

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26560235

研究課題名(和文)光反応活性場での強配向成長によるチタン酸カルシウム系生体活性膜の創製

研究課題名(英文)Highly oriented growth of bioactive calcium titanate film under laser-activated field

研究代表者

且井 宏和 (KATSUI, Hirokazu)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70610202

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高強度レーザー照射における化学気相析出(レーザーCVD)により微細組織や結晶配向性を制御したCa-Ti系複酸化物の生体活性膜を創製することを目的とした。成膜温度がCaTiO₃膜の配向、微細組織および成膜速度に及ぼす影響を調べ、(011)や(101)に強配向し、ピラミッド状や四角形の特異なファセット組織を持つCaTiO₃膜が高速成長することを明らかにした。また、Ca/Ti原料供給比を調整することでRuddlesden-Popper構造のCa_{n+1}Ti_nO_{3n+1}膜をTi基材上にコーティングすることができ、擬似体液に浸漬することで高いリン酸カルシウム形成能を示すことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to prepared Ca-Ti-O system compound films and to control their microstructures and crystal orientations by using a chemical vapor deposition technique operated under high-power laser irradiation, called laser CVD. The effects of deposition temperature on oriented textures of CaTiO₃ films were investigated. We found that CaTiO₃ films with strong orientations to (011) and (101) were grown at significantly high deposition rates, forming unique microstructures such as pyramidal and square facets. Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1} films with the Ruddlesden-Popper type crystal structure were deposited on Ti substrates. The Ca_{n+1}Ti_nO_{3n+1} films exhibited high formability of calcium phosphate precipitates by the immersion in simulated body fluid.

研究分野：生体材料

キーワード：チタン酸カルシウム 生体活性コーティング レーザーCVD 微細組織 高速成膜 結晶配向性 長周期構造

1. 研究開始当初の背景

人工骨・関節材や歯科インプラント使用される Ti 基材は、その表面にリン酸カルシウムなどの生体活性セラミックス膜をコーティングすることで骨結合性を向上でき、人体に埋入してから骨と結合するまでの時間を短縮できる。Ti インプラントへの生体活性膜のコーティングは、主にプラズマ溶射法やゾルーゲルにより研究され、ハイドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) をはじめとするリン酸カルシウム膜が一部実用化されている。しかしながら、Ti 表面にアパタイトを直接形成する場合、チタンとアパタイトの結合強度が弱く界面破壊が生じることや、結晶性が低いアパタイト自身の脆弱性による破壊や溶出による消失の可能性がある。これに対して、チタン酸カルシウム (CaTiO_3) は擬似体液に浸漬することで、その表面に HAp が析出する。 CaTiO_3 は低 pH でも安定であり、擬似体液中では高い HAp 形成能をもつことが報告されている。

化学気相析出プロセス (CVD) は基材と強固に密着した膜を合成でき、配向成長や特異な膜組織を発現できる。一般に、CVD は高温プロセスとされるが、本研究では、強い光を照射による反応活性場で気相成長することで、基材を比較的低温に保つことができ、しかも高速成膜を可能とする。骨形成過程の材料表面での溶解再析出や、材料内の原子やイオンの輸送挙動は、結晶構造や組織に強く依存するが、生体活性膜の配向や膜構造と生体活性の相関は不明な点が多い。また、Ca-Ti 系複酸化物には、長周期構造を持つ $\text{Ca}_{n-1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ (Ruddlesden-Popper 化合物) が室温で安定に存在できるが、合成が難しく、既往の生体材料研究においてはほとんど調べられていない。本研究では、この光反応活性場での気相成長プロセスにより、配向や組織を制御し、骨結合性に有利な膜構造の Ca-Ti 系複酸化物膜を Ti 金属基材上にコーティングできると着想した。

2. 研究の目的

本研究では以下の 2 点を主要課題とした。

【課題 1】Ca-Ti 系複酸化物膜の強配向成長および結晶相・組織制御プロセスの確立：レーザーCVD により一軸配向性や特異ナノ組織を有する CaTiO_3 および $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ の合成プロセスを確立する。

