

〈一般研究課題〉 高機能ダイヤモンドライクカーボンによる
抗菌コーティング
助成研究者 名城大学 太田 貴之



高機能ダイヤモンドライクカーボンによる 抗菌コーティング 太田 貴之 (名城大学)

Antibacterial coating by functional diamond-like carbon Takayuki Ohta (Meijo University)

Abstract :

Diamond-like carbon films was deposited on organic substrate without substrate bias voltage by using high power impulse magnetron sputtering. Antibacterial coating was performed using functional diamond-like carbon film and Escherichia coli were successfully sterilized.

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)は高硬度、低摩擦係数、化学的不活性などの性質を持ち、ペットボトルやコンタクトレンズ、自動車部品用のコーティング材料として使用されている。近年、DLC膜の持つ生体親和性や柔軟性を生かし、ステントや人工関節など医療分野への応用が検討されている。

医療現場は、疾患のある患者や免疫力が低下した患者などがいるため、感染症が発生しやすい特殊な環境である。また、感染症は人や医療器具を媒介にして拡がるため、医療従事者や訪問者に院内感染のリスクがある。院内感染や集団感染の予防・拡大防止の為、器具に付着した病原体を排除し感染経路を遮断することが必要である。そこでDLC膜に抗菌性を持たせたDLC膜の開発を目指した。

DLC膜の成膜方法は、薄膜の原料として固体材料ターゲットを用いて熱やプラズマのエネルギーで気化することによって基板上に成膜する方法である物理気相成長法(PVD)と、薄膜の構成元

素を含む化合物ガスを原料として化学反応を利用して基板上に成膜する方法である化学気相成長法(CVD)の2つに大別される。本研究ではPVD法の1種であるスパッタリング法のうち、ハイパワーインパルスマグネトロンスパッタリング(HiPIMS)に注目した。HiPIMSとは、数百Hz程度の比較的低い周波数で高電圧パルスターゲットに印加する手法である。医療器具の材料の一つである有機材料へDLCコーティングする場合、従来の成膜方法では有機材料とDLC膜の密着性を向上させるために基板側にバイアス電圧を印加する必要があったが、高い密着性が期待できるHiPIMSを用いることで基板バイアスなしでの成膜を試みた。

本研究では、HiPIMSを用いて基板バイアスなしで有機基板にDLCを成膜する技術と、高機能DLCを用いた抗菌コーティング技術を開発し、殺菌作用を評価することを目的とした。

2. 実験方法

2-1. 有機基板へのDLC成膜

図1に使用したスパッタリング装置の概略図を示す。基板ホルダに基板、スパッタ源にカーボンターゲット(2inch)を設置し、基板とターゲット間の距離は84mmとした。Arガス流量4sccm、プロセス圧力を0.5Paに設定した。成膜したDLC膜の構造評価を、ラマン散乱分光法とX線光電子分光法を用いて行った。

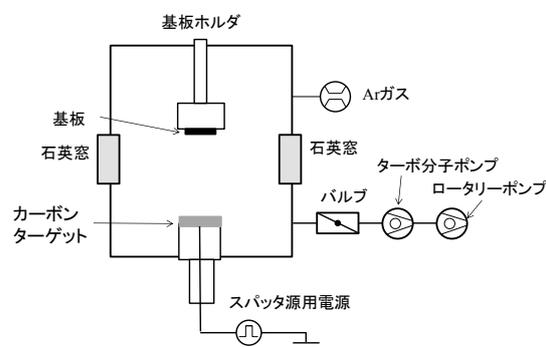


図1. スパッタリング装置の概略図.

