

# 液滴を排除した PLD 法によるジルコニア基板上 ハイドロキシアパタイト成膜の密着力の温度依存性

産業技術総合研究所 電子光基礎技術研究部門  
屋代 英彦

(2020 年度 一般研究開発助成 AF-2020221-B3)

キーワード：レーザーアブレーション、ハイドロキシアパタイト、ジルコニア、密着力、マイクロクラッチ試験機

## 1. 研究の目的と背景

整形外科、歯科等の分野では失われた機能を以前同様に回復するため人工の補綴材料、すなわち生体用インプラントが用いられてきた。高年齢化と QOL (Quality of Life) の向上からインプラント手術の件数は年々上昇し、2023 年現在では世界中の整形外科のインプラントの市場規模は約 1113 億米ドル程度で 7.2% の成長が見込まれている<sup>1)</sup>。歯科用インプラント、人工膝関節、人工股関節などがその代表例である。それらの母材は機械的強度、生体親和性の観点から純 Ti、Ti(6Al4V-Ti)合金、CoCr 合金などが主として用いられている。しかし、これらの金属材料は磁性の弱い純 Ti の場合でも MRI(Magnetic Resonance Imaging)法においてもアーチファクトを生じる<sup>2)</sup>。つまり、人工膝関節置換手術後の膝周囲の腱、筋肉等の軟部組織の回復の可視化を阻害する。また、Ti 以外の金属材料は生体親和性に乏しくイオンが溶け出す事で希に金属アレルギーを誘発しインプラントとの骨固着を阻害する。歯科用インプラントにおいては歯周病に伴う歯茎の短縮からインプラントの金属部分が透けて黒く見える審美的問題も指摘されている。この様な問題解決のため、金属材料をジルコニアセラミックス (以下：ジルコニア) で置き換えることで、MRI、金属アレルギー、審美的問題などが解決できる。しかし、ジルコニアは生体親和性が高いが、Ti に比べて骨伝導性に劣ると言われている。そのため、高機能性ハイドロキシアパタイト (以下：アパタイト) をジルコニア上に成膜できれば歯科用インプラントとしての問題解決につながると期待される。一方、インプラント埋植手術中、術後の生体内でのアパタイト膜の剥離は体内で異物と感じ、炎症を起こす懸念がある。そのため、低密着力、多孔質で亀裂、剥離を生じやすいアパタイト膜は必ずしも Ti 製歯科用インプラントなどでは普及していない。

産総研ではパルスレーザーアブレーションを利用した PLD 法 (Pulsed-laser deposition) の研究を行い、アブレーション時に放出される液滴が多孔質化、低純度、高アニール温度が必要になるなど大きな欠点があることを実証してきた。<sup>3,4)</sup> その結果、液滴を排除可能な PLD 法であるエクリプス型 PLD 法で成膜することで、これまでにない低温での高結晶化、高純度化、緻密なアパタイト成膜ができることを実証した<sup>5)</sup>。この方法はアブレーション粒子の内、慣性の大きな液滴を幾何学的に障害物と衝突させ

基板に成膜せず、慣性の小さな原子、分子状の粒子を衝突させることなく後方の基板に付着させる方法である<sup>6)</sup>。主として原子状の物質で成膜することで緻密で界面まで水が浸透しにくい。また、成膜物質は加水分解で完全にアパタイト結晶化するので、低純度でアパタイト以外のリン酸カルシウムの粒塊を溶かし結果的に多孔質になってしまう懸念がない。また、高結晶性で溶けにくいが生体内活性であり、他のリン酸カルシウムの様に溶けて骨に置換することなく、表面に生体骨形成を促進する。このため、生体内で長期間存在し骨伝導性を発揮し、成膜表面に生体骨形成が促進される。これは従来の生体骨が隙間なく形成しアンカー効果で固着するオッセオインテグレーション<sup>7)</sup> の状態より早期かつ強固な骨固着が期待できる。このため、この高機能性アパタイト成膜は骨固着を伴う生体用インプラントに非常に有用であると考えられる。さらにアパタイト成膜がジルコニア母材と強固な密着力を持てば、アパタイト膜を中間層としてジルコニア母材、生体骨が強固に固着することになり、特にジルコニアインプラントには大きな改良につながると期待される。このため、エクリプス型 PLD 法でジルコニア基板上に成膜した膜の密着性を評価した<sup>8)</sup>。

