

イオンプレーティング法によるジルコニア薄膜の特性

素材開発室 石川宏美

～Properties of ZrO₂ Films Deposited by Reactive Ion Plating～

Hiromi ISHIKAWA

蒸発用材料にジルコニウム、反応ガスに酸素ガスおよび酸素とアルゴンの混合ガスを用いてアークイオンプレーティング法によりチタン基板に成膜した結果、60minの成膜作業により膜厚は酸素ガスと混合ガスではそれぞれ約0.4, 0.3 μmとなった。これらの皮膜をEPMAプロファイルで判定したところガス種に関係なくジルコニアとなっていた。さらにX線回折により皮膜を判定したところ、反応ガスに酸素を用いたものではジルコニア単斜晶の構造となっていた。

1. はじめに

高齢化社会となった現代社会では、加齢により機能が低下あるいは喪失した骨、関節および歯などの生体硬組織を人工骨、人工関節、人工歯根で置換する人が急激に増加すると予想されている¹⁾。

金属材料は、その強度とねばり強さがすぐれていることから、古くから生体材料として用いられてきた²⁾。しかし、金属材料は、体内で腐食・溶解し、イオン化されることから、生体組織に与える毒性やアレルギー性、発ガン性などの問題や強度・靱性劣化による破損の問題を抱えている³⁾。

一方、近年では材料の耐食性等を向上させるために、物理蒸着法(PVD)や化学蒸着法(CVD)による種々のセラミックス皮膜が利用されている。種々あるセラミックスの中でもジルコニア(ZrO₂)は化学的、熱的に安定しており、また破壊強度や破壊靱性など種々のすぐれた機械的特性を示すため、広く利用されている⁴⁾。また、酸化物セラミックスは生体との親和性にすぐれているといわれている⁵⁾。

そこで、本研究はアークイオンプレーティング法を用いてチタン基板表面にジルコニア皮膜を形成することにより、強度、生体親和性、耐食性、耐摩耗性にすぐれた生体材料を開発することを目的として行った。

2. 実験方法

2.1 基板

供試材には板厚5mmの純度99.5%の純チタンと耐熱性オーステナイト系ステンレス鋼SUS310を用いた。

Ti板とSUS310板を湿式切断機によりそれぞれ15×40×5mm³および15×35×5mm³の寸法に湿式切断機で切り出し基板とした。基板の最大面積面の算術平均表面粗さRaが30nm以下の鏡面となるよう研磨を行った後、アセトンによる15分間の超音波洗浄を2回行った。SUS310基板は膜厚測定および膜組成の分析に用いた。

2.2 成膜方法

成膜に使用した真空アーク放電型装置を図1に示した。蒸発材の素材には、表1に含有不純物の分析結果を示した2～3mm粒のジルコニアおよび2～5mmワイヤーカット品のジルコニウムを用いた。アルゴンボンバードには高純度のアルゴンガス、反応ガスには高純度の酸素ガスおよび酸素とアルゴンの組成比が1対4の混合ガスを使用した。

成膜前に、アルゴンガス圧2.66Pa、基板電圧-500Vの条件で基板に対してアルゴンボンバード処理を15min行った。

成膜条件は、成膜時間、基板余熱設定温度、基板電圧、イオン化電極電圧およびガス圧がそれぞれ60min、853K、-200V、50V、6.7×10⁻²Pa一定とした。成膜作業中においては基板に均一な成膜行程が施される様に、るつぼ上で自転約6.7rpm、公転約2rpmで自公転させた。

表1 蒸発材の素材中に含有される不純物の分析結果

| Material | Element % | | | |
|----------|------------------|-------|------|------|
| | ZrO ₂ | Ca | Fe | Mg |
| | 0.03 | 0.03 | 0.04 | 0.07 |
| Zr | Al | Cr | Fe | Mg |
| | 0.008 | 0.008 | 0.06 | ND |

3. 実験結果と考察

3. 1 蒸発材の素材

蒸発材の素材として粒状のジルコニアとワイヤーカット品のジルコニウムを用いて、蒸発材の作成を試みた。ジルコニアでは均一な溶解ができず、蒸発材の作成は困難であることが判明した。図2に材質は多少異なるがジルコニアの電気伝導度の測定結果を示した⁶⁾。ジルコニアは加熱されると電気伝導度が極端に増加する。電子ビームスポットが粒状のジルコニアの端部を衝撃するとその部分の温度が上昇し、ビーム電流はこの部分を通過して銅のつぼに達するため、ますます温度が上昇する。見かけ上あたかも電子ビームがこの部分に引き込まれるようになり、均一の溶解ができなかったと考えられる。このことよりジルコニアを蒸発材として使用するにはあらかじめ銅のつぼの形に焼結したものを必要があると考えられる。一方、ジルコニウムは低出力の電子ビームで均一に溶解するため蒸発材として適していることが判明したので、本年度はジルコニウムを用いて蒸発材を作成し、成膜作業を行った。

