

# 生体応用を目指したチタン基板上への ダイヤモンドライクカーボンのコーティング ～テトラメチルシラン(TMS)の効果～

金子 智、黒内 正仁、安井 学（電子技術部 電子材料グループ）

## 1. はじめに

多くの金属は汗や体液などでイオン化して溶け出し、しまうため、人工関節や埋め込み型の心臓ペースメーカーの材料としては不向きである。しかし、チタンは酸化しやすく表面に不動態皮膜という酸化膜を瞬時に形成する。なんらかの理由で酸化膜コーティングが剥がれても、直ぐに酸化膜で覆われて人体への悪い影響はない。また、ダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)は炭素から成るダイヤモンドと黒煙の中間のアモルファス(非晶質)の材料である。ドリルなどの工具やペットボトルのコーティングにも利用されている。人体埋込みには非金属が使われることが多いが耐久性が問題である。本研究では、人体に優しいチタン基板上に DLC コーティング<sup>1</sup>を施し、その密着性や結晶性を評価したので報告する。

## 2. 実験

チタン膜は物理気相法(PVD)であるホローカソード PVDによりシリコン(001)基板上に成膜した。成膜時間は最大30分とし、成膜後には原子間力顕微鏡(AFM)と X線反射率測定(XRR)により膜粗さと膜厚および堆積速度を評価した。さらに X線回折(XRD)により結晶性も評価している。DLC 成膜はチタン膜上に行ったが、緩衝膜としてテトラメチルシラン(TMS)を用いている。

TMS 緩衝膜は化学的気相法であるプラズマ CVD で成膜され、その膜厚は 0~0.5 $\mu\text{m}$  であった。成膜時のガス雰囲気はアルゴン：水素で 1:10 であり、その流量はそれぞれ、10 と 100sccm であり、全圧は 0.0016Pa であった。DLC もプラズマ CVD で TMS 緩衝膜上に積層され、成膜後には AFM で表面観察とスクラッチ試験法による密着性の評価を行った。AFM 像からは ImageJ を用いた粒子サイズの評価を行った。ImageJ はアメリカ国立衛生研究所(NIH)

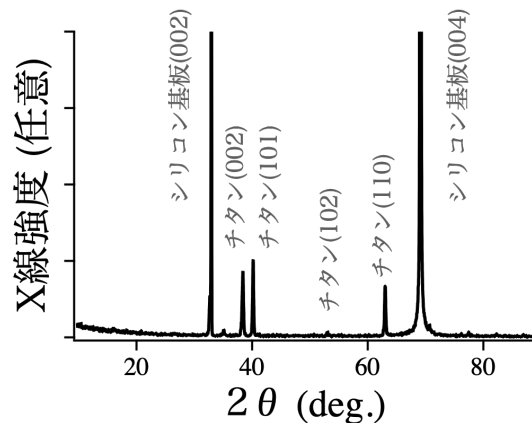


図1：シリコン基板上のチタン緩衝膜の X線回折結果。基板であるシリコンのピークとチタンからは様々なピークが観察され多結晶成長している。

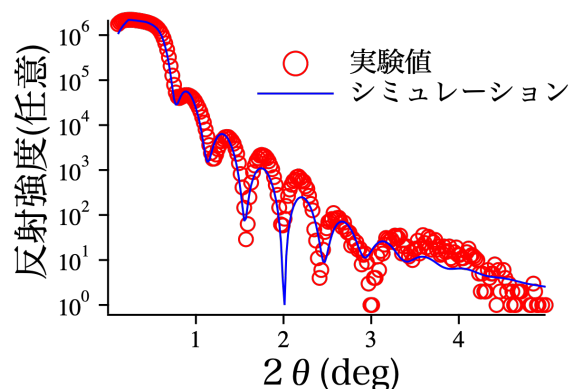


図2：チタン膜の X線反射率測定。X線を底角入射することで、膜の密度、膜厚や表面粗さが評価できる。

テーブル1：シリコン基板上にチタン緩衝膜を用いて作成した DLC コーティングの成膜条件。

膜種	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面粗さ(nm)	粒径 (nm)
チタン膜	0 - 1.5	0.5 - 15	11 (膜厚 0.6 $\mu\text{m}$ )
TMS	0 - 0.5	5 - 6	110 (膜厚 0.5 $\mu\text{m}$ )
DLC	1	3 - 4	200

