



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월19일

(11) 등록번호 10-1392110

(24) 등록일자 2014년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/06 (2006.01) C03C 17/22 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01) C23C 14/34 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7001339

(22) 출원일자(국제) 2007년06월20일

심사청구일자 2012년06월11일

(85) 번역문제출일자 2009년01월21일

(65) 공개번호 10-2009-0026192

(43) 공개일자 2009년03월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/056109

(87) 국제공개번호 WO 2007/147832

국제공개일자 2007년12월27일

(30) 우선권주장

06115786.3 2006년06월21일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP10114549 A*

KR100266850 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에이쥐씨 글래스 유럽

벨기에 루뱅-라-네브 애비뉴 장 모네 4 베 1348

(72) 발명자

해베시, 카도사

벨기에 베-6040 유메트 2 루 드 르'아우로레 글라
베르벨 - 센터 알앤디

스카르소, 플로렌트

벨기에 베-6040 유메트 2 루 드 르'아우로레 글라
베르벨 - 센터 알앤디

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이한우

(54) 발명의 명칭 항미생물성을 가진 기판

(57) 요 약

스페터링으로 증착된 혼합층으로 코팅된 항미생물성 기판(유리, 세라믹 또는 금속)이 기술된다. 하나 이상의 항미생물제를 포함하는 층이 금속 산화물, 옥시니트라이드, 옥시카바이드 또는 니트라이드 중에서 선택된 접합재료와 혼합된다. 본 기판은 항미생물 특성을 보유한다. 강화된, 항미생물성 유리가 필요하다면, 동일한 공-스페터링 공정이 사용될 수 있고, 선택적으로 기층이 첨가될 수 있다. 항미생물 특성은 강화 단계 후에도 유지된다.

특허청구의 범위

청구항 1

진공하에서 스퍼터링법에 의해, 금속 산화물, 옥시니트라이드, 옥시카바이드, 카바이드, DLC 및 니트라이드 중에서 선택된 접합재료와 혼합된 하나 이상의 항미생물제를 포함하는 혼합층을 유리 기판의 표면 상에 증착하는 단계로 이루어지고,

혼합 타겟이 혼합층을 증착하기 위해 사용되며,

상기 증착하는 단계는 0.1 내지 500kHz의 주파수를 사용하는 DC 스퍼터링의 단극 펄스 전력 또는 양극 전력을 사용해서 진공하에서 스퍼터링법으로 혼합층을 증착하는 단계

인 것을 특징으로 하는,

유리 기판의 하나 이상의 표면에서 항미생물 특성을 보유한 유리 기판의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 혼합 타겟은 세라믹 및 금속성 재료의 혼합물인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 혼합층은 DC 전력 또는 단극 펄스 전력을 사용해서, 하나의 단일 혼합 타겟을 사용한 진공 하의 스퍼터링법으로 증착되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 혼합층은 AC 전력 또는 양극 펄스 전력을 사용해서, 혼합 타겟을 사용한 진공 하의 스퍼터링법으로 증착되는 방법.

청구항 6

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물제가 은, 구리, 금 및 아연, 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합층이 Ag가 액침된 SiO₂, SnO₂, ZrO₂, ZnO, TiO₂, NbO_x, Al₂O₃, NiCrO_x, Si₃N₄, TiN, AlN 또는 이의 혼합물 층으로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합층이 2 nm 초과의 두께를 보유하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제3항에 있어서, 상기 혼합 타겟은 혼합된 세라믹 티타늄 및 Ag의 타겟인 방법.

청구항 10

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 항미생물제의 확산을 늦추거나 차단하는 기능이 있는 적어도 하나의 기층(underlayer)이 혼합층을 증착하기 이전에 기판에 증착되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 기층이 열분해 층 및 스퍼터링 층 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 기층은 열분해법 또는 화학적 기상 증착법(CVD)으로 증착된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항, 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

증착된 기판을 600 내지 800°C 사이의 온도에서 2 내지 10분 동안 기판의 두께에 따라 텁퍼링하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

기판의 하나 이상의 표면 상에, 제1항 및 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 증착된 혼합층으로 코팅된 기판으로서,

상기 코팅된 기판은 촉진 노화 시험 후에도 항미생물 특성을 보유하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속, 유리, 유리 세라믹, 또는 플라스틱 종류의 기판으로, 이의 표면 중 한 면 이상이 항미생물성, 특히 항균성 또는 항진균성 특성을 보유한 임의의 종류의 기판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세라믹 기질 분야에서, EP 653,161은 예컨대, 항균 특성을 보유한 기질을 제공하기 위해 은으로 구성된 광택제로 기판을 덧칠할 수 있는 가능성을 기술한다.

