

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560019

研究課題名(和文) 生体セラミックスの電子デバイスへの応用：アパタイト薄膜の原子レベル成長制御

研究課題名(英文) Application of bio-ceramics to electronic devices: Growth control of apatite thin films with atomic scale

研究代表者

西川 博昭 (NISHIKAWA, Hiroaki)

近畿大学・生物理工学部・准教授

研究者番号：50309267

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：医療材料として注目を集めるCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂(HA)が示す微弱な圧電性(歪みで電圧を発生・電圧で歪みを発生)を実用レベルに増大することで「生体由来物質であるために環境へ有害性を示さず希少元素を含まない」環境問題と鉱物資源問題を同時に解決し得る新奇な電子デバイスが期待できる。圧電性増大はHA結晶の原子配列を完全に制御することが必要なため、その基礎を確立する目的で、本研究ではHA薄膜の原子レベル成長制御を試みた。その結果 Al₂O₃(001)基板上に結晶軸がそろったHA薄膜を得ること、HA薄膜作製条件を詳細に制御し、正規組成(Ca/P ~ 1.67)に近い試料を得ること、に成功した。

研究成果の概要(英文)：Hydroxyapatite, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂(HA), having weak piezoelectricity is a candidate of novel electronic materials which can solve environmental and finite rare resource problems simultaneously because HA is a bio-ceramics without minor metals. It is the most important factor to control the arrangement of each atom in the HA crystal in order to realize the increase of piezoelectricity. In this study, growth control of the HA thin films with atomically scale was examined by using pulsed laser deposition (PLD) as the first step for the goal of the study. The HA thin films grew with [001] orientation on Al₂O₃(001) substrate like single crystal. Furthermore, it was achieved to prepare the HA thin films with the proper chemical composition (Ca/P ratio = 10/6 ~ 1.67) by controlling the PLD parameters.

研究分野：結晶化学

キーワード：結晶工学 電子・電気材料 エピタキシャル成長 ハイドロキシアパタイト パルスレーザー堆積法

1. 研究開始当初の背景

医療材料として盛んに研究されている骨組織の主成分 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ハイドロキシアパタイト、HA) は、多結晶の人工合成 HA が微弱ではあるものの圧電性を示す (圧電定数は $d_{33} \sim 16 \text{ pC/N}$ で、 LiNbO_3 など代表的圧電体より 1 桁以上小さい) という報告がなされている。この圧電性は HA 中の OH 基が持つ電気双極子モーメントの配向が平行にそろった場合に発現するが、多結晶の HA では OH 基の配向が制御されていないため、平行な結晶粒 (圧電性を示す) と反平行な結晶粒 (圧電性に寄与しない) が混在するという問題がある。そこで本研究では、この問題を解決することで HA の圧電性を实用レベルに増大することに注目した。HA の圧電性増大を実現し、振動センサや表面弾性波フィルタなどの圧電デバイスに応用するための基礎が確立できれば、将来的には「生体由来物質であるために環境への有害性を示さず、しかも希少元素を含まない」すなわち環境問題と鉱物資源問題を同時に解決し得る新奇なエレクトロニクス材料という、HA の新しい材料科学的側面を開拓することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、OH 基がすべて平行配向した完全エピタキシャル HA 薄膜の成長を実現することであるが、ここではその基礎として、HA の結晶成長を原子レベルで制御することを重点的に研究した。具体的には、図 1 に示す通り HA(001)面と $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 面が高次エピタキシーで良好な格子整合を示すことから、パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に HA のエピタキシャル成長を試みた。また、HA は結晶構造を保ったまま多量の格子欠陥を含むことが可能であり、完全エピタキシャル HA 薄膜の実現には化学量論組成の HA 薄膜作製が重要となる。そこで、PLD 法における成膜条件を検討することにより HA の化学組成、特に Ca/P 比の制御を試みた。

