

# ベンゾトリアゾール銀化合物の試作と抗菌性評価

## Experimental Production and Antibacterial Evaluation of Silver Benzotriazole Compound

徳永 隆章

Takaaki TOKUNAGA

### 1 はじめに

日本化学工業株式会社(以下当社と略す)は珪酸塩をはじめとする無機工業薬品を製造・販売している。筆者らのグループは、その中でも高機能シリカ製品としてコロイダルシリカやゼオライトに関する研究を長年続けている。

半導体製造工程においてシリコンウェハーの化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing, 以下CMPと略す)には研磨剤としてコロイダルシリカが広く使用されている。半導体の製造プロセスは高度な技術開発によって年々微細化が進行しており、これに伴ってウェハー上に作り込まれる配線も細くなっている。電気抵抗は導体の長さに比例し、断面積に反比例するから、微細化が進むほど配線自体の抵抗が増えることになり、集積回路全体の消費電力と発熱量が増えてしまうことになる。集積回路の発明初期から現在に至るまで、配線材の主流にはアルミニウムが使用されてきたが、最近ではアルミニウムよりも比抵抗の小さい銅を使用して配線による消費電力低減の検討が広く行われるようになってきた。このような銅配線系のCMPに関連して、研磨剤にベンゾトリアゾール(以下BTAと略す)を添加するという例を頻繁に目にするようになった。

ところで、当社は抗菌防黴剤(以下単に抗菌剤と略す)として銀イオンを担持させたゼオライトを製造している。一般に銀イオンを含む化合物はその抗菌防黴効果の高さが知られているが、その一方で光に敏感で変色しやすいという問題を有していることも周知の事実である。

プラスチック工業の分野においてBTA類はプラスチック素地との相溶性と紫外線吸収効果の高さから樹脂の光劣化に起因する変色や着色の防止剤として使用されている。またBTAは銀イオンとキレートを形成することで樹脂の変色、着色の防止にも効果があり、銀系抗菌剤とBTA類を組み合わせる方法が数多く提案されている<sup>1-3)</sup>。

また、写真の分野では印画紙現像処理における、いわゆる白スケ防止剤としてBTAが使用されることがある。これはBTAと銀が比較的安定な化合物を形成することで現像処理の進行を調節して印画紙上から銀の喪失を抑える効果を狙ったものである。

このようにBTAと銀はそれぞれ既に我々の身近にあったものだが、BTA銀化合物についてはこれまでほとんど検討されてこなかった。尚、BTA銀化合物はCAS No.22257-44-9として登録されている既存物質である。BTAとBTA銀化合物の構造式(Fig.1, Fig.2)を以下に示す。

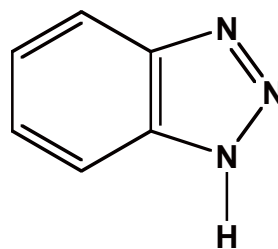


Fig.1 BTA.

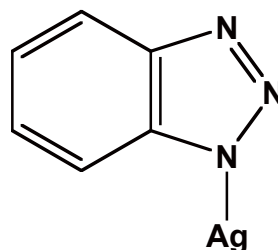


Fig.2 A silver BAT compound.

### 2 銀系抗菌剤とBTA銀化合物

抗菌ブームは既に十年以上も昔のこととなったが、現在でも抗菌剤が使用されなくなったわけではなく、抗菌グッズの市場は着々と拡大を続けてきた。今も抗菌剤の新製品開発は続いており、未だに多くの特許が出願されている<sup>4,5)</sup>。このことから現在市販されている抗菌剤では満足されていない一面をうかがい知ることができる。

銀、銅、亜鉛等の抗菌性金属イオンをゼオライトや層状珪酸塩、磷酸ジルコニウム、シリカゲル等のイオン交換体や多孔質体に担持させた無機系抗菌剤が多数開発、販売されている。中でも銀イオンを含有する抗菌剤は多くの菌種に対して抗菌効果が高く(抗菌スペクトルが広い)、人畜に対する安全性が高いとされることから広く使用されている。

先にも述べたが、銀系抗菌剤の最大の欠点は変色である。特に銀イオンを担持させたゼオライトはイオン交換によって銀を担持しているので、ナトリウムイオンやカルシウムイオンなどのようにゼオライトとの親和性の高い電解質を含む溶液に接触すると銀イオンを多量に放出するため変色が避けられない。しかし銀イオンの過大な放出を抑えるためにゼオライトへの担持量を少なくすることは抗菌効果の低下につながるなど、銀イオン系抗菌剤における抗菌効果と耐変色性はトレードオフの関係にあった。

