

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5017638号  
(P5017638)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 5 D 5/50
<b>C 2 2 C</b>	<b>9/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 9/02
<b>C 2 2 C</b>	<b>13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 13/00
<b>C 2 2 C</b>	<b>32/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 32/00 C
<b>C 2 5 D</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 32/00 G

請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-171670 (P2005-171670)	(73) 特許権者	504237050
(22) 出願日	平成17年6月10日 (2005.6.10)		独立行政法人国立高等専門学校機構
(65) 公開番号	特開2006-342418 (P2006-342418A)		東京都八王子市東浅川町701番2
(43) 公開日	平成18年12月21日 (2006.12.21)	(74) 代理人	100064414
審査請求日	平成19年1月26日 (2007.1.26)		弁理士 磯野 道造
審判番号	不服2010-24683 (P2010-24683/J1)	(74) 復代理人	100111545
審判請求日	平成22年11月2日 (2010.11.2)		弁理士 多田 悦夫
		(72) 発明者	兼松 秀行
			三重県鈴鹿市白子町 鈴鹿工業高等専門学校 材料工学科
		(72) 発明者	江崎 尚和
			三重県鈴鹿市白子町 鈴鹿工業高等専門学校 材料工学科

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性を有する Sn-Cu 合金薄膜形成品の製造方法およびこれによって製造された抗菌性を有する Sn-Cu 合金薄膜形成品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の素地上に、層厚 1 ~ 50 μm の Cu 層を形成する Cu 層形成工程と、  
前記 Cu 層上に、層厚 1 ~ 50 μm の Sn 層を形成する Sn 層形成工程と、  
前記 Cu 層および前記 Sn 層を形成した前記基材を 250 ~ 400 °C、1 ~ 5 時間の条件で加熱し、Cu の含有率が 10 ~ 90 [原子%] であり、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> および Cu<sub>3</sub>Sn のうちの少なくとも一方を形成した、Sn と Cu の合金薄膜を形成する合金薄膜形成工程と、

加熱され、前記合金薄膜が形成された前記基材を 400 °C / 時間 ~ 50 °C / 分間の速度で冷却し、Sn-Cu 合金薄膜形成品とする冷却工程と、  
を含んでなる抗菌性を有する Sn-Cu 合金薄膜形成品の製造方法。

【請求項 2】

前記 Cu 層形成工程および前記 Sn 層形成工程が、各々、めっき処理、スパッタ処理、または蒸着処理によって、それぞれを単層として積層させることを特徴とする請求項 1 に記載の抗菌性を有する Sn-Cu 合金薄膜形成品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Sn-Cu 合金薄膜と、これを施した Sn-Cu 合金薄膜形成品、Sn-Cu 合金薄膜形成品の製造方法に関する。より詳しくは、抗菌性を有する Sn-Cu 合金薄

膜と、これを施した抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品と抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

錫めっきなどの薄膜は、食品加工用の各種調理用の金属製器具を被覆するものとして多用されているが、錫めっき自体は細菌に対する明確な抗菌性を有していない。そのため、病院などにおいて発生しやすい高齢者に対する肺炎桿菌の伝染などを防止することができない。

【0003】

また、食品を加工する場合にあっては、黄色ブドウ球菌、病原性大腸菌O-157などの各種細菌による汚染と、それにより引き起こされる食中毒が重要な問題となる。そのため、錫めっきなどの薄膜に抗菌性を付与することが求められている。

【0004】

錫めっきに抗菌性を付与するため、従来は例えば、錫めっき上に抗菌剤を塗布するという手段が一般的に用いられている。

また、例えば、特許文献1には、抗菌性のある金属微粉末を錫めっき皮膜へ添加するという発明が開示されている。

【0005】

しかし、これらの手段によって抗菌性が付与されたとしても、その効果は著しく向上しないという問題があった。

また、抗菌性のある金属微粉末を錫めっき皮膜に添加する場合、その添加工程が加わることによって製品作製のプロセスが複雑になるという問題があった。

【0006】

一方、例えば、特許文献2に記載されているように、金属製品の表面を被覆する技術の一つに「合金めっき」というものがある。

合金めっきの技術とは、通常、水溶液から同時電析（合金電析）を行うことで合金めっき薄膜を形成するものである。つまり、この合金めっきは、水溶液から異なる種類の構成元素を、基材の素地上に同時に電析させることにより、一度の操作で合金めっき薄膜を形成するものである。

