

修士学位論文要約（令和 4 年 3 月）

高温焼成 Mg 添加 CuCrO₂ 薄膜における 抗菌作用発現メカニズムの検討

横山 知生

指導教員：鷲尾 勝由， 研究指導教員：岡田 健

Study on Mechanism of Development of Antibacterial Mg-doped CuCrO₂ Thin Films Calcined at High Temperature

Tomoki YOKOYAMA

Supervisor: Katsuyoshi WASHIO, Research Advisor: Takeru OKADA

The mechanism of development of antibacterial action in the Mg-doped CuCrO₂ thin films was studied. The films were formed by sputtering at room temperature and calcination at high temperature of 700°C or higher. Through the evaluations of killing ratio of *E. coli* focusing on the Mg concentration, it was consequently found that the antibacterial effect was originated from Cu atoms on the thin-film surface and Cu ions dissolved in solution.

1. はじめに

銅は大腸菌と黄色ブドウ球菌に対し抗菌作用が認められている[1]。しかしながら、抗菌性皮膜への応用においては、金属光沢や可視光非透過性のため用途が限定的であり、利用シーンやデザイン性の拡大へ向けて透明無機抗菌材料の開発が求められている。我々は結晶中に銅を含みかつ透明である CuCrO₂(CCO) 薄膜において、マグネシウム(Mg) 添加やアルゴン窒素混合(Ar/N₂) 雰囲気での成膜によって高い大腸菌抗菌効果が得られることを報告した[2]。しかし、その抗菌効果が発現するメカニズムは明らかになっていない。本研究では、特に高い抗菌性を得た Mg 添加に注目し、抗菌メカニズムを検討した。

2. 薄膜の作製と抗菌試験方法

RF マグネトロンスパッタ装置(RF 出力 150W、室温、成膜圧力 1 Pa)を用いて、c 面サファイア基板上に CCO 薄膜を Ar、または Ar/N₂ 雰囲気中で堆積した。ターゲットには Cu(Cr_{0.97}Mg_{0.03})O₂ の焼結体を用いた。Mg の添加は、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(MgO) チップの同時スパッタリングで行った。堆積後の薄膜は窒素雰囲気中で焼成した。焼成温度は 700 と 800°C で行った。以下、Ar 雰囲気中で成膜した薄膜を MgCCO、Ar/N₂ 雰囲気中で成膜した薄膜を MgCCON と表記する。

薄膜の抗菌効果は国際規格である ISO22196:2007 を参考にプレートカウント法を用いて評価した。抗菌作用の指標とした大腸菌殺傷率(Killing ratio)を以下の式で算出した。

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

ここで、A はスライドガラスのみで大腸菌を 1 時間培養した場合の大腸菌コロニー数、B は薄膜上で培養した場合の大腸菌コロニー数である。

3. Mg 添加量と抗菌効果

MgCCO と MgCCON 薄膜における大腸菌殺傷率の Mg 添加量依存性をそれぞれ図 1 (a)、(b)に示す。MgCCO 薄膜においては、700°C 焼成では Mg 添加量が 0.76 と 1.45 at.% のときに殺傷率が 90% 以上で、800°C 焼成では殺傷率が最大で 30% であった。同様の傾向が MgCCON 薄膜において見られ、700°C 焼成では Mg 添加量が 3.33 at.% のときに殺傷率が 80% となった。800°C 焼成では最大で 30% であった。この結果は高い抗菌性を得る Mg 添加量に最適値があり、さらに成膜時の窒素混合と焼成温度によって、Mg 添加量の最適値が変化することを示している。

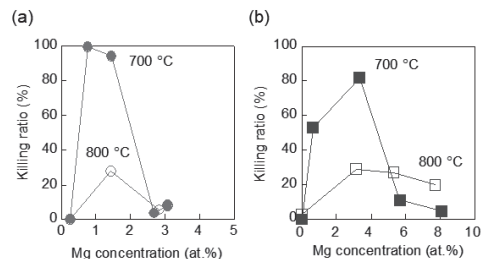


図 1 (a) MgCCO、(b) MgCCON 薄膜における大腸菌殺傷率の Mg 添加量依存性

4. 抗菌メカニズムの検討

XPS 測定 of Cu 2p_{3/2} スペクトルから薄膜表面の Cu の価数割合を積分面積比で評価した。MgCCO と MgCCON 薄膜における Cu⁺ 積分面積比の Mg 添加量依存性をそれぞれ図 2(a), (b) に示す。図 1 の 700°C 焼成薄膜においてで見られた大腸菌殺傷率の Mg 添加量依存性と同様に、MgCCO と MgCCON ともに Cu⁺ 割合が最大になる Mg 添加量が存在することが分かったそこで、薄膜表面の Cu⁺ 比と大腸菌殺傷率の相関を見ると(図 3)、Cu⁺ 比が約 60% 以上で 80% 以上の殺傷率になることが明らかとなった。