ところで、BTA銀化合物は水に比較的難溶な白色粉体として得られるが、水への溶出濃度はAgとして $0.1\text{mg}^{-1}$ とやや小さいものの水浸・乾燥の繰り返しにおいても溶出濃度の低下はなく、実験の結果では十分な抗菌性が確認された。小さな溶解度を持つということは抗菌成分の放出速度が低く維持される、言い換えれば除放性に優れる性質を有しており、長期の抗菌性能維持と耐変色性のバランスをコントロールするのに重要なファクターになっている。

銀担持ゼオライトをはじめとする他の多くの銀系抗菌剤が光に対して敏感に黒変するのに対して、本検討で得たBTA銀化合物は長期間光に暴露しても僅かにクリーム色に変色するのみであるという高い安定性を示している。ただし湿度の高い雰囲気においては微視的にBTA銀化合物の溶出が発生して着色の原因となり得るので製造から保存に至る各工程で湿度管理や遮光対策は欠かせない。

### 3 BTA銀化合物の調製法

水とエタノールを重量比10:1で混合した溶媒220gに硝酸銀20.0gを溶解し、これをA液とする。また、水-エタノール(重量比10:1)混合溶媒220gにBTA ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$  試薬 純正化学製)14.0gを溶解し、これをB液とする。A液中の銀とB液中のBTAのモル比は1:1とする。

A液とB液を少量ずつ混合し、25℃で3h反応を行う。生成した沈殿物をろ過、洗浄した後に50℃で10h乾燥してBTA銀(I)化合物を得た。

このようにして得たBTA銀化合物について元素分析を行ったところ、組成は $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_{1.10}$ という結果となった。また110℃における乾燥減量は0.85%であった。

X線回折測定の結果をFig.3に、SEM写真をFig.4に示す。SEM写真から、BTA銀化合物の粒子は大きさが $0.5\text{-}5\mu\text{m}$ の板状結晶であり、その厚さは $0.1\text{-}0.2\mu\text{m}$ 、光学測定による平均粒径が概ね $2\mu\text{m}$ 程度のものが得られている。

また、TG-DTAの測定結果(Fig.5)からBTA銀化合物は400℃近い耐熱性を有するというデータが得られた。この耐熱性の高さからPEやPET、PVCなどの一般的な熱可塑性樹脂への練り込みにも適する可能性がある。

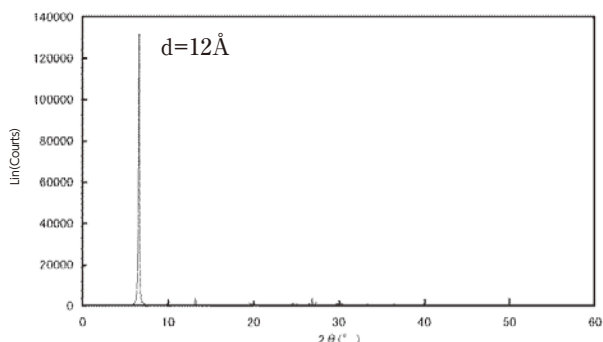


Fig.3 An XRD chart of an experimentally produced silver BTA Compound.

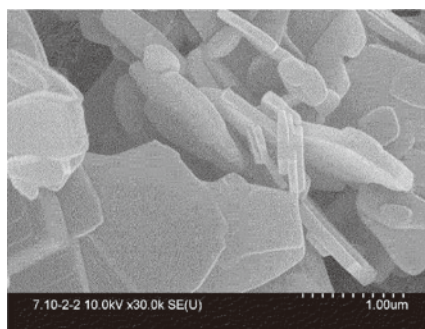


Fig.4 A SEM photograph of an experimentally produced silver BTA compound.

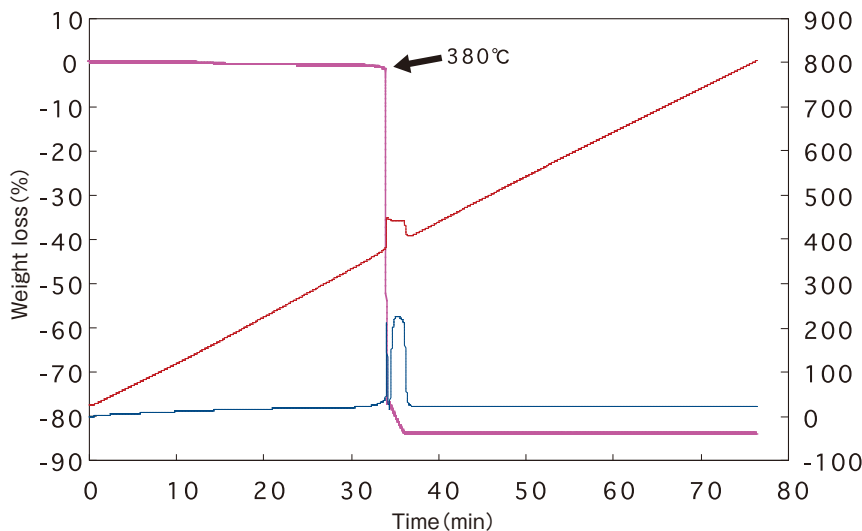


Fig.5 TG-DTA measurement results of an experimentally produced silver BTA compound

