

溶岩コーティング技術を活かした高付加価値製品の開発

吉村幸雄*, 袖山研一**

Development of High Value-Added Products using Plasma Coating of Sakurajima Lava

Yukio YOSHIMURA and Ken'ichi SODEYAMA

プラズマを用いた薄膜化技術で作製した溶岩コーティング膜の性能や物性データを蓄積するとともに、当該コーティング膜を活用した高付加価値製品の開発に取り組んだ。光干渉の特徴を薩摩錫器に適用し、コーティング膜厚や錫器の表面仕上げを調整することで、見る角度や光の加減によって虹色に輝く薩摩錫桜島タンブラー「彩光」を製品化した。その他、細胞・生体親和性評価のひとつとして、細胞毒性試験と金属アレルギーパッチテスト試験を行った。その結果、溶岩コーティング膜は、細胞毒性はないと判断でき、金属アレルギーに対する一定の抑制効果もあることがわかった。

Keyword : 桜島溶岩コーティング、細胞・生体親和性、光干渉、薩摩錫器、彩光

1. 諸 言

鹿児島県の火山噴出物としては、シラス台地を形成している火碎流堆積物のシラスが有名だが、その他にも溶結凝灰岩、桜島溶岩、桜島火山灰がある。その中で、桜島溶岩は火山噴火時に火口から流れ出たマグマが固まってできた天然の岩石であり、固い、熱に強い、化学的に安定などの性質がある。このような性質を活かし、切断や表面研磨などの機械加工により、数十cm～数mのサイズに加工して、土木建築資材、サウナ用石材、溶岩プレートなどに利用されている。これらは、いずれも桜島溶岩をほぼ単体で利用した最終製品である。

そこで、筆者らは新たな用途開発を図るため、平板に加工した桜島溶岩を中間製品と位置づけ、コーティング用の原料としての価値を見出こととした。すなわち、桜島溶岩を薄膜化し、様々な基材の表面に直接コーティングすることで複合化させ、機能性材料としての利用を目指すものである。そのコーティング手法としてスパッタリング法を用いており、桜島溶岩を金属、ガラス、繊維生地などの各種基材の表面に直接コーティングできる特許技術¹⁾として開発している。既報²⁾では、スパッタリング法（物理気相堆積法）を取り上げ、焼結したシラスを用いて薄膜化できることを報告した。このスパッタリング法は、固体の薄膜原料（以下、ターゲット）を用い、真空中でプラズマを発生させ、イオン化させたガスを高周波で印加したターゲットに叩き付けることで弾き出した原子レベルの原料成分を基材上に堆積させコーティング膜として形成する方法である。

ターゲットの作製には、原料のみで焼結が可能な放電プラズマ焼結法（SPS法：Spark Plasma Sintering）を用いた。このシラス焼結体のターゲットを用いることで、ガラス基材に剥離や失透のない透明なシラスの薄膜を作製できることを見出した。しかし、成膜の度に繰り返しプラズマを照射することによって、ターゲットが破損する課題が残った。そこで、続報³⁾では、ターゲットの作製において、桜島火山灰では一般的な焼結法を用い、溶結凝灰岩と桜島溶岩では石材から削り出し加工する方法を考案し、ターゲットとしての可能性およびコーティング膜の特性を評価した。石材からの削り出し加工は、焼結法に比べ、高温での焼結が不要となり、少ない工程数で作製できるという優位性がある。さらに、桜島溶岩を削り出し加工で作製したターゲットによるコーティング膜においても、金属、ガラス、繊維生地などの各種基材の表面に直接コーティングできる技術を確立している。溶岩コーティング膜の膜厚制御技術の検討と再現性の確認および高温試験などの耐環境試験による評価⁴⁾では、膜厚は成膜条件で任意に制御でき、再現性も確認した。また、環境試験後においても親水性能と耐久性能を維持することを確認している。しかし、企業の求める製品化レベルを満足させるためには、それぞれの製品基材に合わせた作製技術やコーティング膜の性能・品質・効果を明らかにする必要がある。特に、近年の健康志向の高まりにより、人体や環境に優しい素材の活用や天然素材を使った製品のニーズが高まってきており、人に触れる製品展開を想定して、物性を把握しておく必要がある。

