

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7685553号
(P7685553)

(45)発行日 令和7年5月29日(2025.5.29)

(24)登録日 令和7年5月21日(2025.5.21)

(51)国際特許分類	F I	
C 2 3 C 8/12 (2006.01)	C 2 3 C 8/12	
C 2 2 F 1/00 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 1 1
C 2 2 F 1/08 (2006.01)	C 2 2 F 1/00	6 1 2
	C 2 2 F 1/00	6 1 3
	C 2 2 F 1/00	6 2 3
請求項の数 17 (全31頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2023-89146(P2023-89146)	(73)特許権者	521103510
(22)出願日	令和5年5月30日(2023.5.30)		コリア インスティテュート オブ マテ
(65)公開番号	特開2023-177323(P2023-177323		リアルズ サイエンス
	A)		大韓民国 5 1 5 0 8 キョンサンナムド
(43)公開日	令和5年12月13日(2023.12.13)		チャンウォンシ サンソング チャンウォ
審査請求日	令和5年5月30日(2023.5.30)		ンデロ 7 9 7
(31)優先権主張番号	10-2022-0066837	(74)代理人	100096091
(32)優先日	令和4年5月31日(2022.5.31)		弁理士 井上 誠一
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	ハン・ソンゼオン
			大韓民国 5 1 4 7 1 キョンサンナムド
(31)優先権主張番号	10-2023-0004853		チャンウォンシ ソンソング 3 4 ボンギ
(32)優先日	令和5年1月12日(2023.1.12)		ル オリロ 1 5 1 0 6 棟 2 0 2 号
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)	(72)発明者	アン・ジヒョク
			大韓民国 5 1 5 1 1 キョンサンナムド
(31)優先権主張番号	10-2023-0004855		チャンウォンシ ソンソング 8 7 8 ボン
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 殺菌性銅酸化物の形成方法及び殺菌性銅系物品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅又は銅合金の表面に銅酸化物層を有する銅系物品を製造する方法であって、
銅又は銅合金を 5 0 0 以上の温度及び 1 / 1 0 0 0 a t m 以下の圧力下で酸化処理し、
銅母材上にこれと半整合する銅酸化物層を形成することを特徴とする、
銅酸化物層を有してなる殺菌性・殺ウイルス性銅系物品の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化処理の前に、前記銅又は銅合金を塑性加工するステップをさらに含むことを特
徴とする、

請求項 1 に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 3】

前記酸化処理の際、立方体 (C u b i c) 構造を有する銅酸化物が形成されることを特
徴とする、

請求項 1 に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化処理の際、 C u 2 O が形成されることを特徴とする、

請求項 1 に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 5】

前記酸化処理の際、平均厚さ 5 μ m 以下の銅酸化物層が形成されることを特徴とする、

請求項 1 に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 6】

前記酸化処理は、30分～24時間行われることを特徴とする、
請求項1～5のいずれかに記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 7】

ヒーターと真空ポンプとを備える酸化処理装置内において、銅又は銅合金の表面に銅酸化物層を有する銅系物品を製造する方法であって、

ヒーターを作動して、酸化処理装置の内部を500以上の温度に昇温するステップ；
前記酸化処理装置内に銅又は銅合金を投入するステップ；及び、

真空ポンプを作動して、前記酸化処理装置の内部を1/1000atm以下の圧力になるように減圧するステップ；を含み

銅母材上にこれと半整合する銅酸化物層を形成することを特徴とする、
銅酸化物層を有してなる殺菌性・殺ウイルス性銅系物品の製造方法。

10

【請求項 8】

前記銅母材上にこれと半整合する銅酸化物層を形成する工程の前に、前記銅又は銅合金を塑性加工するステップをさらに含むことを特徴とする、

請求項7に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 9】

前記減圧後、30分～24時間、前記酸化処理装置の内部を500以上の温度及び1/1000atm以下の圧力に保持することを特徴とする、

請求項7又は8に記載の銅系物品の製造方法。

20

【請求項 10】

ヒーターと真空ポンプとを備える酸化処理装置内において、銅又は銅合金の表面に銅酸化物層を有する銅系物品を製造する方法であって、

前記酸化処理装置内に銅又は銅合金を投入するステップ；

真空ポンプを作動して、前記酸化処理装置の内部を1/1000atm以下の圧力になるように減圧するステップ；及び、

ヒーターを作動して、酸化処理装置の内部を500以上の温度に昇温するステップ；を含み、

銅母材上にこれと半整合する銅酸化物層を形成することを特徴とする、
銅酸化物層を有してなる殺菌性・殺ウイルス性銅系物品の製造方法。

30

【請求項 11】

前記銅母材上にこれと半整合する銅酸化物層を形成する工程の前に、前記銅又は銅合金を塑性加工するステップをさらに含むことを特徴とする、

請求項10に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 12】

前記昇温後、30分～24時間、前記酸化処理装置の内部を500以上の温度及び1/1000atm以下の圧力に保持することを特徴とする、

請求項10又は11に記載の銅系物品の製造方法。

【請求項 13】

銅又は銅合金からなる銅母材；及び、

前記銅母材上に形成された銅酸化物層を含み、

前記銅酸化物層は、前記銅母材と半整合であり、

前記銅酸化物層は、0.5μm以上の平均結晶粒サイズの結晶粒を有することを特徴とする、

40

殺菌性・殺ウイルス性銅系物品。

【請求項 14】

前記銅母材は、特定の塑性加工方向に塑性加工されており、前記銅酸化物層は、塑性加工方向並びに銅母材の上部に向かう垂直方向に沿う方向性を有して形成されたことを特徴とする、

請求項13に記載の銅系物品。

50

【請求項 15】

前記銅酸化物層は、立方体 (Cubic) 構造を有することを特徴とする、請求項 13 に記載の銅系物品。

【請求項 16】

前記銅酸化物層は、 Cu_2O を主成分として含むことを特徴とする、請求項 13 に記載の銅系物品。

【請求項 17】

前記銅酸化物層の平均厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載の銅系物品。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅酸化物の形成方法に関し、より詳細は、銅又は銅合金上に殺菌性を有する銅酸化物を形成する方法に関する。

【0002】

また、本発明は、圧延のような塑性加工後、高温及び低圧条件での表面処理を利用した殺菌性銅製品の製造方法に関する。

【0003】

また、本発明は、殺菌性銅系物品に関する。

【背景技術】

20

【0004】

通常、 Cu^{2+} で表される銅イオンは、細胞を構成する各領域を透過して、 O_2^- 、 H_2O_2 、 OH^- などのような活性酸素種を生成することが知られている。

【0005】

これら銅イオンは、次のように作用する：

1) 硫黄、窒素、酸素など、電子密度の高い官能基と結合して、銅塩や銅複合体を生成する。

2) 銅イオンは、呼吸系酵素群である -SH 酵素と結合して酸素の活性が低下し、タンパク質の -SH 基と結合して細胞の負傷をもたらす。

3) 細胞内タンパク質との高い親和性により銅イオン結合タンパク質が形成され、正常タンパク質の生成を妨げる。

30

4) 各種酵素と結合して、活性酸素群を生成する。

5) 細胞質との反応によって銅タンパク質を形成し、代謝機能の阻害、タンパク質合成の妨げ、DNA 損傷などを引き起こす。

6) RNA 合成を阻害する (RNA ポリメラーゼと結合して、転写開始反応を阻害)。

【0006】

これら銅イオンの作用は、銅イオンの効果的な供給によって殺菌、殺ウイルス効果が得られることを意味する。実際、銅イオンは、銀イオンと同様、大腸菌と葡萄状球菌に対する殺菌性に優れていることが知られている。そして、これら銅イオンの殺菌性を各種フィルム製品や取っ手、食器など、手に触れる製品に応用するため多くの研究が行われている。

40

【0007】

但し、銅は、酸化しやすく、大気中に長時間露出した場合、酸化により表面が変色するか剥離する可能性が高い。この場合、銅が有している殺菌性を失いやすい。

【0008】

特許文献 1 では、銅ワイヤにエネルギーを印加して電気爆発し、銅ナノ粉末を形成した後、銅ナノ粉末の表面に $1\sim 3\ \text{nm}$ 厚さの被膜層 (酸化膜) を形成する、抗菌銅ナノ粉末の製造方法が開示されている。

【0009】

特許文献 2 では、 $\text{pH}\ 13.5$ 以上を維持しつつ、苛性ソーダ溶液に塩化銅廃液を添加して、 $50\sim 70$ の温度で、1 時間以上中和反応させて、金属酸化物 (CuO) 粉末を

50

得る、高純度酸化銅の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】韓国公開特許公報第10-2020-0135066号(2020年12月2日付公開)

【文献】韓国公開特許公報第10-2000-0040955号(2000年7月15日付公開)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前述したように、銅は、殺菌性及び殺ウイルス性を有している。但し、銅は、酸化しやすく、大気中に長時間露出した場合、酸化により表面が変色するか剥離する可能性が高い。この場合、銅が有している殺菌性及び殺ウイルス性を失いやすい。

【0012】

本発明が解決しようとする課題は、銅酸化物の組成、形態、露出過程を制御して、各細菌を死滅することができる銅イオンの最小供給濃度以上に銅イオンを提供し、乾燥した表面で銅イオンを効果的に供給することができる、殺菌性銅酸化物を形成する方法を提供することである。

【0013】

また、本発明が解決しようとする課題は、高温及び低圧条件での表面処理を利用した殺菌性銅製品の製造方法を提供することである。

【0014】

また、本発明が解決しようとする課題は、銅に対する付着力に優れ、かつ殺菌性を有する銅酸化物を含む、殺菌性銅系物品を提供することである。

【0015】

また、本発明が解決しようとする課題は、塑性加工された銅母材と銅酸化物との間の接合力に優れ、かつ殺菌性を有する銅製品を提供することである。

【0016】

本発明の課題は、以上で言及した課題に制限されず、言及していない本発明の他の課題及び長所は、下記の説明によって理解することができ、本発明の実施例によってより明らかに理解することができる。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題を解決するため本発明の実施例による銅酸化物の形成方法は、銅又は銅合金の表面に銅酸化物層を形成する方法であって、銅又は銅合金を500以上の温度及び1atm未満の圧力下で酸化処理することを特徴とする。

【0018】

前記酸化処理の前に、前記銅又は銅合金を塑性加工するステップをさらに含むことができる。

【0019】

前記酸化処理は、1/1000atm以下の圧力で行うことができ、1/3000~1/10000atmの圧力で行うことがより好ましい。

【0020】

前記酸化処理の際、立方体(Cubic)構造を有する銅酸化物を形成することができる。

【0021】

前記酸化処理の際、Cu₂Oを形成することができる。

【0022】

前記酸化処理の際、平均厚さ5μm以下の銅酸化物層を形成することができる。

10

20

30

40

50

【0023】

前記酸化処理は、30分～24時間行うことができる。

【0024】

上記課題を解決するため本発明の他の実施例による銅酸化物の形成方法は、ヒーターと真空ポンプとを備える酸化処理装置内において、銅又は銅合金の表面に銅酸化物を形成する方法であって、ヒーターを作動して、酸化処理装置の内部を500以上の温度に昇温するステップ；前記酸化処理装置内に銅又は銅合金を投入するステップ；及び真空ポンプを作動して、前記酸化処理装置の内部を1atm未満の圧力になるように減圧するステップ；を含むことを特徴とする。

