

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

ジルコニウム蒸発材と酸素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表面に基板電圧とイオン化電極電圧はそれぞれ-200V, 50V一定で、ガス圧を $1.3 \times 10^{-2} \sim 6.7 \times 10^{-2}$  Paと変化させてジルコニア皮膜の成膜を試みた結果、60minの成膜作業により約0.8 $\mu$ mの皮膜が作成できた。この皮膜を電子線マイクロアナライザーで測定されるジルコニウムのL $\beta_2$ 線とL $\beta_3$ 線の強度比を利用して化学結合状態を判定したところジルコニアとなっていることが判明した。また皮膜表面は粒状の突起で形成されており、その算術平均粗さは平均で7.3nm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<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表面にZrO<sub>2</sub>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 チタン基板の作成

供試材には市販の純度99.5%で板厚5mmの純

チタンを用いた。供試材を湿式切断機により15×40×5mm<sup>3</sup>の寸法に切り出し、これを基板とした。基板の最大面積面を粒度6 $\mu$ mのダイヤモンド研磨剤により中間仕上げ研磨後、粒度1/4 $\mu$ mのダイヤモンド研磨剤を使用して最終仕上げ研磨を行った。さらに小さな傷を消すために粒度0.05 $\mu$ mの酸化アルミを使用して表面を仕上げ研磨した。成膜作業前には15minのアセトンによる超音波洗浄を2回行い、これを基板とした。この基板に対して弗酸と硝酸腐食液(弗酸2%、硝酸10%、水)により腐食した後、金属光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。

### 2.2 成膜方法

成膜には図1に示す真空アーク放電型装置を用いた。本研究に用いた試料は、純度98%のジルコニウム(Zr)および高純度のアルゴン(Ar)、酸素(O<sub>2</sub>)ガスである。

成膜前に表1に示す条件で基板に対してArボンバード処理を行った。この後、表2に示す3条件で成膜作業を行った。また皮膜の厚さを測定するため表面の一部にマスキングを施した基板に対しても同時に成膜作業を行った。成膜作業中は基板は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。

### 2.3 皮膜の観察

作成した皮膜は電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて定性分析および状態分析を行った。また原子間力顕微鏡(AFM)を用いて皮膜の表

面観察も行った。

### 3. 実験結果と考察

図2に基板の鏡面研磨した面の $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 範囲のAFM観察結果を示す。目視にて鏡面と判定されても、AFMを用いた観察では表面に最終仕上げ研磨により形成された一定方向にのびる深さ数十nmの溝が確認できる。

同様に $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ 範囲のAFM観察を5回行い、その結果より求めた平均粗さRaの結果を表3に示す。鏡面研磨した基板面のRaは30nm以下となっていることがわかる。

図3にチタン基板の顕微鏡組織を示す。数十 $\mu\text{m}$ の結晶粒より構成されており、粒内の一部に平行線で区切られた双晶が見受けられる。一般的に双晶は加工によってもできるし、加工後の焼なましによってもできるといわれている<sup>6)</sup>。本研究ではTi基板に熱処理を加えていない。さらにチタンは焼なまし双晶は生じがたいといわれている<sup>7)</sup>ので、この双晶は研磨の際の機械的なものと推測される。

マスキングを施した基板の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結果を図4に示した。全ての $\text{O}_2$ ガス圧において60minの成膜により膜厚は約 $0.8 \mu\text{m}$ であることがわかる。

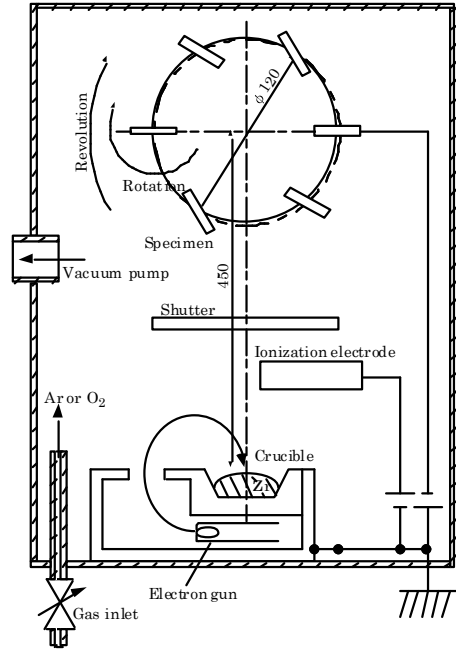


Fig.1 Schematic illustration of AIP equipment.