我々は今までに、用途に合わせたコーティング技術とコーティング膜の性能や物性評価として約20種類のデータ

*企画支援部

**シラス研究開発室

蓄積を進めてきている。本報では、光干渉の特徴を薩摩錫器に適用することで、見る角度や光の加減によって虹色に輝く薩摩錫桜島タンブラー「彩光」の製品化について報告する。その他、人の皮膚に触れるアクセサリーなどへの製品展開を想定し、細胞・生体親和性に関する試験を行ったので併せて報告する。

2. 虹色に輝く薩摩錫器の製品開発

2. 1 溶岩コーティングの作製と膜厚制御

桜島溶岩で作ったターゲットは、桜島から採取した溶岩を直径75mm×6mmの円盤形状、幅135mm×長さ300mmの矩形平板に切り出し加工したものを使用した。溶岩コーティング膜の作製は、このターゲットを取り付けたスパッタリング装置（株式会社アルパック製／SBH-3000）（写真1）あるいはプラズマ成膜装置（神港精機株式会社製／STV-6301）（写真2）で行った。成膜条件は、高周波（RF）出力、作製時間、アルゴン（Ar）ガス圧力とした。

膜厚の測定は、オージェ電子分光分析装置（日本電子株式会社製／JAMP-7810）による深さ方向分析で求めた。薄膜の断面観察は、フィールドエミッショントン走査型電子顕微鏡（FE-SEM／JSM-6330F、日本電子株式会社製）で行った。



写真1 スパッタリング装置



写真2 プラズマ成膜装置

2. 2 錫板の表面仕上げの検討

薩摩錫器は約300年続く伝統産業のひとつで、1997年に鹿児島県の伝統工芸品に指定された。錫器は、金属特有の光沢を持った上品な銀色を有し、熱伝導性がよい、割れない、錆びないといった特性を持ち、縁起物、贈答用商品として重宝されている。しかし、従来の錫器の色は、写真3に示すような銀色、黒色、赤色、青色の単色に限られており、有機溶剤を用いない新しい色（技術）が求められていた。そこで、薩摩錫器工芸館株式会社と共同で、溶岩コーティング技術を活用した「虹色に発色する」薩摩錫器の開発に取り組んだ。



写真3 従来技術で着色した錫器（一例）

まずは、錫板への溶岩コーティングの相性と光干渉による最適な虹色の検討を行った。錫器の素材となる錫板への溶岩コーティングはプラズマ成膜装置を使用した。錫板は表面を光沢にした鏡面仕上げ、微細な凹凸を持つ梨地仕上げ、それに黒漆加工した3種類をベースとし、それに模様加工を加えた6種類を用いた。溶岩コーティングの作製条件は一定（RF作製出力726W、作製時間1時間、Arガス圧力0.5Pa）とし、錫板の片方の端部に向けて膜厚が薄くなるように0.5～0.7μmの範囲で傾斜を付けて作製した。

2. 3 製品化に向けた性能試験

溶岩コーティングを施した薩摩錫器を製品化するには、日常的な使い方による耐久性や食器としての安全性が必要となる。試験片は、50×50mmの錫板に膜厚0.8μmの溶岩コーティングを施したもの用いた。耐久性はJIS K 5600-5-10の耐摩耗性（試験片往復法）に準じて、試験片を食器用スポンジで抑え込み、往復移動させて試験を行った。スポンジには荷重310gを加え、移動ストローク50mm（20往復／分）、水の有無の条件とした。

溶出試験は、同様に錫板に溶岩コーティングを施した試験片を（一財）日本食品分析センターに依頼して、食品衛生法の食品、添加物等の規格基準「器具及び容器包装規格試験（ガラス）」の試験を行った。

3. 細胞・生体親和性に関する試験

溶岩コーティング膜は、薄いガラス質に加工でき、光干涉による虹色装飾、親水性、耐腐食性などの特徴があることから、今後、アクセサリーやピアス、眼鏡フレームなど人の皮膚が触れる製品展開が想定される。そのため、興味を持った企業に試験データを提示できるように細胞や生体親和性に関する試験を行った。

3. 1 細胞を用いた細胞毒性試験

細胞毒性試験 (cytotoxicity test) は、化学物質や薬剤が細胞にどの程度のダメージを与えるか試験管内 (in vitro) で調べるもので、安全性を評価する試験である。当センターで開発した溶岩コーティング膜は新しい素材であるため、本試験で安全性を確認することとした。