2-2. 高機能DLCを用いた抗菌コーティング

DLC膜に抗菌作用を施した高機能DLCを成膜した。DLCの構造はラマン散乱分光法で評価した。また、大腸菌をサンプルとして、コロニーカウント法を用いて殺菌評価を行った。

3. 実験結果

3.1 有機基板へのDLC成膜

HiPIMS生成条件は、瞬時電力密度 $2.1\text{kW}/\text{cm}^2$ 、パルス幅 $8\ \mu\text{s}$ 、周波数 400Hz とした。サンプル基板として、ポリアセタール(POM)、ポリアミド6(PA6)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の3種類の各基板に成膜した。

図2にDLC成膜前と成膜後のPOM基板、PTFE基板、PA6基板のラマンスペクトルを示す。DピークとGピークにデコンボリューションした結果も示した。成膜した全ての基板において、 sp^2 結合の欠陥構造に由来する $1350\ \text{cm}^{-1}$ 付近のDピークと、炭素原子の六員環構造の伸縮振動に由来する $1550\ \text{cm}^{-1}$ のGピークからなるDLC膜特有のブロードなスペクトルが得られ、有機基板上に基板バイアスなしでDLC膜を成膜できたと考えられる。POM基板では2つのピークを持つスペクトル、PTFE基板とPA6基板では1つのピークを持ち裾が低波数側に広がったスペクトルが観測された。表1にDバンドとGバンドの面積比(I_D/I_G)と、Gピークの位置、Gピークの半値全幅(FWHM)を示す。 I_D/I_G の増加、Gピーク位置の高波数側へのシフト、及びGピークFWHMの減少は、いずれもグラファイト成分である sp^2 比率の増加を示唆する。これらのことより、POM基板に成膜したDLC