[0003] 유리 종류 기판 분야에서는, 솔-겔(sol-gel) 종류의 공정이 항미생물성 표면을 제공하기 위한 것으로 공지된다. 본 공정은 솔-겔 층의 경화 단계를 요구하고, 500°C-600°C(신터링 온도)의 상승된 온도를 수반한다. 또한, 상기 공정은 은 염을 포함하는 조성물에 기판을 액침하는 것이 필요한 것으로 공지된다. 이 경우, 은 층은 증착되지 않고, 상승된 온도에서 이온교환만이 용액내에서 발생한다.

[0004] 또한, 항미생물 특성을 보유한 유리 기판을 제조하기 위한 공정은 EP 1,449,816에 공지된다. 본 공정은 오일에 첨가된 AgNO_3 를 사용하고, 20°C와 105°C 사이에서의 건조 단계 및 600-650°C에서의 열 처리를 요구한다. 이 열처리는 비용 및 생성물의 균일성 측면에서 특히 약간의 이점을 보유한다. 더욱이, 상기 온도에서의 은 확산은 매우 빠르고, 열처리 기간동안 약간의 변화가 확산 깊이에 큰 변화를 초래해서, 기판의 항미생물성 특성에 변동을 초래하는 것으로 밝혀졌기 때문에, 본 공정은 매우 낮은 재생성을 나타낸다.

[0005] 특히, 출원인은 대부분의 은이 약 1 및 2 μm 사이에서 확산되고, 표면에서의 은의 양이 유리에 항미생물성 특성을 제공하기에는 너무 낮은 것을 발견했다.

[0006] 또한, 이러한 열 처리는 소다-라임(soda-lime) 유리 기판에 바람직하지 않은 황색 칙색(colouration)을 초래한다. 더욱이, 처리 후 상기 열 처리가 강화 공정시 수행된다면, 생성물은 더 이상 특정 크기로 절단될 수 없다.

[0007] WO 95/13,704는 특히 의료용 장비를 위한 항미생물성 재료를 기술한다. 실시예 9에서, Ag 및 ZnO의 분리된 층은 75-25 중량%의 비율로 RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)에 의해 순차적으로 증착됐다. 이 층의 총 두께는 330 nm다. RF 마그네트론 스퍼터링은 최근에는 거의 산업화되지 않는 증착법이다.

[0008] 그러므로, 사용하기 편하고 산업적으로 제조하는 것이 비싸지 않은 항미생물성 특성을 보유한 유리 또는 금속성 기판에 대한 요구가 있다.

[0009] 특히, 강화될 수 있고, 강화 공정 후에 항미생물 특성, 바람직하게는 살균제 특성을 유지하는 유리 기판에 대한 요구가 있다.

발명의 상세한 설명

[0010] 특히, 본 발명의 한 가지 목적은 강화될 수 있고, 강화 공정 후에 수행된 노화 시험을 촉진한 후에도 항미생물 특성을 유지하는 유리 기판을 제공하는 것이다.

[0011] 일 양태에 따르면, 본 발명은 특히 금속 산화물, 옥시니트라이드, 옥시카바이드, 카바이드, DLC (다이아몬드와 같은 탄소) 또는 니트라이드 중에서 선택된 하나 이상의 무기물 층으로 코팅된 기판으로, 상기 층은 하나 이상

의 항미생물제를 포함하며, 촉진된 노화 시험 후에도 항미생물성 특성을 유지하는 기판에 관한 것이다. 상세하게는, 상기 무기물 층은 실리콘, 주석, 니켈, 크롬, 아연, 티타늄, 니오브, 알루미늄, 지르코늄 또는 이의 혼합물의 산화물, 예컨대, $ZnxSnyOz$ 및 $NiCrOx$ 로부터 선택될 수 있다. 특히 바람직한 니트라이드는 실리콘, 티타늄 및 알루미늄 니트라이드 및 이의 혼합물이다.

[0012] 항미생물제는 특히, 은, 구리, 금 및 아연과 같은 항미생물 특성을 보유한 것으로 알려진 다양한 무기물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 항균제는 이온 형태다.