【0007】

そして、銅、銀、亜鉛、ニッケル、鉛、カドミウム、クロム、パラジウム、ビスマスなどの一部の金属元素は、特定の条件下で複雑な錯体等の化合物を生成したり、金属イオンを生じたりすることによって、黄色ブドウ球菌、大腸菌、肺炎桿菌などの生育環境を不都合な状態に変化させるものがある。

【0008】

したがって、基材に合金めっきを行う際に、これらの金属元素を一種または二種以上用いることによって、合金めっき自体に抗菌性を具備させることが可能であると思われる。また、このような合金めっきを具現できれば、めっきを電析させた後に特別な抗菌化処理が不要となるだけでなく、製品作製のプロセスを簡便化することもできることから、工業的に非常に有用であると思われる。

【特許文献1】特開平6-16509号公報（請求項3、段落0012～0015、表1）

【特許文献2】特開2005-139474号公報（請求項1～請求項3、段落0015～0029、図1および図2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、このような合金めっきには以下のような問題があるために、実用化するのは極めて複雑かつ困難なものである。（1）二つの異なる金属の電析を同一の電位で行う必要がある、（2）合金めっきに使用できる金属が限定される、（3）めっき浴に用い

10

20

30

40

50

られる化学種がシアン系の毒物や劇物、強酸性溶液、強アルカリ性溶液を用いることが多く、環境負荷が高い。

また、(4)黄色ブドウ球菌、大腸菌、肺炎桿菌などは多くの金属に対して通性があり、これらを制菌できる金属が多くない、(5)合金電析を行って作製した合金めっきが必ず抗菌性を有するとは限らない、(6)水溶液中からの電析によって形成される合金めっきは、熱的に非平衡である場合があり、加熱などして使用されると変質するおそれがある。

#### 【0010】

本発明は、前記問題に鑑みてなされたものであり、安価でありながら優れた抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜を具現すること、および、これを施した抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品を具現すること、さらには、環境負荷が高くない条件で確実かつ容易に抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法を提供することを課題とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0018】

前記課題を解決した本発明の抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法は、基材の素地上に、層厚1~50μmのCu層を形成するCu層形成工程と、Cu層上に、層厚1~50μmのSn層を形成するSn層形成工程と、Cu層およびSn層を形成した基材を250~400、1~5時間の条件で加熱し、Cuの含有率が10~90[原子%]であり、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snのうちの少なくとも一方を形成した、SnとCuの合金薄膜を形成する合金薄膜形成工程と、加熱され、合金薄膜が形成された基材を400/時間~50/分間の速度で冷却し、Sn-Cu合金薄膜形成品とする冷却工程と、を含んでなる。

#### 【0019】

このように、Cu層形成工程およびSn層形成工程によって、基材の素地上に適切な厚さのCu層とSn層を形成し、合金薄膜形成工程によってCu層とSn層を軟化・溶融して合金薄膜を形成することができる。また、合金薄膜形成工程で加熱することでCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Snを生成させる。そして、適度な冷却速度で当該基材を冷却するだけでSn-Cu合金薄膜形成品を製造することができる。その結果、このようにして製造されたSn-Cu合金薄膜形成品は、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Snを含有しているため、抗菌性を有する。

ここで、本明細書における「合金薄膜」とは、複数の異なる元素や化合物を用いて予め積層したものを熱処理等することで合金化した薄膜をいう。ここで、例えば、めっき処理によって複数の層を積層し、これに熱処理を施して合金化した薄膜を「合金化めっき薄膜」といい、前述したような、同時電析して得られる「合金めっき」とは異なるものである。これは、Sn-Cu熱処理合金化スパッタ薄膜やSn-Cu熱処理合金化蒸着薄膜についても同様である。

このような合金薄膜であれば、その合金薄膜にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snを含有しているため、黄色ブドウ球菌、大腸菌、肺炎桿菌などの生育環境を不都合な状態に変化させることができる。

#### 【0020】

本発明の抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法は、Cu層形成工程およびSn層形成工程を、各々、めっき処理、スパッタ処理、または蒸着処理によってそれぞれを単層として積層させるのがよい。

このように、Cu層形成工程およびSn層形成工程をめっき処理、スパッタ処理、または蒸着処理とすることで容易に適切な厚さのCu層およびSn層を形成することができる。特に、めっき処理による場合、一般的な条件でそれぞれを単層として形成するため、環境負荷の高い薬品などを用いなくてもCu層とSn層を形成することができる。スパッタ処理や蒸着処理による場合も同様に環境負荷の高い薬品などを用いなくてもCu層とSn層を形成することができる。

#### 【発明の効果】

## 【0021】

本発明によれば、錫（Sn）および銅（Cu）を用いてSn-Cu合金薄膜を形成するので、安価でありながら優れた抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品を製造する方法を提供することができる。

