(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0166867
(43) 공개일자 2023년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 3/02 (2006.01) *A01N 59/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01G 3/02 (2013.01)
A01N 59/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0004853
(22) 출원일자 2023년01월12일
심사청구일자 2023년01월12일
(30) 우선권주장
1020220066837 2022년05월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
한승전
경상남도 창원시 성산구 외리로34번길 15 (성주동) 한림 푸르지오 아파트 106동 202호
안지혁
경상남도 창원시 성산구 원이대로878번길 9 (가음동, 창원 가음 한화 꿈에그린) 102동 2102호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 20 항

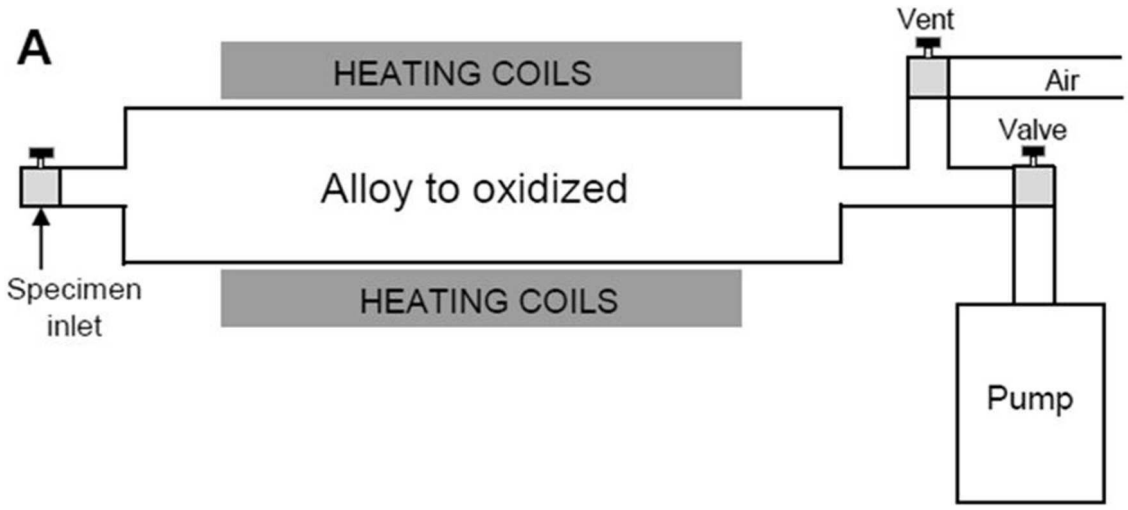
(54) 발명의 명칭 **살균성 구리 산화물 형성 방법 및 살균성 구리계 물품**

(57) 요 약

구리에 대한 부착성이 우수한 살균성 구리 산화물 형성 방법 및 살균성 구리계 물품에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 제조 방법은 구리 또는 구리 합금을 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력 하에서 산화 처리하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
C01P 2002/60 (2013.01)
C01P 2004/38 (2013.01)
(72) 발명자
최은애
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 156(용호동, 용지 더샵 레이크파크) 101동 903호

정규진
부산광역시 해운대구 청사포로 12, 101동 702호 (좌동, SK VIEW)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711160012
과제번호	PNK8410
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	한국재료연구원연구운영비지원(주요사업비)
연구과제명	항바이러스/항균 금속소재 원천기술 개발(2/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139436
과제번호	PNK7730
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국재료연구원
연구사업명	재료연구소연구운영비지원(R&D)(주요사업비)
연구과제명	항바이러스/항균 금속소재 원천기술 개발(1/3)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물층을 형성하는 방법으로서,

구리 또는 구리 합금을 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력 하에서 산화 처리하는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화 처리는 1/1000 atm 이하의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 산화 처리는 1/3000~1/10000 atm의 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산화 처리시 큐빅(Cubic) 구조를 갖는 구리 산화물이 형성되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화 처리시 Cu_2O가 형성되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산화 처리시 평균 두께 5㎛ 이하의 구리 산화물층이 형성되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 산화 처리는 30분 내지 24시간 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 8

히터와 진공 펌프를 구비하는 산화 처리 장치 내에서 구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물을 형성하는 방법으로서,

히터를 작동시켜 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도로 승온하는 단계;

상기 산화 처리 장치 내에 구리 또는 구리 합금을 투입하는 단계; 및

진공 펌프를 작동시켜 상기 산화 처리 장치 내부를 1atm 미만의 압력이 되도록 감압하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/1000 atm 이하의 압력이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/3000~1/10000 atm의 압력이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 감압 후 30분 내지 24시간동안 상기 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력으로 유지하는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 12

히터와 진공 펌프를 구비하는 산화 처리 장치 내에서 구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물을 형성하는 방법으로서,

상기 산화 처리 장치 내에 구리 또는 구리 합금을 투입하는 단계;

진공 펌프를 작동시켜 상기 산화 처리 장치 내부를 1atm 미만의 압력이 되도록 감압하는 단계; 및

히터를 작동시켜 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도로 승온하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/1000 atm 이하의 압력이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/3000~1/10000 atm의 압력이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 승온 후 30분 내지 24시간동안 상기 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력으로 유지하는 것을 특징으로 하는 구리 산화물 형성 방법.

청구항 16

구리 또는 구리 합금으로 구성된 구리 모재; 및

상기 구리 모재 상에 형성된 구리 산화물층을 포함하고,

상기 구리 산화물층은 상기 구리 모재와 반정합을 이루고 있으며,

상기 구리 산화물층은 0.5㎛ 이상의 평균 결정립 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 구리 산화물층은 1~30㎛의 평균 결정립 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 구리 산화물층은 큐빅(Cubic) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 구리 산화물층은 Cu_2O를 주성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 구리 산화물층의 평균 두께는 5㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 구리 산화물 형성 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리 또는 구리 합금 상에 살균성 및 살바이러스성을 갖는 구리 산화물을 형성하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 살균성 구리계 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 일반적으로 Cu^{2+}로 표시되는 구리 이온은 세포를 구성하는 각 영역을 투과하여 O_2^-, H_2O_2, OH^- 등과 같은 활성 산소종을 생성하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 이러한 구리 이온은 다음과 같이 작용한다:

[0006] 1) 황, 질소, 산소 등 전자밀도가 높은 관능기와 결합하여 구리염이나 구리 복합체를 생성한다.

[0007] 2) 구리 이온은 호흡계 효소군인 -SH 효소와 결합하여 산소활성 저하, 단백질의 -SH기와 결합 세포 부상을 초래한다.

[0008] 3) 세포내 단백질과 높은 친화성으로 구리 이온 결합 단백질 형성으로 정상 단백질 생성을 방해한다.

[0009] 4) 각종 효소와 결합하여 활성 산소군을 생성한다

[0010] 5) 세포질과 반응을 통해 구리 단백질을 형성하여, 대사기능 저해, 단백질 합성 방해, DNA 손상 등을 유발한다.

[0011] 6) RNA 합성을 저해한다(RNA 폴리머라이제와 결합 전사개시반응 저해).

[0012] 이러한 구리 이온의 작용은 구리 이온의 효과적인 공급을 통해 살균, 살바이러스 효과를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 실제 구리 이온은 은 이온과 마찬가지로 대장균과 포도상구균에 대한 살균성이 우수하다는 것이 알려져 있다. 그리고, 이러한 구리 이온의 살균성을 각종 필름 제품이나, 손잡이, 식기 등의 손이 닿는 제품에 응용하고자 하는 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0013] 특허문헌 1에는 구리 와이어에 에너지를 인가하여 전기폭발시켜 구리 나노분말을 형성한 후, 구리 나노분말의 표면에 1 내지 3 nm 두께의 피막층(산화막)을 형성하는 항균 구리 나노분말의 제조방법이 개시되어 있다.

[0014] 특허문헌 2에는 pH 13.5 이상을 유지하면서 가성소다 용액에 염화구리 폐액을 첨가하여, 50-70℃의 온도에서 1시간 이상 중화반응시켜 금속 산화물(CuO) 분말을 수득하는 고순도 산화구리 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2020-0135066호 (2020.12.02. 공개)

(특허문헌 0002) 공개특허공보 제10-2000-0040955호 (2000.07.15. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 전술한 바와 같이, 구리는 살균성 및 살바이러스성을 가지고 있다. 다만, 구리는 산화되기 쉬어, 대기 중에 장시간 노출되었을 경우, 산화로 인해 표면이 변색되거나 박리될 가능성이 높다. 이 경우, 구리가 가지고 있는 살균성 및 살바이러스성을 쉽게 잃을 수 있다.

[0018] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 구리 산화물의 조성, 형태, 노출 과정을 제어하여, 각 세균을 사멸시킬 수 있는 구리 이온의 최소 공급 농도 이상으로 구리 이온을 제공하고 건조한 표면에서 구리 이온을 효과적으로 공급할 수 있는 살균성 구리 산화물을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 구리에 대한 부착력이 우수하며 살균성을 갖는 구리 산화물을 포함하는 살균성 구리계 물품을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 과제들 및 장점들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있고, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 이해될 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 구리 산화물 형성 방법은 구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물층을 형성하는 방법으로서, 구리 또는 구리 합금을 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력 하에서 산화 처리하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 산화 처리는 1/1000 atm 이하의 압력에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 산화 처리는 1/3000~1/10000 atm의 압력에서 수행되는 것이 보다 바람직하다.

[0024] 상기 산화 처리시 큐빅(Cubic) 구조를 갖는 구리 산화물을 형성할 수 있다.

[0025] 상기 산화 처리시 Cu_2O를 형성할 수 있다.

[0026] 상기 산화 처리시 구리 산화물층의 평균 두께를 5㎛ 이하로 조절할 수 있다.

[0027] 상기 산화 처리는 30분 내지 24시간 수행되는 것이 바람직하다.

[0029] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 산화물 형성 방법은 히터와 진공 펌프를 구비하는 산화 처리 장치 내에서 구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물을 형성하는 방법으로서, 히터를 작동시켜 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도로 승온하는 단계; 상기 산화 처리 장치 내에 구리 또는 구리 합금을 투입하는 단계; 및 진공 펌프를 작동시켜 상기 산화 처리 장치 내부를 1atm 미만의 압력이 되도록 감압하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 감압은 1분 이내로 수행되는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/1000 atm 이하의 압력이 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/3000~1/10000 atm의 압력이 되도록 수행되는 것이 보다 바람직하다.

[0032] 상기 감압 후 30분 내지 24시간동안 상기 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력으로 유지할 수 있다.

[0034] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구리 산화물 형성 방법은 히터와 진공 펌프를 구비하는 산화 처리 장치 내에서 구리 또는 구리 합금 표면에 구리 산화물을 형성하는 방법으로서, 상기 산화 처리 장치 내에 구리 또는 구리 합금을 투입하는 단계; 진공 펌프를 작동시켜 상기 산화 처리 장치 내부를 1atm 미만의 압력이 되도록 감압하는 단계; 및 히터를 작동시켜 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도로 승온하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/1000 atm 이하의 압력이 되도록 수행되는 것이 바람직하다. 상기 감압은 상기 산화 처리 장치 내부가 1/3000~1/10000 atm의 압력이 되도록 수행되는 것이 보다 바람직하다.

[0036] 상기 승온 후 30분 내지 24시간동안 상기 산화 처리 장치 내부를 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력으로 유지할 수 있다.

[0038] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 물품은 구리 또는 구리 합금으로 구성된 구리 모재; 및 상기 구리 모재 상에 형성된 구리 산화물층을 포함하고, 상기 구리 산화물층은 상기 구리 모재와 반정합을 이루고 있으며, 상기 구리 산화물층은 0.5㎛ 이상의 평균 결정립 크기를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0039] 바람직하게는 상기 구리 산화물층은 1~30㎛의 평균 결정립 크기를 가질 수 있다.

[0040] 상기 구리 산화물층은 큐빅(Cubic) 구조를 가질 수 있다.

[0041] 상기 구리 산화물층은 Cu_2O를 주성분으로 포함할 수 있다.

[0042] 상기 구리 산화물층의 평균 두께는 5㎛ 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0044] 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 제조 방법에 의하면, 고온 및 저압의 조건에서 구리 모재를 산소 함유 가스와 접촉시켜 표면 처리함으로써, 구리와 구리 산화물층 간에 넓은 반정합 계면을 형성할 수 있고, 그 결과 구리 모재 표면에 부착력이 우수하며 살균성을 갖는 구리 산화물층을 형성할 수 있다.

[0045] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 폴리싱된 구리 플레이트를 백엽상에 두었을 때 표면 상태를 나타내는 것이다.

도 2는 폴리싱된 구리 플레이트를 고온에서 산화시켰을 때의 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 폴리싱된 직후의 구리 플레이트와 이를 고온에서 산화시킨 구리 플레이트를 대기에 장시간 노출시켰을 때의 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 구리 산화물(Cu_2O)의 살균 효과를 테스트한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 고온에서 산화된 구리 시편들에 대하여 지우개 문지르기 테스트를 실시한 결과를 나타내는 것이다.

도 6은 고온에서 산화된 구리 시편들에 대하여 국부적인 소성변형을 가했을 때의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 7은 고온에서 구리 시편들의 SEM 사진과 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 살균성 구리 산화물 제조 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 9는 구리와 구리 산화물 간의 계면 관계를 나타낸 것이다.

도 10은 도 9의 FFT를 도시한 것으로, 구리와 구리산화물간의 반정합 관계를 나타낸다.

도 11은 하우징 내부의 압력과 온도를 변화시켜 1시간동안 산화시킨 구리의 사진을 나타낸 것이다.

도 12는 연마된 인탈산동을 다양한 온도에서 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 13은 연마된 인탈산동을 다양한 온도에서 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면 및 측면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 14는 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 15는 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면 및 측면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 16은 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 17은 연마된 인탈산동을 980℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 18은 연마된 인탈산동을 800℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 현미경 사진이다.

도 19는 도 18의 사진을 고배율로 확대한 현미경 사진이다.

도 20은 연마된 인탈산동을 800℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 21은 연마된 인탈산동을 1.2/10000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 22는 연마된 인탈산동을 1/5000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내

는 현미경 사진이다.

도 23은 연마된 인탈산동을 1/5000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 24는 연마된 인탈산동을 1/1000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

도 25는 (a) 하우징 내부를 감압한 후 승온하는 조건으로 산화 처리하는 조건 및 (b) 하우징 내부를 승온한 후 시편 투입 및 감압하는 조건으로 산화 처리할 때 산화물 핵생성 정도를 나타낸 것이다.

도 26은 구리 시편이 배치된 하우징 내부를 감압한 후 승온하는 조건으로 구리 시편을 1시간동안 산화 처리하였을 때의 사진을 나타낸 것이다.

도 27은 하우징 내부를 승온한 후 시편 투입 및 30초 감압하는 조건에서 구리 시편을 산화 처리하였을 때의 사진을 나타낸 것이다.

도 28은 다양한 조건에서 산화 처리된 구리 시편들에 대하여 굽힘 테스트를 한 결과를 나타낸 것이다.

도 29a는 980℃, 1.2/10000 atm에서 1시간동안 산화 처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O 간의 계면을 나타낸 것이다.

도 29b는 980℃, 1.2/10000 atm에서 24시간동안 산화 처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O 간의 계면을 나타낸 것이다.

도 30은 300℃, 1atm에서 산화 처리한 구리 시편과 980℃ 1.1/30000 atm에서 산화 처리한 구리 시편의 지우개 테스트 결과를 나타내는 사진이다.

도 31은 무산소동(좌측)과 인탈산동(우측)을 고온 및 저압 조건에서 산화 처리하였을 때의 표면을 나타내는 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 전술한 목적, 특징 및 장점은 상세하게 후술되며, 이에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다. 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.

