DLC膜の機械的特性を評価します。
Accuracy and Reliability
RHESCA
New
摩擦係数耐摩耗性を評価する
摩擦摩耗試験機
時系列摩擦力ヒストグラム解析を新たに搭載した
超薄膜スクラッチ試験機
精度と信頼の
株式会社レスカ
東京都日野市日野本町1-15-17
Tel：042-582-4711
https://www.rhesca.co.jp/

DLC成膜技術と工業的応用

ダイヤモンドライクカーボン（Diamond-Like Carbon＝DLC）は、sp2グラファイト構造やsp3ダイヤモンド構造を併せ持つ非晶質（※1　文末の用語参照）な炭素薄膜である。このDLCは、作製方法によって高硬度、低摩擦、バリアー性、生体適合性、化学的安定性の特長を持ち、腕時計、ゴルフクラブ、自動車部品、冠動脈用ステントなど工業分野のみならず医療など多方面での応用が期待されている。さらに、他元素を含有させたDLCは、細胞活性や抗菌効果を有することが報告されており、表面コーティング技術としてのDLCについて解説する。

東京電機大学
理事 統括副学長
工学部電気電子工学科 教授
平栗 健二

1. DLC成膜の優位性やニーズ

炭素の同位体であるダイヤモンドは、天然資源で最も硬い材料であり、人を魅了する輝きから〝貴重であるもの〟、〝特別なもの〟、〝優れたもの〟の形容に使われる。ダイヤモンドは、宝飾品としての価値から工業用研磨剤、半導体材料、さらには、ナノメートルサイズのナノダイヤモンドは化粧品などに利用されている。近年、このダイヤモンドに似た特性を持つ材料としてダイヤモンド状アモルファス炭素膜（DLC）が注目されている。DLCは、非常に硬く（高硬度）、摩擦に耐え（耐摩耗性）、表面は滑りやすく（高平滑性）、腐食に強く（耐腐食性）、化学的に安定で（不活性）、生体反応も低い（生体親和性）特長を持つ夢の材料である。すでに、機械的な特性を利用した自動車の摺動部材、金型の潤滑表面、腕時計やハードディスクの保護などに活用されている。

最近では、DLCの高機能性を付与した医療デバイス（人工臓器、インプラント、カテーテル）の開発に注目が集まっている。さらに、2020年初に新型コロナウイルス（COVID−19）による感染症の拡大でパンデミックが発生し、医療デバイスや生活用品に付与される抗ウイルス性や抗菌性を持つ表面処理技術としても大きな期待を集めている。そこで、DLCの活用のために生体特性に関する標準化について、医療界のみならず産業界からも要求が高まっている。その課題解決のために重要なDLCの生体特性と基礎物性を関連付けるプロジェクトがスタートしたので、DLCの研究開発と将来性について解説する。

2. 研究開発における最近の動向

2. 1生体特性

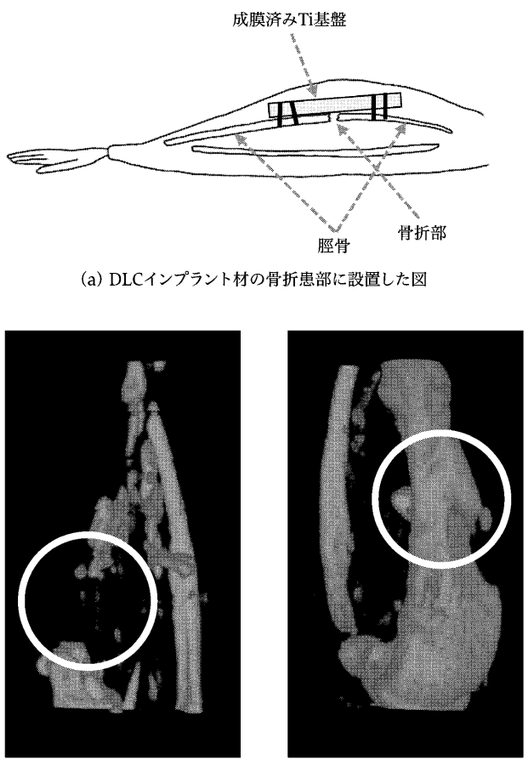
生体適合性とは、生体と材料の相互作用において、生体に許容されかつその材料の使用目的に即した生体反応を抑制する性質と定義できる。生体反応とは、体内の生体防御系が異物に対して出す反応のことである。主な例として、生体材料が血液や組織に接触することにより、血液が凝固し血栓を生じる血栓形成反応、生体組織に損傷をもたらすような刺激を受けた場合の一連の組織修復反応である炎症反応などがある。一方、生体材料が生体に接触することで、生体材料自身にも影響を受ける。その結果、生体成分の吸着および吸収、材料成分の溶出、さらに生体材料の劣化や分解などを引き起こす。