【0025】

前記減圧は、前記酸化処理装置の内部が1/1000atm以下の圧力になるように行うことができ、1/3000～1/10000atmの圧力になるように行うことがより好ましい。

【0026】

前記減圧後、30分～24時間、前記酸化処理装置の内部を500以上の温度及び1atm未満の圧力に保持することができる。

【0027】

上記課題を解決するため本発明のさらに他の実施例による銅酸化物の形成方法は、ヒーターと真空ポンプとを備える酸化処理装置内において、銅又は銅合金の表面に銅酸化物を形成する方法であって、前記酸化処理装置内に銅又は銅合金を投入するステップ；真空ポンプを作動して、前記酸化処理装置の内部を1atm未満の圧力になるように減圧するステップ；及びヒーターを作動して、酸化処理装置の内部を500以上の温度に昇温するステップ；を含むことを特徴とする。

【0028】

前記減圧は、前記酸化処理装置の内部が1/1000atm以下の圧力になるように行うことができ、1/3000～1/10000atmの圧力になるように行うことがより好ましい。

【0029】

前記昇温後、30分～24時間の間、前記酸化処理装置の内部を500以上の温度及び1atm未満の圧力に保持することができる。

【0030】

上記課題を解決するため本発明のさらに他の実施例による銅系物品は、銅又は銅合金からなる銅母材と、前記銅母材上に形成された銅酸化物層とを含み、前記銅酸化物層は、前記銅母材と半整合であることを特徴とする。

【0031】

前記銅母材は、特定の塑性加工方向に塑性加工されており、前記銅酸化物層は、塑性加工方向並びに銅母材の上部に向かう垂直方向に沿う方向性を有して形成されたものであってもよい。

【0032】

前記銅酸化物層は、0.5 μ m以上の平均結晶粒サイズを有することができる。好ましくは、前記銅酸化物層は、1～30 μ mの平均結晶粒サイズを有することができる。

【0033】

前記銅酸化物層は、立方体(Cubic)構造を有することができる。

【0034】

前記銅酸化物層は、Cu₂Oを主成分として含むことができる。

【0035】

前記銅酸化物層の平均厚さは、5 μ m以下であってもよい。

【発明の効果】

【0036】

本発明による殺菌性銅酸化物の製造方法によれば、高温及び低圧条件で、銅母材を酸素

10

20

30

40

50

含有ガスと接触して表面処理することにより、銅と銅酸化物層との間に広い半整合界面を形成することができ、その結果、銅母材表面に付着力に優れ、かつ殺菌性を有する銅酸化物層を形成することができる。

【0037】

また、銅酸化物層は、圧延方向と同様の塑性加工方向並びに垂直方向に沿う方向性を有して形成することができる。 Cu_2O は、方向性を有して成長するとき、銅基地と界面反応を起こして、銅表面と銅酸化物層とを強く接合することができる。

【0038】

また、上記のような優れた接合性に起因して、銅母材の表面処理後も、殺菌性銅酸化物層の剥離又はクラックの発生を抑制しつつ、所望の形状に後成形又は後加工することが可能である。

10

【0039】

上述した効果並びに本発明の具体的な効果は、以下の発明を実施するための形態を説明すると共に記述する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】ポリッシングされた銅プレートを百葉箱に置いたときの表面状態を示す図面である。

【図2】ポリッシングされた銅プレートを高温で酸化したときの写真を示した図面である。

【図3】ポリッシングされた直後の銅プレートと、これを高温で酸化した銅プレートとを大気中に長時間露出させたときの写真を示した図面である。

20

【図4】銅酸化物(Cu_2O)の殺菌効果をテストした結果を示した図面である。

【図5】高温で酸化した銅試片等について、消しゴム擦りテストを行った結果を示す図面である。

【図6】高温で酸化した銅試片等について、局所的な塑性変形を加えたときの顕微鏡写真を示した図面である。

【図7】高温で銅試片等のSEM写真とX線回折分析の結果を示した図面である。

【図8】本発明の実施例による殺菌性銅酸化物の製造装置を概略的に示した図面である。

【図9】銅と銅酸化物との間の界面関係を示した図面である。

【図10】図9のFFTを示したものであって、銅と銅酸化物との間の半整合関係を示す図面である。

30

【図11】ハウジング内部の圧力と温度を変化させて、1時間酸化した銅の写真を示した図面である。

【図12】研磨したリン脱酸銅を様々な温度で酸化処理したときに形成された銅酸化物表面の顕微鏡写真を示した図面である。

【図13】研磨したリン脱酸銅を様々な温度で酸化処理したときに形成された銅酸化物の表面及び側面の顕微鏡写真を示した図面である。

【図14】研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理したときに形成された銅酸化物表面の顕微鏡写真を示した図面である。

【図15】研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理したときに形成された銅酸化物の表面及び側面の顕微鏡写真を示した図面である。

40

【図16】研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図17】研磨したリン脱酸銅を980 及び様々な圧力で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図18】研磨したリン脱酸銅を800 及び様々な圧力で酸化処理した顕微鏡写真である。

【図19】図18の写真を高配率に拡大した顕微鏡写真である。

【図20】研磨したリン脱酸銅を800 及び様々な圧力で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

50

【図21】研磨したリン脱酸銅を1.2 / 10000 atm及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図22】研磨したリン脱酸銅を1 / 5000 atm及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図23】研磨したリン脱酸銅を1 / 3000 atm及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図24】研磨したリン脱酸銅を1 / 1000 atm及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【図25】(a)ハウジング内部を減圧した後に昇温する条件で酸化処理する条件、及び(b)ハウジング内部を昇温した後、試片の投入及び減圧する条件で酸化処理するとき、酸化物の核生成程度を示した図面である。

10

【図26】銅試片が配置されたハウジング内部を減圧した後に昇温する条件で、銅試片を1時間酸化処理したときの写真を示した図面である。

【図27】ハウジング内部を昇温した後、試片の投入及び30秒減圧する条件下で、銅試片を酸化処理したときの写真を示した図面である。

【図28】様々な条件で酸化処理された銅試片等について曲げテストした結果を示した図面である。

【図29a】980 で、1.2 / 10000 atmで、1時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの間の界面を示した図面である。

【図29b】980 で、1.2 / 10000 atmで、24時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの間の界面を示した図面である。

20

【図30】300 で、1 atmで酸化処理した銅試片と、980 で、1.1 / 30000 atmで酸化処理した銅試片の消しゴムテスト結果を示す写真である。

【図31】無酸素銅(左側)とリン脱酸銅(右側)を高温及び低圧条件で酸化処理したときの表面を示す顕微鏡写真である。

【図32】断面積減少90%の条件で圧延された無酸素銅について、(a)真空化した状態で、980 に加熱して、1.2 / 10000 atmで、12時間表面処理した場合と、(b)980 に加熱した後に真空化して、1.2 / 10000 atmで、1時間表面処理した場合の結果を示した図面である。

【図33】断面積減少90%の条件で圧延された無酸素銅について、980 に加熱した後に真空化して、1.2 / 10000 atmで、1時間表面処理した場合の顕微鏡写真を示した図面である。

30

【図34】断面積減少90%の条件で圧延された無酸素銅について、980 に加熱した後に真空化して、1.2 / 10000 atmで、1時間表面処理した場合の顕微鏡写真を示した図面である。

【図35】断面積減少90%の条件で圧延された無酸素銅について、980 に加熱した後に真空化して、1.2 / 10000 atmで、1時間表面処理した場合の顕微鏡写真を示した図面である。

【図36】断面積減少90%の条件で圧延された無酸素銅について、980 に加熱した後に真空化して、1.2 / 10000 atmで、1時間表面処理した場合の顕微鏡写真を示した図面である。

40

【図37】90%の面積減少率の条件で冷間圧延された銅母材(無酸素銅)上に980 で、12時間表面処理して形成された銅酸化物層をナイフで剥離したときの表面写真及びIPF mapを示した図面である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

前述した目的、特徴及び長所は、詳細に後述され、これによって、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明の技術的思想を容易に実施することができる。本発明を説明するにあたり、本発明に係る公知の技術に関する具体的な説明が本発明の要旨を曖昧にすると判断される場合には詳細な説明を省略する。

50

【 0 0 4 2 】

以下では、添付の図面を参照して、本発明による殺菌性銅酸化物の形成方法及び殺菌性銅系物品の好ましい実施例を詳説することとする。

【 0 0 4 3 】

図 1 は、ポリッシングされた銅プレートを平均温度 27.8、平均相対湿度 56% の百葉箱に置いたときの表面状態を示すものであって、(a) ポリッシングされた直後、(b) 5 週経過後、及び (c) 10 週経過後の写真を示したものである。

【 0 0 4 4 】

図 1 から分かるように、銅は、酸化しやすく、銅が大気中に長時間露出すると、酸化により表面が変色するか剥離する。

【 0 0 4 5 】

図 2 は、ポリッシングされた銅プレートを 250、300 及び 350 で、3分、5分、10分、及び 15 分間放置したときの写真を示したものである。

【 0 0 4 6 】

図 2 を参照すると、高い温度で銅が早く酸化し、酸化層の厚さが増加するにつれて、表面の色が変化することが分かる。

【 0 0 4 7 】

図 3 は、ポリッシングされた銅プレートと、300 で、10 分間酸化させた銅プレートとを大気中に長時間露出したときの写真を示したものである。

【 0 0 4 8 】

図 3 を参照すると、(a) ポリッシング直後の写真と、(b) 平均温度 27.8、平均相対湿度 56% の大気中に 5 週間放置したときの写真とを比較すると、銅を大気中に長時間露出させると、変色が起こり、銅との接合性に弱い酸化層が生成することが分かる。他方、(c) ポリッシングされた銅プレートを 300 で、10 分間酸化させた直後の写真と、(d) これを平均温度 27.8、平均相対湿度 56% の大気中に 5 週間放置したときの写真と、(e) 同一条件で 10 週間放置したときの写真と、を比較すると、高い温度で酸化させた銅は、大気中に長時間露出しているにもかかわらず、変色並びにさらなる酸化が起こっていないことが分かる。

【 0 0 4 9 】

すなわち、高温で意図的に生成させた銅酸化物 (Cu_2O) 層は、変色と剥離を防止し、大気中に長時間露出しているにもかかわらず、変色、剥離が起っておらず、殺菌性を有する保護被膜としての適用が可能である。

【 0 0 5 0 】

図 4 は、銅酸化物 (Cu_2O) 層の殺菌効果をテストした結果を示したものである。より具体的に、標準 JIS Z 2801 によって、(a) 黄色葡萄状球菌 (*Staphylococcus aureus*) 及び (b) 大腸菌 (*Escherichia coli*) に対する殺菌テストを行った結果と、銅酸化物層を大気中に長時間露出した後、15 分間、(c) 黄色葡萄状球菌及び (d) 大腸菌に露出させる方法により殺菌テストを行った結果を示したものである。

【 0 0 5 1 】

図 4 を参照すると、酸化した銅は、黄色葡萄状球菌及び大腸菌に接触したとき、菌を死滅する効果を有することが分かる。特に、図 4 の (c) 及び (d) を参照すると、高温で酸化した銅を大気中に長時間露出させても、殺菌性が変化することなく、却って増加することが分かる。

【 0 0 5 2 】

図 5 は、高温で酸化した銅について消しゴム擦りテストを行った結果を示すものであって、試片等は、(A)、(E) 250 で 3 分、(B)、(F) 250 で 15 分、(C)、(G) 300 で 10 分、(D)、(H) 350 で 3 分間酸化されている。