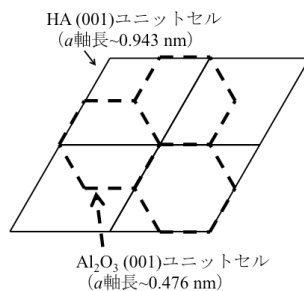


図 1 $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 面と HA(001)面の関係。

高次エピタキシーでの良好な格子整合性が期待できる。

3. 研究の方法

薄膜結晶を堆積する基板として使用する $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 単結晶 (ケイ・アンド・アール クリエーション) は、電気炉を用いて大気中 1000°C で 3 時間アニールし、原子レベルで平坦なテラスを持つ表面を実現した。基板表面および堆積後の HA 薄膜結晶表面の形態は原子間力顕微鏡 (AFM、ブルカー・エイエックスエス、Nanoscope IIIa) を用いて観察した。この基板上に KrF エキシマレーザ (コヒレント、COMPex102) を用いた PLD 法により、HA 薄膜結晶を堆積した。HA 薄膜結晶の原料となるターゲットには市販の純 HA ペレット (HOYA、CELLYARD™ pellet) を用い、成膜条件として基板温度 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 、水蒸気を含んだ酸素の分圧 10 Pa にて薄膜作製を行なった。得られた試料は X 線回折 (XRD) 装置 (リガク、Ultima IV) を用いた $2\theta/\theta$ 法にて HA 薄膜結晶の [001] 配向を確認した。HA 薄膜の膜厚は触針式表面粗さ計 (アルバック、Dektak150) を用いて測定し、化学組成は走査型電子顕微鏡 (SEM、エリオニクス、ERA-8800、加速電圧 15 kV) に組み込んだエネルギー分散型 X 線分光 (EDX) 装置 (EDAX、Genesis) を用いて評価した。化学組成については 2 mm 間隔で 5 点測定することで分布も調べた。

4. 研究成果

(1) エピタキシャル HA 薄膜の作製

電気炉を用いて大気中 1000°C で 3 時間アニールした $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板の AFM 像を図 2 に示す。原子レベルで平坦なテラスが、約 0.2 nm の原子ステップから構成される well-defined な表面であることが分かった。このような基板表面に、PLD 法を用いて基板温度を $780 \sim 800^\circ\text{C}$ と変化させて HA 薄膜を作製した。図 3(a), (b), (c) にそれぞれ、基板温度 $780, 790, 800^\circ\text{C}$ で作製した HA 薄膜結晶の XRD パターンを示す。基板温度 800°C 未満では HA の [001] が優先的に配向している傾向が見られたものの、それ以外の配向も同時に見られ、完全な [001] 配向は得られな

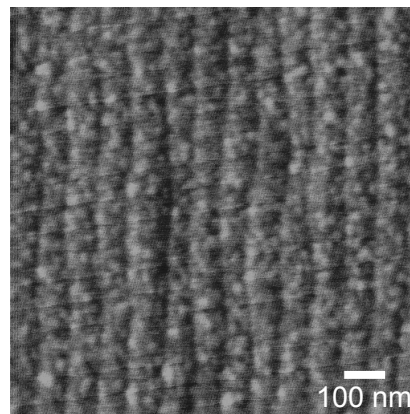


図 2 原子レベルで平坦なテラスを持つ $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板の AFM 像。

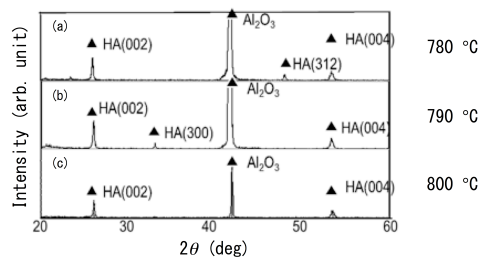


図3 原子レベルで平坦な $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ 基板上に作製した HA 薄膜結晶の XRD パターン。成膜温度は(a) 780 °C、(b) 790 °C、(c) 800 °C。

かった。さらに高い基板温度である 800 °C 以上の場合に、完全な[001]配向 HA が得られた。図 3(c)に示す通り 800 °C で作製した HA 薄膜結晶では、 Al_2O_3 単結晶基板のピーク以外には HA(002)および(004)のピークしか確認できず、完全に[001]配向していることがわかる。ただし現時点では面内の配向を確認しておらず、エピタキシャル成長の実現可否は判断できないという問題点が挙げられる。今後は面内配向性についても評価する。