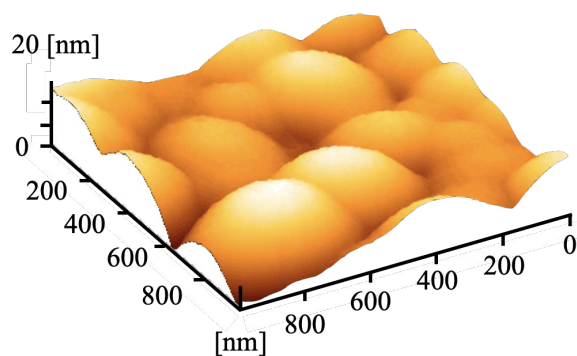


図3：DLC表面のAFM像。Raで4nm程度の平坦な膜が形成されている。

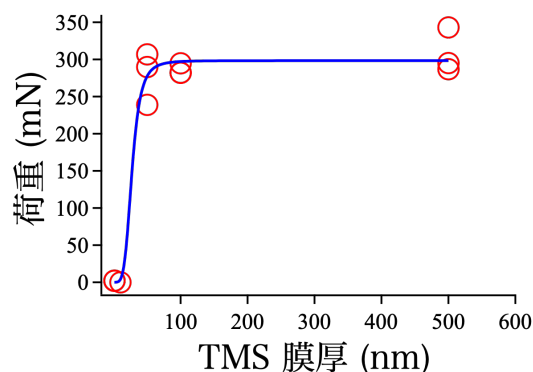


図4：スクラッチ試験による密着度評価。TMS 緩衝膜を50nm以上積層することで密着が飛躍的に向上している。

テーブル2：DLC積層膜の各層表面粗さと粒径。

膜種	膜厚 (μm)	手法	温度
チタン膜	0.6	カソード PVD	350°C
TMS	0 - 0.5	プラズマ CVD	室温
DLC	1	プラズマ CVD	170°C 以下

が無償で配布する解析アプリケーションソフトであり、(<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>)である。テーブル1に実験条件をまとめた。

### 3. 結果

シリコン(001)基板にカソードPVDで成膜したチタン膜の $\theta$ - $2\theta$ のXRD結果を図1示す。成膜時間は30分で基板温度は350°Cであった。X線回折結果からチタン膜は多結晶であることが分かった。また、AFM像の観察からチタン膜の表面粗さは $Ra \sim 0.5\text{nm}$ と見積もられた。更に、X線反射率測定によりチタン膜を評価し、膜厚が18.5nmで表面粗さを1nm程度と見積もった(図2)。1nm程度という評価はAFMの評価とほぼ近いものとなっていた。

チタン膜上へはTMSを緩衝膜として積層し、その表面をAFMで評価した。図3にはTMS緩衝膜0.5μmの上に積層したDLC膜のAFM像を示している。Raで4nm程度の平坦な膜成長していることが分かる。次にTMSの膜厚を変化させて密着性との相関を調べた。TMSを積層しないでチタン上に直接DLCを成長させた場合はDLCの密着性が非常に低く簡単に剥がれてしまった。TMS緩衝膜の膜厚が10nmでも密着性は悪かった。図4にTMS緩衝膜とDLC積層膜との密着性をまとめた図を示す。これからTMS緩衝膜の膜厚が50nm以上でDLC密着性が急激に向上することが分かった<sup>2</sup>。

DLC膜の密着性の増加にTMSの膜厚が影響することから、TMS緩衝膜の初期成長での表面形態をAFMで観察したところ、TMS緩衝膜5nmの初期成長の表面粗さはかなり大きいことが分かった。この膜厚ではTMSがチタン層全

体をカバーし切れていないことが予想され、このことが積層膜の剥離の原因と考えられる。テーブル2にはImageJを用いた粒径サイズの評価を示している。チタンの細かい粒子からTMS、DLCと積層すると粒子サイズが大きくなっていることが分かる。

### 4. まとめ

生体適合性の高いDLCとチタンを積層したコーティングをシリコン基板で行った。ホローカソードPVDによりシリコン基板(001)上には多結晶チタン膜が成長した。更にTMS緩衝膜とDLC膜を積層したコーティング膜の密着性をスクラッチ試験で評価したところ、TMSを0.5μm積層することで表面粗さが向上し、その上に積層されるDLC膜の密着性が向上することが分かった。

### 謝辞

本研究においてチタンとDLCの成膜で協力いただいた日本電子工業の池永氏と不二WPCの熊谷博士に感謝します。

### 【参考文献】

1. 中谷達行、表面技術、67、279 (2016)。
2. S. Kaneko, T. Horiuchi, T. Ito, S. Takagi, M. Yasui, M. Saitoh, T. Matsunaga, K. Ikenaga, S. Yasuhara, K. Mihirogi, Jpn J. Appl. Phys., 52, 11NA02 (2013)。