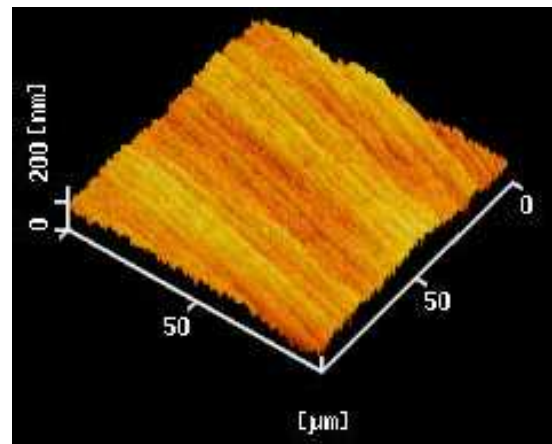


Fig.2 AFM image of Titan substrate.

Table 1 Ion bombard conditions.

Pressure of Ar gas / Pa	Bias voltage / V	Treatment time / min
2.66	-500	10

Table 2 Film depositing conditions.

Gas pressure $\times 10^{-2}$ / Pa	Substrate voltage / V	Deposition time / min	Ionized electrode voltage / V
1.3	-200	60	50
4.0			
6.7			

Table3 Mean roughness of a substrate.

Num.	Mean roughness / nm					Ave.
	1	2	3	4	5	
Data	23.8	24.8	23.7	20.4	26.9	23.9

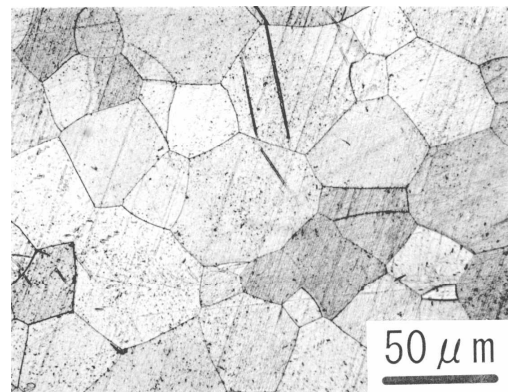


Fig.3 Optical micrograph of Titan substrate.

成膜した皮膜をEPMAを用いて加速電圧10kV, ビームサイズΦ50μm, 試料電流0.1μAの測定条件で定性分析した結果, 全ての皮膜でZr, O, C, Ti, Bi, Te, Caが検出された。分析母材をZrO<sub>2</sub>と仮定した場合, 加速電圧10kVにおけるTi Kα線の分析領域の深さは0.40μmとなる<sup>8)</sup>。このことより皮膜は主としてZr, Oから構成されており, 他元素はコンタミと考えられる。

EPMAを用いて作成した皮膜を状態分析するにあたって, 式(1)で表されるZr Lβ<sub>2</sub>線とZr Lβ<sub>3</sub>線の強度比I<sub>Zr</sub>に着目した。

$$I_{Zr} = I_{L\beta 2} / I_{L\beta 3} \tag{1}$$

ここでI<sub>Lβ<sub>2</sub></sub>とI<sub>Lβ<sub>3</sub></sub>はそれぞれZr Lβ<sub>2</sub>線とZr Lβ<sub>3</sub>線の強度を示す。

ビームサイズΦ50μm, 試料電流50nAで加速電圧を変化させてZrおよびZrO<sub>2</sub>標準試料においてI<sub>Zr</sub>を測定した結果を図5に示す。化学結合状態によりI<sub>Zr</sub>の明らかな違いがみられ, 強度比I<sub>Zr</sub>を用いてZrの化学結合状態を判定可能であることが判明した。

この状態分析方法を成膜した皮膜に応用する場合, 加速電圧が分析領域の深さにおよぼす影響を考慮して, 12kVの加速電圧を用いた。強度比I<sub>Zr</sub>の測定結果を図6に示したが, 皮膜は全ての成膜条件においてZrO<sub>2</sub>となっていることが判明した。

図7に最も高いガス圧6.7×10<sup>-2</sup>Paで成膜した皮膜表面のAFM像を示した。

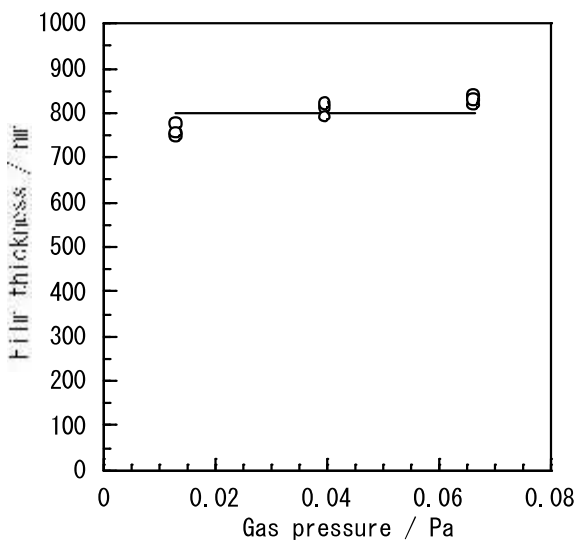


Fig. 4 The measurement result of film thickness.