## BTA銀化合物の抗菌性

JIS L 1902「繊維製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」の定性試験(ハロー法)を参考に、試作したBTA銀化合物の抗菌性試験を行った。ただし、試験菌種は大腸菌、緑膿菌、クロコウジカビ及びアオカビの4種とした。抗菌性試験の結果をTable 1に、培地上のハロー(発育阻止帯)形成の様子をFig.6-9に示す。

Table.1 Presence or absence of halo formation by a silver BTA compound against test bacteria.

| Test bacteria                 | Bacteria concentration / ml | Halo formation |
|-------------------------------|-----------------------------|----------------|
| <i>Escherichia coli</i>       | $1.6 \times 10^6$           | +              |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> | $9.4 \times 10^5$           | +              |
| <i>Aspergillus niger</i>      | $5.1 \times 10^5$           | ±              |
| <i>Penicillium notatum</i>    | $5.1 \times 10^5$           | +              |

+ : A halo is observed

± : A faint halo is observed (width < 1mm)

- : No halo is observed

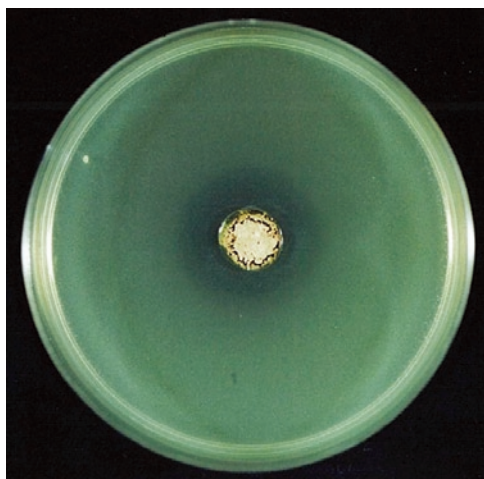


Fig.6 *Escherichia coli*.

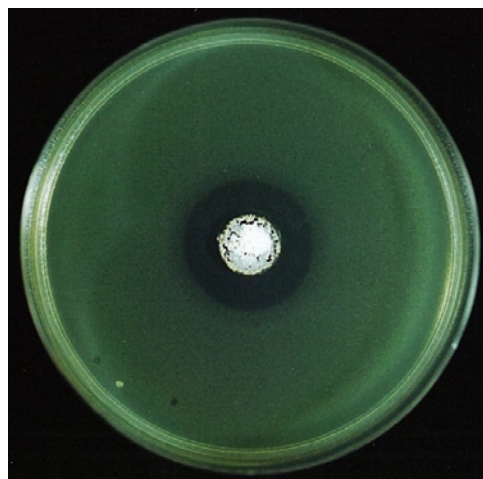


Fig.7 *Pseudomonas aeruginosa*.



Fig.8 *Aspergillus niger*.

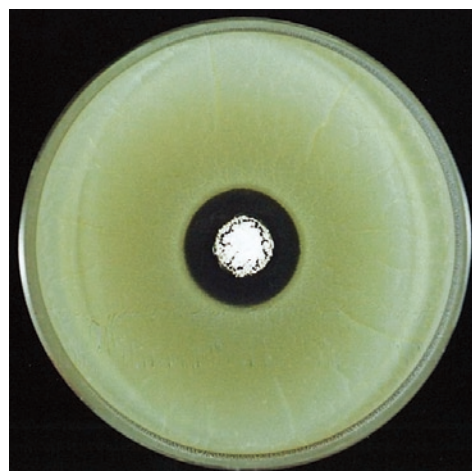


Fig.9 *Penicillium notatum*.

このように抗菌性試験を行ったいずれの菌種に対してもハローが認められ、BTA銀化合物の抗菌性能の高さがうかがえる。また耐変色性にも優れることから明るい環境で使用する抗菌性塗料や壁紙など内装材への応用が期待できる。

## 参考文献

- 1) 大隅修一, 加藤秀樹, 日特開, 特開平6-14979.
- 2) 中山和幸, 藤原嗣郎, 日特開, 特開平7-207061.
- 3) 縄田輝彦, 松本良文, 大西敏行, 武内克弘, 日特開, 特開平11-209533.
- 4) 富岡敏一, 富田勝己, 西野敦, 矢口和彦, 山本耕造, 日特開, 特開平6-1706.
- 5) 金承洙, 日特開, 特開2001-192307.



著 者

氏名 徳永 隆章

Takaaki TOKUNAGA

所属 研究開発本部

無機研究一部