RF マグネトロンスパッタリング法によるシリコン徐放型リン酸カルシウムコーティング膜の作製とその評価

東北大学大学院工学研究科　材料システム工学専攻　上田　恭介

1. はじめに

チタンおよびチタン合金は優れた機械的特性、耐食性および生体適合性を有するために硬組織代替デバイスとして用いられている。硬組織代替デバイスには骨との迅速で強固な結合が求められているが、リン酸カルシウムコーティングはチタンの骨適合性向上に有効な手段の一つであるため、多くの研究が行われている。当グループでは低温、薄膜プロセスが可能である RF マグネトロンスパッタリング法に着目し、チタン基板上にβ型リン酸三カルシウム($Ca_3(PO_4)_2$, β-TCP)ターゲットを用いて非晶質リン酸カルシウム(ACP)および結晶質相であるオキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6O$, OAp)の作製および生体内外評価を行ってきた。その中でコーティング膜の熱処理による結晶性増加により、擬似体液中および生体内への溶解性が減少することを明らかにしてきた。

一方、Si は骨形成に遺伝子レベルで関与しているという報告がなされており、ハイドロキシアパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp)や TCP などのリン酸カルシウムへの Si 添加は骨適合性を向上させることが知られている。Kasuga はスキャフォルド用生体活性ガラスとして $60CaO\text{-}30P_2O_5\text{-}7Na_2O\text{-}3TiO_2$ (mol%, PIG3)を開発し、優れた骨適合性を報告してきたが [1]、Si を添加することで更なる生体適合性の向上が期待される。

本研究では Si 含有 PIG3 ターゲットを用いた RF マグネトロンスパッタリング法によるチタン基板上への Si 含有リン酸カルシウム薄膜の作製およびその評価を目的とした。

Table 1 Deposition conditions

RF power, P / W:	75, 150
Total pressure, P_{tot} / Pa:	0.5, 5
Gas flow rate / $m^3 \cdot s^{-1}$:	3.3×10^{-7}
Sputtering gas:	Ar-O_2 (C_{O2} = 0 ~ 50%)
Substrate temperature:	R. T.
Target:	PIG3, 3Si-PIG3

2. 研究経過

2.1 コーティング膜の作製

鏡面研磨工業用純チタン(CP Ti, 10×10×1 mm)を基板として、RF マグネトロンスパッタリング法によりコーティング膜を作製した。ターゲットには、PIG3 および PIG3 に SiO_2 を 3mass%添加した 3Si-PIG3 をそれぞれ使用した。$CaCO_3$、Na_2CO_3、TiO_2 および H_3PO_4 を目的の組成となるように秤量し超純水にてスラリーを作製した。このスラリーを乾燥後プラチナ坩堝中で 1673 K、1.8 ks 溶融し、キャストした。得られたキャスト材を 923 K、10.8 ks 大気中にて熱処理後、φ 49 mm×5 mm に整形しターゲットとして使用した。また、3Si-PIG3 においてはスラリー作製時に SiO_2 粉末を添加し、1873 K にて溶解した。成膜条件をまとめたものを Table 1 に示す。

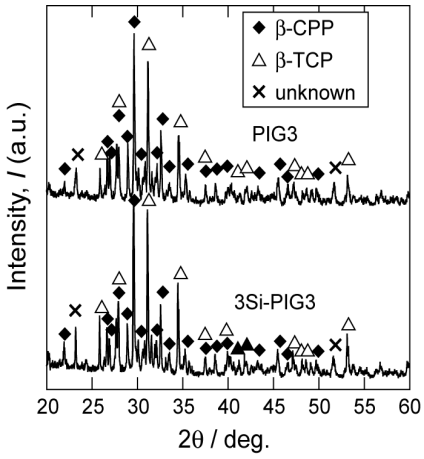

Fig. 1 XRD patterns of the PIG3 and 3Si-PIG3 targets.

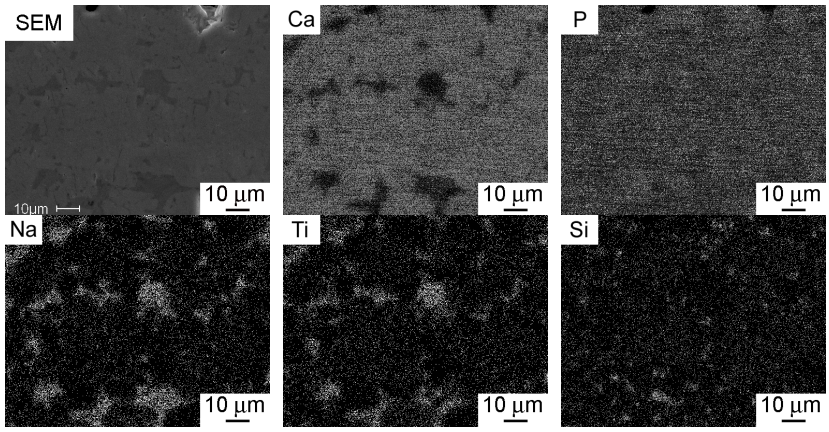

Fig. 2 SEM image and EDX mapping of 3Si-PIG3 target.