## 2. 実験方法及び結果

### 2.1 実験装置及び実験方法

ジルコニア基板上のアパタイト成膜はエクリプス型 PLD 法にて成膜を行った<sup>5)</sup>。図 1 に実験装置を示す。予め成膜と同じ圧力雰囲気中でジルコニア基板はセラミックヒーター上に設置し、ジルコニア基板表面に取り付けた熱電対とセラミックヒーターの熱電対の相関関係を測定し、

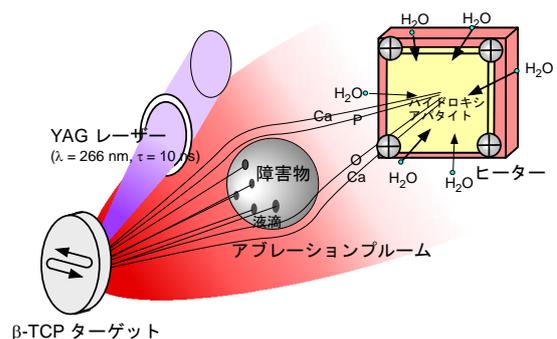


図 1 実験装置図

ジルコニア基板の温度を制御しながら所定の成膜時のアニール温度に設定した。500°Cのアニール温度で精度は±5°C以内の精度で行った。成膜時に0.1 TorrのH<sub>2</sub>O雰囲気中で加水分解を行い、同時に所定の温度でのアニールを行いアパタイト結晶へと変化させる“その場アニール”とRFマグネトロンスパッタリング成膜を模擬し、加水分解を生じないよう0.1 TorrのAr雰囲気中で成膜を行い、その後0.1 TorrのH<sub>2</sub>Oガス中で加水分解を行う“ポストアニール”の2種類でのアニール方法での成膜の密着力を評価した。アブレーションレーザーにはYAGレーザーの第4高調波（波長266 nm、パルス幅10 ns、繰り返し周波数10 Hz）を用いた。ターゲットには3リン酸カルシウム（β-TCP）を圧縮、焼結したものを用いた。全ての成膜は同じ照射条件で1時間行った。その場アニールにおいては成膜と同時にアニールを1時間行い、アニール温度は室温から600°Cまでで変化させた。また、ポストアニールでは液滴除去のためAr中で成膜を行った後、ArからH<sub>2</sub>O雰囲気に変化させ加水分解を行うとともに600°Cでアニールを1時間行った。ポストアニールでは成膜時に室温の24°C、高温の600°Cの2種類の温度で成膜を行った。

密着力の測定には表面での励振を伴い臨界剥離荷重を測定できるマイクロクラッチ試験機（RESCA CSR2000）を用いて測定した。全ての成膜試料は水平方向に45 Hzで100 μm幅に励振しながら荷重を線形に増加させ測定を行った。ダイヤモンドスタイラス15 μm直径、スクラッチ速度10 μm/s、掃引時間は60 s、最大荷重200 mNで同様の設定で全ての試料の臨界剥離荷重の測定を行った。

