

# 軟質金属 DLC ナノコンポジットによる高耐久フレキシブル抗菌テープの実現可能性

## Feasibility Study on High Durable-Flexible Antibacterial Adhesive Tape by Soft-Metal DLC Nanocomposite

宇部高専（正）\*後藤 実 宇部高専・専攻科（非）廣橋 航 宇部高専（非）堀部 有希 宇部高専（非）島袋 勝弥

Minoru Goto\*, Wataru Hirohasi\*\*, Yuki Horibe\*, Katsuya Shimabukuro\*,

\*NIT Ube College, \*\*Advanced course of NIT Ube College

### 1. はじめに

2010年初頭の COVID-19 パンデミックのような感染症の克服は世界的な課題となっており、それらの被害を軽減するための直接的・間接的な多くの取り組みがなされている。その一つとして、原因菌やウイルスが指に付着するのを防ぐため、ドアノブなど指が触れる部分を消毒するというものがあるが、効果持続時間は短い。こうした中、物体表面の細菌やウイルスを殺菌、あるいは増殖を阻害できる抗菌材料が開発されており、優れた抗菌性を持つ銅 (Cu) や銀 (Ag) などの軟質金属 (SMe) が注目されている<sup>1)</sup>。一般的に、抗菌材料として用いられる SMe は、構造材料への添加物として、あるいはめっき膜などの被膜として用いられる。SMe を薄い被膜としてドアノブなどに直接コーティングする場合、被覆した薄膜が摩耗すると修復が困難であるという難点がある。

一方、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は低摩擦係数や耐摩耗性など、さまざまな優れた特性を示す魅力的な材料として、材料科学などの分野やトライボロジーの研究者に注目されています。摩擦材料としての DLC の特性は、他の元素を添加することによってだけでなく、DLC 自体のナノ構造によっても変化する<sup>2)</sup>。そのうちの一つとして、DLC に金属を添加することは優れた抗菌性と良好なトライボロジー性能を提供するための有望な方法であると考えられる。我々はこれまで、同心円複合ターゲット (CCT) を使用した高周波 (RF) マグネットロンスパッタリング (RF-MS) によって成膜した Cu および Ag 添加 DLC (Cu-DLC および Ag-DLC) の構造とトライボロジー特性について報告してきた<sup>3,4)</sup>。その結果、SMe-DLC は耐摩耗性の高い DLC マトリクス中に抗菌性の高い SMe 粒子が均一に分散したナノコンポジット構造を呈し、SMe 濃度の増加に伴い SMe の平均粒径と密度が変化することが確認されている。SMe-DLC 中の Ag と Cu の抗菌効果と DLC マトリックスの耐摩耗性の相乗効果によって、人の手指による摩擦に対して耐久性の高い抗菌被膜が実現可能と考える。また、高い耐久性を持つ抗菌被膜を粘着テープにすることで、人の指が触れる品物の表面に簡単に貼り付けられ、劣化した場合には簡単に交換可能な耐久性の高い抗菌テープが実現できる可能性がある。

本研究では、Ag-DLC・Cu-DLC をポリイミド (PI) 粘着テープに成膜し、大腸菌に対する抗菌活性を定性的および定量的に明らかにし、人の手指を模したシリコンゴムとの摩擦による影響を明らかにするとともに、成膜した PI テープの変形による SMe-DLC の状態変化について観察した結果について報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 ポリイミドテープ上への Ag-DLC・Cu-DLC の成膜と摩擦面の形成

Ag-DLC および Cu-DLC は、市販の幅 25 mm の PI テープを  $30 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}^3$  の Si(100) ウエハに貼り付けた基板上に、同心円複合ターゲット (CCT) を用いた RF-MS によって成膜した<sup>3)</sup>。CCT は、C ベース ターゲットと、ベース ターゲットの中央に同心円状に配置された Ag または Cu タブレットで構成されており、CCT 上の Ag/C 面積比または Cu/C 面積比を変えることで膜中の SMe 濃度を広範囲に変化させることができる。膜中金属濃度は Si(100) ウエハ上の同一ロットの膜をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で測定した値を使用した。基板と PI テープの長手方向は互いに直交するように貼付しているため、PI テープ上の Ag-DLC・Cu-DLC の成膜面積は  $25 \times 25 \text{ mm}^2$  である。SMe-DLC の目標膜厚は成膜速度と成膜時間によって 500 nm を目標に成膜し、同一ロットの膜と Si 基板の段差を表面形状測定器で計測した。摩擦面の抗菌性評価のため、摩擦試験は往復動摩擦試験機を用い、垂直荷重 1.25 N 摺動速度 40 mm/s の条件で直径 6 mm 長さ 25 mm のシリコンゴム円柱との摩擦試験を実施した。

