

© 1991 ISIJ

技術報告

超塑性成形した Ti-6Al-4V 義歯全部床への
スパッタ蒸着による純 Ti の被覆加 藤 誠*・園 田 勉*²Sputter Deposition of Pure Titanium onto Complete Denture Base
of Ti-6Al-4V Deformed by Superplastic Forming

Makoto KATO and Tsutomu SONODA

Synopsis:

In order to improve the biocompatibility of function-shared titanium-base alloy, coatings of pure titanium on the TiNi shape memory alloy and Ti-6Al-4V alloy were investigated. DC source was superior to RF source in characteristics of sputtered film and the rate of deposition. After cleaning method was examined, the sputtering conditions dependence of the thickness of sputtered film was investigated on DC sputter deposition. The sputtered titanium accumulated on substrate proportionally to electric power and showed orientation highly depended on the heating temperature of substrate. Complete denture bases of Ti-6Al-4V deformed by superplastic forming were well coated with pure titanium by DC sputtering in Ar gas atmosphere.

Key words : sputter deposition; titanium coating; Ti-6Al-4V alloy; denture base; superplastic forming.

1. 結 言

チタン基合金のなかには、比強度や耐食性が大きいものに、医用材料として有用な機能性を有するものがあり、例えば歯科においては、形状記憶効果や超弾性を生かした人工歯根¹⁾や矯正ワイヤー²⁾としての利用が考えられており、また特殊な例としては超塑性を利用した義歯床の成形^{3,4)}が試みられている。しかし、こうした機能性を発現する合金はニッケル、アルミニウム、バナジウム等を多量に含有するために、臨床化に際してはこれら元素の人体への為害性、すなわちアレルギー性や発癌性^{5,6)}が問題となってくる。従って、このように有用な機能性を有するチタン基合金を臨床に生かすためには、ニッケル等有害元素の溶出防止、あるいは材料表面の不活性化による生体適合化が不可欠である。

そこで、チタン基合金の表面処理による生体適合化を図ることとし、まず、生体不活性金属の代表であるチタンのスパッタ蒸着による被覆を試みた。すなわち、電源として高周波 (Radio Frequency, 以下 RF) 及び直流 (Direct Current, 以下 DC) を比較検討して DC 電源を

選定し、純チタンの成膜条件に検討を加えた後、超塑性成形した Ti-6Al-4V 全部床³⁾への被覆を試みた。

2. スパッタ蒸着用電源の選定

2-1 装置

装置の概略構成を Fig. 1 に示す。ベースは日電アネルバ製 SPF-210H であり、主な仕様及び性能は以下のようである。

- 1) RF 及び DC スパッタ蒸着可
- 2) 上方あるいは下方スパッタ蒸着可 (本実験では下方スパッタ蒸着に固定)
- 3) 逆スパッタリング可
- 4) ターゲット: $\phi \sim 100$ mm (4")
- 5) 基板ホルダー: $\phi 80$ mm, 約 500°C まで基板加熱可
- 6) ターゲット-基板ホルダー間距離: 20~60 mm 可変 (本実験では 48 mm に固定)
- 7) 液体窒素トラップ使用
- 8) 到達真空度: 1×10^{-5} Pa 以下
- 9) 導入ガス: Ar, N₂, O₂, Ar-H₂ 使用可 (本実験で

平成 2 年 7 月名古屋工業技術試験所研究発表会にて発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 名古屋工業技術試験所金属部 工博 (Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1 Hirate-cho Kita-ku Nagoya 462)

*² 名古屋工業技術試験所金属部 (Government Industrial Research Institute, Nagoya)

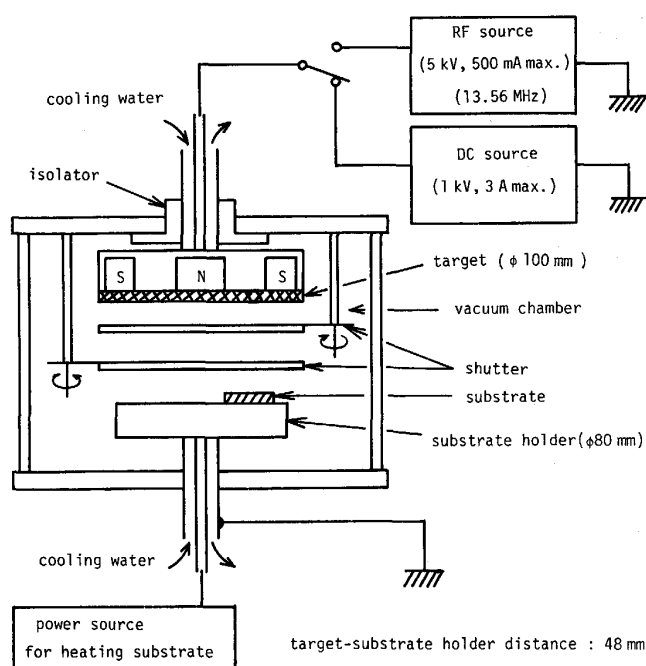


Fig. 1. Schematic outline of sputtering system.