[0013] 기판은 예컨대, 강철, 스테인레스 강철로 제조된 금속성 타입, 세라믹 타입, 또는 플라스틱이나 열가소성 타입 기판 또는 유리 타입 기판, 상세하게는 평판 유리 시트로 특히 플로트 유리(float glass)일 수 있는 소다-라임 유리일 수 있다. 기판은 투명 유리 또는 유색 유리일 수 있다. 프로스티드(frosted) 또는 패턴드(patterned) 유리가 또한 사용될 수 있다. 유리 시트는 한 면 또는 양 면에 처리될 수 있다. 처리된 면의 반대면은 임의의 종류의 표면 처리 과정을 거칠 수 있다. 일반적으로 항미생물성 표면의 반대면에는 (거울을 형성하기 위한) 반사 층 또는 (벽 커버를 위한) 에나멜이나 폐인팅층을 구성할 수 있다.

[0014] 기판은 0.2 내지 12 mm 범위의 두께를 보유할 수 있다.

[0015] 기판은 0.8 m × 0.8 m 초과의 표면적을 보유할 수 있고; 후속 절단 작업으로 마감된 크기로 절단되도록 조절될 수 있다.

[0016] 이렇게 수득된 항미생물성 유리 기판은 이의 항미생물성 특성을 여전히 유지하면서, 열 처리 단계, 예컨대, 유리 기판의 경우, 열 강화, 굽힘(bending) 또는 경화 단계를 거치는 것으로 생각될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일부 양태에서, 적어도 한 노출 표면에 항미생물제를 보유하는 기판은 서냉 유리(annealed glass) 시트일 수 있다. 서냉 유리 시트란 용어는 본원에서 강화되거나 경화된 유리 시트가 절단시 파손될 방법으로 파손 없이 절단될 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 서냉 유리 시트는 바람직하게는 5 MPa 미만의 표면 압축을 보유한다. 최후 절단 작업 후, 기판은 강화될 수 있고, 항미생물성 특성이 유지된다.

[0018] 본 발명의 이로운 양태에서, 기판은 먼저 강화 처리시 항미생물제의 확산을 차단하거나 속도를 늦추는 기층으로 코팅된다. 기층의 기능은 본 발명에 따라 제조된 생성물을 코팅하거나, 하지 않은 유사 생성물의 항미생물 효과를 비교하고/하거나 확산 프로필을 분석해서 규명될 수 있다.

[0019] 금속성 기질의 경우, 특히 바람직한 언더코팅 및/또는 혼합된 층은 티타늄 산화물, 티타늄 니트라이드, 지르코늄 산화물, 실리콘 산화물 또는 실리콘 옥시니트라이드로부터 선택된다.

[0020] 본 발명에 따른 기판은 바람직하게는 많은 수의 박테리아, 특히 세스체리차이 콜리(*Escherichia coli*), 스테파로코커스 아우루스(*Staphylococcus aureus*), 슈도모나스 아우루기노사(*Pseudomonas aeruginosa*), 엔터로코커스 히레(*Enterococcus hirae*) 중 하나 이상의 박테리아에 그램 양성 또는 그램 음성을 나타내는 항균 효과를 보유한다. JIS Z 2801 표준에 따라 측정된 항미생물 효과는 특히 상기 박테리아 중 임의의 한 종 이상이 $\log 1$ 초과, 바람직하게는 $\log 2$ 초과, 특히 $\log 2.5$ 를 초과하는 것이 바람직하다. $\log 2$ 를 초과하는 효과를 보유했다면, 이 기판은 JIS Z 2810 표준에 따라 살균제로 간주될 것이다. 그러나, 본 발명은 또한 더 낮은 효과를 보유하는 기판에 관한 것이다(예컨대, 제균작용 효과는 박테리아가 필수적으로 죽지 않되 더 이상 발육할 수 없다는 것을 의미한다).

[0021] 기판이 금속, 예컨대, 강철로 제조되거나, 유리 타입 기판이더라도 기판 전체에 무기물층 및 항미생물제를 단일 단계로 통해 증착시키는 것이 가능하다는 것이 밝혀졌다.

