

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 ZrO₂ Films Deposited by Reactive Ion Plating

Hiromi 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と混合ガスではそれぞれ356nm, 237nmとなった。これらの膜を超微小硬さ試験で評価した結果, どちらの膜でも微小硬さで20GPa程度, ヤング率で200GPa程度であった。

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ZrO₂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。あわせて微小硬さ試験により膜の硬さおよびヤング率を評価した。

2. 実験方法

2.1 ジルコニア膜の合成

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

15×40×5mm³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。

成膜には図1に示す真空アーク放電型装置を使用した。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, 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。

2.2 微小硬さおよびヤング率測定

SPM(SII製)のAFM機能を使用して膜厚測定後, トライボスコープ(榊ハイジロン製)を使用して, 膜の微小硬度測定およびヤング率測定を行った。なお, 圧子はダイヤモンド製バーコビッチ圧子を用いた。

図2に熔融石英を最大荷重3000μNで微小硬度測定を行ったときに得られた荷重曲線を示す。微小硬さは, Oliverら⁶⁾による定義された接触面における平均応力として最大荷重Pmaxを投影接触面積Acで割った値で定義する。

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} = \frac{P_{\max}}{\alpha h_c^2} \quad (1)$$

ここで、 h_c は最大荷重における接触深さ、 α は圧子の形状因子であり、バーコビッチ圧子では24.5となる。Sneddonの接触理論⁷⁾とOliverらの実験解析⁶⁾によると接触深さ h_c は最大荷重での押し込み深さ h_{\max} から式(2)で求まる。

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2)$$

ここで S は除荷曲線の傾きで式(3)で表される。

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3)$$

また、バーコビッチ圧子を用いた場合は $\varepsilon = 0.75$ であることが知られている。

一方、G. M. Pharrら⁸⁾によれば式(4)で定義される試料と圧子の複合弾性率 E_c は除荷曲線の傾き S を用いて式(5)で表される。

$$\frac{1}{E_c} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

$$E_c = \frac{\sqrt{\pi}}{2} * S * \frac{1}{\sqrt{A_c}} \quad (5)$$

ここで、 E 、 ν はそれぞれヤング率とポアソン比で、添字の i は圧子を、添字無しは試料を表す。本研究ではダイヤモンド製の圧子を用いているので E_i は $10.5 \times 10^{11} \text{ N/mm}^2$ と非常に大きい⁹⁾ため複合ヤング率と試料のヤング率はほぼ等しいと考えられる。本研究では式(5)を用いて求めた合成ヤング率を試料のヤング率として評価した。

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。膜厚は酸素ガスでは356nm、混合ガスでは237nm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 溶融石英の硬さおよびヤング率

図3は溶融石英を押し込み時の最大荷重を75～4000 μN と変化させて微小硬度測定試験を行った

結果である。最大荷重が大きいほど、微小硬さは小さくなり、2000 μN を超えると約9GPa前後に収束する。また、ヤング率も同様の傾向を示し、約70GPaに収束する。理想的なバーコビッチ圧子先端では

