

修士学位論文要約（令和3年3月）

透明金属酸化物 CuCrO₂ 薄膜の自浄性と抗菌作用の検討

松澤 周平

指導教員: 鷺尾 勝由, 研究指導教員: 岡田 健

Self-Cleaning and Antibacterial Activity
of Transparent Metal Oxide CuCrO₂ Thin Film

Shuhei MATSUZAWA

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Takeru OKADA

Self-cleaning activity by expression of water repellency and antimicrobial activity on the surface of CuCrO₂ (CCO) thin films were investigated. Nano protrusions (about 150 nm in height and 300 nm in diameter) on the surface were formed by Mg and N co-doping, resulting in a relatively high contact angle of 72.4°. Mg-doped CCO thin films (MgCCON) formed in a mixed atmosphere of argon and nitrogen showed an E. coli killing ratio of more than 80%. It was found that dissolved Cu into a culture solution and the CCO surface itself are contributed to antimicrobial activity.

1. はじめに

CuCrO₂ (CCO) 薄膜は次世代の酸化物半導体デバイス材料として注目され、p 型導電性を有し、可視光に対して透過であるのでタッチパネルや光学デバイスなど様々な応用が期待されている。CCO 薄膜が持つ基本物性に加え新たな機能性を見い出すことで汎用性の高い材料として期待できる。そこで本研究では、CCO 薄膜表面の微小構造を利用した撥水性の発現による自浄性、および透明無機抗菌コーティング皮膜へ向けた CCO 薄膜の抗菌作用について検討した。

2. 薄膜作製方法と評価方法

CCO の焼結体を用い RF マグネトロンスパッタによって c 面サファイア基板上に膜厚 50 nm の CCO 薄膜を堆積した。スパッタガスにはアルゴン (Ar)、またはアルゴン窒素混合 (Ar/N₂) を用い、ターゲットのエロージョン上に配置した酸化マグネシウムチップの同時スパッタリングによってマグネシウム (Mg) の添加を行った。堆積後の膜は窒素雰囲気中で焼成した。なお、Ar または Ar/N₂ 雰囲気下で堆積した膜を CCO、CCON とそれぞれ表記する。さらに Mg 添加した薄膜は、それぞれ MgCCO、MgCCON と表記する。

撥水性の評価には液滴が固体表面上で静止しているときに液面と固体面のなす角度である静的接触角を指標として用いた。また抗菌作用の評価には ISO 22196:2007 を参考にしたプレートカウント法を用い、下記で算出した大腸菌殺傷率を指標とした。

$$\text{Killing ratio (\%)} = ((A - B) / A) \times 100$$

ここで、A は基準となるスライドガラス上に大腸菌液を滴下し、1 時間フィルム密着保持した場合の大腸菌コロニー数、B は CCO 薄膜上の場合の大腸菌

コロニー数である。

3. CuCrO₂ 薄膜の撥水性

撥水性を得るための手段の一つに、ハスの葉のロータス効果として知られている表面の突起形状がある¹⁾(図1)。表面突起構造によって液滴と固体の接触面に空気が入り込み、液滴と接する表面積が小さくなることで撥水性が得られ、水滴が流れ落ちることで自浄作用を示している。

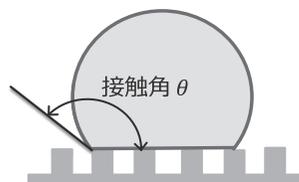


図1 ロータス効果の模式図

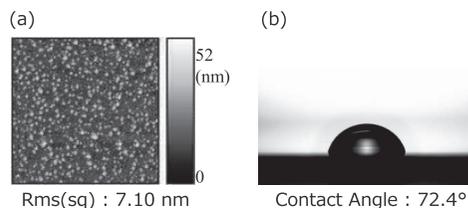


図2 MgCCON (700°C 焼成) の (a) 原子間力顕微鏡像、(b) 液滴の様子

CCO 薄膜は不純物添加や焼成温度により薄膜の表面形状が変化することが報告されている²⁾。そこで、表面形状制御による超撥水性 ($\theta \cong 150^\circ$) について検討した。高さ ~ 150 nm、粒径 ~ 300 nm の突起を薄膜表面に形成し、撥水性を調べた結果、Mg と N を共添加した MgCCON を 700°C 焼成した膜では接触角 72.4° を示した。このときの表面形状と液滴の様子を図2に示す。しかし、 70° を大きく超える超撥水性は得られなかった。これより、水滴と表面の間に空気が入り込んだ形状を得るのに、現状の nm オーダーの突起では不十分であると考える。CCO 堆積膜厚や焼成条件を見直し、ハスの葉に見られるような μm オーダーの突起形成に向けた検討が必要である。

