

# アパタイト系化合物に関する研究

1 9 9 6

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第90号

# 目 次

第1章 研究の概要および構成 .....	1
1.1 はじめに .....	1
1.2 研究概要 .....	2
1.3 研究構成員 .....	3
1.4 接合界面研究会 .....	3
1.5 執筆分担 .....	4
第2章 結晶育成・合成に関する研究 .....	5
2.1 電解法による合成 .....	5
2.2 ゲル状カルシウム欠損水酸アパタイトの乾燥固化による成形体の作製 .....	13
2.3 フラックスを用いたアパタイト単結晶の合成 .....	17
2.4 アパタイトーコラーゲン複合体の合成 .....	20
2.5 フラックス( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ との擬似二成分系相図作成 .....	24
第3章 化学的性質に関する研究 .....	26
3.1 アパタイト系セメントの水和硬化性 .....	26
3.2 アパタイト様層状リン酸カルシウム／カルボン酸複合体の性質 .....	32
3.3 複合材料の自己組織化機構 .....	37
第4章 物性評価・要素技術に関する研究 .....	42
4.1 電子分光法で観測された水酸アパタイト表面の組成分布 .....	42
4.2 アパタイトの電子状態 .....	45
4.3 高精度高分解能電子密度分布解析法に関する研究 .....	49
4.4 ヘテロ界面の制御 .....	53
4.5 セラミックス粒界の組成と電子状態 .....	65
4.6 還元処理によるセラミックスの相・微構造の変化 .....	73
第5章 残された問題と将来の展望 .....	81
第6章 研究発表 .....	83
6.1 発表論文 .....	83
6.2 特許出願 .....	87
6.3 受賞・表彰 .....	87

## 第1章 研究概要および構成

### 1. 1 はじめに

#### — 人工骨材料へのニーズ —

骨は私達の体を支え、脳や内臓などの各種器官を保護している。また、生命維持に必須な栄養成分—カルシウムとリン酸—の貯蔵庫としての役割を果たしている。

近年、高齢化社会の進展にともなって骨粗しょう症による骨折が増加している。また、文明の利器である自動車が増え、交通事故によって骨の一部を損なう怪我が多くなっている。これらの病気や事故によって失われた骨の一部を修復するため、自家骨移植、同種骨移植、他種骨移植が行われている。特に、自家骨移植は抗原性の問題がないことから、その有効性が古くから認められてきた。しかし自家骨移植でも、血行や骨膜を確保することが困難であったり、損なわれた部位が大きくて、自家骨移植のために取り去った後が問題になることも少なくない。

骨の欠損は日常生活に大きな影響を与えるため、その機能回復は患者にとっても家族にとっても切実な問題になっている。このため、損なわれた骨を修復するための人工骨材料の開発が強く求められている。そのような人工骨材料に利用できる無機材料として、アパタイト系化合物を取り上げた。ここでは、研究の視点について述べる。

#### — 人工骨・従来材料の問題点 —

金属材料では、人工骨材料としてステンレス鋼 SUS-316L やチタン(あるいはチタン合金)が用いられている。ステンレス鋼は強度的には優れているが、化学的安定性や骨との結合強度に問題がある。チタン合金は化学的に安定で骨との結合強度も高いが、脆性に問題がある。

有機材料は、現在人工関節の受け皿部や骨プレート、縫合糸として用いられている。しかし、化学的安定性と未重合モノマーの毒性に問題があるため、近年、生体有機高分子であるコラーゲン繊維の応用に向けて、基礎・開発研究が積極的に進められている。

無機材料では、アルミナおよびジルコニアなどが使われている。これらの材料は高い機械強度をもっている。しかし、逆にその高い強度が禍して接触している

正常骨を破壊することが指摘されている。また、化学的に非常に安定であるため骨との結合力がほとんどないという欠点がある。

以上のように、今使われている人工骨材料には多くの問題があり、医学的にも再手術を行う必要があるなど患者・医者の方々に精神的・肉体的な負担を与えている。

#### — アパタイト系材料のメリット —

人工素材を骨の欠損部に埋入すると、生体はこれを線維性の被膜で取り囲み、周囲の骨から隔離しようとする。これは、私たちの体を異物質から守ろうとする生体防御反応によっている。しかし、ある種の材料は線維性の被膜を作ることなしに周囲の骨と直接結合する。その典型的な材料が、無機材料である水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )とリン酸三カルシウム( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )である。したがって、このようなセラミックスは骨代替材料として極めて有望であると考えられる。

以上の視点から、アパタイト系化合物( $\text{Ca}_{10-y}\text{H}_y(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-y}$ )の材料特性を明らかにするため、合成方法と化学的性質の制御、および材料物性評価・要素技術に関して、平成3年度～平成7年度の5年間にわたって研究を行った。

本報告書は、それらの研究成果をまとめたものである。

#### 謝 辞

第10研究グループが、研究を進めるに当たって多くの方々に支えられてきた。

東京大学柳田博明教授、東京工業大学福長脩教授、早稲田大学一ノ瀬昇教授、上江洲由晃教授、筑波大学川辺光央教授には、セラミックスの界面を始めとして多くの研究課題を進めるに当たって、議論、共同研究者の派遣などを通して研究の進展にご協力いただいた。また、東京大学の西原克成博士には生体材料に対する多くの新しい考え方をご教授頂いた。

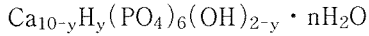
さらに、電子技術総合研究所、物質工学技術研究所、生命工学技術研究所、理化学研究所、東北大学、東京工業大学、東京医科歯科大学、福岡大学の多くの先生

方に、困難な問題を解決するに当って、ご議論頂き具体的な装置利用など多大なる協力を頂いた。

改めて心からの謝意を表します。

## 1.2 研究概要

水酸アパタイトは、複雑な組成と結晶構造をもっている。この化合物を結晶化学の視点から見ると、化学式は



と表される。この化学式は複雑で、結晶の構造が簡単にはイメージできない化学式である。

しかし、この化学式が意味するところは、水酸アパタイトは周囲の条件によってCaが不足しやすい性質を持っており、しかも、その派生効果として、Ca以外のイオンが影響を受けて変化する、ということである。このような水酸アパタイトの性質は、哺乳類を始めとした多くの生物の中で普通に起こっている。つまり、生体の中に存在する無機成分「生物アパタイト」は、Caが不足した非化学量論組成のリン酸化合物である。このような水酸アパタイトの化学的性質は、骨の生体内でのPH、 $\text{Ca} \cdot \text{PO}_4$ の調整(ホメオシタシス)に関係していて、細胞が示す生化学的な多様な働きかけに骨が柔軟に応答できる結晶化学的な裏付けになっている。

以上のような材料の特性をもとにして、本研究では、「水酸アパタイト」ではなく、不定比な「アパタイト系化合物」を対象にして研究を進めた。

一方、材料を合成する視点からすると、この材料はリン酸イオンを含んでいて、高温下の熱反応によっても、また水溶液中での化学反応によっても合成が可能である。したがって、研究手法としては、高温での粉末反応と水溶液を利用したソフト化学反応を組み合わせ、しかも生体との関係でCaの欠損性を考慮した合成・評価・物性の基礎研究を進めた。

アパタイト系化合物は、現状としては、骨および歯の代替材料、あるいは有機物の吸着材料としての応用が期待されている。さらに将来は、癌などの薬剤徐放担体としての応用が期待される。このため、本研究では、セラミックス素材が示す化学特性を理解することに努めた。また、それと平行して、セラミックスの合成で重要な粒界と結晶構造を理解する研究を行った。

### 1.2.1 合成と結晶育成に関する研究

第2章では、アパタイト系化合物の生物学的機能の理解を深めるとともに、骨あるいは歯機能代替材料の

創製を目指して、単結晶の育成、水溶液を利用した合成、非化学量論アパタイトと異種材質との複合体に関する研究を行った。

リン酸カルシウムは、生体親和性が高いため、それを機械的性質の優れた金属へコーティングして表面を改質する方法が各種検討されている。それらの内、最も研究が進んでいるのはプラズマ溶射法である。しかし、この方法は10000℃前後の高温にさらされるため、アパタイトの分解・ガラス化が生じて生体適合性が低下することが指摘されている。そこで、液相系を用いた比較的穏和な条件(電解法)により、金属表面にリン酸カルシウムを析出する方法について検討した(2.1節)。

一方、緻密な焼結体を作製するため、沈殿反応により乾燥固化体を合成する手法について検討した。本材料では、乾燥過程でクラックが発生しやすいため、現在、完全な成形体を作る技術は完成していない。そこで、乾燥した試料内の構成粒子が強く固結していることに着目して、Ca欠損アパタイトの新しい成形法を確立した(2.2節)。

生物アパタイトの特徴は炭酸基を含んでいることである。この炭酸基は、アパタイトの溶解しやすさに関係していて、骨のリモデリングや齲歯の発生メカニズムと深く関わっている。しかし、炭酸基を含んだ水酸アパタイトの組成・構造はほとんど分かっていないため、良質・大型の単結晶の育成を試みた(2.3節)。

さらに、生体骨類似物質を創製するため、新しい低温焼結法を用いて室温で、無機—有機複合体を合成することを試みた。その結果、アパタイト・ナノ結晶と蛋白質分子を配向させることができ、機械的性質が生体骨に近い複合体を作成することができた(2.4節)。

関連化合物としてリン酸系の複合酸化物を取り上げ、その結晶化学的な性質を明らかにするため、単結晶の育成と相図の作成を行った(2.5節)。

### 1.2.2 化学的性質に関する研究

アパタイト系化合物は、セメント・複合体などの各種材料として生体内で利用される。そのため、本系の化学的性質と欠陥・微量成分との関係を明らかにすることが求められている(第3章)。

ある種のリン酸カルシウムは、水や有機酸を混ぜて練り合わせると固まる性質がある。このため、アパタイト系セメントとして、欠損した歯や骨の充填材料として利用されている。しかし、現在のアパタイトセメントは、その硬化特性や硬化体の物性に問題があり、



幅広い利用を妨げている。そこで、水を混ぜたときに硬化性の良い $\alpha$ 型のリン酸三カルシウムを中心に各種材料を合成して、硬化反応について調べ、その特性向上に必要とされるいくつかの因子を明らかにした(3.1節)。

リン酸八カルシウムは、身体の中で骨ができる際の前駆体であることが知られている。この化合物は、有機物を層状に取り込むことができる、という特異な化学的な性質を持っており、生体内で起こるバイオミネラル化に関係して興味深い物質である。しかし、この系列の複合化合物の構造や反応特性は、ほとんど明らかにされていない。そこで、カルボキシル基をもった有機酸との複合化を行い、その性質について調べた(3.2節)。

我々の骨は、コラーゲンというタンパク質とリン酸カルシウムのナノ結晶からできている。そして、無機ナノ結晶は、骨芽細胞と呼ばれる細胞によって生体内で作られる。したがって、人工的な有機・無機ナノコンポジットを生体外、試験管の中で作製するためには、新しい視点が必要とされる。そこで、生体内で起きている有機・無機の配向が生体外でも起こるかどうかが、を実証するため有機単分子膜を用いたモデル実験を行った。その結果、アパタイト・コラーゲンの複合体で見られた自己組織化現象が有機単分子膜とアパタイト結晶の間で起こることを見出した(3.3節)。

### 1.2.3 物性評価・要素技術に関する研究

アパタイトを始めとしたいいくつかのセラミックスの表面・界面についてオージェ電子分光・X線光電子分光などの分光手法を用いて検討した。また、アパタイトの量子化学計算を行うことにより、その電子状態を解析した。さらに、高精度に結晶構造を解析するためのX線装置の開発、および活性酸素の発生源などの要素研究を行った。

アパタイト系化合物を人工骨材料として有効に利用していくためには、アパタイトと有機物が示す化学的な親和性を理解することが重要である。アパタイトの有機物に対する親和性には、バルクがもともと持っている化学結合と表面・界面の組成や電子状態が関係していると予想される。そこでまず、水酸アパタイトの表面と粒界の組成分布をオージェ電子分光法とX線光電子分光法を用いて調べた(4.1節)。

ついで、アパタイトの化学的性質を分子領域から明らかにするために、分子軌道計算を行い、得られた計算結果をX線光電子分光の結果と比較することによ

り、アパタイト化合物の結合状態について考察した(4.2節)。

水酸アパタイトにおけるP-O結合やO-H結合のような化学結合を定量的に理解するためには、それぞれの原子の位置や結合角を検討するだけでは不十分である。高精度な回折データに基づいた電子密度分布を明らかにする必要がある。そこで、高精度高分解能電子密度分布解析法に関する研究を行った(4.3節)。

また、ヘテロ界面における格子緩和の機構の解明と活性酸素源の開発(4.4節)、セラミックス粒界の組成と電子分布(4.5節)、還元処理によるセラミックスの相・微構造の変化(4.6節)、に関する研究を行った。

### 1.3 研究構成員

総合研究官	門間 英毅(平成3年4月～平成6年3月)
	田中 順三(平成6年4月～平成8年3月)
主任研究官	岡村富士夫(平成3年4月～平成8年3月)
	小野 晃(平成3年4月～平成6年3月)
	広田 和士(平成3年4月～平成7年3月)
	塩田 勝(平成3年4月～平成6年3月)
	田中 順三(平成3年4月～平成6年3月)
	村松 国孝(平成3年4月～平成8年3月)
研 究 員	末次 寧(平成5年4月～平成8年3月)
	藤井 和子(平成7年1月～平成8年3月)
特別研究員	超 晟佰(平成7年10月～平成8年3月)
重点研究	菊池 正紀(平成7年10月～平成8年3月)
支援協力員	

外来研究員	(平成3年4月～平成8年3月の1～2年間)
日立製作所	田中 滋
住友金属工業	柴垣 茂樹, 古賀 明宏
日本油脂	伊藤 憲治
太陽誘電	秋田 千芳, 小林 和義, 重谷 寿士
東京工業大学	大橋 直樹, 大山 孝
東京大学	石崎 豊暁
筑波大学	白川 義徳, 藤田 知也
神鋼パンテック	大西 宏子
早稲田大学	大森 郷志, 山地 克彦

### 1.4 複合・接合状態研究会

第1回 平成6年8月31日 「生体親和性セラミックスの情報と合成」  
西原克成(東大), 門間英毅(工学院大), 広田和士(EHI)

- 第2回 平成7年3月23日 「構造と結合」  
赤尾勝(東京医科歯科大), 佐藤征(日本油脂),  
大塚芳郎(日本真空超材研), 神野正文(島津  
製作所), 淀川正忠(TDK), 西原克成(東大),  
門間英毅(工学院大), 広田和士(EHI)
- 第3回 平成7年8月25日 「生体活性材料と細胞分化」  
赤尾勝(東京医科歯科大), 久保木芳徳(北大),  
超晟佰(京大), 淀川正忠(TDK), 西原克成  
(東大), 門間英毅(工学院大), 広田和士(E  
HI)
- 第4回 平成8年1月26日 「Si-O結合の電子密  
度分布と幾つかの性質」  
Prof. Gerald Gibbs (米国, バージニア州立  
大)

- 第5回 平成8年2月14日 「人工骨の生体活性」  
松田良一(東大), 西原克成(東大), 門間英毅  
(工学院大), 広田和士(EHI)

### 1.5 執筆分担

本報告書は下記の分担で執筆した。

- 第1章 田中順三
- 第2章 2.1.門間英毅, 2.2.末次 寧, 2.3.末次 寧,  
2.4.藤井和子, 2.5.村松国孝
- 第3章 3.1.門間英毅, 3.2.門間英毅, 3.3.田中順三・  
広田和士
- 第4章 4.1.末次寧, 4.2.田中順三, 4.3.岡村富士夫,  
4.4.田中順三, 4.5.田中順三, 4.6.田中順三
- 第5章 田中順三

## 第2章 結晶育成・合成に関する研究

### 2.1 電解法による合成<sup>1)</sup>

#### 2.1.1 はじめに

水酸アパタイト(化学量論組成： $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )および関連リン酸カルシウムを機械的性質に優れた金属およびセラミックス表面へコーティングし、生体親和性の表面に改質する方法が各種検討されている。たとえば、プラズマ溶射<sup>2)</sup>、スパッタリング<sup>3)</sup>、電気泳動<sup>4)</sup>、電解液中でのスパーク放電<sup>5,6)</sup>、溶液からの自然沈着<sup>7,8)</sup>、塗布熱分解<sup>9)</sup>、噴霧熱分解<sup>10)</sup>などがある。最も研究が進んでいるのはプラズマ溶射法であるが、5000–20000℃の高い温度にさらされるため、アパタイトの分解やガラス化が一部生じて生体適合性の低下が指摘されている。一方、液相系を主体とした方式は、比較的穏和な条件で実施できるため、関心が高まっている。最近、新たに電気化学的方法が導入され、リン酸カルシウム水溶液(pH3.50)からの電極基板上へのブラッシャイト( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )電着<sup>11)</sup>、NaCl添加リン酸カルシウム水溶液(pH4.4)からのアパタイト電着<sup>12)</sup>、ブラッシャイト飽和水溶液(pH7.8)からのアパタイト電着<sup>13)</sup>、模擬体液からの電着物の検討<sup>14)</sup>などの報告がなされた。これらの電着アパタイトはカルシウム欠損アパタイト( $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $0 \leq x < 1$ , 以下 DAp)になっていると推定されるが、いずれの報告でも、アパタイト皮膜形成を主目的としており、電解条件と析出相の関係およびアパタイトの質の詳細は調べられていない。

ここでは、電解条件と析出相との関係、アパタイトの析出条件とカルシウム欠損性、電解電流および添加陽イオン種を変えたときのDAp結晶の析出形態、構造、カルシウム欠損性、電解時間による粒子形態の変化、およびDApの比較的大きな単結晶が合成できたこと、などを明らかにする<sup>15-17)</sup>。

#### 2.1.2 実験

電解液として、 $0.02 \sim 0.20 \text{ mol/dm}^3 \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (MCP, 50ml) およびこれらに  $\text{NaNO}_3$  (7.0g),  $\text{NaNO}_3$  (7.0g) +  $\text{NaF}$  (0.05g) あるいは  $\text{KNO}_3$  (6.0g) +  $\text{KF}$  (0.05g) を添加した酸性水溶液(pH $\sim 2$ )を調製した。電解は、アノードとしてPt板、カソードとして

ステンレススチール板(SUS304)を用い、電流規制法(カソード電流密度( $D_c$ ) =  $5 \sim 120 \text{ mA/cm}^2$ )により、温度20 $\sim$ 90℃、電解時間60min以内、の条件で行った。カソード基板上的析出物は水洗・乾燥し、そのままあるいは粉末採取できた場合には粉末試料として、X線回折(XRD)、熱重量測定(TG)、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型X線分析(EDX)、フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FTIR)および透過型電子顕微鏡(TEM)–電子線回折などによって調べた。FT-IRはSi単結晶板(厚さ：1mm)を用いた直接透過法で行った。基板上での析出DApの配向性は、Lotgering<sup>18)</sup>の式によって  $2\theta = 10 \sim 40^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) 範囲で(002)面に関して求めた。

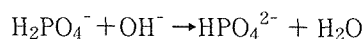
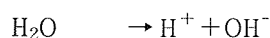
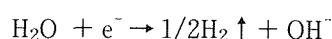
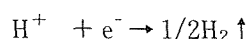
#### 2.1.3 結果と考察

##### 2.1.3.1 析出相

図2.1.1に、MCP濃度、 $\text{NaNO}_3$ 添加の有無、電解電流、電解温度を種々に変えたときの電着生成相を<sup>16)</sup>、図2.1.2に、添加物としてアパタイト生成を促進することで知られるフッ素イオン添加を組み合わせたときの生成相を<sup>19)</sup>、それぞれしめす。これらの結果より

- 1) 電解電流増あるいはMCP濃度増とともに生成相は、 $\text{CaHPO}_4 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  アパタイト、のように変化する。
- 2) 高め温度あるいは $\text{NaNO}_3$ 添加は、アパタイト析出を容易にする。
- 3) 低め温度あるいは低濃度MCPでは、非晶質リン酸カルシウム(ACP)が析出する。
- 4) フッ素イオン共存はアパタイト生成を著しく容易にする。

の傾向をみることができる。このような析出相の変化は、カソード上および付近での反応を考えることで、説明できる。すなわち、



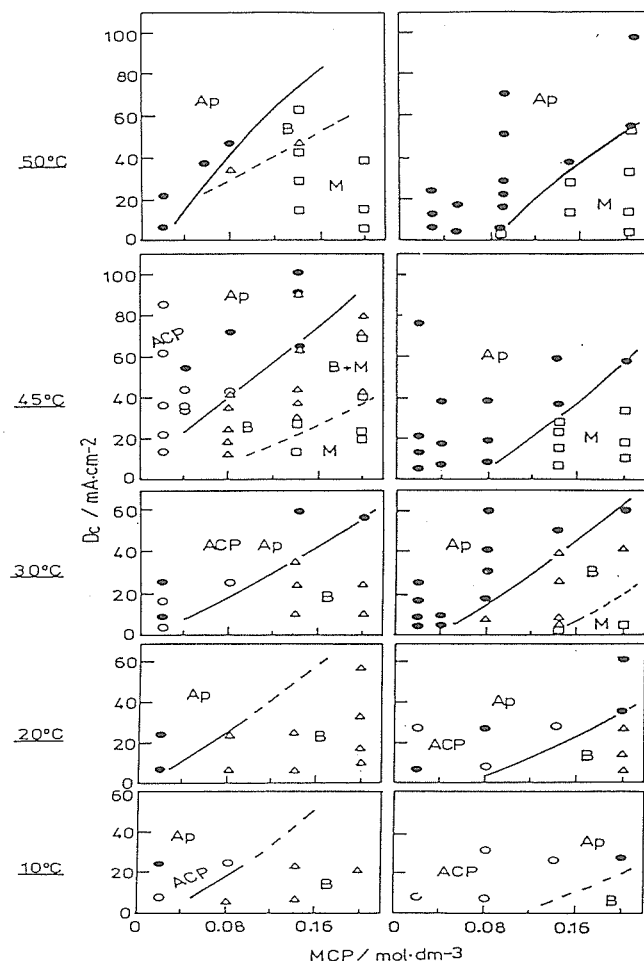
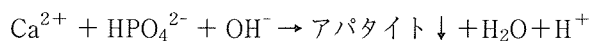
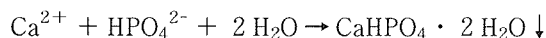
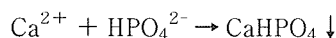


図2.1.1 電解条件(MCP濃度, カソード電流密度  $D_c$ , 温度)による電着相の変化<sup>16)</sup>

左側図:  $\text{NaNO}_3$ 無添加,

右側図:  $\text{NaNO}_3$ 添加

●: アパタイト(Ap), ○: 非晶質リン酸カルシウム(ACP), △:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B), □:  $\text{CaHPO}_4$ (M)



のような反応を想定すれば, まず, カソード上での還元反応によって, カソード近傍の pH は上昇する。その結果, 弱酸性から塩基性域において難溶なリン酸カルシウムが上昇 pH に依存した相で析出することになる。この状況は, 水溶液中におけるリン酸カルシウムの pH に関する安定関係<sup>16)</sup>(図2.1.3)によって, みる事ができる。

### 2.1.3.2 電着析出物のキャラクタリゼーション

表2.1.1に調製した電着試料を, これらの XRD, SEM および IR 結果を図2.1.4~6に示す。析出相

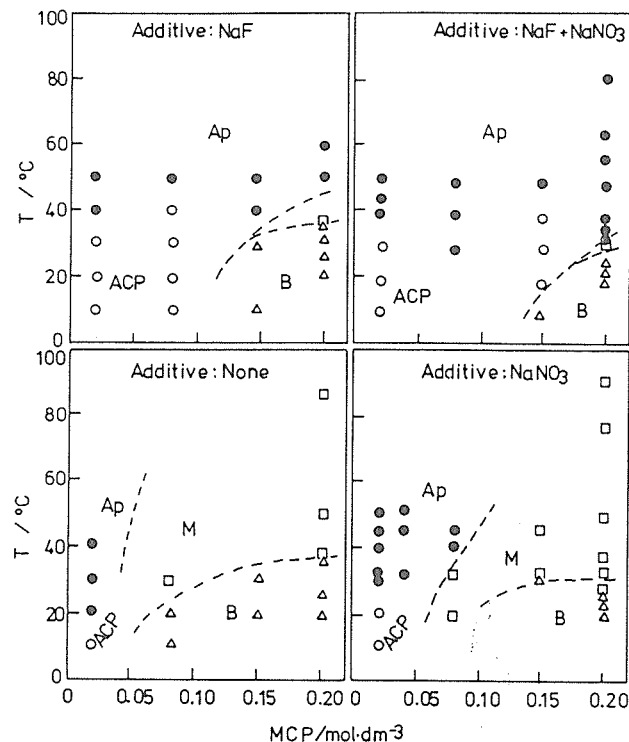


図2.1.2 アパタイト(Ap)電着に対する添加物, とくにフッ素イオン添加の影響

カソード電流密度:  $6 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$

●: アパタイト(Ap), ○: 非晶質リン酸カルシウム(ACP), △:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (B), □:  $\text{CaHPO}_4$ (M)

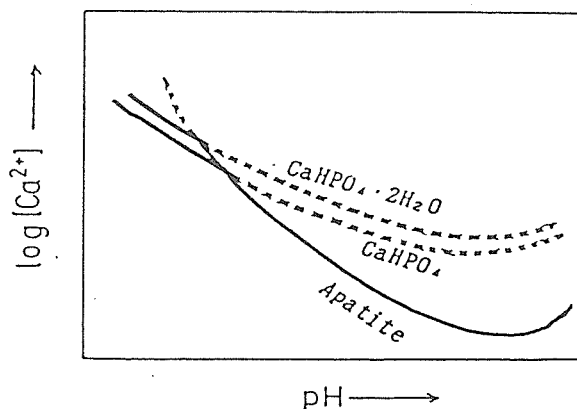


図2.1.3 アパタイトおよび関連リン酸カルシウムの溶解度等温曲線(計算模式図)<sup>16)</sup>

としてアパタイト, ACP,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CaHPO}_4$  を同定した。各電着粒子は, 電解電流大によって微細化した(cとd, eとfの比較において明瞭に観察される)。これは, 電極反応が激しくなることでカソード近傍の pH 上昇が大きくなり, その結果, リン酸カルシウムに関する過飽和度が大きくなり, その結

果、核発生が著しくなるため、と説明される。アパタイトの場合にはACP化まで超微細化した、とみることができる。析出物の粒子サイズや結晶性の制御は、電解温度よりも電解電流を変えるほうが容易のようである。アパタイトの組成は、室温25℃では $\text{HPO}_4^{2-}$ および $\text{CO}_3^{2-}$ を含むいわゆるカルシウム欠損炭酸アパタイト、45℃では $\text{HPO}_4^{2-}$ 含有の欠損アパタイトであった。

表2.1.1 電着試料の調製

試料番号	電解液 MCP 濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	添加物	カソード 電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
Ap1	0.02	なし	25	25
Ap2	0.04	なし	20	45
Ap3	0.2	$\text{NaNO}_3$	145	45
Ap4	0.2	$\text{NaNO}_3$	200	45
ACP1	0.2	なし	80	45
B1	0.2	なし	6	45
B2	0.2	なし	80	45
M1	0.2	なし	6	90
M2	0.2	$\text{NaNO}_3$	15	50

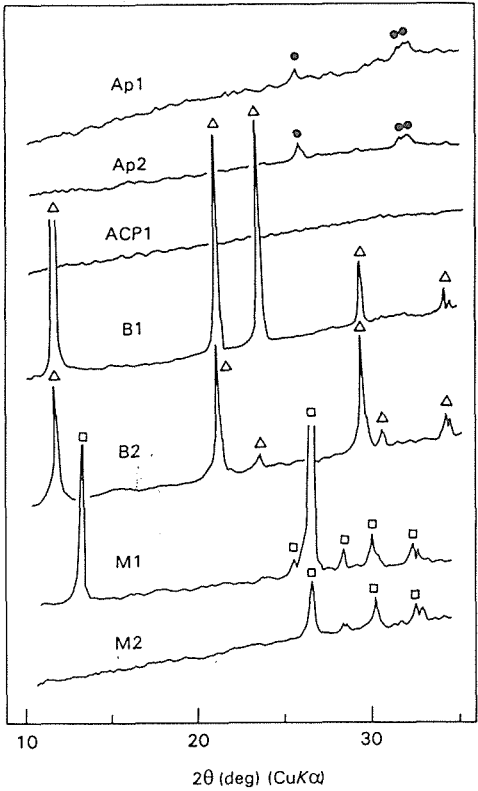


図2.1.4 電着析出物の XRD パターン

2.1.3.3 電着アパタイトの組成

アパタイトの大きな特徴に化学組成の非化学量論性(カルシウム欠損性)がある。図2.1.7は電着アパタイトを採取した粉末のTG 曲線である。500℃付近までの大きな重量減少と750℃付近での重量変化はカルシウム欠損アパタイトであることをしめす<sup>29)</sup>。加熱600℃で $\text{OH}^-$ によるIR吸収が出現し、900℃加熱物で $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 単一相になったことから、 $\text{Ca}/\text{P}=1.5$ の非化学量論組成のアパタイトが電着したことがわかった。EDX(図2.1.8)によれば、さらに $\text{NaNO}_3$ 添加電解液からは、Naの固溶も認められた。

2.1.3.4 電着アパタイトの配向性、析出形態および単結晶性

カルシウム欠損アパタイトの析出配向性の有無および良質結晶の合成を意図して、低電流、高温での電解合成を行った(表2.1.2)。XRD パターンは電解電流によってアパタイトの(002)面と(300)面からの回折強度に大きな変化が生じた(図2.1.9)。(002)面でみた析出配向度( $f_{002}$ )をNa塩添加系で調べた結果、電流増加とともに、大→小に変化した(図2.1.10)。すなわち、低電流でゆっくり析出させると基板に対してアパタイト析出はC軸平行の傾向にあり、電流増加とともに垂直方向になってくる。形態観察によれば、

表2.1.2 カルシウム欠損アパタイトの電解調製試料

電解液 <sup>a)</sup>	試料番号	電解条件		
		カソード 電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	電解時間 (min)
I	NDAp1	2	80	60
	NDAp2 <sub>1</sub>	6	〃	2
	〃 2 <sub>2</sub>	6	〃	5
	〃 2 <sub>3</sub>	6	〃	15
	NDAp3	10	〃	30
	NDAp4	6	90	5
II	NDAp5	3	80	60
	KDAp6	6	〃	20
	KDAp7	8	〃	20
	KDAp8	6	90	5

a) I :  $0.2\text{mol}/\text{dm}^3\text{MCP} + \text{NaF} + \text{NaNO}_3$

II :  $0.2\text{mol}/\text{dm}^3\text{MCP} + \text{KF} + \text{KNO}_3$ .

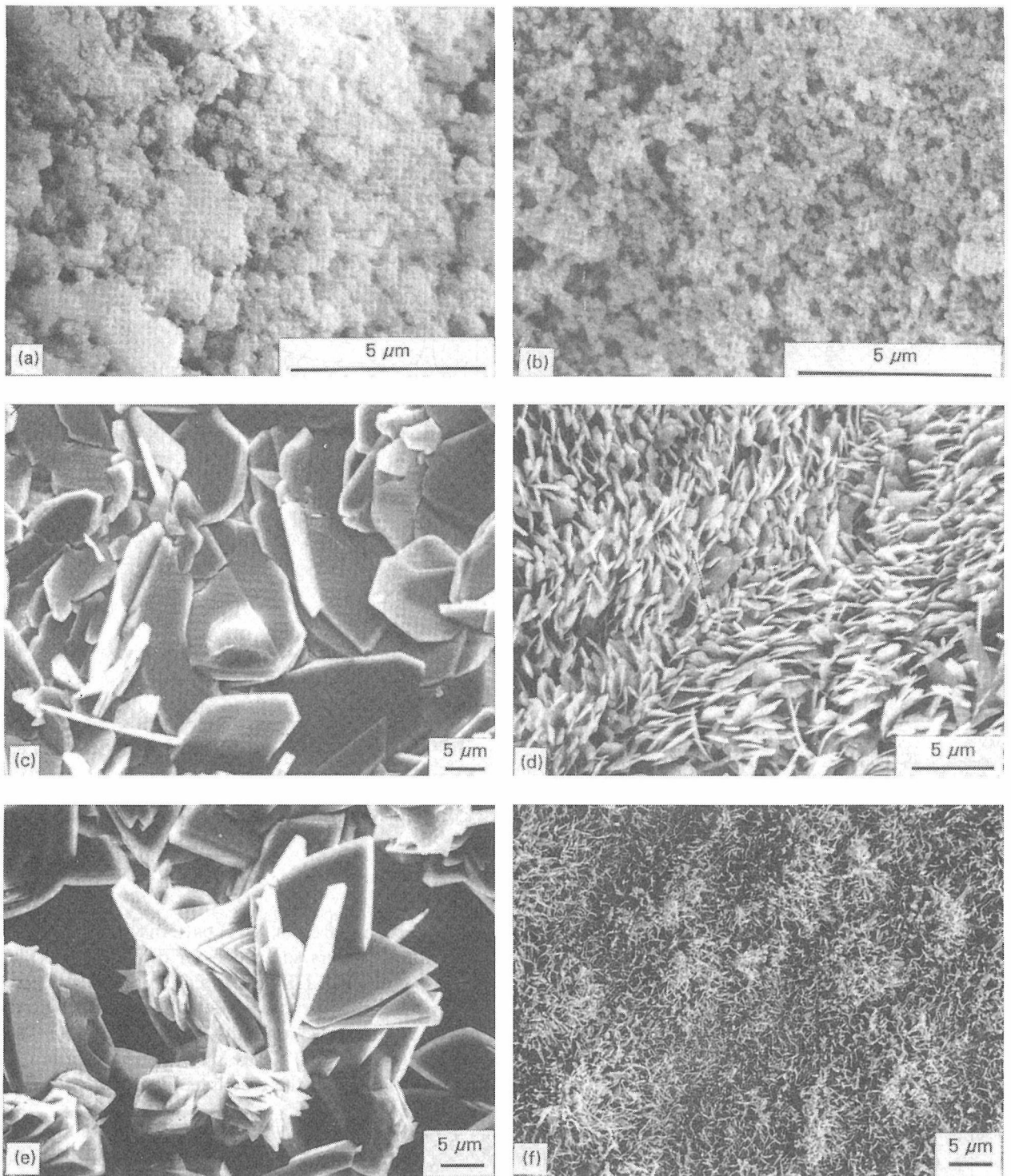


図2.1.5 電着析出物のSEM像

(a) : Ap1, (b) : ACPl, (c) : B1, (d) : B2, (e) : M1, (f) : M2

低電解電流での析出粒子は、外形の明瞭な六角柱状 (NDAp 1, KDAp 6), 紡錘状~六角錐状(NDA 2<sub>2</sub>)あるいは六角板のずれた積み重なり状(KDAp 5)に、高電解電流では外形の不明瞭な塊状粒子(NDAp 3, KDAp 7)になった。試料 NDAp 4 では NDAp 2<sub>2</sub> よりもさらに稜線の明瞭な六角錐状であった。電流増加にともなう粒子の微細化あるいは不定形化は、前述した

ように、カソードでの還元反応が激しくなって、① H<sub>2</sub>ガスの急激な発生、②電極近傍での pH 上昇によるアパタイトに関する過飽和度と核発生量の増加、③電極近傍(拡散層)と遠方(対流域)との間のイオン濃度の急勾配化によるイオン供給速度の増加、の結果と考えられる。一方、低電解電流では、これらの状況はすべて逆方向になるので、結晶成長しやすくなる。外形の

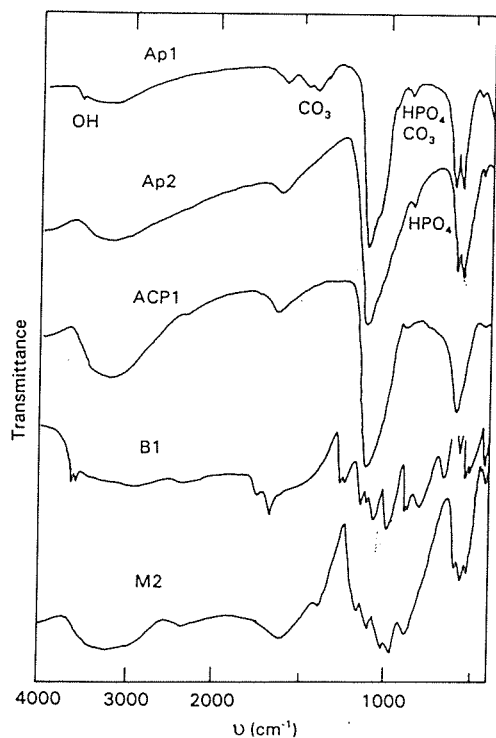


図2.1.6 電着析出物の反射吸収 IR スペクトル

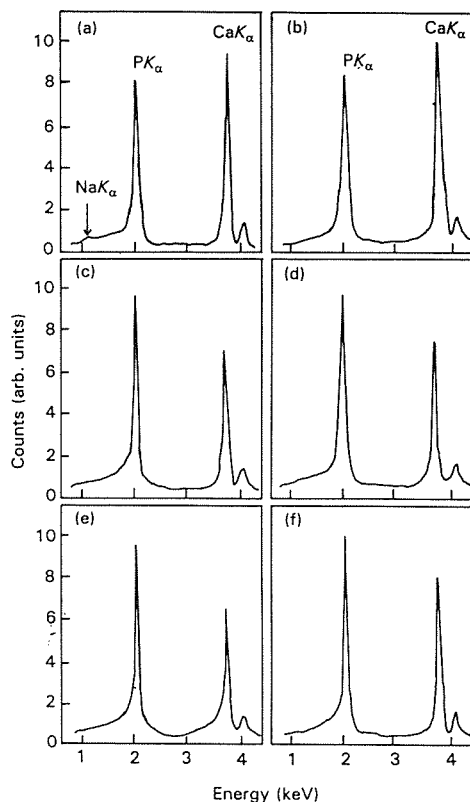


図2.1.8 電着析出物および対照物質のEDXパターン

(a) : Ap4, (b) :  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  
(c) : B1, (d) :  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , (e) : M2,  
(f) :  $\text{CaHPO}_4$

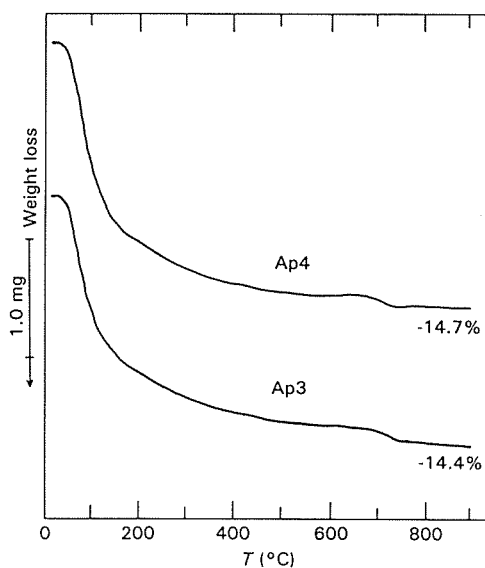


図2.1.7 電着アパタイトのTG曲線

明瞭な析出粒子をTEM試料用メッシュに拾い上げ、粒子先端部の電子線回折を行った(図2.1.11)。六角錐状および六角柱状粒子からの回折スポットは電子線入射方向がアパタイト構造の(100)面垂直とa軸平行の場合で解釈でき、ともにアパタイトの[001]方向に伸長した(100)面に囲まれた結晶であることが分かった。

電解析出アパタイトの結晶成長の様子を電解時間による形態変化から観察した(図2.1.12)。粒子形態は

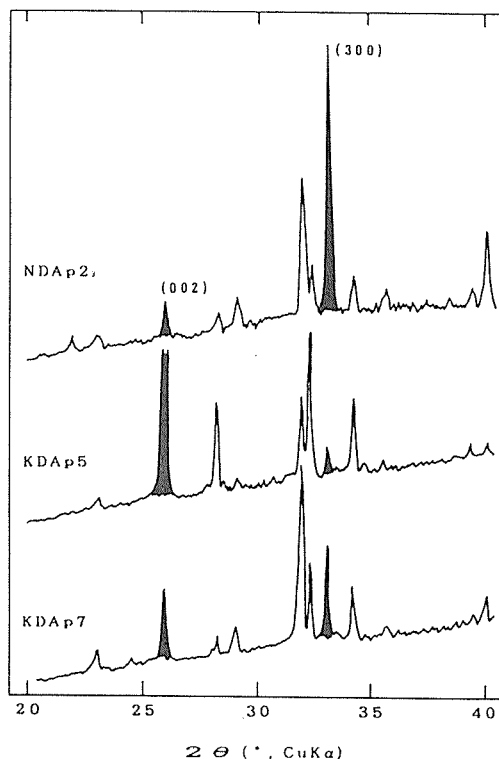


図2.1.9 アパタイトの電着配向性しめすXRDパターン

「紡錘状(NDAp 2<sub>2</sub>)→六角錐状(NDAp 2<sub>2</sub>)→少し端面の出始めた六角錐状(NDAp 2<sub>3</sub>)」のように変化した。最終的には六角柱状(NDAp 1)になるものと推察される。最大で、5  $\mu\text{m}$ 長径X10  $\mu\text{m}$ 短径の両六角錐状の粒子がえられた。いずれもXRDではアパタイトであり、単結晶、双晶あるいはこれらの集合状態で析出していた。なお、アパタイトのc軸方向へのスクリー転位によって生成するバーガーズベクトルにそった浅い棚面が沈澱サイトとなる spiral growth 機

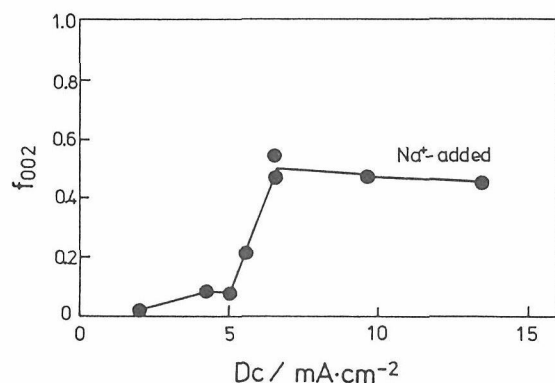


図2.1.10 電着アパタイトの配向性の電解電流密度(Dc)による変化(NaNO<sub>3</sub>添加の場合)

構が示唆されているが<sup>20)</sup>, KDAp 5 粒子の端面について高倍率で観察してもフラットであり、成長模様は観察できなかった。

### 2.1.3.5 電解アパタイトのカルシウム欠損性

電解アパタイトの組成を調べるためにFTIRとEDX分析を行った。FTIRスペクトル(図2.1.13)には、HPO<sub>4</sub>(862cm<sup>-1</sup>)が観察されるが、OH(OH...OH:3570および630cm<sup>-1</sup>, OH...F:3540cm<sup>-1</sup>)<sup>21)</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(1550~1400cm<sup>-1</sup>, 860cm<sup>-1</sup>)<sup>22)</sup>および吸着水によるブロードなバンド(3700~2400cm<sup>-1</sup>)はみられなかった。EDX(図2.1.14)によれば<sup>20)</sup>, Na塩添加系からのNDAp 4ではCa/P=1.44±0.02(モル比)となり、Naを微量含む、(Ca)Na<sub>10-x</sub>(HP<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(F, H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, のようなカルシウム欠損のフッ素化された組成になっていると判断された。

### 2.1.4 おわりに

酸性リン酸カルシウム水溶液から電気化学的にカソード基板上にカルシウム欠損アパタイトを析出させることができた。残された問題としては、どのような機構でカソード基板上に析出するのか、基板との電着

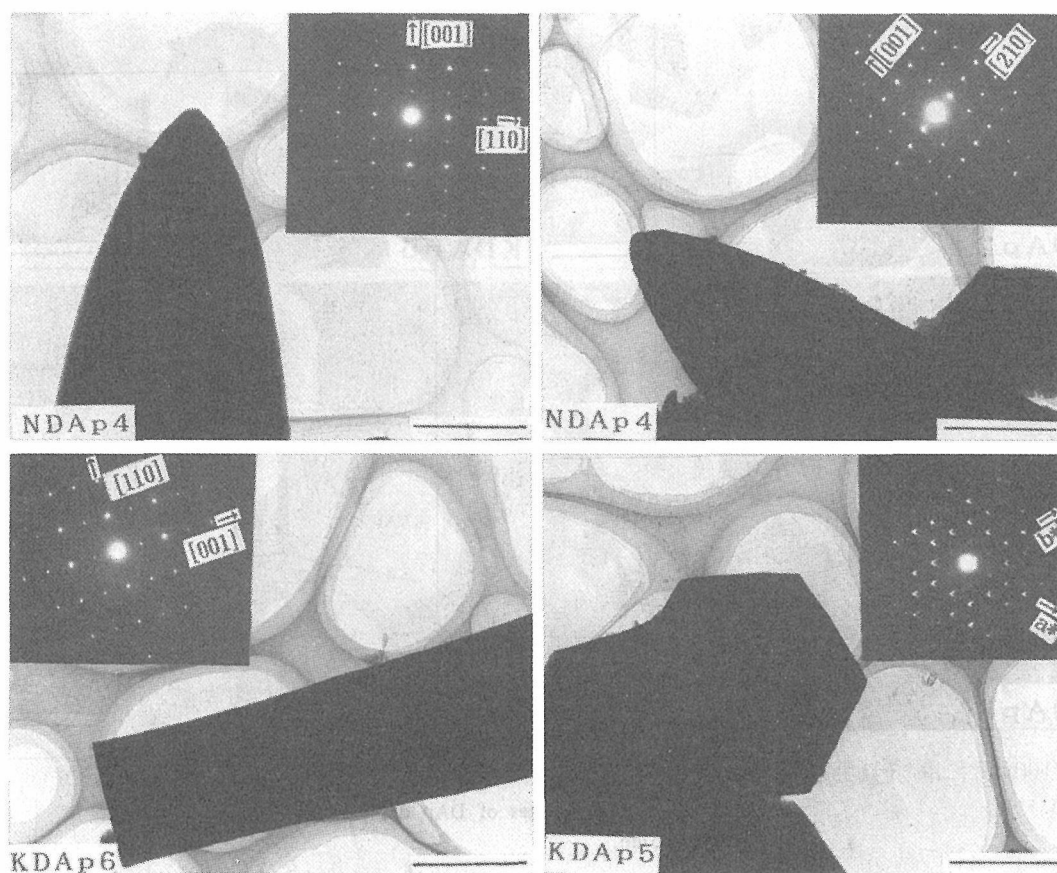


図2.1.11 各種形態のアパタイト粒子の電顕像と電子線回折(—: 1  $\mu\text{m}$ )



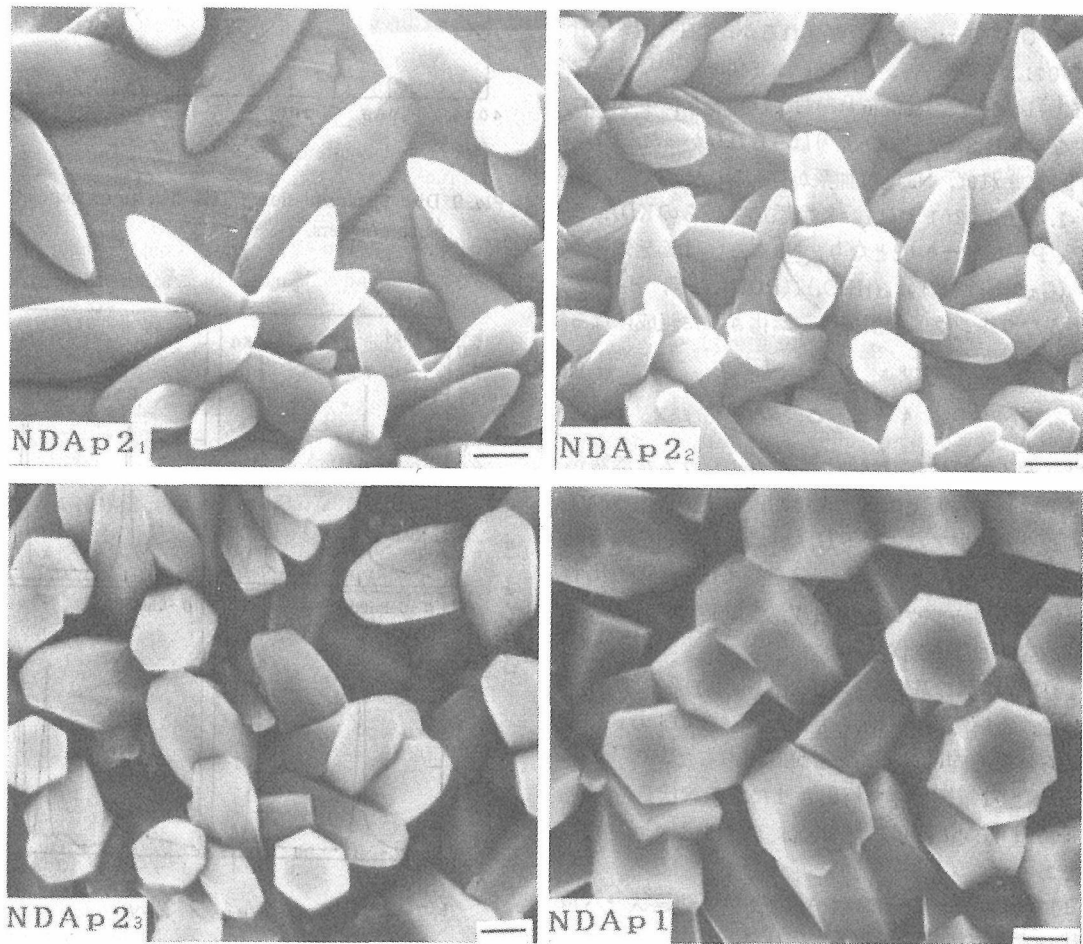


図2.1.12 アパタイト粒子の電解時間による形態変化(—: 2  $\mu$ m)

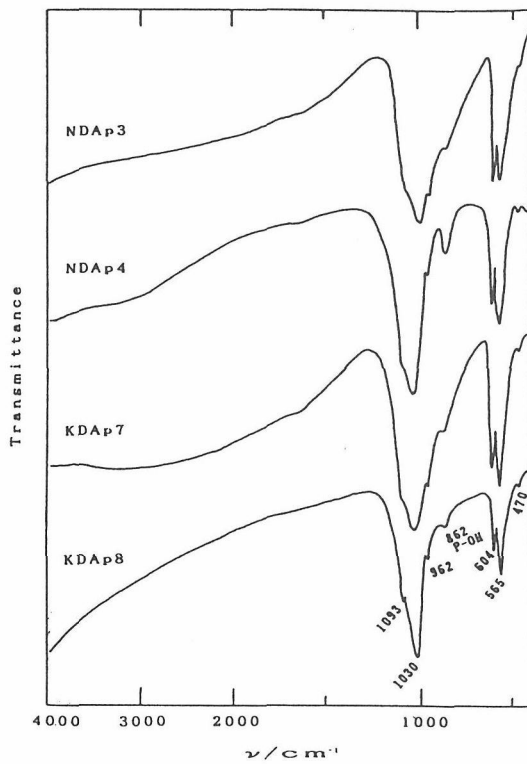


図2.1.13 電着アパタイトの直接透過法による FTIR スペクトル

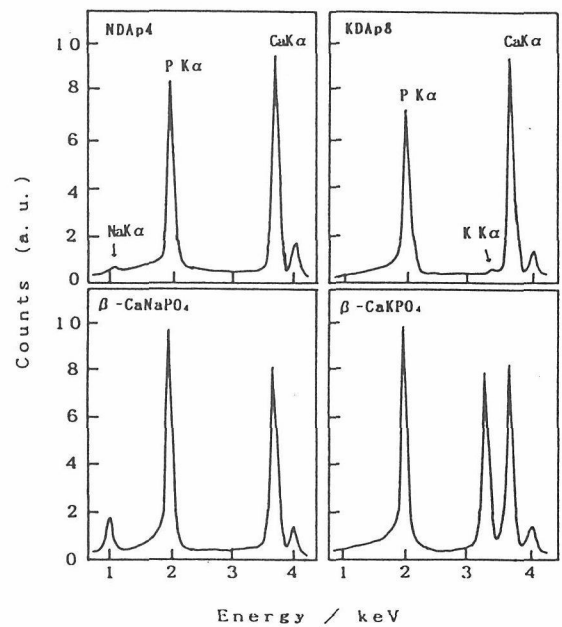


図2.1.14 電着アパタイトおよび対照物質の EDX パターン

強度向上の方策は、電着機構は、基板表面構造とのエピタキシャル関係は、などがある。将来的には、カルシウム欠損アパタイト単結晶育成および生体親和性表面改質の新しい技術になっていくことを期待している。

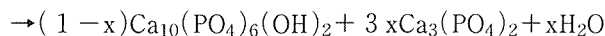
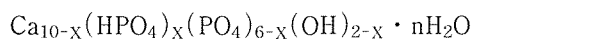
#### 参考文献

- 1) 門間英毅, 石膏と石灰, No. 247, 19 (1993).
- 2) H. Ji, C. B. Ponton and P. M. Marquis, *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, 3, 283 (1992).
- 3) E. Ruckenstein, Sathyamurasdthy Gourisankar and R. E. Baier, *J. Colloid Interface Sci.*, 96, 245 (1983).
- 4) P. Ducheyne, W. Van Raemdonck, J. C. Heughebaert and M. Heugebaert, *Biomater.*, 7, 97 (1986).
- 5) T. Miyazaki and Y. Ibe, *Apatite*, 1, 155 (1992).
- 6) 藤森伸也, 青山真理子, 藤島昭宏, 宮崎 隆, 鈴木 瑛, 伊部さちえ, 歯科材料・器械, 10 (Spec. Issue 18), 155 (1991).
- 7) Y. Abe, T. Kokubo and T. Yamamura, *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, 1, 233 (1990).
- 8) T. Hanawa and M. Ota, *Applied Surf. Sci.*, 55, 269 (1992).
- 9) T. Brendel, A. Engel and C. Russel, *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, 3, 175 (1992).
- 10) K. Itatani, M. Aizawa, A. Kishioka and M. Kinoshita, *Gypsum & Lime*, No. 238, 36 (1992).
- 11) J. Redepenning and J. P. McIsaac, *Chem. Mater.*, 2, 625 (1990).
- 12) M. Shirkhanzadeh, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10, 1415 (1991).
- 13) P. Royer and C. Rey, *Surf. Coat. Technol.*, 45, 171 (1991).
- 14) S. Ban and S. Maruno, *Bioceram.*, 5, 49 (1992).
- 15) H. Monma, *Phos. Res. Bull.*, 2, 21 (1992).
- 16) H. Monma, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 102, 737 (1993).
- 17) H. Monma, Y. Kitami and M. Tsutsumi, *Trans. 8th Symp. on Apatite*, 43 (1992); *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 14A, 781 (1994).
- 18) F. K. Lotgering, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 113 (1959).
- 19) H. Monma, Y. Suetsugu and K. Hirota, *Phosphorus Res. Bull.*, 3, 13 (1993).
- 20) D. G. A. Nelson, J. C. Barry, C. P. Shields, R. Glena and J. D. B. Featherstone, *J. Colloid Interface Sci.*, 130, 467 (1989).
- 21) B. Menzel and C. H. Amberg, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 256 (1972).
- 22) G. Bonel and G. Montel, *C. A. Acad. Sc. Paris*, 258, 923 (1964).

## 2.2 ゲル状カルシウム欠損水酸アパタイトの乾燥固化による成形体の作製

### 2.2.1 はじめに

生体歯骨を構成する生物アパタイトに類似した水酸アパタイト( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; Ca/P モル比=1.67) セラミックスの優れた生体親和性が注目されている。実際の生物アパタイトは Ca/P<1.67 の Ca 欠損性を有し、炭酸基や Mg 等の微量成分を含む複雑な組成になっている。そこで、できる限りそのような組成に設計したアパタイトであれば、Ca/P=1.67 のものと同様、あるいは違うとしても何か特徴的な生体活性を示すことが期待される。Ca 欠損アパタイトの組成式としては微量成分を含まないもので、普通、 $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ;  $0 \leq x < 1$  で表わされる。一般に Ca/P=1.67 のアパタイトセラミックスの焼結成形には 1100~1300℃ の温度が必要であるが、Ca 欠損アパタイトの場合は 800℃ 付近で、



のように分解してしまう<sup>1)</sup>。したがって、Ca 欠損アパタイトを生体材料として利用するためには、その成形方法の確立がまず必要であり、10グループでは既に水和硬化法<sup>2)</sup>と HIP 法<sup>3)</sup>を発表した。Jarcho ら<sup>4)</sup>は緻密なアパタイト焼結体を得る目的から、沈殿反応で生成したゲル状アパタイト(Ca/P=1.67)を乾燥固化・焼結しているが、乾燥収縮によるクラックが発生しやすいため、クラックフリーの大きな成形体を得ることの難しさを指摘している。

我々は、この乾燥固化体が水中で超音波をかけても分散したり崩壊しないほどに構成粒子間が強く固結していることに注目し、Ca 欠損アパタイトの新しい成形法としての可能性を検討した。本章では、Ca 欠損アパタイトの沈殿生成から乾燥に至る一連の処理の中での種々の条件因子のうち、固化体のクラックの発生の状況に大きな影響を示したものについて報告する。

### 2.2.2 実験

図2.2.1は成形体の作製プロセスである。出発原料は試薬  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  とした。両者の混合は、前者の水分散液中に攪拌しながら後者の水溶液を加えることにより行なった。生成した低結晶性コロイド状の水酸アパタイトは、良く水洗した後、超音波

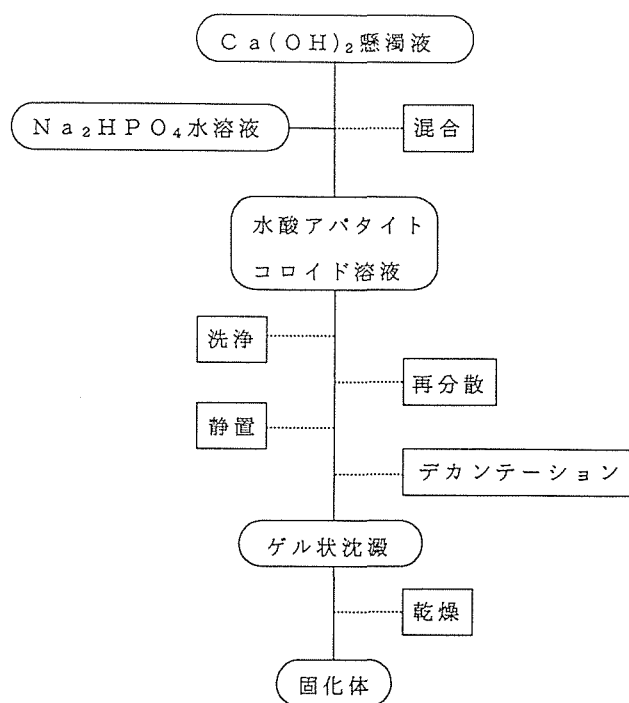


図2.2.1 乾燥固化体の作製法

ホモジナイザー(出力100W, 20kHz)によって、再び溶媒中に分散させた。これを静置して沈殿と上澄みを分離し、上澄みをデカンテーションによって除去した後、残った沈殿を乾燥して成形体を得た。この一連の処理において変化させた因子を表2.2.1に示す。クラックの発生状況は主に目視観察により、必要に応じて気孔率測定、SEM 観察を行なった。なお、沈殿生成物は全てアパタイトである事を粉末X線回折により確認した。

### 2.2.3 結果

#### 2.2.3.1 原料水溶液の混合

水酸アパタイトの合成は  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の水分散液に  $\text{NaHPO}_4$  水溶液を加えて行なったが、その方法として (a) 一気に混合、(b) 滴下混合、の2通りを比較した。得られた固化体の外観は(図2.2.2), a 方式によるものでは不透明でチョーク状, b 方式によるものでは透明感があった。両者の微細組織を図2.2.3に示す。b 方式による試料は、長さ100nm, 直径20nm程度で長紡錘形の比較的同サイズ・同形の粒子からなる緻密な組織を持っていた。一方, a 方式による試料では、粒子の大きさ、形状にムラがあり、また10μm 以上の大

表2.2.1 乾燥固化体の作製条件

因 子		条 件		
原 料 溶 液	濃 度	Ca(OH) <sub>2</sub> :	・ 3.2%      ・ 6.4%	
		Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :	・ 0.5%      ・ 1.0%	
	混合比	Ca/P :	・ 1.67      ・ 1.50	
	温 度		・ 20℃      ・ 36℃      ・ 50℃	
混合方式			・ 一気      ・ 滴下(1滴/秒)	
沈澱の洗浄			・ 遠沈→デカンテーション→再分散, の繰り返し ・ グラスフィルター上で濾過, 洗浄	
乾 燥 時	溶 媒		・ 蒸留水      ・ エタノール	
	容 器		・ 良く洗浄したガラス, テフロン, スチロール各容器, 及びこれらにシリコンあるいはテフロンスプレーしたもの ・ シリコングリース塗布したスチロールあるいはガラス容器	
	温 度		・ 50℃      ・ 80℃      ・ 100℃	

(      : 基準とした条件)

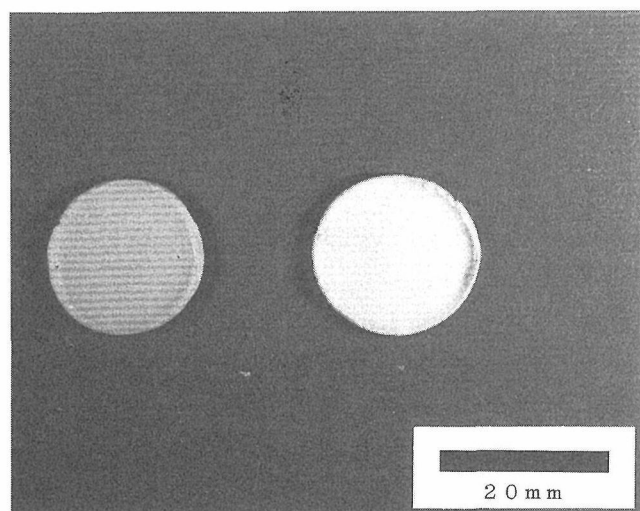


図2.2.2 乾燥固化体

左：滴下混合方式，右：一気混合方式

きな気孔が見られる。気孔率も表2.2.2に示したように，a方式試料の方が大きかった。

### 2.2.3.2 乾燥時の容器

乾燥時のクラックの発生に関しては，アパタイトのゲル状沈澱の容器壁への粘着がもっとも主要な原因であると観察された。すなわち，クラックの発生を阻止するためには容器の選択が重要である。図2.2.4は各種の容器内でアパタイトゲルを乾燥させた時のクラックの発生状況である。シリコングリースを容器壁に塗布するとクラックの発生しない良好な結果が得られた。

表2.2.2 乾燥固化体の密度および気孔率

	密度(g/cm <sup>3</sup> )	気孔率(%)
一気混合	0.94	70
滴下混合	1.10	65

理論密度 3.16g/cm<sup>3</sup>

このようにして採用された，表2.2.1に示した基準の処理条件で，図2.2.5のようなクラックフリーの固化体を得ることができた。2.2.3.1および2.2.3.2以外の項目は，得られた固化体の状態に有意の差を与えなかった。

## 2.2.4 考察

### 2.2.4.1 乾燥固化法について

一般に湿式合成によって水酸アパタイトを合成すると，Ca欠損アパタイトが容易に得られる。したがって，湿式生成コロイドのクラックフリーの乾燥固化が可能であれば，常温常圧のソフトな条件下でCa欠損水酸アパタイトの成形体を作製することができる。クラックフリーの乾燥固化のプロセスにおける重要な因子は，分散系におけるアパタイトコロイド粒子のサイズの制御と乾燥容器の選定にあると考えられた。

### 2.2.4.2 沈澱粒子の大きさ

湿式合成水酸アパタイトの粒子は，原料水溶液の混合を徐々に行なって反応させた場合，直径20nm，長

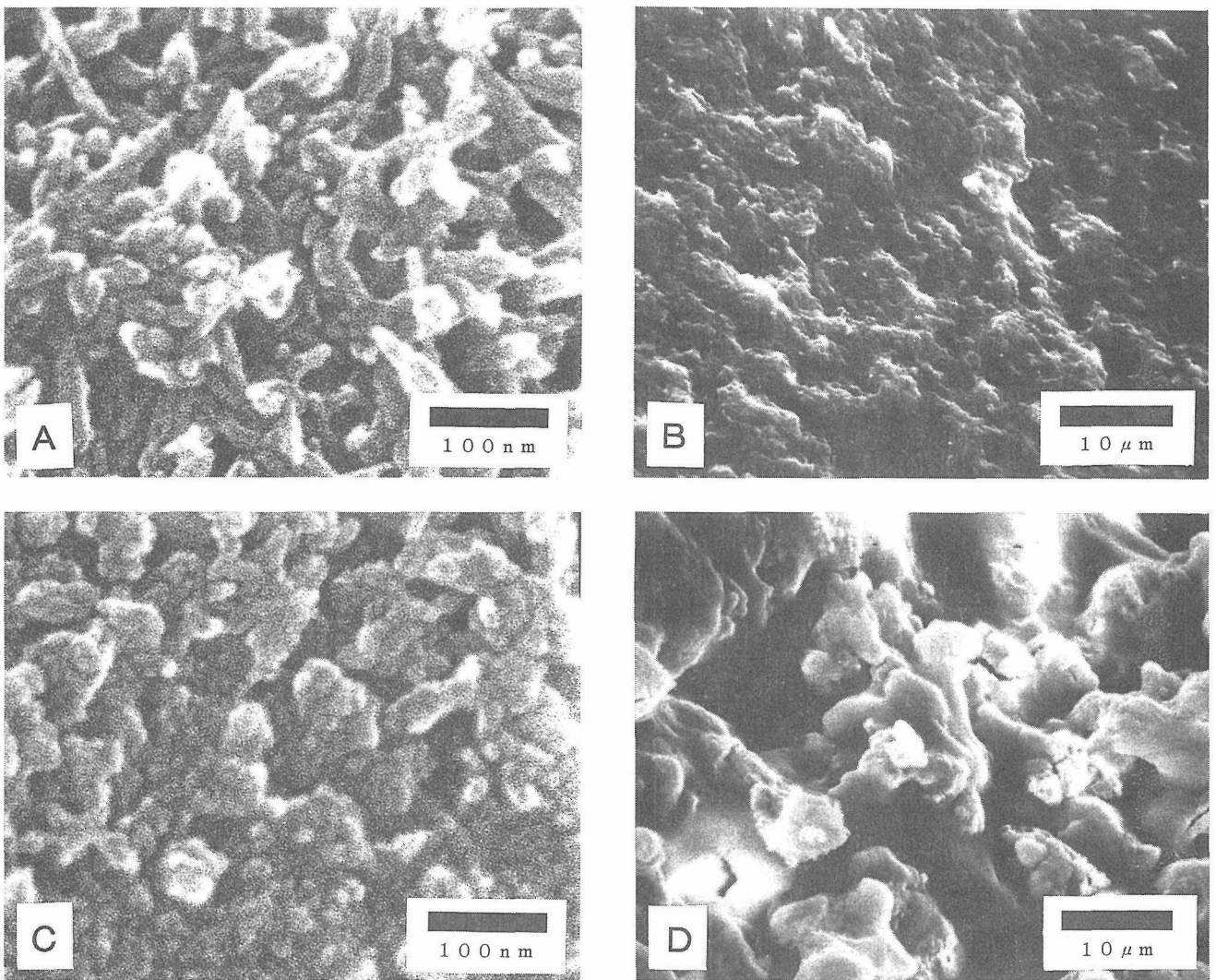


図2.2.3 乾燥固化体破断面のSEM像

A, B: 滴下混合方式, C, D: 一気混合方式

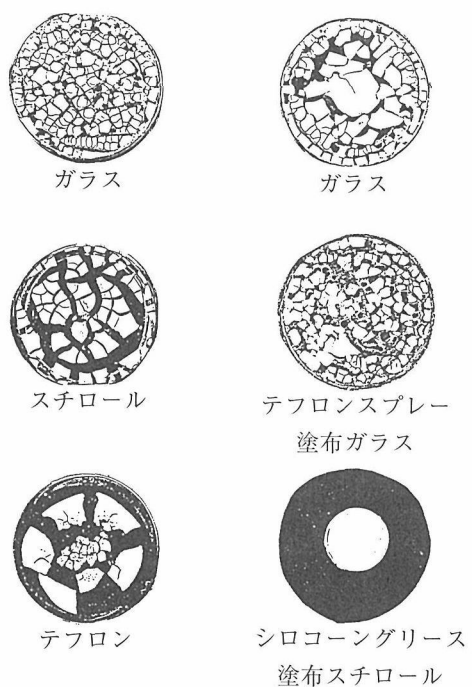


図2.2.4 容器の材質とクラックの発生状況

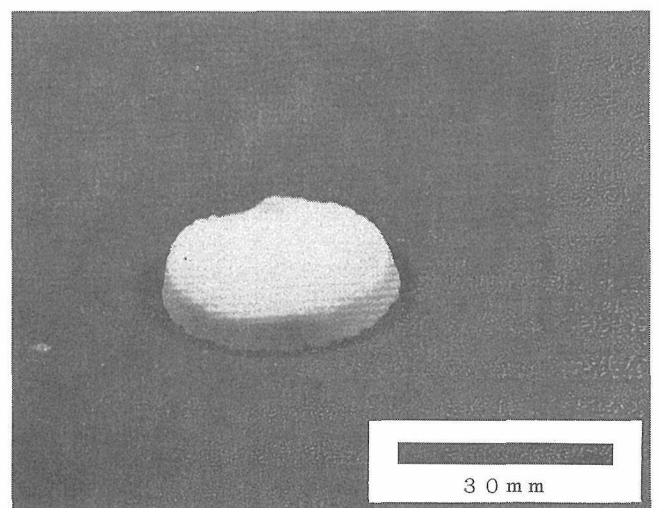


図2.2.5 基準条件で得た比較的大きな乾燥固化体

さ100nm程度の長紡錘形となった。混合を一気に行なうと、一次粒子のサイズおよび形状にムラができるほか、直径 $10\mu\text{m}$ に及ぶ二次粒子を形成した。その結果、乾燥固化体は直径 $10\mu\text{m}$ 程度の空孔を多数有する組織を持ち、白色不透明となった。

### 2.2.4.3 超音波ホモジナイザー処理の効果

沈殿の洗浄は不可欠の工程であるが、洗浄の効果を上げるためには一回の洗浄毎にある程度の脱水を行なう必要がある。一度脱水を行なうと、沈殿は半固化したゲル状になるが、さらに洗浄と脱水を繰り返すと崩壊して再び一体にはならなかった。そこで、十分に洗浄した後、乾燥の工程に入る前に超音波ホモジナイザーによって再分散を行なった。その結果、洗浄前以上に分散系の安定性を向上させることができた。一気混合により生成したアパタイトの二次粒子も、ホモジナイザーをかければ細かく粉砕されて、安定なコロイド分散系が得られると予想したが、乾燥固化体は白濁不透明であった。ホモジナイザーの効果は単なる粉砕分散効果だけではないようであった。

### 2.2.4.4 乾燥過程と容器

容器内でのコロイド状沈殿の乾燥過程は、容器との粘着に関連させて、図2.2.6のように3つの段階に分けて考えることができる。

- I：初期過程。ゾル状の段階にあり、分散媒の蒸発に伴って単にその体積を減じるのみで、容器壁には跡を残さない。クラックの発生には影響しない。
- II：中期過程。スラリー状で、容器壁に貼り付いて収

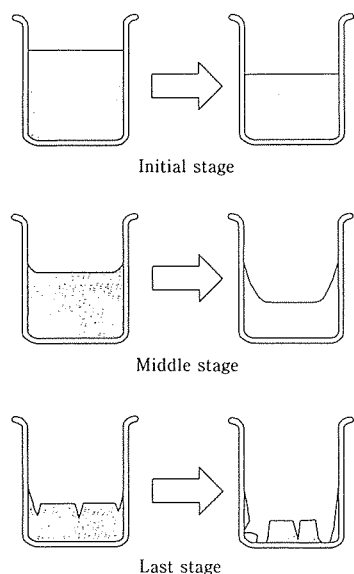


図2.2.6 コロイド状カルシウム欠損水酸アパタイトの乾燥過程

縮の跡を引きずる。したがって、沈殿は容器壁に接する部分が取り残されて、容器中央部分が窪んだ形になっていく。

- III：終期過程。ゲル状沈殿が固化していく段階である。容器の壁あるいは底面との粘着が強固な場合は、乾燥に伴うゲル上面の収縮に粘着部分の移動がついていけず、上面から底面に向かうクラックが生じる。

このような3段階は沈殿の含水率の低下に伴って移り変わる。したがって、ある一定の量の沈殿については、例えばある範囲の体積の時には、必ず中期段階のスラリーの形態をとることになる。すなわち、中期段階における容器壁面のスラリーの引きずりの距離をできるだけ小さくするには、沈殿の体積変化に対する高さの変化を小さくすればよいから、容器の底面積はできるだけ大きい方が有利である。ただしこの場合成形体は板状になる。終期段階でのクラックの発生の阻止には、容器底面とゲルの分離性を向上させることがもっとも効果的である。そこで、容器底面にシリコングリースを薄く塗布し、図2.2.5に示したようにクラックフリーの比較的大きな乾燥固化体を得ることができた。適当な容器を用いればさらに大きな厚板状のものも作製容易と考えている。

### 2.2.5 まとめ

湿式合成によって得られたCa欠損水酸アパタイトのコロイド状沈殿をクラックフリーで乾燥固化するための諸条件を検討し、直径30mm、厚さ4mmの成形体を作製することができた。成形体の組織を均一かつ緻密にするためには原料水溶液の混合を徐々に行なうことが有効であり、乾燥時のクラック発生を阻止するには適当な材質の容器の選定が重要であった。Ca欠損アパタイトの新しい成形法としては、形態が板状に限られること、強度が低いこと等の問題が残されたが、同様の方法はアパタイト系焼結体の前駆体の成形法として有効であり、またコロイド状沈殿を出発物質とする他の材料に対する応用も期待できる。

### 文 献

- 1) H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, 15 (1981).
- 2) 門間英毅, 上野精一, 堤 正幸, 石膏と石灰, No. 156, 6 (1978).
- 3) K. Hirota, Y. Hasegawa, H. Monma, J. Ceram. Soc. Jpn., 90, 62 (1982).
- 4) M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, R. H. Doremus, J. Mater. Sci., 11, 2027 (1976).