3. 1. 1 試験方法

本研究では、検体を一般的に使用されるチャイニーズハムスター肺線維芽細胞 (JCRB0606 : V79) に接触させ、Cell counting kit-8 (同仁化学研究所製) にて細胞生育阻害を評価した。試験基準はGLP (優良試験所規範) 非適用とし、「医療機器の製造販売承認申請等に必要な生物学的安全性評価の基本的考え方についての改正について」(令和2年1月6日薬生機審発0106第1号) の試験ガイドラインを参考にした。

使用した検体は、①：直径10mmのペーパーディスク (アドバンテック製) のみ、②③：その表面に30分、90分の時間で桜島溶岩を成膜処理したもの、④：桜島溶岩を物理的に切断した破片、⑤：陽性コントロール用の5種類とした。

滅菌は、アルミホイールに包んだ検体をオートクレーブ (121°C, 15分間) で処理した。その後、10mLの合成培地 DMEM (ダルベッコ変形イーグル培地 (5%FBS : ウシ胎児血清)) を加えた50mL容積のプラスチック容器 (IWAKI遠心管、無菌) に①～③の処理検体各3枚、④の処理検体の一片をそれぞれ入れ、NISSINレシプロシェーカー (NA-201N) で一晩37°Cの条件によりインキュベートした。その後、0.22 μmのフィルターを通し、抽出液とした。

培養液は、5000個/0.1mL/Well (96穴プレート) になるよう播種したV79細胞を、37°C, 5%CO₂, 24時間の条件で培養して用意した。この培養液に抽出液を0.1mLずつ加え、引き続きCO₂インキュベータ内で2日間静置培養した。培養終了後、CCK-8試薬10 μLを加え、CO₂インキュベータ内で1時間保温して、波長450nmで各培養液の吸光度を測定した。

3. 2 金属アレルギー試験

一般に、金属アレルギーと称される病態は、金属をアレルゲンとする接触皮膚炎である。金属アレルギーは、金属が接触した部位に痒みや痛みを伴う皮膚疾患である。アレルギーの原因となる主な成分はニッケルで、全国のパッチ

テストの結果をまとめた調査研究によると陽性率は2016年の統計で24.8%と高率である⁵⁾。

溶岩コーティング膜は、ニッケルを含まず、化学的に安定なガラス質であるため、金属アレルギーに対する保護膜として機能すると考えられる。そこで、溶岩コーティング膜による金属アレルギーの発症抑制効果を確認した。

3. 2. 1 試験用パッチテスターの作製

試験用パッチテスター (写真4) は、直径6mm×厚さ0.2mmのニッケル薄板 (株式会社ニラコ製) を2枚のパッチテスターape (パッチテスター、リバテープ製薬株式会社製) で挟み込む構造 (図1) とした。ニッケル薄板は、以下の処理を施したものを作製した。

- ① 未コーティング (コーティング処理していない)
- ② 溶岩コーティング (RF726W, 4 hでニッケル薄板の両面に溶岩コーティング)

なお、皮膚に触れる箇所については、直径4mmの開口部を設けた。

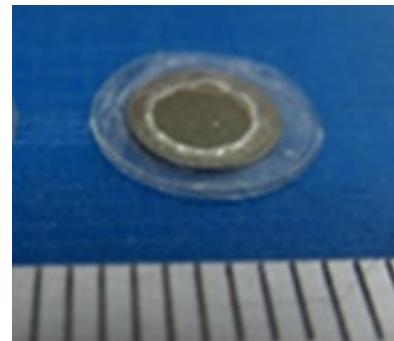


写真4 試験用パッチテスター

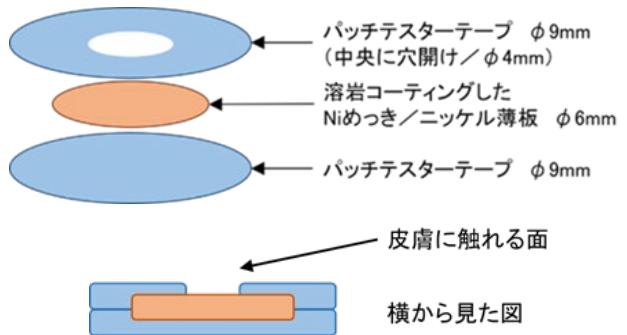


図1 試験用パッチテスターの構造

3. 2. 2 ニッケル薄板の前処理

表面に数μm程度の凹凸のあるニッケル薄板に対しては、膜厚1 μm程度の溶岩コーティングを施しても十分に被覆できない。そこで、ニッケル薄板の表面の凹凸を小さくするために無電解ニッケルめっきを施した。ニッケルめっきはテックス株式会社で行い、めっき厚さを5 μm, 10 μmとした。表面観察は、フィールドエミッション走査型電子顕微鏡 (FE-SEM/JSM-6330F, 日本電子株式会社製) を使用した。