#### 2.2 2.1 ポリイミドテープ上の Ag-DLC・Cu-DLC の抗菌性評価

PI テープ上の Ag-DLC および Cu-DLC の大腸菌 (W3110C 株) に対する抗菌性を JIS L 1902 に準じたハロー法で定性的に評価した後、JIS Z2801 に準じたフィルム接着法で定量的に評価した。ハロー法では、 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の Si ウエハに成膜した Ag-DLC と Cu-DLC をそれぞれ直径 90 mm のスチロール製シャーレ中の寒天培地の上に膜が培地に接するように置き、310 K で 16 時間培養した後、試料周辺のハロー (発育阻止帯) の有無を観察した。フィルム密着法では、大腸菌 (W3110C 株) 密度  $10^5$  個/1 の菌液 100  $\mu\text{l}$  を評価対象と  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  のポリエチレンシートの間に保持し、温度  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  および相対湿度 90%RH 以上の条件でインキュベーターを用いて 24  $\pm 1$  時間培養した後、菌液 1  $\mu\text{l}$  をピペットで回収してスライドガラスの間に挟み、光学顕微鏡 (OM) を用いて 20 倍で撮影した写真 10 枚から大腸菌密度を求める。大腸菌密度の計算は撮影した顕微鏡写真を 2 値化して求めた大腸菌数を用いた。また、ネガティブコントロールとして抗菌性のない Si ウエハ、ポジティブコントロールとして純度 99.98% の Ag プレートを用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Ag-DLC・Cu-DLC 成膜 PI テープ表面の抗菌性能

Halo 法の結果を Fig.1 に示す。各評価試料の隣にリファレンスとして純 Cu 板を置いた。評価に用いた Ag-DLC および Cu-DLC の金属含有量は同一ロットで成膜した別の試料の測定結果から 25 at.% 程度である。Figure 1 より、Ag-DLC の周囲には大腸菌の増殖が阻止されているハローが認められる一方、Cu 板と Cu-DLC の周囲にはハローは認められなかった。この結果より、Cu-DLC と比較して Ag-DLC は大腸菌に対する抗菌性能に関して優位性を示すことが明らかになった。

フィルム接着法による定量評価の結果においても大腸菌の抗菌活性に関して Cu-DLC に対する Ag-DLC の優位性が確認された。本研究では、インキュベーターから取り出した直後の評価試料上の大腸菌密度をネガティブコントロール (Si ウエハ) 上の大腸菌密度で割った相対大腸菌密度  $N$  で評価した。各試料について  $N$  が 1 より小さい程抗菌活性が高く、対して 1 より大きいほど大腸菌の増殖効果があることを示す。また、Ag-DLC、Cu-DLC ともに金属含有量が大きいほど抗菌活性が高い結果となった。これらの結果は、Ag-DLC および Cu-DLC が PI テープ上で有意に抗菌被膜として機能し、Ag-DLC が Cu-DLC よりも高い性能を発揮することを示唆している。

#### 3.2 シリコンゴムと摩擦した Ag-DLC・Cu-DLC の摩擦係数と抗菌性

それぞれ金属含有量の異なる Ag-DLC・Cu-DLC と直径 6 mm のシリコンゴム円柱との平均摩擦係数を Fig. 2 に示す。平均摩擦係数は、3 時間の試験時間のうち、摩擦係数が安定した 2 時間から 3 時間の間の平均を示す。Fig. 2 より、PI テープ上の Ag-DLC・Cu-DLC は摩擦係数約 4 以上の高い値であるため、ドアノブ等、人の手指で操作する箇所に貼り付けた場合には滑り止め効果が期待される。