### 2・2 その場アニール成膜の密着性の温度依存性

図2にその場アニールで成膜した典型的なスクラッチ痕の写真、掃引時間に対するスタイラス信号、付加荷重を示す。荷重は線形に増加するように設定されている。室温から650°Cの範囲の成膜のスクラッチ痕の形状は3つに大別できる。図2Aに示すように、室温以上200°C以下では低付加荷重で剥離が生じる。200°C以上350°C以下では図2Bの様に明確な剥離が生じずスタイラスが徐々に成膜を研削する結果となった。360°C以上では図2Cの様に高付加荷重で剥離が生じるものになった。図2A及びBはこれまでの研究からアモルファスであり、図2Cは結晶に相当する<sup>5)</sup>。図2Bでは2A及びCの様にスクラッチ痕、スタイラス信号の両方から剥離を評価することができないが、図2Bで分かるように励振の端から研削が生じはじめ、徐々に中央を含む全域にわたって研削が生じている。図3に図2A、Cの臨界剥離荷重、図2Bの部分的研削から全域の研削の荷重のアニール温度依存性を示す。図3に示すようにアニール温度の上昇に依存してジルコニア基板との密着性が上昇していることが分かる。

### 2・3 ポストアニール成膜の密着力の温度依存性

図4A、Bに成膜後ポストアニールを行った成膜物質のラマンスペクトルを示す。図4Aは室温で成膜、図4Bは

600°Cで成膜した結果である。両者ともにアパタイト特有のPO<sub>4</sub>振動に由来する中心波数960 cm<sup>-1</sup>付近の単一のラマンスペクトルであった。A、Bの半値全幅は13及び8 cm<sup>-1</sup>であり、アモルファスCaPの中心波数950 cm<sup>-1</sup>、半値全幅27 cm<sup>-1</sup>と比較して大幅に波数シフト及び狭帯域化していることが分かる。この結果からポストアニールを行った成膜はアパタイト結晶へ変化したことが分かる。

