

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 5 月 11 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22791862

研究課題名（和文） 超弾性チタン合金への ECR プラズマ酸化による生体力学親和性インプラントの開発

研究課題名（英文） Forming titanium oxide on low young's modulus titanium alloy by ECR plasma oxidation for developing biomechanical implant

研究代表者

折居 雄介 (ORII YUSUKE)

東北大学・病院・助教

研究者番号：90549320

研究成果の概要（和文）：純チタンで確立している ECR プラズマ酸化でのチタニア膜の生成による表面改質を、生体骨とヤング率が近似するチタン合金においても酸化時の種々の条件を調整することにより、純チタンと同様にチタニア膜を成膜することに成功した。また、このチタニア膜上での細胞培養試験の結果、骨芽細胞分化の増大が明らかになった。これにより生体骨組織との機械的性質の調和を図りうるチタン合金への生体親和性を具備する表面改質が可能になった。

研究成果の概要（英文）：

After establishing the surface modification method of forming titanium oxide film on pure titanium surface by electron cyclotron resonance (ECR) plasma oxidation, we have achieved success in forming the same film on titanium alloy which young's modulus is close to human bone at various pressures and temperatures. Furthermore, cells culture showed that osteoblastic differentiation was also enhanced on this titanium dioxide film. It has the potential to become a surface modification method in improving the mechanical properties and biocompatibility of titanium alloy close to body bone tissue in implant-bone interface.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：インターフェイス、インプラント、チタン合金、超弾性、表面改質

1. 研究開始当初の背景
インプラント体に広く用いられるチタンは

静的な生体適合性、生体親和性を充たしてはいるが、以下の臨床上の大きな問題点が存在

する。

- (1) 生体骨の硬度、弾性と不調和のため、生体内での機能時（力的負荷時）の生体力学的な不整合、すなわち負のメカノバイオリジカルな反応の危険性

これは、骨のヤング率と近似する超弾性を有するチタン合金（Ti78.5mol%-Nb16mol%-Sn5.5mol%）を使用することにより解決される可能性がある。このチタン合金は人体や動物で安全であるチタン、ニオブ、スズの比率、熱処理を制御することにより超弾性を具備している。

- (2) 機能下での歪みの蓄積によるインプラント周囲組織、インプラント自体のメカニカルなダメージ

これは、チタン合金の表面改質による傾斜機能構造を付与することにより、解決される可能性がある。電子共鳴プラズマ（ECR プラズマ）酸化法による表面改質により純チタンでのチタン表面改質方法を確立している。ECR プラズマ酸化法は、他の酸化法と比較し早い成膜速度、段差被覆性、膜の高密度化が可能であり、なおかつ膜厚やナノ・マイクロ構造の任意なコントロールが可能である。チャンバー内を高真空状態にすることにより、酸化時の基板加熱温度を抑え、低温での安定した酸化膜作製を可能とする。そのため非常に簡便に、表面形状、表面性状をコントロールした密着度、強度、さらにバイオミネラライゼーション等の生体機能性に優れた酸化膜を低温・短時間で作製することができる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、歯科インプラントにとってのバイオマテリアル的な観点としての

- (1) 静的な要件である生体機能を発揮させる生体活性、生体機能性の付与

- (2) 動的な要件である機能時のメカノバイオリジカルな親和性の付与を

①骨と類似した機械的性質を持つ超弾性チタン合金（Ti-Nb-Sn 合金）

②ECR プラズマ酸化—酸化膜形成によるチタン表面改質により図り、インプラント体と生体との調和を可能とする新たなインプラント用バイオマテリアルの創製を提案するものである。

3. 研究の方法

(1) 酸化被膜の作製

基板には直径 8mm、厚さ 1mm で片面のみ鏡面研磨が施された円板状の超弾性 Ti-Nb-Sn 合金を使用した。酸化膜の作製は東北大学金属材料研究所に設置してある ECR プラズマ装置を用いた（図 1）。マイクロ波（実効電力 900W）に $8.5 \times 10^{-2} \text{T}$ の磁場を印加することにより ECR 条件を満足させて ECR プラズマを発生させた。酸化ガス流量は $50 \text{cm}^3/\text{min}$ 、全圧は 5.0×10^{-3} から $9.4 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 、酸化温度を赤外線ランプにより室温から 600°C に加熱した。酸化時間は 30min とした。酸化条件を表 1 に示す。

(2) 酸化膜の材料学的特性評価

各種条件下で作製した試料について、酸化膜の結晶構造を XRD を用いて、組成を EDS、微細構造を SEM、膜厚をオージェマイクロプローブ、表面粗さを非接触 3 次元測定装置を用いて評価した。

