

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760014

研究課題名（和文） 高圧熱処理技術によるアパタイト薄膜の作製と組成制御による新機能探索

研究課題名（英文） Development of the deposition tool using high pressure synthesis technique and tailoring of the novel property for the Apatite thin film

研究代表者

中根 茂行 (NAKANE TAKAYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：40354302

研究成果の概要（和文）：

本研究期間では、まず、超臨界二酸化炭素を用いた成膜技術の開発を行い、石英基板上に透明な TiO<sub>2</sub> 薄膜を成膜することに成功した。現在は、膜質の更なる高品位化を目指し、当該装置の改良に取り組んでいる。この改良で、世界的に見ても希少な独自の成膜技術が完成する予定である。また、上記技術をハイドロキシアパタイト(HAp)の成膜技術に発展させるため、超臨界二酸化炭素中の HAp を作製する条件探索を行った。その結果、高純度な HAp 試料を低温短時間で容易に作製できる条件を見出した。現在は、これらの成果をまとめる研究に取り組んでいる。

研究成果の概要（英文）：

This work succeeded in developing the deposition-technique applying supercritical fluid of the carbon dioxide (supercritical CO<sub>2</sub>), and in the deposition of TiO<sub>2</sub> thin film on the quartz substrate by using it. Now, further modifications are made for this deposition technique in order to improve the film-quality. This modification is expectable our technique to become quite unique and rare one in the world. Additionally, the study for the synthesis condition under the supercritical CO<sub>2</sub> atmosphere gave us low temperature and short time condition for obtaining the powder sample of the hydroxyapatite (HAp) and/or the related materials easily. The investigation for summarizing these results is now in progress.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 ・ 応用物性・結晶工学

キーワード：超臨界、成膜、アパタイト

## 1. 研究開始当初の背景

ハイドロキシアパタイト(HAp)に代表されるアパタイトは、骨や歯の主成分であることから生体親和性の高い材料として精力的な研究が行われている。また、通常のHApと異なる特徴的な性質を示す組成が見出せれば、生体内の情報を把握する化学センサーとしての活用にも期待できるので、こうした視点からの研究も行われている。ここで重要なのは、この構造を有する物質の魅力は、生体材料としての応用だけではとどまらないと思われる点である。その理由は、高いイオン貯蔵能を有する点にあり、 $A_{10}B_6C_2$  という組成の中では、A サイトには  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $La^{3+}$  等、B サイトには  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Si^{4+}$  等、C サイトには  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$  等が収納可能である。そして実際、例えば  $La_{10}(Si,Mg)_6O_{27}$  組成が高イオン導電体として有望であるなど、いくつかの興味深い報告もあり、「適切なイオン種を組み合わせることで、特徴的な物性を発現させることができれば、新奇機能性材料として生体材料分野に限らず様々な分野に活用できる可能性を秘めている」という発想のもと、生体材料、重金属イオン除去、光触媒、燃料電池など、多くの分野から注目されている。こうした試みは、セメントの構成成分として知られる  $12(CaO)7(Al_2O_3)$  において、元素置換や紫外線照射などによって物性を変化させ、超伝導や金属的な性質を発現させた研究に似ている。ただし、アパタイトの場合、このような思想の研究は、まだ発展途上の段階にあるのが実状で、当該物質に対する様々な研究結果は、上述の研究に対して多くの有用な知見を与えるものと思われる。そこで本研究では、アパタイト構造を有するHApに着目した。

機能性材料を議論する場合、材料本体の物性だけでなく、試料の形状やその作製方法も極めて重要である。特に、熱力学的に十分に安定な条件でないと作製できない多結晶体よりも、基板の格子定数や界面反応などの影響で準安定的な相の生成にも期待できる薄膜作製技術は、組成制御の自由度が高まることや、均質性や純度を制御した試料が得やすい等のメリットがあり、様々な分野で活躍している作製技術である。また、アパタイトのような試料を特定の素材上に成膜化する技術を開発した場合、その技術が複雑形状を有する素材の表面に人体に無害なアパタイトを均一にコーティングできるものであれば、単なるデバイス応用だけでなく人工骨や義歯のインプラント技術にも活用できる可能性が出てくるので非常に有意義である。現在、アパタイトの成膜技術としては真空系の物理蒸着装置や電気化学的手法が提案されているが、細部に対する均質性では、蒸着の一方位性や反応溶媒の表面張力などの影響