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

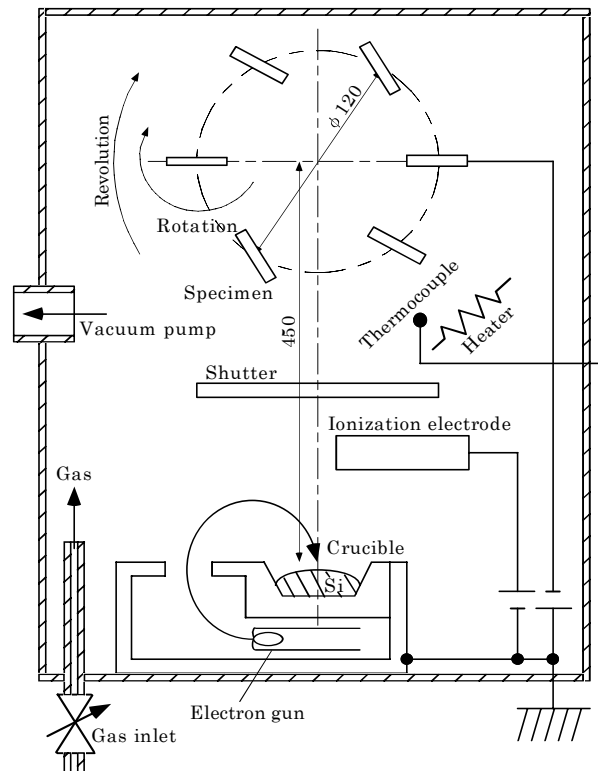


図1 アークイオンプレATING装置の概略図

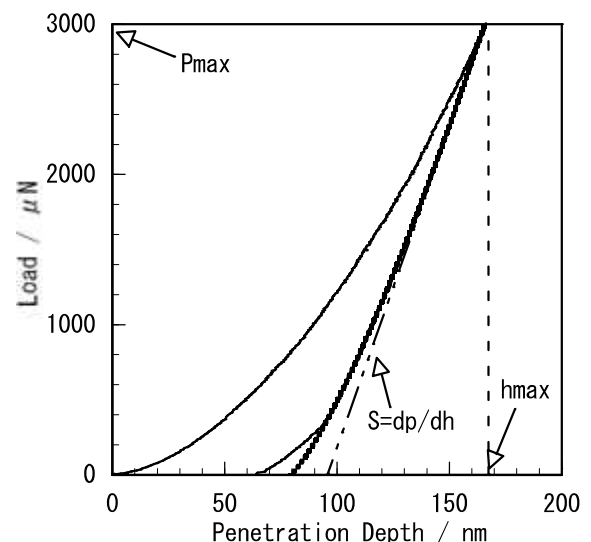


図2 溶融石英で得られた荷重曲線

三角錐の頂点が一点で交わっているはずであるが、実際の圧子の先端は曲率半径を有している。圧子先端が球状になると、材料との接触面積が広くなり、押し込み力が増大するので、硬さは見かけ上大きくなったと考えられる。また荷重が小さいと、圧子の実際の接触面積が接触深さから求めた接触面積よりも小さくなるため、ヤング率は見かけ上大きくなると考えられる。

実際の圧子の接触面積を求めるためには、圧子の接触面積を構成する必要がある。校正には、硬さ9.5GPaとヤング率69.6GPaが既知の溶融石英を基準に、押し込み荷重を変化させて測定し、式(6)で表される近似式から接触面積を算出した。

$$A_c = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + \dots + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (6)$$

校正した微小硬さ及びヤング率の結果を図4に示す。押し込み荷重が75 μ Nを除いた100 μ N以上であれば、校正の結果は溶融石英の値に近似されている。図5に押し込み深さと校正した微小硬さおよびヤング率の関係を示した。この図より押し込み深さが20 μ N以上ならば、校正が有効であると考えられる。

3.3 膜の微小硬さおよびヤング率

膜の微小硬さおよびヤング率の測定にあたっては溶融石英より求めた近似式から求めた接触面積を使用し、押し込み荷重は250, 500, 1000 μ Nの3種類とした。図6に膜の微小硬さおよびヤング率の測定結果を示す。混合ガスおよび酸素ガスで作成した2種類の膜で押し込み荷重が大きくなると微小硬さおよびヤング率が小さくなる。基板はTi製であるが、Tiのビッカース硬さおよびヤング率はそれぞれ1.22GPa¹⁰⁾, 114GPa¹¹⁾である。このため、押し込み荷重が大きくなり、押し込み深さが大きくなると測定値が基板の影響を受け、膜の実際の値よりも小さくなったと考えられる。塑性硬さの場合は膜厚の1/6程度が押し込み深さの限界値であるのに対し、弾性常数はさらに浅い押し込み深さでも基板の影響を受けるといわれている¹²⁾。2種類の膜を押し込み荷重250 μ Nで試験した場合、押し込み深さは約25nm程度と膜厚と比較して十分浅いので、本研究では膜の評価は押し込み荷重250 μ Nで行うこととした。