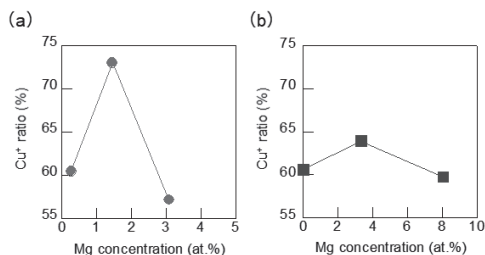


図 2 (a) MgCCO, (b) MgCCON 薄膜における Cu⁺ 積分面積比の Mg 添加量依存性

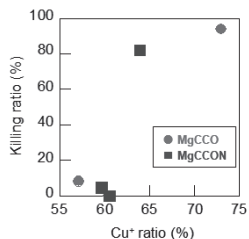


図 3 薄膜表面の Cu⁺ 比と大腸菌殺傷率の関係

700°C 焼成薄膜を培養液に 1 時間浸し液中に溶解した Cu, Cr, Mg 濃度の Mg 添加量依存性を図 4 に示す。その結果、高温焼成にも係わらず Cu の溶解が見られ、MgCCO と MgCCON ともに Cu の溶解濃度の Mg 添加量依存性は、図 1 と図 2 に類似した傾向を示していることが分かった。なお MgCCO では Cr と Mg ともに溶解せず、MgCCON で Mg が溶解している。Cu 濃度と大腸菌殺傷率の関係を図 5(a) に示す。Cu 濃度が 30 mg/l を越えると殺傷率が約 50% になり、Cu 濃度に伴って増加し 60 mg/l 辺りから飽和傾向になり 120 mg/l 以上で殺傷率は 90% 以上となった。Cu の溶解は薄膜表面の不安定結合の Cu 起因と考えており、培養液中には安定な Cu²⁺ イオン^[3] が存在すると考える。そこで、硫酸銅水溶液を用いて Cu²⁺ イオンの抗菌効果を検討した。図 5(b) に大腸菌殺傷率の Cu²⁺ イオン濃度依存性を示す。イオン濃度が 20 mg/l を越えると大腸菌殺傷が起こり、60 mg/l

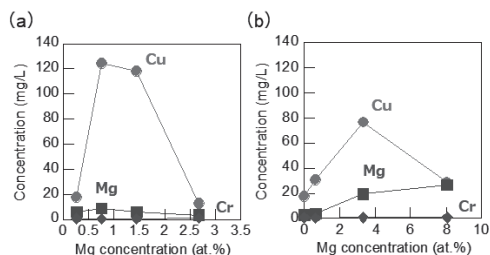


図 4 (a) MgCCO, (b) MgCCON 薄膜における溶解成分の Mg 添加量依存性

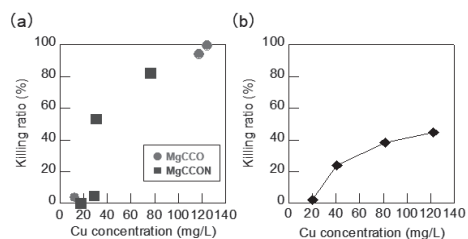


図 5 (a) 溶解した Cu 濃度と大腸菌殺傷率の関係、(b) 大腸菌殺傷率の Cu²⁺ イオン濃度依存性

辺りから飽和傾向になり、120 mg/l で殺傷率は約 50% になった。図 3 の薄膜表面の Cu⁺ 比を考慮しながら、この図 5(a) と比較すると、Cu⁺ 比が約 60% 以上において概ね殺傷率の差分が約 50% であることがわかる。この結果は薄膜表面の Cu⁺ 比が約 60% 以上の場合の大腸菌殺傷率は溶液中の溶け出した Cu²⁺ イオンが寄与していると考えられることができる。なお、薄膜表面の抗菌効果が Cu⁺ 比が約 60% 以上で見られる理由は全く明らかになっていない。

以上の結果から、CCO 薄膜の抗菌効果は薄膜表面の Cu⁺ および溶解した Cu²⁺ イオンから得られていると結論付けた。

4. まとめ

Mg 添加量に注目して CCO 薄膜の抗菌作用の発現メカニズムを検討した。その結果、CCO 薄膜の抗菌効果は薄膜表面の Cu⁺ と溶解した Cu²⁺ イオンから得られていることが明らかとなった。

文献

1. H. Kawakami, K. Yoshida, Y. Nishida, Y. Kikuchi, and Y. Sato, ISIJ Int. **48**, 1299 (2008).
2. K. Ohno, K. Washio, and T. Okada, 東北大学電通談話会記録 **89**, 170 (2020).
3. J. Blumberger, L. Bernasconi, I. Tavernelli, R. Vuilleumier, and M. Sprik, J. Am. Chem. Soc. **126**, 3928 (2004).