[0049] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 형성 방법 및 살균성 구리계 물품의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0051] 도 1은 폴리싱된 구리 플레이트를 평균 온도 27.8℃, 평균 상대습도 56%의 백엽상에 두었을 때 표면 상태를 나타내는 것으로, (a) 폴리싱된 직후, (b) 5주 경과 후 및 (c) 10주 경과 후의 사진을 나타낸 것이다.

[0052] 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 구리는 산화되기 쉬우며, 구리가 대기 중에 장시간 노출되면 산화로 인해 표면이 변색되거나 박리된다.

[0053] 도 2는 폴리싱된 구리 플레이트를 250℃, 300℃ 및 350℃에 3분, 5분, 10분 및 15분동안 방치하였을 때의 사진을 나타낸 것이다.

[0054] 도 2를 참조하면, 높은 온도에서 구리가 빠르게 산화되며, 산화층의 두께가 증가함에 따라 표면의 색이 변화되는 것을 볼 수 있다.

[0055] 도 3은 폴리싱된 구리 플레이트와 300℃에서 10분간 산화시킨 구리 플레이트를 대기에 장시간 노출시켰을 때의 사진을 나타낸 것이다.

[0056] 도 3을 참조하면, (a) 폴리싱 직후의 사진과 (b) 평균 온도 27.8℃, 평균 상대습도 56%의 대기 중에 5주동안 방치하였을 때의 사진을 비교할 때, 구리를 대기 중에 장시간 노출시키면 변색이 일어나고 구리와 접합성이 약한 산화층이 생성되는 것을 볼 수 있다. 반면, (c) 폴리싱된 구리 플레이트를 300℃에서 10분간 산화시킨 직후의 사진과 (d) 이를 평균 온도 27.8℃, 평균 상대습도 56%의 대기 중에 5주동안 방치하였을 때의 사진, 그리고 (e)

동일 조건에서 10주동안 방치하였을 때의 사진을 비교하면, 높은 온도에서 산화시킨 구리는 장시간의 대기 노출에도 변색과 추가적인 산화가 일어나지 않는 것을 볼 수 있다.

[0057] 즉, 고온에서 의도적으로 생성시킨 구리 산화물(Cu_2O)층은 변색과 박리를 방지하고 장시간의 대기 노출에도 변색, 박리가 일어나지 않아 살균성을 가진 보호피막으로 적용이 가능하다.

[0058] 도 4는 구리 산화물(Cu_2O)층의 살균 효과를 테스트한 결과를 나타낸 것이다. 보다 구체적으로, 표준 JIS Z 2801에 의해 (a) 황색포도상구균(Staphylococcus aureus) 및 (b) 대장균(Escherichia coli)에 대한 살균 테스트를 수행한 결과와, 구리 산화물층을 장시간 대기 중에 노출한 후 15분동안 (c) 황색포도상구균 및 (d) 대장균에 노출시키는 방법으로 살균 테스트를 수행한 결과를 나타낸 것이다.

[0059] 도 4를 참조하면, 산화된 구리는 황색포도상구균 및 대장균에 접촉하였을 때, 균을 사멸시키는 효과를 가지는 것을 볼 수 있다. 특히, 도 4의 (c) 및 (d)를 참조하면, 고온에서 산화된 구리를 대기에 장시간 노출시켜도 살균성이 변하지 않고 오히려 증가되는 것을 볼 수 있다.

[0060] 도 5는 고온에서 산화된 구리에 대하여 지우개 문지르기 테스트를 실시한 결과를 나타내는 것으로, 시편들은 (A), (E) 250℃ 3min, (B), (F) 250℃ 15min, (C), (G) 300℃ 10min, (D), (H) 350℃ 3min동안 산화되었다.

[0061] 지우개 문지르기 테스트는 시편 (A) 내지 (D)의 경우, 질량: 500g, 사이클 수 : 200 cycle, 속도: 60cycles/min 조건으로 수행되었으며, 시편 (E) 내지 (H)의 경우, 질량: 700g, 사이클 수 : 1000 cycle, 속도: 60cycles/min 조건으로 수행되었으며, 최종 테스트 후의 시편들의 사진을 도 5에 나타내었다. 도 5의 (A) 내지 (D)의 점선 사각 부분은 (E) 내지 (H)의 확대된 부분에 대응한다.

[0062] 도 5를 참조하면, 지우개 문지르기 테스트를 실시한 경우, 고온에서 산화된 막은 벗겨지는 것을 볼 수 있다.

[0063] 앞서 설명한 도 3과 함께 도 5를 참조하면, 고온에서 생성된 구리 산화물층은 대기 중 장시간 노출시 생성된 구리 산화물층에 비해 상대적으로 변색 및 박리에 강하지만, 비교적 적은 힘에도 표면이 박리되는 문제점을 갖는다고 볼 수 있다.

[0064] 도 6은 (I) 300℃ 대기 중에서 15분동안 산화된 구리 시편 및 (J) 300℃ 대기 중에서 24시간동안 산화된 구리 시편에 대하여 국부적인 소성변형을 가했을 때의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 국부적인 소성변형 조건은 1Kg 부하를 이용한 경도 테스트이다.

[0065] 도 6을 참조하면, 고온 산화된 구리 표면에 국부적인 소성 변형을 가했을 경우, 산화막의 균열(crack)과 박리(peeling)가 발생한 것을 볼 수 있다.

[0066] 즉, 고온에서 형성된 구리 산화물층은 자연 산화된 구리 산화물층에 비해 상대적으로 양호한 접합성을 나타내지만, 비교적 적은 힘에도 크랙 및 박리 등의 현상이 발생하는 바, 구리 산화물층의 접합성을 향상시킬 필요성이 대두된다.

[0067] 도 7은 (a) 250℃에서 3분동안 산화된 구리 시편의 SEM 사진, (b) 300℃에서 10분동안 산화된 구리 시편의 SEM 사진, (c) 이들의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0068] 도 7을 참조하면, 고온에서 산화된 구리는 거의 대부분이 Cu_2O 임이 관찰되었다. 그런데, 고온 산화시 생성된 Cu_2O는 그래뉼 형태를 가지며, 이는 도 7의 (b)에서 보다 명확히 나타난다. 고온 산화시 생성된 Cu_2O가 그래뉼 형태를 가진다는 것은 구리 표면과 산화물 표면이 치밀하고 고르게 결합되어 있지 않다는 것을 의미한다. 따라서, 구리 산화물과 구리가 치밀하게 결합되어 있다면 접합성이 증가될 것이다.

[0070] 구리 혹은 구리 산화물의 경우, 다음과 같이 살균성을 갖는 것으로 알려져 있다.

[0071] $Cu > Cu_2O > CuO >> Fe_xCu_yS > CuS \fallingdotseq Cu_5FeS_4 \fallingdotseq Cu_5SO_4(OH)_6 \fallingdotseq Cu_2CO_3(OH)_2$

[0072] 즉, 구리가 살균성이 가장 높고, 그 다음 Cu_2O(적색), CuO(짙은 회색) 순으로 높은 살균성을 나타낸다. 다만, 안정성이 높은 CuS, Cu_5FeS_4, $Cu_5SO_4(OH)_6$, $Cu_2CO_3(OH)_2$는 매우 낮은 살균성을 나타낸다.

[0073] 구리를 장시간 대기 중에 방치했을 때, 다양한 산화물이 생성되지만, CuO와 Cu_2O, 특히 Cu_2O를 생성시키는 것이

살균성이 유리하다고 볼 수 있다. Cu_2O는 낮은 온도, 높은 기압에서, 그리고 낮은 기압 및 높은 온도에서 잘 생성되는 것으로 알려져 있다.

[0075] 상술한 바와 같이, 대기중 고온에서 생성되는 구리 산화물(Cu_2O)층은 살균성을 가지고 있으며, 장시간 대기중에 노출되어도 살균성이 유지되며, 내변색성 및 추가 산화 억제 효과를 갖는다. 다만, 구리 산화물층과 구리의 약한 접합성으로 인해, 외부의 힘에 쉽게 크랙이 발생하거나 박리되는 문제점이 있다. 이에, 살균성이 있는 구리 산화물(Cu_2O)층을 구리에 강력하게 접합시켜 실제 살균이 요구되는 제품으로의 응용이 가능하도록 하는 방법이 요구된다.

[0076] 본 발명의 발명자들은 오랜 연구 끝에 구리 산화물을 제조하기 위한 온도 및 압력의 제어를 통해, 순수한 구리의 표면 또는 구리를 모재로 하는 구리 합금의 표면에 살균성이 우수한 구리 산화물을 치밀하게 생성시키는 방법을 알아내었다.

[0078] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 살균성 구리 산화물 형성 방법에 이용될 수 있는 산화 처리 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

[0079] 도 8에 도시된 산화 처리 장치는 하우징, 기체 유입구, 히터 및 진공 펌프를 포함한다.

[0080] 하우징의 내부에는 내부에는 구리 또는 구리 합금이 배치된다. 도 8에는 수평형 구조를 갖는 튜브 타입의 하우징의 예가 도시되어 있으나, 수직형 구조를 갖는 챔버 타입의 하우징이 이용될 수도 있다. 하우징은 고온에서 견딜 수 있는 세라믹이나 금속 재질로 형성될 수 있다.

[0081] 구리 또는 구리 합금이 상온에서 하우징 내부에 배치된 상태에서 승온 및 감압이 수행될 수 있다. 예를 들어, 승온이 먼저 진행되고, 이후 감압이 진행될 수 있다. 반대로, 감압이 먼저 진행되고, 이후 승온이 진행될 수 있다. 다른 예로, 승온 도중에 감압이 이루어질 수 있다. 다른 예로, 하우징 내부가 승온된 상태에서 구리 또는 구리 합금이 하우징 내부에 투입되고, 그 후에 하우징 내부의 감압이 진행될 수 있다. 또 다른 예로 하우징 외부도 진공으로 유지되는 경우, 하우징 내부가 감압된 상태에서 진공을 깨지 않고 구리 또는 구리 합금이 하우징 내부에 투입되고, 그 후에 구리 또는 구리 합금의 승온이 진행될 수 있다.

[0082] 기체 유입구는 하우징 내부에 산소를 포함하는 기체가 유입되는 부분이다. 산소를 포함하는 기체는 대표적으로 공기(Air)가 될 수 있으며, 이외에도 산소 가스나 다른 산소 함유 가스가 이용될 수 있다. 도 8에서는 기체 유입구가 하우징과 펌프로 이어지는 라인에 배치되어 있는 예가 도시되어 있으나, 기체 유입구는 하우징 어디에 배치되어도 된다.

[0083] 히터는 구리 또는 구리 합금을 가열하기 위한 것이다. 도 8에서는 히팅 코일 형태의 히터가 하우징 외부에 배치된 예가 도시되어 있으나, 히터는 구리 또는 구리 합금이 안착되는 부품에 배치되는 등 다른 형태로 하우징 내부 및/또는 외부에 배치될 수도 있다.

[0084] 진공 펌프는 산화 중에 하우징 내부의 압력을 진공으로 유지하기 위한 것이다.

[0086] 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 형성 방법은 구리 또는 구리 합금을 500℃ 이상의 온도 및 1atm 미만의 압력 하에서 산화 처리하는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 형성 방법은 히터와 진공 펌프를 포함하는 산화 처리 장치 내에 구리 또는 구리 합금을 배치하는 단계 및 상기 구리 또는 구리 합금 표면에 살균성 구리 산화물층이 형성되도록 상기 히터 및 상기 진공 펌프의 제어를 통해 구리 또는 구리 합금을 500℃ 이상 및 진공 하에서 산화 처리하는 단계를 포함한다.

[0087] 본 발명의 대상이 되는 구리 모재는 주조재가 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 압연재, 압출재 등 소성 가공된 것도 구리 모재가 될 수 있다.

[0088] 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 제조 방법에 있어서, 히터의 작동을 통해 산화 처리 온도가 제어될 수 있다. 산화 처리 온도는 500℃ 이상, 보다 구체적으로는 500℃ 이상 구리 또는 구리 합금의 용융온도 미만이 될 수 있다. 산화 처리 온도는 500~1000℃인 것이 보다 바람직하다. 산화 처리 온도가 500℃ 미만인 경우, 0.5㎛ 이상의 충분한 평균 결정립 사이즈를 갖는 구리 산화물을 형성하지 못하고, 오히려 약 200nm 이하의 사이즈를

갖는 그래뉼에 가까운 구리 산화물을 형성하여, 구리와의 높은 접합력을 얻기 어렵다.

[0089] 본 발명에 따른 살균성 구리 산화물 제조 방법에 있어서, 진공 펌프의 작동을 통해 하우징 내부의 압력, 즉 산화 처리 압력이 제어될 수 있다. 산화 처리 압력은 1 atm 미만의 진공이 될 수 있다. 산화 처리 압력은 1/1000 atm 이하인 것이 바람직하고, 1/3000 atm 내지 1/10000 atm인 것이 보다 바람직하다. 산화 처리 압력이 1 atm 미만의 진공 조건에서, 구리 또는 구리 합금과의 우수한 접합성을 갖는 구리 산화물이 형성될 수 있다. 반면, 산화 처리 압력이 1 atm에서는 형성되는 구리 산화물이 쉽게 박리되는 문제점이 있다.

[0090] 구리와 구리 산화물층의 접합성을 높이기 위해서는 구리 산화물층의 구조가 구리와 유사해야 한다. 구리는 FCC(Face-Centered Cubic) 구조이므로, 큐빅(Cubic) 구조를 갖는 것이 구리와 구조적 유사성을 가지고 있고, 그에 따라 원자간 결합 측 화학결합을 이룰 가능성이 높으므로, 구리 산화물층은 큐빅 구조를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 큐빅 구조를 갖는 구리 산화물은 Cu_2O이므로, 구리 산화물 형성 단계에서는 Cu_2O를 형성하는 것이 바람직하다.

[0091] 또한, 구리 산화물과 구리가 접합되는 계면이 넓을수록 높은 접합성을 가질 것이다. 즉, 구리 산화물이 구리의 표면을 최대한 넓게 덮을 수 있도록 생성된다면, 구리와 구리 산화물의 접합성이 증가할 것이다.

[0092] 한편, 구리 산화물층의 두께가 과다하게 클 경우, 예를 들어 굽힘 가공시 크랙 발생이나 박리에 취약하므로, 구리 산화물층의 평균 두께를 5㎛ 이하, 바람직하게는 4㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 3㎛ 이하로 조절하는 것이 바람직하다.

[0093] 한편, 살균성 구리 산화물의 제조 시간은 구리 산화물이 구리 또는 구리 합금의 표면을 거의 덮음으로써 구리에 대한 구리 산화물의 부착 효과를 최대한 높일 수 있도록 30분 이상 24시간 이하인 것이 바람직하고, 추가로 외부 충격에 대한 박리를 억제한다는 측면에서는 12시간 이하인 것이 바람직하고, 6시간 이하인 것이 보다 바람직하고, 2시간 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0095] 구리 또는 구리 합금의 산화 처리를 위해 이하에 예시되는 방법의 승온 및 냉각 프로세스가 적용될 수 있다.

[0096] 먼저 목표하는 온도, 즉, 500℃ 이상의 온도까지 하우징 내부를 승온한다. 승온 속도는 예를 들어, 10℃/min, 20℃/min, 30℃/min, 50℃/min, 100℃/min 등이 될 수 있다.

[0097] 산화 처리 후에는 로냉 및/또는 공냉 방식이 적용될 수 있다. 예를 들어, 700~1000℃에서 산화 처리되는 경우, 약 5~10℃/min의 냉각 속도로 600~700℃까지 로냉한 후, 상온까지 공냉할 수 있다. 다른 예로, 산화 처리 후 전구간 공냉이 적용될 수 있다.