## 2.3 フラックスを用いたアパタイト単結晶の合成

### 2.3.1 はじめに

アパタイトを交通事故や骨腫瘍、齲蝕などの疾患により失われた骨や歯根の代替材料として利用することが始まったのは1970年代の前半である<sup>1)</sup>。アパタイトセラミックスの生体親和性・生体活性がみとめられ、今日ではアパタイト材料が代表的なバイオセラミックスのひとつとして注目を集めているのは周知のとおりである。生体材料としてのアパタイトセラミックスの利用が思いつかれたのは、アパタイトが脊椎動物の骨や歯などの生体硬組織中の無機主成分のモデル物質であることが既に知られていたからである。アパタイトが生体材料としてのみならず、骨や歯の発生ならびに成長機構を理解するための鍵を握る物質としても重要であることは言うまでもない。

生体アパタイトはモデル物質とされている水酸アパタイトに近いものではあるが、まったく理想的な化学量論組成( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )をもつわけではない。水酸アパタイトと比較した場合の生体アパタイトのおもな特徴のひとつが炭酸基を含有していることである。炭酸基は、水酸アパタイトの水酸基とリン酸基の一方若しくは両方を置換し得る。前者をA型置換、後者をB型置換と呼んでいる。炭酸基はアパタイトの溶解度積を制御するパラメータとして重要であり、骨のリモデリングや齲蝕の発生メカニズムと深く関わっている。したがって、生体内でのアパタイトの生化学的挙動をしらべるために、またより優れた生体親和性・生体活性を有する人工骨材料を開発するために、水酸アパタイトだけでなく炭酸アパタイトの組成・構造をさらにくわしく研究する必要がある。炭酸アパタイトの単結晶を用いた物性測定や構造解析は未だあまり行われていないため、良質・大型の単結晶の合成が必要である。

水酸アパタイトの場合、その単結晶の合成はおもに水熱条件下で行われる。結晶の育成のために必要な高温の下では、水の揮発性のため、高圧条件が不可欠である。Eyselら<sup>2)</sup>は水酸化カルシウムをフラックスとして用いた水熱条件下での水酸アパタイト単結晶の合成を行い、この際に原料中に炭酸カルシウムを加えることによって、結晶中に炭酸基を含有せしめている。彼らは結晶の析出点付近で温度を振動させることで結

晶の再融と再析出をくり返させ、径 $500\mu\text{m}$ 、長さ $8\text{mm}$ 程度の単結晶の合成に成功した。この際の炭酸基の位置はB型のサイトのみであり、その量は $0.7\%$ であった。Royら<sup>3)</sup>はこの結果に加えて、さらにいくつかの異なった条件下で炭酸基含有水酸アパタイト単結晶の合成を試みている。しかし、その後現在にいたるまで炭酸アパタイトの単結晶育成に関する研究はあまり盛んには行われていないようである。とくに炭酸基のサイトおよび量を制御する方法については不明な点が多い。A型およびB型の典型的な炭酸アパタイト単結晶の合成に成功すれば、単結晶X線回折による構造解析が可能になるので、炭酸基の正確な位置を明らかにすることができる。

水熱条件下で単結晶合成を行うとAサイトの大部分が水酸基で占められてしまう。本研究では炭酸基を可能な限り大量に構造中に含有させたアパタイトを合成するために、炭酸カルシウムをフラックスとして系から極力水を排除して実験を行うことにした。

### 2.3.2 実験

市販の高純度炭酸カルシウム(99.99%以上)をリン酸と反応させてブルシャイト( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を作り、さらに空气中で $800^\circ\text{C}$ に2時間保持してb-ピロリン酸カルシウム( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ )を作製した。これに炭酸カルシウムを等モル加えて空气中 $1300^\circ\text{C}$ で1時間保持して $\alpha$ -TCP( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )を得た。炭酸カルシウムと $\alpha$ -TCPの混合粉末を良く乾燥して、白金チューブ(径 $10\text{mm}$ 、長さ $50\text{mm}$ )に封入し、Arガス圧力下で単結晶合成を行った。表2.3.1に実験条件を示す。圧力は温度変化に伴って上下するため精密に制御することが出来なかった。

大型単結晶の育成のため、表2.3.1中の実験No. 5では試料を $1400^\circ\text{C}$ で1時間保持した後、 $1200^\circ\text{C}$ と $1300^\circ\text{C}$ の間で温度を振動させた。温度変化速度は $10\text{K/分}$ ( $1200^\circ\text{C} \rightarrow 1300^\circ\text{C}$ )および $1\text{K/分}$ ( $1300^\circ\text{C} \rightarrow 1200^\circ\text{C}$ )とした。また実験No. 6とNo. 7では徐冷によって結晶の大型化を図った。No. 6の冷却速度は $1\text{K/分}$ 、No. 7では $2\text{K/時}$ ( $1500^\circ\text{C} \rightarrow 1400^\circ\text{C}$ )および $4\text{K/時}$ ( $1400^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}$ )とした。高温処理後はヒーターの電源を切って自然冷却した。この際の試料の温度降下速度は約 $30\text{K/分}$ であった。

表2.3.1 実験条件

No.	Starting mixture (TCP wt%)	Max temp.(°C)	Pressure(MPa)	Time at max temp. (hours)	Temp. change rate
1	60	1300	190	80	—
2	60	1300	65	60	—
3	60	1300	55	70	—
4	30	1400	55	12	—
5	50	1400	55	1	Oscillated 11 cycles + 10K/min (1200→1300°C) - 1 K/min (1300→1200°C)
6	60	1300	55	18	- 1 K/min (1300→1100°C)
7	60	1500	50	1	- 2 K/hour (1500→1400°C) - 4 K/hour (1400→1100°C)

回収した反応済み試料を白金チューブから取り出し、EDTA- $\text{Na}_2$ 水溶液に浸漬することによって余分の炭酸カルシウムを溶解除去した。

2.3.3 結果と考察

$\text{CaCO}_3$ -TCP 系の相図は Eitel<sup>4)</sup>によって図2.3.1のように与えられているが、この相図の中にはアパタイト相は存在せず、かわりにスポジオサイト相( $\text{Ca}_4\text{CO}_3(\text{PO}_4)_2$ )が記載されている。本研究で得られた結晶の粉末X線回折実験の結果は、水酸アパタイトに良く類似するものであった。Eitel の相図上のスポジオサイト相は少なくとも高压条件下では炭酸アパタイト相に相当すると考えられる。

カルシウム・リンの分析は電子線マイクロアナライザーで行った。また、試料を加熱分解して脱離した炭酸ガスの赤外吸収量を測定することにより炭酸基を定量分析した。その結果、 $\text{Ca}_{9.8}(\text{PO}_4)_{5.6}(\text{CO}_3)_{0.4}(\text{CO}_3)$ という組成式を得た。これはAサイトに6.5wt%，Bサイトに2.5wt%の炭酸基が含有されていることを意味する。表2.3.1に示した実験条件の違いによる組成上の差はほとんど生じなかった。

炭酸アパタイトの融点1339°Cでは、 $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の分解反応における炭酸ガス分圧が約10MPaである。したがって結晶合成実験は10MPa以上の圧力下で行われなければならない。No. 1, 2, 3の一連の実験は、60wt% TCP-40wt%  $\text{CaCO}_3$ の組成を持つ系の融解温度が1300°Cになる圧力を推定するために行った。実験No. 3はアパタイト単結晶を生じたが、No. 1, 2の試料は融解しなかった。したがって、この系の固

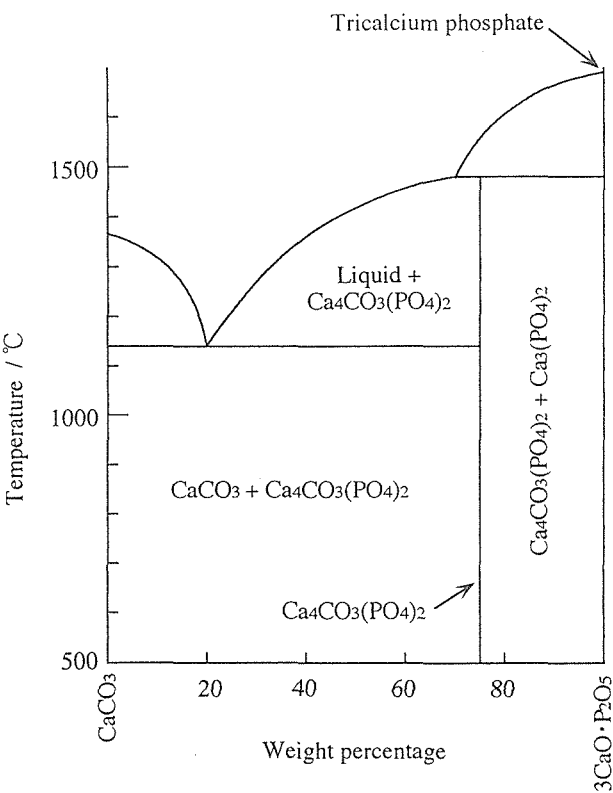


図2.3.1  $\text{CaCO}_3$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  系相図(Eitel(1924)<sup>4)</sup>)

相線が1300°C線と一致する圧力は55MPaと65MPaの間であり、それ以上の圧力下では1300°Cにおいて $\text{CaCO}_3$ はフラックスとしての働きをしないことになる。

図2.3.2に得られた単結晶の写真を示す。実験No. 4で得られた結晶(図2.3.2a)は長さ約100  $\mu\text{m}$ の針状であり、すべての結晶が溶融状態からの急冷によって生じたものと考えられる。1400°Cにおいてこの試料が



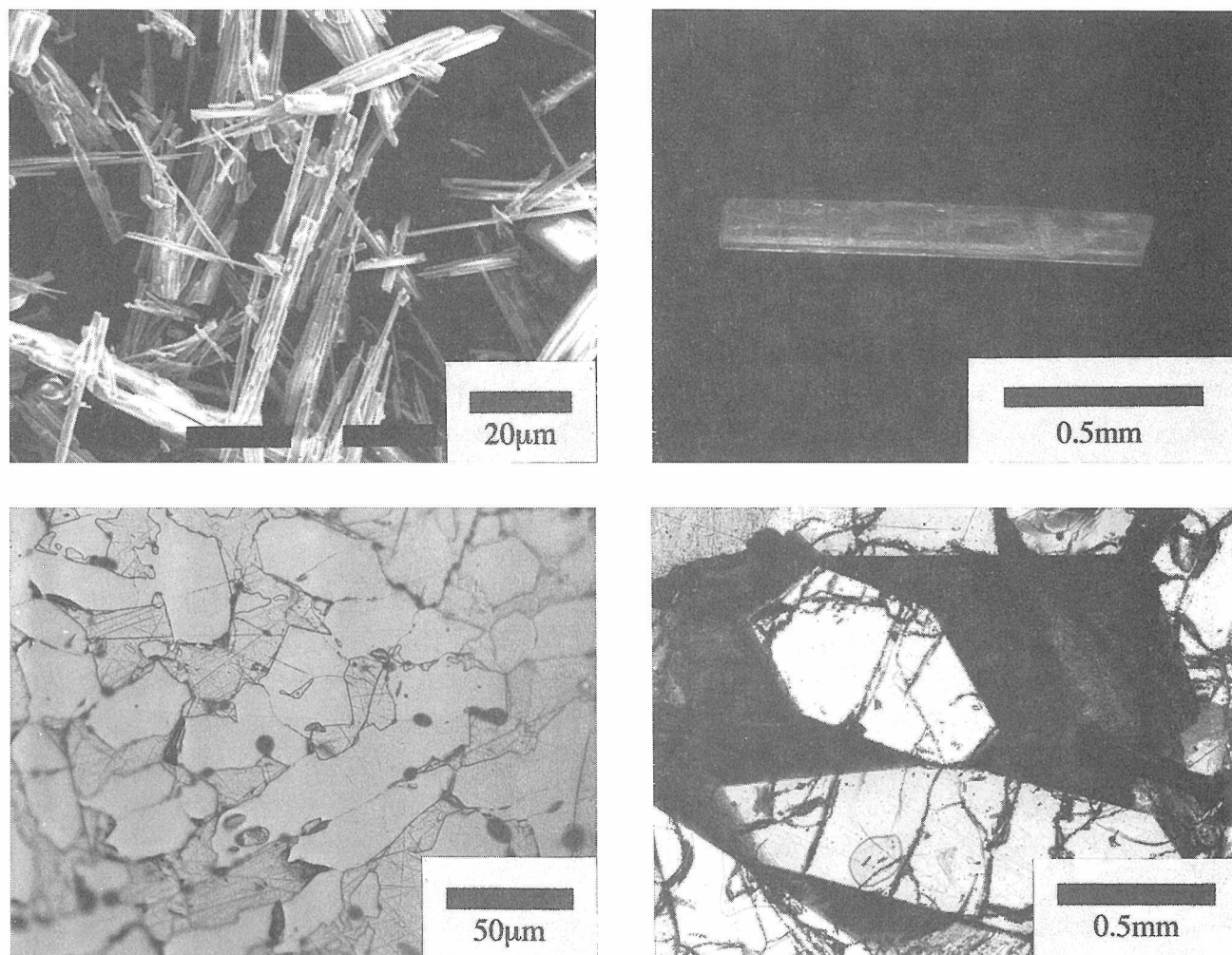


図2.3.2 炭酸カルシウムフラックスを用いて合成した炭酸アパタイト単結晶

- a: No. 4 1400℃保持
- b: No. 5 温度振動(1200℃～1300℃)
- c: No. 6 徐冷(1 K/分 (1400℃→1100℃))
- d: No. 7 徐冷(2 K/分 (1500℃→1400℃))

完全に融解していたことから、この組成での液相線の位置は、55MPaの圧力下にもかかわらず図2.3.1のEitelの相図から大きく乖離してはいないことがわかる。

図2.3.2bは実験No. 5で得られた比較的大きな結晶である。c軸方向に伸長した六角柱状結晶で、長さは1.1mmであった。図2.3.2c, 2dはそれぞれNo. 6およびNo. 7の試料の切断研磨面である。No. 6の結晶は長さ約50mmの短柱状だったが、No. 7の結晶は径500mm以上、長さ5mm以上で、7回の実験中最大であった。しかしNo. 7の結晶の多くは内部にクラックを生

じており、自形を保った良質の大型単結晶を回収することは困難であった。

#### 参考文献

- 1) 青木秀希, 加藤一男, セラミックス, 10[7], 469 (1975).
- 2) W. Eysel, D. M. Roy, J. Cryst. Growth, 20, 245 (1973).
- 3) D. M. Roy, W. Eysel, D. Dinger, Mat. Res. Bull., 9, 35 (1974).
- 4) W. Eitel, Schriften königsberg gelehrler Ges. Naturw. Kl., 1, 159 (1924).

## 2.4 アパタイト—コラーゲン複合体の合成

### 2.4.1 はじめに

アパタイトは生体親和性に優れ<sup>1,2)</sup>、生体材料として注目されている。しかし、高温を用いて合成されたアパタイトは、生体骨に比べ機械的強度が非常に高い。かつては、生体骨よりも高い強度を持っていれば、代替骨として利用できると考えられていたが、生体骨と比較し、あまりにも機械的に強いと周囲の生体骨を破壊してしまうことがわかってきた。また、高温で合成されたアパタイトは塑性変形が出来ず、生体の運動に耐えられない。このように、高温で合成したアパタイトは、代替骨としての利用は困難である。そこでアパタイトとコラーゲンの複合体(以下 HAp-collagen 複合体と呼ぶ)に期待が持たれている。コラーゲンは生体骨中に多量に含まれる蛋白質であり、生体骨の粘弾性に関与していると考えられている。生体骨は、高温で合成したアパタイトに比べ、強度は低いが、塑性変形が出来るので、破断しにくい、このような特性は、コラーゲンが存在するためであると考えられる。このため、HAp-collagen 複合体は、人工代替骨として適切な力学特性を持つと期待される。また、コラーゲンとアパタイトの相互作用やコラーゲン共存下でのアパタイト結晶の核生成・エピタキシャル成長などは、生体中での骨形成などとも関連し、生化学的にも興味を持たれる。

そこで本研究では、生体骨と同量のコラーゲン(20wt%)を含むバルク状のHAp-collagen複合体を合成した。これまでもHAp-collagen複合体の研究は報告されているが、膜状などがほとんどであり、バルク状でコラーゲンを生体骨と同量含んだ複合体の例は報告されていない。

コラーゲンは熱安定性に欠け、40度以上で変性しゼラチン状になる。また、生体骨中のアパタイトは微結晶(数10nmの粒径)であるのに対し、高温で焼結するとアパタイト結晶が大きく成長する。この点からも、熱を用いた合成方法は適当でないと考えられる。本研究では、低温等方圧(以下CIPと略す)処理を用い、室温近傍でHAp-collagen複合体を合成した。さらに、得られた複合体の力学特性などを評価した。

### 2.4.2 実験方法

#### (1) 合成方法

図2.4.1に合成方法を簡単に示す。水酸化アパタイト(以下HApと略す)及び、水酸化アパタイトとコラーゲンの混合物を共沈法で得た。水酸化カルシウム、リン酸、コラーゲンの水溶液を室温で攪拌し、反応させた。コラーゲンは市販のアテロコラーゲン(高研社製)、又はセルマトリックスI-P及びI-ST(新田ゼラチン社製)を用いた。

得られた混合物を室温で、24時間、200MPaの等方圧で処理し、目的とする試料を合成した。等方加圧には、鉛又はステンレスカプセルを用いた。また、圧媒には、Arガスをを用いた。増圧時には圧媒の温度が上昇してしまうが、40度を越えないように制御した。

#### (2) 評価方法

X線回折は粉末法で、PW1729 x-ray generator (Philips社製)を用いて測定した。得られた複合体中のコラーゲン含量は熱分析にて行った。試料を加熱分解し、発生したCO<sub>2</sub>ガス量を赤外吸収セルで検出し、炭素含量を測定した。赤外吸収スペクトル(IR)は、透過法及び反射法で測定した。また、透過型電子顕微鏡(TEM)観察及び走査型電子顕微鏡(SEM)観察は、弊所研究支援室北見氏・堤氏に依頼し観察していただいた。原子間力顕微鏡観察は、HAp-collagen複合体研磨面について行った。円偏光二色性測定は、日本分光に測定依頼し、J-720W(日本分光社製)を用いて評価

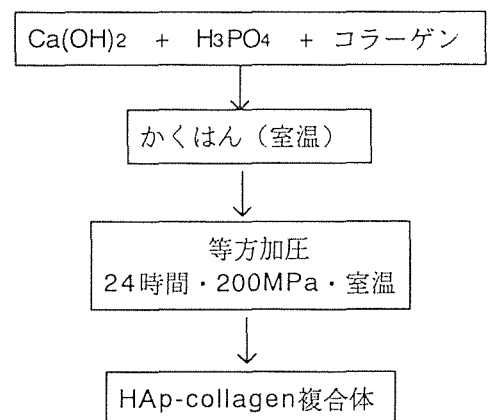


図2.4.1 合成方法

した。試料のヤング率は、弊所研究支援室増田氏と(株)イー・エイチ・アイ広田氏が設計・開発した装置を用い、直接試料の応力に対する変形を測定し、評価した。

### 2.4.3 結果と考察

CIP処理により合成したHAp及びHAp-collagen複合体のX線回折を測定した結果、すべてのピークが水酸化アパタイトに帰属できた。回折パターンは非常にブロードであったが、これはHApが微結晶であることを反映していると考えられる。回折パターンからWilliamson-Hallプロット<sup>3,4)</sup>により、HAp結晶のサイズを求めたところ、結晶サイズは20~25nmだった。これは、後述するSEM・TEM観察などと整合性がある。

得られた複合体中の炭素含量は8.7wt%だった。コラーゲン中の炭素含量は46wt%であるので、複合体中のコラーゲン含量を算出すると、仕込み組成と同量のコラーゲンが含まれていることがわかった。今回合成したHAp-collagen複合体には炭酸イオンが含まれていることも熱分析などより明らかになったが、コラーゲンの吸収ピークが300度付近に現れるのに対し、炭酸塩の分解ピークは600度以上の高温であるので、コラーゲン量を算出できた。また、炭酸イオンは生体骨中にも含まれており、生体親和性に寄与していると考えられており、この点からも、合成したHAp-collagen複合体は生体骨に近いと言える。

HAp-collagen複合体のIRスペクトルを測定した。比較のためにHApのみの試料、コラーゲン、牛骨についてもIRスペクトルを測定した。コラーゲンによる吸収、アパタイトによる吸収ともに、複合化による変化がみられた。

1550 $\text{cm}^{-1}$ には、コラーゲンのペプチド鎖のN-H変角振動に起因するピークが現れる。

コラーゲンのみの試料では、1540 $\text{cm}^{-1}$ のピークが最も大きく1520 $\text{cm}^{-1}$ のピークも肩としてあらわれ、1560 $\text{cm}^{-1}$ にも、小さな肩が見られる。これに対し、複合体では、1560 $\text{cm}^{-1}$ のピークが最も強かった。これは、アパタイトとの複合化により、ペプチド鎖とアパタイトとの相互作用がおこるためであると考えらる。

また、1300 $\text{cm}^{-1}$ 付近の、コラーゲンのカルボン酸やC-N結合に起因するピークについても、変化がみられた。コラーゲンのみの試料では、いくつかのピークがみられたが、複合化すると、この領域全体になだらかな吸収がみられた。これは、アパタイトとの相互作用により、コラーゲンのカルボン酸側鎖が様々な状態

になっているためであると思われる。

アパタイトの変化としては、特に炭酸基の置換の割合に変化がみられた。アパタイトのみの試料では、1100 $\text{cm}^{-1}$ のリン酸基のピークと、1040 $\text{cm}^{-1}$ のリン酸基と炭酸基のピークとが分かれているのに対して、複合体の方では、リン酸基のピークは、肩になっている。また、1450 $\text{cm}^{-1}$ 付近の炭酸基に起因するピークの相対的な強度も強くなっており、複合化により、炭酸基の置換率が増大することがわかった。アパタイトには水酸化物イオンの位置とリン酸イオンの位置に炭酸イオンが置換することが知られており、前者がAサイト置換、後者がBサイト置換と呼ばれている<sup>5)</sup>。複合化により、特にAサイトの炭酸基が増えていることがわかった。

後述する円偏光二色性の結果からもわかるように、複合体中のコラーゲンはアパタイトとの相互作用により様々な状態になっていることが、赤外吸収スペクトルの結果からも、示された。

さらに、これらの結果を牛骨について得られた結果と比較した。複合体と同様に、牛骨でも1560 $\text{cm}^{-1}$ のピークがコラーゲンにくらべ強くなった。しかし、牛骨では、1540 $\text{cm}^{-1}$ のピークが最も強くなるなど、複合体中のコラーゲンも、生体骨中とは、若干異なった環境下にあることがわかった。

カルボン酸に起因する1300 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークは、複合体中と同様にブロードになっており、牛骨中でもコラーゲンのカルボン酸側鎖は、共存イオンと様々な相互作用をうけるとと思われる。また、炭酸基は、1100 $\text{cm}^{-1}$ と1050 $\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの比や1450 $\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収強度から複合体中よりもさらに多く置換されていると考えられる。また、3400 $\text{cm}^{-1}$ 付近の格子中のOH<sup>-</sup>に起因するピークが牛骨については、ほとんど現れていないことより、Aサイトの置換が特に進んでいると考えられる。

試料のSEM観察を行ったところ、CIP処理後のHApのみの破断面試料では、幅約10nm、長さ20-40nmのHAp微粒子が凝集している様子が観察できた。前述のように、X線回折パターンが非常にブロードであったのは、この様にHApの結晶子サイズが小さかったためだと考えられる。また、この様な微結晶であるため、HApは水溶液中でコロイド状になると考えられる。

CIP処理後のHAp-collagen複合体の破断面試料では、微結晶の凝集の他に繊維状組織も観察できた。繊維状組織は大きいもので長さが約1 $\mu\text{m}$ だった。X線

マイクロアナライザーで元素分析すると、繊維状組織の存在する領域では、他の領域より多量の窒素元素が検出された。また、繊維状組織の表面には、HAp微結晶が観察された。これらの結果から、水溶液中でコラーゲン分子のまわりを取り囲むようにしてHAp微結晶が生成あるいは析出し、繊維状組織を形成したと思われる。

また、研磨面のSEM観察やAFM観察では、数10nmの粒子の凝集が主に観察され、繊維状組織の存在は確認できなかった。これに対し、破断面では上述のように繊維状組織が観察され、複合体中では繊維状組織の部分が特に強く、複合体が破断するときも、繊維状組織は破壊されにくいと思われる。後述するようにコラーゲンと複合化する事により、ヤング率が増大するなど力学特性が向上する結果が得られたが、この様な繊維状組織を形成することにより、力学特性を向上させていると思われる。

HApのみのCIP処理前の試料のTEM観察を行ったところ、幅約10nm、長さ20-40nmのHAp微粒子が分散している様子が観察された。また、電子線回折パターンを測定したところ、HApに特有の回折パターンが得られた。また、TEM観察からも電子線回折パターンからも、HAp微結晶の配向は観察されなかった。

また、HApのみの試料のCIP後の試料についてもTEM観察・電子線回折測定を行った。幅約10nm、長さ20-40nmのHAp微粒子が凝集している様子が観測できた。これは、SEM観察の結果とも一致する。また、CIP後の試料についてもHAp微結晶の配向は観察できなかった。

CIP処理前のHAp-collagen複合体試料についてTEM観察を行ったところ、幅約10nm、長さ20-40nmの微結晶が広範囲(1  $\mu\text{m}$ 以上)にわたって配向している様子が観察できた。コラーゲンは水素、炭素、窒素、酸素の軽い元素からなるため電子線を透過してしまいTEM像に現れないが、SEM観察・X線マイクロアナライザー分析の結果から類推して、この様な配向は、コラーゲン分子の周りにHAp微結晶が配列した結果であると思われる。