【 0 0 5 3 】

消しゴム擦りテストは、試片 (A) ~ (D) の場合、質量 : 500 g、サイクル数 : 2

10

20

30

40

50

00サイクル、速度：60サイクル/分の条件で行っており、試片(E)～(H)の場合、質量：700g、サイクル数：1000サイクル、速度：60サイクル/分の条件で行っており、最終テスト後の試片等の写真を図5に示した。図5の(A)～(D)の四角点線部分は、(E)～(H)の拡大した部分に対応する。

【0054】

図5を参照すると、消しゴム擦りテストを行った場合、高温で酸化した膜は、剥がれていることが分かる。

【0055】

前述した図3並びに図5を参照すると、高温で生成された銅酸化物層は、大気中に長時間露出したときに生成された銅酸化物層に比べて、相対的に変色及び剥離に強いものの、比較的少ない力でも表面が剥離する問題点を有すると言える。

10

【0056】

図6は、(I)300の大気中で15分間酸化した銅試片、及び(J)300の大気中で24時間酸化した銅試片について、局所的な塑性変形を加えたときの顕微鏡写真を示したものである。局所的な塑性変形条件は、1Kg負荷を用いた硬度テストである。

【0057】

図6を参照すると、高温酸化した銅表面に局所的な塑性変形を加えた場合、酸化膜のクラック(crack)と剥離(peeling)が発生していることが分かる。

【0058】

すなわち、高温で形成された銅酸化物層は、自然酸化した銅酸化物層に比べて、相対的に良好な接合性を示すものの、比較的少ない力でもクラック及び剥離などの現象が発生するところ、銅酸化物層の接合性を向上させる必要性が台頭する。

20

【0059】

図7は、(a)250で3分間酸化した銅試片のSEM写真、(b)300で10分間酸化した銅試片のSEM写真、(c)これらX線回折分析の結果を示したものである。

【0060】

図7を参照すると、高温で酸化した銅は、ほとんどの部分がCu₂Oであるのが観察された。ところが、高温酸化の際に生成されたCu₂Oは、粒状を有し、これは、図7の(b)でより明確に示される。高温酸化時に生成されたCu₂Oが粒状を有するということは、銅表面と酸化物表面とが緻密かつ均一に結合されていないことを意味する。よって、銅酸化物と銅とが緻密に結合されていれば、接合性は増加するだろう。

30

【0061】

銅或いは銅酸化物の場合、次のように殺菌性を有することが知られている。

$Cu > Cu_2O > CuO >> Fe_xCu_yS > CuS \quad Cu_5FeS_4 \quad Cu_5SO_4(OH)_6 \quad Cu_2CO_3(OH)_2$

【0062】

すなわち、銅が殺菌性が最も高く、その次、Cu₂O(赤色)、CuO(濃い灰色)の順に高い殺菌性を示す。但し、安定性の高いCuS、Cu₅FeS₄、Cu₅SO₄(OH)₆、Cu₂CO₃(OH)₂は、非常に低い殺菌性を示す。

【0063】

銅を大気中に長時間放置したとき、様々な酸化物が生成されるものの、CuOとCu₂O、特に、Cu₂Oを生成させることが殺菌性に有利であると言える。Cu₂Oは、低い温度、高い気圧で、それから低い気圧及び高い温度で良く生成されることが知られている。

40

【0064】

上述したように、大気中に高温で生成される銅酸化物(Cu₂O)層は、殺菌性を有しており、大気中に長時間露出しても殺菌性を維持し、耐変色性及びさらなる酸化抑制効果を有する。但し、銅酸化物層と銅との弱い接合性により、外部の力によってクラックが発生しやすいか剥離する問題点がある。この点、殺菌性を有する銅酸化物(Cu₂O)層を銅に強く接合させて、実際に殺菌が求められる製品への応用を可能にする方法が求められる。

50

【 0 0 6 5 】

本発明の発明者らは、長い研究のあげく、銅酸化物を製造するため温度及び圧力の制御、特に、高温及び低圧（真空）で酸素が存在する条件で表面処理を行うと、純粋な銅表面又は銅を母材とした銅合金表面に、殺菌性に優れた銅酸化物を緻密に生成させる方法を見出した。

【 0 0 6 6 】

図 8 は、本発明の実施例による殺菌性銅酸化物の形成方法に用いられる酸化処理装置を概略的に示したものである。

【 0 0 6 7 】

図 8 に示された酸化処理装置は、ハウジング、気体流入口、ヒーター、及び真空ポンプを含む。

10

【 0 0 6 8 】

ハウジング内部には銅又は銅合金が配置される。図 8 には、水平型構造を有するチューブタイプのハウジングの例を示しているものの、垂直型構造を有するチャンバタイプのハウジングも用いることができる。ハウジングは、高温に耐えられるセラミックや金属材質から形成することができる。

【 0 0 6 9 】

銅又は銅合金が常温でハウジング内部に配置された状態で、昇温及び減圧を行うことができる。例えば、昇温が先に行われ、その後、減圧が行われてもよい。逆に、減圧が先に行われ、その後、昇温が行われてもよい。他の例として、昇温途中で減圧が行われてもよい。他の例として、ハウジング内部が昇温した状態で、銅又は銅合金がハウジング内部に投入され、その後、ハウジング内部の減圧が行われてもよい。さらに他の例として、ハウジング外部も真空中に維持される場合、ハウジング内部が減圧された状態で、真空を破ることなく、銅又は銅合金がハウジング内部に投入され、その後銅又は銅合金の昇温が行われてもよい。

20

【 0 0 7 0 】

気体流入口は、ハウジング内部に酸素を含む気体が流入する部分である。酸素を含む気体は、代表的に空気（Air）であってもよく、この他にも、酸素ガスやオゾンガスのような他の酸素含有ガスを用いることができる。図 8 では、気体流入口がハウジングとポンプに繋がるラインに配置されている例を示しているが、気体流入口は、ハウジングのどちらに配置されても良い。

30

【 0 0 7 1 】

ヒーターは、銅又は銅合金を 500 以上に加熱するためのものである。図 8 では、ヒーティングコイル型ヒーターがハウジング外部に配置された例を示しているが、ヒーターは、銅又は銅合金が安着した部品に配置されるなど、異なる形態にハウジングの内部及び/又は外部に配置されていてもよい。

【 0 0 7 2 】

真空ポンプは、酸化中にハウジング内部の圧力を真空、例えば、1 / 1000 atm 以下の圧力に保持するためのものである。

【 0 0 7 3 】

本発明による殺菌性銅酸化物の形成方法は、銅又は銅合金を 500 以上の温度及び 1 atm 未満の圧力下で酸化処理することを特徴とする。より具体的に、本発明による殺菌性銅酸化物の形成方法は、ヒーターと真空ポンプとを含む酸化処理装置内に銅又は銅合金を配置するステップと、前記銅又は銅合金の表面に殺菌性銅酸化物層が形成されるように、前記ヒーター及び前記真空ポンプの制御によって、銅又は銅合金を 500 以上及び真空下で酸化処理するステップとを含む。

40

【 0 0 7 4 】

本発明の対象となる銅母材は、無酸素銅、リン脱酸銅のような純粋な銅、銅を主成分とする合金であってもよい。

【 0 0 7 5 】

50

また、本発明の対象となる銅母材は、鑄造材であってもよいものの、これに制限されるものではない。例えば、銅母材は、塑性加工されたものであってもよい。塑性加工は、代表的に圧延であってもよい。この他にも、塑性加工は、押出、引抜きなどであってもよい。

【0076】

塑性加工が圧延である場合、圧延は、公知の熱間圧延や冷間圧延方式で行うことができる。熱間圧延では、銅母材の再結晶温度以上で圧延が行われるため、多量の加工変形を行いやすく、鍛造物のような良い性質を有する銅母材を形成することができる。冷間圧延の場合、銅母材の再結晶温度以下で行われ、精密な完成加工材料を得ようとする必要がある際に行われる。冷間圧延の場合、一般的に微細な組織に圧延方向に沿う方向性が生じる。

【0077】

但し、熱間圧延を行うと、銅母材表面に所望していない酸化膜が生じ、その結果、後続表面処理工程での銅酸化物層の形成に悪影響を及ぼし得る点で、圧延は、冷間圧延方式で行うのがより好ましい。

【0078】

圧延のような塑性加工によって板材、棒材、線材などを製造することができる。

【0079】

一方、銅母材が塑性加工されたものである場合、表面処理初期に、銅母材上の基底の Cu_2O 銅酸化物層は、塑性加工方向に沿う方向性を有して形成されていてもよく、銅と銅酸化物(Cu_2O)は、化学結合しているものと言える。

【0080】

本発明による殺菌性銅酸化物の製造方法において、ヒーターの作動によって酸化処理温度を制御することができる。酸化処理温度は、500 以上、より具体的には、500 以上の銅又は銅合金の熔融温度未満になり得る。酸化処理温度は、500~1000 であるのがより好ましい。酸化処理温度が500 未満である場合、0.5 μm 以上の十分な平均結晶粒サイズを有する銅酸化物を形成することができず、却って約200 nm以下のサイズを有する粒に近い銅酸化物を形成して、銅との高い接合力を得にくい。

【0081】

本発明による殺菌性銅酸化物の製造方法において、真空ポンプの作動によってハウジング内部の圧力、つまり酸化処理圧力を制御することができる。酸化処理圧力は、1 atm未満の真空になり得る。酸化処理圧力は、1/1000 atm以下であるのが好ましく、1/3000 atm~1/10000 atmであるのがより好ましい。酸化処理圧力が1 atm未満である真空条件で、銅、もしくは銅合金との優れた接合性を有する銅酸化物を形成することができる。他方、酸化処理圧力が1 atmでは、形成される銅酸化物が剥離しやすい問題点がある。

【0082】

銅と銅酸化物層との接合性を高めるためには、銅酸化物層の構造が銅に類似する必要がある。銅は、FCC(Face-Centered Cubic)構造であるため、立方体(Cubic)構造を有するものが、銅と構造的類似性を有しており、それによって、原子間結合側の化学結合を成す可能性が高いため、銅酸化物層は、立方体構造を有するのが好ましい。これら立方体構造を有する銅酸化物は、 Cu_2O であるため、銅酸化物の形成ステップでは、 Cu_2O を形成するのが好ましい。

【0083】

また、銅酸化物と銅とが接合される界面が広いほど、高い接合性を有するだろう。すなわち、銅酸化物が銅表面を最大限に広く覆えるように生成されると、銅と銅酸化物との接合性が増加するだろう。

【0084】

一方、銅酸化物層の厚さが大き過ぎる場合、例えば、曲げ加工の際、クラックの発生や剥離に弱いため、銅酸化物層の平均厚さを5 μm 以下、好ましくは、4 μm 以下、さらに好ましくは、3 μm 以下に調節することが好ましい。

【0085】

10

20

30

40

50

一方、殺菌性銅酸化物の製造時間は、銅酸化物が銅又は銅合金の表面をほぼ覆うことで、銅に対する銅酸化物の付着効果を最大限に高めるように、30分以上、24時間以下であるのが好ましく、さらに外部の衝撃に対する剥離を抑制するという側面からは、12時間以下であるのが好ましく、6時間以下であるのがより好ましく、2時間以下であるのが最も好ましい。