[0098] 한편, 살균성 구리 산화물을 형성할 때, 하우징 내부를 500℃ 이상으로 승온한 상태에서 산화 처리 대상이 되는 구리 또는 구리 합금을 산화 처리 장치 내부로 투입하고, 산화 처리 장치 내부를 감압하는 방법이 이용될 수 있다. 이 경우, 산소가 풍부한 고온 조건에 구리 또는 구리 합금의 표면이 노출되어, 구리 또는 구리 합금의 표면 상에 많은 산화물 핵생성을 유도할 수 있다. 감압은 약 20초 이상, 예를 들어 30초 내지 1분동안 수행될 수 있다.

[0099] 다른 방법으로, 살균성 구리 산화물을 형성할 때, 구리 또는 구리 합금이 배치된 산화 처리 장치 내부를 1 atm 미만으로 감압한 상태에서 하우징 내부를 500℃ 이상으로 승온하여 산화 처리를 개시할 수도 있다.

[0101] 본 발명에 따른 살균성 구리계 물품은 구리 또는 구리 합금으로 구성된 구리 모재와, 상기 구리 모재 상에 형성된 구리 산화물층을 포함한다.

[0102] 구리 산화물층은 Cu_2O를 주성분(약 70중량% 이상) 포함하고 약간의 CuO를 포함할 수 있다. 다른 예로, 구리 산화물층은 Cu_2O만으로 구성될 수 있다.

[0103] 이때, 구리 산화물층은 구리 모재와 반정합(semi-coherent)을 이룰 수 있다. 일반적으로 계면을 이루는 물질들의 구조의 차이가 큰 경우, 이들은 정합(coherent) 또는 반정합(semi-coherent)를 이루지 못하고 부정합(incoherent) 계면을 가지게 된다. 부정합 계면의 경우, 계면에서의 구조적 에너지 증가에 의해 계면을 이루는 물질들 간의 높은 접합성을 달성하기 어렵다. 이에 반해, 계면을 이루는 물질들의 구조의 차이가 적은 경우, 반정합을 이루어 계면을 이루는 물질들 간의 높은 접합성을 달성하기 용이하다. 구리가 FCC 구조를 가지고 있고,

구리 산화물 중 Cu_2O는 구리와 유사한 큐빅(cubic) 구조를 가지고 있다. 이에 의해, 구리와 Cu_2O는 반정합을 이룰 수 있고, 결과적으로, 높은 접합성을 달성할 수 있다.

[0104] 도 9는 구리와 구리 산화물 간의 계면 관계를 나타낸 것이다.

[0105] 도 9의 고해상도 투과전자현미경 이미지(HRTEM, high resolution transmission electron microscope)는 기지인 구리와 상기 구리 상에 위치한 Cu_2O 사이의 계면을 보여준다. 그리고 상기 HRTEM 이미지의 오른쪽 상단 삽도(insert)는 상기 계면에서의 FFT(fast Fourier transformation)를 보여준다.

[0106] 도 9에서는 9.0×10^{-2} torr (약 1.2/10000 atm)의 압력 및 980℃의 온도에서 1시간동안 산화처리한 구리 시편이 이용되었다.

[0107] 상기 FFT에서 도시하는 바와 같이, 기지인 Cu와 기지 상의 Cu2O는 특정 방위에서 결정학적 방향성을 가진다.

[0108] 도 10은 도 9의 FFT를 도시한 것으로, 구리와 구리산화물간의 반정합 관계를 나타낸다.

[0109] 도 10에 의하면, 기지인 Cu와 기지 상의 Cu_2O 계면 구조를 보다 명확하게 보여준다. 구체적으로 살펴보면, 위의 도면의 화살표로 표시된 기하적 필수 전위(Geometrically necessary dislocation: GND)가 기지인 Cu의 격자(lattice)와 기지 상의 Cu_2O 사이의 계면에 규칙적으로 배열되어 있다. 그리고 상기 기하적 필수 전위를 포함한 계면을 경계로 한 두 인접 상은 양쪽 모두에서 결정 격자(crystal lattice)에서 원자배열이 일치한다. 따라서 상기 계면을 경계로 격자 불일치는 일련의 기하적 필수 전위의 배열에 의해 장범위 변형이 이루어지지 않은 채 완전하게 수용될 수 있다. 결국 상기 기하적 필수 전위의 존재는 기지인 Cu와 기지 상의 Cu_2O 사이의 계면이 반정합(semicoherent) 계면인 것을 직접적으로 보여준다.

[0111] 또한, 구리 산화물층은 0.5㎛ 이상의 평균 결정립 크기를 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 구리 산화물층은 1~30㎛의 평균 결정립 크기를 가질 수 있다. 자연산화 또는 약 250~300℃의 저온에서 형성되는 산화물의 경우, 일반적으로 약 200nm 이하의 사이즈를 갖는 그래뉼에 가까운 형태를 갖는다. 이에 반해, 본 발명의 경우, 500℃ 이상의 고온 및 1 atm 미만의 저압에서 구리 산화물의 핵생성 및 성장을 통해 0.5㎛ 이상의 평균 결정립 크기를 갖는 구리 산화물층을 형성할 수 있다.

[0112] 상기 구리 산화물층의 평균 두께는 5㎛ 이하인 것이 바람직하다. 전술한 바와 같이, 구리 산화물층의 두께가 과다하게 클 경우, 굽힘 가공 등에서 박리나 크랙 발생 가능성이 높다.

[0114] **실시예**

[0115] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 이하의 실시예에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0117] 본 발명에서 이용된 구리 플레이트는 인탈산동 C1220(Cu 함량 99.90중량% 이상) 또는 무산소동 C1020(Cu 함량 99.95중량% 이상)이었다.

[0118] 또한, 산화 처리 대상이 되는 구리 플레이트는 약 0.4㎛ 직경의 실리카로 폴리싱 처리된 것을 이용하였다.

[0119] 전술한 바와 같이 Cu_2O는 낮은 온도, 높은 기압에서, 그리고 낮은 기압 및 높은 온도에서 잘 생성되는 것으로 알려져 있다. 이를 위해, 본 발명에서는 도 8에 도시된 살균성 구리 산화물 제조 장치를 이용하여 높은 온도 및 낮은 압력에서 구리 플레이트를 산화시켰으며, 구체적인 압력 및 산소 분압(공기 중 산소 분압)은 다음과 같다.

[0120] 하우징 내 압력: 8.3×10^{-2} torr (1/10000 atm) ~ 760 torr (1 atm)

[0121] 산소분압: 1.6×10^{-2} torr ~ 152 torr

[0123] 산화 처리 조건에 따른 구리 산화물의 특성 평가

[0124] 도 11은 하우징 내부의 압력과 온도를 변화시켜 1시간동안 산화시킨 구리(인탈산동)의 사진을 나타낸 것이다.

[0125] 도 11을 참조하면, 하우징 내부의 압력이 1/1000 atm 이하인 조건에서는 500~980℃ 온도에서 박리없이 안정적인 구리 산화물 층이 형성되는 것을 볼 수 있다. 반면, 하우징 내부의 압력이 1 atm인 경우에는 온도에 관계없이 형성된 구리 산화물층이 거의 박리되는 것을 볼 수 있다.

[0126] 따라서, 안정적인 구리 산화물, 특히 Cu_2O를 형성하기 위해서는 500℃ 이상, 구체적으로 500~980℃에서, 1/1000 atm 이하, 보다 바람직하게는 1/3000~1/10000 atm 조건에서 구리 산화물을 형성하는 것이 바람직하다는 결론을 얻을 수 있다.

[0127] 또한, 도 11을 참조하면, 산화 처리에 적용되는 온도 및/또는 압력을 변화시키면 형성되는 구리 산화물층의 컬러가 달라지는 것을 볼 수 있다. 산화 처리에 적용되는 시간을 변화시키는 경우에도 마찬가지의 결과를 얻을 수 있다(예를 들어, 도 30). 즉, 구리와의 접합성 등을 크게 저해시키지 않는 범위에서, 온도, 압력, 시간과 같은 산화 처리 조건을 변화시킴으로써 원하는 컬러의 살균성 구리 산화물을 형성할 수 있다.

[0129] 도 12는 연마된 인탈산동을 다양한 온도에서 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 13은 연마된 인탈산동을 다양한 온도에서 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면 및 측면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0130] 하우징 내 압력은 1/10000 atm (산소 분압: 1.9×10^{-2} torr) 이었으며, 산화 처리 온도는 700℃, 800℃ 및 980℃이었다. 그리고, 산화 처리는 각각 1시간동안 수행되었다.

[0131] 도 12 및 도 13을 참조하면, 700℃에서 산화 처리하였을 때보다 800℃, 특히 980℃에서 산화 처리하였을 때가 구리 산화물의 결정 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다.

[0132] 또한, 도 13을 참조하면, 산화 처리 온도가 증가하면, 구리 산화물층의 평균 두께가 증가하는 것을 볼 수 있다.

[0133] 즉, 도 12 및 도 13을 참조하면, 산화 처리 온도가 증가하면, 구리 산화물의 결정 크기가 증가하고, 구리 산화물층의 평균 두께가 증가한다는 결론을 내릴 수 있다.

[0135] 도 14는 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면의 현미경 사진을 나타낸 것이다. 도 15는 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리하였을 때 형성된 구리 산화물 표면 및 측면의 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[0136] 하우징 내 압력은 1/10000 atm (산소 분압: 1.9×10^{-2} torr) 이었으며, 산화 처리 온도는 980℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간, 12시간 및 24시간동안 수행되었다.

[0137] 도 14 및 도 15를 참조하면, 산화 처리 시간이 증가하면, 구리 산화물의 결정 크기가 커지는 것을 볼 수 있다.

[0138] 한편, 도 12 내지 도 15를 참조하면, 구리 산화물의 평균 결정립 크기는 0.5㎛ 이상인 것을 볼 수 있다. 또한, 도 12 내지 도 15를 참조하면, 구리 산화물의 결정 크기를 증대시키고 구리 산화물층의 두께를 증대시키기 위해서는 산화 처리 온도를 높이거나 산화 처리 시간을 증가시키면 되고, 산화 처리 온도를 높이면서 산화 처리 시간도 증가시키는 것이 보다 효율적으로 방법이라는 결론을 얻을 수 있다. 반대로, 구리 산화물의 결정 크기를 작게 하고, 구리 산화물층의 두께를 작게 하기 위해서는 산화 처리 온도를 낮추거나 산화 처리 시간을 감소시키면 되고, 산화 처리 온도를 낮추면서 산화 처리 시간도 감소시키는 것이 보다 효율적으로 방법이라는 결론을 얻을 수 있다.

[0140] 구리 산화물과 구리의 접합성 평가

[0141] 구리 산화물과 구리의 접합성 평가를 위해 지우개 테스트, 테이프 테스트 및 굽힘 테스트를 수행하였다.

[0142] 테이프 테스트는 ASTM D3359(접착력: 9.9 N/cm)에 의거하여 테이프 탈착 후 표면을 관찰하여 i) 박리 면적을 구하였으며, ii) 아래 기준에 의거 0B~5B로 평가하였다.

[0143] 5B: 매끄러운 cutting 가장자리가 유지됨

[0144] 4B: Coating의 작은 조각이 교차점에서 분리 (5% 미만 박리)

[0145] 3B: 모서리와 절단부에서 coating이 분리 (5~15% 박리)

[0146] 2B: 가장자리와 정사각형 일부를 따라 coating 분리 (15~35% 박리)

[0147] 1B: 일부는 사각형이 완전분리 (35~65% 박리)

[0148] 0B: 65% 이상 박리

[0150] 굽힘 테스트는 두께 t의 구리 플레이트를 정해진 곡률 반경(R)으로 굽힌 후 굽힘부에서 균열 발생 여부를 관찰하였다. 균열이 발생하지 않는 최소 곡률 반경에 따라, R/t=0, 0.5, 1.0 등으로 평가하였으며, R/t가 작을수록 접합력이 우수하다고 볼 수 있다.

[0152] 표 1 및 표 2는 다양한 조건에서 형성된 구리 산화물층에 대한 테이프 테스트 결과를 나타낸 것이다.

[0153] [표 1] (박리 면적)

[0154]

산화 조건	1/10000 atm	1/5000 atm	1/3000 atm	1/1000 atm	1 atm
980 x 24hr	0%	0%	0%	100%	100%
980 x 12hr	0%	0%	0%	100%	100%
980 x 1hr	0%	0%	0%	68.92%	100%
800 x 1hr	0%	0%	0%	45.01%	100%
700 x 1hr	0%	0%	0%	0%	100%
600 x 1hr	0%	0%	0%	0%	100%
500 x 1hr	0%	0%	0%	0%	100%

[0155] [표 2] (ASTM D3359 결과)

[0156]

산화 조건	1/10000 atm	1/5000 atm	1/3000 atm	1/1000 atm	1 atm
980 x 24hr	5B	5B	5B	0B	0B
980 x 12hr	5B	5B	5B	0B	0B
980 x 1hr	5B	5B	5B	0B	0B
800 x 1hr	5B	5B	5B	1B	0B
700 x 1hr	5B	5B	5B	5B	0B
600 x 1hr	5B	5B	5B	5B	0B
500 x 1hr	5B	5B	5B	5B	0B

[0157] 표 1 및 표 2를 참조하면, 고온 조건에서 산화될수록, 더 낮은 압력 조건에서 산화될수록 구리 산화물과 구리의 접합 특성이 보다 우수하다는 결론을 얻을 수 있다. 또한, 500℃ 이상의 온도와 함께, 1/3000atm~1/10000atm의 압력 조건에서 보다 양호한 부착 특성을 발휘하는 것을 볼 수 있다.

[0158]

[0159] 도 16은 연마된 인탈산동을 다양한 시간동안 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

[0160] 하우징 내 압력은 1/10000 atm (산소 분압: 1.9×10^{-2} torr) 이었으며, 산화 처리 온도는 980℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간, 12시간 및 24시간동안 수행되었다. 굽힘 테스트시 굽힘 반경(R)은 플레이트 두께와 동일하

게 하였다(R/t=1).

[0161] 도 16을 참조하면, 산화시간이 증가함에 따라 박리가 발생하는 것을 볼 수 있으며, 980℃ 24시간 조건에서 산화 처리된 시편의 경우 박리가 다소 많은 것을 볼 수 있다. 980℃ 1시간 조건에서 산화 처리된 시편의 경우 균열 및 박리가 없음을 볼 수 있다.

[0162] 구리 산화물층의 산화 처리 시간은 30분 내지 24시간인 것이 바람직하다. 다만, 산화 처리 시간이 길어지면, 구리 산화물층의 두께 증가에 따라 박리에 취약할 수 있으므로, 이러한 점에서, 특히 980℃와 같은 고온에서, 산화 처리 시간은 12시간 이하인 것이 보다 바람직하고, 2시간 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.

[0164] 도 17은 연마된 인탈산동을 980℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

[0165] 하우징 내 압력은 1.2/10000, 1/5000 atm, 1/3000 atm 및 1/1000 atm 이었으며, 산화 처리 온도는 980℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간동안 수행되었다. 굽힘 테스트시 굽힘 반경(R)은 플레이트 두께와 동일하게 하였다(R/t=1).

[0166] 도 17을 참조하면, 1/1000 atm의 압력이 적용된 시편에서 굽힘 테스트시에 약간의 박리가 발생하였을 뿐, 1/1000 atm 미만의 압력이 적용된 시편들에서는 박리가 발생하지 않았다.