本発明によれば、環境負荷が高くない条件で確実かつ容易に抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品を製造する方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

まず、本発明に係る抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜について説明する。

## [Sn-Cu合金薄膜]

本発明のSn-Cu合金薄膜は、基材の素地上に形成された最外層の合金薄膜に含まれるSn（錫元素）とCu（銅元素）の含有比率が、 $100-x$  [原子%] :  $x$  [原子%] であり、かつ、この合金薄膜に1~10 [質量%]の $SnO_2$ を有する。

但し、前記の含有比率において、「 $x$ 」はCuの含有率であって、 $10 \times 90$ 、好ましくは $20 \times 80$ 、より好ましくは $30 \times 70$ 、さらに好ましくは $40 \times 60$ である。

## 【0023】

ここで、前記したように、SnとCuの含有比率を $100-x$  [原子%] :  $x$  [原子%]、つまり、SnとCuの含有比率を $90$  [原子%] :  $10$  [原子%] ~  $10$  [原子%] :  $90$  [原子%]としたのは、当該合金薄膜において、抗菌性を有するために必要な量の $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ と、 $SnO_2$ とを生成させるためである。

## 【0024】

Cuの含有率が $10$  [原子%]よりも少ないと、Cuが少なすぎるために、十分な量の $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ を生成することができなくなる。そのため、発生する $Cu^{2+}$ も少なくなり、所望する抗菌性を得られないおそれがある。

一方、Cuの含有率が $90$  [原子%]を超えると、Cuが多すぎるために、Sn-Cu合金薄膜を安価に作製することができない。

## 【0025】

なお、SnとCuの含有比率は、Sn-Cu合金薄膜を形成する際に用いる溶液の濃度や温度、電流や電圧などの諸条件を適宜変更することによって調節することができる。

## 【0026】

そして、本発明のSn-Cu合金薄膜が含有しているCuが、 $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ の少なくとも一方を形成するものであり、その形成率の合計値が、Sn-Cu合金薄膜に含有されているCu量の10~100%としている。

つまり、Cuの含有率 $x$  [原子%]が、前記の含有比率において $10 \times 90$ を満たす場合、Sn-Cu合金薄膜に含有されるCuは、Sn-Cu合金薄膜全体に対して、少なくとも1 [原子%]のCuが、 $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ を形成していることになる。

このように、合金薄膜に含有されるCuが形成する $Cu_6Sn_5$ と $Cu_3Sn$ の形成率を合計した値が特定の範囲となるよう規定したことによって、これらの化合物の相乗効果で黄色ブドウ球菌、大腸菌、肺炎桿菌などの細菌に対して生育環境を不都合な状態に変化させることができる。

## 【0027】

なお、 $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ は、少なくともいずれか一方を含有していれば、 $Cu^{2+}$ を生じることが可能であり、抗菌性を有し得る。したがって、 $Cu_6Sn_5$ および $Cu_3Sn$ の含有比率は、特に限定されるものではなく、 $0:100 \sim 100:0$ の含有比率で有していればよい。

## 【0028】

また、 $SnO_2$ は、多く含有されると表面が白色化する。そのため、外観の点からは少ないほど好ましく、その含有量が1~10 [質量%]であれば優れた外観を得ることがで

10

20

30

40

50

きる。一方、 $\text{SnO}_2$ の含有量が10 [原子%]を超えると、本来のSn-Cu合金薄膜の諸特性、特に色調など外観が劣るおそれがある。

【0029】

このように、Sn-Cu合金薄膜におけるSnおよびCuの含有比率や、 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ および $\text{Cu}_3\text{Sn}$ の形成率の合計値が、特定の範囲を満たすことによって、Sn-Cu合金薄膜から $\text{Cu}^{2+}$ を生じさせてオリゴダイナミー(Oligodynamie; 微量金属作用)の効果を  
10  
得ることができる。なお、一般的には $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ や $\text{Cu}_3\text{Sn}$ から $\text{Cu}^{2+}$ を生じさせるのは容易ではないが、かかる化合物に細菌等が接触すると局所的に $\text{Cu}^{2+}$ が生じ易くなることが示唆されている。また、Sn-Cu合金薄膜と $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ や $\text{Cu}_3\text{Sn}$ との間に生じる  
10  
電位差などによって $\text{Cu}^{2+}$ をさらに生じやすくさせていると考えられる。これらの作用や相乗効果によって、細菌のタンパク質の活性を低下させたり、細胞毒である活性酸素を生成したりして制菌することができ、Sn-Cu合金薄膜に抗菌性を備えることができる。