は高純度 Ar ガスを使用)

2.2 方法

純チタンターゲットとしては $\phi 100$ mm の市販品 (フルウチ化学, 99.99 mass%) を用い, 後述の方法 (3.1.2 及び 3.2.1 項参照) で準備した TiNi 形状記憶合金圧延板 ($t \sim 2$ mm, 大同キオカロイ) 及び Ti-6Al-4V 板 ($t 0.55$ mm) の小片 (被覆面積は各 $1.2 \times 1.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 以上) を基板として, RF 及び DC のスパッタ蒸着用電源としての適性を検討した。

すなわち, まずプレスパッタ (ターゲット-シャッター間で行う予備的放電) の効果を検討したところ, ターゲット表面のクリーニング及び初期スパッタ電流の安定化に有効であることが判明したためプレスパッタを行うこととし, 供試基板を基板ホルダー上に交互に並べて固定し, チャンバー内を 1×10^{-5} Pa 程度の高真空中に排気した後, Ar ガスを所定圧力まで導入し, 基板通水冷却下で, 約 3 min のプレスパッタを行った後, 所定時間スパッタ蒸着した。蒸着終了後は, 再びチャンバー内を高真空中に排気しながら十分に冷却して被覆試料を取り出し, 成膜状態を評価してスパッタ蒸着用電源を選定した。

なおスパッタ蒸着条件は, 予備実験を行って, 膜厚約 $3 \mu\text{m}$ となるように以下のごとく設定した。

1) RF 電源の場合

ガス圧力: 3 Pa, 電圧: 4 kV, 電流: 250 mA, スパッタ蒸着時間: 20 min

2) DC 電源の場合

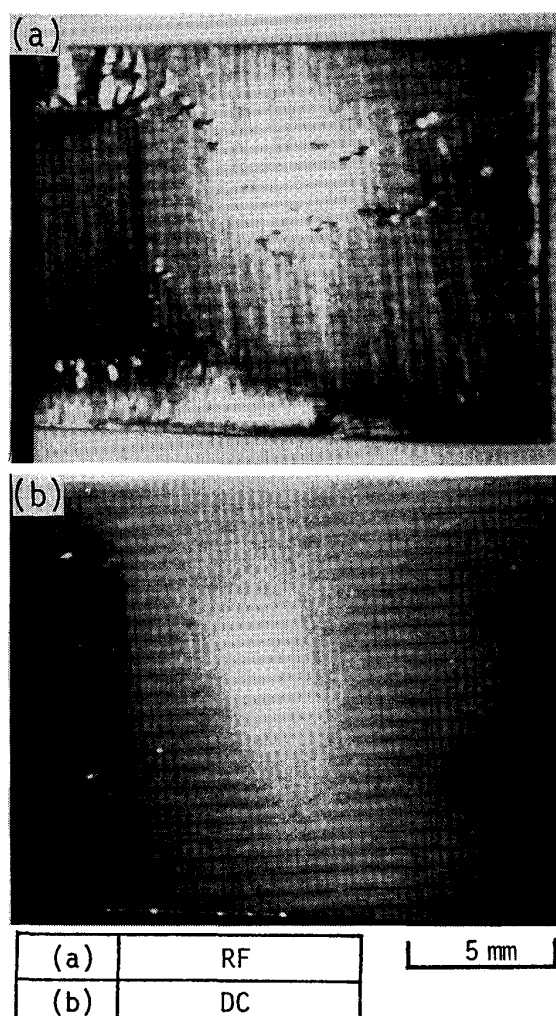


Photo. 1. Conditions of the surfaces sputtered with different power source (substrate: TiNi SMA plate, approximate $3 \mu\text{m}$ coating).