【0086】

銅又は銅合金の酸化処理のため、以下で例示する方法の昇温及び冷却プロセスを適用することができる。

【0087】

まず、目標とする温度、つまり500以上の温度までハウジング内部を昇温する。昇温速度は、例えば、10 /分、20 /分、30 /分、50 /分、100 /分などであってもよい。

10

【0088】

酸化処理後は、炉冷及び/又は空冷方式を適用することができる。例えば、700~1000で酸化処理される場合、約5~10 /分の冷却速度で、600~700まで炉冷した後、常温まで空冷することができる。他の例として、酸化処理後、全区間空冷を適用することができる。

【0089】

一方、殺菌性銅酸化物を形成するとき、ハウジング内部を500以上に昇温した状態で、酸化処理対象となる銅又は銅合金を酸化処理装置の内部に投入し、酸化処理装置の内部を減圧する方法を用いることができる。この場合、酸素が豊かな高温条件に銅又は銅合金の表面が露出し、銅又は銅合金の表面上に多くの酸化物の核生成を誘導することができる。減圧は、約20秒以上、例えば、30秒~1分間行うことができる。

20

【0090】

他の方法として、殺菌性銅酸化物を形成するとき、銅又は銅合金が配置された酸化処理装置の内部を1atm未満に減圧した状態で、ハウジング内部を500以上に昇温して、酸化処理を開始することもできる。

【0091】

本発明による殺菌性銅系物品は、銅又は銅合金からなる銅母材と、前記銅母材上に形成された銅酸化物層とを含む。

30

【0092】

銅母材は、一般鑄造材であってもよい。代案として、銅母材は、予め定まった塑性加工方向に塑性加工されたものであってもよい。例えば、銅母材は、予め定まった圧延方向に圧延された圧延材であってもよい。

【0093】

銅酸化物層は、Cu₂Oを主成分(約70重量%以上)として含み、若干のCuOを含むことができる。他の例として、銅酸化物層は、Cu₂Oのみからなってもよい。

【0094】

銅酸化物層は、銅母材の上部に向かう垂直方向に沿う方向性を有して形成されていてもよい。一方、銅母材が塑性加工されたものである場合、銅酸化物層は、塑性加工方向並びに銅母材の上部に向かう方向に沿う方向性を有して形成されていてもよい。

40

【0095】

このとき、銅酸化物層は、銅母材と半整合(semi-coherent)であってもよい。一般的に、界面を成す物質等の構造差が大きい場合、これらは整合(coherent)又は半整合(semi-coherent)であることができず、不整合(incoherent)界面を有するようになる。不整合界面の場合、界面での構造的エネルギーの増加によって、界面を成す物質等の間の高い接合性を達しにくい。これに反して、界面を成す物質等の構造差が少ない場合、半整合であり、界面を成す物質等の間の高い接合性を達することが容易である。銅がFCC構造を有しており、銅酸化物のうちCu₂Oは、銅に類似する立方体(cubic)構造を有している。これにより、銅とCu₂Oは、

50

半整合であってもよく、結果として、高い接合性を達することができる。

【0096】

図9は、銅と銅酸化物との間の界面関係を示したものである。

【0097】

図9の高解像度の透過電子顕微鏡イメージ(HRTEM, high resolution transmission electron microscope)は、基地である銅と、前記銅上に位置したCu₂Oとの間の界面を示す。そして、前記HRTEMイメージの右上段挿図(insert)は、前記界面におけるFFT(fast Fourier transformation)を示す。

【0098】

図9では、 9.0×10^{-2} torr (約1.2 / 10000 atm)の圧力及び980の温度で1時間酸化処理した銅試片を用いた。

【0099】

前記FFTで示すように、基地であるCuと基地上のCu₂Oは、特定の方位における結晶学的方向性を有する。

【0100】

図10は、図9のFFTを示したものであって、銅と銅酸化物との間の半整合関係を示す。

【0101】

図10によれば、基地であるCuと基地上のCu₂Oとの界面構造をより明確に示す。具体的に考察すると、上記図面の矢印で表された幾何学的必須転位(Geometrically necessary dislocation: GND)が、基地であるCuの格子(lattice)と基地上のCu₂Oとの間の界面に規則的に配列されている。そして、前記幾何学的必須転位を含む界面を境界として隣接した両相は、両方とも結晶格子(crystal lattice)における原子配列が一致する。よって、前記界面を境界として、格子の不一致は、一連の幾何学的必須転位の配列によって長範囲変形が行われていないまま、完全に収容され得る。結局、前記幾何学的必須転位の存在は、基地であるCuと基地上のCu₂Oとの間の界面が半整合(semicoherent)界面であることを直接に示す。

【0102】

また、銅酸化物層は、0.5 μm以上の平均結晶粒サイズを有することができる。より具体的に、銅酸化物層は、1~30 μmの平均結晶粒サイズを有することができる。自然酸化又は約250~300の低温で形成される酸化物の場合、一般的に、約200 nm以下のサイズを有する粒に近い形態を有する。これに反して、本発明の場合、500以上の高温及び1 atm未満の低圧で、銅酸化物の核生成及び成長によって、0.5 μm以上の平均結晶粒サイズを有する銅酸化物層を形成することができる。

【0103】

前記銅酸化物層の平均厚さは、5 μm以下であるのが好ましい。前述したように、銅酸化物層の厚さが大き過ぎる場合、曲げ加工などにおける剥離やクラックの発生可能性が高い。

【0104】

一方、銅酸化処理後は、成形及び/又は加工をさらに行うことができる。もちろん、銅酸化処理の前にも成形及び/又は加工をさらに行うことができる。

【0105】

実施例

以下では、本発明の好ましい実施例によって、本発明の構成及び作用をさらに詳説することとする。但し、これは、本発明の好ましい例示として提示されたものであり、どのような意味でも、これによって本発明を制限するものと解釈してはならない。以下の実施例に記載していない内容は、この技術分野における熟練者であれば、技術的に充分類推することができるため、その説明を省略することとする。

10

20

30

40

50

【0106】

本発明で用いられた銅プレートは、リン脱酸銅C1220(Cu含量99.90重量%以上)又は無酸素銅C1020(Cu含量99.95重量%以上)である。

【0107】

幾つかの実験における銅プレートは、90%の面積減少率で冷間圧延されている。

【0108】

また、酸化処理対象となる銅プレートは、約0.4µm径のシリカでポリッシング処理されたものを用いた。

【0109】

前述したように、Cu₂Oは、低い温度、高い気圧で、それから低い気圧及び高い温度で良く生成されることが知られている。このため本発明では、図8に示された殺菌性銅酸化物の製造装置を用いて、高温及び低圧で銅プレートを酸化しており、具体的な圧力及び酸素分圧(空気中の酸素分圧)は、次のとおりである。

【0110】

ハウジング内圧力： $8.3 \times 10^{-2} \text{ torr (} 1/10000 \text{ atm)} \sim 760 \text{ torr (} 1 \text{ atm)}$

酸素分圧： $1.6 \times 10^{-2} \text{ torr} \sim 152 \text{ torr}$

【0111】

[酸化処理条件による銅酸化物の特性評価]

図11は、ハウジング内部の圧力と温度を変化させて、1時間酸化させた銅(リン脱酸銅)の写真を示したものである。

【0112】

図11を参照すると、ハウジング内部の圧力が1/1000atm以下である条件では、500~980の温度で、剥離なしに安定的な銅酸化物層が形成されることが分かる。他方、ハウジング内部の圧力が1atmである場合には、温度に関係なく、形成された銅酸化物層がほとんど剥離することが分かる。

【0113】

よって、安定的な銅酸化物、特に、Cu₂Oを形成するためには500以上、具体的に500~980で、1/1000atm以下、より好ましくは、1/3000~1/10000atmの条件で銅酸化物を形成するのが好ましいという結論を得ることができる。

【0114】

また、図11を参照すると、酸化処理に適用される温度及び/又は圧力を変化させると、形成される銅酸化物層のカラーが異なることが分かる。酸化処理に適用される時間を変化させる場合も、同様の結果を得ることができる(例えば、図30)。すなわち、銅との接合性などを大きく阻害しない範囲で、温度、圧力、時間のような酸化処理条件を変化させることで、所望のカラーの殺菌性銅酸化物を形成することができる。

【0115】

図12は、研磨したリン脱酸銅を様々な温度で酸化処理したときに形成された銅酸化物表面の顕微鏡写真を示したものである。図13は、研磨したリン脱酸銅を様々な温度で酸化処理したときに形成された銅酸化物の表面及び側面の顕微鏡写真を示したものである。

【0116】

ハウジング内圧力は、1/10000atm(酸素分圧： $1.9 \times 10^{-2} \text{ torr}$)であり、酸化処理温度は、700、800及び980であった。そして、酸化処理は、それぞれ1時間行われた。

【0117】

図12及び図13を参照すると、700で酸化処理したときよりも、800、特に、980で酸化処理したときが、銅酸化物の結晶サイズが増加することが分かる。

【0118】

また、図13を参照すると、酸化処理温度が増加すると、銅酸化物層の平均厚さが増加

10

20

30

40

50

することが分かる。

【0119】

すなわち、図12及び図13を参照すると、酸化処理温度が増加すると、銅酸化物の結晶サイズが増加し、銅酸化物層の平均厚さが増加するという結論を出すことができる。

【0120】

図14は、研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理したときに形成された銅酸化物表面の顕微鏡写真を示したものである。図15は、研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理したときに形成された銅酸化物の表面及び側面の顕微鏡写真を示したものである。

【0121】

ハウジング内圧力は、 $1 / 10000 \text{ atm}$ (酸素分圧： $1.9 \times 10^{-2} \text{ torr}$) であり、酸化処理温度は、 980 であった。そして、酸化処理は、1時間、12時間及び24時間行われた。

【0122】

図14及び図15を参照すると、酸化処理時間が増加すると、銅酸化物の結晶サイズが大きくなることが分かる。

【0123】

一方、図12～図15を参照すると、銅酸化物の平均結晶粒サイズは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが分かる。また、図12～図15を参照すると、銅酸化物の結晶サイズを増大させて、銅酸化物層の厚さを増大させるためには、酸化処理温度を高めるか酸化処理時間を増加させれば良く、酸化処理温度を高めながら酸化処理時間も増加させることが、より効率良い方法であるという結論を得ることができる。逆に、銅酸化物の結晶サイズを小さくして、銅酸化物層の厚さを小さくするためには、酸化処理温度を低くするか酸化処理時間を減少させれば良く、酸化処理温度を低くしながら酸化処理時間も減少させることが、より効率良い方法であるという結論を得ることができる。

【0124】

[銅酸化物と銅との接合性評価]

銅酸化物と銅との接合性を評価するため消しゴムテスト、テープテスト及び曲げテストを行った。

【0125】

テープテストは、ASTM D3359 (接着力： 9.9 N/cm) に基づいてテープを着脱した後、表面を観察して、i) 剥離面積を求めており、ii) 下記の基準に基づいて0B～5Bと評価した。

【0126】

5B：滑らかなcutting縁が保持される

4B：Coatingの小片が交差点で分離 (5%未満剥離)

3B：角と切断部でcoatingが分離 (5～15%剥離)

2B：縁と正方形の一部に沿ってcoatingが分離 (15～35%剥離)

1B：一部は、方形が完全に分離 (35～65%剥離)