(2) HA 薄膜の化学組成制御

以上のようにして得られた HA 薄膜の化学組成を EDX にて測定したところ、Ca/P 比 > 2.0 と、化学量論組成の HA が持つ Ca/P = 10/6 ~ 1.67 からかけ離れていることが分かった。既に述べた通り HA は結晶構造を保ったまま多量の格子欠陥を含むことが可能であり、完全エピタキシャル HA 薄膜を作製するためには化学組成の制御が重要となる。これを実現するため我々は、PLD 法においてレーザーパルスのターゲット表面における照射面積 (スポットサイズ) によって薄膜の化学組成が変化するという既報告^{2, 3)}に注目した。これらの文献においては、ターゲットに照射されるレーザーパルスの全エネルギーを一定に保ったままスポットサイズを制御している。しかしながらこの方法では、スポットサイズを変化させることによって全レーザーエネルギーをスポットサイズで割ったレーザーエネルギー密度 (フルエンス) が同時に変化してしまう。一般にフルエンスは物性や結晶性、ドロップレットの有無を含む表面平坦性など、PLD 法によって得られる薄膜の品質を大きく制御する最も重要な基本パラメタのひとつと考えられているため、スポットサイズによる薄膜の化学組成制御を調べるためには、フルエンスを一定に保った実験が必要である。そこで本研究では、PLD 法におけるターゲット表面でのスポットサイズをフルエンスと独立に制御することで、HA 薄膜の Ca/P 比を化学量論比に近づける制御を試みた。スポットサイズは図 4 に示す通り、レーザーパルスをターゲットに集

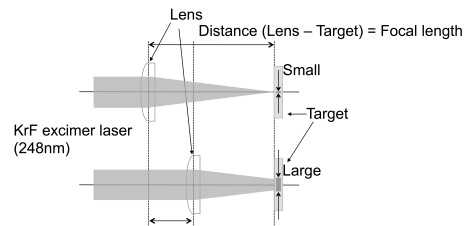


図4 集光レンズの位置によるスポットサイズの制御。

光するレンズの位置で制御するシンプルな方法を採用した。まず集光レンズの位置を決定し、その状態で実際にターゲット表面をアブレーションさせることでアブレーション痕を形成した。このアブレーション痕をレーザースポットと考え、ノギスで測定した 2 辺の長さをかけてスポットサイズを決定した。本研究では 0.77、1.6、3.8、4.1、4.7 mm^2 のスポットサイズにて実験を行った。これらのスポットサイズにおいてフルエンスを一定に保つことができるよう、ターゲット表面に照射するレーザーエネルギーをレンズ手前でエネルギーメーター (Coherent、J-50MUV-248) にて測定した。なお、試料は同じスポットサイズ、フルエンスについて 3 つずつ作製し、以下に示す各データは 3 つの試料における平均値と標準偏差である。

図 5 はフルエンスがそれぞれ(a) 1.8 J/cm^2 、(b) 2.4 J/cm^2 の場合における Ca/P 比空間分布のスポットサイズ依存性を示している。いずれのスポットサイズもフルエンスに関わらず Ca/P 比は顕著な空間分布がみられないことから、PLD 法において化学組成はフルエンス、スポットサイズに関わらず薄膜全体でおおよそ均一であることがわかる。

Ca/P 比が薄膜全体で均一であることから、ひとつの試料について測定した 5 点の Ca/P 比を平均し、これをその試料の平均 Ca/P 比と定義する。この平均 Ca/P 比をスポットサイズに対してまとめた結果が図 6 である。フルエンスは 1.8 J/cm^2 および 2.4 J/cm^2 の場合

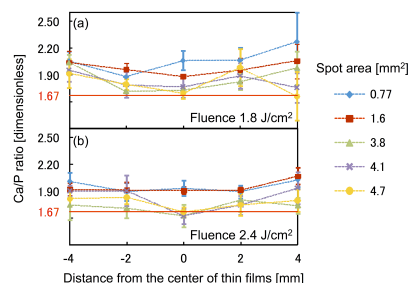


図5 フルエンスが(a) 1.8 J/cm^2 、(b) 2.4 J/cm^2 の場合における Ca/P 比空間分布のスポットサイズ依存性。いずれのフルエンスもスポットサイズに関わらず、Ca/P 比は薄膜全体でほぼ均一である。