【0030】

特に、このような作用を具備したSn-Cu合金薄膜としては、Cu層とSn層を積層して、200~400の熱処理を行って形成されたSn-Cu熱処理合金化めっき薄膜、Sn-Cu熱処理合金化スパッタ薄膜、またはSn-Cu熱処理合金化蒸着薄膜とする  
10  
のがよい。なお、かかるSn-Cu合金薄膜を得るための手段については後述する。

【0031】

[Sn-Cu合金薄膜形成品]

次に、本発明の抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品について説明する。

本発明の抗菌性を有するSn-Cu合金薄膜形成品は、前記したSn-Cu合金薄膜を  
20  
基材に施すことで得ることができる。

Sn-Cu合金薄膜を被覆する基材としては、導電性と耐熱性を有するものが好ましいが、導電性と耐熱性を有しないものであっても構わない。このような基材としては、例えば、鉄鋼製材、アルミニウム製材、アルミニウム合金製材、銅製材、銅合金製材などの金属製材を好適に用いることができるが、これに限られず、例えば、エンジニアリングプラスチックなどのプラスチック製材や、ガラス製材、またはこれらの混合製材も好適に用いる  
30  
ことができる。

【0032】

また、これらの基材とSn-Cu合金薄膜とによって形成されるSn-Cu合金薄膜形成品としては、例えば、食器、鍋、流し台、三角コーナーといった調理器材などのほか、  
30  
ドアノブ、手すりなど、人が接触する物品に適用することができることは勿論のこと、上水道管や下水道管、さらには、エアコンディショナーなどの空調機器をあげることができる。

これらのSn-Cu合金薄膜形成品は、以下のようにして製造することができる。

【0033】

[Sn-Cu合金薄膜形成品の製造方法]

次に、本発明のSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法について説明する。

本発明のSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法は、Cu層形成工程と、Sn層形成工程  
40  
と、合金薄膜形成工程と、冷却工程とを含んでなる。

以下、各工程の内容について説明する。

【0034】

(Cu層形成工程)

Cu層形成工程では、基材の素地上に、1~50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ のCu層を形成する。このような層厚でCu層を形成すれば、Sn-Cu合金薄膜を安定的に得ることが可能である。

ここで、形成するCu層の層厚が1 $\mu\text{m}$ 未満であると、層厚が薄すぎるために、形成されたSn-Cu合金薄膜の機械的強度が弱く、剥離等しやすくなる可能性があり好ましくない。また、十分な量の $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ および $\text{Cu}_3\text{Sn}$ が生成されないおそれもある。  
50

一方、Cu層の層厚がこれ以上厚くなると製品の寸法精度に影響を与えるおそれがある。また、成膜過程においても作製時間が長くなるため、工業的なメリットが低下する。

したがって、本発明においては、Cu層形成工程で形成するCu層の層厚を1～50 μmとする。

#### 【0035】

(Sn層形成工程)

Sn層形成工程では、Cu層上に、さらに層厚1～50 μm、好ましくは1～20 μm、より好ましくは1～10 μmのSn層を形成する。このような層厚でSn層を形成すれば、Sn-Cu合金薄膜を安定的に得ることが可能である。

ここで、形成するSn層の層厚が1 μm未満であると、層厚が薄すぎるために、形成されたSn-Cu合金薄膜の機械的強度が弱く、剥離等しやすくなる可能性があり好ましくない。また、十分な量のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snが生成されないおそれもある。

一方、Sn層の層厚が厚すぎるために、Sn層の層厚がこれ以上厚くなると、製品の寸法精度に影響を与えるおそれがある。また、成膜過程においても作製時間が長くなるため、工業的なメリットが低下する。さらに、SnO<sub>2</sub>が多く生成されるおそれもあり、色調など外観に劣る可能性もある。

したがって、本発明においては、Sn層形成工程で形成するSn層の層厚を1～50 μmとする。

#### 【0036】

前記したCu層形成工程およびSn層形成工程は、所定の範囲の層厚でそれぞれを単層として形成することができれば、その手段について特に限定されるものではない。これらの層を形成する手段としては、従来公知のめっき処理(参考文献:日刊工業新聞社 表面処理工学 基礎と応用 表面技術協会編 ISBN4-526-04522-5 最新表面処理技術総覧 産業技術サービスセンター編)によって行うことができる。このようなめっき処理としては、電気めっき法(電解めっき法)や化学めっき法などの湿式めっき法、あるいは溶融めっき法などの乾式めっき法をあげることができる。かかるめっき処理によれば、環境負荷の高い薬品等を使用せず、かつコストも安く、大量生産を行う観点から特に好ましい。特に、条件制御が簡単である電気めっき法はシアン化合物を使用せず、硫化化合物や塩化合物で行える点で好ましい。なお、導電性を有しない基材に対しては、無電解めっき法によってめっきすることも可能である。