3. 2. 3 皮膚への刺激性テスト

溶岩コーティング自体が皮膚に対して刺激性があるかないかを調べるために、簡易的テストとして、ボランティアの被検者3名（50代、60代の男女）の協力をもらい、ペーパーディスク（アドバンテック製）に溶岩コーティングを施し、肌に直接貼り付けて刺激症状を確認した。サンプルは、直径10mmペーパーディスク（未処理）、およびこれに溶岩コーティング（2条件/30分、120分）を施したものとした。貼り付け箇所は、上腕（二の腕）の内側に2枚ずつとし、最大で1週間貼り付けた。その後、貼り付けた箇所の皮膚の状態を確認した。

3. 2. 4 金属アレルギーパッチテスト

鹿児島大学病院臨床研究倫理委員会の承認を得た上で、金属アレルギーが疑われる病歴のある患者18名を対象に、試験用パッチテスターを使用して金属アレルギーパッチテストを行った。

3. 2. 5 試験用パッチテスターの分析

金属アレルギーパッチテスト済み試験用パッチテスターからニッケル成分が、溶岩コーティング膜の表面に溶出していないことを確認するために成分分析を行った。皮膚に貼り付けた面のニッケル成分を電子プローブマイクロアナライザ（EPMA/JXA-8230、日本電子株式会社製）、オージェ電子分光分析装置（AES/JAMP-7810、日本電子株式会社製）で行った。分析条件は、EPMAでは定性分析（WDS）と面分析（Map/100×100 μm）、AESでは面分析（Map/200×200 μm）とし、それぞれ5か所ほど分析を行った。

4. 実験結果

4. 1 虹色に輝く薩摩錫器の製品開発

4. 1. 1 溶岩コーティングの作製と膜厚制御

スパッタリング装置において、作製出力（RF作製出力100W）を一定とし、Arガス圧力と作製時間を変えた時の膜厚のグラフを図2に示す。膜厚は、Arガス圧力による影響は見られず、作製時間を調整することで0.1～1.2 μmの膜厚に作製できた。また、作製時間と膜厚には相関性があり、作製時間に比例して膜厚が厚くなることが確認できた。これにより、膜厚は作製時間により0.1 μm程度の単位で任意に厚さを制御できることが分かった。作製した溶岩コーティング膜のFE-SEMによる断面観察を図3に示す。観察写真で見てのとおり、膜厚が0.1 μmと1 μmでも均一な緻密な薄膜となっている。膜厚1 μmの観察写真では、溶岩コーティング膜にハックルマーク（筋状の破面を切り刻んだような凹凸模様）が見られることから、ガラス質のコーティング膜であることがわかる。

次に、膜厚と光干渉による色味の関係について写真5に示す。膜厚を0.13 μm、0.34 μm、0.90 μmに制御して作製し

た溶岩コーティングの色味は、膜厚が0.13 μmでは青色、0.34 μmでは緑色を示し、膜厚を0.9 μmと厚くすると赤紫色になることが分かった。このように、膜厚の違いにより色味を調整できることを確認した。