ガス圧力: 0.8 Pa, 電圧: 360 V, 電流: 2 A, スパッタ蒸着時間: 10 min

2.3 結果

Photo. 1 に, TiNi 基板上に純チタンをスパッタ蒸着した場合における, 電源による成膜状態の差異の代表例を示す。RF 電源で得られた皮膜は, 部分的に剝離して密着性が悪く, また剝離していない部分でもピンセットの先を押しつけるだけで簡単に割れが生じる脆い膜質であった。これに対して DC 電源で得られた皮膜は, 均質一様で剝離や浮き上がりは認められず, ピンセットで押しても割れや剝離は発生しなかった。

一方, Ti-6Al-4V 基板の場合には, RF 電源で得られた皮膜は, 剝離は認められなかったものの, ピンセットで押すだけで割れが生じる脆い膜質であって, 密着性もよくなかった。これに対して DC 電源による皮膜は, 均質一様でピンセットで押しても割れず, 密着性も良好

であったが、これは、RF の交番電界よりも DC 電界の方がアルゴンイオンの加速に有効であって、運動エネルギーの大きなチタン原子をたたき出すためであろう。

また、成膜速度も DC 電源の方が数倍大きく、本スパッタ蒸着条件下で約 $2800 \text{ \AA}/\text{min}$ であった。

すなわち以上の検討により、均質一様で密着性も良好な皮膜が得られ、かつその成膜速度も大きい DC 電源を選定し、以下、DC スパッタ蒸着による純チタンの被覆条件に検討を加えることにした。

3. DC スパッタ蒸着による純チタンの成膜条件の検討と Ti-6Al-4V 全部床への被覆

3.1 純チタン成膜条件の検討実験

3.1.1 装置及び方法

Fig. 1 に示した装置構成で DC 電源を選定し、DC スパッタ蒸着による純チタンの被覆によって機能性チタン基合金の生体適合化を図るための基礎的検討として、まず基板のクリーニング法の確立、次いでスパッタ蒸着条件と膜厚の関係の把握、更には基板加熱の影響の確認等を行うこととした。純チタンターゲット及びスパッタ蒸着の操作手順等は 2.2 項と同一であるが、皮膜の観察・分析等には AES (日本電子製 JUMP-10SX)、EPMA (日本電子製 JCXA-733)、X 線回折装置 (理学電機製 RAD-1B) 等を適用し、基板としては、切断時の残留歪みによる変形の大きな Ti-6Al-4V 板を除外し、厚くて変形の少ない TiNi 板及びガラス板 ($t1.0 \text{ mm}$, 被覆面積 $1.0 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) を適宜使用することにした。検討方法の詳細は以下のである。

3.1.2 クリーニング法の検討

圧延板より切り出して研削し、研磨後ダイヤモンドペースト $5 \mu\text{m}$ で仕上げ、水洗後ブローで乾燥した TiNi 基板 ($t \sim 2 \text{ mm}$, 被覆面積 $1.2 \times 1.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 以

上) を用いて、クリーニング処理の影響を検討した。すなわち、基板をアセトン中で約 5 min 間⁷⁾ 超音波洗浄した場合 (Cleaning(a)) と、アセトンを含ませたガーゼで丹念に払拭した後に同様に超音波洗浄した場合 (Cleaning(b)) の 2 とおりのクリーニングを実行し、それぞれの処理表面を AES で分析するとともに、純チタンをスパッタ蒸着してその成膜状態を比較観察した。なお、AES 条件の主なもののは後出の Fig. 3 中に示したが、更に、真空度は $5 \sim 6 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ であり、プローブ径は $\phi 100 \mu\text{m}$ と大きくして処理面上の平均的な情報の検出を図った。

3.1.3 スパッタ蒸着条件と膜厚の関係の検討

スパッタ蒸着条件としてスパッタ電圧及び Ar ガス圧力を選び、電圧を 340, 360, 380 V の 3 水準、ガス圧力を $0.3 \sim 0.9 \text{ Pa}$ 内で数水準変えて膜厚との関係を調べた。

膜厚は以下のように測定した。すなわち、ガラス基板の両端をステンレス鋼薄板 ($t0.2 \text{ mm}$) でマスクしてスパッタ蒸着し、蒸着終了後にマスクを外して得られるガラス板表面と蒸着膜との段差を触針走査法⁸⁾ により測定して膜厚とした。用いた機器は万能表面形状測定機 (小坂研究所製 SE-3C) であり、測定チャートの例と膜厚の決定法を Fig. 2 に示すが、皮膜部分の両端からそれぞれチャート上で 10 mm 内側の厚さ h_1 及び h_2 を読み取り、その平均厚さ h_a を膜厚とした。

3.1.4 基板加熱の影響の検討

TiNi 基板を用いて、皮膜表面の形態や皮膜の配向性に及ぼす基板加熱の影響を調べた。すなわち、測温用熱電対先端を基板表面の隅に接触・固定し、常温から約 100°C 間隔で 400°C 程度まで基板を加熱している状態でスパッタ蒸着し、得られた皮膜を EPMA により観察あるいは X 線回折により解析した。なお、X 線回折条