[0167] 또한, 도 17을 참조하면, 산화 처리시 압력이 낮을수록, 이에 따라 산소 분압이 낮을수록 산화층 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 구리 산화물층 평균 두께가 14.9㎛와 같이 너무 두꺼운 경우 박리 발생가능성이 높아지는 바, 구리 산화물층의 평균 두께를 5㎛ 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 이는 산화 처리 압력을 1/3000 atm 이하로 더 낮게 하거나 산화 처리 시간을 12시간 이하로 함으로써 달성 가능하다.

[0169] 도 18은 연마된 인탈산동을 800℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 현미경 사진이다. 도 19는 도 18의 사진을 고배율로 확대한 현미경 사진이다.

[0170] 하우징 내 압력은 1.2/10000, 1/5000 atm, 1/3000 atm 및 1/1000 atm 이었으며, 산화 처리 온도는 800℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간동안 수행되었다.

[0171] 도 18을 참조하면, 1/1000 atm 미만의 압력이 적용된 모든 시편에서 구리 산화물층이 고르고 치밀하게 형성된 것을 볼 수 있다.

[0172] 또한, 도 19를 참조하면, 형성된 1/1000 atm 미만의 압력이 적용된 모든 시편의 경우, 1/1000 atm가 적용된 시편에 비해 상대적으로 평평(flat)하게 구리 산화물층이 형성된 것을 볼 수 있다.

[0174] 도 20은 연마된 인탈산동을 800℃ 및 다양한 압력에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

[0175] 하우징 내 압력은 1/10000 atm, 1/5000 atm, 1/3000 atm 및 1/1000 atm 이었으며, 산화 처리 온도는 800℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간동안 수행되었다. 굽힘 테스트시 굽힘 반경(R)은 플레이트 두께와 동일하게 하였다(R/t=1).

[0176] 도 20을 참조하면, 1/1000 atm의 압력이 적용된 시편에서 굽힘 테스트시에 약간의 박리가 발생하였을 뿐, 1/1000 atm 미만의 압력이 적용된 시편들에서는 박리가 발생하지 않았다.

[0177] 또한, 도 20을 참조하면, 1/10000 atm의 압력이 적용된 시편의 산화층의 두께는 0.42㎛, 1/5000 atm의 압력이 적용된 시편의 산화층의 두께는 0.62㎛, 1/3000 atm의 압력이 적용된 시편의 산화층의 두께는 0.76㎛, 1/1000 atm의 압력이 적용된 시편의 산화층의 두께는 9.8㎛를 나타내었다. 즉, 산화 처리시 압력이 낮을수록, 이에 따라 산소 분압이 낮을수록 산화층 두께가 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉, 산화층 두께가 너무 두꺼운 경우 박리 발생가능성이 높아지는 바, 구리 산화물층의 평균 두께를 5㎛ 이하로 조절하는 것이 보다 바람직하다.

[0179] 도 21은 연마된 인탈산동을 1.2/10000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나

타내는 현미경 사진이다.

[0180] 하우징 내 압력은 1.2/10000 atm 이었으며, 산화 처리 온도는 600℃, 700℃, 800℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간동안 수행되었다. 굽힘 테스트시 굽힘 반경(R)은 플레이트 두께와 동일하게 하였다(R/t=1).

[0181] 도 21을 참조하면, R/t=1 굽힘 테스트에서 모든 시편에서 박리가 발생하지 않았다. 이를 통해, 1/10000 atm의 압력이 적용된 경우, 600℃ 내지 800℃에서 산화 처리하면, 부착 특성이 우수한 구리 산화물층을 얻을 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

[0183] 도 22는 연마된 인탈산동을 1/5000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다. 도 23은 연마된 인탈산동을 1/5000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다. 도 24는 연마된 인탈산동을 1/1000 atm 및 다양한 온도에서 산화 처리한 후, 굽힘 테스트에 대한 결과를 나타내는 현미경 사진이다.

[0184] 하우징 내 압력은 1/5000 atm (도 22), 1/3000 atm (도 23), 1/1000 atm (도 24) 이었으며, 산화 처리 온도는 600℃, 700℃, 800℃이었다. 그리고, 산화 처리는 1시간동안 수행되었다. 굽힘 테스트시 굽힘 반경(R)은 플레이트 두께와 동일하게 하였다(R/t=1).

[0185] 도 22 내지 도 23을 참조하면, 하우징 내 압력이 1/5000 atm, 1/3000 atm인 경우, 앞선 하우징 내 압력이 1.2/10000 atm인 경우와 마찬가지로 600℃ 내지 800℃ 모든 온도 구간에서, R/t=1 굽힘 테스트에서 모든 시편에서 박리가 발생하지 않았다. 반면, 도 24를 참조하면, 하우징 내 압력이 1/1000 atm인 경우, 600℃ 및 700℃ 산화 처리시에는 굽힘 테스트에서 박리가 발생하지 않았으나, 800℃ 산화 처리시에는 일부 박리가 발생하였다.

[0186] 표 3은 다양한 산화 처리 조건에서 굽힘 테스트를 수행하였을 때, 굽힘부 박리 여부를 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

[0187] [표 3]

[0188]

산화 조건	1/10000 atm	1/5000 atm	1/3000 atm	1/1000 atm	1 atm
980 x 24hr	부분박리	부분박리	부분박리	박리	박리
980 x 12hr	부분박리	부분박리	부분박리	박리	박리
980 x 1hr	O	O	O	박리	박리
800 x 1hr	O	O	O	부분박리	박리
700 x 1hr	O	O	O	O	박리
600 x 1hr	O	O	O	O	박리
500 x 1hr	O	O	O	O	박리

[0189] 도 21 내지 도 24, 그리고 표 3의 결과로 볼 때, 산화 처리 압력 1/3000atm~1/10000atm, 산화 처리 온도 500℃~980℃, 산화 처리 시간 12시간 이하로 조절되는 것이 보다 바람직하다는 결론을 내릴 수 있다.

[0191] 도 25는 (a) 구리 또는 구리 합금이 배치된 하우징 내부를 감압한 후 승온한 조건 및 (b) 하우징 내부를 승온한 후에 구리 또는 구리 합금 투입 및 감압한 조건의 산화물 핵생성 정도를 나타낸 것이다.

[0192] 도 25를 참조하면, 승온한 후에 구리 또는 구리 합금 투입 및 감압한 조건에서 핵생성이 크게 증가한 것을 볼 수 있으며, 구리와 구리 산화물의 접합성에 보다 유리한 조건이라고 볼 수 있다.

[0193] 도 26은 하우징 내부 감압 후 승온하여 산화 처리하는 조건에서 구리를 1시간동안 산화 처리하였을 때의 사진을 나타낸 것이다. 700~980℃ 모든 구간에서 산화물의 균열 및 박리가 발생하지 않은 것을 볼 수 있다.

[0194] 도 27은 하우징 내부 승온 후 구리 또는 구리 합금 투입 및 30초동안 감압 조건에서 구리를 산화 처리하였을 때의 사진을 나타낸 것이다. 800℃ 1시간 산화 처리, 980℃ 1시간 산화 처리의 경우 30초 이내의 감압에도 산화물의 균열 및 박리가 발생하지 않았다. 다만, 980℃ 24시간 산화 처리의 경우 약간의 박리가 발생하였다.

[0196] 도 28은 다양한 조건에서 산화 처리된 구리 시편들에 대하여 R/t 약 1의 조건으로 굽힘 테스트를 한 결과를 나

타낸 것이다.

[0197] 도 28을 참조하면, 1 atm에서 산화 처리한 경우, 모든 온도 구간에서 굽힘부 크랙이 발생한 것을 볼 수 있다. 반면, 9.0×10^{-2} torr (약 1.2/10000 atm)에서 800℃ 1시간 산화 처리한 시편 및 980℃ 1시간 산화 처리한 시편들의 경우 굽힘 테스트 후에도 박리나 균열이 관찰되지 않았으며, 이로부터 구리와 구리 산화물의 결합이 매우 견고하다는 것을 볼 수 있다. 이러한 구리와 구리 산화물의 우수한 접합력은 구리가 FCC 구조를 가지고 있고, 구리 산화물이 이와 유사한 큐빅 구조를 가지고 있기 때문에, 구리와 구리 산화물 간에 반정합을 이루는 접합 계면들이 다수 형성되었기 때문이라 볼 수 있다. 구리와 구리 산화물(Cu_2O) 간의 접합 계면들에 대하여는 후술하는 표 4에 나타내었다.

[0198] 300℃에서 산화 처리한 시편의 경우, 컬러가 일정하지 못한 것을 볼 때 균일하지 못한 구리 산화막이 형성된 것으로 보인다.

[0199] 한편, 980℃ 24시간 산화 처리한 시편의 경우 진공 하에서 수행하였음에도 불구하고 굽힘부 크랙이 발생되었는데, 이는 24시간동안 산화 처리되면서 산화물층이 너무 두껍게 형성되었기 때문이다.

[0200] 실제 980℃, 1.2/10000 atm 조건에서 1시간동안 산화 처리된 시편은 약 2.5㎛ 정도 평균 두께의 구리 산화물층을 형성하였으나, 동일한 조건에서 24시간 산화 처리된 시편은 약 7.0㎛ 정도 평균 두께의 구리 산화물층을 형성하였다. 이러한 7.0㎛ 정도 평균 두께의 구리 산화물층은 굽힘에 견디기에는 너무 두꺼우므로, 본 발명에 따른 산화 처리 방법에 의해 생성되는 구리 산화물층의 평균 두께를 5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 4㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 3㎛ 이하 두께로 조절하는 것이 바람직하다.

[0202] 도 29a는 980℃, 1.2/10000 atm에서 1시간동안 산화 처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O 간의 계면을 나타낸 것이다. 도 29b는 980℃, 1.2/10000 atm에서 24시간동안 산화 처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O 간의 계면을 나타낸 것이다.

[0203] 도 29a 및 도 29b는 두 경우 모두 Cu와 Cu_2O 반정합을 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

[0204] 표 4는 980℃ 1.2/10000 atm에서 1시간 산화처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O의 계면방향과 980℃ 1.2/10000 atm에서 24시간 산화처리하였을 때의 Cu와 Cu_2O의 계면방향을 나타낸 것이다.

[0205] [표 4]

[0206]

980℃, 1.2/10000 atm, 1시간		980℃, 1.2/10000 atm, 24시간	
Cu	Cu2O	Cu	Cu2O
(21 -4 -1)	(-10 -7 12)	(-4 9 -4)	(-5 16 -3)
(15 -3 -1)	(-6 7 -3)	(-5 8 -3)	(-5 11 -2)
(20 -1 -2)	(13 -10 6)	(-11 17 -7)	(8 9 -13)
(22 -5 -1)	(18 -1 -10)	(8 -5 -3)	(3 3 -5)
(15 -2 -1)	(3 -3 2)	(11 -8 -4)	(14 11 -10)
(13 -2 -1)	(8 11 -6)	(12 -4 -5)	(3 -14 -2)
(21 -6 -1)	(1 -2 0)	(8 -6 -3)	(0 5 -2)
(3 11 -1)	(-5 13 1)		
(12 -2 -1)	(-3 -15 1)		
(11 0 -1)	(-7 6 -2)		
(8 4 -1)	(1 21 -3)		
(15 -2 -1)	(-3 8 2)		
(15 -2 -1)	(-13 15 -6)		

[0207] 도 29a, 도 29b 및 표 4를 참조하면, 980℃ 1.2/10000 atm에서 1시간 산화처리하였을 때와 980℃ 1.2/10000 atm에서 24시간 산화처리하였을 때 모두 다수의 계면방향에서 접합이 이루어지는 것을 볼 수 있다. 특히, 980℃ 1.2/10000 atm에서 1시간 산화처리하였을 때에는 Cu와 Cu_2O가 더 많은 방향의 계면들에서 반정합을 이루고 있는 바, 상대적으로 더 높은 접합성을 나타낼 수 있다.

[0209] 도 30은 300℃, 1atm에서 10분간 산화 처리한 구리 시편과 980℃ 1.1/30000 atm에서 24시간동안 산화 처리한 구리 시편의 지우개 테스트 결과를 나타내는 사진이다.

[0210] 지우개 테스트는 500gf의 힘으로 분당 60 사이클로 총 500 사이클 실시하였다.

[0211] 도 30을 참조하면, 300℃, 1atm에서 10분간 산화 처리한 구리의 경우 구리 산화물의 박리 흔적이 명확히 나타나는 것을 볼 수 있다. 반면, 980℃ 1.1/30000 atm에서 24시간동안 산화 처리한 구리의 경우, 박리 흔적이 거의 없는 것을 볼 수 있다. 따라서, 고온 저압에서 산화 처리하면, 구리와의 접합성이 우수한 구리 산화물을 생성할 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.

[0213] 도 31은 무산소동(좌측)과 인탈산동(우측)을 고온 및 저압 조건에서 산화 처리하였을 때의 표면을 나타내는 현미경 사진이다.

[0214] 무산소동(C1020) 및 인탈산동(C1220)에 대한 산화 처리는 각각 1/10000 atm에서 수행되었다.

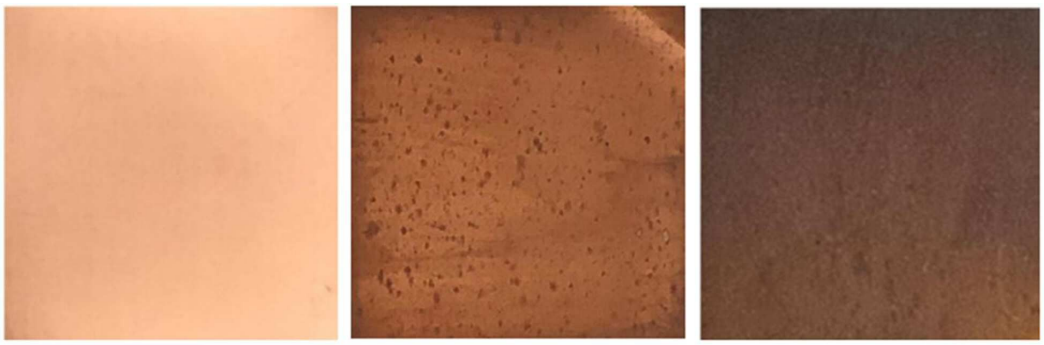
[0215] 도 31을 참조하면, 동일한 조건에서 산화 처리를 수행한 경우에도 산화 처리 대상이 되는 구리의 종류에 따라 약간 다른 결과를 나타내었다. 인탈산동을 산화 처리한 경우가 무산소동을 산화 처리한 경우보다 결정 사이즈가 작고 핵생성도 더 많이 이루어졌음을 볼 수 있다. 다만, 구리와 구리산화물의 반정합계면을 가지기 때문에 접합성 측면에서 어떠한 구리의 사용도 바람직하다고 볼 수 있다.

[0216] 또한, 도 30을 참조하면, 동일한 온도 및 압력에서 산화 처리를 수행하더라도, 산화 처리 시간에 따라 구리 산화물의 컬러가 달라지는 것을 볼 수 있다.