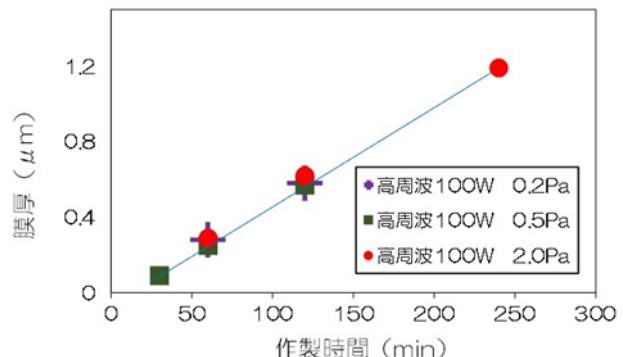


図2 作製条件と溶岩コーティング膜厚の関係

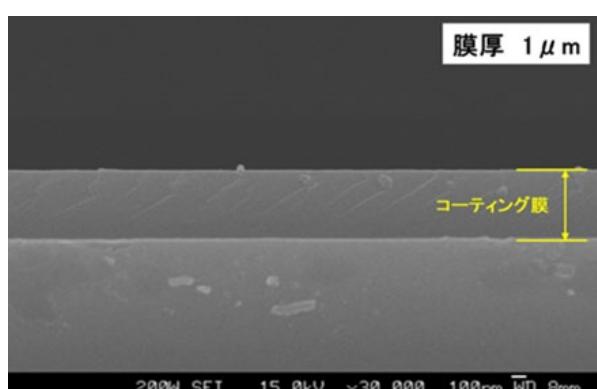
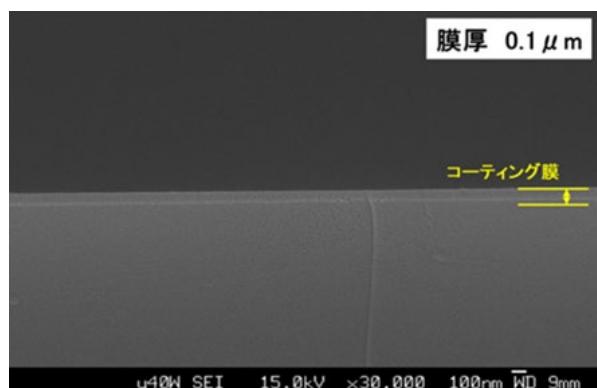


図3 溶岩コーティング膜の断面観察写真
(倍率: ×30,000)

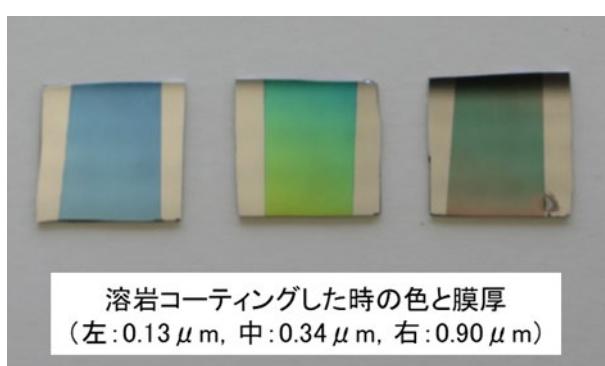


写真5 膜厚と色の関係

4. 1. 2 錫器の表面仕上げの検討

写真6は錫板の表面仕上げの違いによる溶岩コーティングの虹色の発色を比較したものである。上2段は未処理、下2段は溶岩コーティングを行ったものである。錫板の表面状態は、鏡面仕上げ（左）、梨地仕上げ（中央）、梨地仕上げ+黒漆加工（右）とし、それに模様を施した6種類である。いずれも片方の端部に向けて膜厚が薄くなるように傾斜を付けてコーティングすることで虹色に発色している。鏡面仕上げや梨地仕上げでは虹色が確認できるが、黒漆加工ではほとんど映えなかったことから、錫板からの光反射が強い方が虹色に適していることが分かった。さらに、模様のような大きな凹凸よりも、梨地仕上げの微細な凹凸の方が虹色の鮮やかさが目立つことが分かった。このことから、鮮やかな虹色として装飾するには、錫板からの光反射が強く、微細な凹凸を持たせた梨地仕上げが適切と判断した。