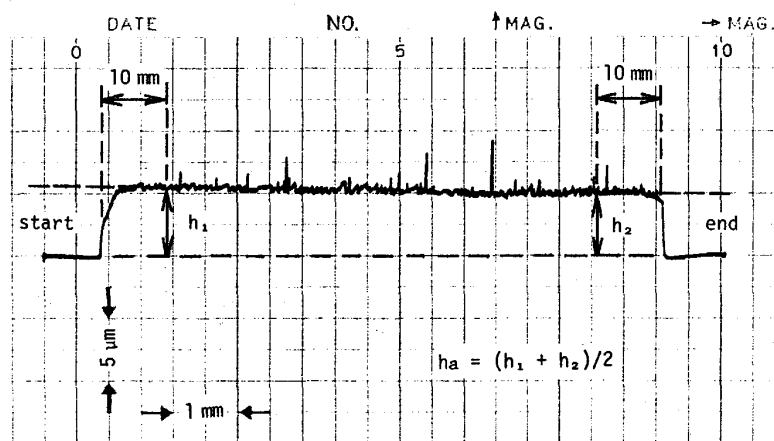


Fig. 2. A chart recorded with surface analyzer and the method for determining the thickness of sputtered film.

件は Fig. 6 中に示してある.

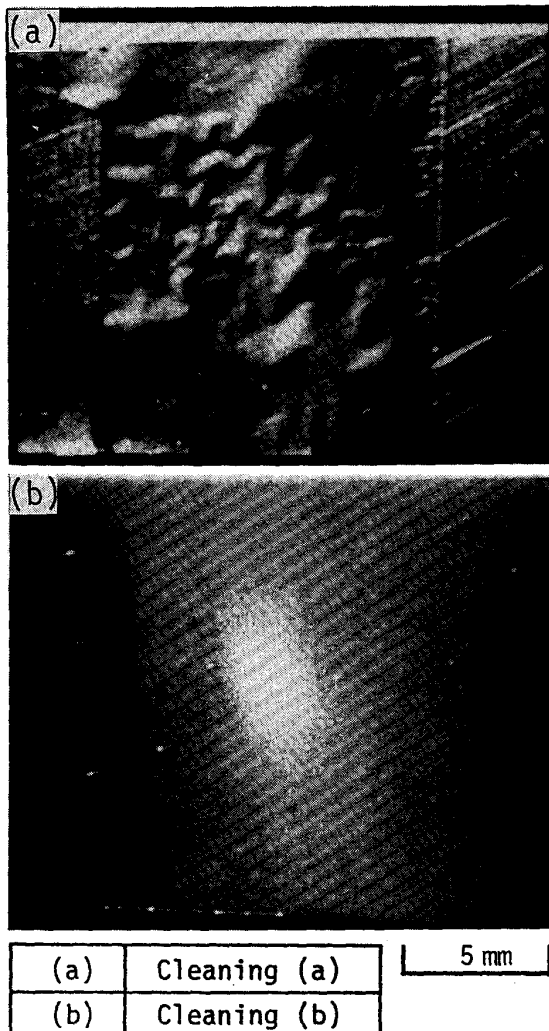


Photo. 2. Conditions of the surfaces sputtered on the substrates cleaned with different method.

3.2 結果及び考察

3.2.1 クリーニング法と成膜状態

Cleaning(a) 及び (b) により処理した TiNi 基板上にスパッタ蒸着した, 純チタンの成膜状態を Photo. 2 に示す. クリーニング法の差は明らかで, 単にアセトン中で超音波洗浄しただけの基板では皮膜の大部分が剥離しているのに対して, 丹念にアセトンを含ませたガーゼで払拭してから超音波洗浄した基板では, 剥離は認められず, ピンセットで押しても割れ等を生じない比較的密着性のよい皮膜が得られた.

また, 各クリーニング処理面の AES 分析結果を Fig. 3 に示すが, 対象元素として C 及び O に着目したため, Ni (LMM のオージェ電子エネルギーは 716, 775, 783 及び 848 eV) のスペクトルは示されていない. 図から, Cleaning(a) による処理表面は, Cleaning(b) による表面に比べて元素 C の元素 Ti 及び O に対する相対強度が大きくなっており, ラッピングオイルやダイヤモンドペースト等の付着残留物が多く, 剥離の原因となったことを示唆している. 従って, 基板表面のクリーニングに関しては, アセトン中での超音波洗浄だけでは不十分であり, アセトンを含ませたガーゼ等で入念に払拭してから超音波洗浄することが皮膜の密着性の向上に有効であることが明らかとなった. そこで以後の実験では, すべて Cleaning(b) により基板を処理することにした.