があり、成膜対象の形状が複雑化すると対応させるのが困難である。そこで本研究では、超臨界流体を使った成膜技術に注目した。超臨界流体は、主に分離・抽出などを専門とする化学工学の分野で利用されており、気体レベルの拡散性と液体レベルの高溶解性を併せ持っていることが大きな特徴である。また近年、この特徴に注目したいくつかの研究グループが、複雑形状を有する基板に対して細部まで均質で高密度な成膜を期待できるとして超臨界流体を化学反応場とする成膜技術の開発に着手し、先駆的な成果を報告している。しかし、超臨界流体を化学反応場とする成膜技術は、未だに確立されておらず、技術的なノウハウの大半は試作を行った各研究組織の内部にとどまっており、成膜した試料の純度や品質、作製条件などについても限られた情報しか明らかになっていないのが実状である。したがって、本格的な成膜技術として活用するには、関連研究者でも容易に再現できる状況にはないが、本技術の秘めた可能性は、先述したアパタイトへの応用にとどまらず、様々な機能性材料の成膜技術に応用にも期待できるなど、非常に有望であると思われる。また、技術的に発展途上の段階にあるため、更なる改良を施すこと余地も多く、超臨界流体を化学反応場とする成膜技術を開発する研究は、当該研究を進展させる上でも非常に有意義な研究と思われる。

そこで本研究では、研究過程で培う技術の発展性と、研究目的を達成する上での実用性の両面を考慮し、アパタイト構造を有する無機化合物を基板上に成膜することを目指して、超臨界流体を化学反応場とする成膜技術の開発を提案した。

## 2. 研究の目的

本研究ではまず、超臨界流体を化学反応場とする成膜技術の開発することを第一の目標とした。次に、HApなどのアパタイト試料を超臨界流体で作製する条件探索を行い、その結果を元に超臨界成膜技術によるアパタイト試料の成膜を実現させることを目指す。そして、構築した成膜技術を足掛かりとして、組成を制御した種々のアパタイト薄膜試料を作製・評価することで、アパタイト構造を骨格とするイオン性化合物の新機能性材料の探索を行えば理想的であると考えた。

## 3. 研究の方法

本研究ではまず、超臨界流体として比較的取り扱いが容易で安全性が高い二酸化炭素を採用した。この超臨界二酸化炭素を化学反応場とする成膜技術を構築するにあたっては、はじめに、試料空間として粉体や薄膜作

製が可能な容積を有する圧力容器を使った簡易的な超臨界合成装置を構築した。次に、この合成装置内に出発原料と基板試料を入れて基板上に目的試料の成膜が可能であるか否かを確認する実験を、様々な作製条件で試し、成膜の可否だけでなく、膜質の向上に対する課題などに関する情報を集めた。

続いて、上記実験の結果を元に、実現性が可能と見込める範囲で研究計画を見直し、成膜対象とする試料を、HApではなく、 $\text{TiO}_2$ とした。これは、組成がシンプルな試料の方がトライ・アンド・エラーで得られる実験結果について、期待通りの結果が得られない理由を、装置の問題なのか作製条件が悪いのか検証しやすいからである。また  $\text{TiO}_2$  は、HApと同様に生体親和性の高い材料であり、疑似体液中に浸すと  $\text{TiO}_2$  膜が HAp 膜に成長するなどの効果も報告されていることから、将来的に直接的な HAp の成膜ができなかった場合でも HAp 膜を作製できる可能性を担保しておきたかった狙いもある。加えて  $\text{TiO}_2$  は、半導体としても触媒としても有用な物質であり、関連物質の  $\text{ZrO}_2$  や  $\text{HfO}_2$  も含めれば非常に幅広い分野で研究されていることから、成膜化に成功し、十分な膜質さえ得られれば、HAp 膜が得られなくても、何らかの有意義な成果を模索できると考えたからでもある。

以上のように、成膜装置での直接的な HAp 成膜を回避し、試料形態を粉体とすることで、HAp を超臨界二酸化炭素中で作製するための条件探索を行った。ここでは、先に試作した超臨界合成装置を活用した。