また、電子線回折パターンでも、特に001の回折リングでHAp微結晶の配向が確認できた。

HAp-collagen複合体のCIP処理後の試料のTEM像でも、HAp微結晶の配向が観察できた。しかし、CIP処理前に比較すると、配向が連なっている領域は短く、配向が確認できる領域も少ない。かろうじて配向の保持されている領域の長さは300nm前後の場合が多い。

コラーゲンは長さ約280nm、幅約1.5nmの棒状の分子であり、このことから、繊維状組織はコラーゲン分子の周りにHAp微結晶が配向して形成されていることが示唆される。

円偏光二色性(CD)測定を行った。CD測定は、左右円偏光に対する試料の吸収の違いから、試料のキラリティーを測定する方法である。コラーゲンは、分子量約30万で、右巻き三重螺旋の高次構造を持っているため、ペプチド結合に起因するCD吸収と高次構造に起因するCD吸収を示す。蛋白質は、前述したように熱やpH変化により、変性しゼラチン化するが、ゼラチン化すると高次構造に起因する吸収は消失する。

コラーゲンの水溶液を測定したところ、190nm付近のマイナス側のピークと、220nm付近のプラス側のピークが見られた。この様に、コラーゲンに特有の吸収スペクトルは、マイナス側とプラス側の両方にピークを持つ。プラス側のピークが右巻き三重螺旋に起因するピークである。

次に合成条件と同濃度のリン酸水溶液中でのコラーゲンのCDスペクトルを測定した。スペクトルは水溶液中のコラーゲンと同様にマイナス側とプラス側の両方にピークを持ち、合成時のpH条件では、コラーゲンは変性しないことがわかった。さらに、リン酸を添加していくと、コラーゲンが変性し、プラス側のピークが消失する。高次構造が崩壊してもペプチド結合にキラリティーがあるので、マイナス側のピークは見られる。

CIP処理後のHAp-collagen複合体についても測定した。CDスペクトルは通常溶液について測定するが、本研究ではバルク中のコラーゲンの高次構造を調べなければならないため、KBr錠剤試料を用い、測定方法を工夫し固体試料について測定した。250nm付近にプラス側のピークが見られた。マイナス側のピークは、ノイズがあり、あまりきれいではないが、マイナス側にもピークがあった。ピーク位置が水溶液試料と比較しシフトしたが、これは、固体試料であるため、コラーゲンの周囲に水分子がほとんどないためと、HApとコラーゲンとの相互作用によるものであると考えられる。キラリティーを持つ物質しか、CDスペクトルを示さないの、不純物の吸収である可能性は低い。

これを確認するために、固体状のコラーゲンについてもCDスペクトルを測定した。コラーゲン膜を測定すると、ピーク位置が長波長側にシフトした。固体状のコラーゲンのKBr錠剤については、ピーク位置はさらに長波長側にシフトした。コラーゲンのKBr錠

剤のピーク位置に比較し、HAp-collagen 複合体のピーク位置は約10nm 長波長側である。これは、HAp とコラーゲンとの相互作用に起因すると思われる。この様にコラーゲンはリン酸の共存やCIP 処理では変性せず、HAp-collagen 複合体中に三重右巻き螺旋構造を保持して存在することがわかった。

さらに、牛骨についてもHAp-collagen 複合体と同様に測定すると同様の位置にコラーゲンの吸収ピークが見られた。しかし、牛骨の方がプラス側の吸収がブロードだった。これは、生体骨中では、コラーゲンは右巻き三重螺旋構造をもつ棒状の分子が5 本集まり高次構造を形成し、この様な単位がさらに集まり繊維を形成する。このため、コラーゲン—コラーゲンの相互作用が、合成したHAp-collagen 複合体よりも複雑であるためではないかと思われる。

HAp のみのCIP 処理前後の試料のヤング率を測定した。CIP 処理前の試料のヤング率が22MPa であるのに対し、CIP 処理後の試料のヤング率は930MPa であり、室温近傍でもCIP 処理により試料のヤング率が増大することが明らかになった。高温焼結した従来のHAp では、結晶が成長しすぎヤング率が生体骨に比較し高すぎたが、室温近傍で合成したHAp は微結晶であるためヤング率は生体骨よりも低い値となった。

HAp-collagen 複合体のCIP 処理後の試料のヤング率は5.5GPa だった。また、HAp のみの試料は、ヤング率測定中に試料が破断してしまったのに対し、HAp-collagen 複合体試料は塑性変形し、ヤング率測定装置で加えられる最大の力を加えても破断しなかった。この様に、コラーゲンと複合化することで、ヤング率はHAp のみの試料よりも増大し、塑性変形する特性を持つようになることがわかった。また、高温で合成したHAp のように、ヤング率が高すぎることもなかった。生体骨のヤング率は、部位や生体の年齢に

より異なり、4 GPa ~ 30GPa である。得られたHAp-collagen 複合体のヤング率は生体骨に匹敵するヤング率を持ち、塑性変形もできる力学特性を持つことがわかった。

#### 2.4.4 まとめ

共沈法とCIP 処理を用い、HAp-collagen 複合体を室温近傍で合成する事が出来た。得られた複合体中のHAp は、生体骨中のHAp と同様に、微結晶であり配向していることがわかった。円偏光二色性測定より、複合体中のコラーゲンは変性しておらず右巻き三重螺旋構造を保っていることがわかった。また、円偏光二色性測定、IR スペクトル測定から、HAp-collagen 複合体では、アパタイトとコラーゲンが相互作用をし、コラーゲンのペプチド鎖や側鎖の振動エネルギー等が変化していることがわかった。さらに、TEM・SEM・AFM 観察などの結果より、複合体中には繊維状組織が形成されていることがわかった。室温近傍で合成したHAp は高温焼結されたHAp と比較し非常に強度が低かった。コラーゲンと複合化する事により、ヤング率は増大し、得られたHAp-collagen 複合体は生体骨に匹敵するヤング率を持つことがわかった。

#### 参考文献

- 1) Horiguchi, T., Doi, Y. and Kim, S., Proceedings of the First International Symposium on Apatite. pp. 175 (1991)
- 2) Takezawa, Y., Doi, Y. and Shibata, S., Jpn. J. Oral Biol. 31 (3), 240 (1989)
- 3) Ioku, K. and Yoshimura, M., Phosphorus Research Bulletin., 1,15 (1991)
- 4) Klug, H. P and Alexander, L. E., X-ray Diffraction Procedures., New York; John Wiley & Sons, pp. 618 (1974)
- 5) Rey, C., Renugopalakrishnan, V., Shimizu, M., Collins, B. and Glimcher, M. J., Calcif Tissue Int 49, 259 (1991)

## 2.5 フラックス( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )と $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ との擬似二成分系相図作成

### 2.5.1 目的

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は弾性表面波(SAW)を利用したデバイス、特にカラーテレビやビデオに使用する各種SAWデバイス基板材料として実用化されつつある。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>1)</sup>は、結合係数が $\text{LiTaO}_3$ とほぼ同程度に大きく、かつ水晶と同様に室温でゼロ温度係数を有し、温度安定性に優れた物質である。

最近、コードレス電話用高周波デバイスのSAWフィルターに実用化されるようになってきている。

今までに $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 結晶は高周波加熱方式の回転上げ法(Cz法)<sup>2)</sup>により、また一部垂直ブリッジマン法<sup>3)</sup>により製造されている。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は融点が $917 \pm 2^\circ\text{C}$ である化合物で<sup>4)</sup>結晶を上げる際に、粘度が高いことと、水分を結晶中に残存させる性質<sup>5)</sup>を有し、良質な単結晶を得ることが困難とされてきた。

しかし最近、新聞報道によると、三菱マテリアル、理研、東北大学の共同研究により、苦労の末、良質な $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 単結晶をCz法で育成に成功したようである。

我々は、粘性を低下させることと、水分の結晶中より除去する目的でフラックスとして $\text{Na}_2\text{WO}_4$ を用いた単結晶育成を試みるべく、まずフラックスと $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の擬似二成分系相図作成を試みた。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は、 $\text{CaO}$ と $\text{P}_2\text{O}_5$ 系の数ある相<sup>6)</sup>のうちのひとつであり、約 $1150^\circ\text{C}$ にて $\alpha$ 、 $\beta$ 相転移を起こす。

リン酸カルシウム(水酸アパタイトは含まれない)の単結晶育成は今まで、ゲル中での育成<sup>7)</sup>が行われてきたが、大きな結晶を得るところまではいっておらず、もっぱら有機物、生体との反応、効果など研究されている。

そのため、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の物理的性質、特に工学的性質については未知の物質である。

我々は $\text{Na}_2\text{WO}_4$ をフラックスとする $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の単結晶育成が可能であるかどうかを調べるために相図作成した。

### 2.5.2 実験方法

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の原料は $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用い、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の原料はリン酸水素カルシウム二水和物( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )で共に一級試薬を用い、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ は特級タングス

テン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を用いた。

これらはすべて水和物であるため力焼したものを秤量する方法をとった。

このうち $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ は多量に力焼し、保存した。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は文献5)で示されているように、水分を除くのに時間を要することを考え、10ml Pt ルツボ中に原料を入れ、 $850^\circ\text{C}$ の温度で1日以上熱処理し、0.01mg精度の天秤上に熱いまま置き秤量(Pt ルツボの重量は不変と考える)した。

その上に、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え、 $850^\circ\text{C}$ 、1日熱処理した後、熱いまま同様に秤量した。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 系では、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を秤量し、その上に $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え加熱処理後、同様に秤量した。

相図を作成する方法としては、シリコニット電気炉中に秤量した試料の入っている10mlの白金ルツボを入れ、昇温させながら、上部より直接観察し、溶け始める温度と、溶け終わる温度を測定した。

温度は金の融点( $1063^\circ\text{C}$ )を測定し、補正した。

昇温速度による溶解温度に変化を生じさせないために、約 $20^\circ\text{C}$ 昇温しては、その温度で2時間放置し、観察し、その後、この方法で逐次昇温を繰返す方法をとって測定した。

1つの試料を2回昇降温させ測定精度を高めた。

### 2.5.3 実験結果

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 系の相図を図2.5.1に示す。50mol%のところに、1:1の化合物が存在する。それ以上の組成領域において、 $776 \pm 5^\circ\text{C}$ に固相線があり、共融点が約57%のところに存在する。

一方、単味の $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融解温度を測定した結果、 $921 \pm 5^\circ\text{C}$ となり文献値<sup>4)</sup>とほぼ良い一致を見た。

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 系の相図を図2.5.2に示す。これは $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が50mol%以上の相図である。990 $\pm$ 5 $^\circ\text{C}$ に固相線があり、共融点は78mol%のところにあらることが明らかとなった。

図中に $\alpha$ 、 $\beta$ 相転移温度<sup>6)</sup>を点線で示した。

両相図とも直接観察する際、 $1150^\circ\text{C}$ 以上の温度に昇温すると $\text{Na}_2\text{WO}_4$ が蒸発し、炉体上部の石英ガラス上に付着してくる。それ故、それ以上の温度では、組成

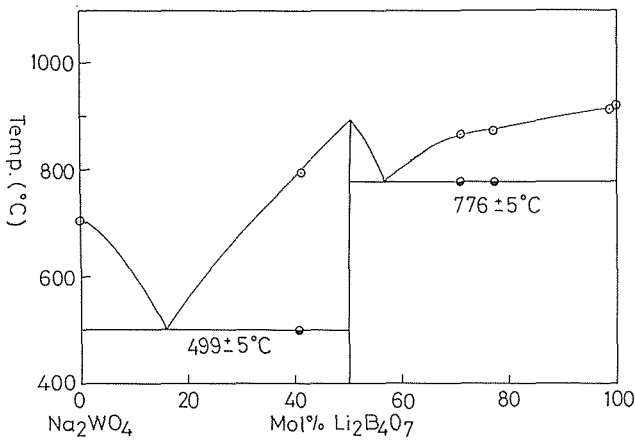


図2.5.1  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  擬似二成分系相図

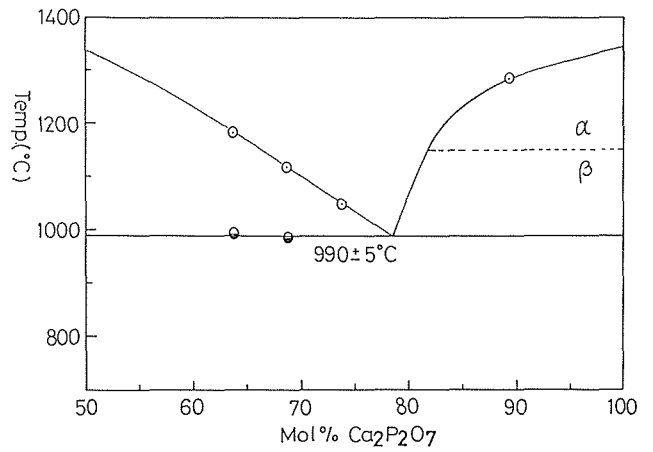


図2.5.2  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  系擬似二成分系相図

がわずかに  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  不足の方向にずれることが予測される。

#### 2.5.4 今後の対策

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  系で  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  の単結晶は、57mol% 以上の組成領域で育成されうる。

しかしながら900°Cから776°Cまでのせまい温度領域での育成はより厳密な温度制御を要することが想像される。

$\text{Na}_2\text{WO}_4$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  系で  $\beta \cdot \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  単結晶は78mol% から82mol% の組成領域で育成されうる。これ以上の組成領域では育成時に  $\alpha$  相が生じ、温度降下により  $\beta$  相となるために、育成結晶は良質のものが得られない。

これらのことをかんがみ大型単結晶の育成を試みている。

#### 文 献

- 1) 音響結晶データ集, 日ソ通信社(1982), 表面弾性波素子材料ハンドブック(1978)など
- 2) 例えば  
Komatsu Ryuichi, Uda Satoshi, Hikita Kazuyasu and Suguhara Tadashi, Proc. IEEE Freq. Control Symp, (1994) 48th 72-7
- 3) 例えば  
T. Katsumata, H. Konoura, H. Imagawa, A. Kano and K. Takai, M. Shinohara, K. Kano and K. Takahashi, J. Cryst. Growth 128 (1993) 924-928
- 4) B. SR. Sastry and F. a. Hummel, J. Am. Ceram. Soc., 42[5] 218 (1959)
- 5) Y. Anzai, K. Terashima and S. Kimura, J. Cryst. Growth 134 (1993) 235-239
- 6) E.R. Kreidler and F.A. Hummel, Inorg. Chem., 6[5] (1967) 891
- 7) 例えば  
Kibalezye, W., Shokolowski, T. and Wiktorowska, B, Cryst. Res. Technol. 19[1] (1984) 27-32

## 第3章 化学的性質に関する研究

### 3.1 アパタイト系セメントの水和硬化性

#### 3.1.1 はじめに

リン酸カルシウムを主成分とするいわゆるアパタイト系セメントは、水あるいは有機酸練和で硬化するリン酸カルシウム系組成物のことで、CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の新しい材料形態であるとともに、ポルトランドセメント(CaO-SiO<sub>2</sub>系, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系), セッコウ(CaO-SO<sub>3</sub>系)等につづく新成分系の硬化性物質でもある。水練和では、アパタイト(Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>・nH<sub>2</sub>O)あるいはオクタカルシウムホスフェート(Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>・5H<sub>2</sub>O;以下OCP)を生じながら硬化する。現在のところ、歯骨欠損部の充填修復やアパタイト多孔体の簡便な作製など主にバイオセラミックス関連での利用が中心になっているが、硬化特性や硬化体の物性を幅広く制御できるようになれば、もっと広い用途も期待できる。有機酸硬化では、酸の種類が多く、物性向上が図りやすい。一方、水練和では、強度向上が大きな課題になっている。これまでに開発されたアパタイト系セメントを主構成材から大別すると、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>系<sup>1)</sup>, Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O系<sup>2)</sup>, CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O系<sup>3)</sup>の3系統である<sup>4)</sup>。本報では、これらの中から最も水硬性のよかった $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O混合系( $\alpha$ T+B)セメント(水和反応: 2Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+2CaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O→Ca<sub>8</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>・5H<sub>2</sub>O)<sup>5)</sup>を選び、これに代表的な水硬性物質であるセッコウ(CaSO<sub>4</sub>・1/2H<sub>2</sub>O;以下G)<sup>6,7)</sup>を組み合わせた場合、および硬化反応の促進を意図したOCP添加<sup>8)</sup>、の各硬化性状について調べた。

#### 3.1.2 実験

$\alpha$ Tは試薬BとCaCO<sub>3</sub>との固相反応により合成した(2:1モル比混合物を1200℃で3時間焼成したのち空气中に放冷し、150メッシュ通過まで粉碎)。これにBを1:1に混合してアパタイト系セメントとした。Gは試薬CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oを130℃で長時間加熱して調製した。OCPは $\alpha$ Tの加水分解法によって合成した<sup>9)</sup>。pH測定は粉/水(P/L)=1/50(g/g)の水懸濁液について、硬化時間はP/L=1.60±0.01の水ペーストについてJIS T 6604に準じて、それぞれ37±1℃で測定した。

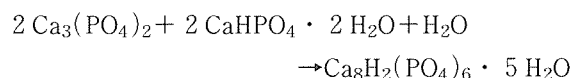
示差走査熱量計(DSC)は、標準的には、AuメッキしたAg製耐圧容器、P/L=1.60±0.01の水ペースト、昇温速度( $\phi$ ,℃/min)=3,の条件で行った(マックスサイエンス製DSC3200型を使用)。反応開始温度(T<sub>0</sub>)はDSCピーク先端温度(T<sub>m</sub>)対 $\phi^{1/2}$ プロットの $\phi \rightarrow 0$ への外挿から、反応の見かけ活性化エネルギー(E)と頻度因子(A)はKissinger式( $d[\ln(\phi/T_m^2)]/d(1/T_m) = -E/R$ ,  $\ln A = \ln(E\phi/RT_m^2) + E/RT_m$ )<sup>10)</sup>により、それぞれ求めた。硬化体は、P/L=1.60±0.01の水ペーストを円筒型内で37℃で3時間硬化させたものを型からはずして(OCP添加硬化体の場合は、さらに37℃の生理食塩水(0.9wt%)中に7日間浸せき)、調製した。得られた硬化体について、H<sub>2</sub>O浸漬法による気孔率とクロスヘッドスピード0.5mm/minでヌレ圧縮強度を測定した。一部の試料について、破断面のSEM観察と反応生成物のX線回折(XRD)をおこなった。

H<sub>2</sub>O浸漬法による気孔率とクロスヘッドスピード0.5mm/minでのヌレ圧縮強度を測定した。反応生成物はX線回折(XRD)によった。

#### 3.1.3 結果と考察

##### 3.1.3.1 セッコウ添加系でのpHおよび反応生成物

図3.1.1に $\alpha$ T+B,  $\alpha$ T+B+Gおよび各単味物質の水懸濁液pHの時間変化と3時間後の生成物を示す。 $\alpha$ T+BのpHは、初期の7.8から徐々に低下し、1.5時間後には6.0で安定した。3時間後の生成物はOCPと未反応の $\alpha$ TとBとからなっていた。この水和反応は、全体として



のように表せる。 $\alpha$ T単味における初期の急速なpH上昇は、固相反応合成 $\alpha$ T中に未反応CaOが残留していることを推定させるが、酸性物質のBを組み合わせることで、ほぼ中性に安定化させることができる。 $\alpha$ T+BにGを添加すると、初期pHは7.2で、7分後には6.2の定常値を示した。3時間後の生成物中にOCPは認められなかった。この反応遅延は、 $\alpha$ Tおよ



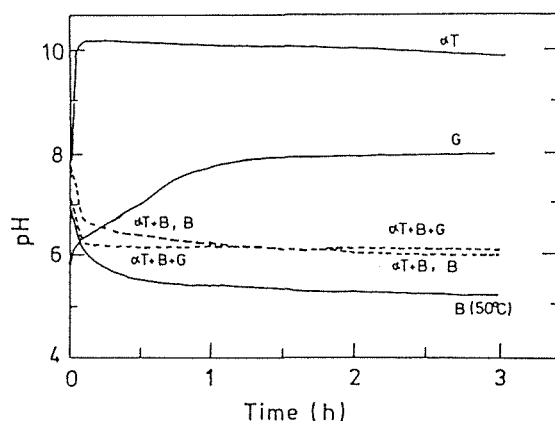
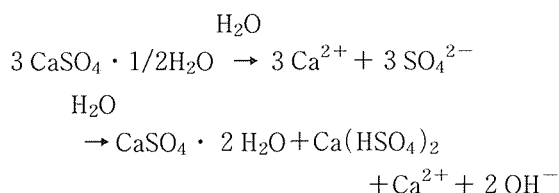


図3.1.1 アパタイト系セメントおよび各構成成分の水中分散液のpH時間変化  
(37℃, 粉/液比 = 1/50 (g/g))

びBの加水分解反応が $\text{Ca}^{2+}$ の共存によって著しく阻害される事実<sup>11,12)</sup>から考えて、比較的溶解度の大きいGから溶出する $\text{Ca}^{2+}$ の影響と考えられる。また、 $\text{G}_{1/2\text{H}} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の変化も、G単味では完全進行であったのに対し、 $\alpha\text{T}+\text{B}+\text{G}$ 混合系では不十分であった。G単味は、単にその2水和物へ変化するだけであるから、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の溶解平衡と思われるpH6.25と同じになるものと予想したが、実際には、3時間後にはpH8.1の定常値を示した。pHの上昇途中では $\text{G}_{1/2\text{H}} + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になっており、3時間後では $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のみであり、水和とともにpH上昇したようにみえる。同様のpH上昇は排煙脱硫セッコウ半水和物においても観察されており、不純物によるものと考察されている<sup>13)</sup>。しかし、本実験でのGは特級試薬 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を130℃といった比較的低温で加熱調製しており、不純物であれば両者とも同じ程度に含まれているであろうから、不純物説は取りにくい。そこで、 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ のような酸性硫酸カルシウム<sup>14)</sup>の生成を仮定して、



のような $\text{OH}^-$ が液中に遊離する反応が考えられる。

### 3.1.3.2 G添加による硬化時間の変化

図3.1.2に $\alpha\text{T}+\text{B}$ にGを添加していった場合の硬化時間を示す。 $\alpha\text{T}+\text{B}$ の硬化時間20分はGの5重量%程度の添加で35分に延びた。これは前述したよう

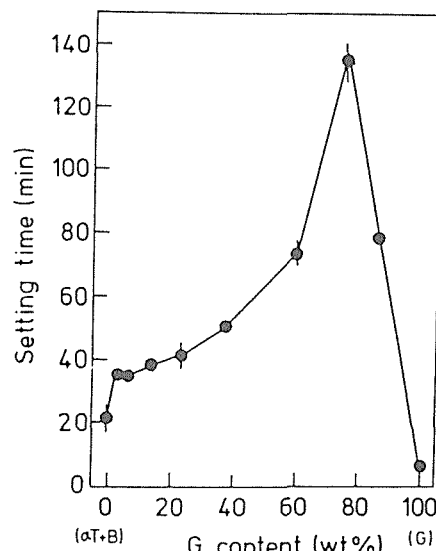


図3.1.2  $\alpha\text{T}+\text{B}$ セメントの硬化時間に対するG添加の影響  
(37℃, 粉/液比 = 1.60(g/g))

に、Gからの $\text{Ca}^{2+}$ 溶出による遅延作用と考えられる。硬化時間は、添加量が5～80%に増えると、とくに30%を越えると急に増大し、140分となった。さらに添加していくと、G単味の硬化時間7～8分に急減した。 $\text{G}_{1/2\text{H}}$ にBを添加すると $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 硬化体の機械的性質や表面粗さの向上に有効であるものの硬化時間を著しく短縮して操作性を低下させてしまうが<sup>15)</sup>、 $\alpha\text{T}$ の複合添加はBのこのような影響を調節するのに有効に使えるかもしれない。

### 3.1.3.3 G添加系硬化体の気孔率、組織、強度

図3.1.3は $\alpha\text{T}+\text{B}$ および比較としてGのそれぞれの硬化体の気孔率(p)とヌレ圧縮強度( $\sigma_c$ )をP/L比を変えて測定した結果である。使用した試料の粉末状態にもよるが、練和ペーストの操作性から、 $\alpha\text{T}+\text{B}$ ではP/L=1.1～1.9でp=70～50%、 $\sigma_c = 4 \sim 9\text{ MPa}$ 、GではP/L=0.9～1.7でp=60～40%、 $\sigma_c = 2 \sim 9\text{ MPa}$ 、の各硬化体を得ることができた。同一の気孔率でヌレ圧縮強度を比較すると、 $\alpha\text{T}+\text{B} > \text{G}$ の傾向にあった。これは $\alpha\text{T}+\text{B}$ の方がより微細な結晶の絡み合い組織になっていることに対応する(図3.1.4)。図3.1.5は $\alpha\text{T}+\text{B}$ にGを添加していった場合のヌレ圧縮強度である。 $\alpha\text{T}+\text{B}$ の強度( $\sigma_c = 7\text{ MPa}$ )はG添加によって著しく低下し、硬化時間の増大すなわち水硬反応の遅延に対応した。