膜の評価結果を表2に示した。2種類の膜の微小硬さおよびヤング率はそれぞれ20GPa, 200GPa程度

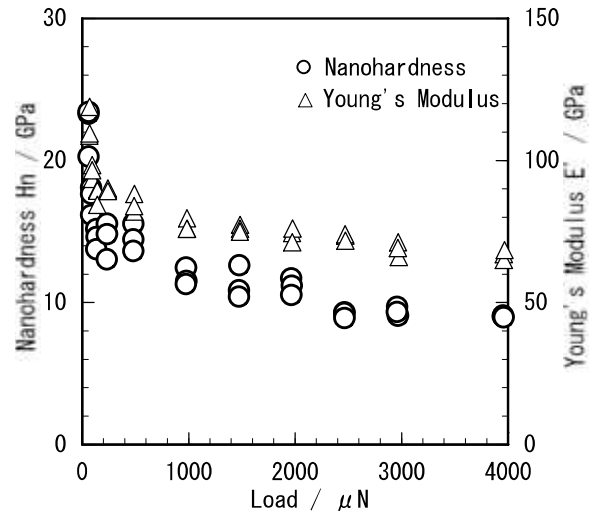
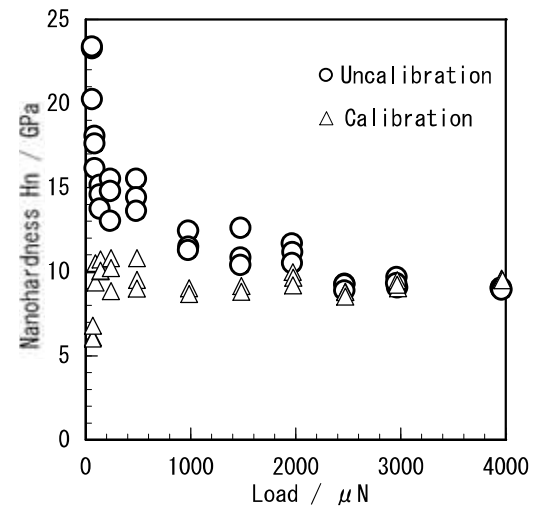
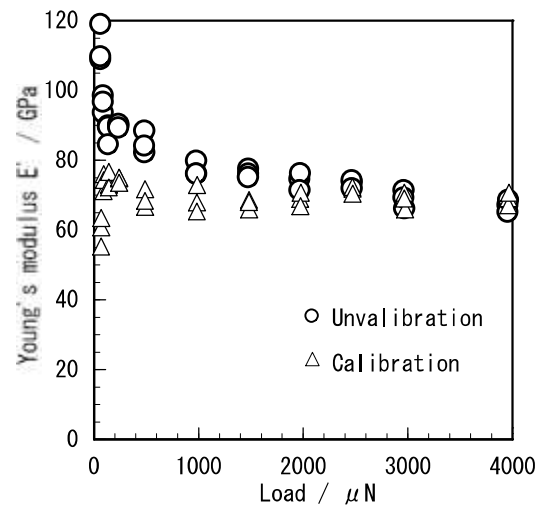


図3 溶融石英の測定結果



a) 微小硬さ



b) ヤング率

図4 校正結果

となった。

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カ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膜の成膜し、微小硬さおよびヤング率を評価した結果、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356nm, 混合ガスでは237nmとなった。
- 2) 微小硬さ試験での測定値は、圧子先端形状の影響を受ける。溶融石英を基準片と使用して求めた近似式を用いることにより、圧子先端形状の影響を補正することができる。
- 4) 作成した膜は微小硬さで20GPa程度、ヤング率で200GPa程度であった。

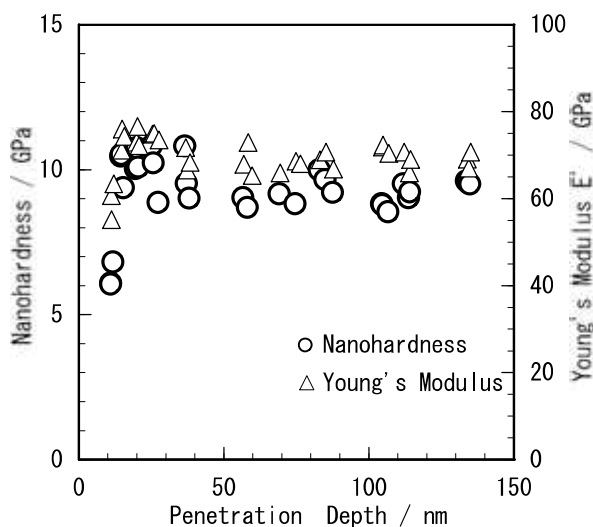


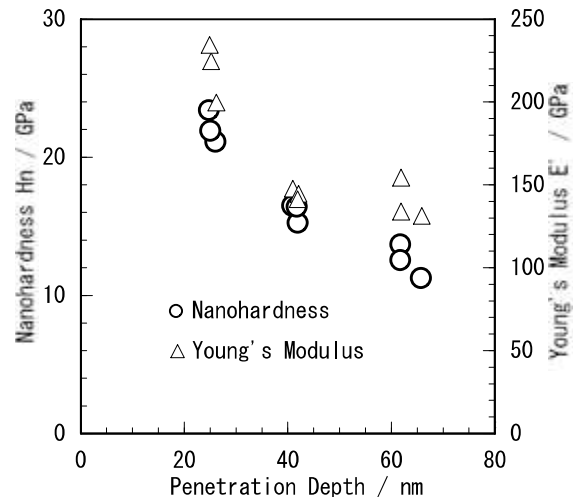
図5 押し込み深さと校正結果の関係

参考文献

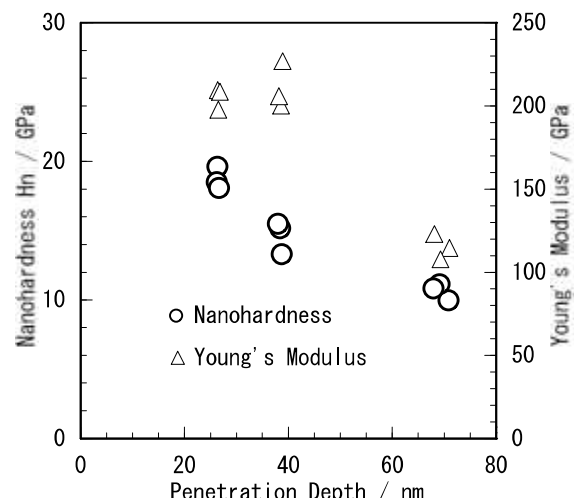
- 1) 新家光雄, 赤堀俊和, 中村誠一郎, 福井壽男, 鈴木昭弘; 鉄と鋼, **88**, 567 (2002)
- 2) 飯久保知人; 特殊鋼, **42**, 19 (1993)
- 3) 岡崎義光, 伊藤喜昌, 伊藤敦夫, 立石哲也; 日本金属学会, **57**, 332 (1993)
- 4) 竹村彰浩, 中平敦, 関野徹, 小山孝, 新原皓一; 材料, **43**, 606 (1994)
- 5) 伊藤節郎; 機械の研究, **40**, 145 (1988)
- 6) W. C. Oliver and G. M. Pharr : J. Mater. Res: **7**, 6, 1564 (1992)

表2 膜の微小硬さおよびヤング率

膜の種類	混合ガス (GPa)	酸素ガス (GPa)
微小硬さ	22.0	18.6
ヤング率	219	205



a) 混合ガスで作成した膜



b) 酸素ガスで作成した膜

図6 膜の測定結果

- 7) I. N. Sneddon: Int. J. Engng. Sci. : **3**, 47 (1965)
- 8) G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen: J. Mater. Res: **7**, 3, 613 (1992)
- 9) ファインセラミックス事典: ファインセラミックス編集委員会編, 技報堂出版: P567
- 10) 金属便覧: 日本金属学会編: 丸善, P1017
- 11) 金属データブック: 日本金属学会編: 丸善, P31
- 12) 吉田豊信, 大村孝仁: 表面技術, **51**, 262 (2000)