#### 【0037】

また、Cu層とSn層を形成する他の手段として、例えば、従来公知のスパッタ処理や蒸着処理によっても行うことができる(参考文献:日刊工業新聞社 表面処理工学 基礎と応用 表面技術協会編 ISBN4-526-04522-5 最新表面処理技術総覧 産業技術サービスセンター編)。スパッタ処理や蒸着処理は大量生産の点ではめっき処理に劣るものの、環境負荷の高い薬品等を使用しない点で有利である。

また、めっき処理では、環境負荷の高い薬品を使用しなければならないことから、同時電析による合金めっきの形成は困難である。これに対して、スパッタ処理や蒸着処理では、前記したように環境負荷が高い薬品を使用しないことから、CuとSnを同時スパッタ処理や同時蒸着処理によって一度の操作で合金薄膜を形成することが可能である。

#### 【0038】

(合金薄膜形成工程)

合金薄膜形成工程では、Cu層およびSn層を順次形成した基材を250～400、1～5時間の条件で加熱する。かかる条件で加熱することによりCu層とSn層を軟化・溶融し、SnとCuの合金薄膜を形成する。

すなわち、Cu層中のCu(銅元素)とSn層中のSn(錫元素)とを反応させることでCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>とCu<sub>3</sub>Snを生成させる。また、このとき、大気中のO<sub>2</sub>と接触するとSnO<sub>2</sub>を生成してしまうので、これを防止するために、例えば、脱気して加熱したり、ヘリウムガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気中で加熱したりしてもよい。このようにすると、SnO<sub>2</sub>の含有率を確実に1～10[原子%]の範囲とすることができる。

## 【0039】

このとき、加熱温度が250よりも低い場合や加熱時間が1時間よりも少ない場合は、Cu層とSn層が十分に軟化・溶融せず合金薄膜を形成することができないおそれがある。また、十分な量のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snを生成できないおそれがある。

一方、加熱温度が400を超える場合や加熱時間が5時間を超える場合は、溶融したSnが蒸散するなどして十分な量のCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snを生成できないおそれがある。

## 【0040】

(冷却工程)

冷却工程では、加熱され、合金薄膜が形成された基材を400 / 時間 ~ 50 / 分間の速度で冷却し、Sn-Cu合金薄膜形成品とする。

このとき、冷却速度が400 / 時間よりも遅いと、Snの酸化が進んでSnO<sub>2</sub>の含有量が増加してしまうおそれがある。

一方、冷却速度が50 / 分間よりも速いと、冷却速度が速すぎるために形成した合金薄膜にしわが入るなどするため好ましくない。

## 【実施例】

## 【0041】

次に、本発明の要件を満たす実施例と本発明の要件を満たさない比較例とを具体的に示して説明する。

まずJIS S S 400の炭素鋼板を用いて、25の硫酸銅浴(硫酸銅150g/L、硫酸40g/L)に浸漬し、1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で3分間の電解時間という条件下で電解することで、当該炭素鋼板上に層厚10μmのCu層をめっきして形成した。

## 【0042】

その後、20の硫酸錫(30g/L)-硫酸(180g/L)浴にて1A/dm<sup>2</sup>の電流密度で電解時間を2分から20分の間で変化させ、Cu層を形成した炭素鋼板上に、層厚1μm(電解時間2分)、5μm(電解時間10分)、10μm(電解時間20分)のSn層をめっきして形成した。

## 【0043】

これらの試料をそれぞれ、200(図2(a))、250(図2(b))、300(図3(a))、350(図3(b))の温度条件で、それぞれ1時間、3時間、5時間加熱することでSn-Cu合金化めっき薄膜を形成した。熱処理後、Sn-Cu合金化めっき薄膜の表面をX線回折法により同定した。

## 【0044】

図1は、炭素鋼板上に層厚15μm(Cu層:10μm、Sn層:5μm)のSn-Cu熱処理合金化めっき薄膜を形成した後、250で5時間加熱した後に行っためっき表面のX線回折図であり、図2の(a)および(b)と図3の(a)および(b)は、Sn層の層厚を変更した各種合金薄膜形成試料を種々の温度で熱処理したときの表面皮膜組成を示している。