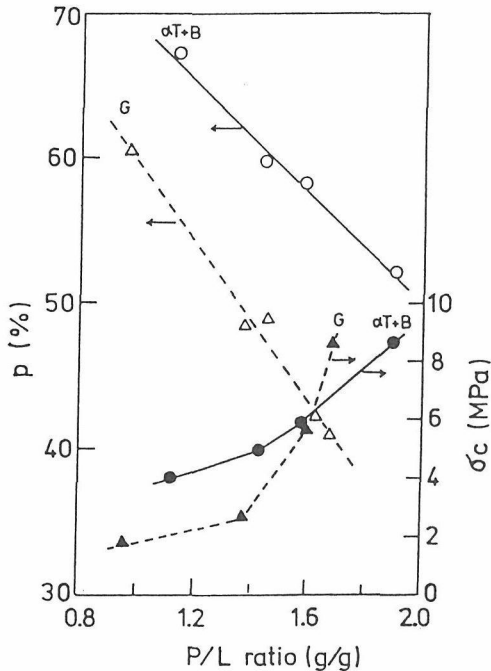


図3.1.3  $\alpha$  T+B硬化体およびG硬化体のぬれ  
圧縮強度( $\sigma_c$ )と気孔率( $p$ )に対する粉/液  
比(P/L)の影響

### 3.1.3.4 OCP 添加系硬化体の硬化時間、組織、強度

予備実験により、 $\alpha$  T/Bの水硬化時間(25分)の短縮作用のみられた添加物としてOCP(6.9wt%添加で13分)とNaCl(3.6wt%添加で11分)を選択した。OCP添加は、これが反応生成物とおなじ物質であるから、反応誘導期間(核生成期間)の短縮につながったものと考えられる。NaClの場合は、水溶性であることから、溶解-析出反応によって硬化するであろうの $\alpha$  T/Bセメントの溶解過程に対する影響と推定される。

図3.1.6は、OCP添加量による硬化時間と生理食塩水中7日間後の硬化体強度の変化である。硬化時間に

ついては、参照データとして、OCP以外の添加物および硬化促進のもっとも顕著であったNaCl添加を硬化液として使用した結果も示した。OCP添加量とともに硬化時間は短縮した。これは前述したように反応生成物と同じ添加物であるために、核生成に有利となって硬化促進したものと推定される。シリカゲルの場合(6.4wt%，水硬化時間20分，13MPa)も同様の傾向をしめした。HApおよびDAPの場合は、前述したように介在物としての傾向が強く、硬化促進はみられなかった。硬化時間の短縮とともに硬化強度が低下したのは、微結晶の成長および絡み合いが不十分なまま硬化ためと考えられる。組織観察によれば(図3.1.7)，無添加での水練硬化体の組織がもっとも微細な組織になっており、無添加でのNaCl液練硬化組織およびシリカゲル添加での水硬化組織では少し粗に、OCP添加組織体は水およびNaCl液練和ともさらに粗な組織になって、強度低下と対応するものであった。P/L=1.60は練和ペーストの操作性のうえから選定しているが、P/L比を変えた場合、どの程度の硬化時間と硬化強度が得られるか、 $\alpha$  T/Bの水およびNaCl水溶液ペーストについてしらべてみた。その結果、本試料粉末においては、P/L=1.2~2.4が練和操作のできた範囲で、硬化時間と硬化強度および硬化体の気孔率は図3.1.8のように変化した。NaCl液では硬化促進と若干のペーストの流動性の向上を認めたが、硬化強度は低下した。なお、 $\alpha$  T/Bの水ペースト(P/L=1.60)の37℃での水硬化体のヌレ圧縮強度は3時間後で7 MPaであったから<sup>16)</sup>，生理食塩水中に7日間浸している間に強度向上したことになる。

### 3.1.3.5 DSC

図3.1.9は、 $\alpha$  T、 $\alpha$  T/Bおよび $\alpha$  T/B+OCP(10wt%)

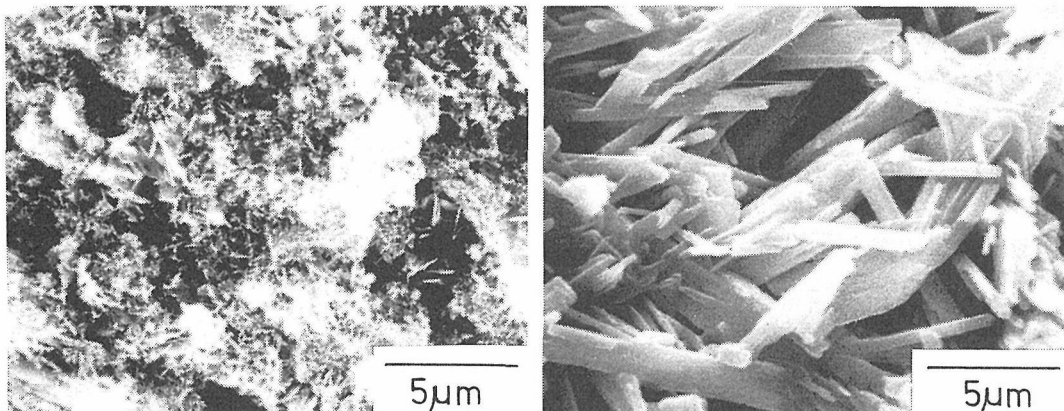


図3.1.4  $\alpha$  T+B硬化体(左)およびG硬化体(右)のSEM像

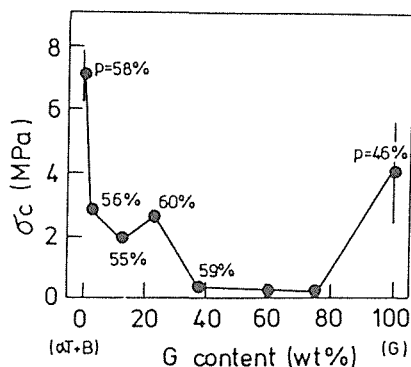


図3.1.5  $\alpha$ T+B硬化体のぬれ圧縮強度( $\sigma_c$ , 硬化3時間後)に対するG添加の影響(37℃, 粉/液比=1.60(g/g))

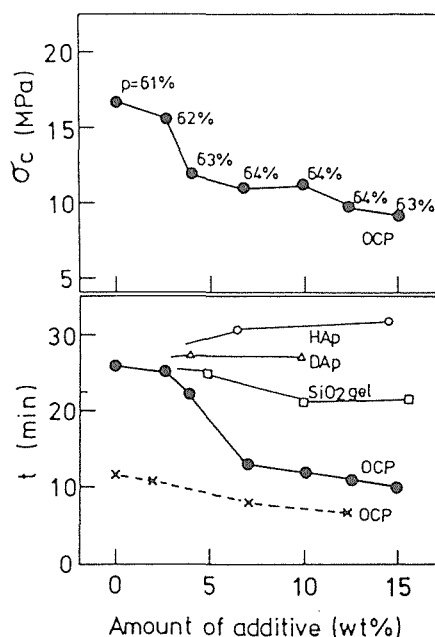


図3.1.6  $\alpha$ T+Bセメントの硬化時間( $t$ )および硬化体のぬれ圧縮強度( $\sigma_c$ , 硬化3時間後)に対するOCP等添加物の影響(37℃, 粉/液比=1.60(g/g))  
●, ○, △, □: 水練和  
×: 1 mol/dm<sup>-3</sup>NaCl 練和  
HAP: 化学量論水酸アパタイト  
DAP: 非化学量論水酸アパタイト  
p: 気孔率

るが<sup>5)</sup>, この硬化は57℃の発熱ピークによってみることができ, ここでの生成物はOCPであった。なお, 101℃の吸熱ピークは未反応BのCaHPO<sub>4</sub>への脱水, 123℃のブロードな吸熱はOCP→アパタイト, の各変化によるものと推定された。さらにOCPを添加すると49℃になり, DSCによっても硬化反応に対するOCP添加の促進作用をみることができた。

図3.1.10は,  $\alpha$ T,  $\alpha$ T/Bおよび $\alpha$ T/B+OCP(10wt%)の各DSCカーブにおける発熱変化の開始温度( $T_0$ )と速度データを求めるために行ったプロットである。表3.1.1に得られた結果をまとめた。 $\alpha$ Tの水和反応はアパタイト生成であり,OCP生成の $\alpha$ T/Bおよび $\alpha$ T/B+OCP(10wt%)と速度データを比較するのは適当ではないが, 反応開始温度についてはB添加により低下し, さらにOCP添加によって低下することが確認された。これらの結果は, 非晶質リン酸カルシウム(ACP)→アパタイトの転化反応に対する4~37℃範囲での $E=20$ kcal/mol, およびACPの脱水反応に対する65~78℃範囲での $E=20.0$ kcal/mol,  $A=2.3 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ と78~100℃範囲での $E=10.5$ kcal/mol,  $A=1.8 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$ <sup>17)</sup>などに比較して, 妥当なものと考えられる。

### 3.1.4 まとめ

$\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>とCaHPO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oとの混合物からなるアパタイト系セメント( $\alpha$ T+B)の37℃での水和硬化性を, セッコウ(CaSO<sub>4</sub>・1/2H<sub>2</sub>O; 以下G)を組み合わせた場合について調べ, 以下の結果を得た。

- 1) 水懸濁液のpHは,  $\alpha$ T+Bおよび $\alpha$ T+B+Gのいずれも6.0~6.3の定常値を示した。G単味の場合は, 見かけ上, その水和反応とともに, 約8まで上昇した。
- 2) 水和反応はG添加で遅くなり, また, Gの水和反応も $\alpha$ T+B添加によって遅くなった。
- 3)  $\alpha$ T+Bの硬化時間(20分)は, 5~80%のG添加で35~140分に増大した。これはGからの溶出Ca<sup>2+</sup>の作用のためと考えられた。
- 4)  $\alpha$ T+Bのヌレ圧縮強度(3時間後: 7 MPa)は, Gの混合によって著しく低下し, 硬化時間の増大すなわち水和反応の遅延に対応していた。
- 5)  $\alpha$ Tおよび $\alpha$ T+Bの発熱的水硬反応をDSCによって解析し, それぞれの開始温度と速度データを求めた(表1)。

の水硬反応をDSCと各温度での硬化の有無および反応生成物によって調べた結果である。常温硬化しにくい $\alpha$ T単味は107℃に発熱ピークを示し, アパタイトの発熱的生成反応によって硬化することが観察された。 $\alpha$ TにBを添加すると常温硬化するセメントにな

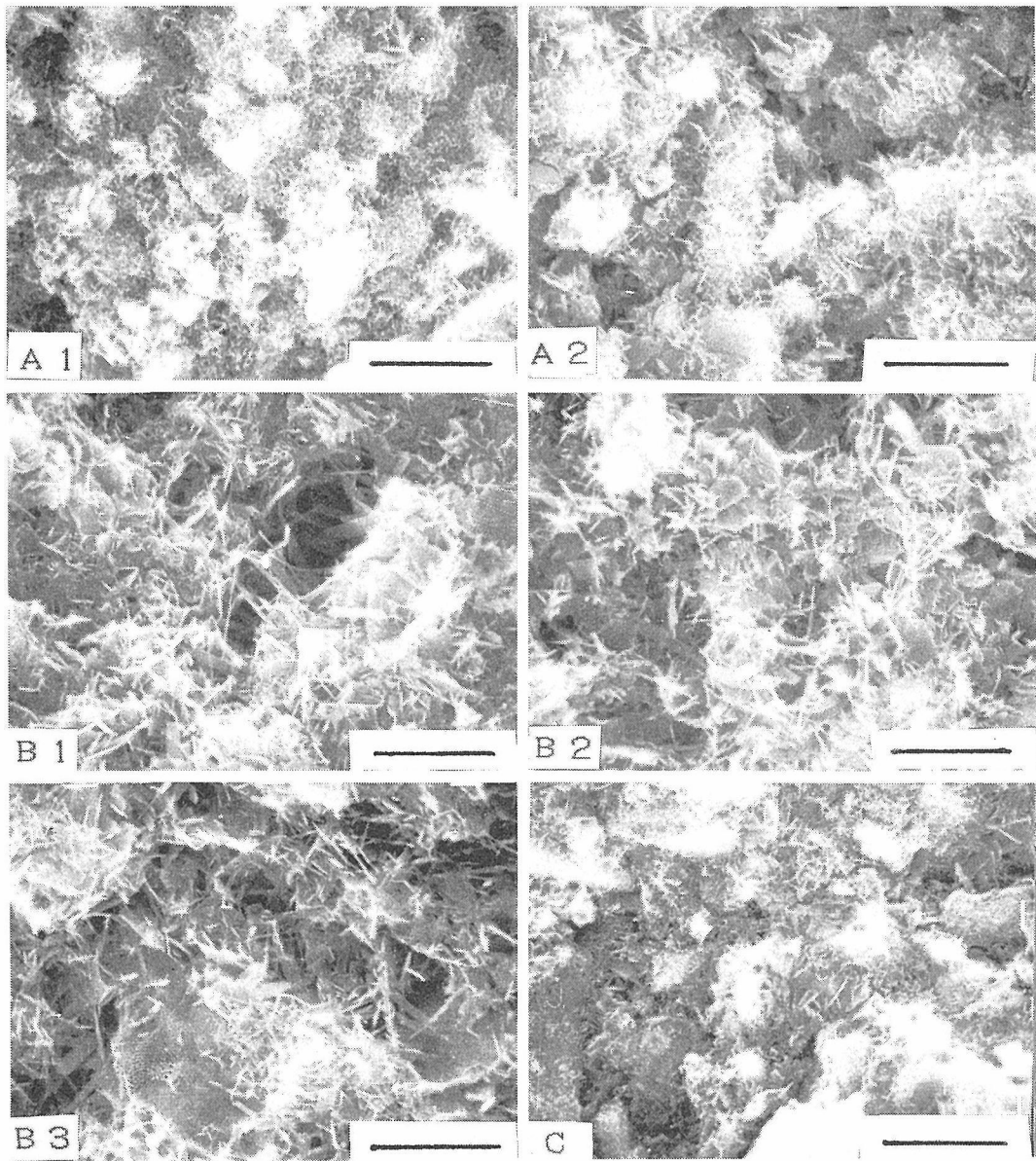


図3.1.7  $\alpha$  T+B 硬化体のSEM像(—: 5  $\mu$ m)

A1: 水硬化体, A2: 1 mol/dm<sup>-3</sup> NaCl 液硬化体,  
 B1: OCP6.9wt%添加の水硬化体,  
 B2: OCP6.9wt%添加の NaCl 液硬化体,  
 B3: OCP10wt%添加の水硬化体,  
 C: SiO<sub>2</sub>ゲル5.9wt%添加の水硬化体

### 3.1.5 おわりに

アパタイト系セメントの硬化性能は、セメント反応特性および硬化体物性とも、まだ十分に制御できていないが、応用上では、とくに、新生骨誘導能をもつ生体活性素材としての期待がかけられている。新しいバイオセメントとしての可能性も大きい。

### 参考文献

- 1) H. Monma and T. Kanazawa, Yogyo-Kyokai-Shi, 84, 209 (1976).
- 2) W. E. Brown and L. C. Chow, J. dent. Res., 62, 672 (1983); U. S. Pat. No. 4518430 (1985).
- 3) H. Monma, Seramikkusu Ronbunshi, 95, 284 (1987).
- 4) 門間英毅, FCレポート, 6, 475 (1988).
- 5) H. Monma, A. Makishima, M. Mitomo and T. Ikegami, Sera-

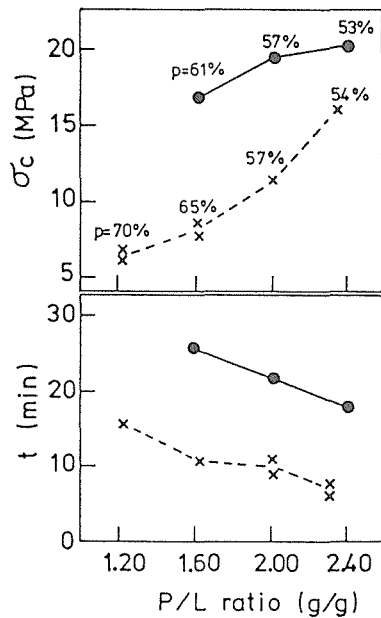


図3.1.8  $\alpha$  T+Bセメントの硬化時間( $t$ )および硬化体のぬれ圧縮強度( $\sigma_c$ , 硬化3時間後)に対する粉/液(P/L)比の影響(37℃)  
水練和：●  
1 mol/dm<sup>-3</sup> NaCl 液練和：×  
p：気孔率

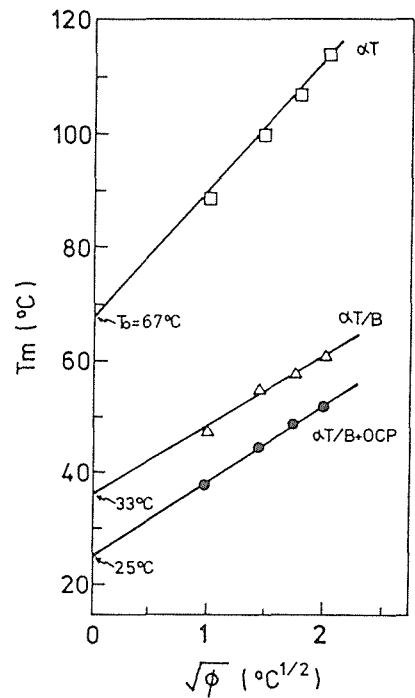


図3.1.10 DSC ピーク温度( $T_m$ )の昇温速度( $\phi$ )による変化

表3.1.1 アパタイト系セメントの水和によるDSC発熱ピークの解析による速度データ

	$\alpha$ T	$\alpha$ T+B	$\alpha$ T+B + 10wt%OCP
$T_0/^\circ\text{C}$	67(→ Ap)	33(→ OCP)	25(→ OCP)
$E/\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	15.2	21.6	18.1
$A/\text{min}^{-1}$	$10 \times 10^7$	$5.4 \times 10^{13}$	$5.2 \times 10^{11}$

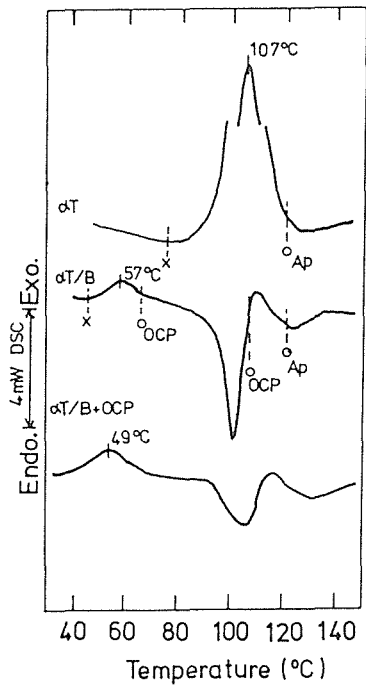


図3.1.9 アパタイト系セメントのDSC曲線  
(昇温速度( $\phi$ ): 3℃/min)  
試料量:  $\alpha$  T(33mg),  $\alpha$  T/B(34mg),  
 $\alpha$  T/B+10wt%OCP(25mg)  
○: 硬化, ×: 未硬化  
OCP: OCP生成, Ap: アパタイト生成

mikkusu Ronbunshi, 96, 878 (1988).  
6) 門間英毅, 石膏と石灰, No. 233, 20 (1991).  
7) H. Monma, Apatite, 1, 179 (1992).  
8) 門間英毅, 石膏と石灰, No. 243, 3 (1993).  
9) OCPの合成文献  
10) H. E. Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702-06 (1957).  
11) 門間英毅, 後藤 優, 甲村 保, 石膏と石灰, No. 188, 11 (1984).  
12) H. Monma and T. Kamiya, J. Mater. Sci., 22, 4247 (1987).  
13) 寺田一郎, 石膏と石灰, No. 137, 29 (1975).  
14) 永井彰一郎, 関谷道雄, 窪田守男, 窯協, 58, 646 (1950).  
15) 猪俣勝広, 齒材器, 9, 121 (1990).  
16) H. Monma, Apatite, 1, 179 (1991).  
17) J. M. Seldak and R. A. Beebe, J. Colloid, Interface Sci., 47, 483 (1974).

### 3.2 アパタイト様層状リン酸カルシウム/カルボン酸複合体の性質

#### 3.2.1 はじめに

アパタイト類似化合物で層状構造をもつオクタカルシウムホスフェート( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 以下OCP)は生体内における水酸アパタイト(HAp, 化学量論組成:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の析出過程における前駆体として知られ, 最近ではHApと類似の生体あるいは工業材料としての可能性にも関心が持たれている。OCP構造は“アパタイト層”(A層)と“水和層”(B層)の互層構造からなり<sup>1)</sup>, B層内には結晶学的に異なる2種の $\text{HPO}_4^{2-}$ 基がある。その一方はA層間を支えるピラー( $\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}$ )のように位置している。このピラー $\text{HPO}_4$ 基は種々のジカルボン酸イオン( $^-\text{OOCRCOO}^-$ ; R:有機基)によって置換できる。このピラー $\text{HPO}_4$ 基は種々のジカルボン酸イオン( $^-\text{OOCRCOO}^-$ ; R:有機基)によって置換できることをが見いだされている<sup>2-5)</sup>。図3.2.1はこの層間化合物の構造モデルで<sup>5)</sup>, これによれば

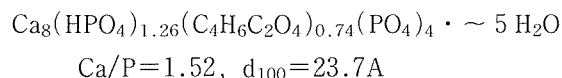
$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)(\text{RC}_2\text{O}_4)(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ ; Ca/P=1.60が理論組成である。コハク酸(R;  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ )複合に関しては別の考え方も提出されたが<sup>6)</sup>, その詳細はまだ明らかでない。ここでは, この系統の複合化合物の基礎的性質を明らかにする目的で,  $\beta$ -ジヒドロムコン酸(R;  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ )を取り上げ, 加熱組成・構造変化, 含有水のゼオライト様脱水復水挙動および

2-プロパノールの熱分解反応を用いた触媒活性について, すでに報告した同族のアジピン酸(R;  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ )およびOCPの場合と比較しながら, 検討した。

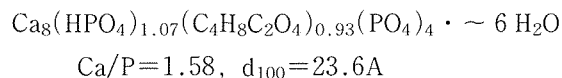
#### 3.2.2 実験

$\beta$ -ジヒドロムコン酸複合OCP( $\beta$ -Dihydromuconate-OCP), アジピン酸複合OCP(Adipate-OCP)およびOCPは,  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 粉末1gを,  $\beta$ -ジヒドロムコン酸( $0.25\text{mol/dm}^3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ でpH6.0に調整,  $40^\circ\text{C}$ ), アジピン酸( $0.25\text{mol/dm}^3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ でpH6.0に調整,  $40^\circ\text{C}$ )および酢酸ナトリウム( $0.5\text{mol/dm}^3$ , pH5.4一定,  $50^\circ\text{C}$ )の各水溶液50ml中でそれぞれ3時間加水分解して合成した。各合成物の見かけ上の組成は

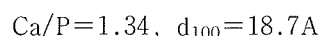
$\beta$ -Dihydromuconate-OCP:



Adipate-OCP:



OCP: 上記理論組成にほぼ一致



となった。カルボン酸複合が理論量まで達しなかったが, 本実験での測定項目に関しては差し支えないので,

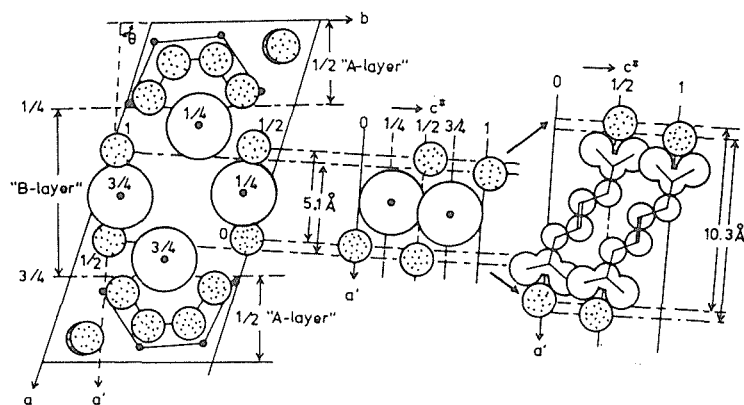


図3.2.1 OCP結晶構造のa-b面投影<sup>1)</sup>(左)と $\text{HPO}_4$ 基(中)とOCP層間における $\beta$ -ジヒドロムコン酸イオン( $^-\text{OOC(R)COO}^-$ , R;  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ )の配置(右)

●: P, ○: Ca, ◎:  $\text{HPO}_4$ ,

$c^*$ : a-b面に垂直な軸,  $\theta: 94^\circ$ .