【課題 2】Ti 金属基材へのコーティングと生体適合性：課題 1 で得られる知見を、金属基材上へのコーティングへと展開し、特異な膜構造と骨結合性の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

CaTiO_3 膜の合成には、Nd:YAG レーザー(波長: 1064 nm)を備えたコールドウォール式の CVD 装置を用いた (図 1)。Ca(dpm)₂ (bis-divaloylmethanato calcium) と

Ti(O-i-Pr)₂(dpm)₂ (titanium diisopropoxide dipivaloylmethanato) を Ca および Ti の前駆体とした。原料電気炉にて加熱し、それらの蒸気を Ar キャリアガスとともに CVD 反応炉に輸送した。このとき、Ca および Ti の供給モル比 ($R_{\text{Ca/Ti}}$) は 0.1-3.0 であった。酸素ガスは、前駆体蒸気とは別の配管から CVD 反応炉に導入し、基材直上のノズルで前駆体蒸気と混合し、基材表面に輸送した。基材には AlN 板 ($8 \times 8 \times 0.5$ mm) を使い、323-873 K に加熱したホットステージ上に設置した。基材の成膜面には、合成石英窓を介して Nd:YAG レーザーを照射した。レーザー強度 (P_L) は 60-200 W、このときの成膜温度 (T_{dep}) は 785-1190 K であった。成膜中の CVD 反応炉内の圧力は 400-800 Pa に保ち、成膜時間は 600 s とした。

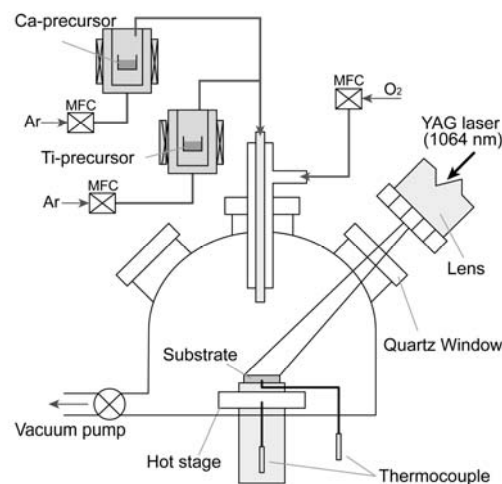


図 1: レーザーCVD 装置の概略図

作製した CaTiO_3 膜の形成相は X 線回折法 (XRD; θ -2 θ , Ultima IV, リガク) により同定した。膜の配向度は回折ピーク強度から Harris の配向度、TC、を用いて評価した。なお、配向度 TC が 1.0 の場合は、無配向であり、TC = 10 で完全配向を示す。 CaTiO_3 膜の微細組織は走査型電子顕微鏡 (SEM; S-3400、日立ハイテクフィールドイニング) および透過型電子顕微鏡 (TEM; 2100-HR、日本電子) を用いて観察した。結晶構造は構造可視化プログラム VESTA を用いて描写した。

4. 研究成果

成膜温度が CaTiO_3 膜の XRD 図形に及ぼす影響を図 2 に示す。成膜温度 795 K では、 $2\theta = 41.0^\circ$ の (022) 回折ピーク強度が著しく高く (図 2(a))、(011) に強配向した CaTiO_3 膜が成長した。ここで、(220) 回折 ($2\theta = 40.7^\circ$) は (022) 回折の低角側に近接するが、明確に分離することが難しく、本研究では、 $2\theta = 41.0^\circ$ のピークを (022) と指数付けした。一方、成膜温度 935 K (図 2(b)) では、明確な回折ピークは $2\theta = 23.2^\circ$ の (101) および $2\theta = 47.5^\circ$ の (202) であり、(101) 配向した CaTiO_3 膜が形成した。成

