化学溶液法により作製した銅含有シリカ膜の耐腐食性及び抗菌性

小野さとみ・柘植弘安・松田淑美*・小川和男*

名古屋市工業研究所, 456-0058 名古屋市熱田区六番 3-4-41

*岡崎国立共同研究機構アイソトープ実験センター, 444-8585 岡崎市明大寺町字東山 5-1

Corrosion Resistance and Antimicrobial Activity of Copper-Containing Silica Films Prepared by Chemical Solution Deposition

Satomi ONO, Hiroyasu TSUGE, Yoshimi MATSUDA* and Kazuo OGAWA*

Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456-0058

*Okazaki National Research Institute Center for Radioisotope Facilities, 5-1, Higashiyama, Myodaiji-cho, Okazaki-shi 444-8585

Films were prepared on stainless steel, aluminum alloy and glass substrates using silica precursor solution containing copper ions. The thickness of the film coating was about 0.1-0.2 μm . The corrosion resistance was greatly improved by PVB-containing silica coating onto stainless steel. An antimicrobial test based on Japanese Industrial Standard (JIS Z 2801) indicates that the antimicrobial activity (R) of a control silica coating is $R=0.0$, whereas $R=5.0$ for the copper-containing silica coating ($\text{Cu}: 6.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$). JIS defines antimicrobial activity as positive when R is more than 2.0. A submicron thick copper-containing silica coating clearly impacts corrosion resistance and antimicrobial activity to a material surface without any heat treatment.

[Received May 13, 2003; Accepted June 25, 2003]

Key-words: Chemical solution deposition, Copper, Silica coating, Corrosion resistance, Antimicrobial activity

1. 緒 言

これまで、ステンレス、アルミニウムやアルミニウム合金の表面処理としてクロメートが用いられてきたが、最近では、クロムが環境に悪い影響をもたらすことよりクロム(Cr^{6+} , Cr^{3+})フリーの化成処理方法の開発の要求が高まっている。一方、セラミックスコーティングは金属の耐腐食性、耐熱性や耐磨耗性を向上させる有効な手段である。セラミックスコーティングにはプラズマスプレー¹⁾、陽極酸化、PVD²⁾や化学溶液法^{3)~13)}などの方法があるが、その中でも化学溶液法は最も産業化に適している。なぜなら、多種多様な形状の大面积の表面に対して、均一なコーティング膜が低温において省エネ的に作製できる安価な方法だからである。著者らは環境負荷を与えないエタノールや水を溶媒とした化学溶液を用いて、環境に優しい低温プロセスにより付加価値の高い機能性セラミックス材料の合成を行うための技術開発をめざしている。これまでに、ステンレスやアルミニウム合金等の金属表面上にサブミクロンオーダーの密着性の優れたシリカ膜を作製することにより、金属表面の耐腐食性を向上させることができた¹⁴⁾。

ところで、最近では生活環境に対する感心が高まり、清潔指向や病院における院内感染の防止など社会において抗菌性に対するニーズが高まっている。抗菌材料は、大きく有機系と無機系に分けることができるが、耐熱性や化学的安定性に優っている無機系材料が注目されている。無機系抗菌剤としては、ゼオライトに銀、銅、亜鉛などの抗菌性を有する金属イオンを担持した抗菌性ゼオライト¹⁵⁾、アパタイトを二酸化チタンに被覆したアパタイト付着セラミックス複合抗菌剤¹⁶⁾などが報告されている。また、ゾル-ゲル法を用いて作製した銀とアルミニウムを含有するシリカガラスにおいては $\text{Al}/\text{Ag} \gg 1$ とすることにより銀イオンが徐々に放出されるように制御できる¹⁷⁾。

そこで、本研究では耐腐食性を有するシリカコーティングに更に抗菌性を付与することを目的として、抗菌剤として安価な金属である銅を複合化し、低温で作製が可能である耐腐食性・抗菌シリカコーティング技術の開発を行った。