DLC膜は、抗炎症反応、抗血栓性、細胞親和性などの生体適合性を有する薄膜として、未来の生体材料として期待が高い。さらに、表1、表2の示す試験などによって、ある種のDLCが、抗菌特性や抗ウイルス性を持つことが見いだされ、新型コロナウイルス感染症対策に向けて学会などで注目を浴びている。

2. 2医療デバイス（骨折治療用Zn−DLCインプラント）

高齢化に伴う骨折患者の増加により、骨折治療期間の短縮や結果の改善に向けた新たな治療器具の開発が望まれている。DLCは、生体適合性が高く生体内に埋め込む治療器具の表面処理技術として注目されている。また、亜鉛（Zn）には皮膚や骨の新陳代謝促進の効果があると報告されている。そこで、骨形成促進効果を持つコーティング材料として、生体適合性の高いDLCにZnを添加したZn溶出型DLC（Zn−DLC）を作製した。in vitroおよびin vivo試験の成果を総合的に考察し、Zn−DLCが骨折治療に有効なコーティング材料であることを説明する。

図1（a）にマウスの脛骨（けいこつ）骨折患部にDLCおよびZn−DLCインプラントを固定具として設置したモデルを示す。DLCおよびZn−DLCインプラントで骨折患部を28日間固定した後、患部のコンピューター断層撮影装置（CT）画像を観察した。図1（b）は、DLCによって固定した骨折部の典型的な写真であり、骨折部の骨が十分に接続していないことが分かる。一方、Zn−DLCインプラントで固定したマウスでは、骨折部の骨細胞が集合し、骨折部が太く強固に形成されたことが分かる。それぞれ7匹のマウスの結果について、内部の海綿骨の密度による指標で解析すると、Zn−DLCでは骨折治療効果を大きく向上させるコーティング材料であると考えられる。



(a) DLCインプラント材の骨折患部に設置した図

(b) DLCインプラント材による治療例

(c) Zn-DLCインプラント材による骨折治療例

図1. 骨折治療CT写真

2. 3抗菌性&抗ウイルス性

筆者の研究の中で繊維材料上に形成されたDLCの抗菌効果について抗菌性能評価に関する指定試験機関で実施した結果を本学で確認した。繊維材料上に形成したDLCの抗菌性をJIS L 1902（菌液吸収法）による抗菌試験分析結果を表1に示す。母材である綿布は24時間培養後に細菌数が1000倍程度増加していることが確認された。

一方、DLC／綿布とF−DLC（※2）／綿布は検出限界値である100未満となり、細菌増殖が大きく抑制されたことが確認された。DLC／綿布とF−DLC／綿布で抗菌効果が確認された要因として、最表面のぬれ性が考えられる。これまでの研究により、DLCとF−DLCを綿布上に形成すると最表面が撥水性に変化する。細菌は、一般的に初期状態として材料表面にたんぱく質が接着して増殖する。繊維材料の最表面を撥水性にすることで繊維の表面にたんぱく質が接着することを防ぎ、増殖を抑制することができたと考えられる。よって、綿布の最表面にDLCを形成することで、細菌の接着を抑制でき、抗菌効果が出現したと考えられる。

綿布の培養後生菌数をA、綿布の培養前生菌数をB、試料の培養後生菌数をC、試料の培養前生菌数Dとすると、抗菌活性値Rは以下の式で表される。

抗菌活性値　$R=(\log_{10}A-\log_{10}B)-(\log_{10}C-\log_{10}D)$

Rが2・0以上であると、抗菌効果を有すると判断される。

次に、インフルエンザウイルスに対する抗ウイルス性を評価した。表2よりA型インフルエンザウイルスに対してDLCおよびF−DLCではウイルスの増殖性が低く、抗ウイルス活性値が3・4および4・3以上の値を示した。

これは、DLC表面においてウイルスにおいてもその増殖性を低減させる効果が存在するものと示唆される。

試料	初期値 [CFU/mL]	24時間培養後 [CFU/mL]	抗菌活性値 R
黄色ブドウ球菌			
綿布	1.0×10^5	5.4×10^8	—
DLC/綿布	1.0×10^5	<100	4.732
F-DLC/綿布	1.0×10^5	<100	4.732
Control	1.0×10^5	1.4×10^6	—
大腸菌			
綿布	1.2×10^5	4.1×10^8	—
DLC/綿布	1.2×10^5	<100	6.613
F-DLC/綿布	1.2×10^5	<100	6.613
Control	1.2×10^5	6.0×10^8	—