膜温度がさらに高温の 1082 K では (図 2(c))、粉末 XRD 図形と近いパターンであり、特定の配向を持たない CaTiO_3 膜が形成した。 CaTiO_3 膜の配向度 $TC(022)$ および $TC(101)$ に及ぼす成膜温度の影響を図 3 に示す。成膜温度が比較的低温の 800 K 以下では、 CaTiO_3 膜の $TC(022)$ は 8 以上であった。成膜温度の上昇にともない、約 820 で $TC(022)$ が 1-2 に低下し、同時に $TC(101)$ が著しく増加した。成膜温度が約 900-1050 K では $TC(101)$ が 9 を超え、935 K で最大値 9.4 であった。さらに 1050 K 以上の高温の場合、 $TC(022)$ および $TC(101)$ は 2 以下であり、無配向の CaTiO_3 膜が成長した。

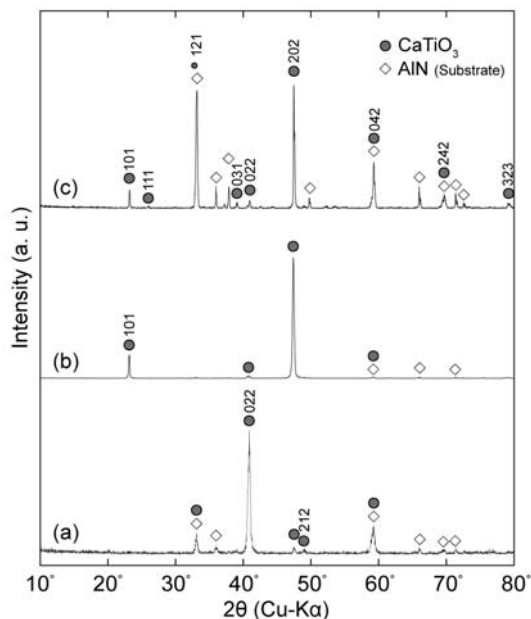


図 2 : 成膜温度が CaTiO_3 膜の XRD 図形に及ぼす影響。

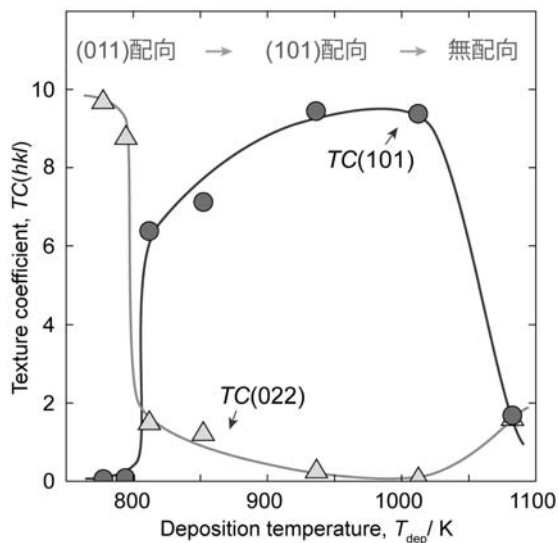


図 3 : 成膜温度が CaTiO_3 膜の配向度に及ぼす影響。

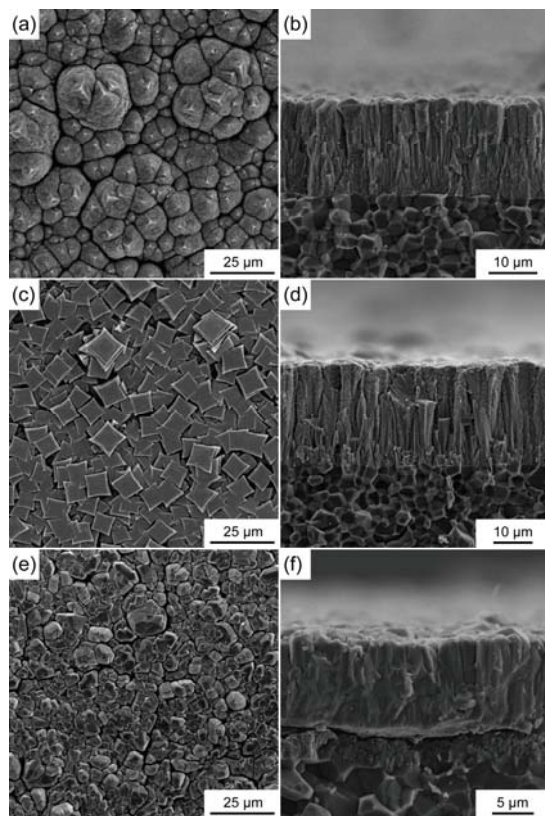


図 4 : 異なる方位へ配向した CaTiO_3 膜の微細組織。(a)および(b): (011)配向、(b)および(c): (101)配向、(e)および(f): 無配向。

