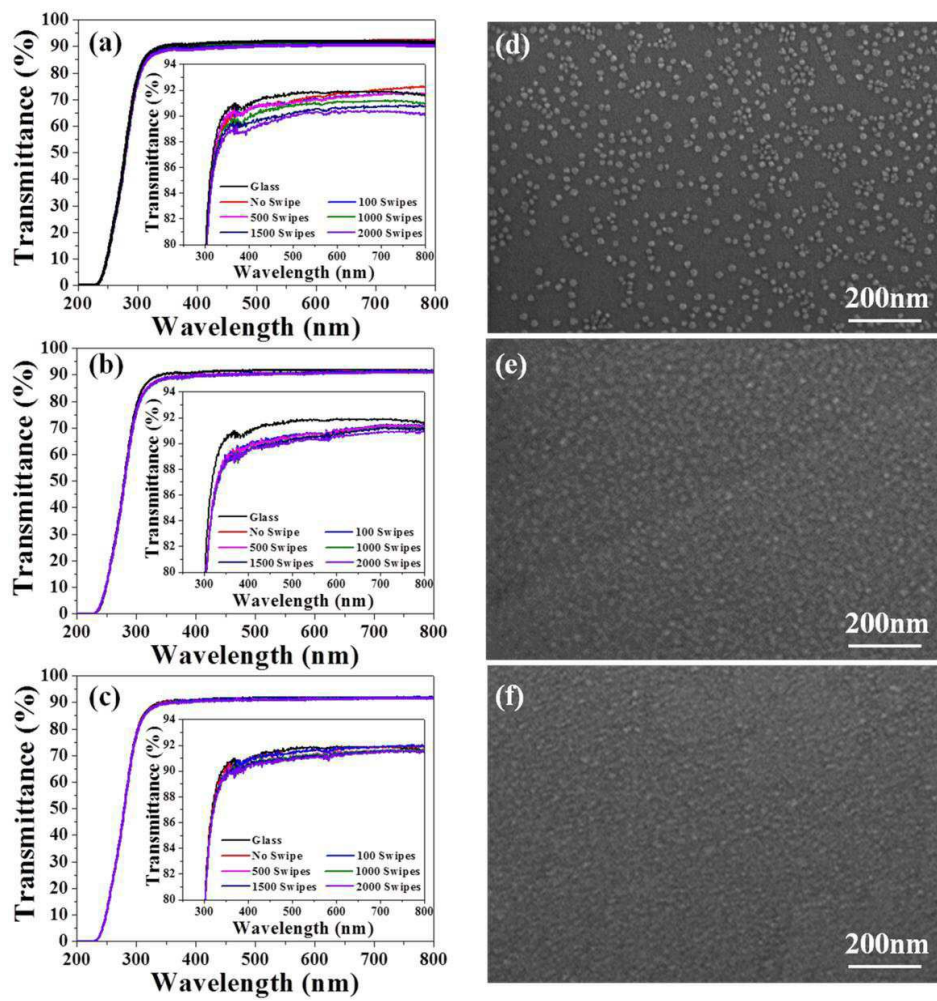
도면2



도면3



도면4



도면5