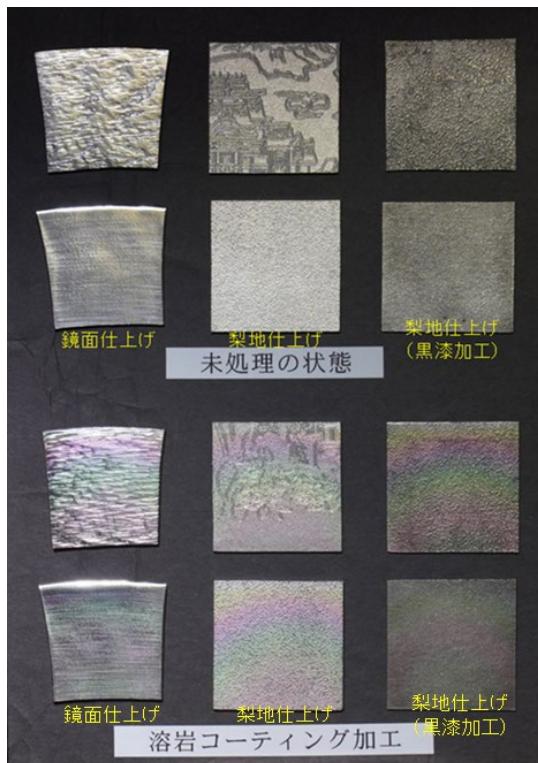


写真6 錫板の表面仕上げによる虹色の状況

4. 1. 3 製品化に向けた性能試験

耐久性試験はJIS K 5600-5-10に準じて行った。試験片が梨地仕上げのため凸部に負荷がかかりやすいが、3万回の試験後に目視観察を行っても溶岩コーティングの剥れはなく、虹色の退色も見られなかった。食品用の容器としての安全性を確認するために、一般財団法人日本食品分析センターにおいて溶出試験を行った。規格物質となっているカドミウム及び鉛は定量下限で検出されず、試験結果は「適」であった。これらの結果から、溶岩コーティングを施した錫器タンブラーは日常的な食器として使用しても

問題がないことが確認できた。

今回、溶岩コーティングの膜厚コントロール技術、錫器の微細な表面仕上げの最適化による技術を確立することで人工的な光干渉（構造色）を作り出すことができた。また、日常生活での耐久性や安全性を有する性能データを揃えることで、見る角度や光の加減によって虹色に輝く薩摩錫桜島タンブラー「彩光」（写真7）の製品化につなげることができた。



写真7 薩摩錫桜島タンブラー「彩光」

4. 2 細胞・生体親和性に関する試験

4. 2. 1 細胞を用いた細胞毒性試験

試験開始にあたり、陽性コントロール（ZDBC）による毒性試験（n=4）を試みた結果を図4に示す。CCK-8による方法で50%生育阻害濃度（IC50）が $1.85 \mu\text{g/mL}$ であり、この評価系が正常であることを確認した。

そこで、各検体の細胞毒性を細胞の生育状態で評価（n=4）した。コントロール（無処理）群の細胞の生育を100%とした。その結果、本研究で作製したサンプルにおける値は下記のとおりとなり、図5に生育割合のグラフを示す。

- ① 無処理ペーパーディスク (LTFS-0) : $101.0 \pm 17.5\%$
- ② 30分で溶岩を成膜したペーパーディスク (LTFS-30) : $110.3 \pm 7.9\%$
- ③ 90分で溶岩を成膜したペーパーディスク (LTFS-90) : $106.3 \pm 21.8\%$
- ④ 桜島溶岩破片 (Piece of lava, PL) : $98.2 \pm 6.6\%$