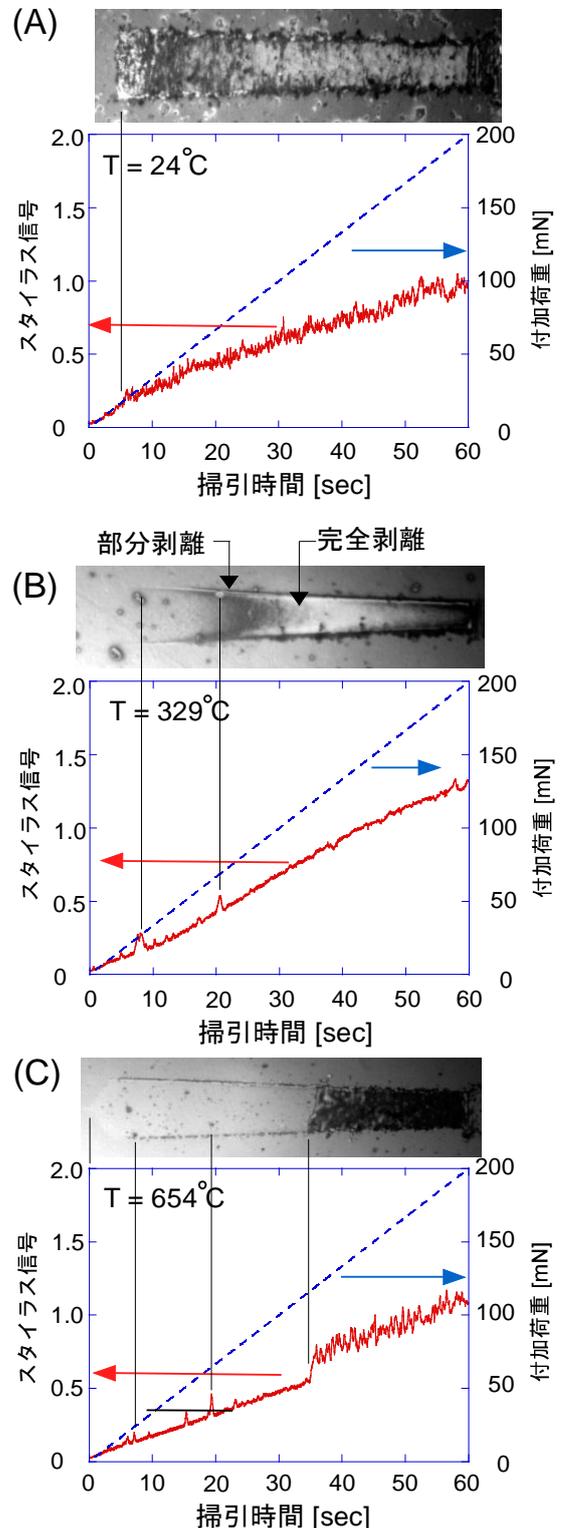


図2 その場アニール成膜の臨界剥離強度

ポストアニールでの成膜のスクラッチ痕とスタイラス信号、付加荷重の掃引時間依存性を示す結果を図5に示す。同じ600°Cのポストアニールを行った成膜でも成膜時の温度の影響で最大剥離荷重に大きな差があることが分か

った。図6に図5 A、Bのポストアニール成膜の最大臨界剥離荷重および比較のための600°Cでその場成膜での最大臨界剥離荷重の結果を示す。ポストアニールのエラーバーは同じ試料で測定した結果の標準偏差であり、600°Cの