3. 2 膜厚

皮膜の厚さは、基板の一部にマスキングを施して成膜した後マスキングを除去し、その部分をAFMで観察することにより膜厚を求めた。図3にAFM観察例を示した。60minの成膜により酸素ガスでは約0.4 μ m混合ガスでは約0.3 μ mの膜厚となった。

3. 3 皮膜のEPMAによる分析

皮膜に対してEPMAを用いて加速電圧15kV、ビームサイズ Φ 50 μ m、試料電流0.1 μ Aの測定条件で皮膜を定性分析した結果を表2に示した。皮膜が非常に薄いため基板成分と考えられる元素も検出されているが、皮膜の主成分はジルコニウムおよび酸素と推測される。

一方、著者の研究⁷⁾よりEPMAの測定結果より、ジルコニウム $L\beta_2$ 線とジルコニウム $L\beta_3$ 線の強度比 I_{zr} を調べることによりジルコニウムと酸素の化学結合状態を判定すること可能であることがわかっている。

ビームサイズ Φ 50 μ m、試料電流50nA、加速電圧10kVで皮膜の強度比を測定した結果を図4に示す。図中の波線はジルコニアとジルコニウムの標準試料で測定された強度比をそれぞれ表している。強度比 I_{zr} の測定結果より、皮膜は反応ガスの種類に関係なくジルコニアとなっていた。

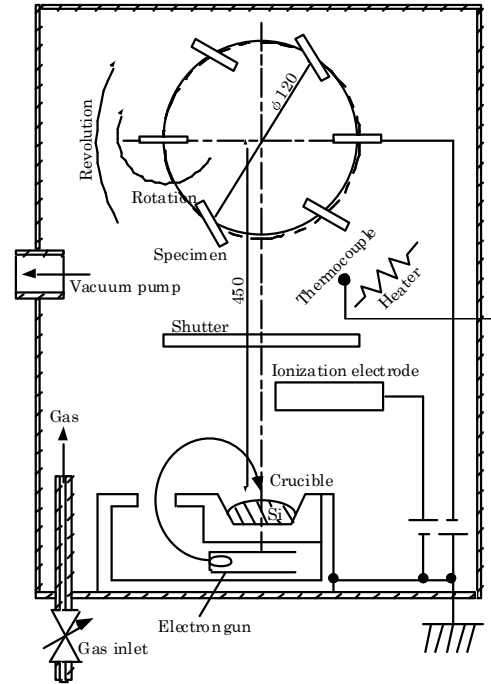


図1 アークイオンプレーティング装置の概略図

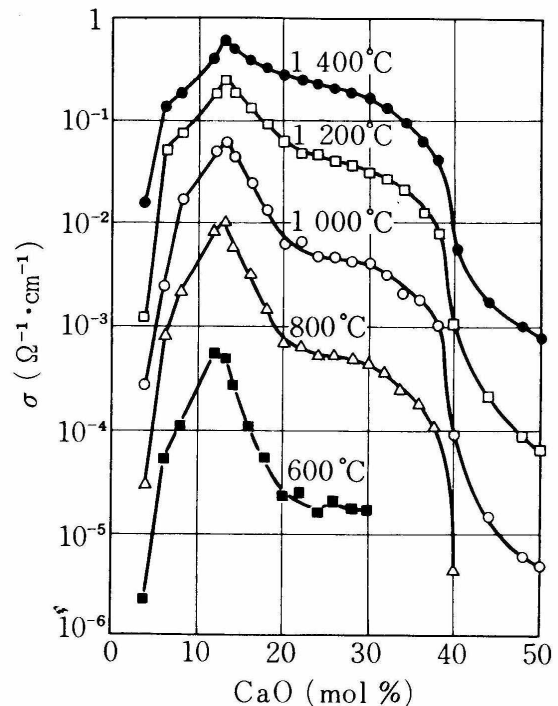


図2 ジルコニアの電気抵抗

表2 皮膜の分析結果

| Reaction gas | Elements |
|--------------------|----------------------------------|
| O ₂ | Zr, Fe, Cr, Ni, O, Mn, C, Si |
| O ₂ +Ar | Zr, Fe, Cr, Ni, O, Mn, C, Si, Ar |