3.2.2 スパッタ蒸着条件と膜厚

純チタンの DC スパッタ蒸着において, 電圧を一定として Ar ガス圧力を変えた場合の膜厚の変化を Fig. 4 に示すが, 膜厚のガス圧力依存性は大きく, 膜厚を制御する場合の主要因として留意すべきことが分かる. しかし, 実際のスパッタ蒸着においては, 電圧を一定に保持していても, ガス圧力を変えるとスパッタ電流も変化し,

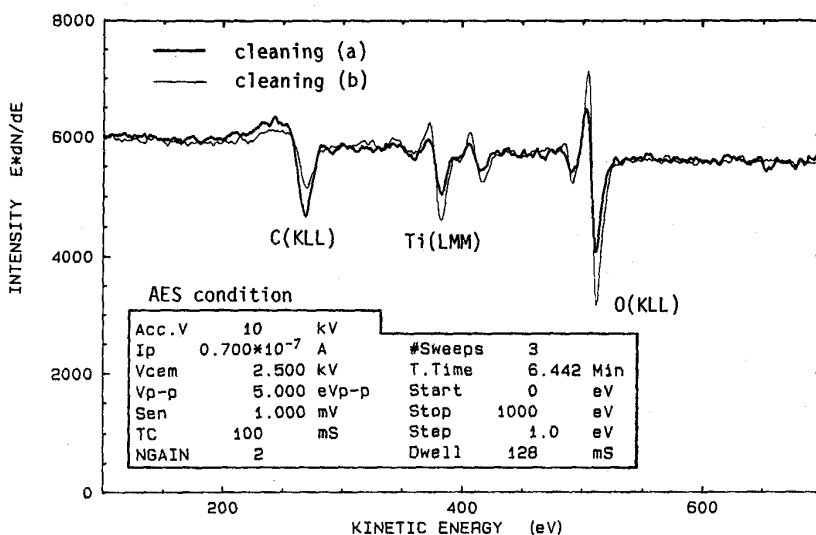


Fig. 3. AES analysis on the surfaces of substrates cleaned with different method.

ガス圧力の変化がスパッタ電流の変化に対応する領域が存在する。そこで試みに、電圧及び電流の時間平均値から求めたスパッタ電力と膜厚との関係に整理しなしてみると Fig. 5 が得られ、本実験範囲内では、膜厚はスパッタ電力に対してほぼ直線関係にある⁹⁾、すなわちス

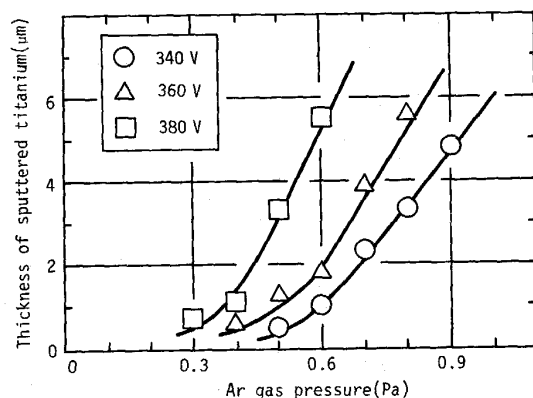


Fig. 4. Ar gas pressure dependence of the thickness of titanium film sputtered for 20 min.

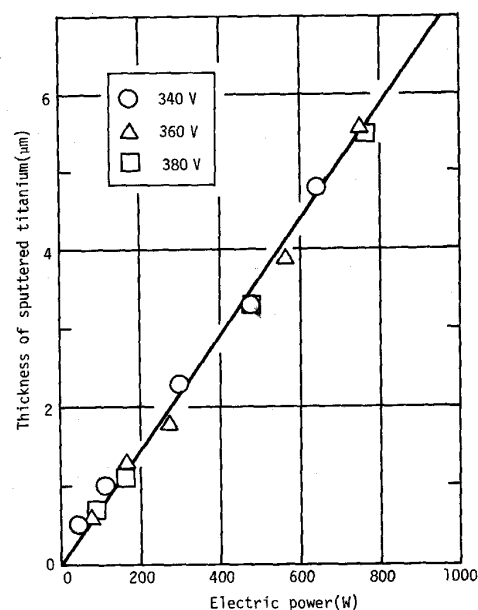


Fig. 5. Electric power dependence of the thickness of titanium film sputtered for 20 min.

