

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 23 日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111301 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/02 (2006.01) *C23C 14/14* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C23C 14/24* (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01) *C22F 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000934
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 13 日(13.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-033669 2011 年 2 月 18 日(18.02.2011) JP
特願 2011-220978 2011 年 10 月 5 日(05.10.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 廣田 幸治 (HIROTA, Koji). 間瀬 比呂志(MASE, Hiroshi).
- (74) 代理人: 鷺田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 1-2-3-7 新宿ファーストウェスト 8 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

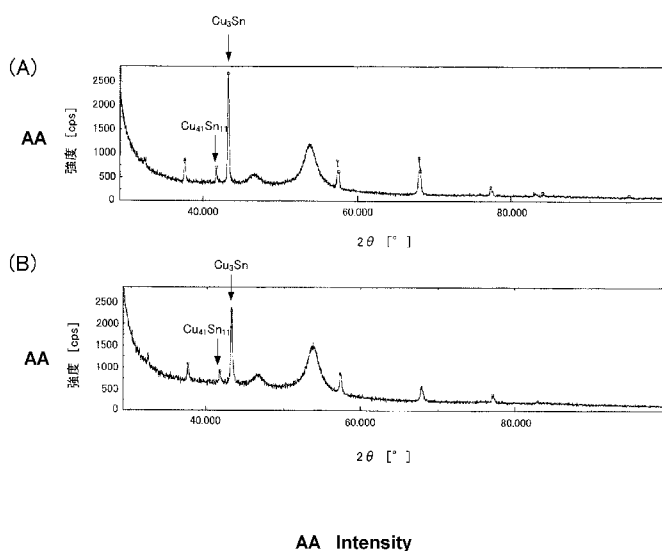
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: ANTIMICROBIAL SUBSTANCE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ANTIMICROBIAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 抗微生物性材料とその製造方法、および抗微生物性資材

[図2]



(57) Abstract: Provided are an antimicrobial substance, a method of producing the same, and an antimicrobial material, the antimicrobial substance having high wear resistance while having high antibiotic properties and corrosion resistance. Specifically, there is provided an antimicrobial substance that includes a base material layer, and a copper-tin alloy layer 5-200 nm in thickness disposed on the base material layer, the copper-tin alloy layer containing copper in an amount of more than 60 atomic percent but not more than 90 atomic percent, and containing tin in an amount of not less than 10 atomic percent but less than 40 atomic percent. The copper-tin alloy layer includes a $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ crystalline phase, and a Cu_3Sn crystalline phase. The Q value ($\Omega/(\text{nm}^2 \cdot \text{Cu atomic percent})$), which is derived by dividing the sheet resistance (Ω) of the copper-tin alloy layer by the thickness of the copper-tin alloy layer and the copper content (Cu atomic percent), is 1.5×10^{-4} - 6.0×10^{-4} .

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/111301 A1



高い抗菌性と耐食性とを有しつつ、高い耐摩耗性を有する抗微生物性材料とその製造方法および抗微生物性資材を提供する。具体的には、基材層と、前記基材層上に配置され、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有する、厚さ5～200nmの銅－錫合金層と、を含み、前記銅－錫合金層は、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 結晶相と、 Cu_3Sn 結晶相とを含み、かつ前記銅－錫合金層のシート抵抗 (Ω) を、前記銅－錫合金層の厚みと、銅の含有量 (Cu原子%) とで除して得られるQ値 ($\Omega / (\text{nm} \cdot \text{Cu原子}\%)$) が $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ である、抗微生物性材料を提供する。

明 細 書

発明の名称：

抗微生物性材料とその製造方法、および抗微生物性資材

技術分野

[0001] 本発明は、抗微生物性材料とその製造方法、および抗微生物性資材に関する。

背景技術

[0002] 物品の衛生を維持するために、抗微生物性を有する物質を物品表面に設けることがある。例えば、食品を扱う事業所や一般家庭の調理場、医療施設などにおいて、床や壁などの内装、機器、什器などに付着した病原菌などの有害微生物に起因した接触感染や中毒を防止するため、これら内装、機器、什器の表面を無菌状態に保つことが求められている。

[0003] 抗菌性を付与する手段としては、物品の表面に金属薄膜を設ける方法が知られている。抗菌性を有する金属薄膜として銅、銀およびそれらを含む合金等の金属薄膜が表面に設けられた紙やプラスチックフィルムが提案されている。

[0004] 例えば特許文献1には、基材上に設けられる抗菌性を有する金属薄膜として、 Sn-Cu 合金と、1～10質量%の SnO_2 とを含む Sn-Cu 合金薄膜が開示されている。 Sn-Cu 合金薄膜は、 Sn 層と Cu 層とをスパッタリングにより形成した後；高温でアニール処理して形成されると記載されている。

[0005] また、抗菌性を有する金属薄膜の耐摩耗性を高めることが検討されている。例えば、特許文献2には、繊維体と、その上に設けられた、表面がオレンジピールを呈する金属被膜とを有する金属繊維体が開示されている。表面がオレンジピールを呈する金属被膜は、高い密着強度と抗菌性を有すると記載されている。また特許文献3には、基材と、その表面に設けられた複数の抗菌金属アイランドとを有する抗菌性基材が開示されている。抗菌金属アイラ

ンドの接触角度を調整することで、耐摩耗性を高め、抗菌性を長時間維持できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-342418号公報

特許文献2：特開2001-234468号公報

特許文献3：国際公開第2008-047810号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1の金属薄膜は、耐摩耗性が十分ではないという問題があった。

[0008] 一方、特許文献2および3の金属薄膜は特定の表面形状を有するため、耐摩耗性はある程度高いと考えられる。しかしながら、薄膜の耐摩耗性は、十分なものではなかった。また、これらの金属薄膜はCuSn合金ではないため、耐食性も十分なものではなかった。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高い抗菌性と耐食性とを有しつつ、高い耐摩耗性を有する抗微生物性材料とその製造方法および抗微生物性資材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、銅-錫合金層の抗菌性と耐食性を両立するためには、銅と錫の合金比率を所定の範囲に調整すればよいことを見出した。

[0011] また、銅-錫合金層の耐摩耗性を高めるためには、銅-錫合金層の表面破壊を抑制すること；そのためには、銅-錫合金層の表面硬度を高くすればよいというものではなく、摩擦により加えられる力を緩和させることが重要であることを見出した。さらに、銅-錫合金層表面の滑り性を高めることも重要であることを見出した。これらを実現するためには、銅-錫合金層が、表面に適度なサイズのグレインを適度な密度で有し、グレイン同士の間にあるアモル

ファス相が介在した結晶構造を有することが好ましい。本発明の銅－錫合金層におけるグレインは粒状物であり、複数種類の結晶相の混合物からなると推測される。

[0012] 銅－錫合金層がアモルファス相を有することで、銅－錫合金層に適度な柔軟性を付与し、摩擦により加わる力を緩和させやすくなると考えられる。また、銅－錫合金層の表面に、適度な大きさのグレインが適度な密度で存在することで、銅－錫合金層表面の滑り性を高めやすくなると考えられる。

[0013] 銅－錫合金層の結晶構造は、結晶相の組成によって調整されうる。 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相を多く含む銅－錫合金層は結晶性が高く、硬度が高い。また、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相を多く含む銅－錫合金層表面に、グレインはほとんど存在しないことが多い。一方、 Cu_3Sn 相を多く含む銅－錫合金層は、結晶性が低く（アモルファスに近く）、硬度が低い。また、 Cu_3Sn 相を多く含む銅－錫合金層表面にはグレインが存在する。グレインは、結晶成長により比較的大きく形成されたり、高密度に形成されたりすることがある。

[0014] 即ち、表面に適度なサイズのグレインが適度な密度で存在し、グレイン同士の間にはアモルファス相が介在した結晶構造を有する銅－錫合金層を得るためには、銅－錫合金層における $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相と Cu_3Sn 相の含有比率を調整することが好ましいことを見出した。さらに、銅－錫合金層の結晶構造や $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相と Cu_3Sn 相の含有比率は、シート抵抗から導かれるQ値と相関性があることを見出した。即ち、Q値が所定の範囲にある銅－錫合金層は、上記の結晶構造を有するため、耐摩耗性が高いことを見出した。本発明は、このような知見に基づきなされたものである。

[0015] 本発明の第一は、抗微生物性材料およびその製造方法に関する。

[1] 基材層と、前記基材層上に配置され、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金層と、を含み、前記銅－錫合金層は、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 結晶相と、 Cu_3Sn 結晶相とを含み、かつ前記銅－錫合金層のシート抵抗(Ω)を、前記銅－錫合金層の厚みと、銅の含有量(Cu 原子%)とで除して得られるQ値($\Omega / (n$

m・Cu原子%)) が $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ である、抗微生物性材料。

[2] 前記基材層は、ASTM-D648-56に準拠して荷重1820 kPaにて測定される荷重たわみ温度が115℃以下である樹脂、天然繊維または紙からなる、[1]に記載の抗微生物性材料。

[3] 前記銅－錫合金層に含まれる、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 結晶相と Cu_3Sn 結晶相との比率 $Cu_{41}Sn_{11}/Cu_3Sn$ が、0.002～0.040である、[1]または[2]に記載の抗微生物性材料。

[4] 前記銅－錫合金層の、前記基材層とは反対側の表面の表面粗さ R_z が14.4～15.9 nmである、[1]～[3]のいずれかに記載の抗微生物性材料。

[5] 前記基材層が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリイミドである、[1]～[4]のいずれかに記載の抗微生物性材料。

[6] 前記銅－錫合金層は、銅を60原子%超85原子%以下含有し、かつ錫を15原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金からなる蒸着源から共蒸着して形成された、[1]～[5]のいずれかに記載の抗微生物性材料。

[7] 前記銅－錫合金層が、前記抗微生物性材料の最表面の全部または一部に設けられている、[1]～[6]のいずれかに記載の抗微生物性材料。

[8] 前記基材層は、不織布、織布または糸である、[1]～[7]のいずれかに記載の抗微生物性材料。

[0016] [9] 基材層と、前記基材層上に配置され、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金層と、を含み、前記銅－錫合金層の銅－錫合金の付着量は、0.025～1.0 mg/mm²以下であり、前記銅－錫合金層は、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 結晶相と、 Cu_3Sn 結晶相とを含み、かつ、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 結晶相と Cu_3Sn 結晶相と

の比率 $Cu_{41}Sn_{11}/Cu_3Sn$ が、0.002～0.040である、抗微生物性材料。

[10] 前記基材層は、不織布、織布または糸である、[9]に記載の抗微生物性材料。

[0017] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の抗微生物性材料の製造方法であって、銅を60原子%超85原子%以下含有し、かつ錫を15原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金からなる蒸着源を準備する工程と；前記蒸着源と対向するように配置された基材を加熱する工程と；前記蒸着源から前記銅－錫合金を気化させた金属蒸気を、前記加熱された基材に接触させて、前記基材上に前記銅－錫合金層を形成する工程とを含む、抗微生物性材料の製造方法。