その他、比較対象のために水熱合法でも HAp 試料を作製できるようにするため、作製条件の探索も行っている。

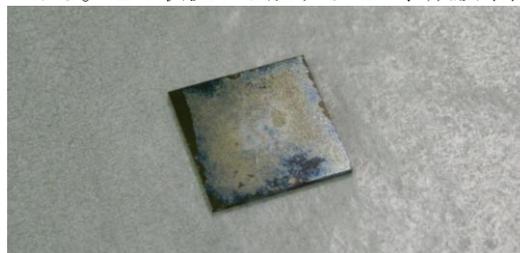
具体的な装置開発の場合、成膜用の反応容器の構造を考えて試作した。試作機を使って装置内に投入する試薬の種類や配合比率、操作するタイミングなどを、あれこれと試し、その手応えをフィードバックして、反応容器の部品や構造を見直し、改めて試行錯誤を行った。実際には、予算的な制約や時間的なロスも大きいので、大がかりな装置改良を何度も行うことはできず、細かい部品の改良や工夫をしながら、経験値を積み重ねることになった。

一方、HAp の作製研究は、上記成膜装置の合間（部品制作などで、成膜実験を行わない時期）に、初期の反応容器を取り付けて実験を行った。出発原料については、超臨界二酸化炭素に溶解しやすいベータジケトン類やヘキサフルオロアセチルアセトナート塩などを出発原料として成膜実験に結果を活かせるように焼成温度や時間について調べる。また、作製した試料は磁化率測定などを行い、有望な成果が出た場合には、機能性探索の研

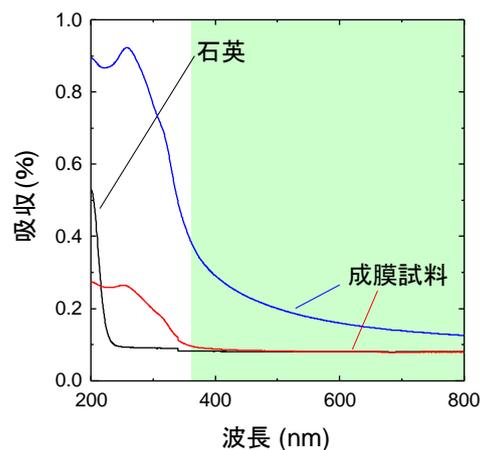
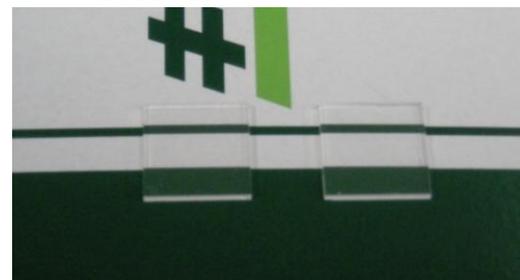
究としての展開を期待した。

#### 4. 研究成果

超臨界流体を化学反応場とする成膜技術の開発では、実験開始当初は写真のような膜質の低い試料しか得られなかった。写真はシリコン基板上に  $\text{TiO}_2$  の成膜を試みたものである。この状況から脱するため、成膜条件

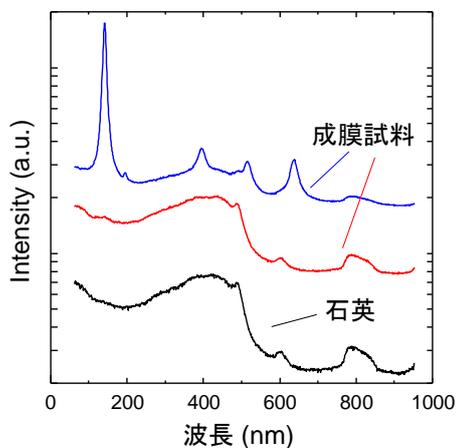


の見直しだけではなく、反応容器内部で試薬部と成膜部を分離させるなど装置自体の改良にも取り組んで膜質の向上に努めた。この作業は非常に泥臭く、装置の改良、動作確認、試作実験など、試料品質を目で確認するレベルの実験を繰り返す状態を1年以上続けることとなった。下の写真は、その結果得られた  $\text{TiO}_2$  薄膜の試料で、石英基板上に成膜したものである。左が成膜した試料で右は比較対象用の石英基板である。視覚レベルではほと