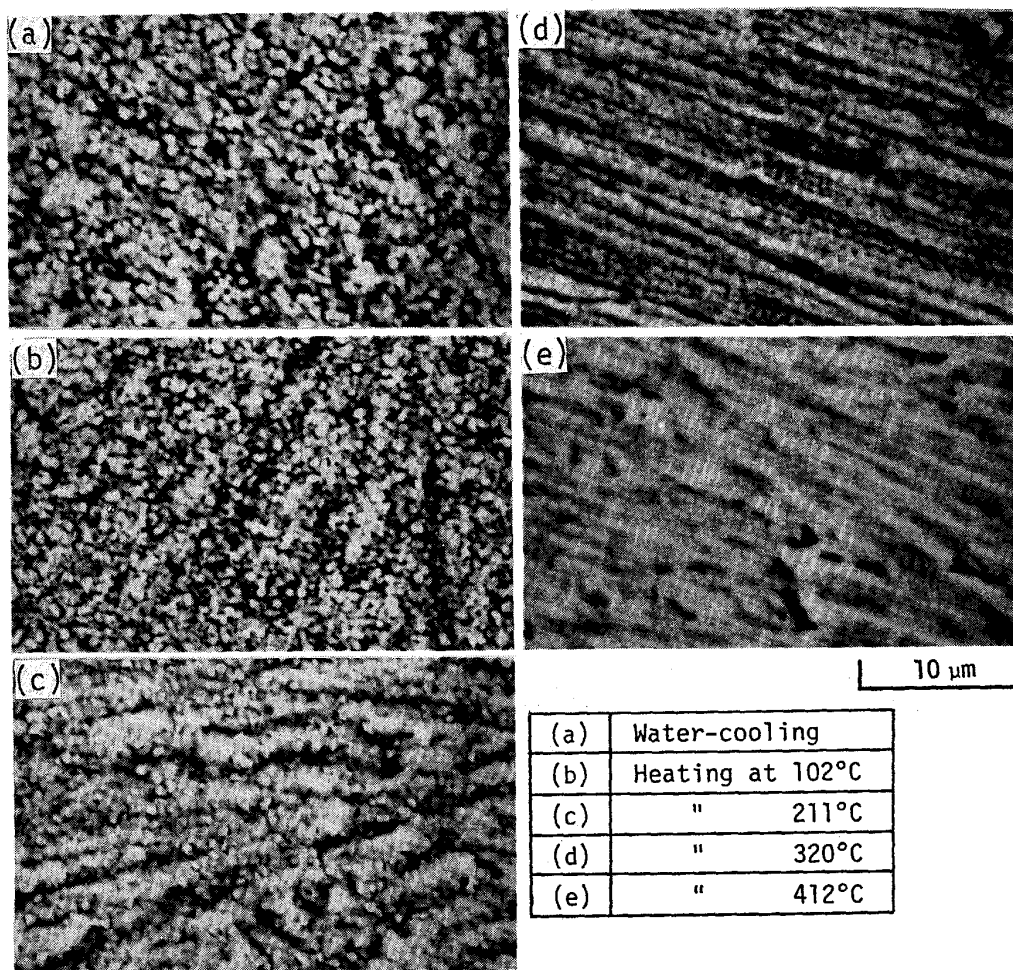


Photo. 3. Backscattered electron images of titanium sputtered on the substrates during heating at various temperatures (20 kV, 0.3 nA).

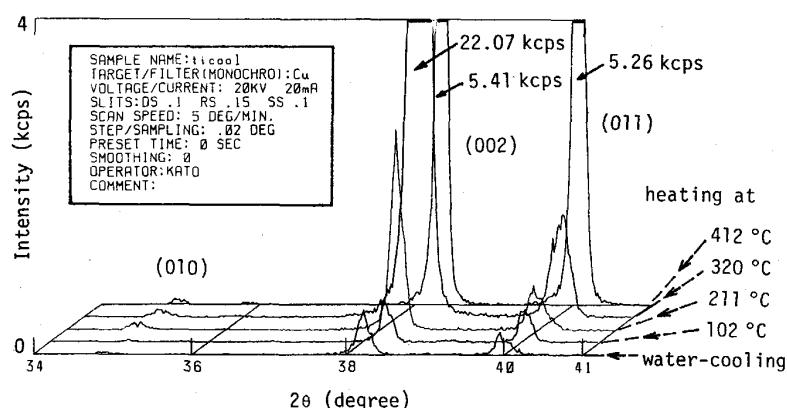


Fig. 6. Orientation of titanium sputtered on the substrates during heating at various temperatures.