## 【0045】

そして、三種類の細菌、大腸菌Escherichia coli ATCC25032、肺炎桿菌Klebsiella pneumoniae ST101、黄色ブドウ球菌Staphylococcus aureus 209Pを10mLのブイヨンとともに、35、18時間の条件で前培養した。その後、0.9%NaCl溶液で10<sup>5</sup>/mLに希釈し、バクテリア浮遊液を作成した。

## 【0046】

Sn-Cu合金化めっき薄膜を形成した炭素鋼板の試験片(5×5cm)(以下、試験片という)に、前記のバクテリア浮遊液を400μLのせ、直ちに滅菌したポリエチレンフィルム(4×4cm)をバクテリア浮遊液上に被せた。

## 【0047】

その後、各試験片を滅菌したシャーレの中に移し、相対湿度99%以上の環境下で35、24時間保持した。ポリエチレンフィルムと試験片に付着したバクテリアは、0.2

10

20

30

40

50

% Tween 80を含む0.9% NaClを10mL加えた後、プラスチック製のシャーレにピペットで洗い流した。

【0048】

洗い出された100 $\mu$ Lのバクテリア浮遊液を板状寒天培地に接種して、ガラス製のスプレッターを用いて広げた。35 $^{\circ}$ Cで一晩保持した後、バクテリアのコロニーの数を数えた。

表1は、フィルム密着法によるSn-Cu層を積層しただけで未加熱処理の薄膜(比較例)の抗菌性試験の結果を表している。また、表2は、フィルム密着法による熱処理後のSn-Cu熱処理合金化めっき薄膜(実施例)の抗菌性試験の結果を表している。

【0049】

【表1】

時間 (h)	試料	大腸菌	肺炎桿菌	黄色ブドウ球菌
		<i>Escherichia coli</i> ATCC25032	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ST101	<i>Staphylococcus aureus</i> 209P
0	コントロール	9.5x 10 <sup>4</sup> / a plate	1.71x 10 <sup>5</sup> / a plate	1.09x 10 <sup>5</sup> / a plate
24	コントロール	2.04x 10 <sup>6</sup> / a plate	6.76x 10 <sup>6</sup> / a plate	8.3x 10 <sup>3</sup> / a plate
	めっき試料	7.51x 10 <sup>5</sup> / a plate	1.99x 10 <sup>6</sup> / a plate	1.08x 10 <sup>4</sup> / a plate

【0050】

【表2】

時間 (h)	試料	大腸菌	肺炎桿菌	黄色ブドウ球菌
		<i>Escherichia coli</i> ATCC25032	<i>Klebsiella pneumoniae</i> ST101	<i>Staphylococcus aureus</i> 209P
0	コントロール	9.5x 10 <sup>4</sup> / a plate	1.71x 10 <sup>5</sup> / a plate	1.09x 10 <sup>5</sup> / a plate
24	コントロール	2.04x 10 <sup>6</sup> / a plate	6.76x 10 <sup>6</sup> / a plate	8.3x 10 <sup>3</sup> / a plate
	めっき試料	0	0	0

【0051】

これらの結果によると、表1に示すように、Sn-Cu層を積層しただけの比較例に係る薄膜は、めっきの外層にSnが単体として積層されているだけであるので抗菌効果が認められなかった。

これに対して、表2に示すように、熱処理を行った実施例に係るSn-Cu熱処理合金化めっき薄膜は、熱処理を行うことによって、めっきの外層にCu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snが生成されたために、顕著な抗菌効果が認められた。

【0052】

(実施例2)

炭素鋼板に10 $\mu$ mのCu層を形成した後に、1 $\mu$ m、5 $\mu$ m、10 $\mu$ mの層厚にSn層を形成した。これらの試験片を、200 $^{\circ}$ C、250 $^{\circ}$ C、300 $^{\circ}$ C、350 $^{\circ}$ Cの条件で5時間の熱処理を行った後に、30 $^{\circ}$ C/分間の冷却速度で冷却した後、表面層近傍を蛍光X線分析にて分析した。

分析した結果をSn層の層厚ごとに図4から図6に示す。図4から図6において、横軸は、各熱処理温度を示し、縦軸は、Fe, Cu, Snの表面付近の濃度(mass%)を示す。

【0053】

図4は、Sn層の層厚が最も薄い1 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。図4に示すように、熱処理温度を異ならせても、Fe, Cu, Snの濃度比に大きな差が認められなかった。

【0054】

一方、図5は、Sn層の層厚が5 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。図5に示すように、200 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ Cでは、Cuが表面に拡散するとともに、Snが内部へと拡散するためにSn濃度が減少し、Cu濃度が増加する結果となっている。

