



●有機亜鉛コーティング剤 (CLESCORT®) の開発

東ソー・ファインケム株式会社 研究開発部 研究1グループ 二子石 師
青木 雅裕

1. はじめに

近年、酸化亜鉛薄膜は透明かつ 3.4 eV という広いバンドギャップ (Eg) をもつ半導体としての性質が着目され、CIGS 型太陽電池の透明導電膜として広く利用されている^[1]。

酸化亜鉛薄膜の製造方法としては、ジエチル亜鉛 (DEZ) を使用した有機金属気相成長法 (MOCVD 法) などが挙げられる。真空条件下、DEZ 蒸気を基板上に供給することで酸化亜鉛薄膜が形成される。当社は、この酸化亜鉛薄膜の原料となる DEZ を製造している。DEZ は、沸点 117°C、無色透明の液体で消防法危険物第 3 類 自然発火性物質に分類されている (図 1)。DEZ は、蒸留等の精製が容易なことから、電子材料を含めた高純度が要求される分野で広く利用されている。

しかし、この酸化亜鉛薄膜製造方法 (MOCVD 法) は、大型の真空装置が必要となり、多額の製造コストがかかる。さらに、装置自体の大きさによる制約を受け、成膜の大面积化も困難であるという課題があった。そのため、簡便に酸化亜鉛薄膜が形成可能なコーティング剤の開発が求められていた。

当社ではこれまでに、より多くの人に DEZ、及び DEZ から誘導される酸化亜鉛を利用してもらうため、安全に取り扱いが可能な技術を検討してきた。この技術を駆使することで、DEZ の高い反応性を維持しつつ、非真空条件下、簡便に取り扱いが可能な酸化亜鉛薄膜形成用コーティング剤 CLESCORT® を開発した。本技術の開発目的は、コーティング剤の高機能化と環

境負荷の低減を同時に達成することであり、より高いレベルの工業化及び持続可能な生産消費形態の確保に貢献することにある。

2. CLESCORT® の基本性能評価

[1] 有効成分の特長と膜物性評価

当社の酸化亜鉛薄膜形成用コーティング剤 CLESCORT® は、大気圧下、空气中で加熱した基板上にスプレー塗布することで、酸化亜鉛薄膜を形成することができる (図 2)。

有効成分として高い反応性を有する DEZ を含有することが特長である。そのため、従来の無機亜鉛化合物 (酢酸亜鉛: $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$) と比較して、低温で良質な酸化亜鉛薄膜の形成が期待できる。

[2] 成膜方法

50 mm × 50 mm サイズのガラス基板を基板ホルダに設置し、基板を任意の温度に加熱した後、大気圧下、空气中でスプレー塗布した。スプレー塗布後、焼成及び乾燥のために、5 分間の加熱処理をおこない、酸化亜鉛でコーティングされたガラス基板を得た。

得られたガラス基板の膜物性を評価するため、X 線反射率法、及び分光光度計を用いて、膜密度、及び透過率を測定した。

[3] 膜密度測定結果

塗布溶液として、それぞれ CLESCORT®、及び Zn (OCOCH_3)₂ 溶液を使用した。得られた酸化亜鉛薄膜の膜密度を X 線反射率法により測定した。測定結果を図 3 に示す。