パッタ電力に比例して膜が成長することが判明した。

3.2.3 基板加熱温度と成膜状態

所定温度に加熱・保持されている TiNi 基板にスパッタ蒸着して得られた純チタン皮膜表面の BEI 像を Photo. 3 に示す。水冷から加熱温度 320°C にかけて、微細な粒子状部分が減少して、粒子の合体により形成されたと思われる繊維状部分が増加し、320°C から 412°C にかけては繊維状部分の成長が支配的となり、412°C 加熱下で得られた皮膜表面では、粗大化した繊維状構造の間に粒子状部分が散見されるにすぎない。

上記 BEI 像を撮影したと同一試料について行った、X 線回折結果を Fig. 6 に示す。基板加熱温度 102°C から 320°C にかけて、チタン皮膜の配向性が急激に増大し、320°C 加熱基板上で生成した皮膜は (002) 面の優先配向、すなわち α -Ti における C 軸配向となっている。更に加熱温度を 412°C に上げると、この C 軸配向は減少し、代わりに (011) 面の回折強度が増大する。こうした X 線回折結果は、BEI 像の観察結果とよく対応しており、粒子状部分が (002) ピーク¹⁰⁾ を、また繊維状部分が (011) ピークを与えているものと推測される。

以上のように、種々の温度に加熱・保持した TiNi 基板上に純チタンを DC スパッタ蒸着した場合、皮膜表面の形態や膜の配向性に対する加熱温度の影響は大きく、C 軸配向は 300°C 付近で最大となることが明らかとなった。なお、本スパッタ蒸着条件 (360 V, 2 A, 20 min, 基板加熱) 下で得られたチタン皮膜は、密着性やつきまわり性は良好であったが、明らかに配向性を有するものであり、生体適合性に関する評価は今後の課題である。

3.3 超塑性成形した Ti-6Al-4V 全部床への被覆

3.3.1 供試床、スパッタ蒸着及び観察方法

既報³⁾ 同様にセラミック型を用いて超塑性成形した

Ti-6Al-4V 全部床試作品の表面を、3 μ m のアルミナ粒懸濁液を含ませたバフで軽く研磨して水洗し、前項で確立した手法を適用して、クリーニング後基板ホルダー上に固定して、純チタンを DC スパッタ蒸着した。スパッタ蒸着条件は、約 5 μ m のチタン皮膜を形成するように、Fig. 4 を参考にして、360 V, 2 A, 20 min とし、床を通水冷却した場合及び 417°C に加熱した場合を比較した。

なお、チタン被覆層の均一性をみるために、床の口蓋皺壁部 (Top) 及び周辺部 (Side) から試料を採取し、無電解ニッケルめっきでガードして樹脂に埋め込み、研磨後 EPMA で断面を観察した。

3.3.2 結果

通水冷却下及び 417°C 加熱下の DC スパッタ蒸着により純チタンを被覆した全部床の外観を Photo. 4 に示すが、いずれも金属光沢を呈しており、肉眼的には良好な被覆が実現した。しかし、両者を更に詳細に比較すると、加熱下に生成した皮膜の方が明らかに鏡面性に優れており、また残存した傷等への回り込みもよく、密着性

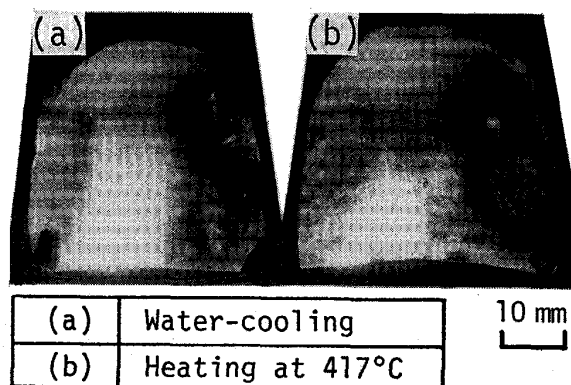


Photo. 4. Complete denture bases coated with pure titanium by sputtering with DC source during water-cooling (a) and heating at 417°C (b).