A層中のOおよび $\text{H}_2\text{O}$ 分子は省略してある。

実験試料として使用した。Ca および P は EDTA 法およびバナドモリブデン酸比色法により、複合ジカルボン酸は等速電気泳動法(島津製 IP-3A 型使用)により、それぞれ定量した。OCP の結晶水は定量した CaO と  $P_2O_5$  以外の残量から求めた。m は 400℃ までの TG 減量の 85% に相当するとして見積った(種々の実験結果から、400℃ までの減量は結晶水 m と  $HPO_4$  の一部からの縮合脱水によるもので、複合ジカルボン酸の熱分解減量はない、と仮定した)。これらの試料について、TG(真空理工製 TGD-3000RH 型示差熱天秤装置、静止空气中、昇温速度=10℃/min)、DSC(マック・サイエンス製 DSC3200 型示差走査熱量計、昇温速度=5℃/min)、OCP 構造の底面間隔( $d_{100}$ )の測定、XRD(Philips 製 PW-1130 型粉末 X 線回折装置)、IR(Digilab 製 FTS-60 型赤外分光分析装置)、などを実施した。加熱後の試料およびそれらを室温( $24 \pm 1^\circ\text{C}$ )飽和水蒸気下で水蒸気平衡吸着(約 4 時間)させたのち、空气中で脱水平衡(約 40 分)させた復水試料についても同様の各種測定を行った。触媒活性は、触媒量(W) 0.5g を V 字形パイレックス管(直径 8 mm)に充填した層に窒素ガスをキャリア(流速(F))18~42ml/min)として 2-プロパノール( $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_3$ , 分圧: 5.9kPa)を通じ、出口ガスをガスクロマトグラフで分析し、2-プロパノールの分解率によって評価した。

### 3.2.3 結果と考察

#### 3.2.3.1 脱水・復水に伴う重量および底面間隔の変化

図3.2.2に  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP の TG 曲線と TG 加熱後の復水試料の再 TG 減量のプロットを、OCP およびアジピン酸複合<sup>7)</sup>の結果を併示して、示した。斜線部分は可逆的な  $H_2O$  (ゼオライト様の水)の割合を示している。OCP の復水性も 200℃ 付近までで、それ以上では急速に失われ、可逆水は 1~2 モルでこれ以上の  $H_2O$  は不可逆であった。アジピン酸複合では約 500℃ 付近まで、 $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合では 350℃ 付近まで、それぞれ可逆的な復水性が保持されていた。脱水・復水によって OCP の  $d_{100}$  は図3.2.3 のように変動した。変動の温度範囲は TG における復水性の温度範囲に対応しており、層間への水の出入りを示唆している。 $d_{100}$  の変動幅は、OCP では 3 Å 程度、アジピン酸複合および  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合では 5~6 Å となった。これは複合  $\text{CH}_2$  鎖の屈曲を示唆している。二重結合の有無による大きな差は観察されな

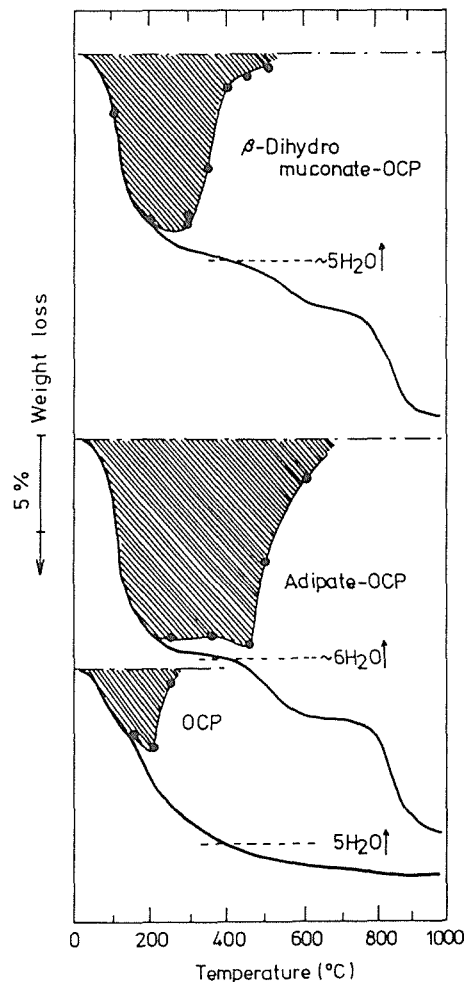


図3.2.2 OCP およびアジピン酸複合 OCP に比較した  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP の加熱重量変化(昇温速度: 10℃/min)  
 —: TG 曲線  
 ●: TG 測定後の試料を長時間空气中に放置した後のくりかえし TG 加熱減量  
 斜線部: ゼオライト様の水の可逆性のある部分をしめす

かった。

加熱に伴う構造および構成イオン種の変化は表 1 のようになった。OCP 相および COO 基が検出されている温度までは層構造と  $\text{CH}_2$  鎖ピラーの崩壊は起こっていないと判断して、次のような考察を行った。OCP の場合は 250℃ 付近で生じる  $2 \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \uparrow$  と相応して復水性が減退しており、脱水と  $\text{HPO}_4$  ピラーの崩壊によって A 層間間隔が 17 Å 位まで収縮すると、層間への  $\text{H}_2\text{O}$  の侵入は困難になった、と考えられる。 $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合およびアジピン酸複合の場合は、 $\text{CH}_2$  ピラーの崩壊は 400℃ まで

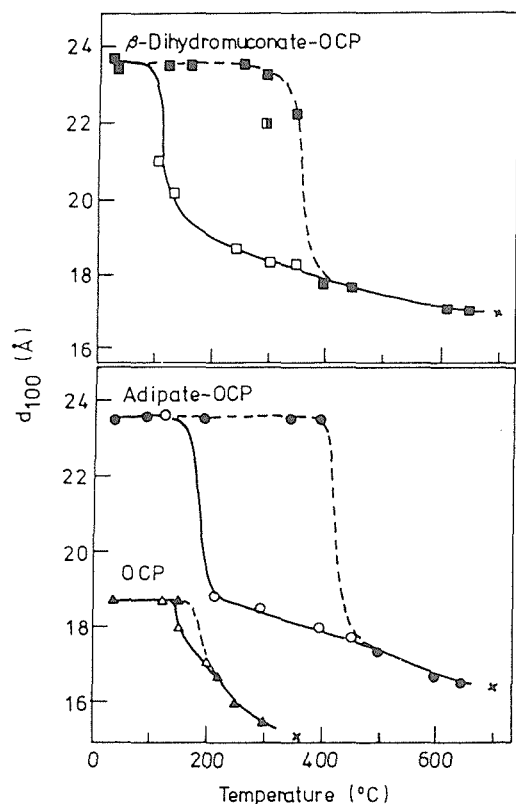


図3.2.3 OCPおよびアジピン酸複合OCPに比較した $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合OCPの底面間隔( $d_{100}$ )の加熱変化  
(昇温速度: 5 °C/min)  
□, ○, △: 加熱直後  
■, ●, ▲: 加熱試料の長時間空気中放置  
□: 加熱後, 84時間空気中放置

無いと判断されるが, 脱水によるA層間隔が約18Åまで収縮すると復水性は失われた。すなわち, A層間収縮が進むと, 層構造がまだ保持されていても, A層間同志に結合が生じて $H_2O$ は進入しにくくなるものと思われる。

### 3.2.3.2 脱水反応熱

脱水復水性はDSCによっても観察できた(図3.2.4)。TG曲線より明瞭に脱水反応の段階的進行および脱水・復水性が観察された。OCPは200°Cまで加熱すると復水性はなくなり, 図2の結果と一致する。OCPの室温~130°Cまでの吸熱(脱水反応熱は22kJ/mol(OCP), 約1モル $H_2O$ が離脱)は復水処理によって可逆的に現われた。一方, 強い130~170°Cと微弱な200~225°Cでの吸熱はそれぞれのピークの終わりまで加熱すると, 復水処理しても再現せず, 不可逆であった。

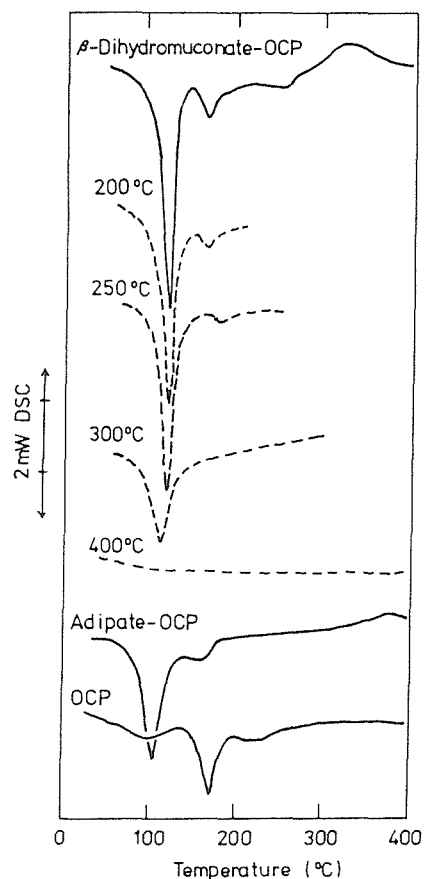


図3.2.4 OCP(8.4mg)およびアジピン酸複合OCP(9.5mg)に比較した $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合OCP(10.0mg)のDSC曲線  
(昇温速度: 5 °C/min)  
—: DSC曲線  
---: 加熱試料の長時間空気中放置後のDSC曲線

200°Cまでの全吸熱量(約90kJ/mol(OCP), 3モル $H_2O$ 離脱)は, 水1モル当りにすると, 水の蒸発熱(100°Cで40.66kJ/mol( $H_2O$ ))に比較して小さかった。 $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合OCPでは, 120°Cと155°Cに可逆ピークがあり, 140°Cまでの3モル $H_2O$ の脱水および200°Cまでの3.5モル $H_2O$ の脱水による熱は39kJ/mol( $H_2O$ ), 水の蒸発熱の40.66kJ/mol( $H_2O$ )にはほぼ一致する。アジピン酸の場合も水の蒸発熱に近い値であった<sup>7)</sup>。ジカルボン酸複合OCP中での可逆水は, おそらく疎水性の $CH_2$ 鎖の影響もあって, OCP中よりも自由水に近い状態にあると想像される。

### 3.2.3.3 加熱組成・構造変化

図3.2.3ですでに示したように, OCP層構造の残留は, OCPの約300°Cから, アジピン酸複合と同様に<sup>7)</sup>,  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合によって600°C付近までに向

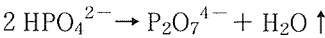


表3.2.1 OCP およびアジピン酸複合 OCP に比較した  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP の加熱変化

Temp. (℃)	Reaction products after heating to each temperature with 10℃/min <sup>a)</sup>					
	$\beta$ -Dihydromuconate- OCP (Ca/P=1.52)		Adipate-OCP (Ca/P=1.58)		OCP (Ca/P=1.34)	
	XRD	IR	XRD	IR	XRD	IR
r. t.	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	OCP	HPO <sub>4</sub>
200	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	OCP	OH, HPO <sub>4</sub>
300	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	A	OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
400	OCP	COO, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , OH	OCP	COO, HPO <sub>4</sub>	A	OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
500	OCP	COO, CO <sub>3</sub> , OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	OCP	OH, CO <sub>3</sub>	A	OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
600	OCP	CO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , OH	OCP	OH, CO <sub>3</sub>	A, T	OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
700	A	OH, CO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A	OH, CO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A, T, Py	OH, P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
800	A, T	OH, CO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	A, T	OH, CO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	T, Py	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
900	T, A	OH, CO <sub>3</sub>	A, T	OH, CO <sub>3</sub>	T, Py	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

a) A: apatite, T: Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Py: CaP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, COO: carboxyl group.

上した。さらに詳しく調べた加熱構造変化を表3.2.1に示した。



の開始温度は、OCP の250℃から、この複合によって400℃に上昇した。これは、となり会う HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の間の距離が複合によって遠くなるため、と推察される。

OCP→アパタイト

の転化は400℃付近から開始しているが、OCP 相は600℃まで残っている。OCP でのこれらの変化は200～300℃でおこっている。結局、有機酸複合化は OCP 構造の熱安定性を向上させる、といえる。なお、加熱試料の色は

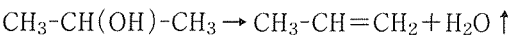
450℃：薄茶、600～800℃：黒、900℃：灰、

1000℃：白

であった。

3.2.3.4 2-プロパノールの分解に対する触媒活性

2-プロパノールの分解に対する  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP および比較のための各種リン酸カルシウムを触媒として使用した結果を図3.2.5に示す。反応は



の分子内脱水によるプロピレン生成のみが選択的に生

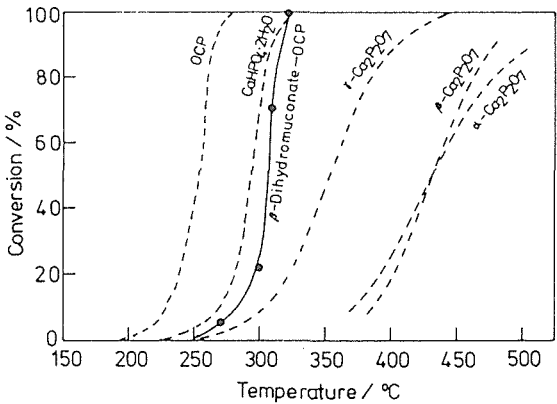


図3.2.5  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP および関連リン酸カルシウムの2-プロパノールの熱分解に対する触媒活性の比較  
脱水素/脱水の分解反応選択率= 0  
触媒量(W)=0.5g  
反応ガス：N<sub>2</sub>キャリアー+2-プロパノール  
反応ガス流量(F)=20ml/min  
2-プロパノール分圧=5.9kPa

じていた。有機酸複合による触媒活性は、プレnstेटド酸である OCP 中の HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> を置換して複合するので、OCP より低下したものとする。反応時間因子

(W/F)と脱水反応率との関係は一次の関係にあり(図3.2.6), 0次反応速度式にのっていた。触媒分解反応の活性化エネルギーは $150 \pm 10 \text{ kJ/mol}$ となり, OCPの脱水に対する $160 \text{ kJ/mol}^{(8)}$ に対応する値であった。この結果は, 反応生成物である $\text{H}_2\text{O}$ の触媒表面からの脱着が熱分解速度の律速過程になっていることを示唆する<sup>9)</sup>。

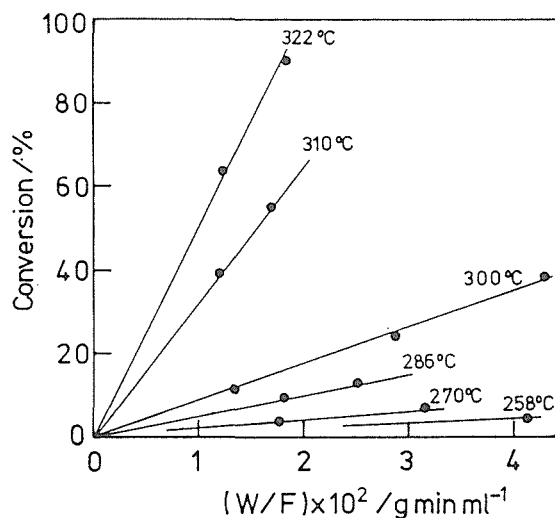


図3.2.6  $\beta$ -ジヒドロムコン酸複合 OCP 触媒上での2-プロパノール分解率の反応時間因子(W/F)に対するプロット

### 3.2.4 おわりに

新規無機/有機複合化としてOCP/カルボン酸複合

化合物の生成は明らかになったが, その構造モデルは推測の域をでていない。直接構造解析のできるサイズの単結晶育成が必要であろう。加熱したときの物質としての諸変化を明らかにしたが, さらに幅広く基礎物性を検討し, 何らかの材料機能につながるような物性を探求することも課題である。また, この複合化現象および複合体の化学的性質は生体内での歯骨の化学的挙動に関連する可能性も考えられ, この方面からの追求も望まれる。

### 参考文献

- 1) W. E. Brown, Nature, 196, 1048 (1962).
- 2) H. Monma and M. Goto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3843 (1983).
- 3) H. Monma, ibid., 57, 599 (1984).
- 4) H. Monma and M. Goto, J. Inc. Pheno., 2, 127 (1984).
- 5) H. Monma and M. Goto, J. Mater. Sci. Lett., 4, 147 (1985).
- 6) M. Mathew and W. E. Brown, J. Dent. Res., 65 (Spec. Issue), 263 (1986).
- 7) H. Monma and Y. Moriyoshi, J. Mater. Sci. : Mater. Med., 1, 21 (1990).
- 8) H. Monma and T. Kanazawa, Yogyo-Kyokai-Shi, 4, 209 (1976).
- 9) G. Bonel and G. Montel, C. R. Acad. Sc. (Paris), 258, 923 (1964).

### 3.3 自己組織化機構に基づいた人工骨材料の創製

#### 3.3.1 はじめに

ほ乳類の骨は、コラーゲンと無機結晶からできた複合体である。生体内での骨形成は生体力学的な環境下で、骨芽細胞と破骨細胞の作用によって起こる。このため、骨は細胞活動に都合の良い管状構造(ハーバース管やフォルクマン管)をもっている<sup>1)</sup>。その大きさは $\mu\text{m}$ スケールである。

一方、骨は $\text{nm}$ スケールでも特異な立体構造を形成している。つまり、コラーゲンは1次(アミノ酸配列)から4次構造(繊維組織)にいたる立体構造をもっており、無機結晶はそのコラーゲン繊維より小さいが、コラーゲン繊維に対して配向している。タンパク質と無機結晶の大きさはおよそ $\text{nm}$ ～数百 $\text{nm}$ であり、骨は典型的な「有機・無機ナノコンポジット」になっている。

生体骨の粘弾性は、有機物の柔らかい性質と無機質の硬い性質がナノ領域から複合化された結果としてできている。したがって、強固な成形体を作製するためには有機化合物と無機化合物の立体配置や両者の結合を制御することが重要であると予想される。

さて、生体骨の無機ナノ結晶はリン酸カルシウム $\text{Ca-PO}_4\text{-OH}$ <sup>2)</sup>からなるアパタイト類似化合物である。この無機結晶が生体内で成長するためには、まず結晶核を形成する必要がある。現在、核形成メカニズムとして骨芽細胞由来の基質小胞やコラーゲン繊維のホールゾーンが関係するなどの諸説が提唱されている<sup>3)</sup>。材料科学的な視点から有機・無機複合体を作製しようとする、生体の複雑なメカニズム全体の中から有機無機複合化に必要な工学手法を抽出することが求められる。

以上の視点から、十分な強度をもった有機・無機ナノコンポジットを作製する技術について、可能性を検討した。本稿では、特に生体内で起こる有機・無機の配向が生体外試験管内でも起こるかという実験を行い、その結果に対して、自己組織化の視点から考察した。次に、自己組織化現象を実証するため、有機単分子膜上に無機結晶を育成するモデル実験を行った。その結果、無機結晶が有機官能基の配列にしたがって緩く配向することを示した。本節では、将来の配向制御技術を開発する視点から、有機・無機複合化について

報告する。

#### 3.3.2 複合化方法

##### 3.3.2.1 コラーゲン・水酸アパタイトの複合化

まず、コラーゲンと水酸アパタイトの複合体を共沈法で作製した<sup>4)</sup>。この複合体は、可溶化したコラーゲンをリン酸 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液に溶かし、それを水酸化カルシウム $\text{Ca(OH)}_2$ 懸濁水溶液に攪拌しながら徐々に滴下して得た。その後、スラリー状のろ過物をCIP処理することにより水和水を除去した。その方法については2.4節に述べられている<sup>5,6)</sup>。

##### 3.3.2.2 有機単分子膜上の無機質合成

有機単分子膜はLangmuir-Blodgett(LB)法によって作製した。単分子膜用の有機分子としては、親水性官能基としてカルボキシル基 $-\text{COOH}$ をもつアラキジン酸( $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ )を用いた。そのクロロフォルム溶液を展開液として、LB膜作製装置のトラフ中の純水表面上に滴下した。その後、トラフの左右から表面に圧力をかけて単分子膜を形成した。さらに、図3.3.1のように疎水化処理したガラス基板をトラフ水面上から徐々に液中に挿入して単分子膜をガラス基板上に累積した。

得られたガラス基板上の単分子膜を擬似体液中に浸して、基板表面におけるアパタイト結晶の成長について調べた<sup>7)</sup>。用いた擬似体液のイオン組成<sup>8)</sup>は $\text{Na}^+$  : 142.0,  $\text{K}^+$  : 5.0,  $\text{Mg}^{++}$  : 1.5,  $\text{Ca}^{++}$  : 2.5,  $\text{Cl}^-$  : 148.8,  $\text{HCO}_3^-$  : 4.2,  $\text{HPO}_4^{--}$  : 1.0,  $\text{SO}_4^{--}$  : 0.5 $\text{mM}$ である。基板は、 $\text{PH}$  : 7.4, 温度 $37^\circ\text{C}$ の擬似

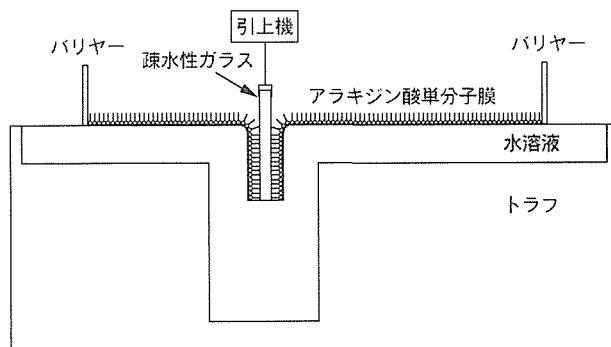


図3.3.1 Langmuir Blodgett 法による単分子膜作製。

体液中に1日～2週間浸漬した。その後、試料の表面形状変化を原子間力顕微鏡(AFM)で調べた。AFMは、測定試料が有機・無機混合体であるため場所によって硬さが変化することから、タッピングモードを用いて測定した。また、X線回折によって結晶構造と配向性について評価した<sup>7)</sup>。

### 3.3.3 結果と考察

#### 3.3.3.1 有機・無機複合体の微構造

得られたコラーゲンと水酸アパタイトのX線回折、機械特性、円偏光二色性については2.4節で述べてある<sup>5,6)</sup>。

以下、ここでは、自己組織化の視点から結果について考察する。

図3.3.2にTEM像<sup>5)</sup>を示す。共沈法によって合成した複合体中の水酸アパタイト結晶の大きさは数～数十nmである。その微結晶は局所的に300nm程度の大きさの集合体を形成している。結晶の集合体の配向状態は、電子線回折パターン(図3.3.2挿入図)から明らかになる。つまり、アパタイトの002回折線はリング状ではなく左右に三日月形の形状をしており、微結晶が全体的にc軸方向に配向していると考えられる。このように、共沈法を用いて合成した複合体中では、アパタイトナノ結晶は配向している。

生体骨では、大きさ5nmの無機結晶がコラーゲン分子の方向にそって配向している。この生体骨の中ではコラーゲン分子は架橋して繊維になっているが、共沈法で合成した有機・無機複合体ではコラーゲンは架橋していない。したがって、配向長も生体内で観測さ

れる長さより短く、TEMで観測されたようにおよそ300nmであった。この配向長は分子量30万のコラーゲン・3重らせん構造の長さにはほぼ等しい。また、コラーゲンが3重らせん構造を保持していることはCDスペクトルによって明らかにされており<sup>6,9)</sup>、作製した複合体中ではアパタイト微結晶がコラーゲン3重らせんの周囲に配向していることを示唆している。

コラーゲンがない場合には、析出物の002回折線はリング状になり結晶配向が起こらないことを示している<sup>5)</sup>。したがって、コラーゲンが存在することによって、共沈過程でアパタイト微結晶がコラーゲン繊維の周囲に自己組織化的に配向すると考えられる。この自己組織化の起源については次節で検討する。

2.4節で述べたように、コラーゲンを含まない純粋なアパタイト成形体のヤング率は1GPa以下であるのに対して、成形体試料のヤング率は最高値が5GPaである(図3.3.3)<sup>5,6)</sup>。したがって、複合体の機械強度はnmスケールで起こる有機・無機配向によって向上したと考えられる。

#### 3.3.3.2 有機官能基と無機結晶の自己組織化

コラーゲンの側鎖にはグルタミン酸やアスパラギン酸のカルボキシル基-COOHが存在している<sup>10)</sup>。その割合は側鎖全体の15%程度である。また、割合は少ないが、リジンやアスパラギンに由来したアミノ基-NH<sub>2</sub>も存在している。これらの有機官能基が無機イオンと相互作用して、結晶の核形成を誘起し、さらに両者の配向を引き起こすと予想される。