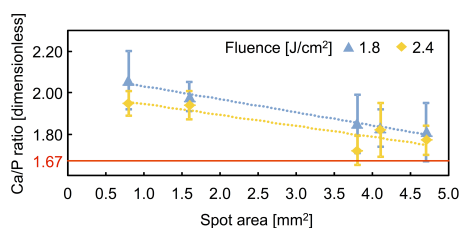


図6 平均Ca/P比のスポットサイズ依存性。Ca/P比 = 1.67のラインは化学量論比を示している。いずれのフルエンスにおいてもスポットサイズが大きくなるにつれてCa/P比が顕著に小さくなることわかる。

を示している。図6からわかる通り、いずれのフルエンスにおいてもスポットサイズが大きくなるにつれてCa/P比が化学量論比に近づくことがわかる。既に述べた通り、スポットサイズによって薄膜の化学組成が変化するという報告はなされていたが、従来の報告で紹介されていたデータ^{2, 3)}は、スポットサイズとともにフルエンスも変化していた。図6の結果はフルエンスを一定に保ったままスポットサイズを変化した場合のデータを示しており、純粹にスポットサイズが薄膜の化学組成に影響を与えるという結果は、本研究で初めて明らかになった。また、この結果よりフルエンス2.4 J/cm²、スポットサイズ3.8 mm²の場合にCa/P比 = 1.72 ± 0.13と、化学量論比に最も近い高品質なHA薄膜が得られることが分かった。

(3) まとめ

以上の通り、本研究によってHAの完全エピタキシャル薄膜を得るための基礎を確立することができた。しかしながら①得られた[001]配向HA薄膜の面内配向が評価できていないこと、②スポットサイズが薄膜の化学組成に影響を及ぼす物理的な機構がわかっていないこと、の2つが課題として残された。今後この点について理解したうえで、本研究の最終的な目的「OH⁻基がすべて平行配向した完全エピタキシャルHA薄膜の成長」の実現に向けた研究を行う予定である。

引用文献

- 1) Yoshimoto *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **67**, 2615 (1995).
- 2) Ohnishi *et. al.*, Appl. Phys. Lett., **27**, 241919 (2005).
- 3) Song *et. al.*, Adv. Mater., **20**, 2528 (2008).

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)

- ① H. Nishikawa, R. Yoshikawa
“Controlling the Chemical Composition of Hydroxyapatite Thin Films using Pulsed Laser Deposition”
Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 査読有, in press, 2015年

[学会発表] (計6件)

- ① 長谷川司、橋本典也、西川博昭
「パルスレーザー堆積法においてレーザービームの強度分布がハイドロキシアパタイト薄膜の化学組成に及ぼす影響」、第62回応用物理学会春季学術講演会、2015年3月12日、東海大学湘南キャンパス(神奈川県平塚市)
- ② 西川博昭(招待講演)
「パルスレーザー堆積法を用いた生体セラミックスの高品質化および高機能化」、日本真空学会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部会第141回定例研究会、2014年12月4日、機械振興会館(東京都港区)
- ③ H. Nishikawa, R. Yoshikawa
“Stoichiometric Control for Hydroxyapatite Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition Technique”
The 26th Annual Conference of the European Society for Biomaterials, 2014年9月1日、BTコンベンションセンター(リバプール、英国)
- ④ H. Nishikawa, R. Yoshikawa
“Control of the Chemical Composition for Hydroxyapatite Thin Film by Pulsed Laser Deposition Technique”,
The 15th IUMRS-ICA International Union of Materials Research Societies, International Conference in Asia, 2014年8月28日、福岡大学七隈キャンパス(福岡県福岡市)
- ⑤ 長谷川司、橋本典也、西川博昭
「パルスレーザー堆積法を用いたハイドロキシアパタイト薄膜の組成制御」、日本バイオマテリアル学会第9回関西若手発表会、2014年8月5日、京都大学桂キャンパス(京都府京都市)
- ⑥ 中林一世、野中蔵人、原崎隆道、楠正暢、速水尚、本津茂樹、西川博昭
「パルスレーザー堆積法による薄膜作製プロセスにおける再現性向上の試み」
平成24年電気関係学会関西連合大会、2012年12月9日、関西大学吹田キャンパス(大阪府吹田市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西川 博昭 (NISHIKAWA, Hiroaki)

近畿大学・生物理工学部・准教授

研究者番号：50309267

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし