

# 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, 吉田 浩之

## Properties of ZrO<sub>2</sub> Films Deposited by Reactive Ion Plating

Hiroimi ISHIKAWA and Hiroyuki YOSHIDA

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では約360nm, 混合ガスでは約190~260nmとなった。またEPMA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おり, 混合ガス圧0.093Paで作成した皮膜の臨界荷重は45mN前後の値となった。

### 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<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。

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(ZrO<sub>2</sub>)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<sup>4)</sup>。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<sup>5)</sup>。

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ZrO<sub>2</sub>皮膜を形成しすることにより, 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%の純チタンを用いた。この供試材を湿式切断機によりそれぞれ15×40×5mm<sup>3</sup>の寸法に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。

#### 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2~5mm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15分間行った。成膜条件は, 成膜時間, 基板余熱設定温度およびイオン化電極電圧がそれぞれ60min, 853K, 50V, 一定で, 基板電圧は-200, -100, 0Vの3種, ガス圧は $6.7 \times 10^{-2}$ ,  $9.3 \times 10^{-2}$ Paの2種とした。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, るつぽ上で自転約6.7rpm, 公転約2rpmで自公転させた。

SPM(SII製)のAFM機能を使用して膜の厚さおよび表面形状を測定した。この後, EPMA(株島津製作所製)を使用して, 定性分析および状態分析も行った。皮膜の密着性評価には図2に概要を示すマイクロスクラッチ試験器CSR-02(株レスカ製)を用いた。

表1 蒸発材中の不純物の分析結果

Material	Element %			
	Al	Cr	Fe	Mg
Zr	0.008	0.008	0.06	ND

なお、試験器の出力信号の変化量が小さいため、この信号のみで臨界荷重を決定することは困難であると考え、本研究では光学顕微鏡により臨界荷重を決定した。試験条件を表2に示す。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 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。膜厚の測定結果を図3に示した。膜厚は酸素ガスでは約360nm、混合ガスでは約190~260nmとなった。酸素ガスの方が厚めになったのは、混合ガスではイオン化したアルゴンによるピーニング効果が現れたためと考えられる。

#### 3.2 皮膜の分析

基板電圧-200V、ガス圧 $6.7 \times 10^{-2}$ Paでガス種を変えて作成した皮膜をEPMAにより加速電圧15kV、ビームサイズ $\Phi 50 \mu\text{m}$ 、試料電流 $0.1 \mu\text{A}$ の測定条件で定性分析した結果を表3に示した。どちらの皮膜も非常に薄いため、基板成分のチタンが検出されている。それぞれの皮膜の主成分は、酸素ガスではジルコニウムおよび酸素、混合ガスではジルコニウム、酸素、アルゴンと推測される。混合ガスでは基板のチタンが強い強度で検出されているが、これは混合ガスで作成した方の膜厚が酸素ガスで作成した物の半分程度しかないことによると思われる。

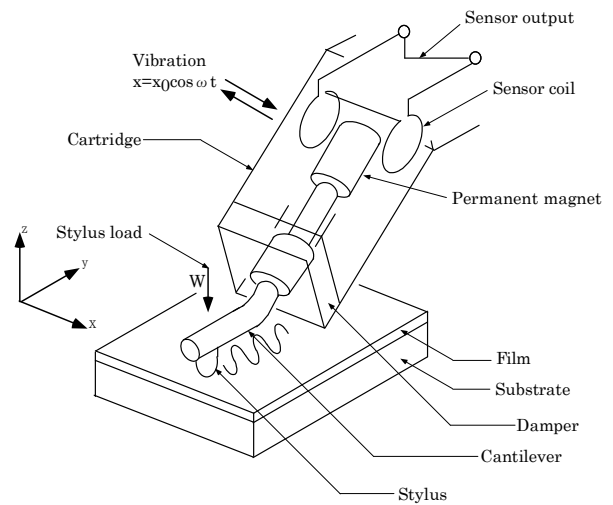


図2 マイクロスクラッチ試験の概略

表2 マイクロスクラッチ試験条件

Load rate mN/mm	Stage angle deg	Stage speed $\mu\text{m/s}$	Exciting level $\mu\text{m}$	Stylus radius $\mu\text{m}$
39.41	2.00	10	80.0	50