[12] 前記基材の加熱は、前記基材の温度を100～125℃とする、[11]に記載の抗微生物性材料の製造方法。

[13] 前記基材は、ASTM-D648-56に準拠して荷重1820kPaにて測定される荷重たわみ温度が115℃以下である樹脂、天然繊維または紙からなる、[11]または[12]に記載の抗微生物性材料の製造方法。

[0018] 本発明の第二は、以下の抗微生物性資材に関する。

[14] [1]～[10]のいずれかに記載の抗微生物性材料を含む、抗微生物性資材。

[15] タッチパネル用保護フィルムとして用いられる、[14]に記載の抗微生物性資材。

[16] 医療用資材として用いられる、[14]に記載の抗微生物性資材。

[17] 浄化資材として用いられる、[14]に記載の抗微生物性資材。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、高い抗菌性と耐食性とを有しつつ、高い耐摩耗性を有す

る抗微生物性材料とその製造方法および抗微生物性資材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]銅および錫の蒸気圧の温度依存性を示すグラフである。

[図2]実施例1のXRD分析結果を示す図である。

[図3]実施例2のXRD分析結果を示す図である。

[図4]比較例1のXRD分析結果を示す図である。

[図5]実施例1の銅－錫合金層表面のSEM写真を示す図である。

[図6]実施例2の銅－錫合金層表面のSEM写真を示す図である。

[図7]比較例1の銅－錫合金層表面のSEM写真を示す図である。

[図8]実施例4及び比較例5の抗微生物性材料（抗菌織布）の抗菌性能評価結果を示すグラフであり、時間と菌数との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 1. 抗微生物性材料

本発明の抗微生物性材料は、基材層と、基材層上に配置される銅－錫合金層とを含み、必要に応じて他の層をさらに含んでもよい。

[0022] 基材層を構成する材料は、特に制限されず、金属、ガラス、セラミックス、樹脂（合成繊維を含む）、天然繊維、紙および木材等であってよい。なかでも、本発明では、後述のように、高温でのアニール処理を経なくても銅－錫合金層を形成できるため、基材層は、好ましくは樹脂、天然繊維または紙などであってもよい。

[0023] 基材層を構成する樹脂は、特に制限されず、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であってもよい。これらの樹脂は、ASTM-D648-56に準拠して荷重1820kPaにて測定される荷重たわみ温度が115℃以下であることが好ましく、90℃以下であることがより好ましい。荷重たわみ温度が115℃以下である樹脂は、加工性が良好であり、得られるフィルムの可撓性も良好だからである。

[0024] 荷重たわみ温度は、ASTM-D648-56に準拠した方法で測定される。具体的には、荷重たわみ温度は、試験片をフラットワイズ用の装置にセ

ットし、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温したときに、荷重 1820 kPa で曲げ歪が 0.2% になるときの温度である。試験片の大きさは、縦 80 mm 、横 10 mm および厚さ 4 mm とし、支点間距離は 64 mm とする。

[0025] 荷重たわみ温度が 115°C 以下である樹脂の例には、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、およびポリアミド樹脂などが含まれ、好ましくはポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂である。ポリエステル樹脂の例には、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレート等が含まれる。ポリオレフィン樹脂は、 α -オレフィンの単独重合体であっても、 α -オレフィンと他の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。ポリオレフィン樹脂における α -オレフィンは、エチレンやプロピレン等でありうる。このようなポリオレフィン樹脂の例には、ポリエチレンやポリプロピレンなどが含まれる。ポリアミド樹脂の例には、ナイロン6およびナイロン66等が含まれる。

[0026] 基材層は、フィルムであっても、不織布または織布であってもよい。基材層を織布とした場合、後述の銅-錫合金層を形成することで、織布の引張強度が向上し、破れ難くなったり、変形し難くなる等、生地全体の強度が向上する等の利点もある。織布の織り方は特に制限はなく、例えば平織り等とすることができる。

[0027] 基材層の厚みは、抗微生物性材料の用途にもよるが、例えば $5\sim700\text{ }\mu\text{m}$ 程度とする。基材層の厚みが薄すぎると、抗微生物性材料の機械的強度が低下するからである。

[0028] また、後述する銅-錫合金層との界面密着強度を高めるために、基材層の表面には、化学的または物理的な表面処理が施されてもよい。これらの表面処理方法の例には、公知の方法を用いることができ、特に限定されないが、具体的には、減圧下でのプラズマ処理、大気圧下でのプラズマ処理、コロナ処理、蒸着処理、CVD処理などが含まれる。

[0029] 銅-錫合金層は、基材層に抗菌性を付与する機能を有する。このため、銅-錫合金層は、抗微生物性材料の最表面に配置されることが好ましい。

[0030] 銅－錫合金層は、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有することが好ましく；銅を63原子%以上90原子%以下含み、錫を10原子%以上37原子%以下含むことがより好ましく；錫を15原子%以上37原子%未満含み、かつ残部が実質的に銅原子であることが特に好ましく；錫を20原子%以上30原子%以下含み、かつ残部が実質的に銅原子であることが特に好ましい。銅－錫合金の錫の含有量が10原子%未満であると、水や塩水、体液などとの接触により腐食または変色して外観が変化する場合がある。さらに、銅の含有量が高いほど、抗微生物性能が向上する。

[0031] 銅－錫合金層には、前述の銅および錫の含有量を満たす限りにおいて、他の元素がさらに含まれていてもよい。これにより、経済性、各種液体との親和性、基材との親和性、金属薄膜の色調などが調整されうる。例えば、銅－錫合金には、溶融状態での蒸気圧が銅に近いアルミニウム、ゲルマニウム、ベリリウム、ニッケル、シリコンなどが含有されていてもよい。また、耐食性を損なわない範囲で亜鉛、銀、ニッケルなどの抗微生物性を有する他の金属が含有されていてもよい。

[0032] 従来から、バルク金属材料分野において、銅に錫を加えて合金化し、耐食性を向上させることは広く行われてきた。ところが、青銅として古代より利用されている銅－錫合金における錫含有量の上限は、現在でも約10原子%である。錫含有量が10原子%を超える銅－錫合金は、脆性が増すため、鋳物として使われることはあるが、塑性加工を施されるような板材や棒材などには通常用いられない。

[0033] 本発明の抗微生物性材料における銅合金は、薄膜として基材層に積層されるので、銅－錫合金の錫の含有量が10原子%を超える銅－錫合金であっても、加工性や使用時の耐久性を有する。

[0034] 前述の通り、銅－錫合金層の耐摩耗性を高めるためには、摩擦により加えられる力を緩和できるようにすることが重要である。さらに、銅－錫合金層の表面の滑り性を高めることが重要である。それらを実現するためには、表

面に適度なサイズのグレインが適度な密度で存在し、グレイン同士の間にはアモルファス相が介在した結晶構造を有する銅－錫合金層を形成することが好ましいと推測される。本発明におけるアモルファス相とは、結晶性を有しない完全なアモルファス相だけでなく、結晶性を若干有するアモルファス相なども含む。

[0035] このような結晶構造を有する銅－錫合金層は、結晶相の組成を調整することによって得ることができる。即ち、銅－錫合金層は、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相と、 Cu_3Sn 相とを含み、必要に応じて $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$ 相をさらに含むこともある。

[0036] $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相の含有割合が多い銅－錫合金層は、結晶性が高く、硬度が高い。また、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相の含有割合が多い銅－錫合金層の表面には、グレインがほとんど存在しない。一方、 Cu_3Sn 相の含有割合が多い銅－錫合金層は、結晶性が低く（アモルファス相を多く含み）、硬度が低い。また、 Cu_3Sn 相の含有割合が多い銅－錫合金層の表面にはグレインが存在する。グレインは、結晶成長により比較的大きく形成されたり、高密度に形成されたりすることがある。

[0037] 即ち、上記の結晶構造を有する銅－錫合金層を得るためには、銅－錫合金層における $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相と Cu_3Sn 相の含有比率を適度な範囲にすることが好ましい。銅－錫合金層における $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相と Cu_3Sn 相の含有比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ は、0.002～0.040であることが好ましく、0.002～0.010であることがより好ましい。前述のように、含有比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ が小さすぎると、 Cu_3Sn 相の含有割合が多いため、硬度が低くなりすぎるだけでなく、グレインが大きく成長しすぎたり、高密度に形成されすぎたりすることがある。一方、含有比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ が大きすぎると、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相の含有割合が多いため、硬度が高くなりすぎるだけでなく、グレインがほとんど形成されない。含有比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ は、後述するように、銅－錫合金層を蒸着する際の基材の加熱温度によって調整することができる。

[0038] 含有比率 $Cu_{41}Sn_{11}/Cu_3Sn$ は、銅－錫合金層をXRD測定して得られる $Cu_{41}Sn_{11}$ 由来のピーク強度と、 Cu_3Sn 由来のピーク強度との比から求めることができる。 $Cu_{41}Sn_{11}$ 由来のピークは、銅－錫合金層表面へのX線の入射角度を θ としたときの $2\theta(^{\circ})$ が 42.74 付近のピークであり； Cu_3Sn 由来のピークは、 $2\theta(^{\circ})$ が 43.26 付近のピークである。

[0039] 銅－錫合金層のシート抵抗 (Ω) から導かれるQ値 ($\Omega / (nm \cdot Cu \text{ 原子}\%)$) は、結晶構造や $Cu_{41}Sn_{11}$ 相と Cu_3Sn 相との含有比率と相関している。即ち、銅－錫合金層のQ値は、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 相を多く含み、グレインが存在しない結晶構造を有する銅－錫合金層ほど高く； Cu_3Sn 相を多く含み、グレインが存在する結晶構造を有する銅－錫合金層ほど低くなる。そのため、銅－錫合金層が上記の結晶構造を有するかどうかは、銅－錫合金層のQ値によって判断することができる。そのため、耐摩耗性を高めるためには、銅－錫合金層のQ値は、 $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ であることが好ましく、 $1.5 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ であることがより好ましい。

[0040] 銅－錫合金層のQ値 ($\Omega / (nm \cdot Cu \text{ 原子}\%)$) は、以下の手順で測定することができる。

1) 銅－錫合金層の表面のシート抵抗 (Ω) を、直流4端子法により測定する。

2) 得られたシート抵抗 (Ω) を、銅－錫合金層の厚み (nm) と、それに含まれる銅原子量 ($Cu \text{ 原子}\%$) とで除して、Q値 ($\Omega / (nm \cdot Cu \text{ 原子}\%)$) を算出する。