2. 実 験

2.1 前駆体溶液及びコーティング膜の作製

図1に溶液の調製法を示した。シリカコーティング溶液はテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, 信越化学製)、酢酸、水を出発溶液におけるモル比として 1 : 3 : 4 でエタノールに溶解し 80°C以下で加熱濃縮することにより調製した。抗菌剤として銅粉末 (<63 μm , メルク)を溶液中に溶解させた後、溶解しないうで残った銅粉末をろ過で取り除いて銅含有シリカコーティング溶液を作製した。ポリビニルブチラル2000 (PVB)を添加する場合は 1 mass% PVBのエタノール溶液を調製し所定の濃度になるように添加した。PVBを選んだ理由はエタノールに直接溶解する高分子の添加剤は少なく、調べた中ではエタノールに可溶である PVB が最も適していると考えて選択した。溶液中のケイ素及び銅の濃度は ICP 発光分析法 (ICP) で分析した。

コーティング膜はステンレス (SUS304)、アルミ合金 (ADC

Fig. 1. Preparation procedure of precursor solutions.

12), スライドガラス (岩城硝子製) 基板上にディップコーティングにより作製した. コーティング後, 常温下において乾燥するか又は200°Cで1h加熱処理した.

加熱処理温度を200°Cとした理由としては, PVBの熱分解温度が260°C以上であることや, SUS304基板上に作製したコーティング膜について, 常温乾燥した場合と200°Cで1h加熱処理した場合で耐腐食性を調べたところ, 同程度の耐腐食性を有していたことより, 膜中のPVBによるバリアー性が失われることなく劣化しない温度として200°Cと決定した.

2.2 溶液の組成・濃度と膜厚の関係

ディップコーティング法により製膜する場合, 作製膜の膜厚は溶液の粘性, 組成・濃度や引き上げ速度に大きく依存する. 特に溶液濃度を高くしたり, 引き上げ速度を速くすることにより膜厚は厚くなる. そこで, まず, 組成や濃度の異なる前駆体溶液を調製し, スライドガラス基板上にコーティングを行った. その作製膜の表面及び断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察することにより製膜状態や膜厚を調べた.

2.3 コーティング試料の評価

コーティング膜の基板への密着性はスコッチテープによるピーリングテストにより調べた. コーティング膜の硬度の評価は表面研磨したADC12基板上に約1 μ mの厚さにコーティングした試料の表面硬度を薄膜測定用の微小硬度測定装置 (アカシ MZT-3) により測定して行った.

耐腐食性の評価は塩化第二鉄腐食試験 (JIS G 0578) に準じて行った. 腐食率はコーティング試料を6%塩化鉄溶液中に50°Cで17h浸漬した後の単位面積・時間当たりの重量減少である. 本論文ではコーティングしていないステンレス基板の腐食率を100%としてコーティング試料の腐食率を計算した.

抗菌性の評価は, 銅を含まないシリカコーティングしたスライドガラスをコントロールとして, 日本工業規格, 抗菌加工製品-抗菌性試験方法・抗菌効果 (JIS Z 2801) に基づいて, 大腸菌 (*Escherichia coli*, IFO3972, 財団法人発酵研究所) に対する抗菌試験を行った.

3. 結果及び考察

3.1 溶液の組成・濃度と膜厚の関係

溶液の組成では酢酸及び水の添加量により製膜性に著しい違いが生じた. テトラエトキシシランに対して水を全く添加しない場合は製膜可能な溶液を調製できなかった. 1モル量のテトラエトキシシランに対して水を4モル量添加した場合は酢酸を3モル量添加しないと, 均一な透明膜は作製できなかった. また, 酢酸の添加量を1モル量に減らした場合, 均一な

透明膜を作製するためには20モル量の水を添加することが必要であることが分かった. これらの溶液を用いてコーティング後, 常温下で1日乾燥した作製膜についてSEM観察を行ったところ, 膜表面には亀裂や欠陥は見られず均質で平滑であり, 約0.8 mol/Lの溶液を用いて作製したときのコーティング膜の膜厚は0.14~0.18 μ mであった. 以上の結果より, 表1に示したNo. 1及びNo. 3の組成がコーティングに適していることが分かった. しかしながら, 長期保存性に関してはNo. 1の溶液の方が水を多く含有するNo. 3の溶液よりも優れており, ゲル化することなく数カ月間の保存が可能であった.