2.2 評価

コーティング膜は薄膜 XRD(α-2θ, α = 1°)、FTIR およびラマン分光法(反射法)による相同定、SEM による表面観察、EDX による組成分析をそれぞれ行った。成膜速度は触針式段差計にてコーティング膜厚を測定することで求めた。

3. 研究成果

3.1 ターゲットの作製

Fig. 1 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットの XRD パターンを示す。PIG3、3Si-PIG3 ともにβ-$Ca_2P_2O_7$ (CPP)およびβ-TCP 相が確認された。Fig. 2 に 3Si-PIG3 ターゲット表面の EDX による組成マッピングを示す。Si の存在が確認されたが、各元素はいずれも分相していた。しかし、分相はミクロ的であるためスパッタリング用ターゲットとして問題ないと判断した。

3.2 コーティング膜の評価

Fig. 3 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットを用いて成膜した際の成膜速度を RF 出力(P)、チャンバー内圧力(P_{tot})、スパッタガス中の酸素濃度(C_{O2})に関してまとめたものを示す。RF 出力の増加、チャンバー内圧力および酸素濃度の低下に伴い成膜速度は増加することが明らかとなった。また、ターゲットの種類による成膜速度の大きな差は確認されなかった。Fig. 4 に PIG3 および 3Si-PIG3 ターゲットを用い各条件にて成膜した際の XRD パターンを示す。なお、成膜時間を制御することで膜厚は 0.5 μm に統一した。得られたコーティング膜は主に ACP 相であったが、一部の条件で ACP と結晶質相である OAp の混相が確認された。Fig. 5 に P = 150 W、P_{tot} = 5.0 Pa、C_{O2} = 0%にて成膜したコーティング膜の EDX およびラマンスペクトルを示す。いずれのターゲットを用いた場合においても EDX スペクトルから Ca、P、O、Na および Ti のピークが検出された。ただし Ti に関してはコーティング膜および基板両方に由来するピークである。3Si-PIG3 ターゲットを用いたコーティング膜では、EDX 分析で Si の存在が確認され、ラマンスペクトルからは Si-O 結合に起因するピークが確認された。以上のことから、3Si-PIG3 ターゲットを用いることで Si 含有非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製できることが確認された。

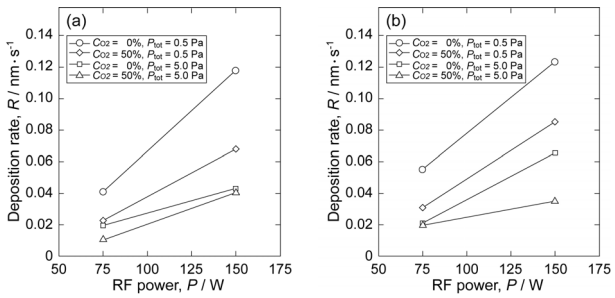

Fig. 3 Effect of RF power on deposition rate of coating films fabricated using (a) PIG3 and (b) 3Si-PIG3 targets at various total pressures and oxygen gas concentrations for 9.0 ks.

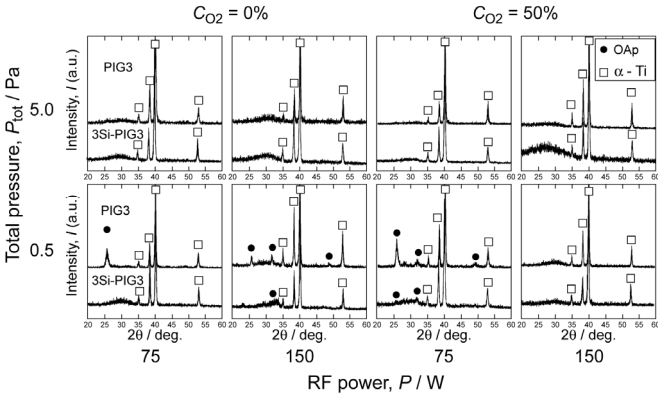

Fig. 4 XRD patterns of coating films with the thickness of 0.5 μm fabricated using PIG3 and 3Si-PIG3 targets under various deposition conditions.

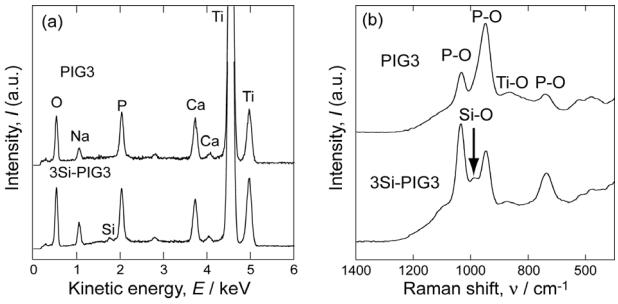

Fig. 5 (a) EDX and (b) Raman spectra of coating films with the thickness of 0.5 μm fabricated using PIG3 and 3Si-PIG3 targets at P = 150 W, P_{tot} = 5.0 Pa and C_{O2} = 0%.

4. まとめ

本年度は、RF マグネトロンスパッタリング法によりチタン基板上に Si 含有非晶質リン酸カルシウムコーティング膜を作製することに成功した。しかしながら、Si イオンの溶解性評価までは行うことができなかった。溶解性評価として、擬似体液中浸漬試験を行う予定であるが、これらのコーティング膜は高い溶解性を持つことが予想されるが、今後はその生体外評価によりプロセスの最適化を行う必要があると考えられる。

参考文献

1) Kasuga: Acta Biomaterialia, 1 (2005), 55-64.