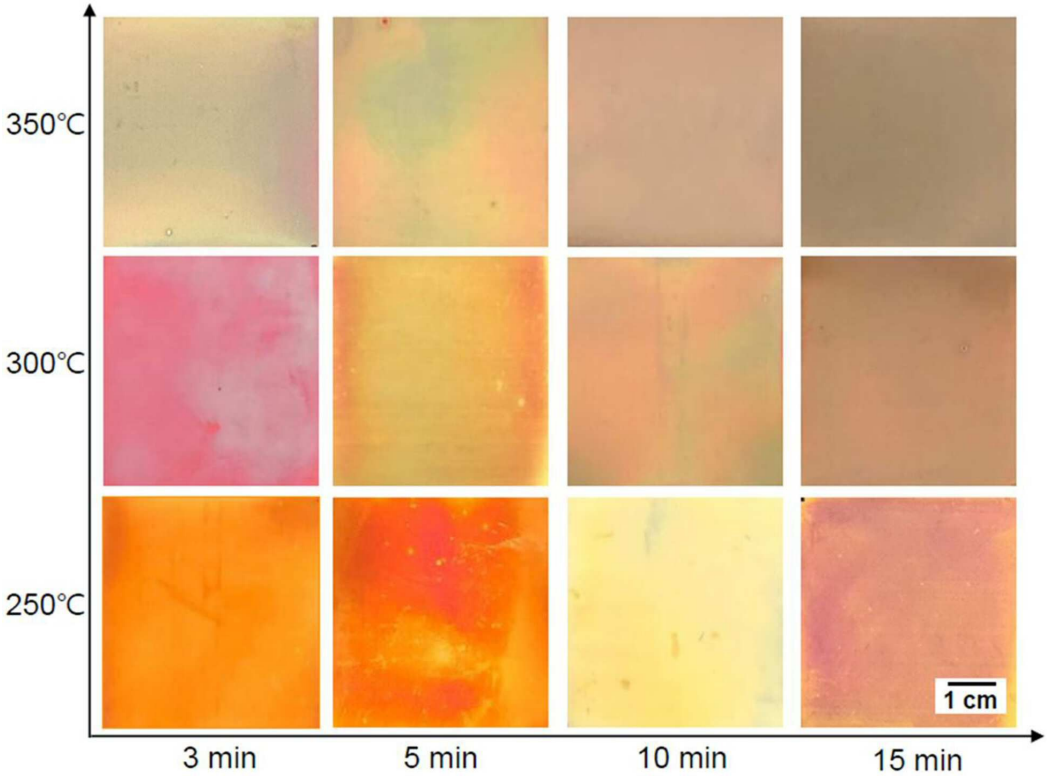
[0218] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시 예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시 예를 설명하면서 본 발명의 구성에 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성에 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

도면

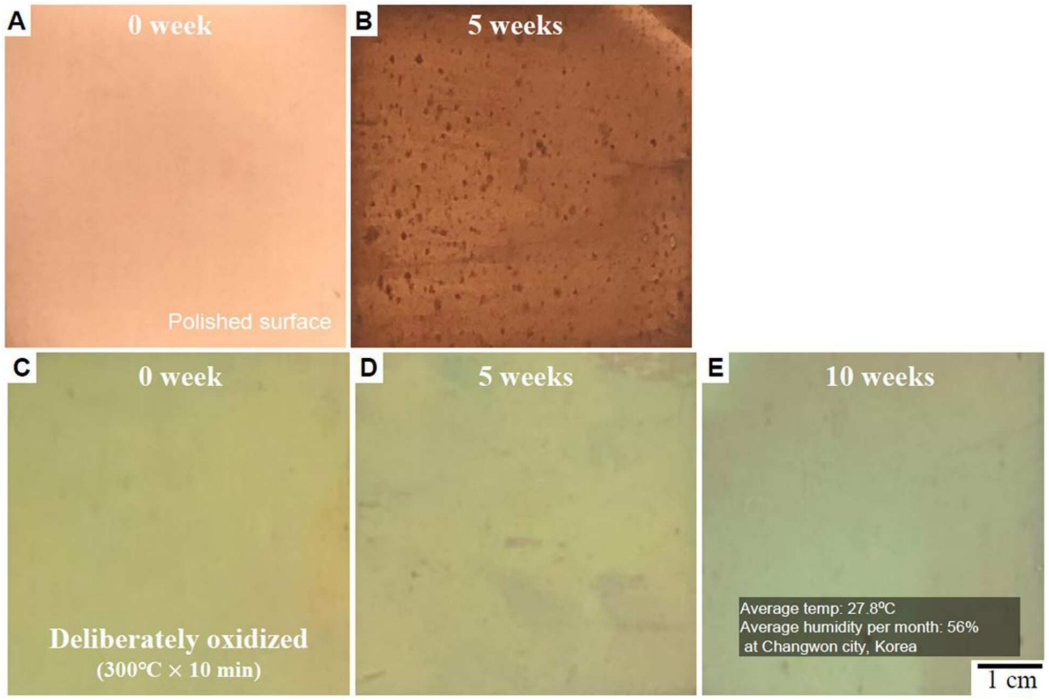
도면1



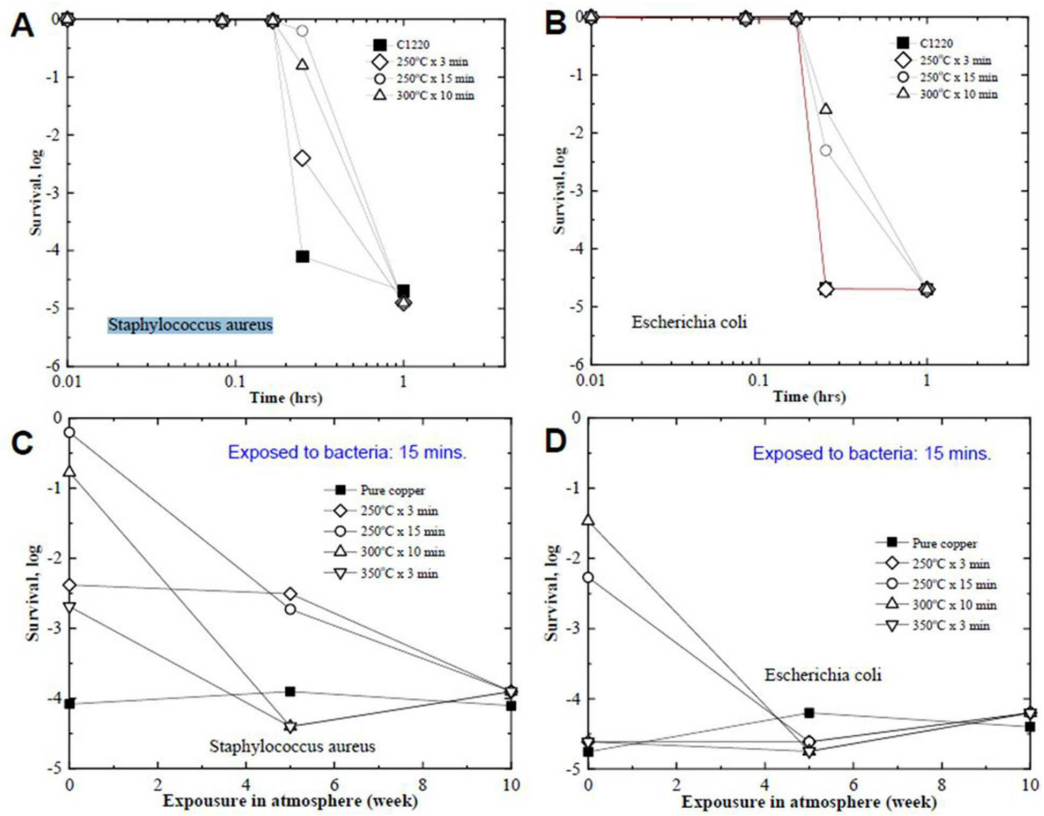
도면2


350°C
300°C
250°C
1 cm
3 min
5 min
10 min
15 min

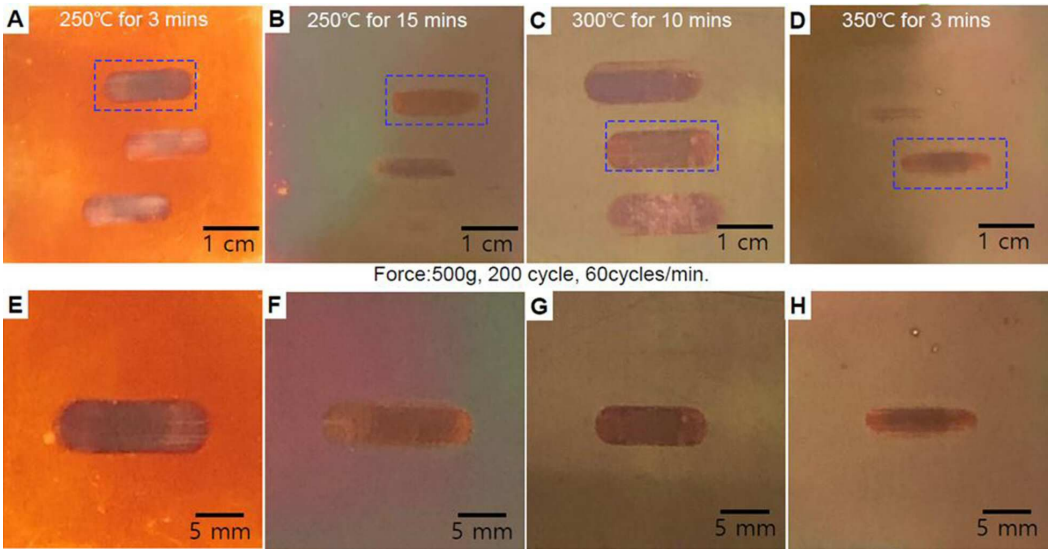
도면3


A
0 week
Polished surface
B
5 weeks
C
0 week
Deliberately oxidized
(300°C × 10 min)
D
5 weeks
E
10 weeks
Average temp: 27.8°C
Average humidity per month: 56%
at Changwon city, Korea
1 cm

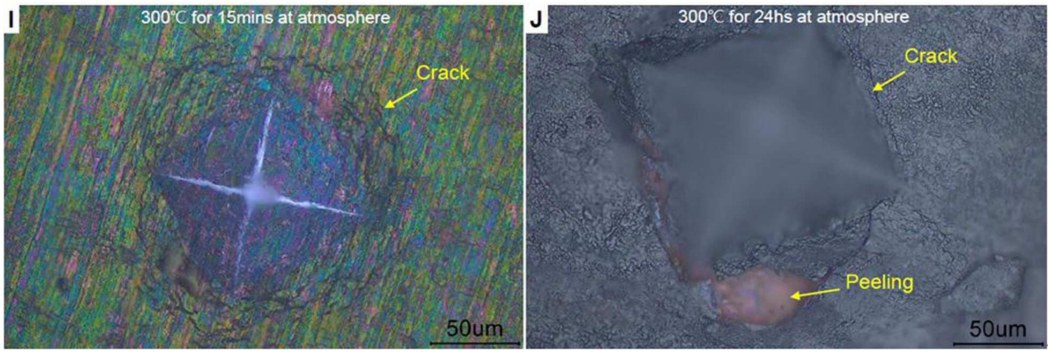
도면4


A
B
C
D
C1220
250°C x 3 min
250°C x 15 min
300°C x 10 min
Survival, log
Time (hrs)
Staphylococcus aureus
Escherichia coli
Exposed to bacteria: 15 mins.
Pure copper
250°C x 3 min
250°C x 15 min
300°C x 10 min
350°C x 3 min
Expousure in atmosphere (week)

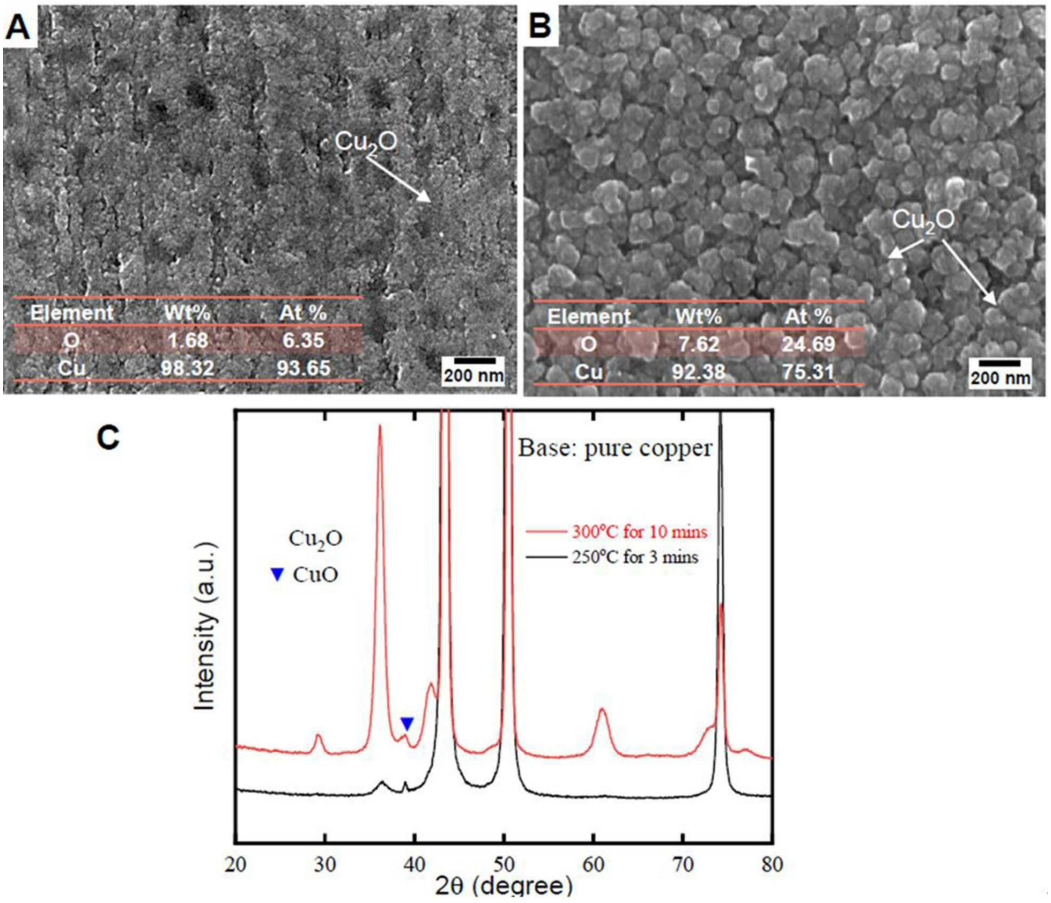
도면5


A 250°C for 3 mins
B 250°C for 15 mins
C 300°C for 10 mins
D 350°C for 3 mins
1 cm
Force:500g, 200 cycle, 60cycles/min.
E
F
G
H
5 mm

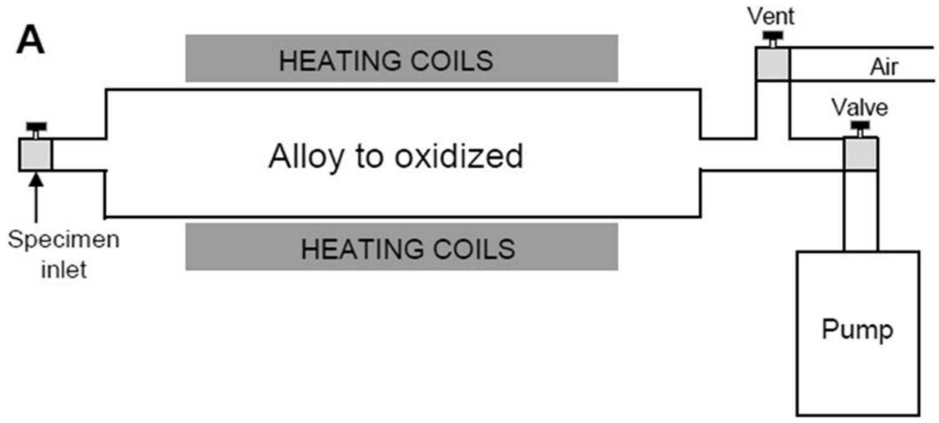
도면6


I
300℃ for 15mins at atmosphere
Crack
50um
J
300℃ for 24hs at atmosphere
Crack
Peeling
50um

