

アブレーション化学種と雰囲気ガスの反応が ハイドロキシアパタイト薄膜の表面形態と Ca/P 比に及ぼす影響

Influence of chemical reaction between ablated species and atmospheric gas on the surface morphology and the Ca/P ratio of hydroxyapatite thin films

○(M2)長谷川 司¹、橋本 典也²、西川 博昭³

(1. 近大院生物理工、2. 大阪歯科大、3. 近大生物理工)

○(M2)Tsukasa HASEGAWA¹, Yoshiya HASHIMOTO², Hiroaki NISHIKAWA³

(1. Grad. Sch. B.O.S.T., Kinki Univ., 2. Osaka Dental Univ., 3. B.O.S.T., Kinki Univ.)

E-mail: nishik32@waka.kindai.ac.jp

【はじめに】 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ハイドロキシアパタイト、HA) 薄膜をインプラント表面にコーティングすることで、早期骨形成が実現される。HA は生体内に埋入する際、化学組成が $\text{Ca/P} = 10/6 \sim 1.67$ からズレると、生体内で速やかに溶解してしまうため、HA を薄膜化するうえで $\text{Ca/P} \sim 1.67$ を保持することは非常に重要である。これに対して我々は、薄く緻密で固着強度が高く、しかもターゲットの組成に近い薄膜を得られるとされているパルスレーザ堆積(PLD)法が HA の薄膜化に有効であると考え、化学量論的 Ca/P 比を持つ高品質 HA 薄膜の作製について研究を進めている。

これまでに、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 単結晶基板上に作製した HA 薄膜の表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察した結果、低フルエンスの場合には高フルエンスでは見られない多数の大きなパーティクルが堆積し、パーティクル間は基板と同程度の極めて平坦な表面形態を示すことが分かった。また X線光電子分光(XPS)による化学組成測定結果より、低フルエンスの場合には多量の Al が検出され、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板表面が完全には被覆されていないと考えられる。これらの結果より、低フルエンスの場合には①アブレーションによるパーティクルの発生が増加する、②フルエンスが低い場合には一般にアブレーション化学種の運動エネルギーが低下するため、質量の小さな原子状化学種は雰囲気ガス分子に散乱されて基板に到達できず、質量の大きなパーティクルのみが堆積する、の2点が示唆される。さらに、HA 薄膜堆積中に導入している $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気ガス圧が 50 Pa および 5 Pa の場合について HA 薄膜の表面形態を比較したところ、低圧力においては①低フルエンスにおける大きなパーティクルは高圧力の場合と同様に発生する、②基板と同程度の極めて平坦な表面は見られない、という結果を報告した。すなわち HA 薄膜の表面形態はアブレーション化学種と雰囲気ガス分子の衝突に影響を受けることが分かる。これらの結果をもとに今回は、物理的な衝突による散乱だけではなく、衝突に伴う化学反応に注目して研究を進めた。具体的には雰囲気ガスに希ガスである Ar を用い、 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気ガスの結果と比較することで、アブレーション化学種と雰囲気ガス分子の化学反応が HA 薄膜の表面形態および Ca/P 比に及ぼす影響を調べた結果について報告する。

【実験および結果】図に、KrF エキシマレーザを用いた PLD 法によって(a) $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気、(b)Ar 雰囲気、 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に作製した HA 薄膜表面の AFM 像および断面プロファイルを示す。

なお、成膜条件は基板温度 400 °C、フルエンス 2.8 J/cm²、雰囲気ガス圧 50 Pa である。(a)に示す通り $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気の場合は基板表面を均一に被覆した HA 薄膜が得られる。これに対して Ar 雰囲気の場合は、(b)の断面プロファイルから分かる通り同一条件においても平坦な部分が多く見られ、 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気とは全く異なる表面が得られた。 O_2 と H_2O および Ar の分子量はそれぞれ 32.0、18.0、39.9 であり、 $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気と Ar 雰囲気ではアブレーション化学種の散乱プロセスが大きく異なるほどの影響を及ぼすとは考えにくい。そのため、アブレーション化学種と $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 雰囲気ガス分子の化学反応が HA 薄膜の表面形態に大きな影響を及ぼすことが示唆される。当日は雰囲気ガスの種類および圧力が HA 薄膜の Ca/P 比に及ぼす影響についても議論する。

【謝辞】本研究の一部は、平成 25-29 年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 (S1311045) の研究費によって支援された。

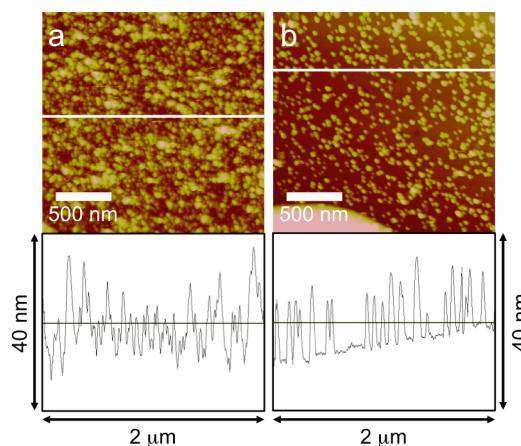


Fig. AFM images and section profiles of deposited HA thin films in (a) $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ atmospheric gas and (b) Ar atmospheric gas.