[0022] 특히, 잘 알려진 마그네트론 스퍼터링의 방법으로, 혼합된 재료로 단일 타겟을 사용하거나, 동일 증착 챔버(공(co)-스퍼터링)에서 두 개의 금속 타겟을 사용해서, 예컨대 은과 같은 항미생물제로 액침된 금속 산화물층을 형성하는 것이 가능하다. 혼합된 재료를 보유한 타겟은 금속성일 수 있되, 공-스퍼터링 공정에서 음극관 중 하나를 위해 세라믹 재료를 혼합하거나, 단일 음극관 공정에서 단일 음극관을 위한 금속으로 세라믹 재료를 혼합하는 것이 특히 이롭다. 예컨대, Ag, Cu, Au 및 Zn는 증착 속도 및 공정 안정성 측면에서 고효율의 공정을 이끄는 혼합된 세라믹계 타겟을 제조하기 위해 Ti, NiCr, Zr의 산화물 및 다른 순수하거나 혼합된 산화물로 혼합될 수 있다.

[0023] 또한, 마그네트론 스퍼터링 공정의 넓은 범위는 소기의 항미생물성 유리를 수득하기 위해 사용될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 중간 주파수로 펄스된 DC 또는 AC 전력뿐 아니라 중간 DC 전력이 공-스퍼터링 모드 및 스퍼터링

혼합된 타겟에서 성공적으로 사용됐다. Ar, O₂ 및 N₂를 포함하는 기체 혼합물은 항미생물제를 포함하는 층에 소기의 재료 종류에 따라 각각의 기체에 대해 0 내지 100%의 층 범위에서 사용됐다.

[0024] 상기 공정에서, 항미생물제의 추가적인 또는 순차적인 확산은 필요하지 않을 수 있다. 본 출원인은 비용이 절감되게 임의의 열 처리없이 단일 단계에서 항미생물성 기판을 수득한다.

[0025] 또한, 강화된, 항미생물성 유리가 요구된다면, 동일 공정이 사용될 수 있고, 선택적으로 기층이 추가될 수 있다는 것이 발견됐다. (약 2 내지 10분동안 고온 처리를 적용해서) 항미생물성(특히 제균특성이나 또한 살균) 특성이 강화 공정 후에도 여전히 유지될 수 있다.

[0026] 혼합된 타겟의 공-스퍼터링 또는 스퍼터링으로 단일 단계로 증착된 Ag가 액침된 금속 산화물층은 임의의 열 처리를 요구하지 않는 단순 공정으로 항미생물 특성을 보유하도록 제조됐다.

[0027] 사용된 기판이 깨끗한 기판일 때, 반사시 중성 착색뿐 아니라 항미생물 특성을 이롭게 보유할 수 있다. 특히, 반사 a* 및 b*(Illuminant C, 10° 옵저버)의 색지수(CIELAB 시스템)는 -10과 6 사이, 바람직하게는 -8과 3 사이이고, 특히 -6과 0 사이가 바람직할 수 있고, 순도는 15% 미만, 바람직하게는 10% 미만이고, 특히 5% 미만이 바람직할 수 있다. 기층이 증착된다면, 가시광선의 약간의 흡수(약 5 내지 25%)가 기층에 전달될 수 있다. 가시광선 반사는 약 8 내지 15%를 보유할 수 있다.

[0028] 만약 기판이 유색 유리라면, 항미생물 특성은 기판의 초기 색을 너무 많이 변화시키지 않고 수득될 수 있다. 색 변화는 일반적으로 델타 E*; 델타 E*=[(L₁*-L₂*)²+(a₁*-a₂*)²+(b₁*-b₂*)²]^{1/2}에 의한 색지수로 표현된다. 3 미만, 바람직하게는 2 미만의 델타 E*는 본 발명에 따른 항미생물성 기판에서 수득될 수 있다.

[0029] 기판이 투명할 때(유리, 플라스틱, ...), 기판을 본질적으로 투명하게 유지하면서 항미생물 특성을 수득하는 것이 유리할 수 있다. 특히, 4mm의 투명한 소다-라임 유리는 본 발명에 따른 코팅된 기판의 가시광선 범위의 평균 광투과도가 50% 초과일 수 있고, 바람직하게는 60% 초과, 가장 바람직하게는 65%를 초과할 수 있다.

[0030] 사용된 유리 기판이 투명한 유리일 때, 항미생물 특성 및 낮은 가시광선 흡수를 이롭게는 모두 보유할 수 있다.

[0031] 본 발명에 따른 기판은 하나 이상의 하기 촉진된 노화 시험 후에 항미생물 효과를 보유한다: 500 시간의 UV 조사(4 340A ATLAS 램프, 60°C 챔버)후, H₂SO₄용액(0.1 N)에 24 시간동안 담근 후, NaOH 용액에 24 시간동안 담근 후, 48 시간동안 Mr Propre® 청정제에 담근 후, 5일 동안 건조시켜서 습식 분무 시험(40°C에서 95% 이상의 습도를 보유하는 챔버에서 20일 동안 시험).

[0032] 지르코늄 산화물을 포함하는 언더코팅을 사용하는 것이 이로울 수 있다. 혼합층이 항균제 및 티타늄 산화물, 특히 아나타제 결정형태의 티타늄 산화물을 포함할 때 특히 이로울 수 있다.

[0033] 본 발명의 추가적인 또는 대안적인 양태가 또한 종속항에 기술된다.

[0034] 본 발명은 비제한적인 방법으로 하기에 보다 자세하게 기술될 것이다:

실시예

[0035] 실시예 1 (비교예)

[0036] 4mm의 두께를 보유하는 투명한 소다-라임 유리 시료를 공-스퍼터링법으로 SiO₂(Al):Ag 층으로 코팅했다. 두개의 금속 타겟을 아르곤 및 산소의 혼합된 대기에서 사용했다: 하나는 8%의 Al으로 액침된 실리콘으로 구성되고, 두 번째 타겟은 금속성 은이었다. Si(Al) 타겟은 100 kHz로 펄스된 DC 전력 공급으로 스퍼터링했다. 전력 공급은 24 nm 두께의 전체층을 보유한 기판의 m² 당 10 mg의 은을 수득하도록 조절되었다.

항미생물 효과 측정

[0038] 모든 시료의 (특히 이. 콜리(E. coli)에 대한) 살균 특성을 표준 JIS Z 2801에 따라 분석했다. log 1 등급은 유리 표면 위에 접종시킨 90%의 박테리아가 표준 조건하에서 24 시간내에 죽은 것을 지시하고; log 2는 99%의 박테리아가 죽은 것을 지시하며; log 3은 증착된 99.9%의 박테리아가 죽은 것을 지시한다. 만약 상기 지시된 수치가 상기 특정량보다 높다면, 이것은 셀 수 있는 박테리아의 최대수가 죽은 것을 의미한다.

[0039] 이 시료를 강화하기 전에, log 4를 초과하는 수치를 얻었다.

강화 처리

[0041] 코팅된 시료는 (200초동안 670°C에서) 통상적인 강화 처리를 거쳤다. 그리고, 강화 단계 전에 시료에 시행된 동일한 방법을 통해 살균 특성을 분석했다. $\log 0.76$ 을 수득했고, 이것은 코팅된 유리를 강화한 후에 살균 또는 제균 특성이 유지되지 않았다는 것을 의미한다.

[0042] 실시예 2 및 3

[0043] 동일한 투명한 소다-라임 유리(4 mm 두께) 시료를 먼저 기층 코팅한 후, 실시예 1에서와 동일한 조건을 사용해서 공-스퍼터링법으로 24 nm의 $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 층으로 코팅했다. 전력 공급은 이 층에 20 mg/m^2 의 Ag를 수득하기 위해 조절되었다.

[0044] 실시예 2에서, 기층은 CVD법(화학적기상증착법)으로 75 nm의 SiO_xCy 및 주석 산화물이 액침된 320 nm의 플로린으로 구성된 2중 기층으로 증착되고, 증착 후에 표면을 약간 연마했다.

[0045] 실시예 3의 기층 또한 이중 $\text{SiO}_x\text{Cy}/\text{SnO}_2\text{:F}$ 층이되, 연마되지는 않았다.

[0046] 항균 효과는 실시예 1과 동일한 방법으로 측정되었다. $\log 4$ 를 초과하는 수치를 얻었다.

[0047] 실시예 1과 동일한 방법으로 강화 처리를 수행한 후, $\log 4$ 를 초과하는 항미생물 수치가 유지되었다.

촉진된 노화 시험

[0049] 하기 노화 시험을 수행했다:

[0050] -습식 분무(40°C에서 95% 이상의 습도를 보유하는 캠버에서 20일동안 시험);

[0051] -500 시간동안 UV 조사(4 340 A ATLAS 램프, 60°C 캠버)

[0052] -24 시간동안 H_2SO_4 용액(0.1 N)에 침지,

[0053] -Mr Propre® "salle de bain liquide" 청정제에 48 시간동안 침지 후, 5일동안 건조.

[0054] 강화된 시료에 항균 특성이 다시 측정된 후, 촉진된 노화 시험을 했다.

[0055] 실시예 2의 시료는 H_2SO_4 침지 후에 $\log 4.9$ 수치를 유지했고, 습식 분무 시험 후에 $\log 4.7$ 를 유지했으며, 청정제 침지 시험 및 UV 시험 후에 $\log 4.1$ 을 유지했다.

[0056] 실시예 3의 시료는 H_2SO_4 침지 후에 $\log 4.5$ 수치를 유지했고, 습식 분무 시험 후에 $\log 4.7$ 를 유지했으며, 청정제 침지 시험 후에 $\log 3.6$ 을 유지했고, UV 시험 후에 $\log 4.1$ 을 유지했다.

[0057] 실시예 4

[0058] 동일한 투명한 소다-라임 유리(4 mm 두께) 시료는 먼저 75 nm의 SiO_xCy 및 주석 산화물이 액침된 320 nm의 플로린으로 구성된 CVD 기층으로 코팅한 후, 증착 후 표면을 약간 연마했다.

[0059] 이 시료는 공-스퍼터링법으로 15 nm의 $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ 층으로 코팅했다. 실시예 1과 같이, 두개의 금속 타겟을 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 사용했다: 하나는 8%의 Al으로 액침된 실리콘으로 구성되고, 두 번째 타겟은 금속성 은이었다. 두 타겟 모두 27 kHz로 운영되는 단일 AC 전력 공급으로 스퍼터링하고, 이 전력 공급은 기판의 m_2 당 층에 15 mg의 은을 수득하기 위해 조절되었다.

[0060] 항균 효과는 다른 실시예와 동일한 방법으로 측정했다. $\log 4$ 를 초과하는 수치를 얻었다.

[0061] 강화 처리를 실시예 1과 동일한 방법으로 수행한 후, $\log 4.6$ 의 항균 수치가 유지되었다.

[0062] 강화된 시료는 이후 촉진 노화 시험을 거쳤다.

[0063] 습식 분무 시험 후, 항균 특성은 $\log 4$ 를 초과하는 수치를 유지했다. 청정제 침지 시험 후에 $\log 3.7$ 수치를 얻었고, UV 시험 후에 $\log 2.5$ 를 얻었다.

[0064] 실시예 5

[0065] 동일한 투명한 소다-라임 유리 시료를 실시예 2 및 4와 동일한 이중 CVD 기층으로 코팅했다. 이후 두개의 금속 타겟을 사용해서 공-스퍼터링법으로 Ag로 액침된 SiZrO_x 층에 증착시켰다(Si-Zr (10 중량% Zr 및 Ag). 19 nm

의 총 두께 및 21 mg/m^2 의 Ag을 수득하기 위해 조절된 단일 전력 공급으로 두 타겟을 모두 스퍼터링시켰다.

[0066] 이전 실시예와 동일한 방법으로 강화 전($\log 4$ 를 초과하는 수치를 얻었다), 강화 후($\log 4.6$ 을 초과하는 수치를 얻었다)의 시료의 항미생물 효과를 측정했다. 강화된 시료는 촉진 노화 시험을 거쳤다. H_2SO_4 침지 시험 후, $\log 4.9$ 를 초과하는 살균 수치가 유지되었다. 습식 분무 시험 후에, $\log 4.7$ 를 초과하는 수치를 얻었고, 청정제 침지 시험 후에는 $\log 4.1$ 을 얻었다.

[0067] 실시예 6 및 7

[0068] 동일한 투명한 소다-라임 유리 시료를 실시예 2 및 4와 동일한 이중 CVD 기층으로 코팅했다. 이후, Ag로 액침된 TiAlO_x 층을 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 Ag 금속 타겟 및 세라믹 타겟 TiAlO_x (12 중량%의 AlO_x)을 사용해서 공-스퍼터링법으로 증착시켰다.