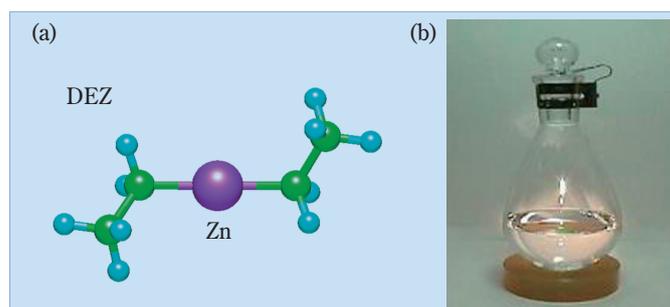


図 1 (a) ジエチル亜鉛 (DEZ) の構造式と (b) 外観写真

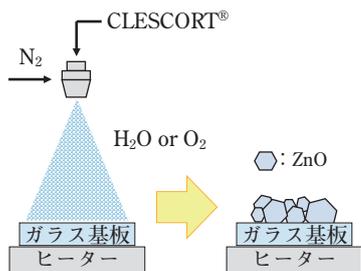


図2 CLESCORT®を使用したスプレー塗布による酸化亜鉛薄膜の形成方法

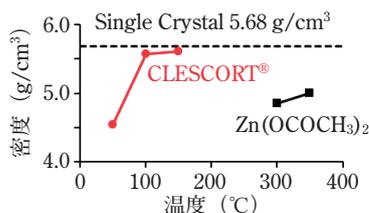


図3 膜密度測定結果

CLESCORT®を使用した場合、150℃という低温で5.61 g/cm³まで膜密度が向上した。この値は、酸化亜鉛の単結晶の密度5.68 g/cm³に匹敵するほど大きな値である。これは、当初の想定通り、DEZのアルキル基に由来する高い反応性が低温成膜に寄与した結果と考えられる。一方で、Zn(OCOCH₃)₂を塗布溶液として使用した場合、成膜時のガラス基盤温度を350℃まで加熱しても、膜密度は5.0 g/cm³までしか向上せず、良質な薄膜は得られなかった。

[4] 透過率測定結果

200℃に加熱したガラス基板にCLESCORT®をスプレー塗布することで得られた酸化亜鉛薄膜の透過率測定の結果を図4に示す。酸化亜鉛薄膜由来の広いバンドギャップを反映し、紫外光(～370 nm)を吸収する一方、可視光(370～800 nm)を透過する透明な紫

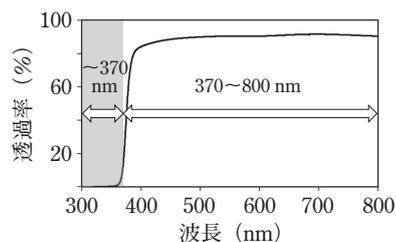


図4 透過率測定結果

外線吸収膜が形成されていることがわかった。

[5] 医薬用遮光バイアル IVIS® への展開

IgG1 といった抗体に代表されるバイオ医薬品は、ヒスチジン部位が光に不安定なため、褐色バイアルに充填されている(図5)^[2]。

しかし、褐色バイアルは「① 充填後の異物検査や色調識別が困難である」ことに加えて、「② 含有される鉄イオンが薬液中に溶出することで、薬効を阻害する」という2つの課題があった。この課題を克服すべく、岩田硝子工業(株)と協業し、透明で紫外光を遮光可能な医薬用バイアル IVIS® の開発に取り組んだ。

逆にした透明バイアルを加熱炉に入れて、加熱した後、回転させながらCLESCORT®を外面に塗布することで酸化亜鉛薄膜が形成されたバイアルが得られた(図6a)。バイアル表面をSEMにより観察した結果、ガラス表面に緻密な酸化亜鉛結晶が形成されているこ