0B：65%以上が剥離

【0127】

曲げテストは、厚さ t の銅プレートを定まった曲率半径(R)に曲げた後、曲げ部におけるクラックの発生有無を観察した。クラックが発生していない最小曲率半径に沿って、 $R/t = 0, 0.5, 1.0$ などと評価しており、 R/t が小さいほど、接合力に優れていると言える。

【0128】

表1及び表2は、様々な条件で形成された銅酸化物層に対するテープテストの結果を示したものである。

【0129】

10

20

30

40

50

【表 1】

(剥離面積)

酸化条件	1/10000atm	1/5000atm	1/3000atm	1/1000atm	1atm
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%

10

【 0 1 3 0 】

【表 2】

(ASTM D3359の結果)

酸化条件	1/10000atm	1/5000atm	1/3000atm	1/1000atm	1atm
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

20

30

【 0 1 3 1 】

表 1 及び表 2 を参照すると、高温条件で酸化するほど、さらに低圧条件で酸化するほど、銅酸化物と銅との接合特性により優れるという結論を得ることができる。また、500以上の温度と共に、1/3000atm~1/10000atmの圧力条件でより良好な付着特性を発揮することが分かる。

40

【 0 1 3 2 】

図 16 は、研磨したリン脱酸銅を様々な時間の間に酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【 0 1 3 3 】

ハウジング内圧力は、1/10000atm(酸素分圧： 1.9×10^{-2} torr)であり、酸化処理温度は、980であった。そして、酸化処理は、1時間、12時間及び24時間行われた。曲げテストの際、曲げ半径(R)は、プレートの厚さと同様にした($R/t = 1$)。

【 0 1 3 4 】

50

図16を参照すると、酸化時間が増加するにつれて剥離が発生することが分かり、980で24時間の条件で酸化処理された試片の場合、剥離が多少多いことが分かる。980で1時間の条件で酸化処理された試片の場合、クラック及び剥離がないことが分かる。

【0135】

銅酸化物層の酸化処理時間は、30分～24時間であるのが好ましい。但し、酸化処理時間が長くなると、銅酸化物層の厚さ増加によって剥離に弱いことがあるため、かかる点で、特に、980のような高温で、酸化処理時間は、12時間以下であるのがより好ましく、2時間以下であるのがさらに好ましい。

【0136】

図17は、研磨したリン脱酸銅を980及び様々な圧力で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

10

【0137】

ハウジング内圧力は、1.2/10000、1/5000 atm、1/3000 atm、及び1/1000 atmであり、酸化処理温度は、980であった。そして、酸化処理は、1時間行われた。曲げテストの際、曲げ半径(R)は、プレートの厚さと同様にした($R/t=1$)。

【0138】

図17を参照すると、1/1000 atmの圧力を適用した試片における曲げテストの際、若干の剥離が発生しただけであり、1/1000 atm未満の圧力を適用した試片等では、剥離が発生していない。

20

【0139】

また、図17を参照すると、酸化処理の際、圧力が低いほど、これによって、酸素分圧が低いほど、酸化層の厚さが減少することが分かる。すなわち、銅酸化物層の平均厚さが14.9 μm のように厚過ぎる場合、剥離の発生可能性が高くなるところ、銅酸化物層の平均厚さを5 μm 以下に調節することが好ましい。これは、酸化処理圧力を1/3000 atm以下により低くするか、酸化処理時間を12時間以下にすることで達成可能である。

【0140】

図18は、研磨したリン脱酸銅を800及び様々な圧力で酸化処理した顕微鏡写真である。図19は、図18の写真を高配率に拡大した顕微鏡写真である。

【0141】

30

ハウジング内圧力は、1.2/10000、1/5000 atm、1/3000 atm、及び1/1000 atmであり、酸化処理温度は、800であった。そして、酸化処理は、1時間行われた。

【0142】

図18を参照すると、1/1000 atm未満の圧力を適用したあらゆる試片において、銅酸化物層が均一かつ緻密に形成されたことが分かる。

【0143】

また、図19を参照すると、形成された1/1000 atm未満の圧力を適用したあらゆる試片の場合、1/1000 atmを適用した試片に比べて、相対的に偏平(flat)に銅酸化物層が形成されることが分かる。

40

【0144】

図20は、研磨したリン脱酸銅を800及び様々な圧力で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【0145】

ハウジング内圧力は、1/10000 atm、1/5000 atm、1/3000 atm、及び1/1000 atmであり、酸化処理温度は、800であった。そして、酸化処理は、1時間行われた。曲げテストの際、曲げ半径(R)は、プレートの厚さと同様にした($R/t=1$)。

【0146】

図20を参照すると、1/1000 atmの圧力を適用した試片において、曲げテスト

50

の際に若干の剥離が発生しただけであり、 $1 / 1000 \text{ atm}$ 未満の圧力を適用した試片等では、剥離が発生していない。

【0147】

また、図20を参照すると、 $1 / 10000 \text{ atm}$ の圧力を適用した試片の酸化層の厚さは $0.42 \mu\text{m}$ 、 $1 / 5000 \text{ atm}$ の圧力を適用した試片の酸化層の厚さは $0.62 \mu\text{m}$ 、 $1 / 3000 \text{ atm}$ の圧力を適用した試片の酸化層の厚さは $0.76 \mu\text{m}$ 、 $1 / 1000 \text{ atm}$ の圧力を適用した試片の酸化層の厚さは $9.8 \mu\text{m}$ を示している。すなわち、酸化処理の際、圧力が低いほど、これによって、酸素分圧が低いほど、酸化層の厚さが減少することが分かる。すなわち、酸化層の厚さが厚過ぎる場合、剥離の発生可能性は高くなるところ、銅酸化物層の平均厚さを $5 \mu\text{m}$ 以下に調節することがより好ましい。

10

【0148】

図21は、研磨したリン脱酸銅を $1.2 / 10000 \text{ atm}$ 及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【0149】

ハウジング内圧力は、 $1.2 / 10000 \text{ atm}$ であり、酸化処理温度は、 600 、 700 、 800 であった。そして、酸化処理は、1時間行われた。曲げテストの際、曲げ半径(R)は、プレートの厚さと同様にした($R/t = 1$)。

【0150】

図21を参照すると、 $R/t = 1$ 曲げテストにおけるあらゆる試片では、剥離が発生していない。これによって、 $1 / 10000 \text{ atm}$ の圧力を適用した場合、 $600 \sim 800$ で酸化処理すると、付着特性に優れた銅酸化物層を得ることができるという結論を得ることができる。

20

【0151】

図22は、研磨したリン脱酸銅を $1 / 5000 \text{ atm}$ 及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。図23は、研磨したリン脱酸銅を $1 / 3000 \text{ atm}$ 及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。図24は、研磨したリン脱酸銅を $1 / 1000 \text{ atm}$ 及び様々な温度で酸化処理した後、曲げテストに対する結果を示す顕微鏡写真である。

【0152】

ハウジング内圧力は、 $1 / 5000 \text{ atm}$ (図22)、 $1 / 3000 \text{ atm}$ (図23)、 $1 / 1000 \text{ atm}$ (図24)であり、酸化処理温度は、 600 、 700 、 800 であった。そして、酸化処理は、1時間行われた。曲げテストの際、曲げ半径(R)は、プレートの厚さと同様にした($R/t = 1$)。

30

【0153】

図22～図23を参照すると、ハウジング内圧力が $1 / 5000 \text{ atm}$ 、 $1 / 3000 \text{ atm}$ である場合、先のハウジング内圧力が $1.2 / 10000 \text{ atm}$ である場合と同様、 $600 \sim 800$ の全温度区間において、 $R/t = 1$ 曲げテストにおけるあらゆる試片では、剥離が発生していない。他方、図24を参照すると、ハウジング内圧力が $1 / 1000 \text{ atm}$ である場合、 600 及び 700 の酸化処理の際、曲げテストにおける剥離は、発生していないものの、 800 の酸化処理の際には、一部の剥離が発生している。

40

【0154】

表3は、様々な酸化処理条件で曲げテストを行ったとき、曲げ部の剥離有無を観察した結果を示したものである。

【0155】

【表 3】

酸化条件	1/10000atm	1/5000atm	1/3000atm	1/1000atm	1atm
980 x 24hr	部分剥離	部分剥離	部分剥離	剥離	剥離
980 x 12hr	部分剥離	部分剥離	部分剥離	剥離	剥離
980 x 1hr	0	0	0	剥離	剥離
800 x 1hr	0	0	0	部分剥離	剥離
700 x 1hr	0	0	0	0	剥離
600 x 1hr	0	0	0	0	剥離
500 x 1hr	0	0	0	0	剥離

10

【0156】

図21～図24、そして表3の結果からみると、酸化処理圧力が1/10000atm～1/3000atm、酸化処理温度が500～980、酸化処理時間が12時間以下に調節されるのがより好ましいという結論を出すことができる。

20

【0157】

図25は、(a)銅又は銅合金が配置されたハウジング内部を減圧した後に昇温した条件、及び(b)ハウジング内部を昇温した後に、銅又は銅合金の投入及び減圧した条件の酸化物の核生成程度を示したものである。

【0158】

図25を参照すると、昇温した後に銅又は銅合金の投入及び減圧した条件で、核生成が大きく増加していることが分かり、銅と銅酸化物との接合性により有利な条件であると言える。

【0159】

図26は、ハウジング内部を減圧した後に昇温して酸化処理する条件で、銅を1時間酸化処理したときの写真を示したものである。700～980の全区間において、酸化物のクラック及び剥離が発生していないことが分かる。

30

【0160】

図27は、ハウジング内部を昇温した後、銅又は銅合金の投入及び30初間の減圧条件で銅を酸化処理したときの写真を示したものである。800で1時間の酸化処理、980で1時間の酸化処理の場合、30秒以内の減圧からも、酸化物のクラック及び剥離が発生していない。但し、980で24時間の酸化処理の場合、若干の剥離が発生している。

【0161】

図28は、様々な条件で酸化処理された銅試片等について、R/t約1の条件で曲げテストした結果を示したものである。

40

【0162】

図28を参照すると、1atmで酸化処理した場合、全温度区間において、曲げ部にクラックが発生していることが分かる。他方、 9.0×10^{-2} torr (約1.2/10000atm)で、800で1時間酸化処理した試片並びに980で1時間酸化処理した試片等の場合、曲げテスト後にも剥離やクラックが観察されておらず、これから銅と銅酸化物との結合が非常に堅固であることが分かる。これら銅と銅酸化物との優れた接合力は、銅がFCC構造を有しており、銅酸化物がこれに類似する立方体構造を有しているため、銅と銅酸化物との間に半整合である接合界面等が複数形成されているからであると言える。銅と銅酸化物(Cu₂O)との間の接合界面については、後述の表4に示した。

50

【0163】

300 で酸化処理した試片の場合、カラーが一定していないことからみると、均一でない銅酸化膜が形成されているものと言える。

【0164】

一方、980 で24時間酸化処理した試片の場合、真空下で行ったにもかかわらず、曲げ部にクラックが発生しているが、これは、24時間酸化処理しながら酸化物層が過度に厚く形成されたからである。

【0165】

実際、980 で、1.2 / 10000 atmの条件で1時間酸化処理された試片は、約2.5 μm程の平均厚さの銅酸化物層を形成したが、同じ条件で24時間酸化処理された試片は、約7.0 μm程の平均厚さの銅酸化物層を形成した。これら7.0 μm程の平均厚さの銅酸化物層は、曲げに耐えるには厚過ぎるため、本発明による酸化処理方法によって生成される銅酸化物層の平均厚さを5 μm以下、より好ましくは4 μm以下、さらに好ましくは3 μm以下の厚さに調節することが好ましい。