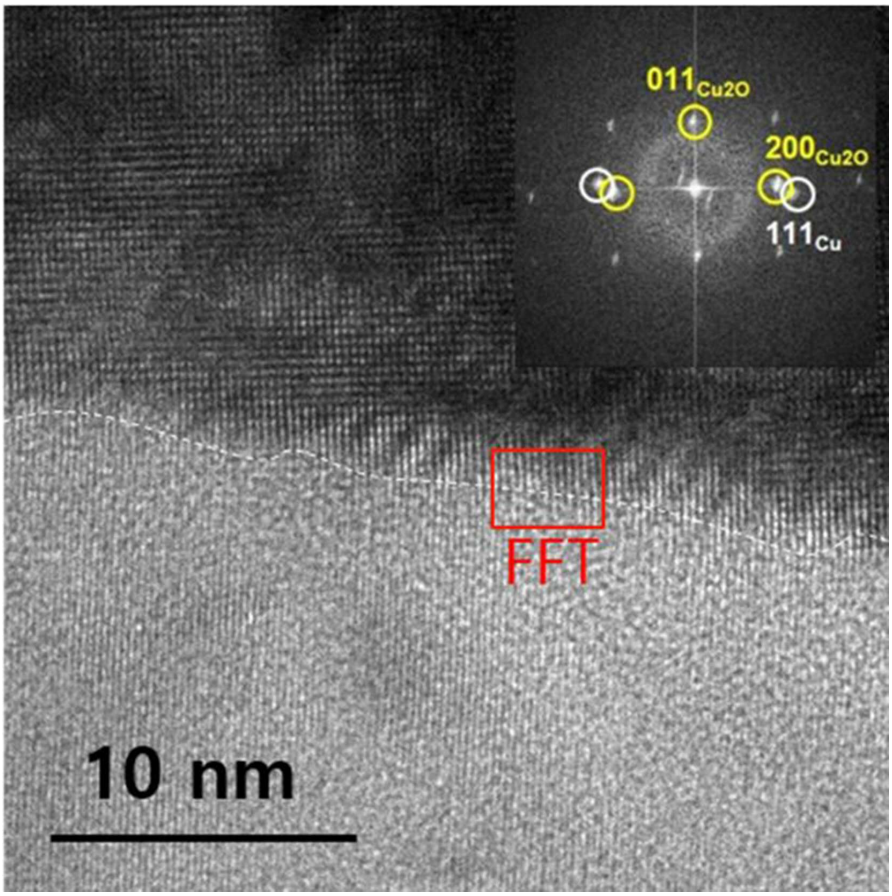
도면7


A
Cu2O
Element Wt% At %
O 1.68 6.35
Cu 98.32 93.65
200 nm
B
Cu2O
Element Wt% At %
O 7.62 24.69
Cu 92.38 75.31
200 nm
C
Base: pure copper
300°C for 10 mins
250°C for 3 mins
Cu2O
CuO
Intensity (a.u.)
20 30 40 50 60 70 80
2θ (degree)

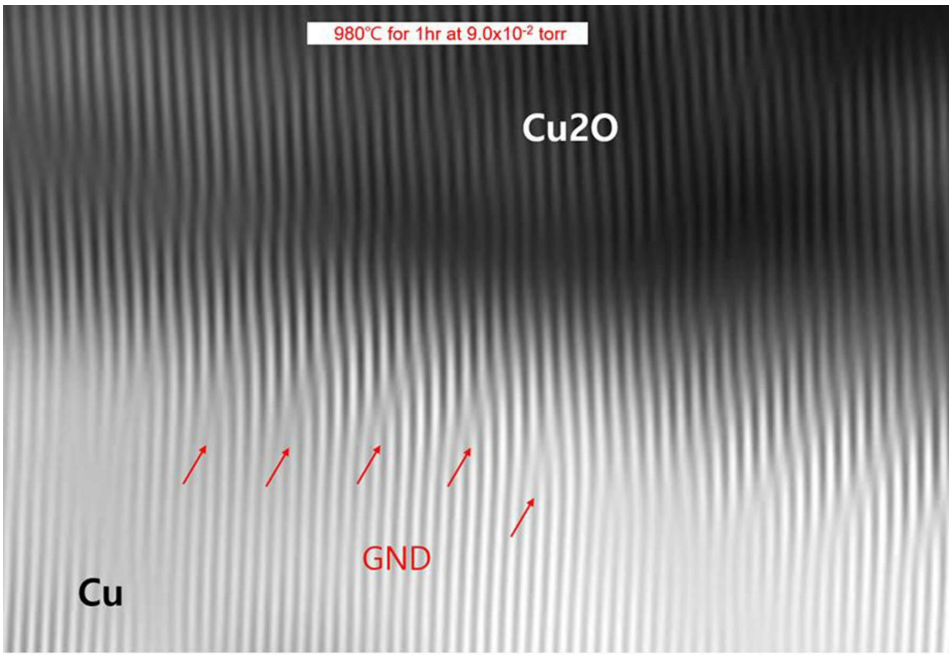
도면8


A
HEATING COILS
Vent
Air
Valve
Alloy to oxidized
Specimen
inlet
HEATING COILS
Pump

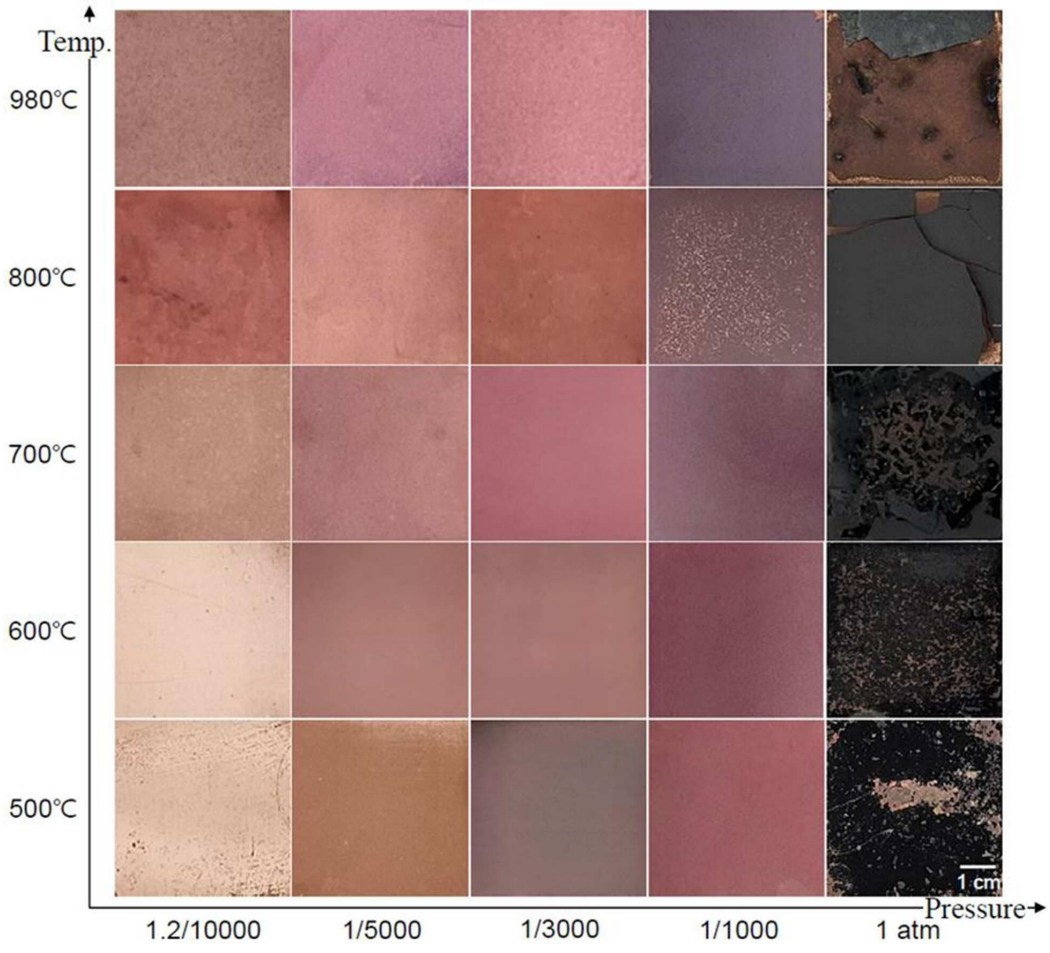
도면9


011Cu2O
200Cu2O
111Cu
FFT
10 nm

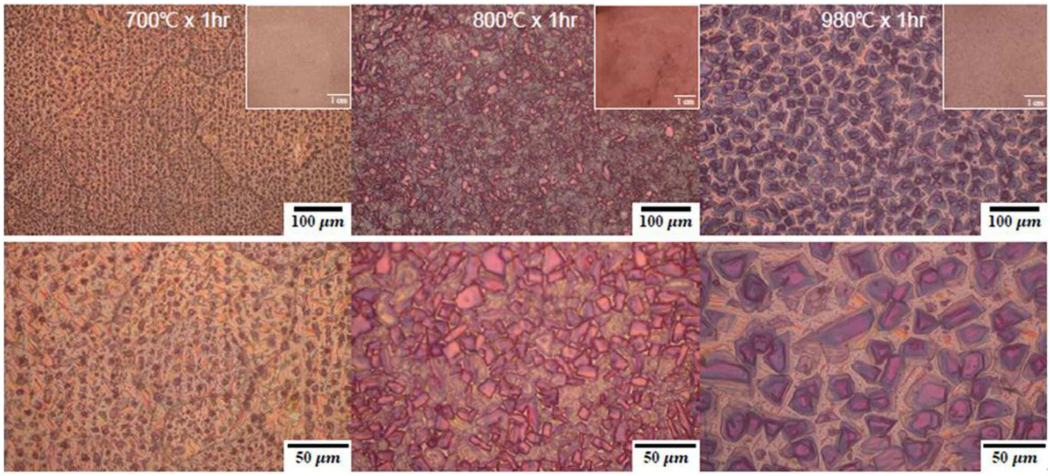
도면10


980℃ for 1hr at 9.0x10-2 torr
Cu2O
GND
Cu

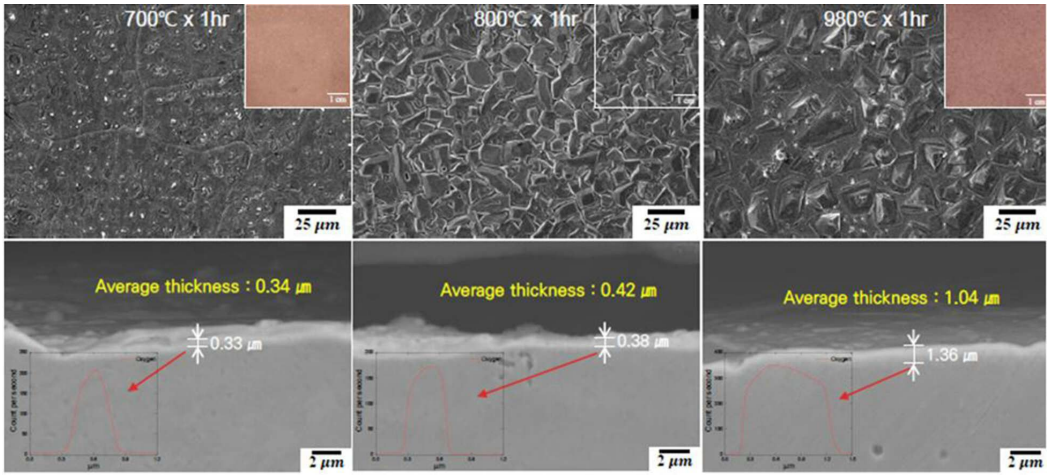
도면11


Temp.
980℃
800℃
700℃
600℃
500℃
1 cm
Pressure
1.2/10000
1/5000
1/3000
1/1000
1 atm