[0069] 실시예 6에서, $\text{Ti}(\text{Al})\text{O}_x$ 타겟은 100 kHz 로 펄스된 DC 전력 공급으로 스퍼터링하고, Ag 타겟은 DC 전력 공급으로 스퍼터링했다. 전력 공급은 60 nm 두께 및 총 당 26 mg/m^2 의 Ag을 수득하기 위해 조절되었다.

[0070] 실시예 7에서, 두개의 타겟은 7 nm 두께 및 총당 30 mg/m^2 의 Ag을 수득하기 위해 조절된 단일 AC 전력 공급으로 스퍼터링했다. 항균 효과는 이전 실시예과 동일한 방법으로 측정했다. 강화 전 시료는 $\log 4$ 를 초과하는 수치를 얻었고, 강화 후 시료는 $\log 4.6$ 을 초과하는 수치를 얻었다.

[0071] 우수한 항균 특성이 강화 처리 전과 후에 본 발명의 모든 시료에서 수득됐다. 비교 실시예 1과는 반대로, 기층이 증착되지 않은 부분은 시료가 강화될 때 항균 특성이 더 이상 관찰되지 않았다.

[0072] 촉진 노화 시험이 수행되는 각각의 시간에, 본 발명에 따른 시료는 우수한 항균 특성을 유지했다.

[0073] 추가로, 코팅된 시료의 기계적 저항성을 측정하기 위해 모래 마모 시험을 수행했다. 이 시험에서, 펠트 조각으로 시료를 600회동안 문질렀다. 1050g 중량을 펠트에 적용시킨 후, 연마 용액을 이 시료에 부었다(160g의 모래, 물 1L 당 500 메쉬). 이 시험이 완료된 후, 침식된 부분의 색 변화를 측정한 후, 멘타 E*로 표현했다.

[0074] 실시예 6의 경우, 2.2의 멘타 E*를 수득했고, 이것은 이 층의 기계적 저항성이 용인될 수 있는 수준이라는 것을 의미한다.

[0075] 실시예 7의 경우, 0.5의 멘타 E*를 수득했고, 이것은 색 변화를 눈으로 확인할 수 없고, 이 층의 기계적 저항성이 매우 우수하다는 것을 의미한다.

[0076] 상기 마모 시험 후에 항균 특성을 또한 측정했다. 실시예 6의 경우, 동일한 매우 우수한 수준의 항균 활성도를 수득했다. 실시예 7의 경우, $\log 2.4$ 를 수득했고, 이것은 시료가 여전히 살균성을 보유하고 있음을 의미한다.

[0077] 실시예 8

[0078] 4 mm 두께를 보유하는 투명한 소다-라임 유리 시료를 공-스퍼터링법으로 $\text{ZrO}_2:\text{Ag}$ 층으로 코팅했다. 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 두 개의 금속 타겟을 사용했다: 하나는 지르코늄으로 구성되고 두 번째 타겟은 금속성 은이었다. 단극성 펄스 전력 공급을 사용해서 총이 7 중량%의 은을 수득하도록 조절했다. 이 층의 두께는 225 nm였다.

[0079] 이 시료의 살균 특성은 강화 공정 전과 후에 표준 JIS Z 2801에 따라 분석했다.

[0080] 코팅된 시료는 강화 처리(200초동안 670도)를 거쳤다. 그리고 살균 특성을 분석했다. $\log 3.8$ 을 수득했고, 이것은 이 시료가 강화 처리 후 우수한 살균 특성을 보유함을 의미한다.

[0081] 실시예 9 및 10

[0082] 동일한 투명한 소다-라임 유리 시료(4 mm 두께)를 먼저 75 nm 의 SiO_xCy 및 주석 산화물이 액침된 320 nm의 플로린으로 구성된 CVD 기층으로 코팅한 후, 이전 실시예 2 및 4-7과 같이 증착 후에 표면을 약간 연마했다.

[0083] Ag가 액침된 TiO_x 층을 마그네트론 공-스퍼터링법으로 금속 타겟인 Ag 및 세라믹 타겟 TiO_x 를 각각 사용해서 실시예 9에서는 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 그리고 실시예 10에서는 주로 아르곤을 포함하는 대기에서 증착시켰다.