んど差異が見られない。写真の下に乗せた図はこれら2つの試料(黒線：石英基板、赤線：写真左の成膜した試料)と、少し厚めに成膜した試料(青線：厚成膜試料)を視外可視分光法で評価した結果である。この結果から推測すると、赤線で記した成膜試料のスペクトルは、

明らかに石英基板とは異なり、厚成膜試料と同種であることがわかる。ここで非常に興味深いことは、赤線で示した試料の透明度の高さである。図を見ると緑色で示した可視光領域では、石英と同レベルの非常に透明度を有することがわかる。一般的に  $\text{TiO}_2$  には酸素欠損が導入されやすく、完全酸化状態を得るのは極めて困難で、 $\text{TiO}_2$  薄膜も青みがかった試料しか作製できない。これに対して、本成膜試料は、可視光に対して透明な完全酸化状態に近い状態にある可能性が高く、超臨界二酸化炭素で成膜した  $\text{TiO}_2$  薄膜がバンドギャップがしっかりと開いた透明半導体として利用できる可能性を示している。これについて更に調べたのが、下図の、同じ試料の表面についてラマン分光で評価した結果である。厚

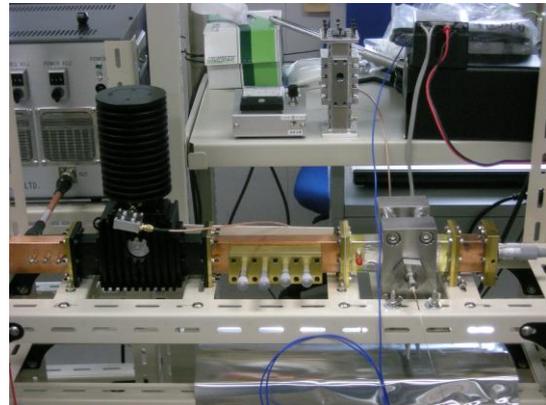


成膜試料が  $\text{TiO}_2$  特有のピークを示しているのに対して、比較した2試料には、 $\text{TiO}_2$  のピークが観測されていないことがわかる。赤線で記した試料に  $\text{TiO}_2$  のピークが観測できない理由は、膜厚の薄さと入射光(532nm)に対する完全透明性に起因するものであると考えられるため、上図も本手法で作製した  $\text{TiO}_2$  の透明度の高さを示す結果と思われる。

以上の結果は、非常に有望な成果であると思われるため、より慎重な検証が必要であると判断し、それに向けたデータ収集は続けている。これは、論文等による公表が遅れている大きな理由の一つであるが、可能な限り早い時期にそれらをまとめてこれらの成果を公表する予定であることは言うまでもない。

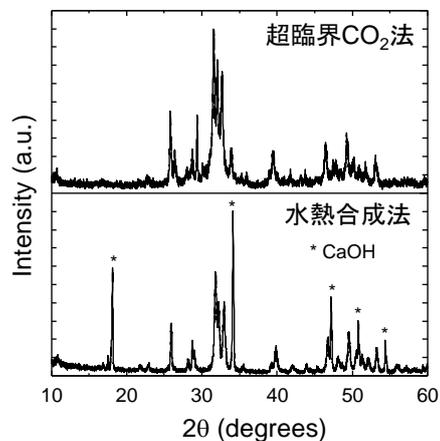
また、超臨界成膜技術の開発に関しては、現在は、成膜の再現性の向上と膜質の高品位化を目指し、更なる改良を施す実験に着手していることも言及したい。具体的には(1) 成膜対象の基板を圧力容器の外部から間接的に加熱するのではなく、内部から直接的に加熱する機構への改良や、(2) 試料成膜部にマイクロ波を導入する改良を目指しており、(1) 精密な温度制御や均質な成膜環境の維持が期待できるので、開発した超臨界成膜技術を

様々な薄膜試料を必要とする様々な分野の研究に投入できるようになることや、(2) 世界初となる 5.8GHz マイクロ波を超臨界流体内部に照射できる成膜装置の開発に成功することを見込んでいる(写真は試作機で、耐圧・照射試験には成功している)。今のとこ