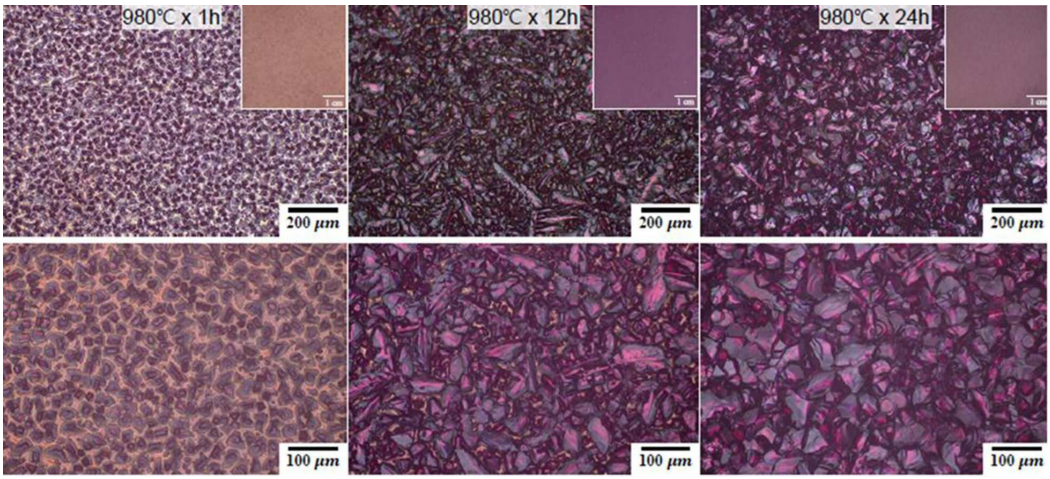
도면12



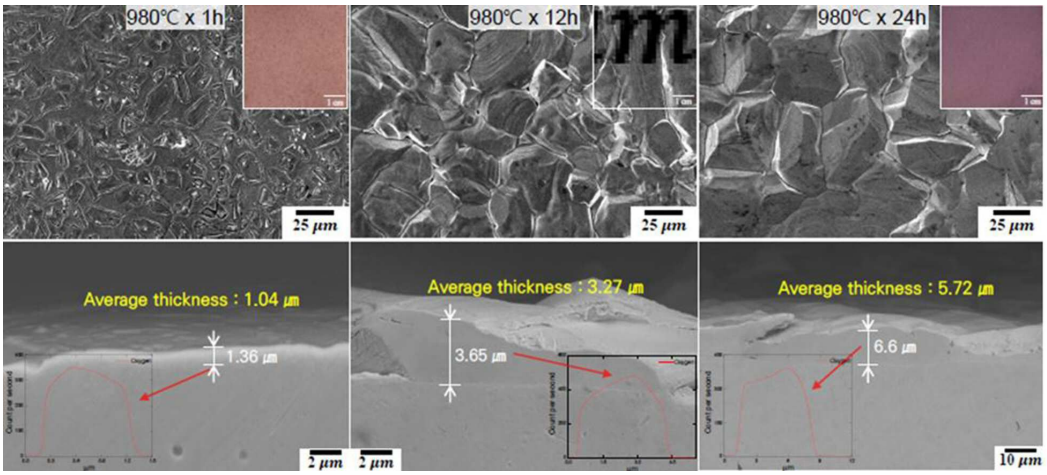
도면13



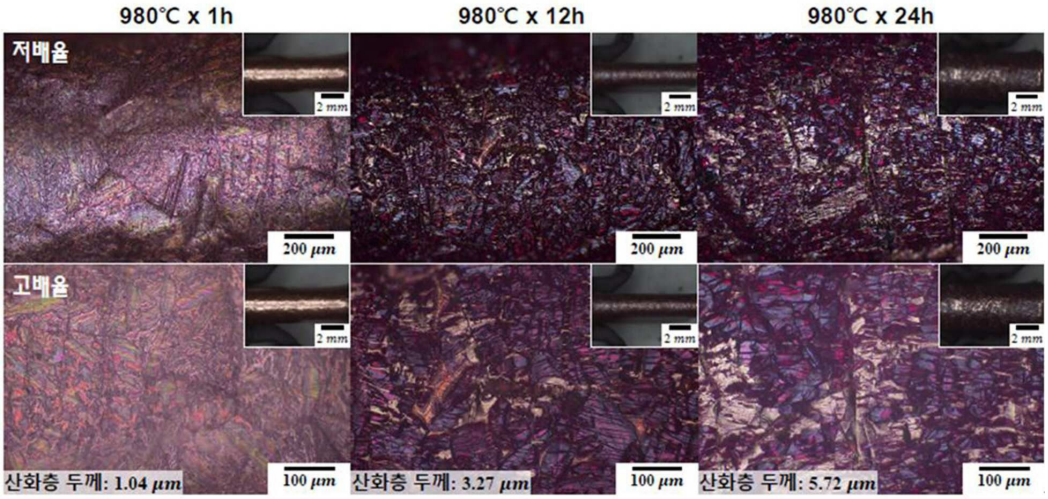
도면14



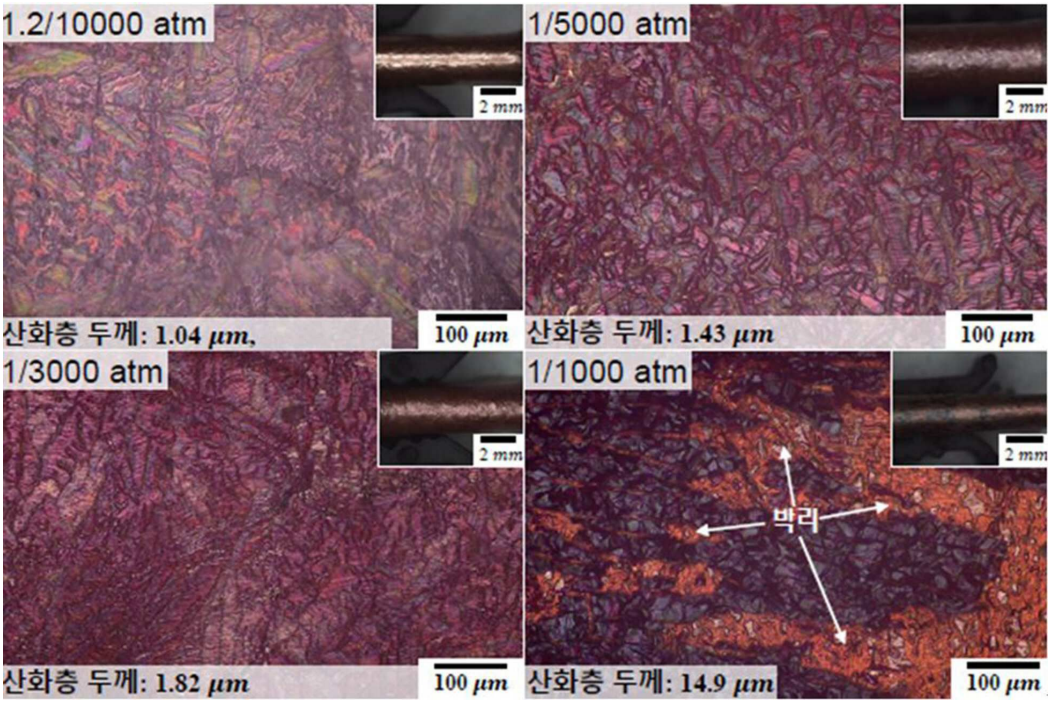
도면15


980℃ x 1h
980℃ x 12h
980℃ x 24h
25 μm
Average thickness : 1.04 μm
1.36 μm
Average thickness : 3.27 μm
3.65 μm
Average thickness : 5.72 μm
6.6 μm
2 μm
10 μm

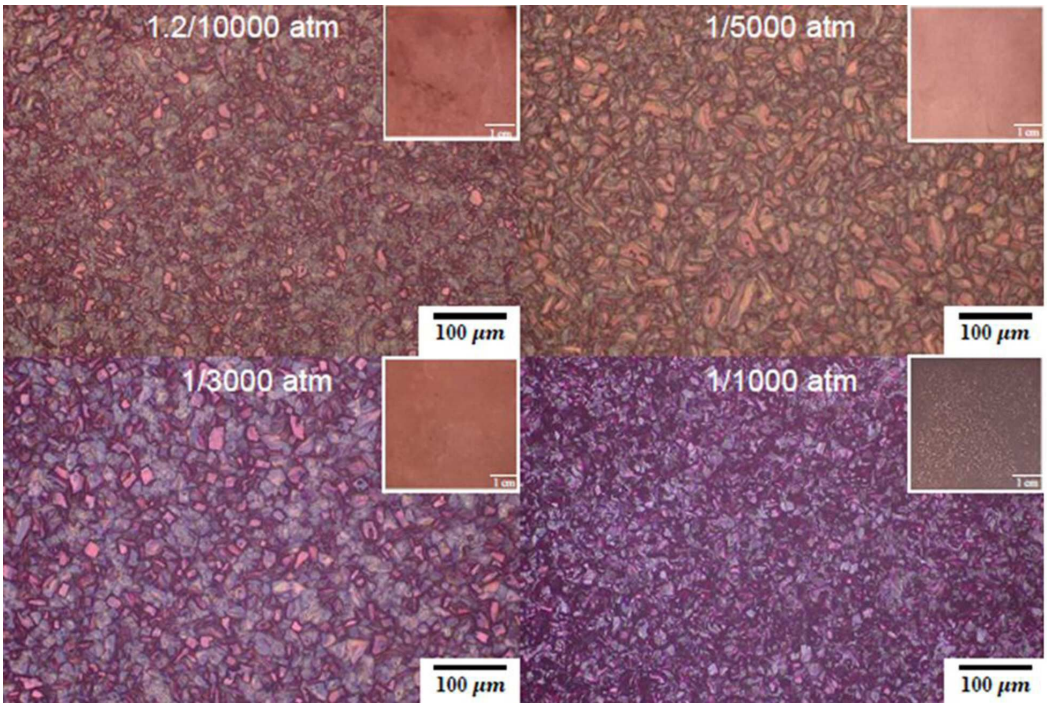
도면16


980℃ x 1h
980℃ x 12h
980℃ x 24h
저배율
고배율
2 mm
200 μm
100 μm
산화층 두께: 1.04 μm
산화층 두께: 3.27 μm
산화층 두께: 5.72 μm

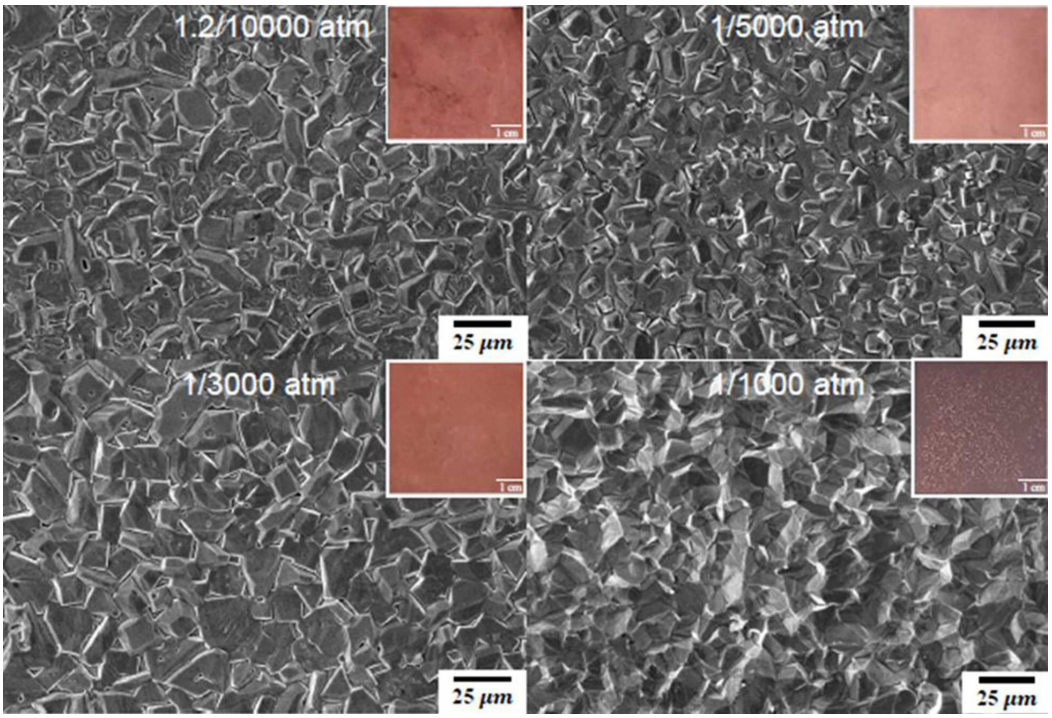
도면17


1.2/10000 atm
2 mm
100 μm
산화층 두께: 1.04 μm,
1/5000 atm
2 mm
100 μm
산화층 두께: 1.43 μm
1/3000 atm
2 mm
100 μm
산화층 두께: 1.82 μm
1/1000 atm
2 mm
박리
100 μm
산화층 두께: 14.9 μm

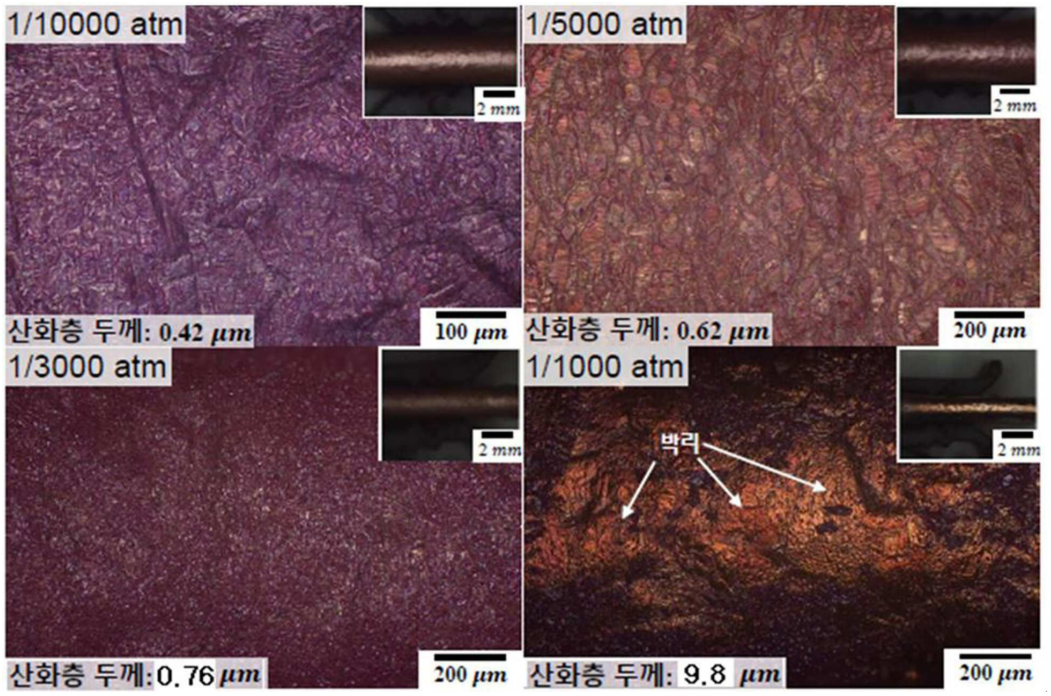
도면18


1.2/10000 atm
100 μm
1/5000 atm
100 μm
1/3000 atm
100 μm
1/1000 atm
100 μm

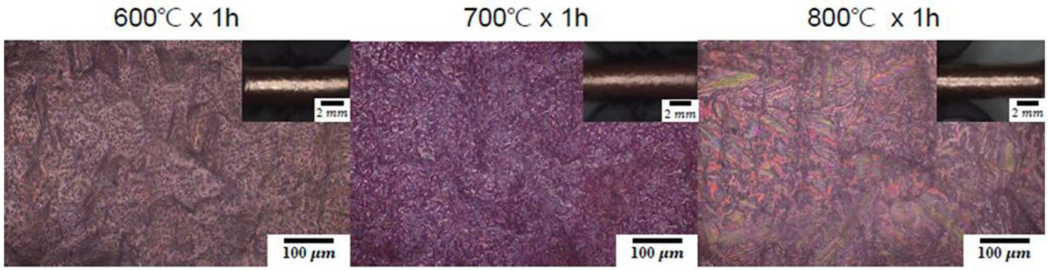
도면19


1.2/10000 atm
1/5000 atm
1/3000 atm
1/1000 atm
25 μm

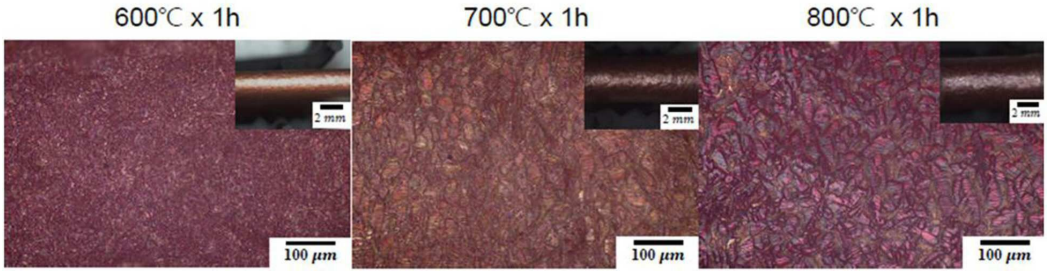
도면20


1/10000 atm
2 mm
산화층 두께: 0.42 μm
100 μm
1/5000 atm
산화층 두께: 0.62 μm
200 μm
1/3000 atm
산화층 두께:0.76 μm
1/1000 atm
박리
산화층 두께: 9.8 μm