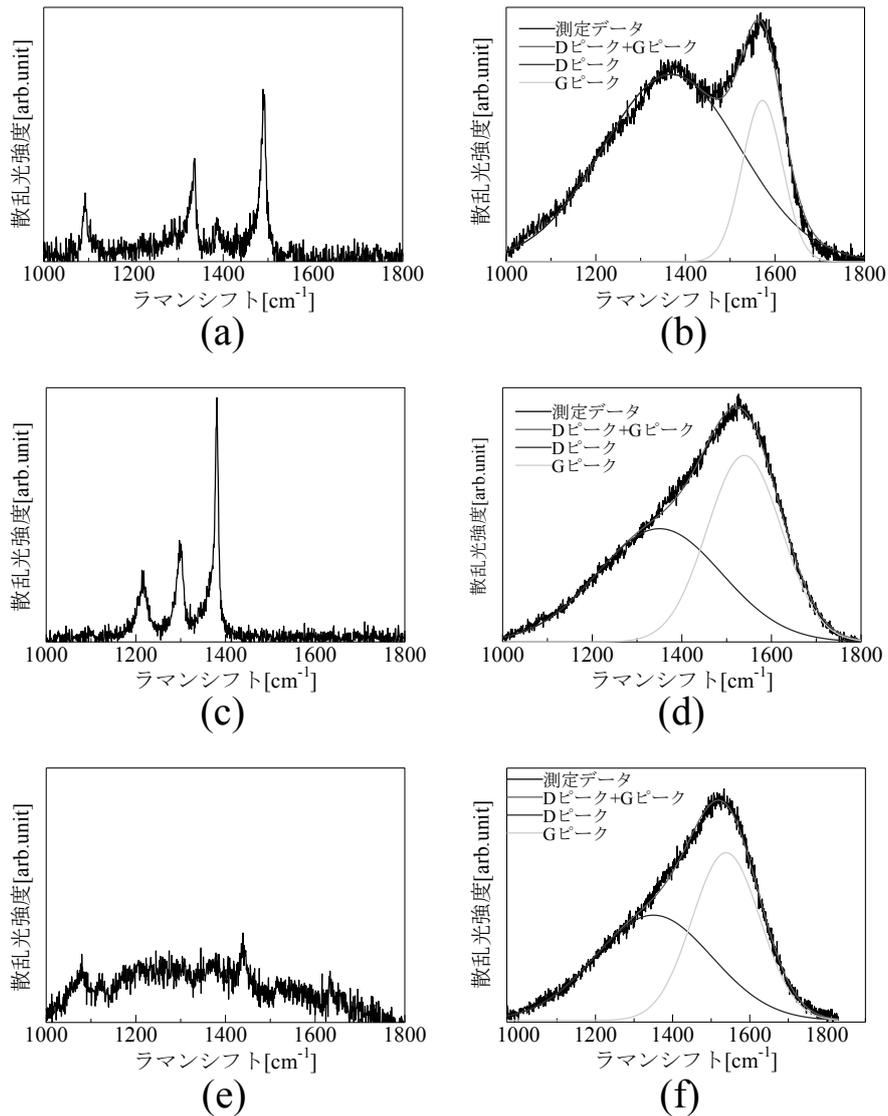


図2. 様々な基板上に成膜されたDLCのラマンスペクトル。(a)POM基板、(b)POM基板上のDLC膜、(c)PTFE基板、(d) PTFE基板上のDLC膜、(e)PA6基板、(f) PA6基板上のDLC膜。

表1. 様々な基板上に成膜されたDLCのラマンスペクトルにおける、DバンドとGバンドの面積比 (I_D/I_G)、Gピークの位置、Gピークの半値全幅 (FWHM)。

基板	I_D/I_G	Gピーク位置 [cm ⁻¹]	GピークFWHM [cm ⁻¹]
POM	2.32	1561	134
PTFE	1.06	1538	206
PA6	1.18	1537	191

膜はsp²結合の比率が多く、PTFE基板とPA6基板に成膜したDLC膜はsp²結合の比率が少ない、すなわちsp³比率が大きい膜であると考えられる。また、PTFE基板とPA6基板に成膜したDLC膜の I_D/I_G 、Gピークの位置、及びGピークFWHMが同等の値を示していることから、膜質の近いDLC膜が成膜されたと考えられる。

DLC膜表面の結合状態を解析するためにX線光電子分光法を用いて解析を行った。励起源としてMgK α 線を用いて、測定範囲を0.2mm ϕ とした。図3に各基板に成膜したDLC膜のC1s軌道のXPS

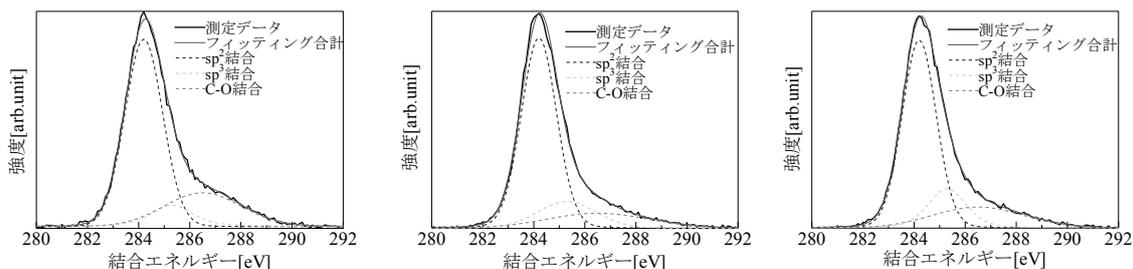


図3. 様々な基板上に成膜されたXPSスペクトル(C1s軌道). (a) POM基板上のDLC、(b) PTFE基板上のDLC膜、(c) PA6基板上のDLC膜.

スペクトルを示す。ワイドスペクトルにおいてO1sピークが観測されたことから、DLC膜にC-O結合が存在すると考え、 sp^2 (C=C)結合：284.2 eV、 sp^3 (C-C)結合：285.3 eV、C-O結合：286.5 eVとしてデコンボリューションした。図より、POM基板ではC-O結合の割合が大きく、PTFEとPA6基板では sp^3 (C-C)結合の割合が大きいたことが観測された。 sp^2 結合と sp^3 結合の面積比から sp^3 結合比率 $sp^3/(sp^2+sp^3)[\%]$ を算出したところ、POM基板上に成膜したDLC膜では13.7%、PTFE基板上に成膜したDLC膜では20.4%、PA6基板上に成膜したDLC膜では20.9%となった。すなわち、POM基板上に成膜したDLC膜は sp^3 結合の比率が低く、PTFEとPA6基板上に成膜したDLC膜は sp^3 結合の比率が高いという、ラマン散乱分光法の結果と一致した。