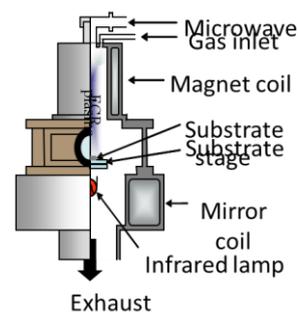


図 1 ECR プラズマ装置

表 1 ECR プラズマ酸化条件

マイクロ波	: 2.45GHz 900W
ECR 磁場	: $8.75 \times 10^{-2} \text{T}$
ミラー磁場	: $4.5 \times 10^{-2} \text{T}$
初期圧力	: $< 5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$
全圧	: $5.0 \times 10^{-3} \sim 9.4 \times 10^{-3} \text{Pa}$
プラズマガス Ar	: 0~25cm ³ /min
酸化ガス O ₂	: 0~25cm ³ /min
酸化時間	: 30min
基板加熱温度	: 室温~600°C

4. 研究成果

(1) ECR プラズマ酸化装置を用いた試料の作製と評価

ECR プラズマ酸化温度を室温から 600°Cまで変化させた時の酸化膜の SEM 像を図 2 に示す。酸化被膜の微細構造は基板加熱温度の影響を受けることがわかり、300°Cではほとんど変化しなかったが、600°Cでクレーター状組織の中に粒状組織が確認された。

図 3 に XRD 回折による結果を示す。ECR プラズマ酸化により生成された酸化膜の結晶構造は二酸化チタンの結晶構造で最も安定しているルチル型を示し、酸化温度の変化により酸化膜の結晶化度に差異が認められた。450°C以上でルチル相が得られ、温度の上昇に伴ってそのピーク強度は高くなった。

図 4 に ECR プラズマ酸化による表面粗さに及ぼす酸化温度の影響を示す。酸化温度が上昇するにつれ表面粗さが増加することがわかった。これらは、純チタン上に作製されたチタニア膜と同様の結果を示した。

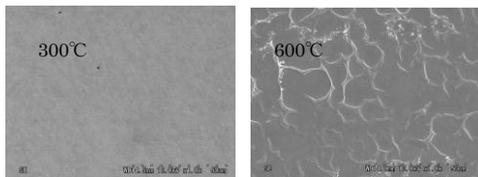


図 2 ECR プラズマ酸化後の基板表面の SEM 像

(酸化条件: 酸化時間 30min, 酸化温度 300°C, 600°C)

(2) 培養細胞を用いた *in vitro* での生体親和性の評価

細胞培養試験において、ST2 細胞を ECR プラズマ酸化被膜上に播種した際の時間経過による細胞増殖能を評価すると、培養日数の増加とともに増加した。また、骨芽細胞分化の初期の活性マーカーである ALP 活性は、播種後 3 日経過後から ECR 酸化被膜上で有意に高く、著しく増大することが明らかになった。

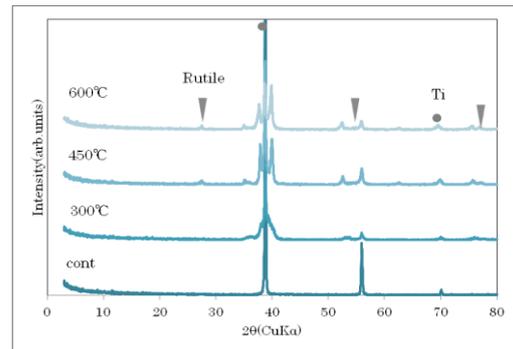


図 3 酸化膜の XRD による結晶構造

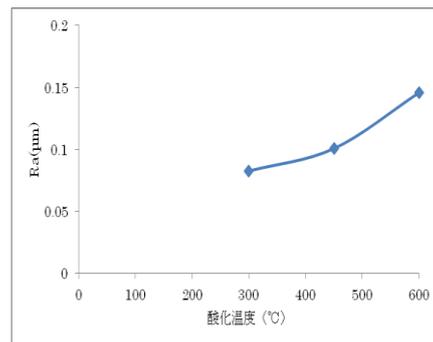


図 4 酸化温度が表面粗さに及ぼす影響

以上より生体骨組織との機械的性質の整合を図りうるチタン合金上における ECR プラズマ酸化による低温短時間での酸化被膜の生成は、生体内での安定性および生体活性向上に良好な影響を与える表面改質法であることが示唆された。

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 1 件)

藤川 亮 電子サイクロトロン共鳴プラズマ酸化による生体用金属材料 Ti-Nb-Sn 合金表面への ナノ構造付与 第 41 回日本口腔インプラント学会 2011 年 9 月 16 日～18 日 名古屋

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

折居 雄介 (ORII YUSUKE)

東北大学・大学病院・助教

研究者番号：90549320

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者