[0041] 銅－錫合金層の、基材層とは反対側の面、すなわち銅－錫合金層が露出している面の表面粗さ R_z は $14.4 \sim 15.9 nm$ であることが好ましく、 $15.0 \sim 15.9 nm$ であることがより好ましい。 Cu_3Sn 相の含有割合が多い銅－錫合金層はグレインを有するため、表面粗さ R_z は大きくなりやすい。一方、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 相の含有割合が多い銅－錫合金層はグレインをほとんど有しないため、表面粗さ R_z は小さくなりやすい。つまり、表面粗さ

R_zが上記範囲である銅－錫合金層は、適度な大きさのグレインを適度な密度で有するため、表面の滑り性を一層高められると考えられる。

[0042] 銅－錫合金層の表面粗さR_zは、走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope；SPM）により測定することができる。

[0043] 銅－錫合金層の厚みは、特に制限されないが、求められる抗微生物性が維持できる厚みであればよく、200nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましい。銅－錫合金層を半透明にする場合には、銅－錫合金層の厚みは、50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることがより好ましい。また、銅－錫合金層の厚みは5nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましい。基材層の全面を銅－錫合金層で十分に被覆し、かつ一定の抗微生物性を得るためである。

[0044] 基材層が、織布および不織布などである場合には、銅－錫合金の付着量は、1.0mg/mm²以下であることが好ましく、0.5mg/mm²以下であることがより好ましい。銅－錫合金層を半透明にする場合には、銅－錫合金の付着量は、0.25mg/mm²以下であることが好ましく、0.15mg/mm²以下であることがより好ましい。また、銅－錫合金の付着量は0.025mg/mm²以上であることが好ましく、0.05mg/mm²以上であることがより好ましい。基材層のできるだけ全面を銅－錫合金で十分に被覆し、かつ一定の抗微生物性を得るためである。

[0045] 本発明の抗微生物性材料は、基材層の銅－錫合金層が形成された面とは反対側に、粘着層をさらに含んでもよい。粘着層は、一旦物品表面に貼り付けられた抗微生物性材料を剥離することができるような粘着層（再剥離可能な粘着層）であることが好ましい。銅－錫合金層面に汚れなどが付着して抗微生物性などの特性が低下した場合や、外観が損なわれた場合などには、抗微生物性材料を剥がす必要があるからである。

[0046] 粘着層を構成する粘着剤の種類は特に限定されず、ゴム系粘着剤、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、その他の粘着剤のいずれでもよい。

[0047] 本発明の抗微生物性材料は、必要に応じて、他の層をさらに含んでいてもよい。他の層は、吸水性、撥水性、光散乱性、平滑性、および意匠性（例えば色彩や光沢）などの機能を有する層などでありうる。一方、廉価な抗微生物材料を製造するという観点からは、基材層上に直接、銅－錫合金層を形成するのが好ましい。

[0048] 2. 抗微生物性材料の製造方法

本発明の抗微生物性材料は、基材層の少なくとも一方の面側に、銅－錫合金層を真空蒸着させるステップ、を経て製造される。真空蒸着法では、スパッタリング法や電解めっき法で銅－錫合金層を形成する場合とは異なり、銅層と錫層の積層物を高温でアニール処理して合金化させる必要がないからである。

[0049] 一方で、真空蒸着法で合金薄膜を形成する場合、合金の各構成元素の蒸発速度が一定の比率になるように調整する必要がある。一般的に、特定の温度における金属の蒸気圧は元素によって大きく異なるため、蒸発速度も大きく異なるためである。

[0050] つまり、合金蒸発源を加熱溶融させると、蒸気圧の高い元素（A元素）だけが先に蒸発し、A元素がほぼ蒸発しきって蒸発源の中にA元素がほとんど残らない状況になった後に、蒸気圧の低い元素（B元素）の蒸発速度が徐々に高まって、最後にはB元素だけが蒸発する。このような方法では、一定範囲の組成に制御された合金を得ることができない。そのため、通常は2つ以上の蒸発源を独立して用意し、それぞれの蒸発源に合金の構成元素を1種類ずつ入れて独立に加熱温度を制御して、合金構成元素同士の蒸発速度比を制御する。当然ながら、このような制御方式は、成膜コストの上昇を引き起こす。

[0051] ところが、図1に示すように、銅と錫は、1050℃から1500℃の広い範囲で非常に近い蒸気圧を有する。そのため、銅と錫以外の合金系の場合とは異なり、単一の銅－錫合金の蒸発源を用いても、比較的一定範囲の組成に制御された銅と錫の合金蒸着膜を得ることができることを見出した。

[0052] ただし、蒸発源の組成と蒸着膜の組成とは必ずしも一致するものではない。蒸着膜の組成は、双方の金属の蒸気圧以外にも、熔融状態での比重など複数の因子が関係して決まるため、成膜した薄膜の金属組成を予見することは困難である。

[0053] 本発明者らの詳細な検討の結果、銅と錫の合金系では、合金蒸着源における錫の原子数比率が15%以上40%未満の場合；好ましくは24%以上33%以下の場合には、蒸発源の組成と蒸着膜の組成が近似することをさらに見出した。また、一般には合金蒸着源を用いて蒸着を連続的に行うと、合金のうちの一部の成分元素のみが先に多く蒸発することで、残った蒸発源の組成が元の組成からずれていくことにより、徐々に蒸着膜の組成もずれていくことが知られている。その組成のずれの大きさも、合金蒸着源における錫の原子数比率が15%以上40%未満の場合；好ましくは24%以上33%以下の場合には、比較的小さくできることも、本発明者らは見出した。そのため、蒸着工程の進行中に何れかの成分金属を追加するなどの特段の追加的措置を実施しなくても、効率よく抗微生物性金属薄膜を形成することができる。

[0054] 単一の合金蒸着源から得られる銅と錫の合金蒸着膜は、2以上の蒸着源から得られる合金蒸着膜よりも成膜コストが低いだけでなく、合金組成が均一になりやすい。このため、本発明では、銅－錫合金層を、単一の合金蒸着源から共蒸着させて形成することが好ましい。

[0055] そして本発明では、前述の結晶構造を有する銅－錫合金層を形成するために、銅－錫合金層を真空蒸着させる際に、基材を所定の温度に加熱することが重要である。

[0056] 即ち、本発明の抗微生物性材料は、1) 銅－錫合金からなる蒸着源を準備する工程；2) 蒸着源に対向するように配置された基材を加熱する工程；3) 蒸着源から気化させた金属蒸気を、前記加熱された基材に接触させて、基材上に銅－錫合金層を形成する工程、を経て製造される。

[0057] 1) における蒸着源は、銅を60原子%超85原子%以下含有し、かつ錫

を15原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金からなる蒸着源であることが好ましい。蒸着源が上記組成を有していれば、蒸着源の組成とのずれが少ない銅－錫合金層が得られるからである。

[0058] 2) および3) では、前述の結晶構造を有する銅－錫合金層を得るために、基材を所定の温度に加熱する。即ち、基材を加熱することで、($Cu_{41}Sn_{11}$ 相とともに)、 Cu_3Sn 相をも含む銅－錫合金層を得る。基材の加熱は、銅－錫合金層を蒸着させる間継続して行われることが好ましい。

[0059] 加熱温度は、基材の種類にもよるが、例えば100～125℃であることが好ましく、110～120℃であることがより好ましい。基材の温度が高すぎると、 Cu_3Sn 相の含有割合が多すぎて、上記の結晶構造が形成されないため、Q値が低くなりすぎる。一方、基材の温度が低すぎると、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 相の含有割合が多すぎて、上記の結晶構造が形成されないため、Q値が高くなりすぎる。例えば、基材の温度が90℃以下であると、結晶相のほぼ全てが $Cu_{41}Sn_{11}$ 相となり、130℃以上であると、結晶相のほぼ全てが Cu_3Sn 相となる。

[0060] 基材の加熱方法は、任意の方法であってよく、例えばシートヒータ等により行えばよい。

[0061] 本発明の抗微生物性材料が不織布または織布である場合、樹脂フィルムまたは紙上に薄膜を形成した後；得られる薄膜付きフィルムまたは紙を断裁し、他の部材や材料と混合して製造することもできる。

[0062] このように、本発明では、単一の合金蒸着源からの共蒸着により、蒸着源との組成のずれの少ない合金蒸着膜を得ることができる。そのため、従来のように、Cu層とSn層とを積層した後；これらの合金化させるための高温のアニール処理を行う必要がない。そのため、銅－錫合金層を、前述のような、耐熱性の低い基材層にも形成することができる。

[0063] 3. 抗微生物性材料の用途

本発明の抗微生物性材料は、前述の通り、高い抗菌性と耐食性とを有する。このため、本発明の抗微生物性材料は、各種抗微生物性資材として好まし

く用いられる。抗微生物性資材の例には、医療用資材、家庭用資材、浄化資材、農業用資材および各種表面保護フィルムなどが含まれる。

[0064] 医療用資材の例には、医療器具、薬剤容器、感染防止用個人防護具（マスクなどを含む）、包帯、創傷用ドレッシングフィルム、および絆創膏等が含まれる。家庭用資材の例には、食品、飲料水、生活用水および花卉用などの保存容器または包装資材；まな板や食品塵芥捕集用資材などの台所用資材；洗面器および腰掛等の浴室用資材；手巾、布巾および雑巾等の清拭用資材；衣服、履物およびかばん（特にスポーツバッグ、ポーチ、ビジネスバッグ、及びスーツケース等の裏地）等の服飾装飾用資材；カーテン、敷物、寝具および寝装品等の住宅用資材；マスク、簡易便器、便座用シート、紙おむつおよび生理用品等の衛生用資材等が含まれる。浄化資材の例には、気体浄化フィルターや液体浄化フィルターなどが含まれる。農業用資材の例には、マルチシート、水耕栽培用フィルター、育苗箱用シート、果実掛袋および果実色付け用光反射シート等が含まれる。表面保護フィルムの例には、表示装置のタッチパネル画面の表面に貼り付けられるタッチパネル用保護フィルム等が含まれる。

[0065] 本発明の抗微生物性材料は、必要に応じて適切な形状に加工されて、各種建造物の表面に貼り付けられる建築用資材としても用いられる。このような建築用資材の例には、各種施設の洗面所、便所、浴室、シャワー室、洗濯室、空気循環用ダクト、空調機のドレインパンおよび給湯室；食品を扱う事業所の厨房；医療施設における一般病棟と隔離病棟の境界部、集中治療室の前室、および医療用機器；半導体製造工場のクリーンルーム前室；各種建造物のエントランスや下足室などの建造物、あるいは建造物の壁面、床面、建具表面またはこれらに設置された扉、窓、手すり、電気スイッチ、調理台、流し台、水栓、浴槽、便器、家具や什器などの表面に貼り付けられる建築用資材などが含まれる。

実施例

[0066] 以下、実施例および比較例を参照してさらに本発明を説明する。本発明の

技術的範囲は、これらによって限定されるものではない。

(実施例 1)

基材フィルムとして、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（荷重たわみ温度（荷重 1820 kPa 時）： 104°C ）を準備した。この基材フィルムを、蒸着装置の蒸発源から 400 mm 上方にセットした。さらに、基材フィルムの裏面（蒸着膜を形成する面とは反対側の面）には、シートヒータを配置し、基材フィルムの温度が 120°C となるように加熱した。

[0067] また、大きさ $1\sim 2\text{ mm}$ の粒状の純銅（純度 99.9% ）を 60 g と、大きさ $1\sim 2\text{ mm}$ の粒状の純錫（純度 99.9% ）を 40 g とを秤量し（合計で 100 g ）、これらを金属容器内に入れてよく混合して、銅 77 原子%、錫 23 原子%（銅 60 重量%、錫 40 重量%）の蒸発源とした。この蒸発源を、蒸着装置のルツボに入れて 10^{-3} Pa 以下の圧力になるまで真空排気した。次いで、蒸発源が大きく飛散しないようにゆっくりと、電子ビームでルツボおよび蒸発源を加熱し、ルツボ中の蒸発源を完全に融解させて合金蒸発源とした。

[0068] この合金蒸発源を一旦真空中で放冷した後、再度電子ビームにより加熱し、蒸発源から約 400 mm 上方に設置された基材フィルム上に銅－錫合金層を形成した。成膜速度は毎秒 $10\sim 15\text{ nm}$ とした。

[0069] (実施例 2)

蒸着時の基材フィルムの温度を、表 1 に示されるように変更した以外は実施例 1 と同様にして基材フィルム上に銅－錫合金層を形成した。

[0070] (比較例 1～4)

蒸着時の基材フィルムの温度を、表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして基材フィルム上に銅－錫合金層を形成した。

[0071] (評価)

実施例 1、2、及び比較例 1～4 で得られた銅－錫合金層の、1) 合金組成の分析、2) 表面粗さ R_z の測定、3) シート抵抗および Q 値の測定、4

）耐摩耗性試験、5）XRD分析、6）SEM観察、7）抗菌性能試験および8）耐久性試験を、以下のようにして行った。

[0072] 1）合金組成の分析

得られたフィルムの一部を約3ミリメートル四方に切り出してサンプルフィルムとした。このサンプルフィルムの銅－錫合金層に含まれる金属原子を、エネルギー分散X線分光法（EDS）により検出し、検出された全金属原子のうち銅以外の添加金属（錫）の原子数比率を求めた。これにより、得られた銅－錫合金層の合金組成を求めた。

[0073] 2）表面粗さR_zの測定

得られたフィルムの銅－錫合金層の表面粗さR_zを、走査プローブ顕微鏡（SPM、エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 SPI-3800N）により、以下の条件で測定した。

測定モード：DFM

カンチレバー：SI-DF20

測定範囲：1 μm × 1 μm

[0074] 3）シート抵抗およびQ値の測定

得られたフィルムを所定の大きさに切り出してサンプルフィルムとした。このサンプルフィルムの銅－錫合金層の表面に、電流供給装置の電流源端子と、電圧測定装置の電圧検出端子とで構成された4端子の電極を押し当てた。そして、サンプルフィルムの銅－錫合金層の表面に、直流4端子法により以下の直流電流を流したときの電圧変化から、シート抵抗（Ω）を測定した。

直流電流：1 × 10⁻⁶（A）、2 × 10⁻⁶（A）、5 × 10⁻⁶（A）、1 × 10⁻⁵（A）、2 × 10⁻⁵（A）、5 × 10⁻⁵（A）

電流供給装置は、KEITHLEY 220 PROGRAMMABLE CURRENT SOURCEを用い；電圧印加装置は、KEITHLEY 196 SYSTEM DMMを用いた。

[0075] 得られたシート抵抗（Ω）を、銅－錫合金層の厚み（nm）と、銅－錫合

金属に含まれる銅原子%とで除して得られる値を「Q 値 ($\Omega / (nm \cdot Cu \text{ 原子} \%)$)」とした。

[0076] 4) 耐摩耗性試験

得られたフィルムの銅－錫合金層の表面を、水で濡らしたフェルト布を用いて 3 kgf 荷重の条件下で擦った。そして、基材層の色がみえるまでに擦った回数を測定した。

○：擦った回数が 500 回以上

×：擦った回数が 500 回未満

[0077] 5) XRD 分析

得られたフィルムを所定の大きさに切り出してサンプルフィルムとした。このサンプルフィルムの銅－錫合金層の XRD を、分析装置 RINT-1500 (理学製) を用いて、以下の条件にて測定した。

X 線ターゲット：Cu

X 線：Cu K ALPHA1

ゴニオメータ： 広角ゴニオメータ

スキャンスピード：2° / min

スキャンステップ：0.02°

走査範囲：3～100°

[0078] そして、銅－錫合金層表面への X 線の入射角度を θ としたときの、 2θ (°) が 42.74 付近にある $Cu_{41}Sn_{11}$ に由来するピーク強度と、 2θ (°) が 43.26 付近にある Cu_3Sn に由来するピーク強度とを測定し；これらのピーク強度の比 $Cu_{41}Sn_{11} / Cu_3Sn$ を算出した。

[0079] 実施例 1 の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 2 (A) に；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 2 (B) に示す。実施例 2 の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 3 (A) に示し；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 3 (B) に示す。比較例 1 の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 4 (A) に示し；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層の XRD 分析結果を図 4 (B) に示す。

す。各図において、横軸は入射角度を θ としたときの 2θ (°)であり、縦軸はピーク強度 (cps) を示す。

[0080] 6) SEM観察

得られたフィルムの銅－錫合金層の表面を、走査型電子顕微鏡（日立製作所（株）製 S-4700N）により、5000倍、および30000倍の条件で、それぞれ測定した。実施例1の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層表面のSEM写真を図5（A）に示し；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層表面のSEM写真を図5（B）に示す。実施例2の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層表面のSEM写真を図6（A）に示し；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層表面のSEM写真を図6（B）に示す。比較例1の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層表面のSEM写真を図7（A）に示し；耐摩耗性試験後の銅－錫合金層表面のSEM写真を図7（B）に示す。

[0081] 7) 抗菌性能試験

得られたフィルムを一辺が50ミリメートルの正方形に切り出してサンプルフィルムとした。このサンプルフィルムについて、黄色ブドウ球菌を用いて、JIS Z 2801に準拠した抗菌性試験を実施した。

[0082] 試験後に検出された菌のコロニー数を、24時間後の菌数（A）として表1に記載した。菌が全く検出されなかった場合を「<10」として表1に記載した。また、対照として、同時に試験したポリエチレン板上で検出された菌のコロニー数を（A）で割った値の常用対数値を、抗菌活性値として表1に記載した。なお、試験は複数回行って、各試験の結果の平均を求めた。

[0083] 8) 耐久性試験

8-1) 耐久性試験（温水接触劣化）

得られたフィルムを一辺が50ミリメートルの正方形に切り出してサンプルフィルムとし、このサンプルフィルムを浴室壁に貼り付けた。そして、サンプルフィルムの表面を $40 \pm 2^\circ\text{C}$ のハンドシャワー水流で30秒間流した後、それと同じ温度の水滴をフィルム表面に向かって飛散させて、付着した水滴を拭き取ることなく自然乾燥させた。この一連の操作を、1日に2回ず

つ3日間実施し、その後の金属薄膜の劣化度合いを目視で評価した。その後、さらに同様の操作を4日間実施し、合計7日間実施した後の金属薄膜の劣化度合いを目視で評価した。

[0084] 金属薄膜の劣化度合いは、金属薄膜の変色および膜抜け（剥がれ）の有無を観察することにより行った。

（変色）

○：金属薄膜の変色なし

×：金属薄膜の変色あり

（膜抜け）

金属薄膜に両面テープを貼り付けた後、剥がした後に、金属薄膜が剥がれたかどうか（具体的には、基材層が露出してみえるか否か）によって判断した。

○：金属薄膜の膜抜けなし（剥がれなし）

×：金属薄膜の膜抜けあり

[0085] 8-2) 耐久性試験（塩水接触劣化）

得られたフィルムを一辺が50ミリメートルの正方形に切り出してサンプルフィルムとした。生理食塩水に浸した後、軽く絞ったガーゼで、このサンプルフィルムの表面を、荷重 2 ± 0.5 Nの押し付け力で3回清拭した後、付着した水滴を拭き取ることなく自然乾燥させた。この操作を、1日に2回ずつ3日間実施し、その後の金属薄膜の劣化度合いを目視で評価した。その後、さらに同様の操作を4日間実施し、合計7日間実施した後の、金属薄膜の劣化度合いを目視で評価した。

[0086] 金属薄膜の劣化度合いは、金属薄膜の変色および膜抜け（剥がれ）の有無を観察することにより行った。

（変色）

○：金属薄膜の変色なし

×：金属薄膜の変色あり

（膜抜け）

金属薄膜に両面テープを貼り付けた後、剥がした後に、金属薄膜が剥がれたかどうか（具体的には、基材層が露出してみえるか否か）によって判断した。

○：金属薄膜の膜抜けなし（剥がれなし）

×：金属薄膜の膜抜けあり

[0087] 実施例 1 ～ 2 および比較例 1 ～ 4 の評価結果を表 1 に示す。

[0088]

[表1]