3.2 ADC12上に作製したコーティング膜の硬度

No. 1の溶液を用いてADC12基板上にコーティングした場合, 常温での乾燥後に表面が疎水性になり, 2回目以降のコーティングが困難であったため, コーティングを重ねて行う場合にはコーティング後に200°Cで加熱処理を行う必要がある. これは, おそらく溶液を加熱濃縮する過程でテトラエトキシシランと酢酸の反応によりテトラエトキシシランがアセチル化され, 常温乾燥ではそのアセチル基が膜表面にあって疎水性が高くなり, 2回目のコーティング時に溶液に対するぬれが悪くなるのではないかと考えている. No. 3の溶液を用いてコーティングをする場合, 常温1日乾燥では, 引き上げ速度4.2 mm/sで2回コーティングすることにより, スコッチテープによるピーリングによってはく離することのない1.1 μ mのシリカ膜が作製できた. しかしながら, 200°Cで加熱処理をする場合は, 1回で製膜可能な膜厚は引き上げ速度2.1 mm/sでのコーティングによる0.36 μ m程度が加熱処理後にはく離しない限界であることが分かった. そこで, その引き上げ速度2.1 mm/sでのコーティング及び加熱処理を3回繰り返すことによって, 1.1 μ mのシリカ膜を作製した. その作製膜の表面をSEMで観察した結果, 多数の亀裂が生じていることが分かった (図2

Table 1. Relation between Composition of Precursor Solution and Film Thickness

No.	Composition (Molar ratio)			Conc. (mol/L)	Coating film	Thickness /single coating (μ m)
	Si(OEt) ₄	Acetic acid	Water			
0	1	3	0	1.7	X	—
1	1	3	4	0.77	◎ Transparent	0.14
2	1	1	10	0.71	△ Transparent	—
3	1	1	20	0.79	◎ Transparent	0.18

◎: excellent, △: bad, X: unable to be coated

Fig. 2. SEM photographs of a) silica coating, b) PVB-containing silica coating and c) PVB and copper-containing silica coating on ADC12 substrates.

Table 2. Micro-Vickers Hardness of Silica Films Coated on ADC12

Sample	Heat-treatment Temp. (°C)	Hardness (HUV) (mN/ μm^2)
ADC12 substrate	—	126 $\pm$ 13
Silica coating (No.3)	Room temp.	141 $\pm$ 5
Silica coating (No.3)	200	134 $\pm$ 1
Silica coating (No.1+0.5mass% PVB)	200	119 $\pm$ 6
Copper-containing silica coating (No.1+0.5mass% PVB)	200	83 $\pm$ 6

*Film thickness: 1.1 μm

Table 3. Corrosion Rates of Silica Films Coated on SUS304 (JISG0578)

Sample	Time for dry (day)	Corrosion rates (%)
SUS304 substrate	—	100
Silica coating (No.1)	3	40 $\pm$ 6
Copper-containing silica coating (No.1)	3	44 $\pm$ 1
Silica coating (No.1+0.5mass% PVB)	5	13 $\pm$ 7
Copper-containing silica coating (No.1+0.5mass% PVB)	5	13 $\pm$ 2

(a)). これはシリカ膜の熱膨張係数に比べて ADC12 基板の熱膨張係数が大きいことに加え、加熱処理に伴う基板の熱膨張・収縮により起きると考えられる。そこで、この基板の熱膨張・収縮による影響を緩和するためにコーティング溶液中に有機高分子である PVB を 0.5 mass% 添加したところ、加熱処理後も亀裂の生じない平滑な膜を作製することができた (図 2(b))。溶液に銅を添加した場合においても同様な結果であった (図 2(c))。