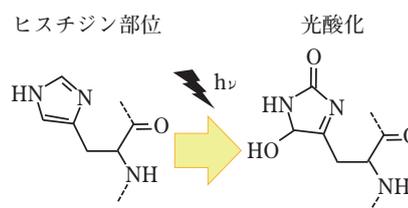


図5 ヒスチジン部位の光酸化反応

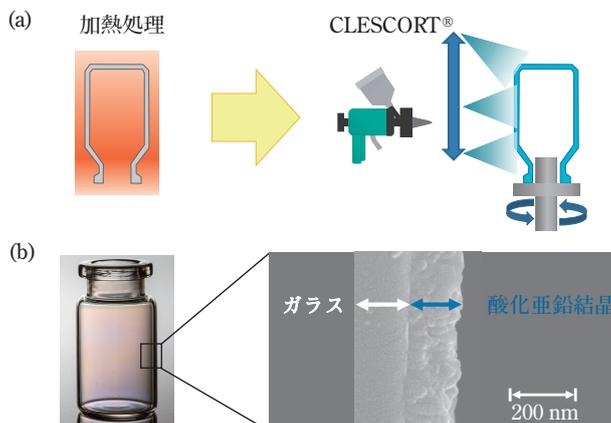


図6 (a) 医薬用遮光バイアル IVIS® の製造概要と (b) SEM 画像

とがわかった (図 6 b)。

得られたバイアルの透過率の測定結果を図 7 に示す。当社での検討結果と同様、紫外光を吸収し (透過率 9% @350 nm)、可視光を透過する (透過率 $\geq 70\%$ @380 ~ 600 nm) 良質な酸化亜鉛薄膜が形成されていることがわかった (課題①の解決)。

最後に、バイアル内面を 0.01 M 硝酸により洗浄し、その洗液の ICP 分析をおこない、Zn の溶出量を測定した。その結果、Zn の溶出量は検出限界以下 (< 0.001 ppm) であり、薬効への影響が懸念される金属イオンの溶出がないことがわかった (課題②の解決)。

以上の結果から、透明で紫外光を遮光可能であり、薬液の薬効へ悪影響を与えない医薬用バイアル *IVIS*[®] を開発することができた。この医薬用バイアルは、これまでの 2 つの課題を克服したバイアルである。現在は、製薬メーカーにて実際の製剤を医薬用バイアル *IVIS*[®] に充填し、光安定性、及び薬液性能を評価中であり、岩田硝子工業(株)より上市見込みである。

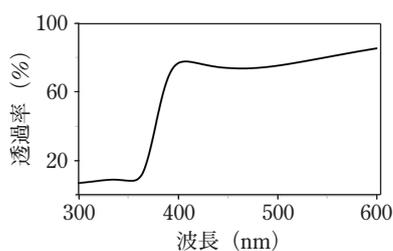


図 7 医薬用遮光バイアル *IVIS*[®] の透過率測定結果

3. 抗菌・抗ウイルス

[1] 抗菌性試験

銀や銅、亜鉛のような金属元素には強い抗菌活性があり、それらに対応する金属イオンの効果によって抗菌性を発現することが知られている。一方、酸化亜鉛や酸化マグネシウムのようなセラミックスにも抗菌性があることが近年の研究で明らかとなっている。そのため、CLESCORT[®] で成膜したガラス基板の抗菌性について検討した。抗菌性試験は、JIS Z2801 に準拠し、日本食品分析センターにて実施した。

抗菌活性値は、CLESCORT[®] 加工品と未加工品に試験菌液を滴下し 24 時間培養した後、生菌数の対数値の平均値の差として求められる。この抗菌活性値が 2.0 以上であれば、一般的に、菌死滅率 99% 以上であるといえる。

黄色ブドウ球菌の抗菌性試験結果を表 1 と図 8 に示す。未加工品と比較して、CLESCORT[®] 加工品は、抗

表 1 抗菌性評価結果

試験菌	未加工品	CLESCORT [®] 加工	抗菌活性値
黄色ブドウ球菌	7.8×10^3	$< 0.63^{*2}$	> 3.9
大腸菌	1.2×10^6	$< 0.63^{*2}$	> 6.2
MRSA ^{*1}	6.3×10^2	$< 0.63^{*2}$	> 2.8

*1: メチシリン耐性黄色ブドウ球菌

*2: < 0.63 (=検出せず)