10

20

30

40

50



## 【0055】

そして、図6は、Sn層の層厚が最も厚い10 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。図6に示すように、図5よりもCuとSnの濃度の変化が激しく進行することがわかった。また、熱処理温度が220 $^{\circ}$ C付近でSnとCuの主成分が逆転するほど溶融がすすむことがわかる。これは、十分かつ適切な量のSnとCuを含有し、適切な熱処理条件で熱処理を行うことで、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>およびCu<sub>3</sub>Snを生成できることを意味している。

## 【0056】

なお、かかる分析結果は、薄膜の深さ方向における分析限度が約20 $\mu$ mである蛍光X線分析を用いたことから、その分析結果に若干のFeが検出されている。これは、基板を構成するFeが反映されたものである。そのため、図6に示すように、Sn層とCu層を合わせると略20 $\mu$ mの層厚となる当該試験片の分析結果においては、Feの濃度が非常に少ないものとなっている。また、これは、薄膜の厚さが約20 $\mu$ m程度あれば確実な抗菌性を備え得ることをも意味している。

10

## 【0057】

以上、本発明のSn-Cu合金薄膜、Sn-Cu合金薄膜形成品およびSn-Cu合金薄膜形成品の製造方法を実施するための最良の形態、および、その実施例を示して具体的に説明してきたが、本発明の内容はこれらの記載内容に限定されることなく、発明の趣旨を逸脱しない範囲で広く変更・改変等することができる。

## 【0058】

例えば、Sn-Cu合金薄膜形成品の製造方法の説明において、Cu層の形成とSn層形成順序を入れ替えて行うこともできる。

20

## 【0059】

また、Sn-Cu合金薄膜形成品の製造方法のCu層形成工程とSn層形成工程は、めっき処理と、スパッタ処理と、蒸着処理とを同種の処理で形成することもできるが、これに限定されない。例えば、Cu層形成工程はめっき処理で行い、Sn層形成工程は蒸着処理を行うというように、異種の処理で行うことも可能である。

## 【0060】

また、本発明のSn-Cu合金薄膜が有する機能を阻害しない範囲で、通常用いられる界面活性剤や錯化剤、光沢剤、半光沢剤、酸化防止剤、平滑剤、pH調整剤、導電性塩、防腐剤、消泡剤などの各種添加剤を添加または塗布等することが可能である。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0061】

【図1】Sn-Cu熱処理合金化めっき薄膜を形成した後、250 $^{\circ}$ Cで5時間加熱した後に行っためっき表面のX線回折図である。

【図2】(a)および(b)は、Sn層の層厚を変更した各種合金薄膜形成試料を種々の温度で熱処理したときの表面皮膜組成を示す図である。

【図3】(a)および(b)は、Sn層の層厚を変更した各種合金薄膜形成試料を種々の温度で熱処理したときの表面皮膜組成を示す図である。

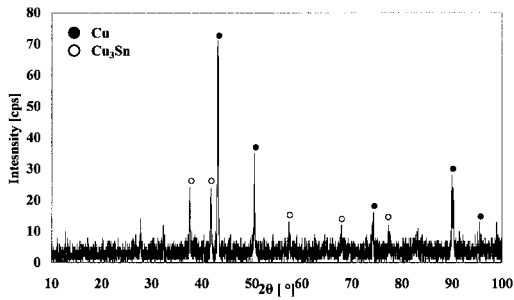
【図4】Sn層の層厚が1 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。

40

【図5】Sn層の層厚が5 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。

【図6】Sn層の層厚が10 $\mu$ mである試験片に対する蛍光X線分析の分析結果を示すグラフである。

【 図 1 】



【 図 2 】

( a )

200°C(392F)	1h	3h	5h
1 μm (40 microinches)	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Sn	SnO <sub>2</sub>	Cu
5 μm (200 microinches)	Sn	Sn	Cu
	Cu	Cu	Sn
10 μm (400 microinches)	Sn	Sn	Sn

( b )

250°C(482F)	1h	3h	5h
1 μm (40 microinches)	Cu	Cu	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
	Sn	SnO <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
5 μm (200 microinches)	Cu	Cu <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
	Sn	Cu <sub>2</sub> Sn	SnO <sub>2</sub>
10 μm (400 microinches)	Cu <sub>4</sub> Sn <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
	Cu	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Cu <sub>2</sub> Sn	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Sn	