ろ良好な手応えを感じており、先の研究成果と合わせて、よりインパクトの高い状態で論文等による公表を目指している。

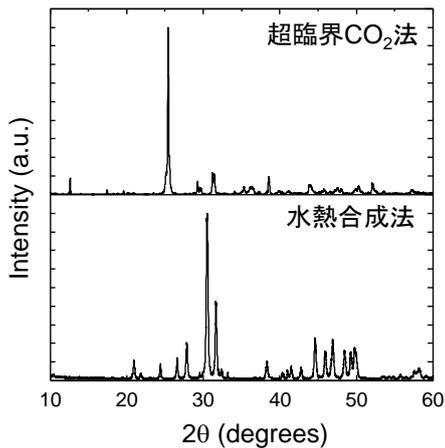
一方、開発中の成膜装置を、最終目標である直接的な HAp 成膜技術として利用するため、同時並行で HAp やその関連物質を作製するための条件探索に関する実験も進めてきた。その結果、超臨界二酸化炭素中で HAp の粉体試料を作製することに成功した。下図は、その代表的なデータである。超臨界  $\text{CO}_2$



下で作製した HAp の XRD は、図のようにほぼ単一相であるのに対して、水熱合成法で作製する試料には、多量の不純物相として、出発原料に使用した Ca 源が残る。本研究では、水熱合成法で作製する試料に対して、反応前後の PH 調整や反応容器内に分散する HAp 相を攪拌・分離処理を施す実験も行っており、水熱合成法でも適切な処理を行えば上図の結果よりも不純物相の少ないほぼ単一相の HAp が得られることは確認している。しかし、ここで強調したいのは、単一相を得る上での簡便性である。超臨界  $\text{CO}_2$  中では、Ca 源と

PO<sub>4</sub> 源を極少量の純水と共に反応容器内に投入し、150 度の 10MPa の超臨界 CO<sub>2</sub> 中に 30 分程度保持すれば、容器下部に析出した粉体が上図のようなほぼ単一相の HAp であり、体験的には水熱合成法よりも合成が容易であった。不純物相が析出しづらいということは、本実験のような粉体作製以上に成膜実験の際に重要となる知見である。また、HAp 作製条件が比較的低温短時間である点も重要であり、今後は、この作製条件を足掛かりに先の超臨界成膜装置を用いて薄膜試料の作製に発展させたいと考えている。

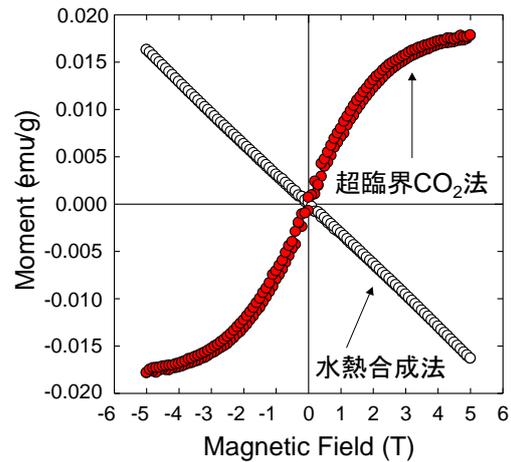
ただし、ここで得られたもう一つの知見として、元素置換の困難さを感じている。下図は、超臨界 CO<sub>2</sub> 法、水熱合成法でそれぞれ HAp の単一相が得られる条件で、ストロンチウムヒドロキシアパタイト：Sr<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> の作製を試みた結果の典型例である。ここでの違いは、Ca 源を Ca bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) から Sr bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) に (超臨界)、Ca(OH)<sub>2</sub> から Sr(OH)<sub>2</sub> に (水熱合成) 変更しただけである。この場合、水熱合成法



で得られた試料は、単一相の Sr-HAp である。図を見ると明らかなように、超臨界 CO<sub>2</sub> では、全く異なる物質しか得られない。この傾向については、作製条件をいろいろと変更してみたが改善が見られず、超臨界 CO<sub>2</sub> 中で、Ca-HAp 以外の HAp を作製するのは、非常に困難であると感じている。この点については、アパタイトを形成するには、リン酸イオンや水酸基イオンを定比に近い状態で取り込む必要があり、反応系の PH や、それに合わせた仕込み組成比などを制御する必要があると考えている。当然、出発原料の再検討なども重要で、本研究では時間的な都合でそこまで踏み込むことができなかったが、更なる研究が必要な当該研究の今後の課題と考えている。しかし、研究期間が短い本研究では、超臨界流体中での HAp 成膜と、元素置換等による HAp の新機能探索の両面を計画していたが、同一手法で 2 種類の研究を両立させる

