

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23592829

研究課題名(和文) 歯科用金属へのプラズマCVDによるチタニアコーティング - 白い金属を目指して -

研究課題名(英文) Preparation of Titania Coating on Dental metals by Microwave Plasma CVD -In Search of White Metal-

研究代表者

依田 正信 (Yoda, Masanobu)

東北大学・歯学研究科(研究院)・大学院非常勤講師

研究者番号：70005073

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)： 歯科用金属の白色化を目的として、最先端成膜プロセス技術の一つ、マイクロ波プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 成膜を応用し、純チタン、白金加金および高純度の白金基板を用い成膜実験を行った。生成されたチタニア膜はいずれの金属でもルチル型であった。純チタン、純白金試料における色調は成膜条件で違いが認められ、白色から灰白色になった。白金加金では含有する銀の影響で灰白色となった。いずれも良好な接着強度は得られなかった。今後の課題は、より接着強度が得られる条件を検討することである。

研究成果の概要(英文)： Metal is currently widely used in dentistry, but it has an aesthetic disadvantage because of its color. For the purpose of whitening of dental metal, titania film were prepared on a pure titanium, a dental gold alloy, and a pure platinum, by applying a microwave plasma CVD (Chemical Vapor Deposition) deposition technique.

Titania film produced was a rutile type at any metal. Some differences were observed in the film forming conditions, the films color on the pure titanium and the pure platinum were white to grayish white. Under the influence of the silver component, the films color on the gold alloy were grayish white. In all of the samples, the adhesive strengths were not enough. The future tasks are to examine the conditions for obtaining the good adhesive strength.

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：プラズマCVD 歯科用合金 チタニアコーティング

## 1 . 研究開始当初の背景

現在の歯科保険治療では、臼歯部は金属による鑄造歯冠修復物が適用であり、前装冠のような審美補綴は認められていない。審美回復を希望する患者は陶材焼付鑄造冠、オールセラミッククラウンなど私費診療を選択する以外に、経済的負担が大きいのが現状である。一方、前歯部では硬質レジン前装冠が健康保険に適用され広く臨床に応用されている。しかし、レジンと金属との結合力不足という大きな欠点のため、レジン - 金属界面の耐久性に大きな問題がある。レジン - 金属間の化学接着法が種々応用されているが、いまだにリテンションピースによる機械的維持も必要としているのが現状である。リテンションピースの存在は、鑄造後のメタルフレームの厚さ調整を不可能にしており、レジン層の厚さの確保を困難にしている。従って、レジン前装冠は色調再現性に関して大きな欠点を有している。

CVD (Chemical Vapor Deposition) とは金属化合物気体を基材表面に供給し、化学反応によってセラミックス膜を得る化学気相析出による成膜のことである。この成膜技術は主に工業界で用いられ、ICなどの製造過程で基板物質上に化学反応を用いて膜を堆積させる方法の一つである。CVDには、温度を上げて堆積させる「熱CVD法」、化学反応や熱分解を促進させるために光を照射する「光CVD法」、ガスをプラズマ状態に励起する「プラズマCVD法」などがある。

この成膜に用いられる材料は種々あるが、アルミナ、チタニアなどを皮膜の原料として使用すると、白い膜を形成することがわかっており、この皮膜は0.1mm以下で十分不透明であることが知られている。

研究代表者らのグループは、硬質レジン前装冠の金属 - レジン界面接着耐久性について、基礎的な研究を進めており、現在の化学的接着法にリテンションピースを併用しても、熱サイクルや繰返し荷重によ

る疲労試験を行うと、界面剥離が必ず発生し、その耐久性は不十分であることを明らかにしてきた。

このような背景の中、研究代表者らはCVD技術の歯科修復物への応用の可能性が非常に高いのではないかとこの着想に至り、本研究に関する基礎的検討を開始し、金銀パラジウム合金鑄造体に対する、チタニア皮膜生成実験を行った。励起エネルギーとして熱、レーザーを用いたものは、基板温度が高温となり、溶融、変形してしまうが、プラズマCVD法では、比較的低温状態で原料化合物を励起すること、目的とする白色の良膜を生成するために必要な、酸素分圧、成膜温度などの多くのパラメーターの最適化に成功した。

これらの研究成果を歯科臨床に応用するためには、金銀パラジウム合金以外の歯科用合金への応用、生成されたチタニア皮膜の基板金属との接着（界面）強度、基板金属色の隠蔽度（「白い金属」の程度）、生成皮膜の耐久性等について、さらなる研究を進める必要がある。