10

【0166】

図29aは、980 で、1.2 / 10000 atmで、1時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの間の界面を示したものである。図29bは、980 で、1.2 / 10000 atmで、24時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの間の界面を示したものである。

【0167】

図29a及び図29bは、両方ともCuとCu₂Oが半整合であることが分かる。

20

【0168】

表4は、980 で、1.2 / 10000 atmで、1時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの界面方向と、980 で、1.2 / 10000 atmで、24時間酸化処理したときのCuとCu₂Oとの界面方向を示したものである。

【0169】

30

40

50

【表 4】

980°C, 1.2/10000 atm, 1時間		980°C, 1.2/10000 atm, 24時間	
Cu	Cu ₂ O	Cu	Cu ₂ O
(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)		

10

20

【0170】

図29a、図29b及び表4を参照すると、980°Cで、1.2/10000 atmで、1時間酸化処理したときと、980°Cで、1.2/10000 atmで、24時間酸化処理したときは、いずれも多数の界面方向から接合されることが分かる。特に、980°Cで、1.2/10000 atmで、1時間酸化処理したときは、CuとCu₂Oがさらに多くの方向の界面等における半整合であるところ、相対的により高い接合性を示すことができる。

30

【0171】

図30は、300°Cで、1 atmで、10分間酸化処理した銅試片と、980°Cで、1.1/30000 atmで、24時間酸化処理した銅試片の消しゴムテスト結果を示す写真である。

【0172】

消しゴムテストは、500 gfの力で分当たり60サイクルで計500サイクルを行っている。

40

【0173】

図30を参照すると、300°Cで、1 atmで、10分間酸化処理した銅の場合、銅酸化物の剥離痕が明確に表されることが分かる。他方、980°Cで、1.1/30000 atmで、24時間酸化処理した銅の場合、剥離痕がほとんどないことが分かる。よって、高温低圧で酸化処理すると、銅との接合性に優れた銅酸化物を生成することができるという結論を出すことができる。

【0174】

図31は、無酸素銅（左側）とリン脱酸銅（右側）を高温及び低圧条件で酸化処理したときの表面を示す顕微鏡写真である。

50

【 0 1 7 5 】

無酸素銅 (C 1 0 2 0) 及びリン脱酸銅 (C 1 2 2 0) に対する酸化処理は、それぞれ 1 / 1 0 0 0 0 a t m で行われた。

【 0 1 7 6 】

図 3 1 を参照すると、同じ条件で酸化処理を行った場合も、酸化処理対象となる銅の種類によってやや異なる結果を示した。リン脱酸銅を酸化処理した場合が、無酸素銅を酸化処理した場合よりも、結晶サイズが小さく、核生成もより多く行われることが分かる。但し、銅と銅酸化物との半整合界面を有するため、接合性の側面から、いずれの銅の使用も好ましいと言える。

【 0 1 7 7 】

また、図 3 0 を参照すると、同じ温度及び圧力で酸化処理を行っても、酸化処理時間によって銅酸化物のカラーが異なることが分かる。

【 0 1 7 8 】

[塑性加工による銅酸化物の特性評価]

図 3 2 は、断面積減少 9 0 % の条件で圧延された無酸素銅について、(a) 真空化した状態で、9 8 0 に加熱して、1 . 2 / 1 0 0 0 0 a t m で、1 2 時間表面処理した場合と、(b) 9 8 0 に加熱した後に真空化して、1 . 2 / 1 0 0 0 0 a t m で、1 時間表面処理した場合の結果を示したものである。

【 0 1 7 9 】

図 3 2 の (a) の場合、C u と C u ₂ O との間の界面が明確に区分されておらず、C u ₂ O 層が緻密でないことが分かるが、これら結果は、表面処理初期の低圧に起因して、酸化物の核生成量が少なかったからであると言える。他方、図 3 2 の (b) の場合、表面処理の際、初期の高圧 (例えば、大気圧) に起因して、多くの核生成があり、緻密な C u ₂ O 層が形成されたことが分かる。

【 0 1 8 0 】

図 3 3 ~ 図 3 6 は、断面積減少 9 0 % の条件で圧延された無酸素銅について、9 8 0 に加熱した後に真空化して、1 . 2 / 1 0 0 0 0 a t m で、1 時間表面処理した場合の顕微鏡写真を示したものである。

【 0 1 8 1 】

図 3 3 を参照すると、表面処理によって形成される銅酸化物 (C u ₂ O) 層は、銅母材の全体表面にわたって同じ結晶方向を有して形成されたことが分かる。

【 0 1 8 2 】

そして、図 3 4 を参照すると、結晶の一部は、C u に結合され、かつ、結晶の一部は、C u ₂ O に結合される。

【 0 1 8 3 】

また、図 3 5 及び図 3 6 の顕微鏡写真、I Q m a p 及び I P F m a p を参照すると、表面処理初期の基底 C u ₂ O 層は、銅表面上に圧延方向 (R D [1 0 0]) 及び垂直方向 (N D [1 0 0]) に沿う方向性を有しながら形成されたことが分かる。

【 0 1 8 4 】

図 3 7 は、9 0 % の面積減少率の条件で冷間圧延された銅母材 (無酸素銅) 上に 9 8 0 で、1 2 時間表面処理して形成された銅酸化物層をナイフで剥離したときの表面写真及び I P F m a p を示したものである。

【 0 1 8 5 】

図 3 7 を参照すると、酸化物層を強制に剥離するとき、銅母材表面に塑性変化が生じる程に高い接合性を有することが分かる。

【 0 1 8 6 】

また、無酸素銅のグレインサイズは、1 5 ~ 2 0 μ m であり、無酸素銅の表面は、キューブテクスチャを表し、C u 1 0 0 上に C u ₂ O 1 0 0 が形成されたことが分かる。

【 0 1 8 7 】

以上のように、本発明について例示の図面を参照して説明したが、本発明は、本明細書

10

20

30

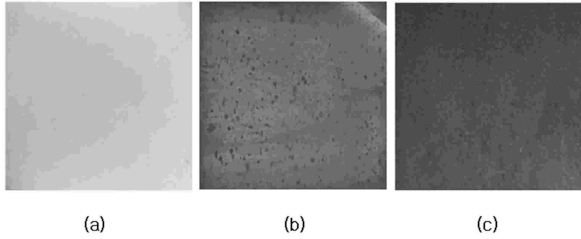
40

50

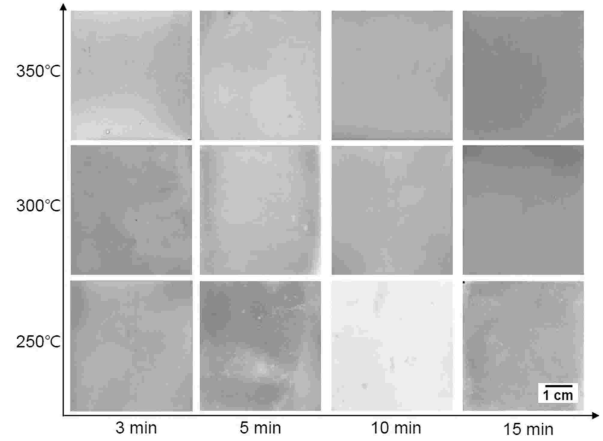
で開示の実施例と図面によって限定されるものではなく、本発明の技術思想の範囲内における通常の技術者にとって様々な変形を行えることは明らかである。さらに、本発明の実施例を前述しながら、本発明の構成による作用効果を明示的に記載して説明しなかったとしても、当該構成によって予測可能な効果も認めるべきであることは当然である。