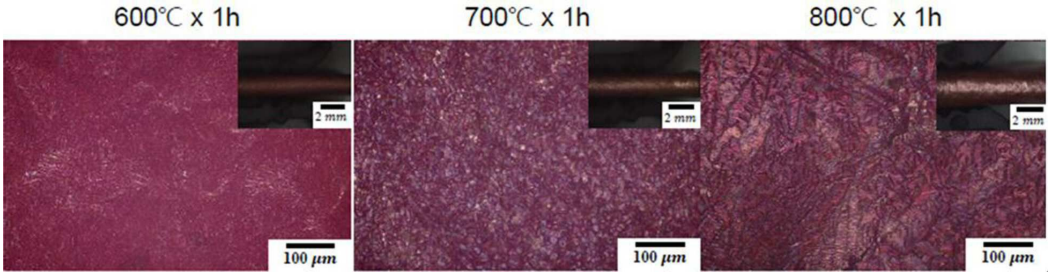
도면21



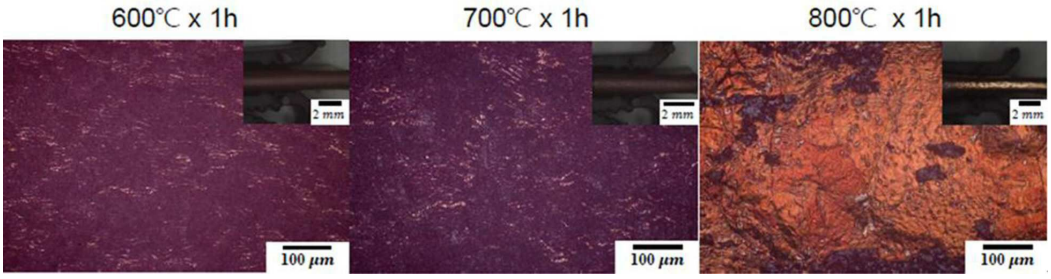
도면22



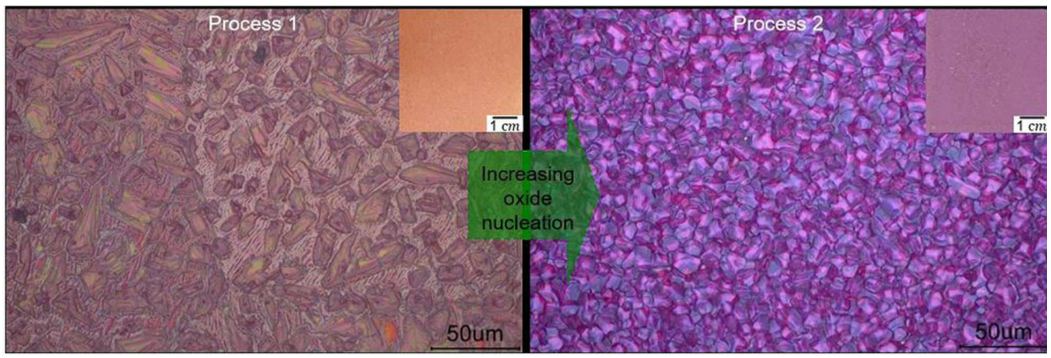
도면23



도면24

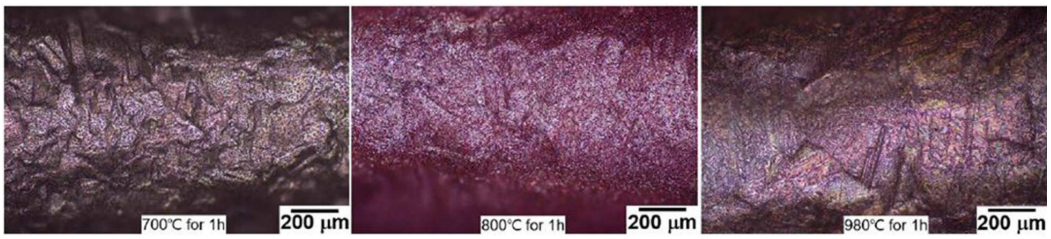


도면25

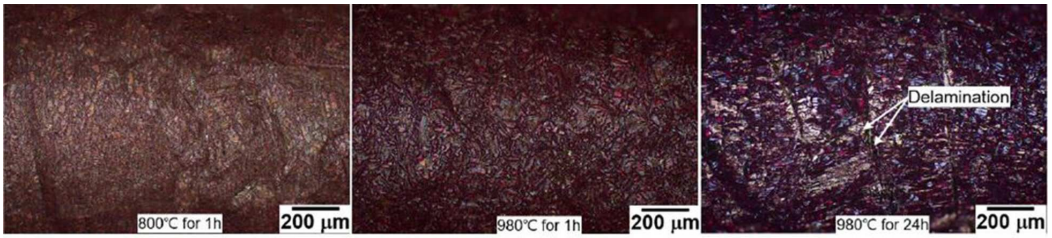


(a) (b)

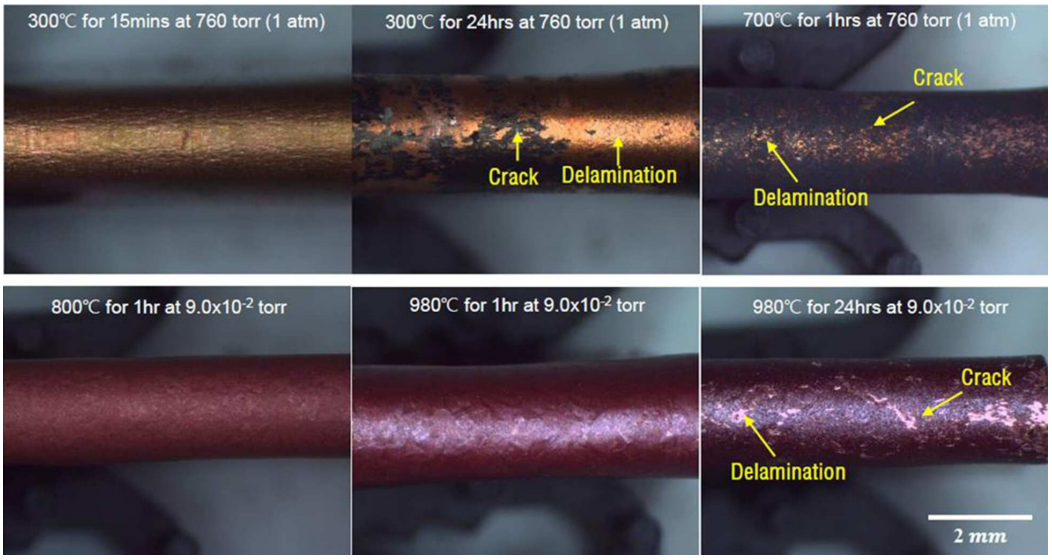
도면26



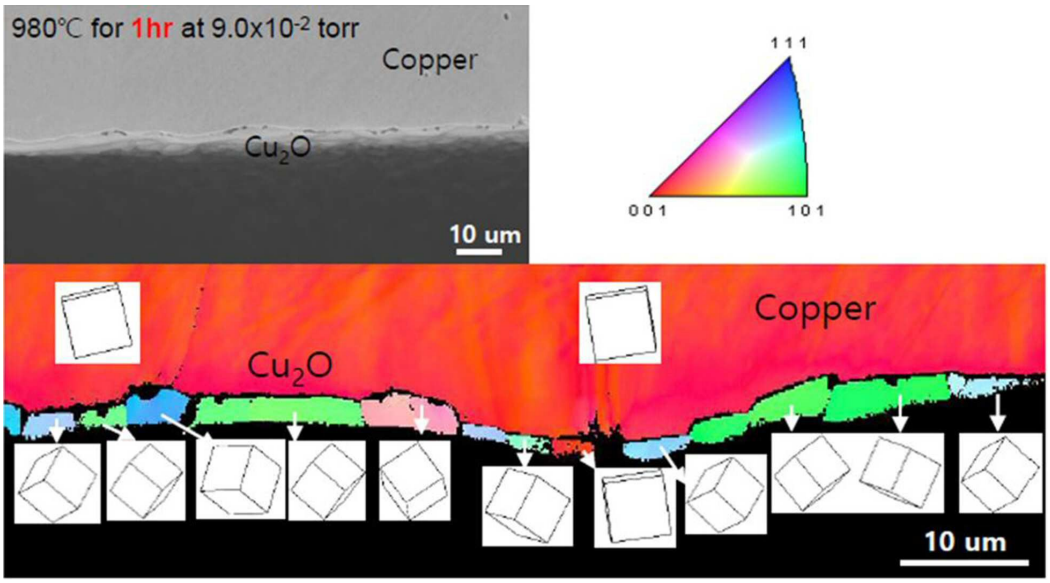
도면27



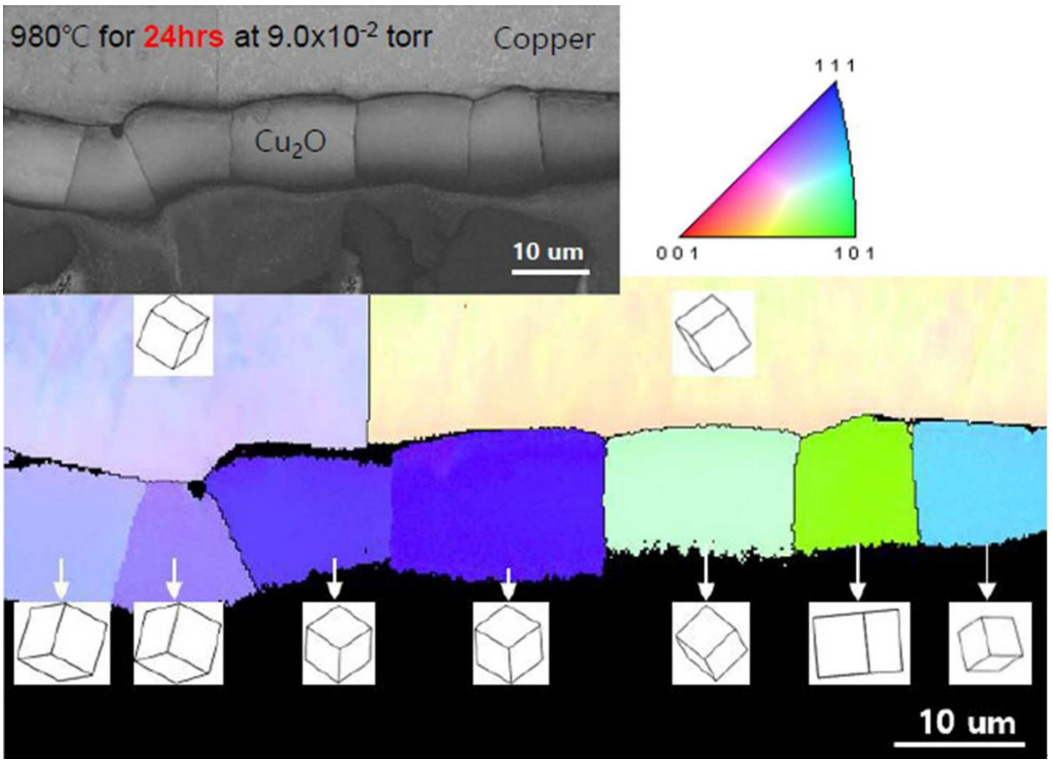
도면28



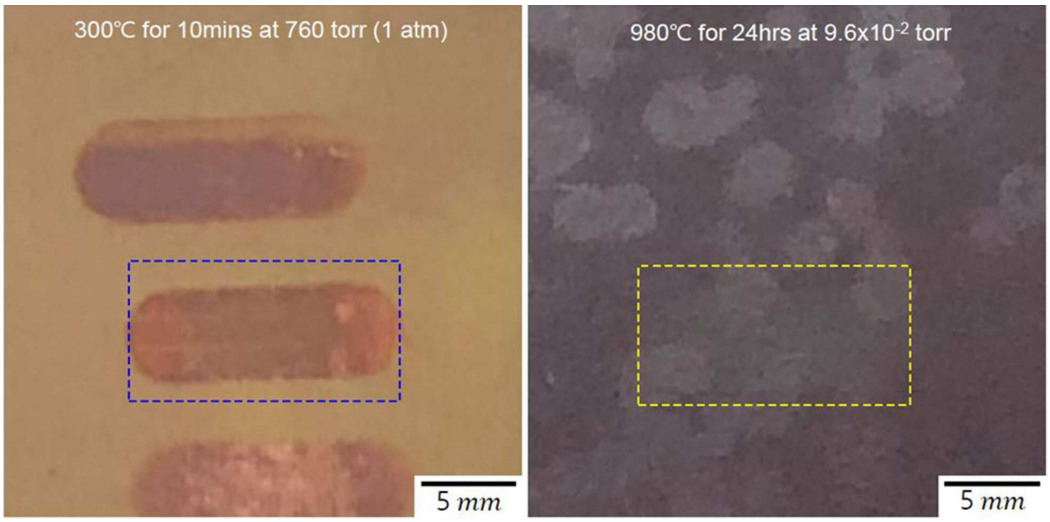
도면29a


980°C for 1hr at 9.0x10-2 torr
Copper
Cu2O
10 um
111
001
101
Copper
Cu2O
10 um

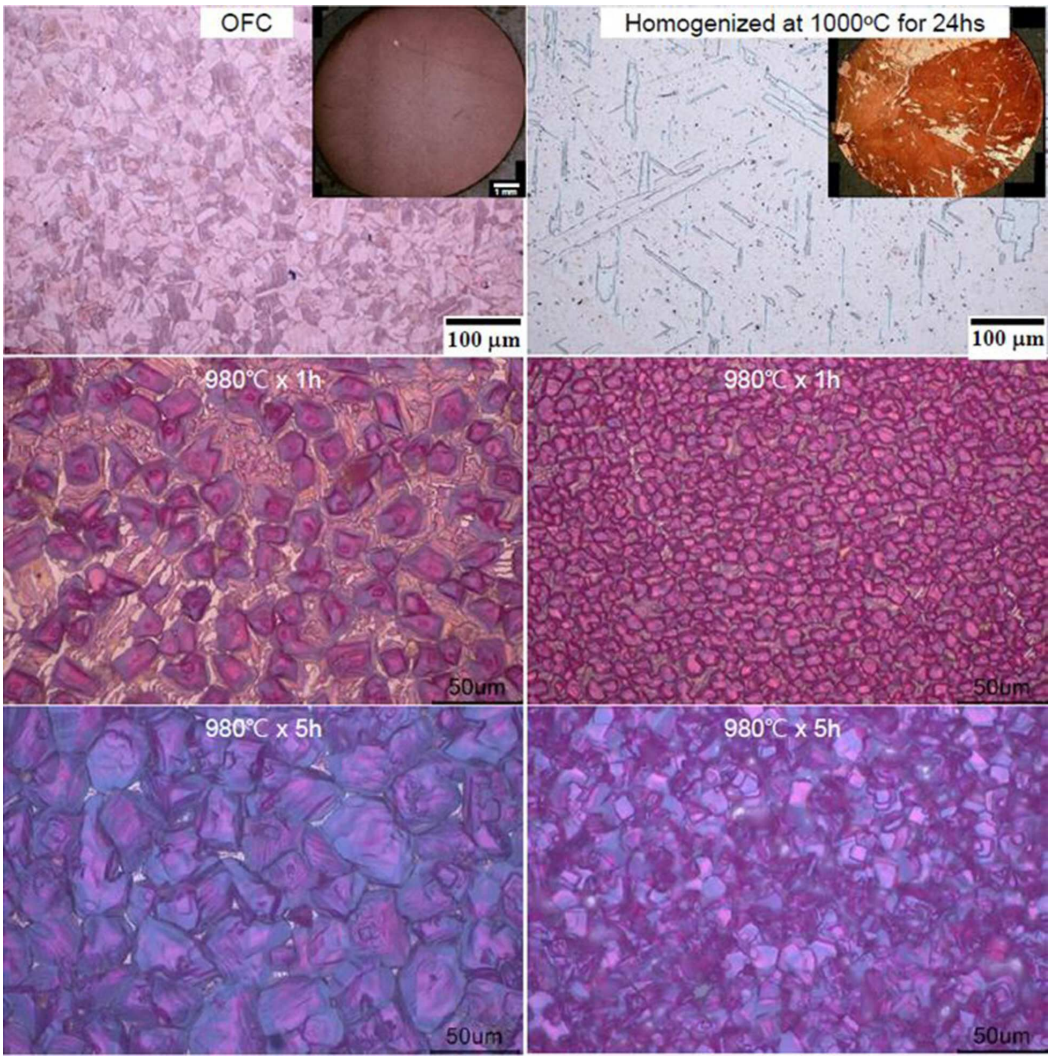
도면29b


980°C for 24hrs at 9.0x10-2 torr
Copper
Cu2O
10 um
111
001
101
10 um

도면30


300℃ for 10mins at 760 torr (1 atm)
5 mm
980℃ for 24hrs at 9.6x10-2 torr
5 mm

도면31


OFC
100 μm
Homogenized at 1000°C for 24hs
100 μm
980℃ x 1h
50um
980℃ x 1h
50um
980℃ x 5h
50um
980℃ x 5h
50um