表 2 にシリカ膜の硬度を測定した結果を示した。No. 3 の溶液を用いて作製した常温乾燥の試料及び 200°C 加熱処理の試料のビッカース硬度はほぼ同じ値を示し、基板のみの値よりも高い値であった。一方、No. 1 に 0.5 mass% PVB を添加した溶液を用いて作製した膜の表面硬度は No. 3 の溶液を用いて作製した試料に対して 11% 程度低下した。また、その溶液に銅イオンを含有させることで更にその作製膜の表面硬度は約 30% 低下した。いずれの場合も、膜中に有機高分子や銅イオンが分散することにより膜がやわらかくなったためであると考えられる。

3.3 耐腐食性の評価

表 3 に No. 1 の溶液における 0.5 mass% PVB 及び銅の添加の有無がコーティング試料の耐腐食性にどのような影響を与えるかを調べた結果を示す。PVb を添加することにより、耐腐食性は 30% 程度高くなり 80% 以上の耐腐食性の向上を示した。また、溶液中に 0.5 mass% PVB 及び銅を添加しても作製試料の腐食率はほとんど変わらず耐腐食性には影響を与えないことが分かった。

3.4 銅含有シリカコーティング膜の作製及び抗菌性の評価

銅のシリカコーティング溶液への溶解性は非常に低く、0.5 mass% PVB 添加したシリカ前駆体溶液中 (0.5 mol/L) に溶解した銅イオンの濃度は常温下での飽和状態において 1.9×10^{-2} mol/L 程度であった。図 3 に常温乾燥後のコーティング膜表面の SEM 写真を示す。銅含有シリカ膜の表面には欠陥は見られず平滑であり、1 回のコーティングにより作製できる膜厚も銅を含有しない場合とほとんど変わりなかった。銅イオ

Fig. 3. SEM photographs of a) silica coating, b) copper-containing silica coating, c) PVB-containing silica coating and d) PVB and copper-containing silica coating on glass substrates.

ン濃度の抗菌性に対する依存性を調べるため、銅濃度を変えて (3.0×10^{-3} , 6.1×10^{-3} , 1.9×10^{-2} mol/L) 作製したコーティング試料の抗菌試験後のコロニー形成の様子を図 4 に示す。銅の含有濃度が 6.1×10^{-3} mol/L でコロニーの形成はほとんど見られず、 1.9×10^{-2} mol/L ではコロニー数は 0 であった。コーティング後 200°C で加熱処理した試料についても同様に抗菌性を示すことを確認した。これらの抗菌試験の結果を表 4 にまとめた。抗菌性の指標となる抗菌活性値 (R) はコントロールのシリカコーティングで $R = 0.0$ 、銅含有シリカコーティング ($\text{Cu} \geq 6.1 \times 10^{-3}$ mol/L) で $R \geq 5.0$ を示した。JIS Z 2801 の規定では、抗菌効果とは抗菌活性値 2.0 以上であることが定義されている。よって、加熱処理を要しないサブミクロンオーダーの銅含有シリカコーティングにより、材料表面に抗菌性を付与できることが明らかになった。

一方、コーティング膜に含まれている PVB はアルコール類、ケトン類、エステル類等に可溶であるため、その膜の有機溶媒に対する耐薬品性は低いと思われるが、銅イオンによる抗菌性を有効に発現させるためには水溶液中で利用することが望ましいと考えている。

4. 結 論

(1) シリカコーティング溶液の組成・濃度とその溶液を用いて作製したコーティング膜の膜厚との関係を調べることで、1 回のコーティングで $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の厚さの製膜に適した溶液の作製条件を確立した。

(2) ADC12 基板上にコーティングする場合には、溶液中に 0.5 mass% PVB を添加することにより密着性が良く亀裂の無い平滑なシリカ膜を作製することに効果的であることが分かった。

(3) 金属 (SUS304, ADC12) 表面に作製したシリカ膜について表面硬度や耐腐食性を評価した結果、常温乾燥により密着性及び強度を有したシリカ膜を作製することができ、耐腐食性も向上させることができた。

(4) 銅イオンの濃度を変えて調製した前駆体溶液からガラ

Fig. 4. Photographs of colonies after the test for antimicrobial activity and efficacy in PVB and copper-containing silica coating, a) 3.0×10^{-3} mol/L, (R : 0.7), b) 6.1×10^{-3} mol/L (R : 5.0) and c) 1.9×10^{-2} mol/L (R : ∞).