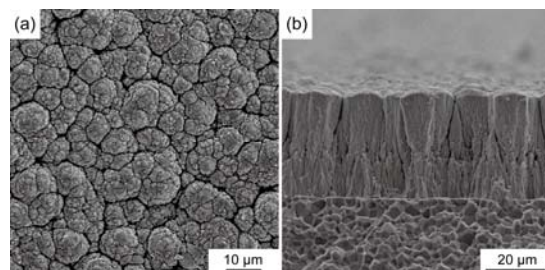


図 5 : Ca および Ti の供給モル比を 1.6 として合成した $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜の微細組織。

図 4 には、(011)および(101)に配向した CaTiO_3 膜と無配向の CaTiO_3 膜の表面および断面微細組織を示す。(011)配向した CaTiO_3 の表面はピラミッド状のファセットをもったコーン状組織が形成した (図 4(a))。(101)配向した CaTiO_3 の表面は四角形ファセットが成長した (図 4(c))。これら配向度の高い CaTiO_3 膜の断面は柱状構造であった (図 4(b)および(d))。一方、無配向の CaTiO_3 膜の表面はランダムな自形を持つグレインが緻密に成長した (図 4(e)および(f))。Ca および Ti の供給モル比を 1.6 として合成した $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜の微細組織を図 5 に示す。数 μm から 10 μm 程度のカリフラワー組織が形成した。これら、 CaTiO_3 膜および $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜の成膜速度は最大で 225 $\mu\text{m h}^{-1}$ に達し、これは従来の熱 CVD の 10 倍以上であった。

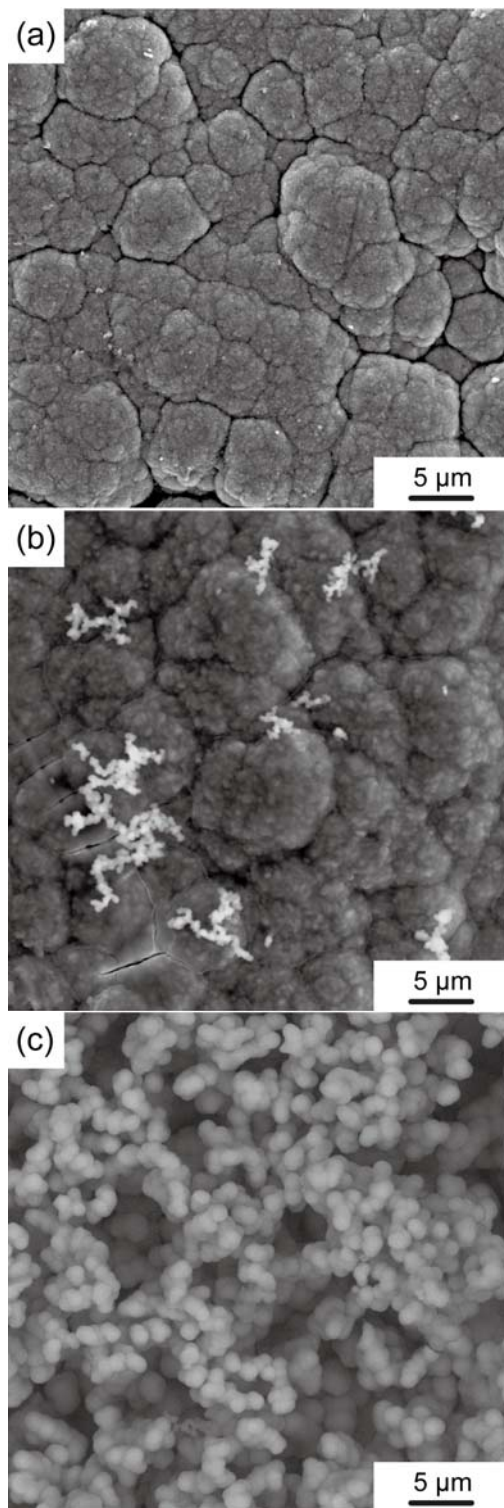


図 6 : Ti 基材上に合成した $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜のハンクス溶液浸漬前後の微細組織。(a): 成膜後、(b): ハンクス溶液浸漬 1 日後、(c): 3 日後。