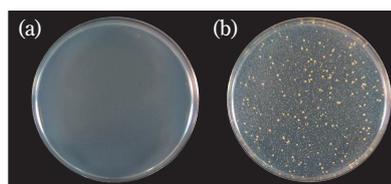


図 8 黄色ブドウ球菌の抗菌性評価結果
(a) CLESCORT[®] 加工品、(b) 未加工品

菌活性値が > 3.9 であり、菌死滅率が 99% 以上であることがわかった。また、大腸菌、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌 (MRSA) などの他の細菌類にも抗菌活性を示し、菌死滅率が 99% 以上であることがわかった。

[2] 抗ウイルス試験

同様に、ISO 21702 に準拠し、日本繊維製品品質技術センターにて、新型コロナウイルス (オミクロン株) に対して抗ウイルス試験を実施した。その結果、抗ウイルス活性値は ≥ 4.0 であり、ウイルス不活性化率 99% という高い抗ウイルス効果を発現することがわかった (表 2)。

[3] 抗菌・抗ウイルス機能の発現に関する考察

CLESCORT[®] で加工した酸化亜鉛結晶表面はテクスチャ構造を形成する事が確認されている (図 9) [3]。このテクスチャ構造には様々な角度の光を集光する効果がある。この特長的な表面構造が微弱な紫外線を効率的に集光し、光励起に伴い空孔と電子が発生する。これらが、水または酸素と接触することで、ヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) と過酸化水素 (H_2O_2) を発生させる (図 10)。これらの活性種が細菌の代謝液を阻害、或いは、ウイルスのエンベロープと呼ばれる膜を損傷させ、抗菌・抗ウイルス効果を発現したと考えられる [4]。

表 2 抗ウイルス性評価結果

試験ウイルス	無加工	CLESCORT [®] 加工	抗ウイルス活性値
SARS-CoV-2 (オミクロン株)	4.76	$< 0.80^{*3}$	≥ 4.0

*3: < 0.80 (=検出せず)

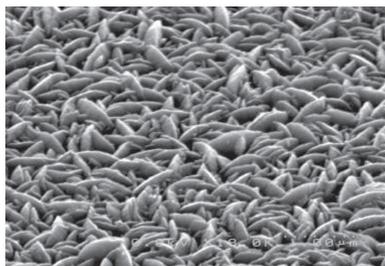


図9 CLESCORT®加工品のSEM画像

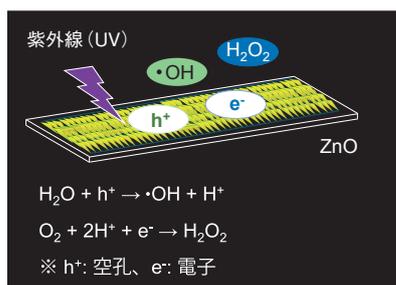


図10 抗菌・抗ウイルスの推定メカニズム

4. まとめ

CLESCORT®は、ジエチル亜鉛（DEZ）の高い反応性を活かした酸化亜鉛コーティング剤であり、優れた紫外線遮蔽効果を穏和な条件で達成する。今後はより低温条件での酸化亜鉛薄膜の成膜実現や、吸収波長領域の拡大を目指した新規グレードの開発を目指し、より顧客が取扱いやすい製品を提供していく予定である。本技術は、CVDやスパッタリング等の環境負荷の大きい酸化亜鉛コーティングに革新的な成膜法を提供するものであり、サステナブルな工業開発に貢献できるものと考えている。

5. 引用文献

- [1] シーエムシー出版, ZnO系の最新技術と応用 (2007)
- [2] M.Amano, N.Kobayashi, M.Yabuta, S.Uchiyama, K.Fukui, *Anal.Chem.*, 86, 7536 (2014)
- [3] Y.Takemoto, M.Oshima, K.Yoshino, K.Toyota, K.Inaba, K.Haga, K.Tokudome, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 50, 088001 (2011)
- [4] O.Yamamoto, J.Sawai, M.Hotta, H.Kojima, T.Sasamoto, *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 106 (1240), 1252 (1998)