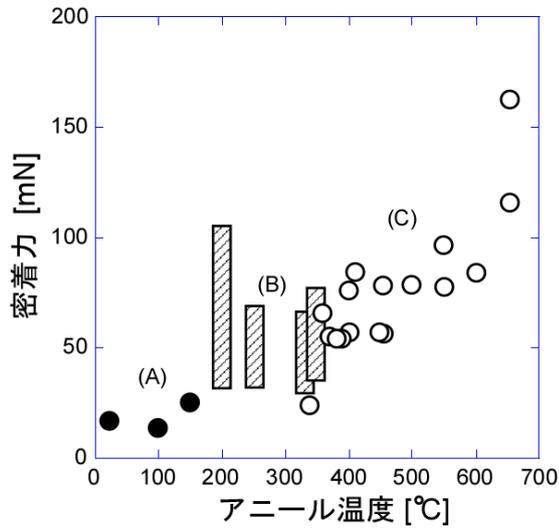


図3 アパタイト成膜の密着力のアニール温度依存性

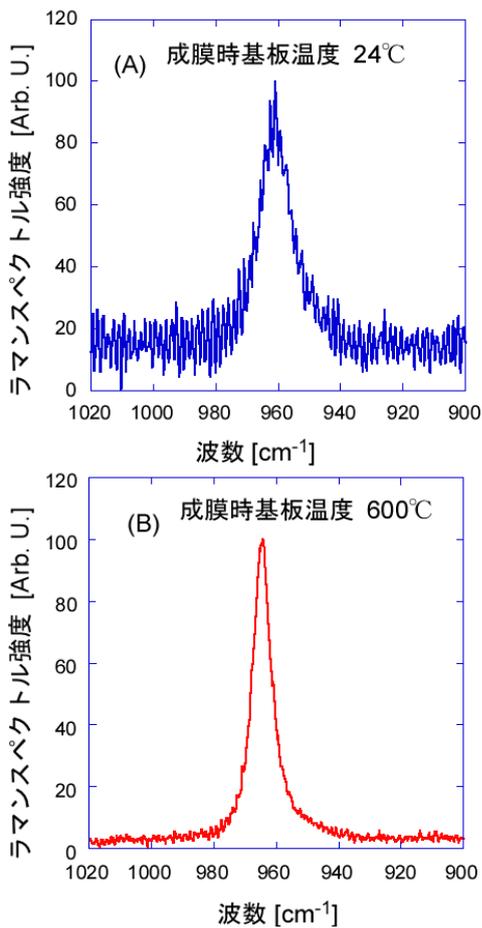


図4 ポストアニール成膜のラマンスペクトル

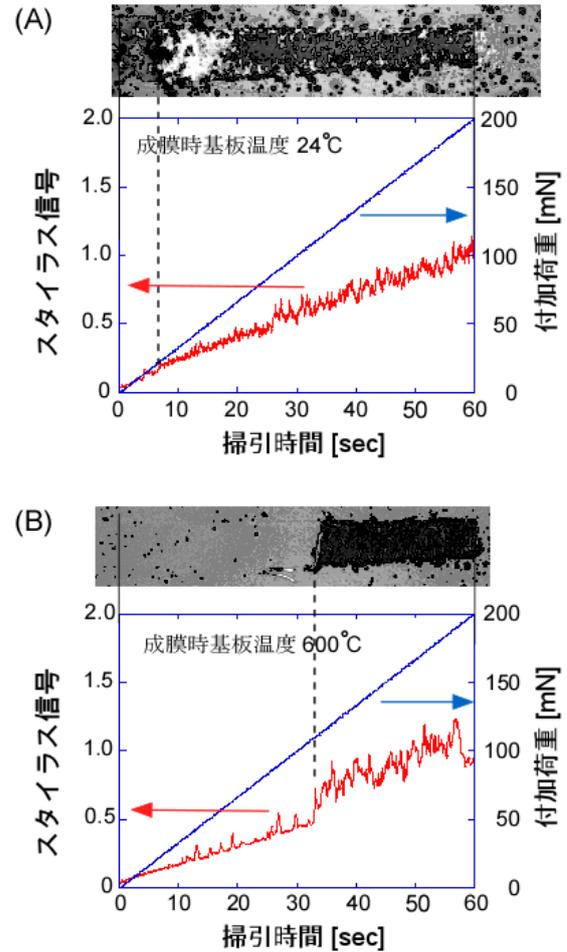


図5 ポストアニール成膜の臨界剥離強度

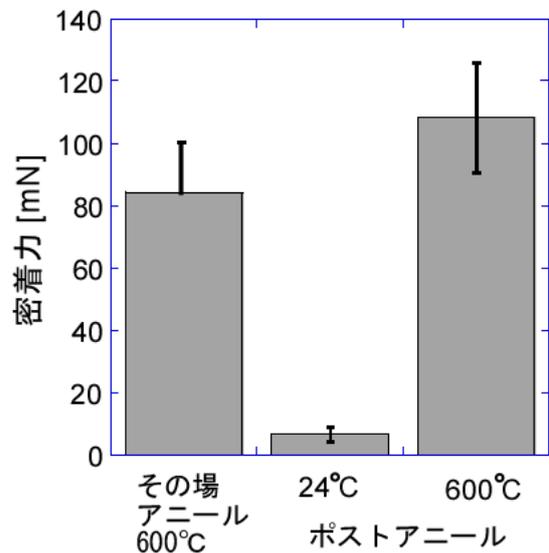


図6 アニール方法の違いによる密着力の比較

その場成膜のエラーバーの上限は図2の温度依存性から推測される上限値を設定した。その場アニール 600℃とポストアニール 600℃成膜の密着力の違いは誤差範囲であると思われる。この結果よりジルコニア基板上的アパタイト成膜では成膜時の基板温度が密着性に大きく依存することが分かる。一般的にRFマグネトロンスパッタリング等のアパタイト成膜は基板加熱をせずに室温で行うが、これらの結果は成膜方法に関わらず基板温度の高さが密着力の向上に大きな効果が得られることが分かった。

また、成膜時 24℃のポストアニールの成膜は室温のその場成膜の結果より密着力が低い。これは密着力が低い成膜が 600℃アニールの加熱でジルコニア基板とアパタイト膜の線膨張係数の違いから応力を受け成膜自体の亀裂、ジルコニア基板との界面の部分的な剥離が生じたためと考えられる。

#### 2・4 成膜表面の摩擦に対する温度依存性

成膜物質の剥離直前までの信号の傾きは成膜物質表面を励振するスタイラスの成膜表面の摩擦の情報を含んでいる。このため、摩擦係数に相当する信号の傾きを図7に示す。成膜時の温度はその場アニール成膜においてはアニール温度に一致し、ポストアニールの場合、成膜時の室温と 600℃の温度となる。その場アニールのものは■でポストアニールの結果は●で示してある。この結果、その場成膜の低温度の場合は傾きが大きく摩擦が大きい。一方、高温度になるに従い摩擦力は小さくなり一定になった。これは図視してあるように低温時は成膜の硬度が小さく、スタイラスが表面を押して湾曲させながら励振するため摩擦力が大きくなったためと考えられる。高温になるに従い成膜は硬質化し、成膜は窪むことなくスタイラスが表面を滑るため一定値になる。ポストアニールにおいては図4の