## 2 . 研究の目的

本研究目的は、これまでの研究成果をもとに、下記に示す問題点について明らかにすることである。

(1) 各種歯科用金属（純チタン、歯科用金合金、純白金）の平面試料表面へのプラズマCVD成膜条件と、金属との皮膜接着強度との関係を明らかにする。

(2) 金属色隠蔽効果を分光測色法による、基板金属色の隠蔽度（「白い金属」の程度）評価を行う。

## 3 . 研究の方法

(1) 成膜材料と成膜装置および成膜パラメーター

成膜原料は Ti(dpm)<sub>2</sub>(O-i-Pr)<sub>2</sub> (diisopropoxy dipivaloylmethanate titanium)、成膜装置はマイクロ波プラズマCVD(縦型 cold-wall 式 PECVD) 装置を用いた。

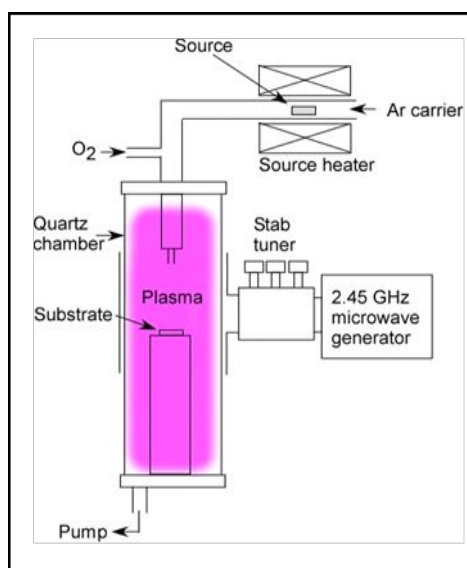


図1 マイクロ波プラズマCVD略図

図1に本研究で使用したPECVD装置の概略図を示す。装置は、ガス供給系、原料炉、排気系、マイクロ波発生部および反応室からなる。成膜原料をステンレス製容器に入れ、200℃の加熱炉に挿入して原料を気化させた。原料および基板ステージ近傍が所定の温度に達した後、Arキャリアガスを反応室内の原料導入ノズルから気化させた原料とともに、基板近傍に導入した。原料のArキャリアガスを50 cm<sup>3</sup>/min、O<sub>2</sub>ガスを50 cm<sup>3</sup>/minとし、さらにArガスを100 cm<sup>3</sup>/min導入し、全流量が200 cm<sup>3</sup>/minとなるようにした。基板ステージ内部にカートリッジヒーターを設置し、クロメル-アルメル熱電対(K型)を用いて基板ステージの温度を測定した。マイクロ波発生部は、マイクロ波発振用電源装置(NISSIN MPS-30W-DC-U)、導波管、位相整合機からなる。周波数2.45GHzのマイクロ波を導波管により反応炉内に導入し、プラズマを発生させた。マイクロ波の反射強度が最小になるように、位相整合機で調整をしながら20分間成膜を行った。

PECVD法では、プラズマの状態が成膜の重要な因子となる。プラズマは、マイクロ波出力( $P_M$ )、および成膜圧力( $P_{tot}$ )に大きく影響を受けることから、マイクロ波出力( $P_M$ )を0.8~1.2 kW、成膜圧力( $P_{tot}$ )を0.2~0.1 kPaに

変化させ成膜を行った。

## (2) 純チタンによる成膜実験

純チタン(JIS2種)を10 mm × 10 mm × 1 mmの大きさに切り出し、サンドブラスト処理、超音波洗浄後大気中にて乾燥した。

予備実験の結果、純チタン基板へ直接成膜した場合、チタニア膜は基板から容易に剥離したため、酸素分圧(約10 Pa)の雰囲気中にて10時間、温度800℃、850℃、900℃にて予備酸化を行い、緻密な酸化皮膜を基板に予め作製したものを実験試料とした。

## (3) 成膜試料の評価

### 成膜後の結晶相の分析

X線回折装置(Rigaku, RAD-C system)を用いて被膜のX線回折強度を調べ、予備酸化後および成膜後の結晶相を同定した。

### 成膜試料の測色

生成皮膜による基板の金属色の隠蔽度及び白色の程度を測定するために、高速分光光度計(CMS-35FS 村上)を用いて色調を測定した。D65光源、2度視野にて直径3mmのプロープ(センサー)を用いCIE L\*a\*b\*表色系による分光測色を行った。各試料につき3回測定し、その平均値をその試料の色調とした。また標準白色板および予備酸化前のチタン基板についても、各試料と同じ条件で測色した。各条件における3試料の平均値について、それぞれ予備酸化前の基板試料との色差 $E_1^*$ および標準白色板との色差 $E_2^*$ を算出した。