フィルム構成													評価			
蒸着／合金化方法	金属層	Cu原子％／Sn原子％		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		厚み (nm)	厚み (nm)	50	50	74/26	74/26	74/26	74/26							
		含有結晶相		Cu ₄₁ Sn ₁₁ Cu ₃ Sn	Cu ₄₁ Sn ₁₁ Cu ₃ Sn	Cu ₄₁ Sn ₁₁ Cu ₃ Sn	Cu ₄₁ Sn ₁₁ Cu ₃ Sn	Cu ₃ Sn	Cu ₃ Sn							
		Cu ₄₁ Sn ₁₁ /Cu ₃ Sn の比		0.002	0.040	∞	∞	∞	0.000							
		材質	PET	PET	PET	PET	PET	PET								
蒸着／合金化方法	基材層	荷重たわみ温度(℃)		104	104	104	104	104	104	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		厚み (μm)	厚み (μm)	25	25	25	25	25	25							
		蒸着源 (Cu原子％／Sn原子％)		77/23	77/23	77/23	77/23	77/23	77/23							
		120		110	23	90	130	140								
		なし		なし	なし	なし	なし	なし								
蒸着／合金化方法	シート抵抗/厚み	表面粗さ Rz (Ω/nm)		0.013	0.014	0.056	0.052	0.010	0.010	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		Q値	Ω／(nm・Cu原子％)	0.00018	0.00019	0.00076	0.00070	0.00014	0.00014							
		耐摩耗性試験		○	○	×	×	×	×							
		24 時間後菌数 (cfu／25cm ²)		<10	<10	<10	<10	<10	<10							
		抗菌活性値		>4	>4	>4	>4	>4	>4							
蒸着／合金化方法	抗菌性能試験	抗菌活性値		<10	<10	<10	<10	<10	<10	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		24 時間後菌数 (cfu／25cm ²)		<10	<10	<10	<10	<10	<10							
		抗菌活性値		>4	>4	>4	>4	>4	>4							
		耐摩耗性試験		○	○	○	○	○	○							
		24 時間後菌数 (cfu／25cm ²)		<10	<10	<10	<10	<10	<10							
蒸着／合金化方法	耐久性試験 (温水)	3 日		変色	○	○	○	○	○	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		膜抜け		○	○	○	○	○	○							
		7 日		変色	○	○	○	○	○							
		膜抜け		○	○	○	○	○	○							
		24 時間後菌数 (cfu／25cm ²)		<10	<10	<10	<10	<10	<10							
蒸着／合金化方法	耐久性試験 (塩水接触)	3 日		変色	○	○	○	○	○	蒸着／合金化方法	蒸着時の基材温度(℃)	アニール				
		膜抜け		○	○	○	○	○	○							
		7 日		変色	○	○	○	○	○							
		膜抜け		○	○	○	○	○	○							
		24 時間後菌数 (cfu／25cm ²)		<10	<10	<10	<10	<10	<10							

[0089] 表1に示されるように、蒸着時に基材を所定温度に加熱した実施例1および2の銅－錫合金層は、高い抗菌性と耐食性を有するだけでなく、高い耐摩

耗性を有することがわかった。一方、蒸着時に基材を加熱しなかった比較例 1 の銅－錫合金層；基材の加熱温度が低すぎる比較例 2 の銅－錫合金層；および基材の加熱温度が高すぎる比較例 3 および 4 の銅－錫合金層は、いずれも実施例と同等の抗菌性と耐食性を有するものの、耐摩耗性が低いことがわかった。

[0090] まず、図 2～4 の X R D 分析結果について検討する。実施例 1 および 2 の銅－錫合金層では、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相に由来するピークだけでなく、 Cu_3Sn 相に由来するピークが観察された（図 2 および 3 参照）。一方、比較例 1 の銅－錫合金層では、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相に由来するピークは観察されるが、 Cu_3Sn 相に由来するピークは観察されなかった（図 4 参照）。このことから、実施例 1 および 2 の銅－錫合金層は、比較例 1 の銅－錫合金層とは異なり、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相だけでなく、 Cu_3Sn 相を有することがわかった。

[0091] 次に、図 5～7 の S E M 観察結果について検討する。比較例 1 の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層の表面には、ほとんどグレインが確認されないのに対し（図 7（A）参照）；実施例 1 および 2 の耐摩耗性試験前の銅－錫合金層の表面には、適度な大きさのグレインが適度な密度（比較的高密度）で存在することがわかる（図 5（A）および 6（A）参照）。

[0092] そして、比較例 1 の耐摩耗性試験後の銅－錫合金層の表面は剥がれた部分が多く、耐摩耗性が低いのに対し（図 7（B）参照）；実施例 1 および 2 の耐摩耗性試験後の銅－錫合金層の表面は、剥がれた部分が少なく、耐摩耗性が高いことがわかる（図 5（B）と 6（B）参照）。

[0093] これらの図 2～4 および図 5～7 の結果から、実施例 1 および 2 の銅－錫合金層は、適度な大きさのグレインを適度な密度で有し、かつグレイン間に Cu_3Sn のアモルファス相が介在する構造を有することが示唆される。それにより、実施例 1 および 2 の銅－錫合金層は、摩擦により加わる応力を緩和できる。また、表面のグレインにより滑り性が高められるため、ほとんどグレインが存在しない場合と比べて剥がれる量を少なくすることができる。それにより、耐摩耗性が向上したと考えられる。

[0094] また、銅－錫合金層のQ値は、銅－錫合金層に含まれる Cu_3Sn 相の割合が多いほど低く、銅－錫合金層に含まれる $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相の割合が多いほど高くなることがわかった。このことから、銅－錫合金層の好ましい結晶構造は、Q値の数値範囲で表わすことができることがわかった。すなわち、Q値が $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ の範囲にある実施例1および2の銅－錫合金層は、Q値が前記範囲にない比較例1～4の銅－錫合金層よりも、耐摩耗性が高いことがわかった。

[0095] (実施例3)

基材フィルムを不織布（ポリプロピレン製、三井化学株式会社、シンテックスPS-106）に変更した以外は、実施例1と同様にして、前記不織布の一方の面に銅－錫合金層を形成した。銅－錫合金の付着量は、 0.4 mg/mm^2 であった。また、上記XRD分析による $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 結晶相と Cu_3Sn 結晶相との比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ は0.002であった。

次に、この不織布の銅－錫合金層が形成されていない面と、人工皮革とを 120°C でラミネートし、生地を作製した。当該生地を人工皮革が外側、銅－錫合金層が内側になるように袋状に折りたたみ縫い合わせることで、袋状の抗微生物製材料（抗菌袋）とした。

[0096] (実施例4)

基材フィルムをナイロン生地（NOXA-KURO社製）に変更し、銅－錫合金層作製時の蒸着装置の真空度を $3.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下とした以外は、実施例1と同様にして抗微生物性材料（抗菌織布）を作製した。銅－錫合金の付着量は、 0.3 mg/mm^2 であった。上記ナイロン生地の織り方は、平織りであった。また、上記XRD分析による $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 結晶相と Cu_3Sn 結晶相との比率 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}/\text{Cu}_3\text{Sn}$ は0.002であった。

[0097] (比較例5)

実施例3で作製した抗菌袋と比較するために、市販の袋（プーマ社製、Ath M2M2ASBタイプB）を用意した。前記袋の内側表面には、抗菌防臭加工（日本蚕毛社製 DEW）が施されていた。

[0098] (比較例 6)

実施例 4 で作製した抗菌織布と対比するために、表面に銅－錫合金層を形成していないナイロン生地（NOXA-KURO社製）を用意した。

[0099] (評価)

実施例 3 で作製した袋、および比較例 5 で用意した市販の袋について、以下の方法で 9) 防臭性能評価を行った。また、実施例 4 で作製した抗菌織布、及び比較例 5 の市販の抗菌防臭加工が施された袋について、以下の方法で 10) 抗菌性能評価 2 を行った。さらに、実施例 4 で作製した抗菌織布、及び比較例 6 で用意した織布について、以下の方法で 11) 引張試験、及び 12) 伸長性能試験を行った。

[0100] 9) 防臭性能評価

実施例 3 で作製した袋、および比較例 5 で用意した市販の袋について、以下のようにして防臭性能評価を行なった。汗を 50 mL 浸透させた M サイズの T シャツ（グンゼ社製、ザ・グンゼメンズ）をそれぞれ、実施例 3 で作製した袋及び比較例 5 で用意した袋に入れた。次に、これらの袋を閉じて T シャツを密閉し、室温で 1 日保管した。その後、バックにシリンジ針を差し込んで袋内部の臭気を採取した。採取した臭気について、におい識別装置（島津製作所社製、FF-2A）で臭気指数を算出した。なお、ここでいう臭気指数とは、無臭空気希釈し、においを感じなくなったときの希釈倍率をいう。倍率が小さいほど臭気が少ないことを意味する。

[0101] 10) 抗菌性能評価 2

実施例 4 の抗菌織布、及び比較例 5 の抗菌防臭加工が施された市販の袋について、JIS L1902 に準拠して抗菌性を評価した。具体的には、菌繁殖開始時、開始から 0.5 時間後、1 時間後、2 時間後、18 時間後の黄色ブドウ球菌のコロニー数を計測した。

[0102] 11) 引張試験

実施例 4 で作製した抗菌織布、及び比較例 6 で用意した織布の生地の縦方向及び横方向について、それぞれ 15 mm × 60 mm 切片を切り出し、評価

用サンプルとした。このサンプルについて、ナイロン生地縦方向と横方向の引張強度を J I S L 1 0 9 6 に準拠して測定した。

[0103] 1 2) 伸長性能試験

実施例 4 で作製した抗菌織布、及び比較例 6 で用意した織布の生地縦方向及び横方向について、それぞれ 1 5 m m × 6 0 m m 切片をして切り出し、評価用サンプルとした。このサンプルについて、ナイロン生地縦方向と横方向との伸長性 (%) を J I S L 1 0 9 6 に準拠して測定した。

[0104] 上記 9) 防臭性能評価結果を以下に示す。

[表2]

	実施例3	比較例5	シャツのみ
1 日保管後	18	24	25
1 週間保管後	18	22	23

[0105] 実施例 3 で作製した抗菌袋は、比較例 5 の市販の抗菌防臭加工を施した袋に比べて、臭気指数が小さく、防臭効果に優れることがわかる。また実施例 3 の抗菌袋は、1 日保管後と、1 週間保管後との数値に大きな違いがない。これは、実施例 3 の抗菌袋の防臭速度が速いことを示している。

[0106] 1 0) 抗菌性能評価 2 を行った結果を図 8 のグラフに示す。図 8 のグラフから実施例 4 の抗菌織布は、比較例 5 の銅－錫合金層を有さない市販の防菌防臭加工した抗菌袋に比べて抗菌性能が高く、さらに菌の減少速度も速いことが示される。

[0107] 1 1) 引張試験、1 2) 伸長性能試験を行った結果を下記表 3 に示す。

[表3]

		実施例4	比較例6
引張強度 (N/15mm)	縦方向	190	195
	横方向	239	166
伸張性 (%)	縦方向	23.2	29.5
	横方向	36.5	44.5

[0108] 上記表3から、織布上に本発明の銅－錫合金層を形成することで、横方向の引張強度が向上することが示される。実施例4及び比較例6で使用した生地 of 織り方は平織り；すなわち縦方向の太い糸にテンションをかけながら横糸をよる織り方のため、横糸が比較的弱い。この織布上に銅－錫合金層を形成することで、繊維間に銅－錫合金が密着し、横方向の糸の密着力が強くなり、横方向の引張強度が向上したと考えられる。