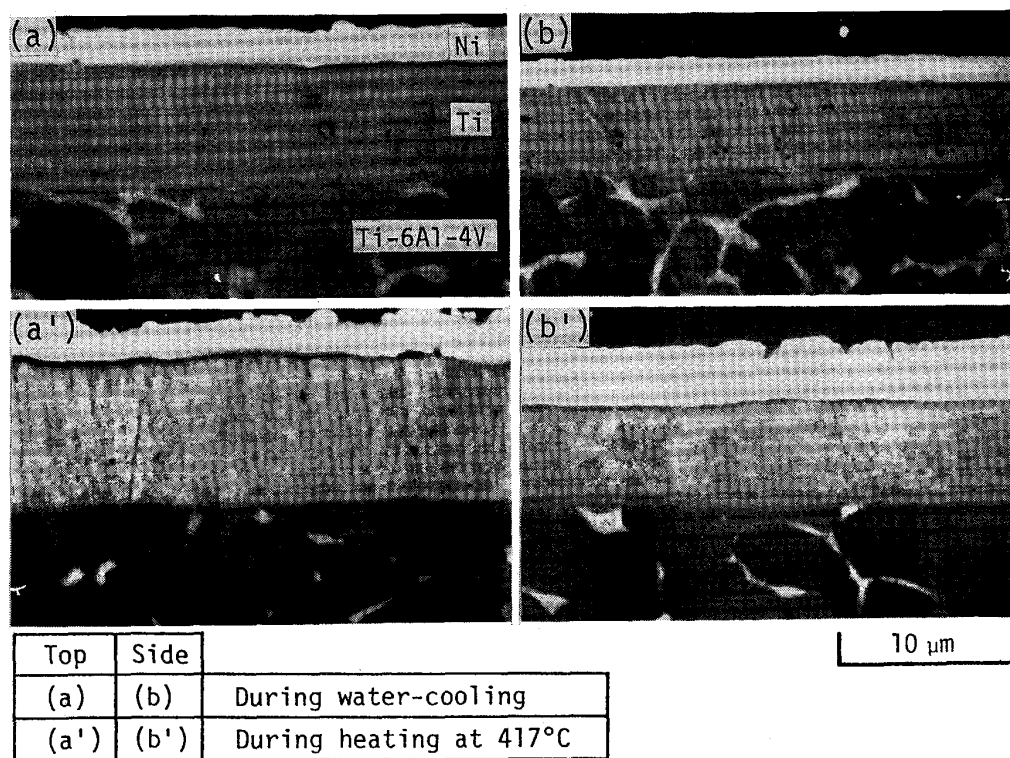


Photo. 5. SEM images of the cross sections of the denture bases sputtered with pure titanium during water-cooling (a) and heating at 417°C (b).

良好な皮膜であることを示している。

Photo. 5 に、それぞれの床の Top 及び Side における断面の SEM 像を示すが、チタン皮膜はいずれも目標の 5 μm よりは若干厚い。しかし、部位による厚さの差異は ±1 μm 程度であり、一様な被覆層を形成していることが分かる。

4. 結 言

歯科材料をはじめ、インプラント材料としても注目されている機能性チタン基合金の代表的なものである TiNi 形状記憶合金及び Ti-6Al-4V 合金の生体適合化を図るために、生体不活性金属の代表であるチタンをスパッタ蒸着により被覆するための基礎的検討を行った。その結果、RF よりも DC 電源を用いた方が膜質がよくて成膜速度も大きいことが明らかとなったため、DC 電源を選定して成膜条件等へと検討を進め、基板のクリーニング法を確立して、膜厚がスパッタ電力にほぼ比例すること、また基板加熱温度によりチタン皮膜の配向性が大きく異なることを明らかにした。更に、このようにして確立した手法を適用して、超塑性成形した Ti-6Al-4V 全部床表面に純チタンの被覆を試みたところ、良好な被覆層を形成した。

すなわち、床表面に純チタン隔壁層を形成させること

によりチタン基合金の生体適合化を図るという所期の目的は、本処理法により達成しうるとの見通しが得られた。しかし、加熱下に生成した皮膜は、冷却下のものに比べて明らかに膜質に差異が認められた。こうした差異が、生体適合性にどのような効果を顕すかの検討は今後の課題である。

なお、本研究は官民連帯共同研究「高機能医用材料の開発と生体適合性評価に関する研究」の一環として行われたものであり、AES や EPMA に関しては名古屋工業技術試験所金属部融体工学課の長沼勝義、山田 守両氏の、また試料提供等に関しては大同特殊鋼(株)のご協力を得た。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 福与碩夫: 別冊 Quintes.(1984), p. 119
- 2) G. F. ANDERSON and T. B. HILLEMANN: J. Am. Dent. Asso., **82** (1971), p. 1373
- 3) 加藤 誠, 村上 仁: BOUNDARY, **4** (1988), p. 35
- 4) 岡田 稔, 三矢 尚: 住友金属, **42** (1990), p. 47
- 5) J. P. MOFFA, W. D. BECK and A. W. HOKE: J. Dent. Res., Special issue B, Abstract No. 107 (1977), p. 56
- 6) 佐藤温重: 材料科学, **19** (1982), p. 193
- 7) 麻蒔立男: 薄膜の基礎 (1987), p. 108 [日刊工業新聞社]
- 8) 沼本 実: 表面技術, **40** (1989), p. 241
- 9) 和佐清孝, 早川 茂: スパッタ技術 (1987), p. 71 [共立出版]
- 10) 西田典秀, 横山文雄: 金属表面技術, **37** (1986), p. 36