[0084] 두 시료에 대해, Ag 타겟은 50 μ s동안 한 번에 50 kHz의 펄스 DC 전력 공급으로 스퍼터링한 반면, TiO_x 타겟은 DC 전력 공급으로 스퍼터링했다. 전력 공급은 각각 실시예 9와 11에 대해서는 38 nm 두께 및 실시예 10에 대해서는 11 nm 두께를 보유한 층을 수득하기 위해 조절되었다. 상기 층은 각각 실시예 9에서는 5 mg/m²의 Ag 및 실시예 10은 4mg/m²의 Ag를 포함한다.

[0085] 시료를 이전 실시예와 같이 강화 처리하고, 상기에서 기술된 H₂SO₄ 및 NaOH로 촉진된 노화 시험을 수행했다. 항균 효과는 상기 기술된 것과 동일 방법으로 측정했다.

[0086] 실시예 9의 경우, log 2.4 및 1.9 수치를 H₂SO₄ 시험 및 NaOH 시험 후에 각각 수득했다.

[0087] 실시예 10의 경우, log 2.8 및 2.0 수치를 H₂SO₄ 시험 및 NaOH 시험 후에 각각 수득했다.

[0088] 실시예 6-7에 기재된 모래 마모 시험 후에, 델타 E*는 각각 0.9(실시예 9)와 0.5 미만이었다. 이것은 이 층의 기계적 저항성이 매우 우수하다는 것을 의미한다.

[0089] 실시예 11

[0090] 동일한 투명한 소다-라임 유리 시료를 먼저 이전 실시예 2 및 4-7, 9-10과 같은 동일한 이중 CVD 기층으로 코팅했다. Ag로 액침된 SiO_xNy층은 이후 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 실리콘 타겟 및 은 타겟을 사용해서 공-스퍼터링법으로 증착시켰다.

[0091] Si 타겟은 50 μ s동안 50 kHz의 펄스 DC 전력 공급으로 스퍼터링한 반면, Ag 타겟은 DC 전력 공급으로 스퍼터링했다. 전력 공급은 1 mg/m²의 Ag을 보유한 12 nm 층을 수득하도록 조절했다.

[0092] 모래 마모 시험은 이전 실시예와 같이 수행했다. 측정된 델타 E*는 1.6이었고, 이것은 이 층의 기계적 저항성이 우수하다는 것을 의미한다.

[0093] 실시예 12

[0094] 동일한 투명한 소다-라임 유리 시료(4 mm 두께)를 먼저 75 nm의 SiO_xCy 및 주석 산화물이 액침된 320 nm의 플로린으로 구성된 CVD 기층으로 코팅한 후, 이전 실시예 2 및 4-7과 같이 증착 후에 표면을 약간 연마했다.

[0095] Ag가 액침된 TiO_x층을 혼합된 세라믹 티타늄 및 Ag(1.3 중량%)의 단일 타겟을 사용해서 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시켰다. 단일 타겟은 아르곤 및 산소가 혼합된 대기에서 보통의 DC 전력 공급은 2.2 mg/m²의 은을 보유한 36 nm 층을 보유하기 위해 조절했다.

[0096] 매우 우수한 항균 특성을 강화 후 그리고 모래 마모 시험(log 4.7)후에 수득했다.

[0097] 반사색(colour in reflecton)을 대다수의 시료의 코팅된 면에 측정했다. 결과는 하기 표에 요약된다. 모든 수치는 Cielab 시스템(D65, 10도)에 따라 수득된다. 또한, 가시광선 파장에 집적된 광투과도를 D65, 2도에서 일부 시료에 측정했다.

| | L* | a* | b* | T _V |
|--------|------|------|------|----------------|
| 실시예 2 | 42.4 | -3.6 | 3.3 | |
| 실시예 4 | 42.7 | -6.5 | 1.5 | |
| 실시예 5 | 42.3 | -5.9 | 3.3 | |
| 실시예 6 | 42.6 | -5.2 | -1.0 | |
| 실시예 7 | 44.1 | -5.5 | 0.6 | |
| 실시예 9 | 57.4 | -0.6 | -4.4 | 67.7 |
| 실시예 10 | 45.3 | -5.3 | -1.7 | 77.9 |
| 실시예 11 | 43 | -6.9 | 0.7 | 81.8 |
| 실시예 12 | 58.1 | 3.3 | -5.0 | 80.4 |

[0099] 취급의 용이함을 위해, 모든 시료는 Ag를 항미생물제로 취하되, 항미생물성 특성을 보유한 것으로 공지된 Cu 또는 Au와 동일한 결과가 예상된다.