このように本研究では、レーザーCVDの各種パラメータがコーティング膜の結晶相や微細組織に及ぼす影響について、熱的に安定で加工性の良い AlN 基材を用いて広範に調べた。その結果、レーザーCVDでは成膜温度により CaTiO_3 膜の配向性を制御できる一方、Ca および Ti の供給モル比を制御することで $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜を合成できることを明らかに

した。得られた知見から、Ti 基材への Ca-Ti 系複酸化物コーティングを行い、擬似体液への浸漬による微細組織変化を調べた。図 6 には、Ti 基材上に合成した $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜のハンクス溶液浸漬前後の表面微細組織を示す。成膜のカリフラワー状組織 (図 5(a)) は 1 日間の浸漬により粒界が不明瞭になり、 $1\ \mu\text{m}$ 以下のリン酸カルシウムが析出した (図 5(b))。さらに 3 日間の浸漬後には表面全域がリン酸カルシウムの析出物で覆われた (図 5(c))。一方、Ti 基材上に合成した CaTiO_3 膜ではハンクス溶液浸漬 (3 日間) による顕著な変化はみられなかった。これまで、チタン酸カルシウムの生体活性コーティングでは CaTiO_3 に関するものが多く報告されているが、 $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜のものはほとんどない。本研究では、レーザーCVDにより層状長周期構造を持つ $\text{Ca}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ 膜が擬似体液中における高いリン酸カルシウム形成能を持つことを明らかにした。

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 3 件)

① 且井宏和、熊谷友希、後藤孝、レーザーCVDによる CaO リッチ組成のチタン酸カルシウム膜の高速合成と擬似体液浸漬による微細組織変化、粉体および粉末冶金、査読有、2016 年、印刷中

② 且井宏和、熊谷友希、後藤孝、レーザーCVDによる高配向チタン酸カルシウム膜の高速成長、粉体および粉末冶金、査読有、63 巻、2016、123-127

DOI: 10.2497/jjspm.63.123

③ T. Goto and H. Katsui、Chemical vapor deposition of Ca-P-O film coating、Interface Oral Health Science 2014、査読有、2014 年、103-115.

DOI: 10.1007/978-4-431-55192-8_9

[学会発表] (計 5 件)

① 且井宏和、浦家大地、後藤孝、レーザーCVDによる CaAl_2O_9 生体活性膜の微細組織、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 03 月 16 日、早稲田大学西早稲田キャンパス (東京新宿区)

② 浦家大地、且井宏和、後藤孝、レーザーCVDによる Ca-Al-O 膜の高速合成、第 54 回セラミックス基礎科学討論会、2016 年 1 月 8 日、アバンセ(佐賀県立男女共同参画センター) (佐賀市)

③ H. Katsui、T. Goto、Bioactive coating of calcium aluminate film by laser CVD、The 10th International Workshop on Biomaterials in Interface Science (Innovative Research for Biosis-Abiosis Intelligent Interface Summer Seminar 2015)、2015 年 8 月 5 日、バーデン家 壮鳳 (宮城蔵王町)

④ 浦家大地、且井宏和、後藤孝、レーザー CVD による $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系複酸化物膜の合成と擬似体液中の微細組織変化、日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会、2015 年 10 月 17 日、米沢市市民文化会館（山形県米沢市）

⑤ H. Katsui、T. Goto、Bioactive coating of calcium aluminate film by laser CVD、Preparation of Ti-rich calcium titanate film by laser chemical vapor deposition (Innovative Research for Biosis-Abiosis Intelligent Interface Summer Seminar 2014)、2014 年 8 月 27 日、ロイヤルホテル（宮城蔵王町）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

且井 宏和 (KATSUI、Hirokazu)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：70610202