のは困難と判断し、良好な結果が得られている上に第一目標でもあった前者の HAp 成膜に注力することにした。

最後に HAp の新奇物性についてであるが、上述のように元素置換試料を作製することが困難であったため、置換系の試料から特異な物性を見出すことはできなかった。しかし、一点、興味深いデータは得られている。下図は、超臨界 CO<sub>2</sub> 法と水熱合成法で作製した Ca-HAp の磁化の磁場依存性を比較したものである。これを見ると明らかなように、水熱



合成法で作製した HAp は、他の文献と同様に非磁性の性質を示すのに対し、超臨界 CO<sub>2</sub> 法で作製した HAp は強磁性、あるいは常時性的なヒステリシスを示している。XRD から求める格子定数でも、水熱合成法 ( $a = 9.437\text{\AA}$ ,  $c = 6.887\text{\AA}$ )、超臨界 CO<sub>2</sub> 法 ( $a = 9.479\text{\AA}$ ,  $c = 6.893\text{\AA}$ ) となっており、測定誤差等を加味して文献値 ( $a = 9.424\text{\AA}$ ,  $c = 6.879\text{\AA}$ ) と比較しても超臨界 CO<sub>2</sub> 法で作製した HAp に顕著な格子定数 (特に  $a$  軸) の伸長が見られており、これが磁性の差異に関係しているものと思われる。実際、水熱合成法と超臨界 CO<sub>2</sub> 法では、水酸基イオンや炭酸イオンなど、HAp に混入できるイオンの環境が大きく異なるので、こうした違いが生じていても不思議ではない。この現象は、磁性イオンを含まない Ca-HAp が発する磁性シグナルであり、欠損や配位子場等の影響による磁性現象の発現に関する発見の可能性も秘めており、物理的には大変興味深い。また、生体親和性の高い HAp で有害元素を含まない系で磁性を発現させることは、マーカーや癌治療などに対する医療応用の可能性も秘めており、有意義な展望を期待することもできる。したがって、期待する現象であれば、詳細な研究を要すると思われる。しかし、先述したように HAp は、非常にイオン交換能に優れた物質で、試料合成中の微量な不純物の混入などでも元素置換が起こる可能性は十分に考えられることから、本現象の検証についても詳細なデータを用いた慎重な議論が

必要であると考えている。こうした理由で、本現象については興味深い現象であることは認識しつつも、更なる検証が必要な将来的な研究課題と判断して、現段階での公表は控えている。慎重な姿勢で臨んで

(2)研究分担者 なし  
(3)連携研究者 なし

以上、装置開発では、まとまったデータになりにくいトライ・アンド・エラーの工程が多く、苦しい時期が続いたが、上記の通り、この状況は脱却して次の過程に入りつつあると感じており、現在は、成果の公表に向けたデータ収集の段階に移行している。一方、超臨界 CO<sub>2</sub> 下での HAp の合成については、現時点での必然性や新奇性を考慮すると、できれば成膜技術に結びつけるところまでは公表を待ちたいと考えているが、今後の展開次第では、これまでの結果を元に論文等の形でまとめることも想定している。

その他、超臨界 CO<sub>2</sub> で作製した HAp の磁性現象も、不純物等の影響を受けていない真なる現象であれば、発展性のあるシーズ研究課題を見出すことには成功したと言えるので、急がずに慎重に研究を継続したいと考えている。

本研究予算には、試行錯誤が多い装置開発などの当該研究を立ち上げ、遂行に当たる上では非常に有効で有り難い存在であったことは間違いなく、大変感謝している。これに対して申請者は、順調な進展を見込んで2年に短縮した研究計画で臨んだが、実際には東関東大震災や研究環境の変化、私的な問題の影響など、ペースを大幅に乱してしまい、正直なところ、研究の進行が遅れてしまった感は否めない。しかし、上述した成果はいずれも有意義で興味深いものであると信じており、論文等で近いうちに公表する計画がある。したがって、本報告書には間に合わなかったが、論文等には、当研究予算に対する謝辞を明記する所存である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

[図書] (計0件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

中根 茂行 (NAKANE TAKAYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者研究者番号：40354302