4. 低温処理 CuCrO₂ 薄膜の抗菌作用

成膜雰囲気への窒素ガス導入や Mg 添加によって、優れた CCO の抗菌性が報告されている³⁾。しかし、薄膜作製時の高温焼成プロセスは耐熱性の低い素材へのコーティングに適用できない。そこで低温 (400°C 以下) 処理 CCO 薄膜の抗菌作用を検討した。MgCCON と MgCCO の焼成温度による大腸菌殺傷率の変化を図3に示す。MgCCON は低温焼成 (200°C , 400°C) 後でも 90% 以上の高い殺傷率を示した。この MgCCON では抗菌試験後に膜厚の減少が確認された。焼成処理していない薄膜を培養液に浸す時間を変化して Mg, Cr, Cu 溶解成分濃度を図4に示す。Mg は培養液に含まれている成分である。MgCCON において Cu は 4 hr 液浸後まで溶解が続いているのに対し、MgCCO では 1 hr 液浸以降の Cu 溶解濃度に変化がなく、Cu 溶解は液浸直後のみ生じたと考える。

培養液浸・溶解処理後の MgCCON と MgCCO の大腸菌殺傷率と可視光平均透過率の変化を図5に示す。Cu の溶解が持続する MgCCON では液浸後も 80% 以上の高い殺傷率を示した。一方、MgCCO で

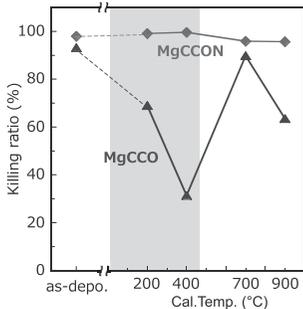


図3 大腸菌殺傷率の焼成温度依存性

は殺傷率が 50% 程度に低下した。以上のことから、薄膜から Cu が溶出することで高い殺傷率を示しており、CCO 薄膜そのものの殺傷率は 50% 程度であることが分かった。

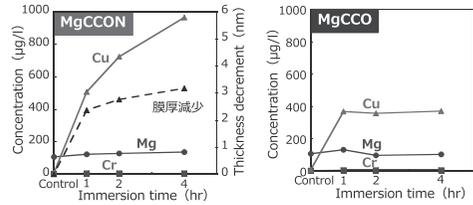


図4 MgCCON と MgCCO における溶解成分量の培養液浸時間依存性

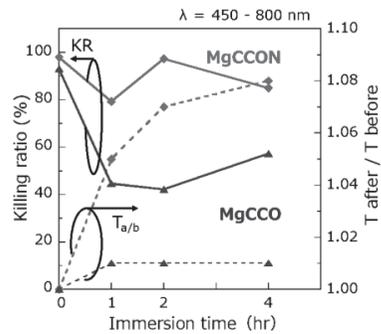


図5 培養液浸処理後の大腸菌殺傷率と可視光平均透過率変化

5. まとめ

表面の突起形状の制御による CCO 薄膜への撥水性の付与を検討した。Mg と N を共添加した CCO で得られた高さ ~ 150 nm、粒径 ~ 300 nm の突起を設けた場合に、接触角 72.4° が得られた。

低温処理 CCO 薄膜の抗菌作用を検討し、MgCCON において 80% 以上の大腸菌殺傷率を得た。その要因に CCO 薄膜から溶け出した Cu が寄与していることが明らかになった。

文献

- 1) W. Barthlott and C. Neinhuis, *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1-8, 1997.
- 2) 保坂直寿 平成 29 年度 修士学位論文
- 3) Kohtaroh Ohno, 8th International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, WP2-11.