これらの結果より、HiPIMSを用いることで基板バイアスなしで有機材料上へのDLC成膜が可能であることを示した。また、同条件のHiPIMSで成膜を行ったが、POM基板はグラファイトライクな柔らかいDLC膜となり、PTFEとPA6基板はより硬質なDLC膜となった。基板の材質や表面状態が膜質に影響を与えていると考えられるが、詳細なメカニズムについては、今後の課題である。

3.2高機能DLCを用いた抗菌コーティング

図4に、DLC膜に抗菌機能を付加するための金属元素を添加した抗菌DLC膜のラマンスペクトルを示す。DピークとGピークからなるアモルファスカーボン膜特有のブロードなスペクトルが得られた。上述のように、DバンドとGバンドの面積比(I_D/I_G)の増加は、グラファイト成分である sp^2 比率の増加あるいは sp^3 比率の減少を意味し、この値が低いほど高硬度な膜となる。この結果から、抗菌DLC膜は、一般的なDLC膜より I_D/I_G 比が高くグラファイトライクな(やわらかい)膜であることが示された。

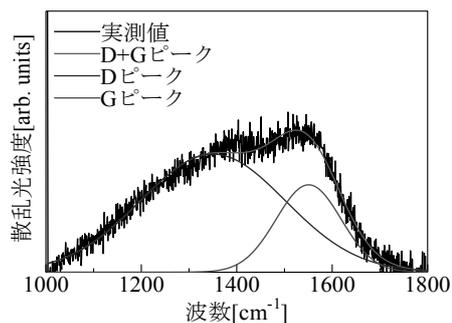


図4. 抗菌DLCのラマンスペクトル.

図5に、抗菌DLC膜による大腸菌殺菌の評価の様子を示す。未処理は培養した大腸菌懸濁液を培地の上に直接塗布して培養した試料であり、写真から大腸菌が生存してコロニーを形成していることがわかる。一方、抗菌DLC膜を大腸菌懸濁液に浸してから塗布して培養する

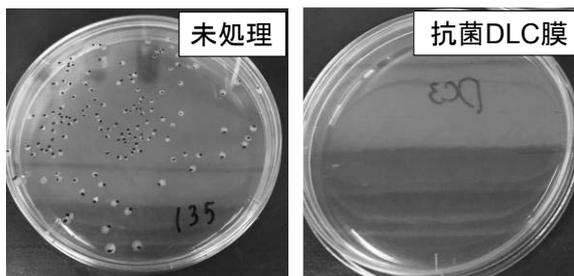


図5. 大腸菌の殺菌の様子 (コロニーカウント法).

と、コロニーが観測されず、殺菌に成功したことが示された。コロニーカウント法を用いて定量した結果を図6にまとめた。比較試料として、シリコン基板のみを浸してから培養したが、大腸菌の数は未処理の場合と変化がなく、抗菌DLC膜の殺菌効果を裏付ける結果がえられた。

4. まとめ

本研究では、抗菌性という機能を持たせたDLC成膜技術の開発を目指した。大電力パルススパッタリングであるHiPIMSを用いることによって、基板バイアスなしで有機基板にDLC成膜が可能であることを示した。また、DLC膜に抗菌機能を付加するために、金属元素を添加した抗菌DLC膜を成膜する技術を開発し、抗菌DLC膜が殺菌効果をもつことを実証した。

応用する基材や分野に適合した成膜条件や抗菌DLCの膜質を調査し、制御することが今後の課題である。

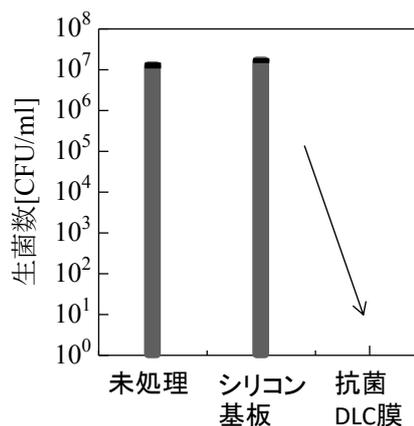


図6. 抗菌DLCによる大腸菌殺菌の結果.