【図面】

【図 1】

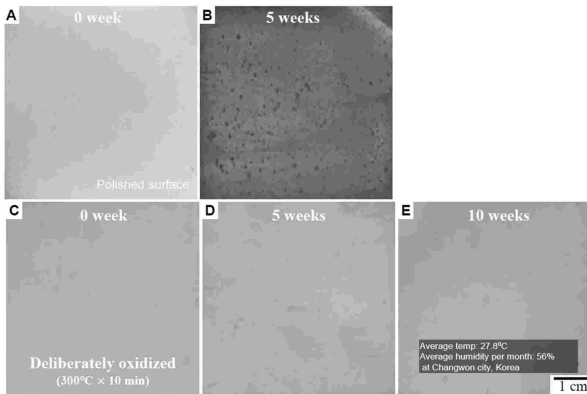


【図 2】

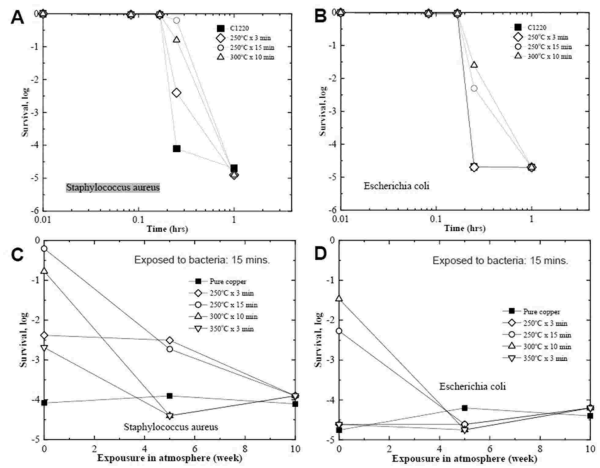


10

【図 3】



【図 4】



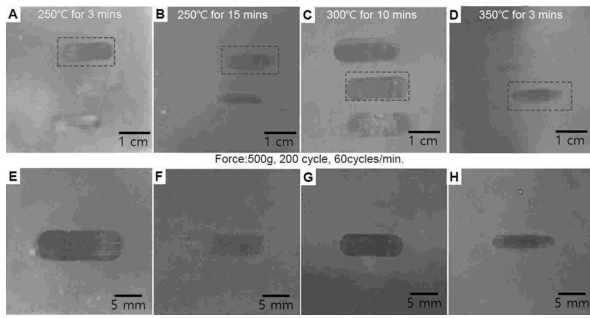
20

30

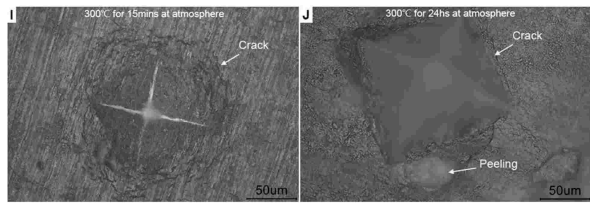
40

50

【 5 】

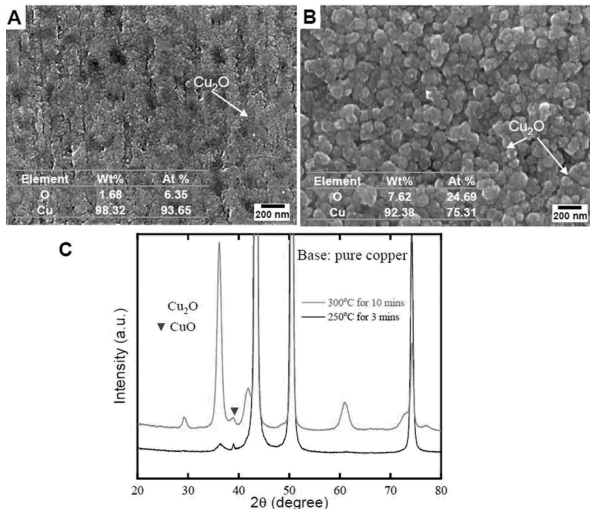


【 6 】

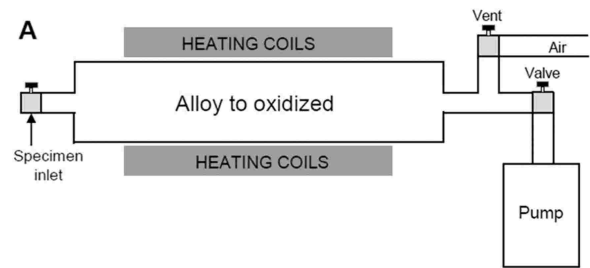


10

【 7 】



【 8 】



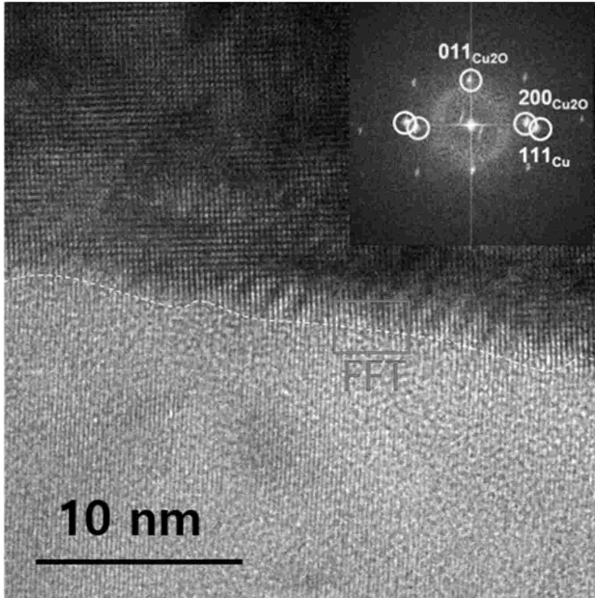
20

30

40

50

【 9 】

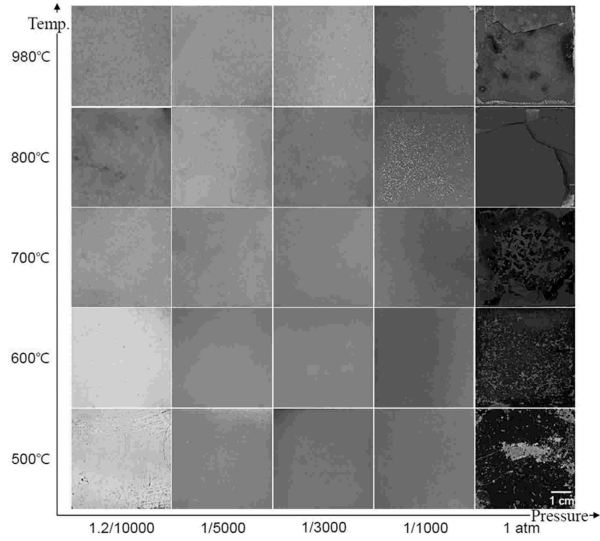


【 1 0 】

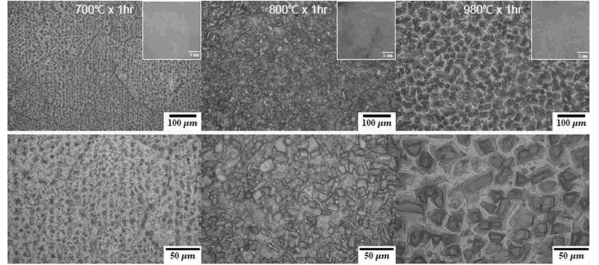


10

【 1 1 】



【 1 2 】



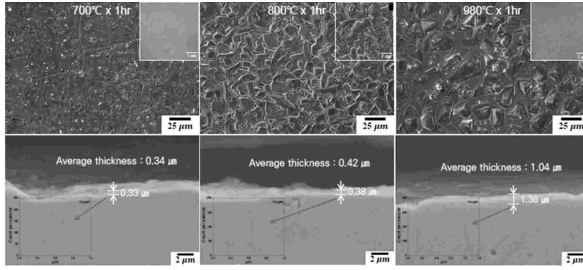
20

30

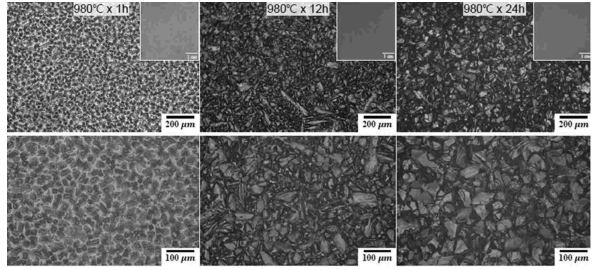
40

50

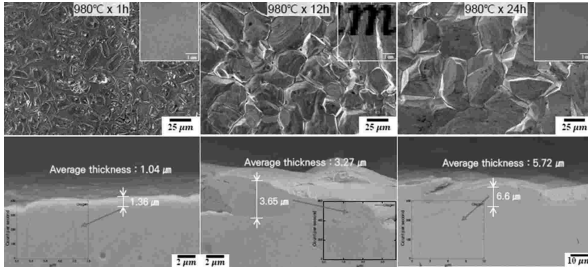
【 1 3 】



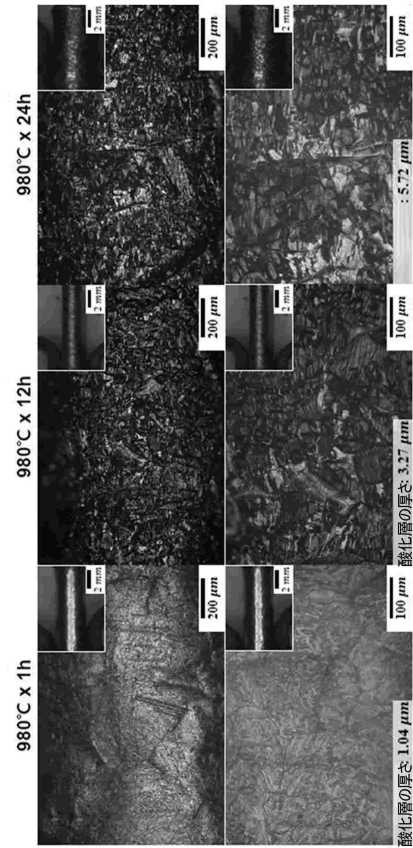
【 1 4 】



【 1 5 】



【 1 6 】



10

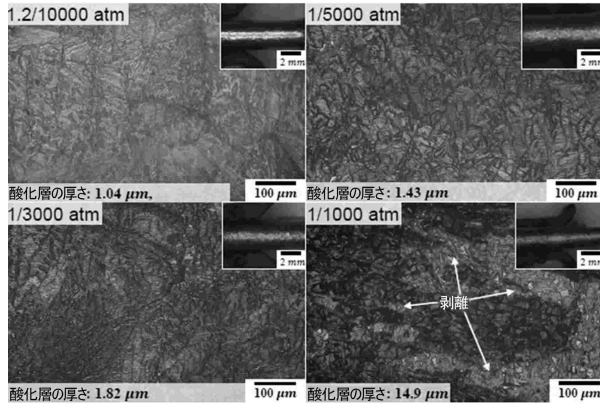
20

30

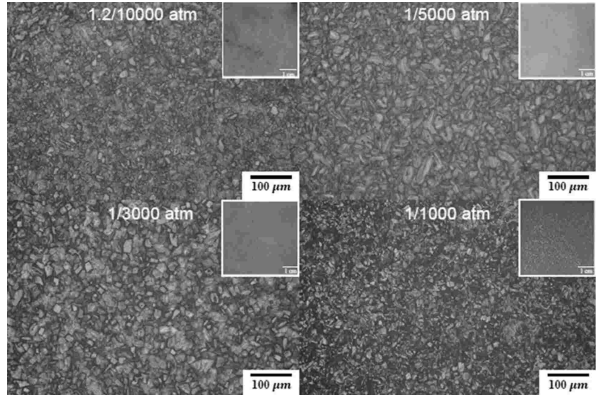
40

50

【 図 1 7 】

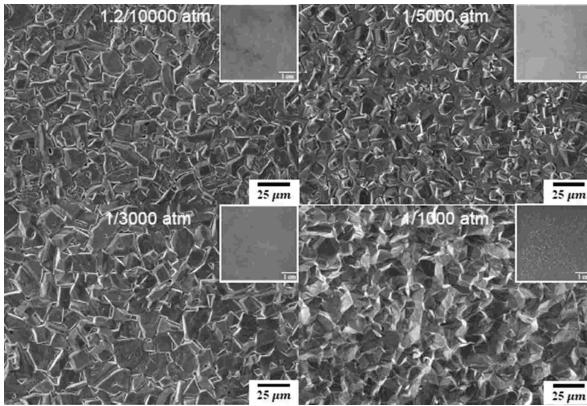


【 図 1 8 】

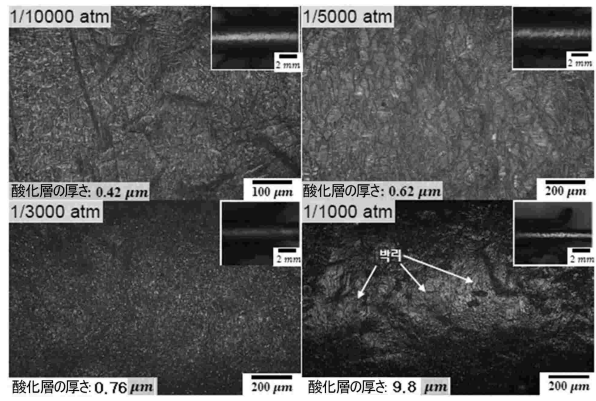


10

【 図 1 9 】

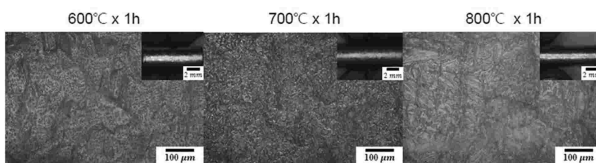


【 図 2 0 】

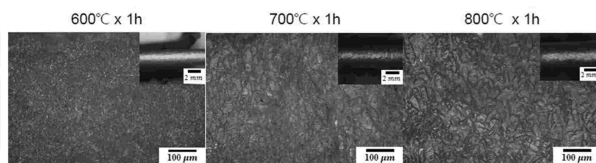


20

【 図 2 1 】



【 図 2 2 】

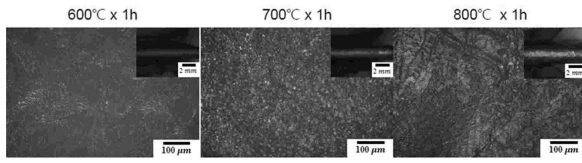


30

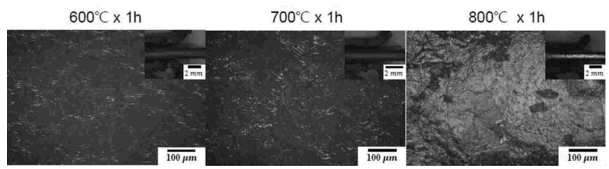
40

50

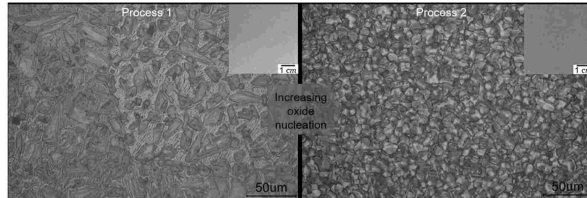
【 2 3 】



【 2 4 】



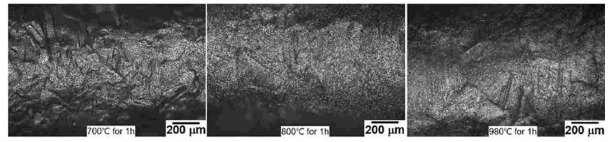
【 2 5 】



(a)