摩擦試験後の Ag-DLC・Cu-DLC の抗菌活性をフィルム密着法で評価した結果、摩擦によって抗菌活性が低下する傾向が認められた。摩擦による抗菌活性の低下機構の解明は今後の課題である。

#### 3.3 軟質金属 DLC ナノコンポジットによる高耐久フレキシブル抗菌テープの実現可能性

成膜直後に Si 基板より剥がした後、直径 12 mm の円柱に添付した Ag-DLC の OM 像を Fig. 3 に示す。DLC と比較して柔軟な PI テープの変形により Ag-DLC には多数の亀裂が生じているが、大きな剥離は認められない。この結果より、PI テープ上に成膜した Ag-DLC・Cu-DLC は PI テープに対して高い密着性を示し、基板となる PI テープが大きく曲げ変形して破碎した場合においても各断片が PI テープから剥離せず、抗菌性セグメントとして機能する可能性がある。

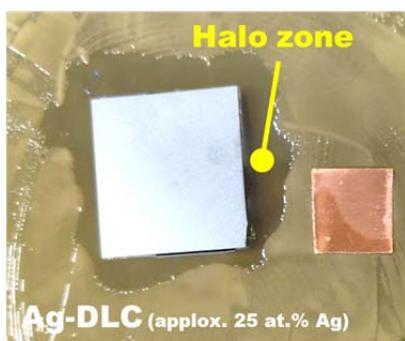


Fig. 1 Result of halo-test (JIS L 1902)

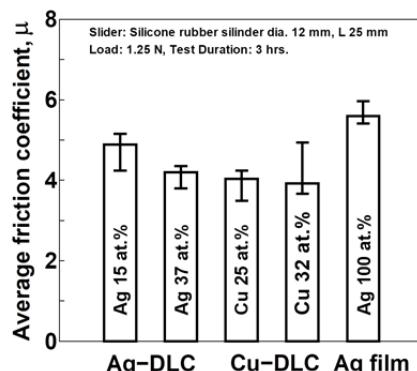


Fig. 2 Av.  $\mu$  of Ag- and Cu-DLC

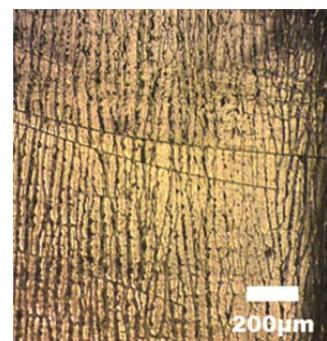


Fig. 3 OM image of Ag-DLC after tape bending test

### 4. おわりに

ハロー法とフィルム接着法によって PI テープ上に形成された Ag-DLC と Cu-DLC 膜の大腸菌に対する抗菌活性を定性的および定量的に評価した。その結果、Ag-DLC と Cu-DLC は PI テープ上で明らかな抗菌コーティングとして機能し、Ag-DLC は Cu-DLC よりも高い性能を示した。また、PI テープ上に成膜した Ag-DLC・Cu-DLC は PI テープに対して高い密着性を示し、PI テープの曲げ変形により破碎した場合でも各断片が PI テープから剥離せず、抗菌性セグメントとして機能する可能性が示唆された。

### 文献

- 1) Ishida, T., Antimicrobial Properties and Antimicrobial Mechanisms (Japanese), J. Materials Life Society, Vol. 23, No. 1 (2011) 21-32.
- 2) Goto, M. et al., Formation processes of metal-rich tribofilm on the counterpart during sliding against metal/diamondlike-carbon nanocomposite coatings, Tribology Online, Vol. 10, No. 5 (2015) pp.306-313.
- 3) GOTO, M., Preparations and tribological properties of soft-metal / DLC composite coatings by RF magnetron sputter using composite targets: Int. J. MAMD, Vol. 14, No. 3 (2018) pp. 313-327.
- 4) GOTO, M. et al., Quantitative study on correlation between wear behavior and frictional energy of soft-metal/DLC nanocomposite coatings by transmission electron microscopy: 7th World Tribology Congress 2022, 11 – 15 July, 2022, Lyon, France.