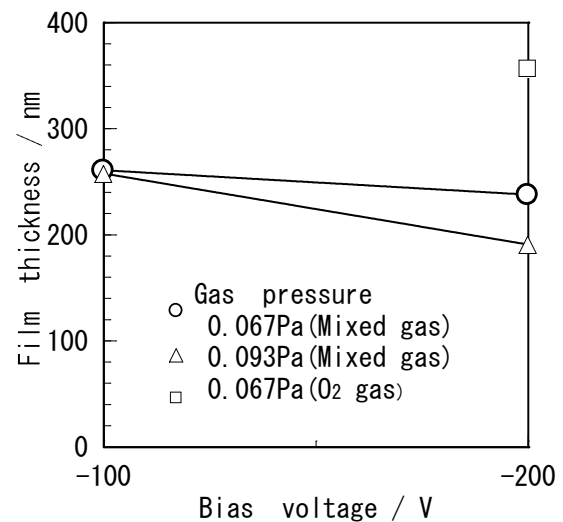


図3 皮膜の膜厚測定結果

表3 皮膜の分析結果

Reaction gas	Elements
$\text{O}_2$ gas	Zr, Ti, O
Mixed gas	Ti, Zr, O, Ar

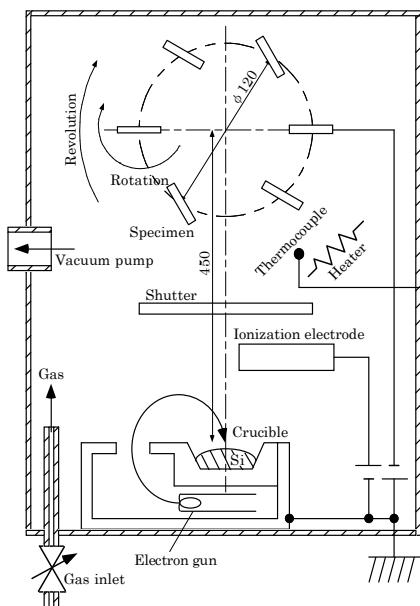


図1 アークイオンプレーティング装置の概略図

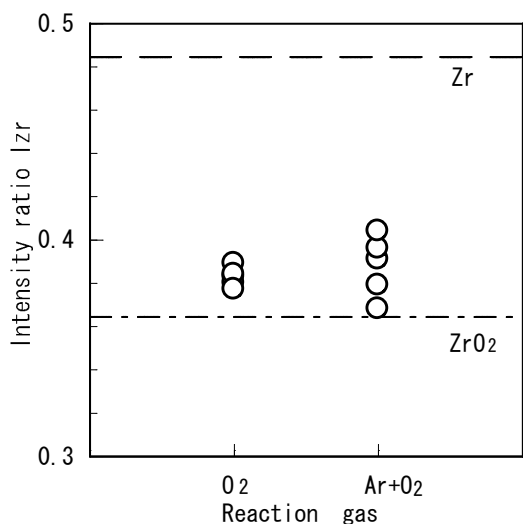


図4 皮膜の強度比  
(破線はそれぞれZr と ZrO<sub>2</sub>の値を表す。)

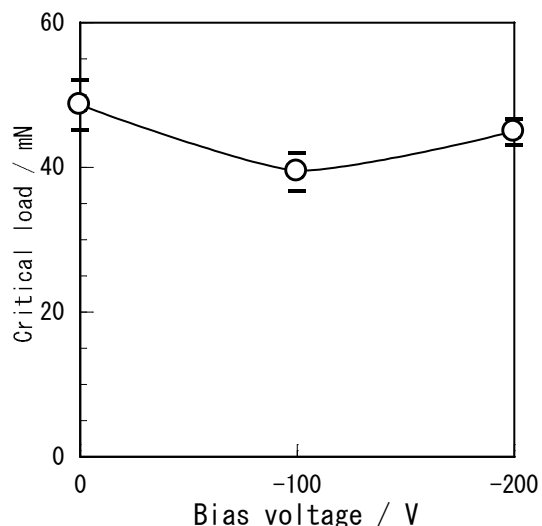


図5 基板電圧と臨界荷重の関係  
(ガス圧0.093Pa)

一方、著者の研究より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 $\Phi 50 \mu m$ , 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。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ることが判明した。

図5に混合ガス圧0.093Paで作成した皮膜をスクラッチ試験した結果を示した。臨界荷重45mN前後の値となっているが、負の基板電圧を付加した方が低下する傾向を示している。これはイオン種のピーニング効果により皮膜表面に残留応力が発生したためと推測される。

#### 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ーティング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) 60minの成膜作業により膜厚は酸素ガスでは約360nm, 混合ガスでは約190~260nmとなった。
- 2) EPMAで測定されるジルコニウム  $L\beta_2$ 線とジルコニウム  $L\beta_3$ 線の強度比 $I_{Zr}$ 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) 混合ガス圧0.093Paで作成した皮膜の臨界荷重は45mN前後の値となった。

#### 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)