### 被膜の付着強度評価

セラミックスコーティングの付着強度評価法(ISO-26443)に基づき、生成皮膜の付着強度を評価した。デジタルロックウェル硬度計(FUTURE-TECH FR-1e)を用い、被膜の表面に588.6 N(60 kgf)の一定の力で圧痕を付け、その周囲の膜の状態を光学顕微鏡にて倍率100倍にて観察し、付着強度を以下の4段階に分け評価した。Class0: クラックも剥離もなく、最も付着強度が強い状態。

Class1: 剥離がなく、短いクラックが発生している状態。

Class2: クラックの有無に拠らず、部分的に剥離が発生している状態。

Class3: 大きく剥離している状態。

Class0 ~ 1 は比較的良好な付着状態であることを示す。Class2 ~ 3 は良好とはいえない付着状態を示す。

#### 皮膜の組織観察

試料表面の微細組織を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM, HITACHI:S-3100H, 加速電圧; 10 kV) により観察した。

(3) 白金加金および純白金による成膜実験  
純チタンと同様の方法でチタニア成膜実験を行った。なお、予備実験の結果これらの金属では予備酸化は行わなかった。

### 4. 研究成果

#### (1) 純チタン試料の結果

##### 結晶相同定

基板の予備酸化後においては、いずれの条件においても、主要な生成物としてルチル型チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) および  $\text{TiO}$  が認められた。また、成膜後のいずれの条件においても同様に、主要な生成物としてチタニア(ルチル型)が認められた。代表的な例として、 $T_{\text{oxid}} = 850$  ,  $P_{\text{tot}} = 0.2 \text{ kPa}$  ,  $P_{\text{M}} = 1.0 \text{ kW}$  にて成膜後の X 線回折図形を図 2 に示す。予備酸化後と成膜後は、生成するのは主にチタニア(ルチル型)であったが、成膜後はチタニアが 200 面に強く配向した。