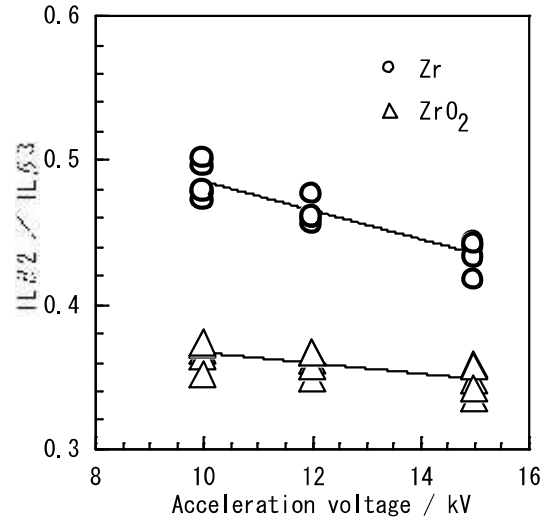


Fig. 5 The effect of the acceleration voltage on state analysis.

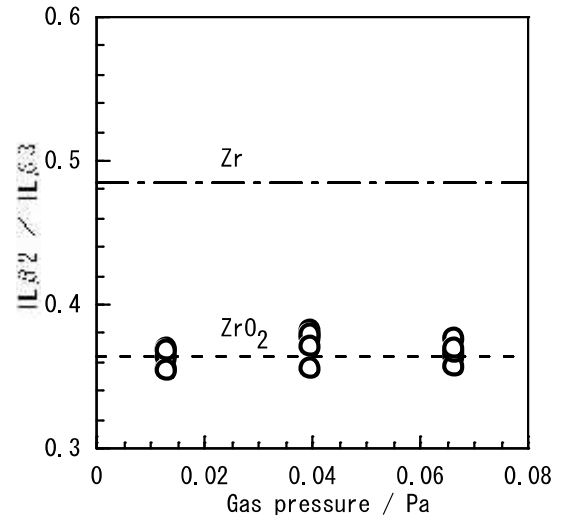


Fig. 6 The intensity ratio of films. (The broken lines in the figure respectively show the value of Zr and ZrO<sub>2</sub>.)

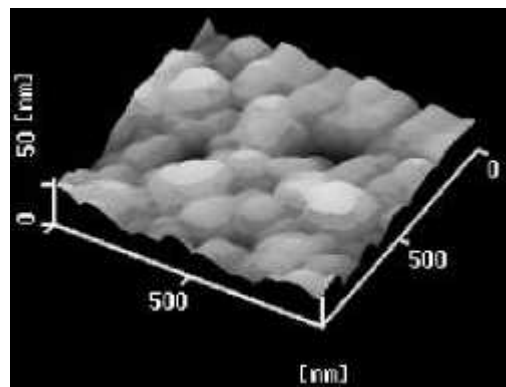


Fig. 7 AFM image of the film surface. (Gas pressure: 6.7×10<sup>-2</sup>Pa)

表面には粒状の突起で形成されており、この傾向は他のガス圧でも同様であり、算術平均粗さRaは平均で7.3nmとなった。

#### 4. おわりに

Zr蒸発材とO<sub>2</sub>ガスを用いてアーキオンプレーティング法によりチタン表面にZrO<sub>2</sub>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約0.8μmとなった。
- 2) ZrとOの化学結合状態は、EPMAで測定されるZr Lβ<sub>2</sub>線とZr Lβ<sub>3</sub>線の強度比I<sub>Zr</sub>で判定可能であり、この方法で成膜した皮膜を判定したところZrO<sub>2</sub>となっていた。
- 3) 皮膜表面は粒状の突起で形成されており、Raは平均で7.3nm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)
- 6) 工業教育研究社編; 図解機械用語辞典一第2版一, P313 (1983) 日刊工業新聞社
- 7) 幸田成康監修; 金属組織写真集 非鉄材料編, P126 (1972) 丸善株式会社
- 8) 副島啓義; 博士論文 (1979)