<100：No detection

試験方法：JIS L 1902（菌液吸収法）

表1. DLCの抗菌性（n=3）

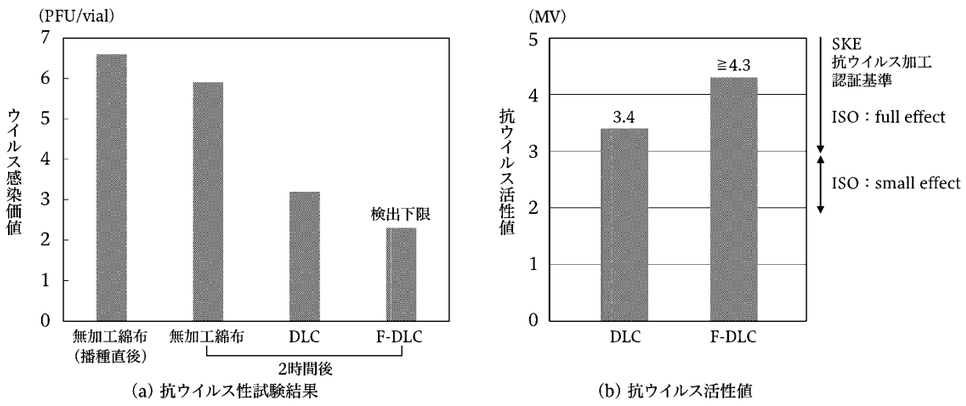
3. 今後の課題および将来展望

DLCを製品化するにあたって重要なのが工業規格化である。先にも述べたように、DLCには異なる特性をもったさまざまなタイプが存在する。加えて、他元素などを導入したDLCも多く開発されており、DLCの種類は急速に増加しつつある。DLCのバイオマテリアル応用をさらに進めるには、生体適合性などを踏まえてさまざまな種類のDLCを分類し、規格化することが重要である。

今後、DLCが標準化されることにより、多くの医療材料、医療機器に応用しやすくなると考えられる。

※1　非晶質構造・特定の結晶構造を持たない物質状態であり、代表的なものはガラス。

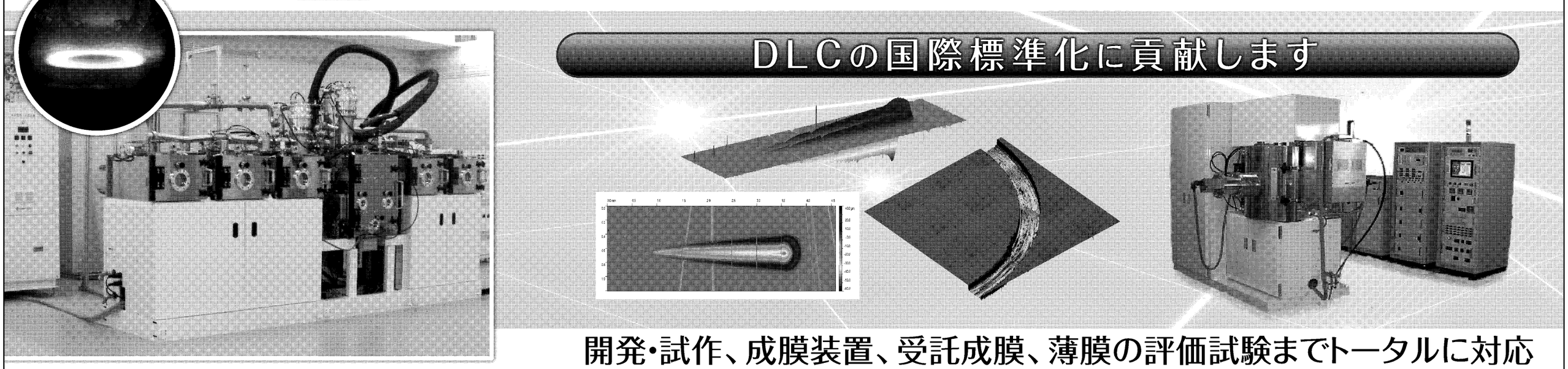
※2　F−DLC・フッ素化ダイヤモンドライクカーボン。



(a) 抗ウイルス性試験結果　(b) 抗ウイルス活性値

試験方法：JIS L 1922（ISO 18184）　試験ウイルス：A型インフルエンザウイルス（H3N2）（日本アイ・ティ・エフ 提供）

表2. DLCの抗ウイルス特性

HiPIMS技術 DLC Complete Machine
超 高速 真性カーボン膜成膜装置　ICF-SHpシリーズ
DLCの国際標準化に貢献します

開発・試作、成膜装置、受託成膜、薄膜の評価試験までトータルに対応
NANOTEC GROUP
プラズマ技術の総合エンジニアリング
カーボンバレー NANOTEC
ナノテック株式会社
・DLC コーティング装置販売　・各種材料の測定、分析、評価
・各種薄膜コーティングの受託　・評価試験機
〒277-0874 千葉県柏市柏インター南4番地6 ナノテクノプラザ
TEL：04-7135-6111（代表）　04-7135-6152（分析センター直通）FAX：04-7135-6126
https://www.nanotec-jp.com/
ISO/IEC 17025:2005
ナノテック株式会社 表面分析センターでは、ISO/IEC17025を取得しております。
JAB Testing RTL01950