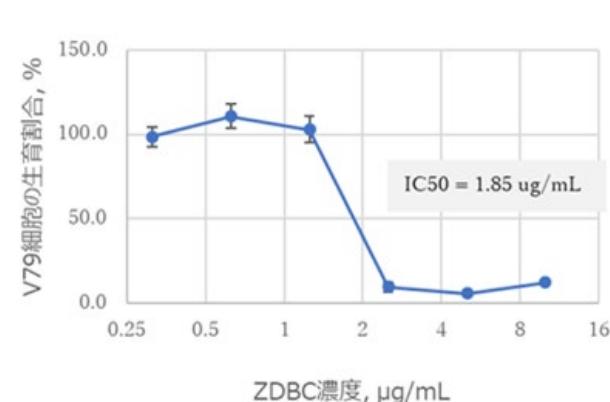


図4 陽性コントロールによる毒性試験

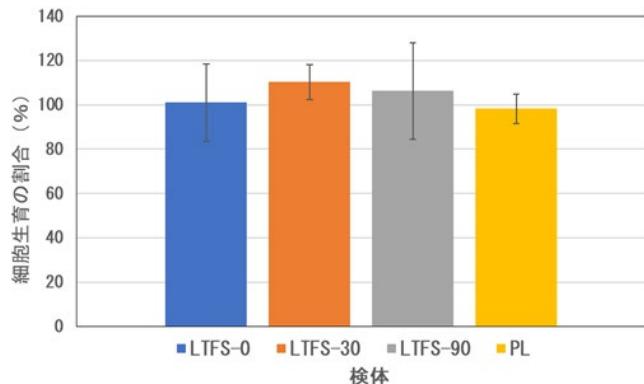


図5 各検体による細胞生育の割合

無処理および溶岩破片のサンプルでは予想どおりほぼ100%を示した。溶岩を成膜したサンプルでは作製時間の違いによる差はなく、双方とも100%を下回る値にはならなかった。被験物質の最高濃度（原液、100%）の細胞生育が80%以上の場合には細胞毒性はないと判断するため、本試験による結果の判定は、溶岩薄膜の検体に細胞毒性はないと判断できる。

4. 3 金属アレルギー試験

4. 3. 1 ニッケル薄板の前処理

図6にFE-SEMによるニッケル薄板のみ、ニッケルめっきを施した表面および側面の観察写真を示す。観察倍率は、サンプル中央部は2,000倍、端部は500倍とした。未処理の状態では10 μm前後の空隙やクラックが見られるが、ニッケルめっきを5 μm、10 μmと厚くするにつれ、表面の凹凸が滑らかになることが確認できた。このことから、スパッタリング法で作製する溶岩コーティングの膜厚は、1 μm程度のため、下地となるニッケル薄板の表面を滑らかにするためには10 μmのめっき処理が必要であることが分かった。ただし、側面については数 μmの空隙は残ったままであった。

4. 3. 2 皮膚への刺激性テスト

金属パッチテストの前準備として試験的に人肌に1週間貼り付けた試験では、3人のボランティア被検者にペーパーディスクの跡は残ったが、接触した箇所に赤みや腫れなどの炎症等は見られなかった。このことから、溶岩コーティング膜による人肌への刺激性はないものと推察された。

4. 3. 3 金属パッチテスト

インフォームドコンセントを得られた健常人ボランティア0名、金属パッチテストを実施する患者17名、過去の金属パッチテストでニッケルが陽性であった患者1名による治験を行った。パッチテストのサンプルとして、ニッケル薄板にニッケルめっき処理を施さずに直接溶岩コーティングを施したサンプルを用いた時には、ニッケル陽性者5名のうち、全てで陽性が確認された。そのため、ニッケル薄板にニッケルめっき10 μmを施し、これに溶岩コーティングを施したサンプルでは、ニッケル薄板が陽性

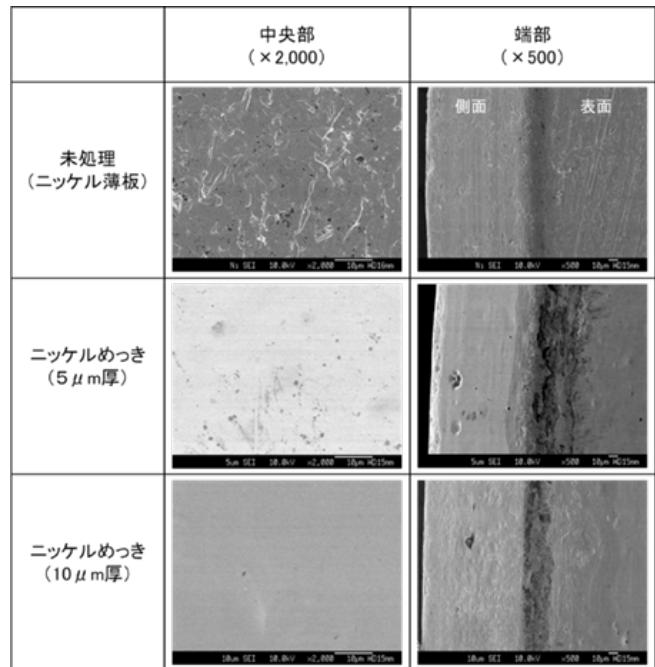


図6 ニッケル表面の電子顕微鏡観察

であった患者3名のうち、1名で溶岩コーティングにより陰性化し、一定の抑制効果が認められた。しかし、陽性者が出了ことについては、ニッケル薄板の側面部において、ニッケルめっきの空隙を溶岩コーティングで十分に覆い切らすに、汗とともにニッケルの溶出成分が流れて皮膚に付着したためと推測される。これは、試験用パッチスターの作製上の問題が原因と推察される。