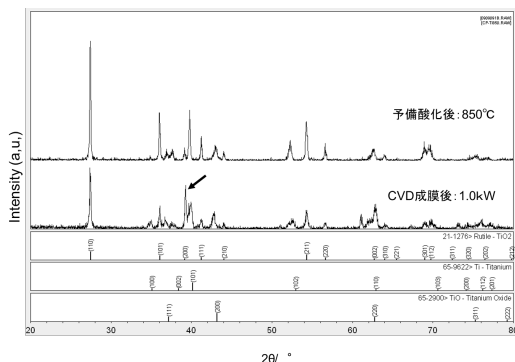


図 2 成膜後の X 線回折図形の 1 例

### 色調測定

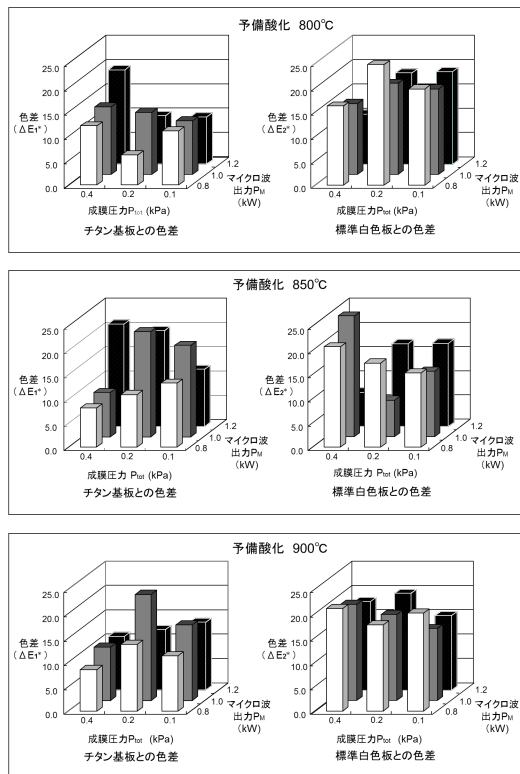


図 3 基準色調と試料との色差  $E^*$

各予備酸化温度における試料とチタン基板および標準白板との色差  $E^*$  を図 3 に示す。チタン基板との色差  $E_1^*$  が大きいほど、より金属色を隠蔽し、標準白板との色差  $E_2^*$  が小さいほど標準白板に近い色調である。本実験で  $T_{\text{oxid}}, P_{\text{M}}, P_{\text{tot}}$  をそれぞれ変化させた値の範囲では、 $T_{\text{oxid}} = 850$  ,  $P_{\text{tot}} = 0.2 \text{ kPa}$  ,  $P_{\text{M}} = 1.0 \text{ kW}$  および  $850$  ,  $P_{\text{tot}} = 0.4 \text{ kPa}$  ,  $P_{\text{M}} = 1.2 \text{ kW}$  の条件で成膜したものが、チタン基板との色差  $E_1^*$  が大きく、標準白板との色差  $E_2^*$  が小さく両者の差が大きい結果を示した。このことから、本実験では、この条件で最も金属色を隠蔽し、より白色に近い被膜が得られた。

#### 付着強度評価

本実験においては、Class 0 に分類される試料結果は得られなかった。

予備酸化温度 800 における試料 27 枚中 Class 1 は 3 枚、Class 2 は 13 枚、Class 3 は 11 枚であった。予備酸化温度 850 における試料 27 枚中 Class 1 は 5 枚、Class 2 は 4 枚、Class 3 は 18 枚であった。予備酸化温

度 900 における試料 27 枚中 Class 1 は 1 枚, Class 2 は 7 枚, Class 3 は 19 枚であった. 代表的な試料の写真を図 4 に示す.

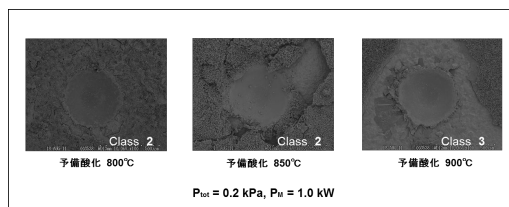


図 4 付着強度評価写真の代表例

$P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  において  $T_{oxid} = 800$  および  $850$  では, 剥離は予備酸化被膜と PECVD により合成した膜の界面にて起こったが,  $T_{oxid} = 900$  では予備酸化被膜と Ti 基板の界面に剥離が起こった. これは,  $T_{oxid} = 900$  にて得られた酸化被膜が厚く, 界面応力が大きいためであると考えられる. また,  $T_{oxid} = 850$  においては,  $P_M$  の上昇につれ, 膜の剥離は Class1 から Class3 へと変化し, 剥離面積も大きくなり, 膜と基板の付着強度が低下した.  $P_M$  の上昇により, プラズマ密度が上昇し, チタン原料ガスがさらに活性化され, また基板温度も上昇するため, チタニア膜の成膜速度が上昇し, PECVD により合成した膜と予備酸化被膜との間に, 引張応力が生じ, 剥離しやすくなったと考えられる. 従って,  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 0.8 \text{ kW}$  のものが比較的良好な Class1 を示した.

#### 微細組織観察

種々の条件で生成した膜の SEM 像観察の結果,  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 0.8$  および  $1.2 \text{ kW}$  では, 針状の結晶組織が見られた.  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  では, 等方性の結晶組織が見られた.  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  の条件では,  $P_{tot} = 0.1 \text{ kPa}$  では細かな結晶が重なった組織を示し,  $P_{tot} = 0.4 \text{ kPa}$  では針状の結晶組織を示した.  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  の条件では,  $T_{oxid} = 800$  では粒状の結晶組織が観察されたが, 結晶同士は密着していなかった.  $T_{oxid} = 900$  では, 短冊状の結晶組織が観察され, 結晶同士が密着して結合してはいなかつ

た.  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 0.8 \text{ kW}$  および  $T_{oxid} = 800$ ,  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  で合成した膜は比較的緻密ではないため, Ti 基板および予備酸化被膜との引張応力も小さいと思われる. そのため Fig.7 に示すように, 剥離面積が小さく, 付着強度が高いと考えられる.