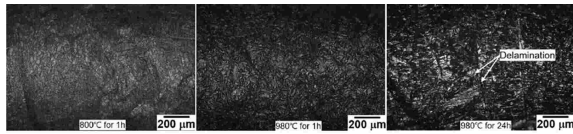
(b)

【 2 6 】

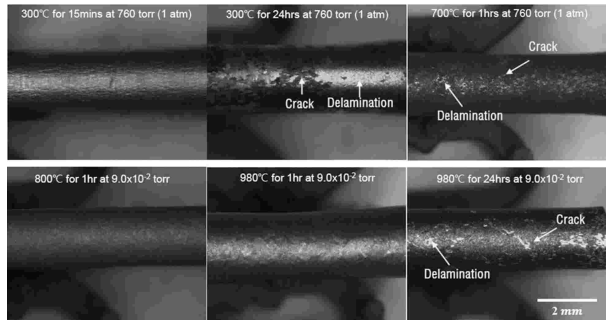


10

【 2 7 】



【 2 8 】



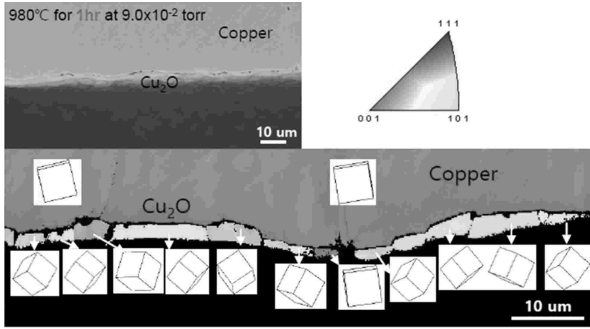
20

30

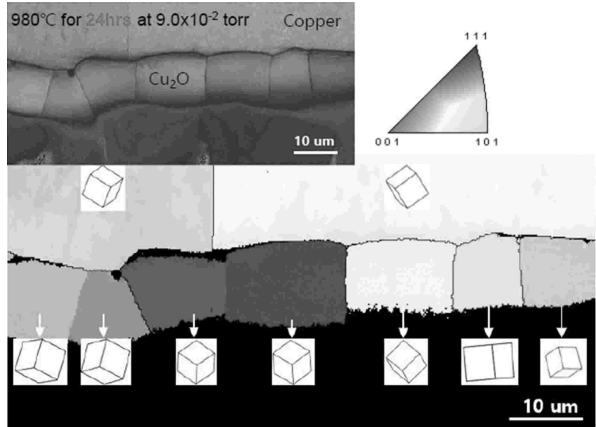
40

50

【 29 a 】

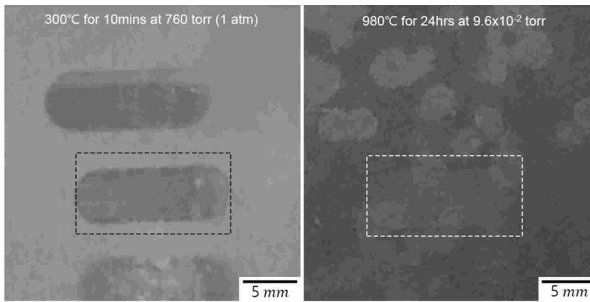


【 29 b 】

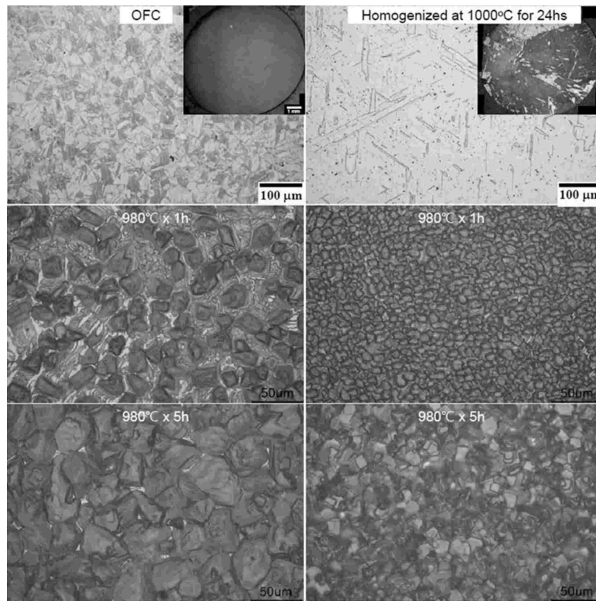


10

【 30 】



【 31 】



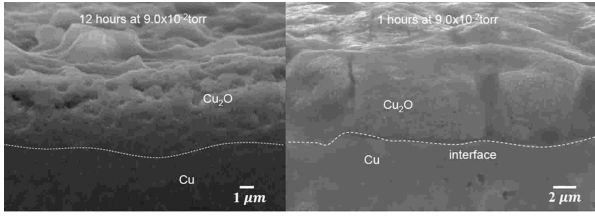
20

30

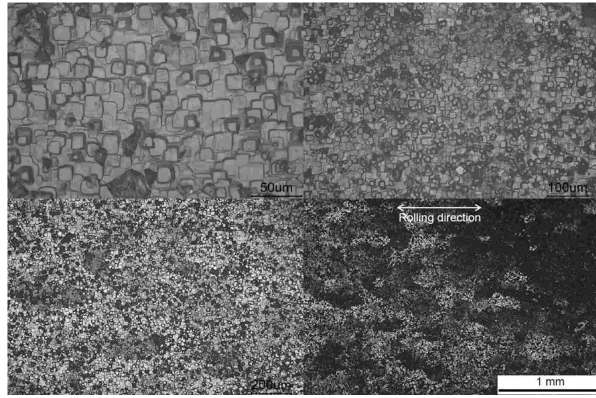
40

50

【 3 2 】

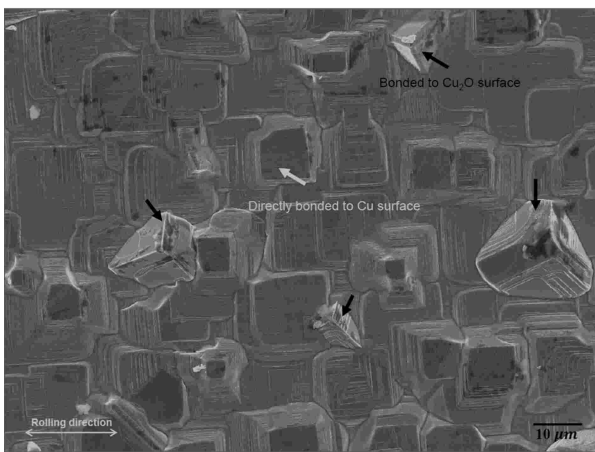


【 3 3 】

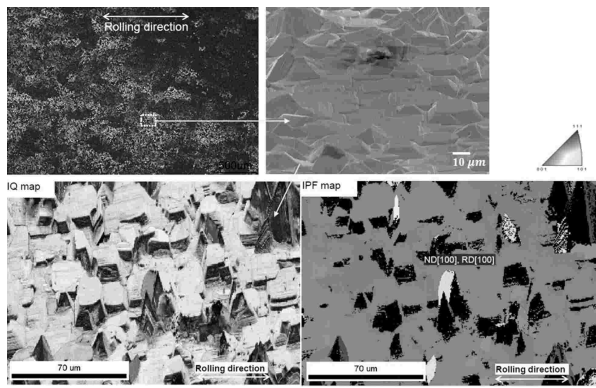


10

【 3 4 】

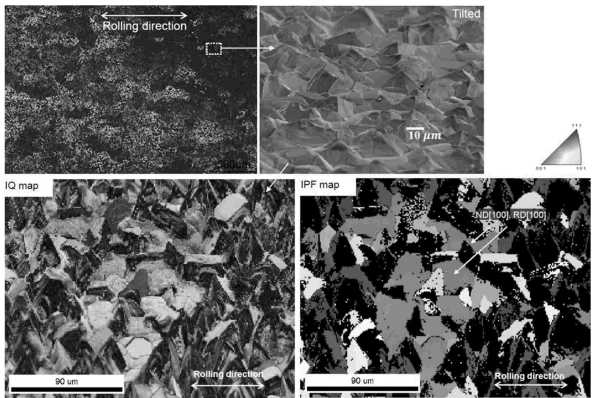


【 3 5 】

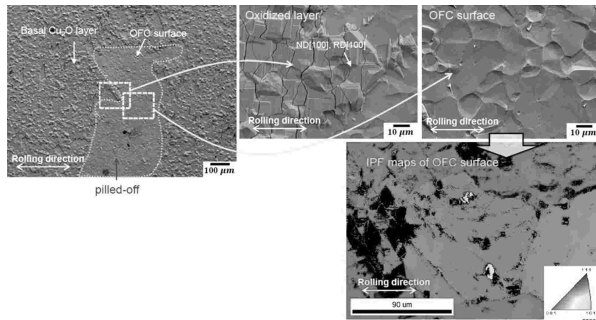


20

【 3 6 】



【 3 7 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
	C 2 2 F	1/00	6 2 4
	C 2 2 F	1/00	6 2 5
	C 2 2 F	1/00	6 4 0 Z
	C 2 2 F	1/00	6 7 1
	C 2 2 F	1/00	6 7 3
	C 2 2 F	1/00	6 8 3
	C 2 2 F	1/00	6 8 5 Z
	C 2 2 F	1/00	6 8 6 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
	C 2 2 F	1/00	6 9 1 Z
	C 2 2 F	1/00	6 9 2 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 2 B
	C 2 2 F	1/00	6 9 4 A
	C 2 2 F	1/00	6 9 4 B
	C 2 2 F	1/08	S
	C 2 2 F	1/08	Y

(32)優先日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

ギル ウォニデロ 9 1 0 2 棟 2 1 0 2 号

(72)発明者 チョエ・ウネ

大韓民国 5 1 4 3 8 キョンサンナムド チャンウォンシ ソンサング ウェドンバリムロ 1 5 6
1 0 1 棟 9 0 3 号

(72)発明者 チョン・ギュジン

大韓民国 プサン 4 8 1 1 3 ハエウンダエグ チャンサポロ 1 2 1 0 1 棟 7 0 2 号

審査官 山本 絵理

(56)参考文献 特開2022-032261(JP,A)
特表2003-510466(JP,A)
特開2016-008343(JP,A)
中国特許出願公開第113215518(CN,A)
特開2005-239526(JP,A)
特許第7095193(JP,B1)
国際公開第2018/185983(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 8 / 0 0 - 1 2 / 0 2
C 2 2 F 1 / 0 0
C 2 2 F 1 / 0 8