[0109] 本願は、出願日2011年2月18日のJP2011-033669および出願日2011年10月5日のJP2011-220978に基づく優先権を主張する。JP2011-033669およびJP2011-220978に開示された内容は、すべて本願に援用される。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明は、高い抗菌性と耐食性とを有しつつ、高い耐摩耗性を有する抗微生物性材料とその製造方法および抗微生物性資材を提供することができる。

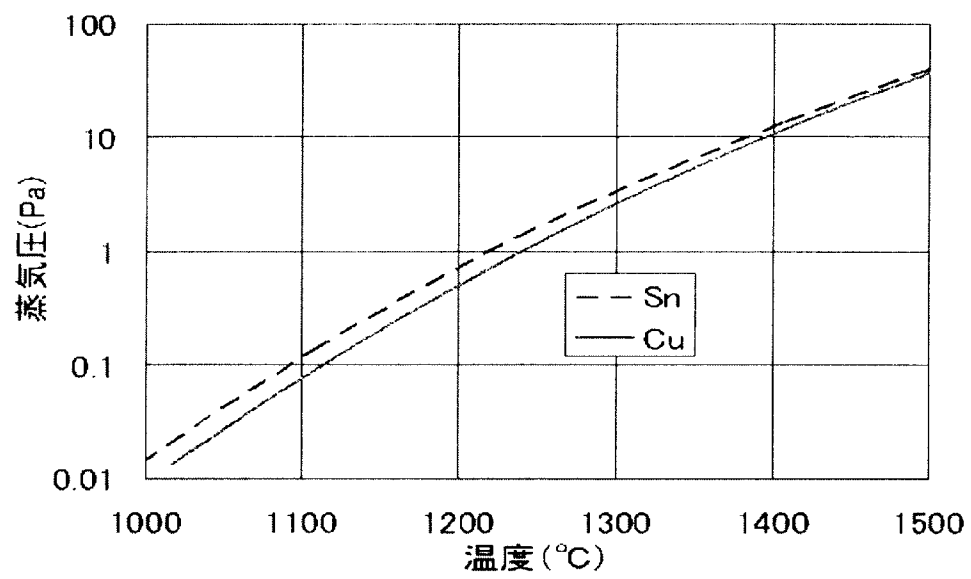
請求の範囲

- [請求項1] 基材層と、
 前記基材層上に配置され、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金層と、
 を含み、
 前記銅－錫合金層は、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 結晶相と、 Cu_3Sn 結晶相とを含み、かつ
 前記銅－錫合金層のシート抵抗 (Ω) を、前記銅－錫合金層の厚みと、銅の含有量 (Cu 原子%) とで除して得られるQ値 ($\Omega / (nm \cdot Cu \text{原子}\%)$) が $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ である、抗微生物性材料。
- [請求項2] 前記基材層は、ASTM-D648-56に準拠して荷重1820 kPaにて測定される荷重たわみ温度が115℃以下である樹脂、天然繊維または紙からなる、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項3] 前記銅－錫合金層に含まれる、 $Cu_{41}Sn_{11}$ 結晶相と Cu_3Sn 結晶相との比率 $Cu_{41}Sn_{11} / Cu_3Sn$ が、0.002～0.040である、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項4] 前記銅－錫合金層の、前記基材層とは反対側の表面の表面粗さ R_z が $14.4 \sim 15.9 \text{ nm}$ である、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項5] 前記基材層が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリイミドである、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項6] 前記銅－錫合金層は、銅を60原子%超85原子%以下含有し、かつ錫を15原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金からなる蒸着源から共蒸着して形成された、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項7] 前記銅－錫合金層が、前記抗微生物性材料の最表面の全部または一部に設けられている、請求項1に記載の抗微生物性材料。

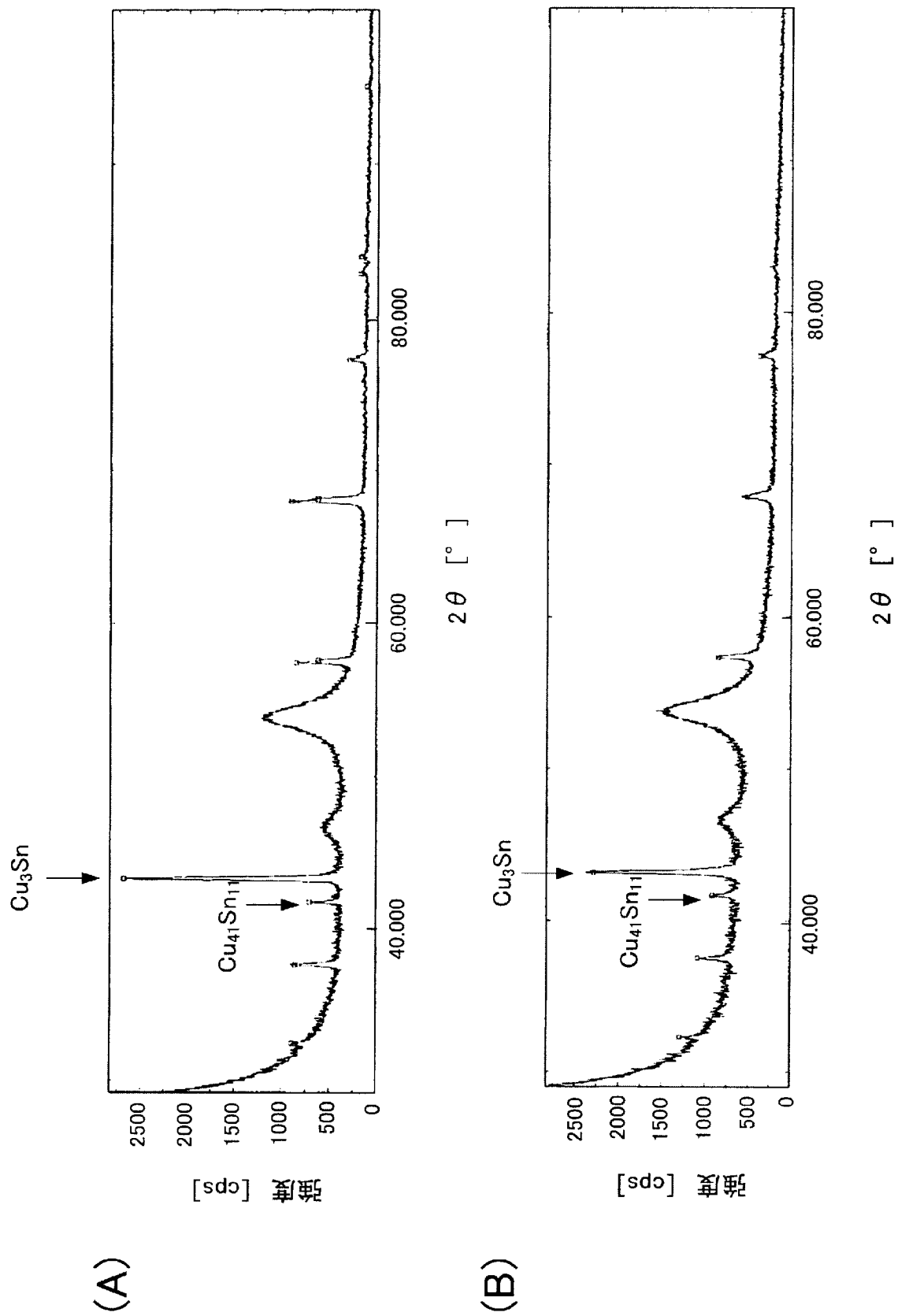
- [請求項8] 前記基材層は、不織布、織布または糸である、請求項1に記載の抗微生物性材料。
- [請求項9] 基材層と、
前記基材層上に配置され、銅を60原子%超90原子%以下含有し、かつ錫を10原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金層と、
を含み、
前記銅－錫合金層の銅－錫合金の付着量は、0.025～1.0mg/mm²以下であり、
前記銅－錫合金層は、Cu₄₁Sn₁₁結晶相とCu₃Sn結晶相とを含み、かつ、Cu₄₁Sn₁₁結晶相とCu₃Sn結晶相との比率Cu₄₁Sn₁₁/Cu₃Snが、0.002～0.040である、抗微生物性材料。
- [請求項10] 前記基材層は、不織布、織布または糸である、請求項9に記載の抗微生物性材料。
- [請求項11] 請求項1または9に記載の抗微生物性材料の製造方法であって、
銅を60原子%超85原子%以下含有し、かつ錫を15原子%以上40原子%未満含有する銅－錫合金からなる蒸着源を準備する工程と、
前記蒸着源と対向するように配置された基材を加熱する工程と、
前記蒸着源から前記銅－錫合金を気化させた金属蒸気を、前記加熱された基材に接触させて、前記基材上に前記銅－錫合金層を形成する工程と、を含む、抗微生物性材料の製造方法。
- [請求項12] 前記基材の加熱は、前記基材の温度を100～125℃とする、請求項11に記載の抗微生物性材料の製造方法。
- [請求項13] 前記基材は、ASTM-D648-56に準拠して荷重1820kPaにて測定される荷重たわみ温度が115℃以下である樹脂、天然繊維または紙からなる、請求項11に記載の抗微生物性材料の製造方法。

- [請求項14] 請求項 1 に記載の抗微生物性材料を含む、抗微生物性資材。
- [請求項15] タッチパネル用保護フィルムとして用いられる、請求項 1 4 に記載の抗微生物性資材。
- [請求項16] 医療用資材として用いられる、請求項 1 4 に記載の抗微生物性資材。
- [請求項17] 浄化資材として用いられる、請求項 1 4 に記載の抗微生物性資材。