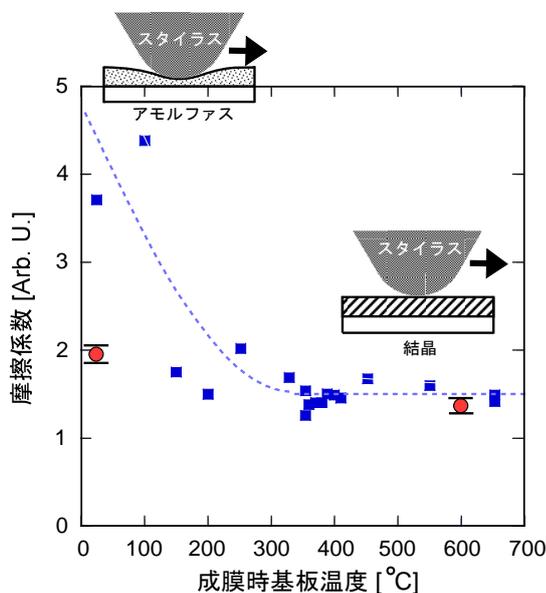


図7 摩擦係数の成膜時の基板温度依存性

ラマン分光スペクトルで示すように成膜は結晶化しているため硬質化していると考えれば室温での結果も矛盾がない。

### 3. 議論

マイクロクラッチ試験における成膜の剥離は成膜物質の膜と基板の界面での密着力と成膜自体の剪断応力で決まると考えられる。その場成膜においては図2A、B、Cに示されるように2つの形状で最大剥離荷重が測定された。図2Aでは剪断応力も弱いですがそれ以上に密着力が弱く、非常に低い最大剥離荷重で成膜が剥離する。アニール温度の上昇に依存して密着力、剪断応力ともに上昇するが、密着力の増加が高く、また成膜の硬さが十分でないためスタイラスが成膜に食い込み、剥離せずに徐々に削れていったと考えられる。この場合、成膜物質はアモルファスであり結晶に比べて水溶性が高く、生体内での長期間の維持といった面で劣る。同時に、部分的な剥離が生じる荷重で一部は破断、亀裂を生じると予想されるなどの理由から、生体用インプラントの成膜には適さない。また、さらにアニール温度が上昇することで、膜は結晶化し硬質化する。同時に剪断力が上昇し剥離が明瞭に生じ、臨界剥離荷重が測定される様に変化したと考えられる。

アパタイトの成膜は物理的成膜としてPLD法その他、プラズマ溶射、RFマグネトロンスパッタリングなどの方法で成膜が行われている。これらの方法では基板の温度を上げることなく成膜を行いポストアニールで結晶化を行うのが一般的である。また、交互浸漬など化学的に成膜を行う方法も室温で成膜を行うため、一般的に密着力は弱い。本実験での室温成膜のポストアニールはこれらの成膜方法にほぼ一致しジルコニア基板に対して高い密着力が得られないことが分かった。ポストアニールの結果でも分かるように、成膜時の基板温度を高くすることで高い密着力が得られるが成膜と加水分解を同時に行えるエク립ス型PLD法は緻密、高純度、高結晶性が得られる高品質と高密着性が得られるため骨固着を伴う生体用インプラントの成膜に非常に有用であると期待できる。