【 図 3 】

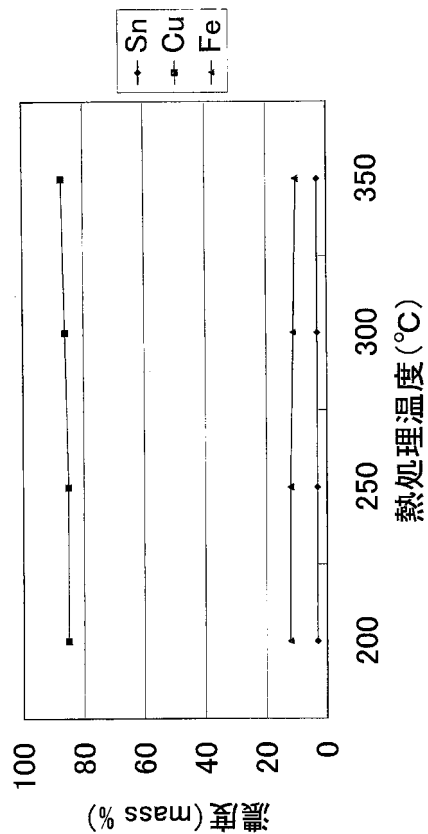
( a )

300°C(572F)	1h	3h	5h
1 μm (40 microinches)	Cu	Cu	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>
	Sn	SnO <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
5 μm (200 microinches)	SnO <sub>2</sub>	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
	Cu	Cu <sub>3</sub> Sn <sub>5</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
10 μm	Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	SnO <sub>2</sub>
	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	
10 μm	Cu	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Cu <sub>3</sub> Sn	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Sn	

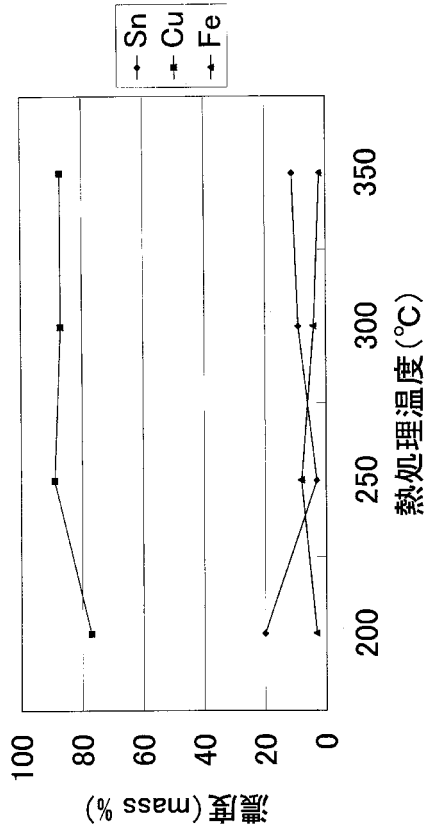
( b )

350°C(662F)	1h	3h	5h
1 μm (40 microinches)	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Cu	Cu	Cu
5 μm (200 microinches)	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
10 μm (400 microinches)	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn	Cu <sub>3</sub> Sn
	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>
	SnO <sub>2</sub>	Cu	

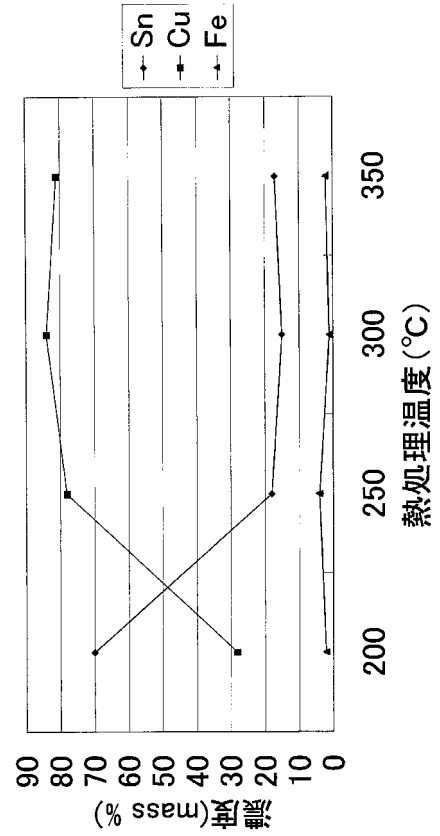
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 5 D 7/00 Y

(72)発明者 生貝 初  
三重県鈴鹿市白子町 鈴鹿工業高等専門学校 生物応用化学科

(72)発明者 沖 猛雄  
愛知県津島市天王通3 - 39

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 佐藤 陽一

審判官 小柳 健悟

(56)参考文献 特開2004 - 99960 (JP, A)  
特開2002 - 298963 (JP, A)  
特開平4 - 131384 (JP, A)  
生貝初ら、めっき金属の抗菌作用、第32回年次大会要旨集、日本、2005.5.23発行、  
p. 84

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22C32/00