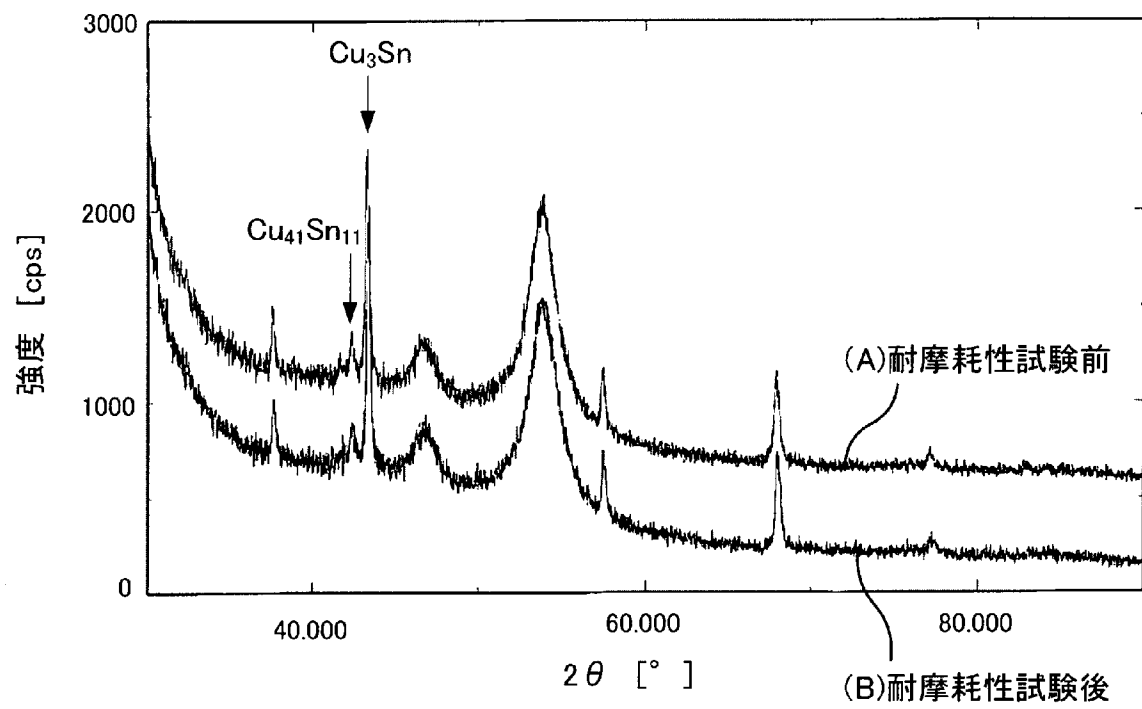
[図1]



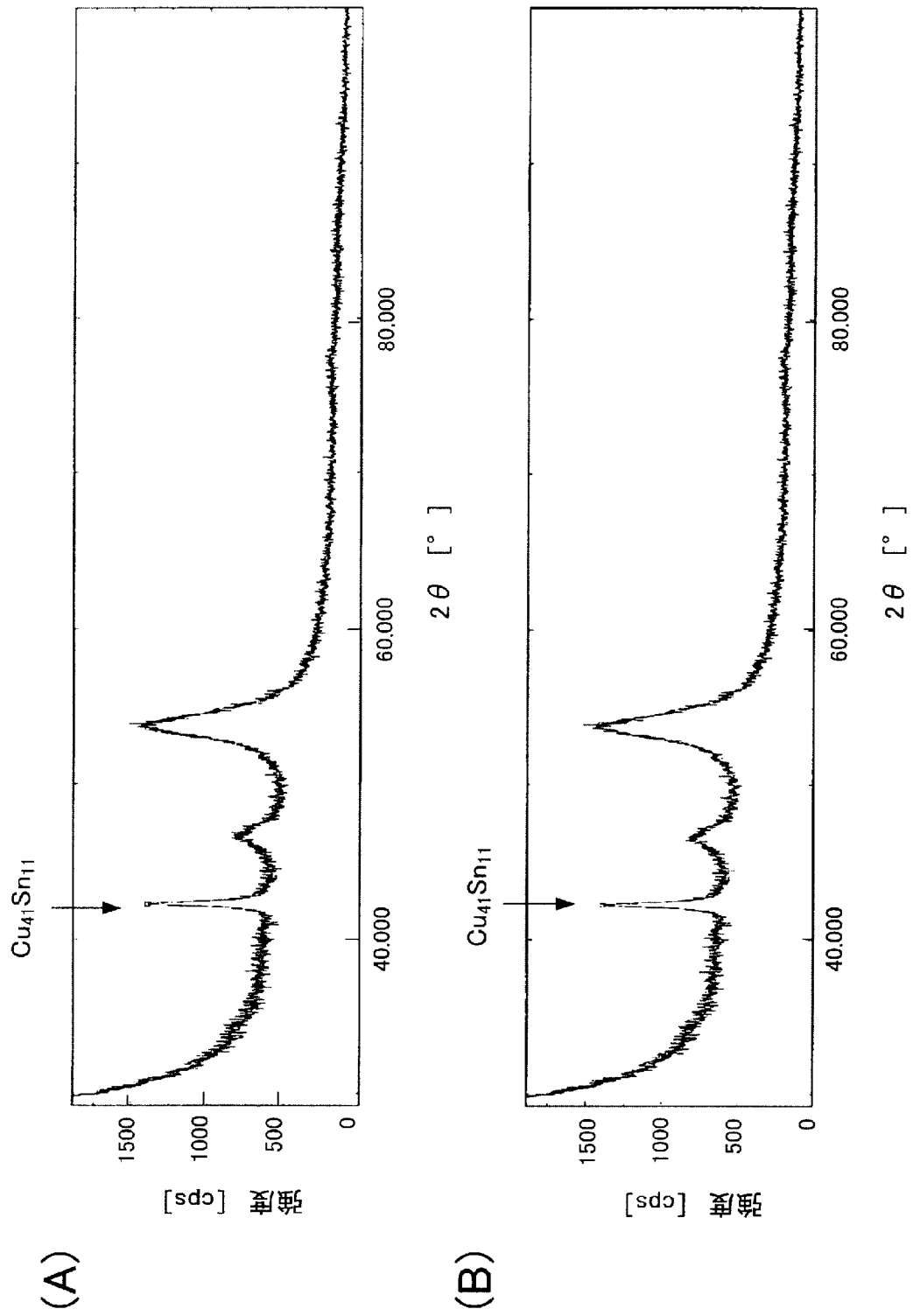
[図2]



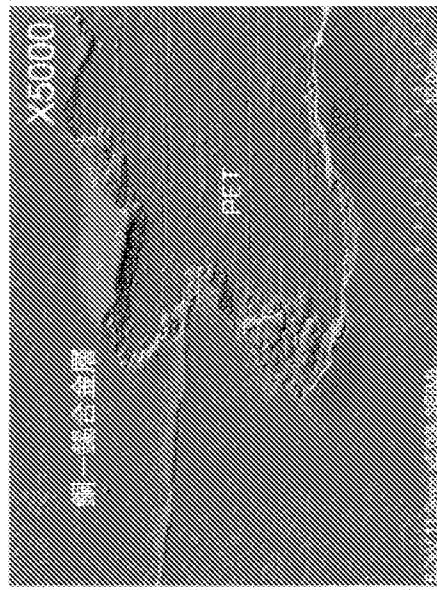
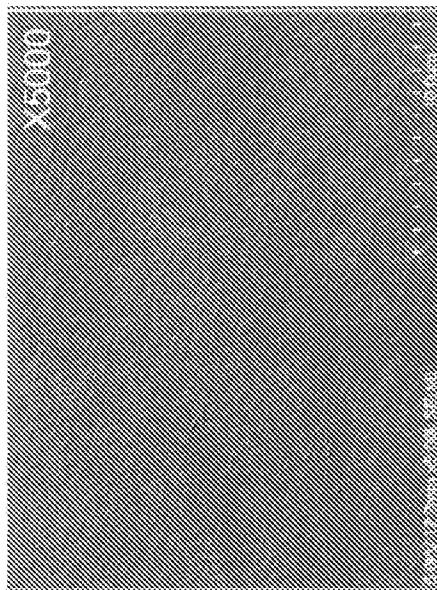
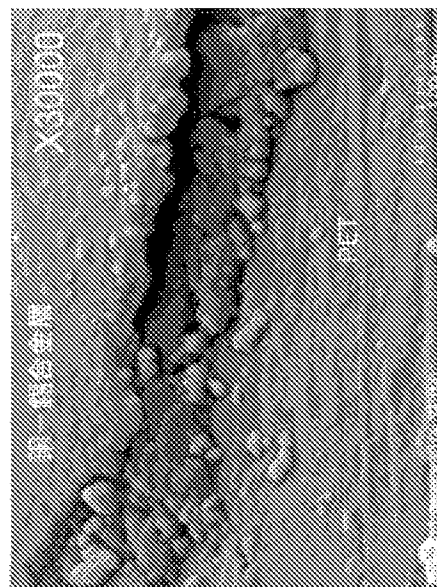
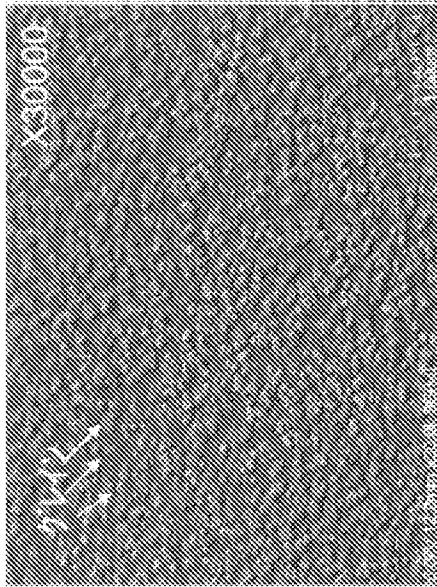
[図3]



[図4]