本実験で成膜時の基板温度が高いことでジルコニア基板とアパタイトの高密着力が得られることが確かめられた。一方、基板と成膜物質の熱膨張係数の違いから成膜の亀裂、剥離が生じる懸念もあり、どのくらいの基板温度の上昇が可能か把握することは非常に重要である。Van DijkらはPt-10%Rh (線膨張率  $9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 基板上的アパタイト成膜 (線膨張率  $13.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) をポストアニールで 600℃に加熱することでアパタイト成膜の亀裂を報告している<sup>9)</sup>。このときの膨張による差は  $2.7 \times 10^{-3}$  となる。ジルコニア (線膨張率  $10.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) 基板の場合、845℃の温度上昇に相当することになる。したがって、本実験の650℃以内のアニール温度での成膜における応力による亀裂、剥離の影響は無視できると考えられる。

#### 4. まとめ

生体用インプラント表面のアパタイト成膜は早期、強固な骨固着を可能にし、特に骨伝導性の低いジルコニアの場合効果的である。液滴を排除したエクリップス型 PLD 法で緻密、高純度、高結晶性の高機能アパタイト成膜が可能で生体内で短期間に溶けることなく骨形成を促進することが期待される。同時に低密着力、多孔質状の成膜の亀裂、剥離は生体内での炎症につながり、かえって骨形成を阻害する懸念もある。今回、ジルコニア基板上のアパタイト成膜の密着力のアニール温度依存性をマイクロスクラッチ試験機で評価した。成膜と同時に結晶化を行うその場成膜と成膜後に結晶化を行うポストアニールでのジルコニア基板上のアパタイト成膜の密着力の温度依存性を測定した。温度上昇に依存して密着力は上昇することをその場アニールでの成膜結果から得た。また、アニール温度 600°C で作成したその場アニール成膜と基板温度 24、600°C の 2 通りで成膜し 600°C でポストアニールした基板の成膜の密着力から成膜時の基板温度が高いと密着力が高く、その場アニール、ポストアニールの成膜方法の差は温度依存性に比べて非常に小さく、ほぼ無視できることが分かった。成膜時に加水分解とアニールを同時に行うことができる方法は PLD 法しかないこと、高温度で成膜することで高品質アパタイト成膜ができ同時に高い密着力が得られることからジルコニアを母材とした生体用インプラント表面にエクリップス型 PLD 法での成膜は、これらの特徴を得られる唯一の方法であると思われる。この高密着力、高品質を兼ね備えるジルコニア表面のアパタイト成膜はこれまでのインプラントの問題解決と性能の向上が期待できる。

#### 謝辞

本研究は天田財団の研究助成金“レーザープロセッシング”で一部行われました。天田財団に対して深く感謝いた

します。また、共同研究者として研究に携わった、産業技術総合研究所、欠端雅之博士、バイオマテリアルの物性に対して助言をいただいた伊藤敦夫博士、吉原久美子博士に対して感謝します。

#### 参考文献

- 1) 医療用インプラント市場規模 (mordorintelligence.com).
- 2) F. Duttenhoefer, M.E. Mattens, V.A. Stadelmann, *Clinical Oral Implants Research*, **26** 1195-1202 (2015). DOI: 10.1111/clr.12430
- 3) H. Yashiro, M. Kakehata, N. Umabayashi, A. Ito, *Jap. J. Appl. Phys.* **60** 065501 (2021). doi.org/10.35848/1347-4065/abfc31
- 4) H. Yashiro, N. Umabayashi, M. Kakehata, *Jap. J. Appl. Phys.* **60** 066501 (2021). doi.org/10.35848/1347-4065/abfadd
- 5) H. Yashiro, M. Kakehata, *Appl. Phys. Lett.* **120**, 131602 (2022). doi.org/10.1063/5.0086959
- 6) K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi, *Jap J. Appl. Phys.* **33** L417 (1994). DOI 10.1143/JJAP.33.L417
- 7) P.I Branemark, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **50** 399-410 (1983). DOI: 10.1016/s0022-3913(83)80101-2
- 8) H. Yashiro, M. Kakehata, *Surface and Coating Technology*, **482** 130679 (2024). doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130679.
- 9) K. Van Dijk, H.G. Schaeken, J.G.C. Wolke, and J.A. Jansen, *Biomaterials*, **17** 405-410 (1996). doi.org/10.1016/0142-9612(96)89656-6