#### (2) 純チタン試料における色調と強度との関連

色調測定の結果から,  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_{tot} = 0.2 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  および  $850$ ,  $P_{tot} = 0.4 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.2 \text{ kW}$  の条件で成膜したものが, 最も良好な結果を示したが, この条件の試料では付着強度評価の結果はいずれも Class2 または Class3 であり, 良好な付着状態ではなかった. これは, 被膜の膜厚が厚いほど金属色を隠蔽するためには有利ではあるが, 被膜の厚さが厚くなることにより, 膜自体が破壊されやすくなったと考えられる. 成膜圧力が高く, マイクロ波出力が大きくなるほど付着強度が下がる傾向が見られたことから, 良好な付着強度を得るためには, 適度に低い成膜圧力, かつ弱いマイクロ波出力で成膜する必要が示唆された. 本実験条件の範囲では,  $T_{oxid} = 850$ ,  $P_{tot} = 0.4 \text{ kPa}$ ,  $P_M = 1.0 \text{ kW}$  において比較的良好な付着状態が得られた. しかし同条件では, チタン基板との色差は小さく, かつ標準白色板との色差が大きいため, 金属色の隠蔽度および白色化は, 十分ではなかった.

本実験ではチタン基板の金属色を隠蔽し, 標準白色板により近い白色を得るためには比較的高い成膜圧力で強いマイクロ波出力が, 良好な付着強度を得るためには比較的低い成膜圧力低いマイクロ波出力が必要であることがわかった.

#### (3) 白金加金試料の結果

歯科用金合金である白金加金 (金 70, 銀 4.7, 白金 6.0, 銅 19, その他: イリジウム) 表面へのチタニアコーティングを試みた. 純

チタン表面への成膜条件を基に、マイクロ波出力、成膜圧力を各3段階に変化させ、プラズマCVDコーティングを行った。コーティング後の試料について、X線回折による結晶相同定、高速分光光度計による測色、SEMによる微細組織観察を行った。

その結果、結晶相はいずれの条件においても、主要な生成物としてルチル型チタニアおよびTiO<sub>2</sub>が認められた。測色結果では、白金加金は表面にチタニア皮膜が生成されているもののその色調はチタニア本来の白色ではなく灰白色であり、金属色を十分に遮蔽しているとはいえない結果であった。これは、当分野で今までに行った、金銀パラジウム合金を基板とし実験を行った際の結果同様であり、基板に銀が含まれていることが、原因と思われる。SEMによる観察では、等方性の結晶組織が観察されたが、結晶構造が粗造であり組織的にはまだ脆弱であった。

以上の結果から、白金加金を基板とした場合も、合金に含まれる銀(Ag)がマイクロ波プラズマCVDによるチタニアコーティングによる白色化の阻害因子と考えられた。

#### (4) 純白金試料の結果

高純度の白金(99.99%以上)基板に対し、マイクロ波出力(PM)を0.8 kW, 1.0 kW, 1.2 kW, および成膜圧力(Ptot)を0.1 kPa, 0.2 kPa, 0.4 kPa とし、各組み合わせの条件下で、プラズマCVDコーティングを行った。コーティング後の試料についてX線回折による結晶相同定、高速分光光度計による測色デジタルロックウェル硬度計による付着強度の評価、SEMによる微細組織観察を行った。

X線回折による結果はいずれに条件においても生成されていたのは主にルチル型のチタニアであった。測色結果では、すべての条件にて金属表面にチタニア膜が生成されており金属色を遮蔽する結果得られた。しかし、白色というよりは灰白色に近い色調であった。接着強度は低く、ロックウェル試験によ

る付着強度評価においてマイクロ波出力(PM)0.8 kWの条件のものでは評価分類class3、マイクロ波出力(PM)1.0 kW, 1.2 kWの条件ではclass2の評価であった。SEMによる微細組織観察では比較的緻密な結晶が見られるが、組織的にはまだ脆弱であり、十分であるとは言えない。

以上より、金属色を遮蔽するという観点ではある程度の成果が得られた。しかし、接着力が不十分であり今後の課題として検討を要する。

#### 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1件)

奥平 泰久, 塗 溶, 後藤 孝, 丸森 亮太郎, 依田 正信, 佐々木 啓一, マイクロ波プラズマCVD法によるチタンへのチタニアコーティング 粉体および粉末冶金, 査読有, 59, 2012, 425-429.

DOI: 10.2497/jjspm.59.425

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

依田 正信 (YODA, Masanobu)

東北大学・歯学研究科・大学院非常勤講師  
研究者番号: 70005073

##### (2) 研究分担者

丸森 亮太郎 (MARUMORI, Ryotaro)

東北大学・歯学研究科・大学院非常勤講師  
研究者番号: 80534065

奥平 泰久 (OKUDAIRA, Yasuhisa)

東北大学・大学病院・医員

研究者番号: 80634534