3. 4 X線回折

皮膜をX線回折により結晶性を評価した。X線回折にはCu K α 線を使用して、X線入射角度1°の条件で行った。

図5に反応ガスとして酸素を使用して成膜した皮膜のX線回折結果を示した。この図から単斜晶ジルコニアの(111)面および(020)面が観察されることから、この皮膜は単斜晶の構造となっていることがわかった。

4. おわりに

蒸発用材料としてジルコニアとジルコニウム、反応ガスとして酸素ガスおよび酸素とアルゴンの混合ガスを用いてアークイオンプレATING法によりチタン表面にジルコニア皮膜の成膜を試みた結果、以下のことが判明した。

- 1) 粒状のジルコニアは均一な溶解ができないので蒸発材には適さない。
- 2) 60minの成膜作業により膜厚は酸素ガスと混合ガスではそれぞれ約0.4, 0.3 μm となった。
- 3) EPMAで測定されるジルコニウム L β_2 線とジルコニウム L β_3 線の強度比 I_{Zr} で皮膜の化学結合状態を判定したところガス種に関係なくジルコニアとなっていた。
- 4) 反応ガスに酸素を用いると、皮膜は単斜晶の構造をとる。

参考文献

- 1) 新家光雄, 赤堀俊和, 中村誠一郎, 福井壽男, 鈴木昭弘; 鉄と鋼, **88**, 567 (2002)
- 2) 飯久保知人; 特殊鋼, **42**, 19 (1993)
- 3) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也; 日本金属学会, **57**, 332 (1993)
- 4) 竹村彰浩, 中平敦, 関野徹, 小山孝, 新原皓一; 材料, **43**, 606 (1994)
- 5) 伊藤節郎; 機械の研究, **40**, 145 (1988)
- 6) ファインセラミックス事典編集委員会; ファインセラミックス事典, 技報堂出版株式会社 (1987), 219
- 7) 千葉県産業支援技術研究所研究報告, **1**, 43 (2003)

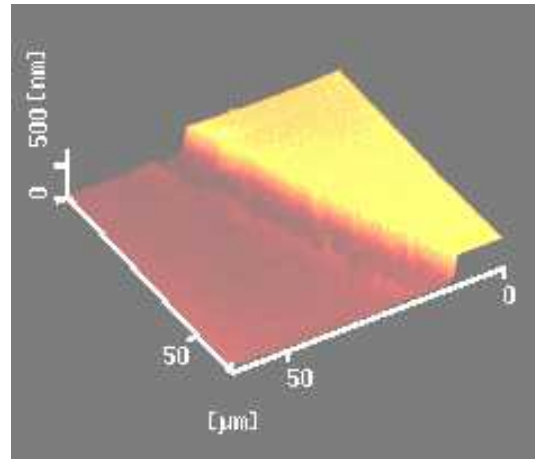


図3 AFM観察結果
(反応ガス：酸素)

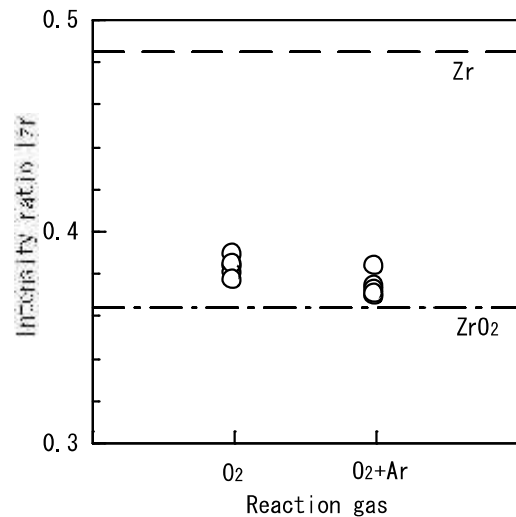


図4 皮膜プロファイルの強度比
(波線はそれぞれZrO₂とZrの強度比を示す)

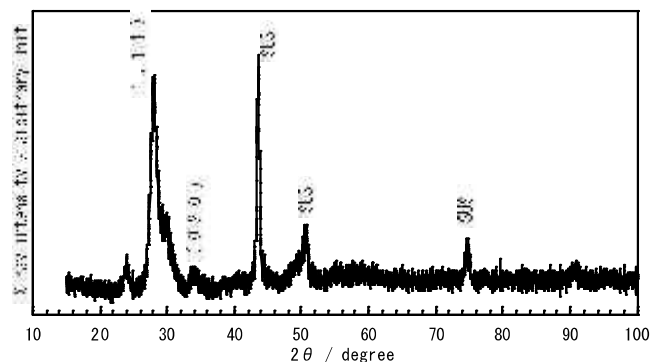


図5 X線回折結果
(Cu K α 線, X線入射角度1°)