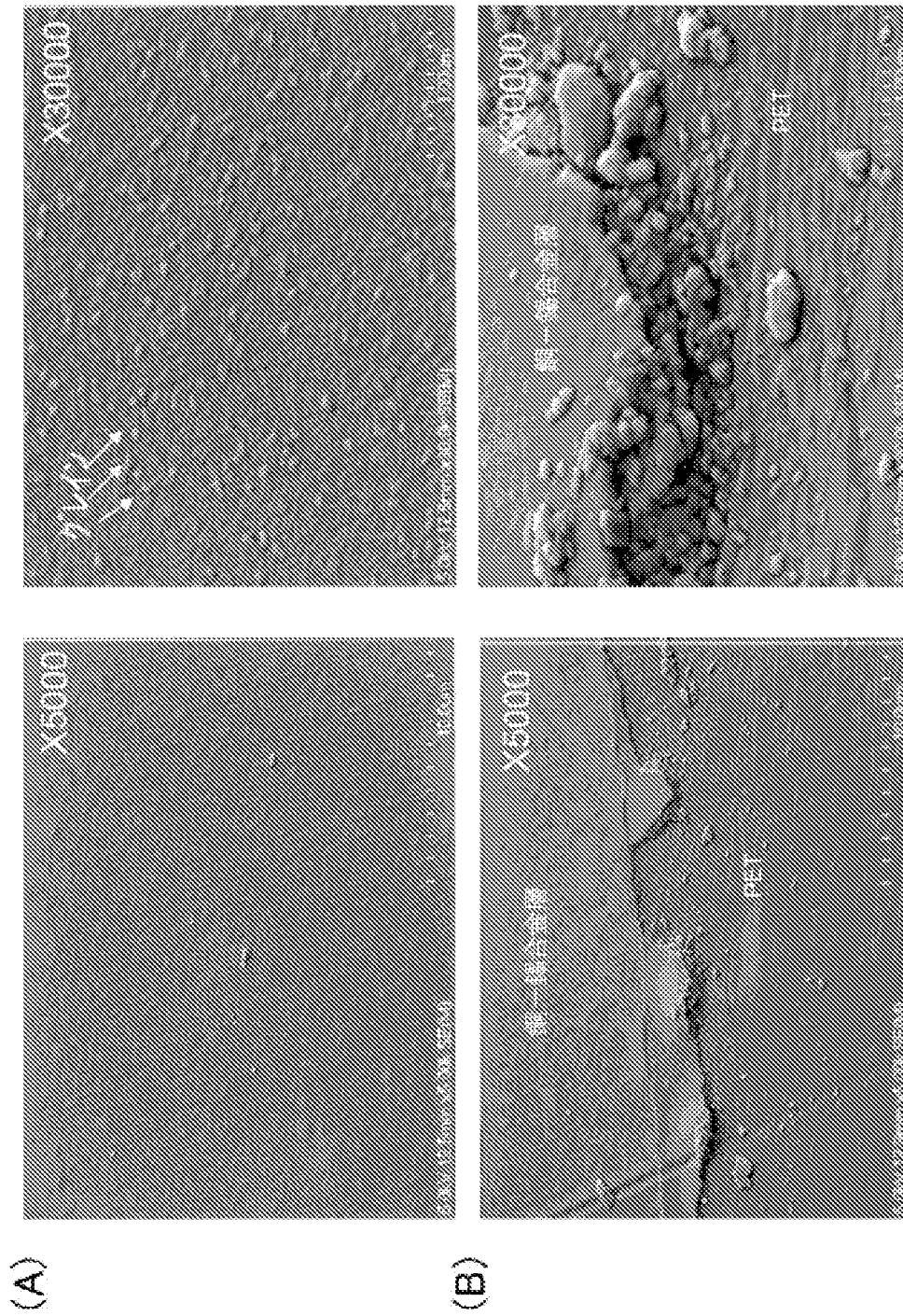
[図5]



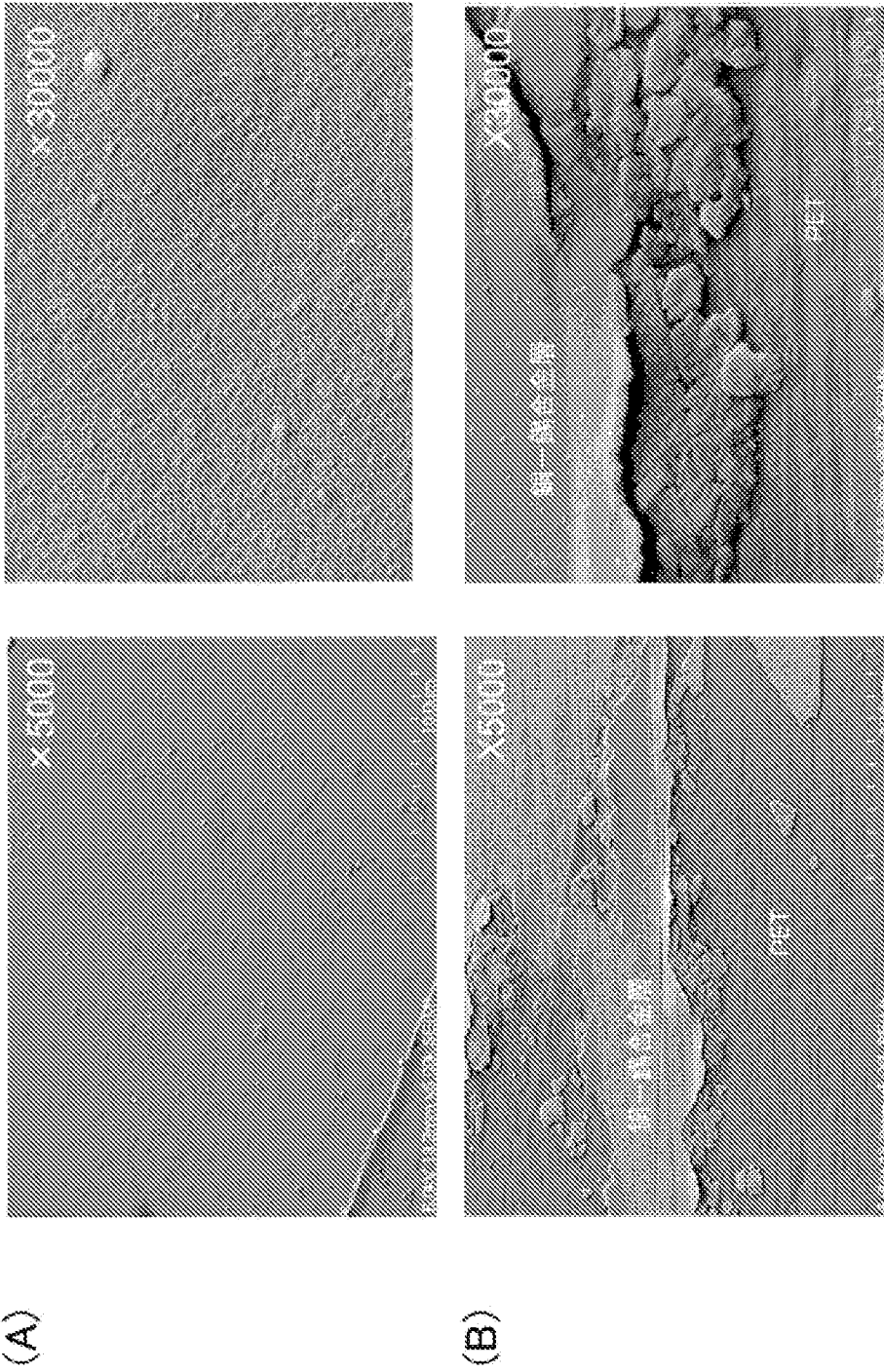
(A)

(B)

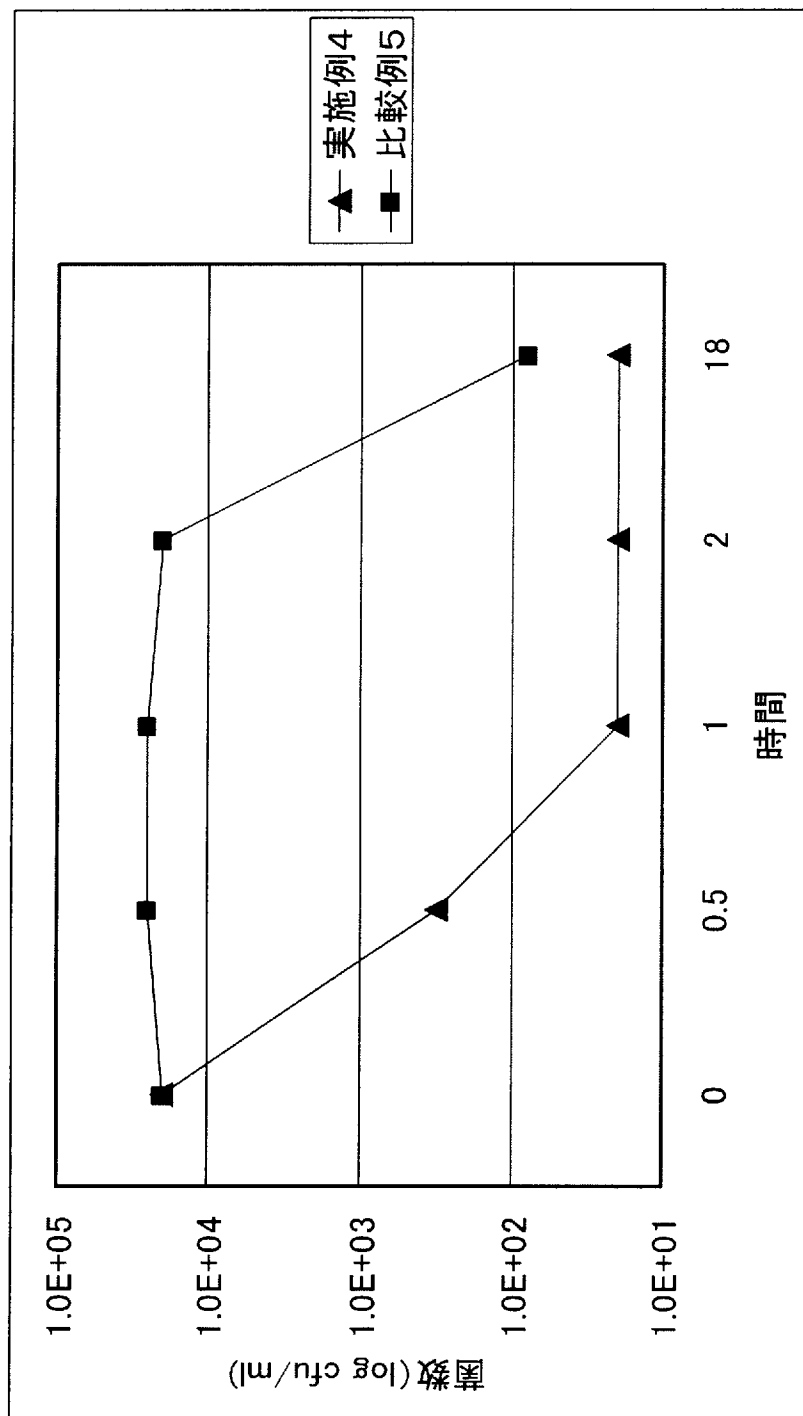
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C23C14/14
(2006.01)i, C23C14/24(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C9/02, B32B15/04, C22F1/08, C23C14/14, C23C14/24, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-342418 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan), 21 December 2006 (21.12.2006), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 9-111378 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 28 April 1997 (28.04.1997), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 10-110268 A (Nissin Electric Co., Ltd.), 28 April 1998 (28.04.1998), entire text (Family: none)	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2012 (20.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000934

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3163574 U (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 3163575 U (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 3163576 U (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i,
C23C14/24(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C9/02, B32B15/04, C22F1/08, C23C14/14, C23C14/24, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-342418 A (独立行政法人国立高等専門学校機構) 2006.12.21, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 9-111378 A (日新製鋼株式会社) 1997.04.28, 全文 (ファミリー なし)	1-17
A	JP 10-110268 A (日新電機株式会社) 1998.04.28, 全文 (ファミリー なし)	1-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3163574 U (三井化学株式会社) 2010. 10. 21, 全文 (ファミリー なし)	1-17
A	JP 3163575 U (三井化学株式会社) 2010. 10. 21, 全文 (ファミリー なし)	1-17
A	JP 3163576 U (三井化学株式会社) 2010. 10. 21, 全文 (ファミリー なし)	1-17