今回の試験⁶⁾では、桜島溶岩コーティングによる一定の効果は確認されたが、金属アレルギー予防効果を上げるために今後更なる作製法の改良が必要と思われる。

4. 3. 4 試験用パッチスターの分析

貼り付け後のサンプル表面のニッケル成分の有無では、EPMA、AES分析とともにニッケルの存在は確認されなかった。図7に、極表面の分析を得意とするAESによる面分析の結果を示すが、溶岩コーティングの成分であるシリコン(Si)、酸素(O)は検出されたが、ニッケル(Ni)は見られなかった。また、溶岩コーティング膜にクラック等が生じていないことも確認できた。

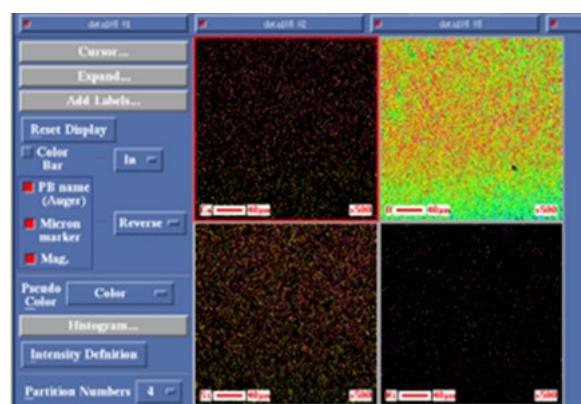


図7 AES分析結果（面分析）

5. 結 言

溶岩コーティング膜の性能・物性評価としてのデータ蓄積と、溶岩コーティング膜を利用した高付加価値製品の開発に取り組むことで以下のことを明らかにした。

- (1) 溶岩コーティングの作製と膜厚制御では、膜厚と作製時間には相関性があり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の単位で任意に膜厚を制御できることができた。膜厚によって光干渉による色味を調整できることを確認した。
- (2) 高付加価値製品の開発では、薩摩錫器に適用し、膜厚コントロール技術、錫器の表面仕上げの最適化、性能データを揃えることで、虹色に輝く薩摩錫桜島タンブラー「彩光」の製品化につなげることができた。
- (3) 細胞を用いた細胞毒性試験では、溶岩を成膜した検体では細胞の生育割合が $106.3\sim110.3\%$ となり、80%以上のために、溶岩コーティングには細胞毒性はないと判断できた。
- (4) 金属アレルギー試験におけるニッケル薄板の前処理には、少なくとも $10\text{ }\mu\text{m}$ のめっき処理が必要であることが分かった。金属パッチテストの事前試験では、溶岩コーティングによる人肌への刺激性はないものと推察された。
- (5) 金属パッチテストでは、溶岩コーティングによる一定の効果は確認されたが、金属アレルギー予防効果を上げるために試験用パッチテスターの作製法の改良が必要と思われる。なお、貼り付け後のサンプルではニッケル成分の存在は確認されなかったことからクラック等は生じていないことも確認できた。

ル成分の存在は確認されなかったことからクラック等は生じていないことも確認できた。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、溶岩コーティング膜を用いた製品化では、共同で開発に取り組んだ薩摩錫器工芸館株式会社の岩切洋一専務に感謝いたします。

物性評価については、細胞毒性試験は鹿児島大学ヒトレトロウイルス学共同研究センター、トランスレーショナルリサーチ部門の須藤正幸特任教授、金属パッチテストの共同試験は鹿児島大学大学院医歯学総合研究科の金蔵拓郎教授、指宿敦子氏に多大なご協力をいただきましたことに謝意を表します。なお、金属パッチテスト試験の一部においては、サンケイ科学財団助成金を活用させていただきました。

参 考 文 献

- 1) 吉村幸雄、袖山研一：特許 第6707740号 (2020)
- 2) 吉村幸雄ら：鹿児島県工業技術センター研究報告, 30, 43-47 (2016)
- 3) 吉村幸雄ら：鹿児島県工業技術センター研究報告, 33, 65-71 (2019)
- 4) 吉村幸雄ら：鹿児島県工業技術センター研究報告, 37, 43-48 (2023)
- 5) 鈴木加余子：JSAの陽性率から見る日本人の金属アレルギー日本皮膚科学会雑誌：130巻, 1801-1805 (2020)
- 6) 金蔵拓郎：公益財団法人サンケイ科学振興財団研究報告書 (2024)