Table 4. Test for Antimicrobial Activity and Efficacy

Cu concentration (mol/L)	Antimicrobial activity (R)	Efficacy
0	0	No
3.0×10^{-3}	0.7	No
6.1×10^{-3}	5.0	Yes
1.9×10^{-2}	∞	Yes

$$R = \log(A/B)$$

A: Average cell number of living E. Coli on control after 24 h.

B: Average cell number of living E. Coli on coated sample after 24 h.

$R > 2.0$, Antimicrobial active

ス基板の上に作製したシリカコーティング膜について抗菌性を調べたところ、 6.1×10^{-3} mol/L 以上という低濃度の銅イオンの含有により抗菌性を発現することが分かった。

(5) 微量の銅イオンをシリカ膜に含有させることにより耐腐食性及び抗菌性を併わせ持ち、加熱処理を必要としない簡易な抗菌コーティングが可能であることが明らかになった。

(2002年12月第6回生体関連セラミックス討論会発表)

References

- De Arellano-López, A. R. and Faber, K. T., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 2204–2208 (1999).
- An, K., Ravichandran, K. S., Dutton, R. E. and Semiatin, S. L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 399–406 (1999).
- De Sanctis, O., Gómez, L., Pellegrini, N., Parodi, C., Marajofsky, A. and Durán, A., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 121, pp. 338–343 (1990).
- Izumi, K., Tanaka, H., Murakami, M., Deguchi, T., Morita, A., Tohge, N. and Minami, T., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 121, pp. 344–347 (1990).
- Di Giampaolo Conde, A. R., Puerta, M., Ruiz, H. and Lira Olivares, J., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 147 & 148, pp. 467–473 (1992).
- Izumi, K., Tanaka, H., Uchida, Y., Tohge, N. and Minami, T., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 147 & 148, pp. 483–487 (1992).
- Atik, M., Zarzycki, J. and R'kha, C., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 13, pp. 266–269 (1994).
- Atik, M., R'kha, C., De Lima Neto, P., Avaca, L. A., Aegerter, M. A. and Zarzycki, J., *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 14, pp. 178–181 (1995).
- Zwinkels, M. F. M., Järås, S. G., Menon, P. G. and Åsen, K. I., *J. Mater. Sci.*, Vol. 31, pp. 6345–6349 (1996).
- Hirai, S., Shimakage, K., Sekiguchi, M., Wada, K. and Nukui, A., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, pp. 2011–2016 (1999).
- Kirk, P. B. and Pillar, R. M., *J. Mater. Sci.*, Vol. 34, pp. 3967–3975 (1999).
- Perdomol, L. F., De Lima-Neto, P., Aegerter, M. A. and Avaca, L. A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Vol. 15, pp. 87–91 (1999).
- Messaddeq, S. H., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., Guastalalde, A. C. and Messaddeq, Y., *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 247, pp. 164–170 (1999).
- Ono, S., Nishi, Y. and Hirano, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 84, pp. 3054–3056 (2001).
- Uchida, M., *Chemical Industry*, Vol. 9, pp. 736–742 (1995) [in Japanese].
- Nonami, T., *Function & Materials*, Vol. 21, pp. 22–30 (2001) [in Japanese].
- Kawashita, M., Tsuneyama, S., Miyaji, F., Kokubo, T., Kozuka, H. and Yamamoto, K., *Biomaterials*, Vol. 21, pp. 393–398 (2000).