そこで、特にカルボキシル基に着目してアラキジン

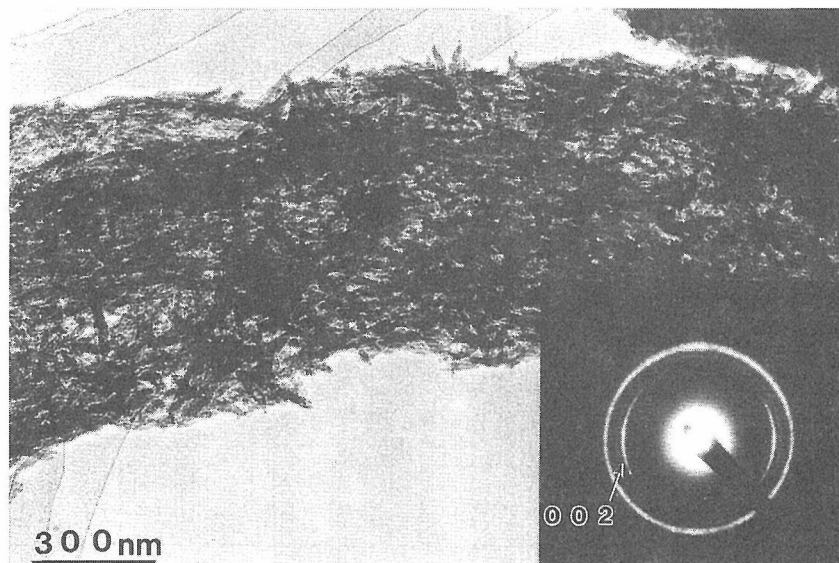


図3.3.2 コラーゲン・水酸アパタイト複合体の透過電子顕微鏡像。

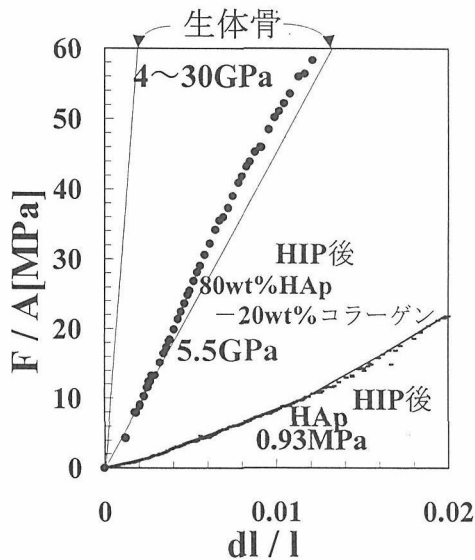


図3.3.3 コラーゲン・水酸アパタイト複合体のヤング率。

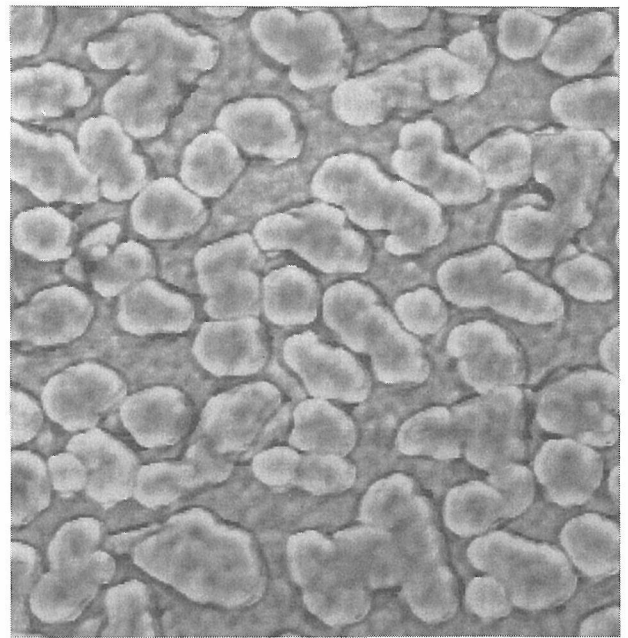


図3.3.4 擬似体液中からアラキジン酸単分子膜上に成長した無機ナノ結晶(1日浸漬)。原子間力顕微鏡の位相観察像。  
フルスケール：1  $\mu\text{m}$ 。  
高さフルスケール10nm。

酸( $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ )単分子膜を作製して、有機官能基が無機結晶の成長に与える効果について調べた。図3.3.4に、成長した無機結晶のAFM像<sup>7)</sup>を示す。この試料は、アラキジン酸単分子膜を累積したガラス基板を、擬似体液中で一日間浸漬して得られた。

図3.3.4のように、アラキジン酸を累積した膜上には、微結晶が成長する。さらに、結晶成長を一週間続けると、図3.3.5のように結晶は数十 $\mu\text{m}$ に成長する。この結晶は、X線回折によるとアパタイト構造をもっている。これに対して、単分子膜を累積していない疎水性ガラス基板には、擬似体液中で二週間以上浸漬しても、その上に微結晶は全く成長しなかった。これらのことから、擬似体液中でアパタイトが成長するためには、単分子膜が必要であることが分かった。

結晶成長溶液として用いた擬似体液はアパタイトに対して十分な過飽和度をもっている。しかし、この擬似体液中では、アパタイトの均一核形成は起こらないことが知られている<sup>11)</sup>。一方、アラキジン酸の単分子膜では、親水基である $-\text{COOH}$ がガラス表面の外側を向いている。そして、このアラキジン酸単分子膜上にはアパタイト結晶が成長することから、核形成が起こりにくい擬似体液中でも、カルボキシル基が存在すると、それが核形成を誘導してアパタイト結晶が成長することがわかる。

図3.3.4の微結晶は厚さ10nm、大きさ100nmであり、少し不定形な形をしている。しかし、個々の結晶形態はほぼ六角形をしており、その辺の向きは図に見られるように多くが特定の方向を向いている。単分子膜で

はアラキジン酸分子は平面六角形に配列している<sup>12)</sup>から、図3.3.4の結果は、単分子膜の分子配列がその上に成長する無機結晶の形態に影響することを示している。

さらに、一週間浸漬した試料では、図3.3.5のように板状結晶が成長し、その結晶面がガラス面に対して垂直に立っている。XRDで結晶方位を評価した結果、アパタイト微結晶のc軸がガラス面に垂直に向いていることが分かった。

以上のことから、第一に、カルボキシル基は核形成を誘起する効果をもつ、第二に、カルボキシル基の分子配列は引き続いて起こる無機結晶を配向させる効果をもつことがわかる。つまり、カルボキシル基の配列した有機分子膜とアパタイト結晶はヘテロなエピタキシャル関係にあることを示唆している。したがって、アパタイトの核形成と結晶配向には、イオン化した $-\text{COO}^-$ と $\text{Ca}^{2+}$ イオンの相互作用が重要であると予想される。

以上の結果は、有機・無機複合化に細胞が直接関与しなくても、結晶成長の初期段階で起こる静電的相互作用あるいは局所的な化学結合によって結晶核の方位が自己組織化的に決まり、結果として系全体の配向性が制御されることを示している。このような、有機・

無機間の自己組織化現象の結果としてコラーゲンとアパタイトの複合体で配向が起きたと考えられる。

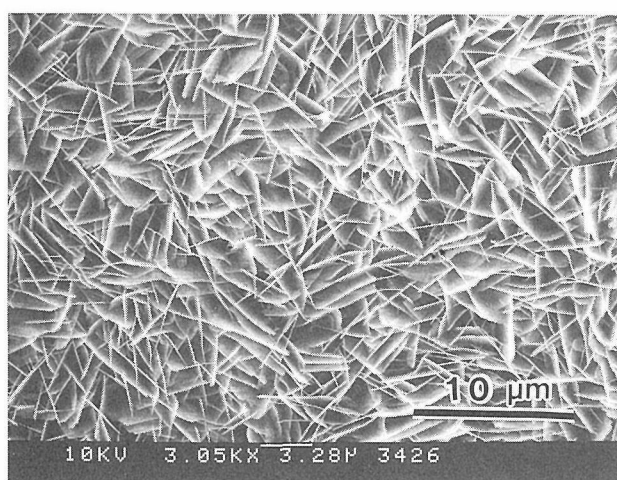
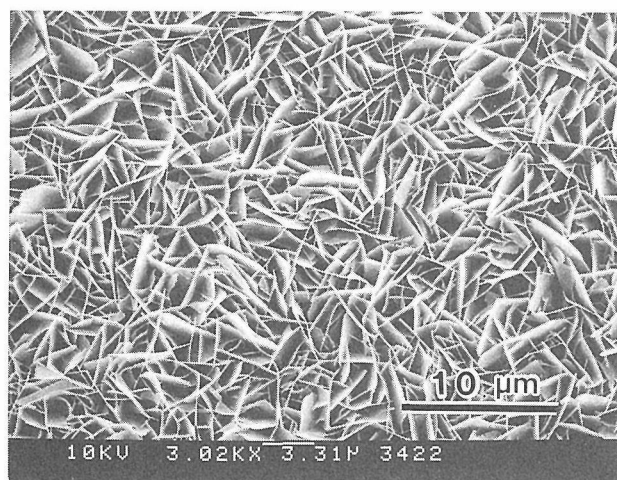
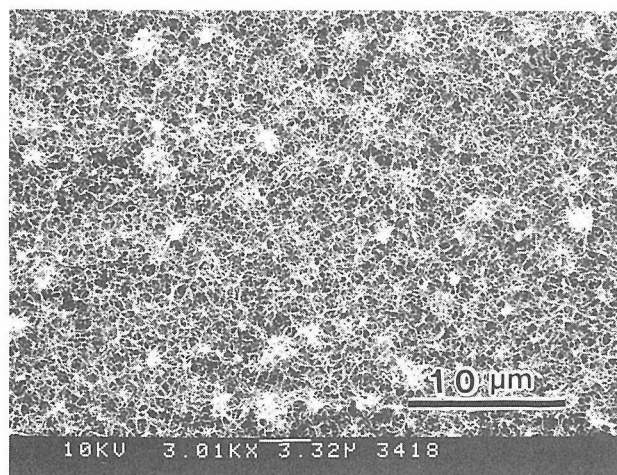


図3.3.5 擬似体液中からアラキジン酸単分子膜上に成長した無機ナノ結晶(上から3, 5, 7日浸漬)。走査型電子顕微鏡による観察像。板状結晶が成長している。

### 3.3.3.3 自己組織化を用いた複合化技術

有機単分子膜を用いたモデル実験から、有機官能基であるカルボキシル基上でアパタイトの核形成が起こり、さらにその後析出する結晶が配向することを実証した。このことは、骨素材であるコラーゲン・水酸アパタイト複合体でより強度の高い材料を作製しようとすると、共沈法の諸条件を制御して自己組織化が起き易くする必要があることを示している。特に、コラーゲンの化学修飾や架橋を行うことにより有機・無機間の配向をさらに広い領域で実現する必要がある。

生体高分子の欠点は、温度に弱い点である。コラーゲンは40℃前後でゼラチン化するし、生体骨に含まれるサイトカインなどの各種生体化合物も低温で変性する。したがって、サイトカインや薬物を含有した生体活性な有機・無機複合体を作ろうとすると、合成は低温で行うしかなく、自己組織化機構を利用した技術開発が今後とも重要と予想される。

さて、共沈法で作製した直後の沈殿物はコロイド的な性質を持っている。アパタイト結晶は数十nmのスケールであり、その周囲に水和殻が形成されている。また、コラーゲン繊維も官能基が外側を向いているため水和しやすい性質をもっている。これらの結果として、共沈法でえられた沈殿物は、80%もの多量の水分を含有すると考えられる。この水和水を徐々に除くことによって、通常、圧力処理にともなって発生する残留応力を緩和することができると推測される。実際、水分含有量の少ない原料をCIP処理で作製すると、得られた成形体は残留歪みのため放置しておいても自然に壊れていく。それに対して、水分を含有した原料をCIP処理して得られた成形体は、少なくとも半年以上の長期間にわたって安定である<sup>4)</sup>。したがって、共沈法とCIP法を組み合わせた低温・水存在下での自己組織化技術は残留歪みの少ない成形体を作製するのに有効な技術であると結論される。

### 3.3.4 まとめ

本研究では、生体活性な人工骨成形体の開発を目的として、有機・無機化合物の自己組織化的な配向機構について考察した<sup>13)</sup>。

我々人間の骨は、身体の中では細胞(骨芽細胞と破骨細胞)によって作られている。そして、できた骨の中では有機物と無機物が配向している。それと同じように、試験管の中で共沈法によって合成した複合体でも有機・無機化合物は配向していた。このような生体外で起こる配向は、ナノ領域の有機官能基(-COOH)



と無機イオンの相互作用の結果として自己組織化的に起こると考えられる。

また、有機・無機配向に対する有機官能基の効果を調べるためLB膜を用いたモデル実験を行った。その結果、リン酸カルシウムの過飽和溶液からアラキジン酸単分子膜上に無機結晶を成長することができた。無機結晶の核形成がアラキジン酸のカルボキシル基-COOHに起因していること、また得られた結晶が有機分子の配列の影響を受けていることを示した。

以上のことから、有機・無機複合体は自己組織化機構を利用することによって配向性の制御が可能であると考えられる。生体材料が変性しない低温領域で有機・無機複合成形体を作製する技術が自己組織化によって実現できる可能性を示した。

本研究は、特別研究員(H7年度)の趙晟佰博士と共同で行った研究である。

#### 引用文献

- 1) 須田立雄, 小澤英浩, 高橋栄明, 「骨の科学」 3章(医歯薬出版, 1983).
- 2) J. C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatite and Other Ortho-phosphates", Chap. 4

(Elsevier, 1994).

- 3) 須田立雄, 小澤英浩, 高橋栄明, 「骨の科学」 9章(医歯薬出版, 1983).
- 4) K. Hirota, H. Tanaka and Y. Hasegawa, Proc. 4th World Congr. Biomater., (1992).
- 5) K. Fujii, Y. Suetsugu, J. Tanaka and K. Hirota, Proc. 12th J.-K. Ceram. Seminar, 485 (1995).
- 6) 藤井和子, 末次 寧, 田中順三, 西原克成, 第34回セラミックス基礎科学討論会予稿集, 278 (1995).
- 7) S. Cho, Y. Suetsugu, J. Tanaka, R. Azumi and M. Matsumoto, Proc. 6th World Congr. Biomater., in print (1996).
- 8) T. Kokubo, S. Ito, Z. T. Huang, T. Hayashi, S. Sakka, T. Kitsugi and T. Yamamuro, J. Biomed. Mater. Res. 24 (1990) 331.
- 9) K. Fujii et al., in the preparation for publication.
- 10) 久保木芳徳, 「硬組織再建の原理」 2章(北海道大学歯学部口腔生化学講座, 1989).
- 11) C. Ohtsuki, T. Kokubo and T. Yamamuro, J. Non-Cryst. Solids 143 (1992) 84.
- 12) 福田清成, 加藤真二, 中原弘雄, 柴崎芳夫, 「超薄分子組織膜の科学」 4章, p98 (講談社, 1993).
- 13) 田中順三, 趙晟佰, 顎顔面学会誌, 印刷中.

## 第4章 物性評価・要素技術に関する研究

### 4.1 電子分光法で観測された水酸アパタイト表面の組成分布

#### 4.1.1 はじめに

水酸アパタイトは生体骨無機成分を理解するモデル物質と考えられている。生体骨の組成・構造を模倣した人工骨を作製するためには水酸アパタイトの表面・界面の組成を解明する必要がある。

水酸アパタイトの優れた生体親和性はアパタイト表面の特性に関係しており、また生体内での骨形成においては、成長因子などの生化学的な効果に加えて、表面の電気化学的な効果が関与していると考えられる<sup>1)</sup>。したがって、人工骨材料を開発するためには水酸アパタイト表面の組成と物性の関係を明らかにする必要がある。本章では水酸アパタイト表面と粒界の組成分布をオージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy; AES) と X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) を用いて調べた結果について報告する。

#### 4.1.2 実験

水酸アパタイト単結晶及び焼結体の真空破断面について表面と界面状態を調べた。

水酸アパタイトの単結晶は水酸化カルシウムをフラックスとして1000℃で育成した。得られた結晶は長さ200  $\mu\text{m}$  程度の六角短柱状結晶であった。Fig. 4.1.1 に単結晶のSEM(走査型電子顕微鏡)写真を示す。

一方、水酸化カルシウムを水中に懸濁させリン酸を滴下して反応させることにより、化学量論組成( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )の水酸アパタイト粉末を合成した。これを原料として600MPa, 700℃のHIP処理を行って焼結体を作製し、4mm  $\phi$   $\times$  30mm の円柱状に切り出してAESとXPS測定用の試料として用いた。

単結晶表面についてはAESで測定を行った。また、焼結体の破断面組成についてはAESとXPSで測定した。AESの試料表面の励起に使用した電子線の加速電圧は5 kVである。単結晶表面は炭素化合物などの吸着があると予想されるため、アルゴンイオンによってエッチングした。用いたイオン銃の加速電圧は3 kVであった。焼結体は真空チャンバー( $10^{-8}\text{Pa}$ に保持)内で破断した。破断直後にAESおよびXPS測定を

行い、7日後、24日後にさらにXPS測定を行った。この間試料は真空チャンバー内に室温で保存した。AESおよびXPS測定は、VG-Scientific社製MicroLab-320Dで行った。X線はMgKa(1253.6eV)を用い、X線源の電圧、電流はそれぞれ15kV, 20mAとした。X線のビーム径は約2mmである。

#### 4.1.3 結果

Fig. 4.1.2は化学量論組成の水酸アパタイト単結晶(Fig. 4.1.1)のオージェ電子スペクトルを示す。Fig. 4.1.2(a)と(b)はそれぞれイオンエッチングの前と後のスペクトルである。250~320eVに見られるピークが $\text{Ca}_{\text{LMM}}$ オージェ遷移によるものであり、460~510eVに見られるピークが $\text{O}_{\text{KLL}}$ の遷移によるものである。また、90~120eVに見られるピークが $\text{P}_{\text{LMM}}$ 遷移によるもので、260eV付近のピークが $\text{C}_{\text{KLL}}$ による遷移である。エッチング(約30nm)後にはPが増し、Cは減少した。

Fig. 4.1.3は焼結体の破断直後のAESの測定結果を示す。Fig. 4.1.3(a)と(b)はそれぞれ粒界破断面及び粒内破断面の結果である。 $\text{Ca}_{\text{LMM}}$ ,  $\text{O}_{\text{KLL}}$ ピークに加えて $\text{P}_{\text{LMM}}$ ピークが観測される。(a)の粒界破断面にお

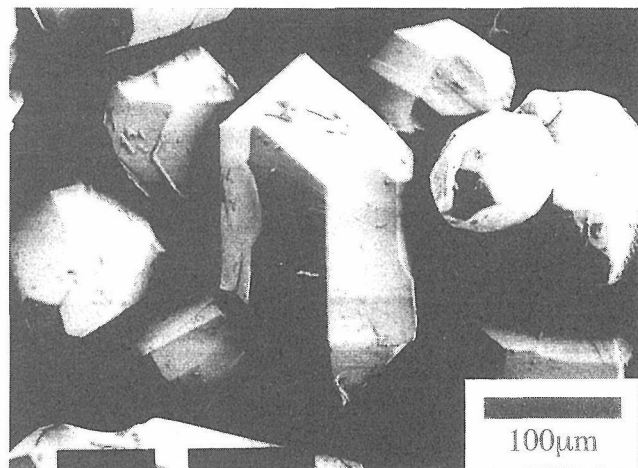
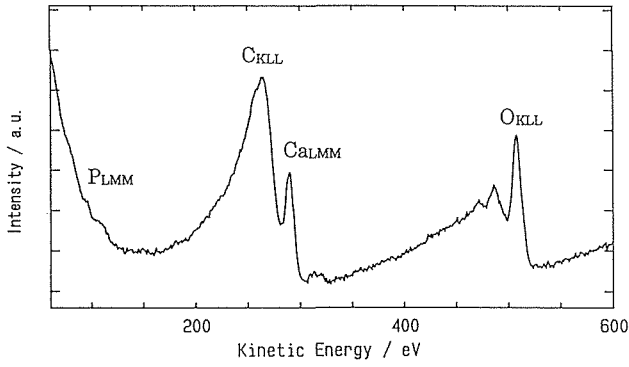
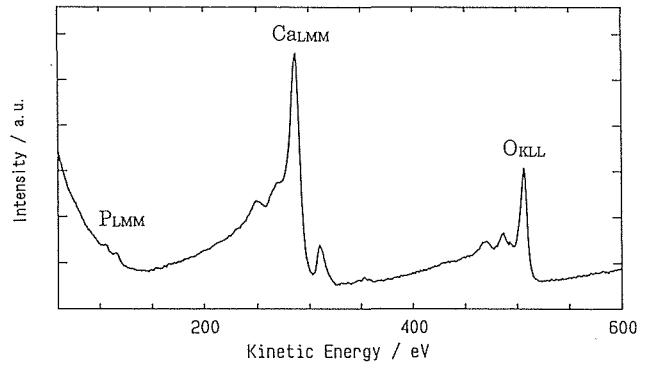


Fig. 4.1.1 Scanning-electron-microscopic image of single crystals of stoichiometric hydroxyapatite synthesized in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  flux.



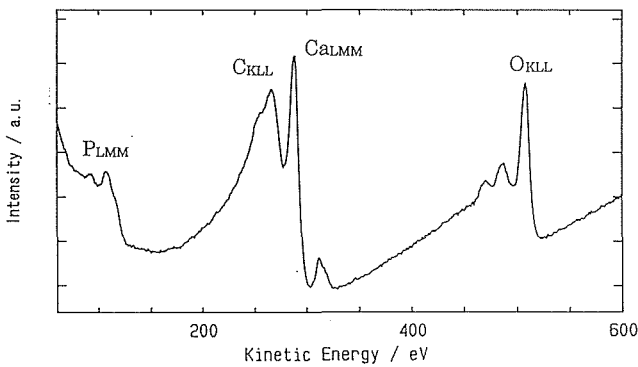


(a)

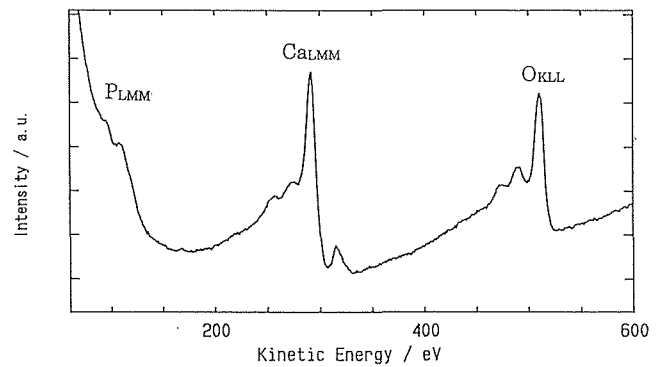


(b)

Fig. 4.1.2 AES spectra of surface of hydroxyapatite single crystal: (a) before Ar ion etching and (b) after etching.

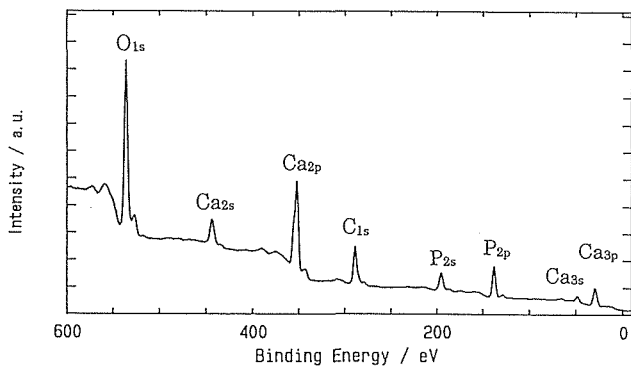


(a)

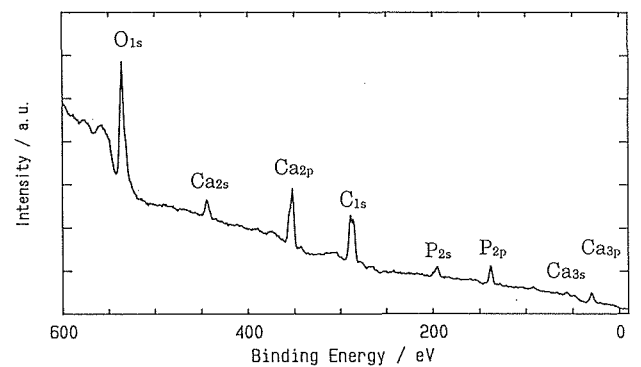


(b)

Fig. 4.1.3 AES spectra of fracture surface of hydroxyapatite polycrystalline sample: (a) inter-grain and (b) intra-grain fracture surface.



(a)



(b)

Fig. 4.1.4 XPS spectra of fracture surface of hydroxyapatite polycrystalline sample: (a) just after the fracture and (b) 24 days after the fracture.

いては260eV付近にC<sub>KLL</sub>ピークが観測される。SEM観察の結果によると、破断は粒内と粒界の両方で起きていた。

Fig. 4.1.4(a)と(b)はそれぞれ破断直後と24日後の焼結体のXPSスペクトルである。O1sピークは530eVに観測され、リンP2pとカルシウムCa2pのピークは

それぞれ130eVと350eVに観測される。また、290eVにC1sピークが観測される。Ca/Pのピーク強度比は、破断直後よりも24日後の方が大きい。

#### 4.1.4 考察

Fig. 4.1.2の単結晶のオージェ電子スペクトルが

ら、水酸アパタイトの表面にはカルシウムが過剰でリンがほとんど検出されない層が存在することがわかる。Ca/P組成比がアパタイトのそれに比較して約2倍であることから、この表面にはCa過剰層が形成されているものと考えられる。この過剰なカルシウムは結晶内より析出してくるものと推測される。したがってカルシウム過剰層の内部にはカルシウム欠損層があると予想される。

Fig. 4.1.3のように、焼結体破断面のAES測定の結果、粒界破断面に炭素が検出された。焼結体の原料粉末は湿式法により合成されたものであるため、この炭素は水溶液中から結晶粒内に取り込まれた炭酸基の炭素であると考えられる。破断面のSEM観察によれば、粒界破断がかなり観察された。このことは、破断面のXPSスペクトルでもC1sのピークが認められるという結果とも一致している。水酸アパタイトは粒界においては炭酸アパタイトになっていると考えられる。粒界部分をイオンエッチングすると炭素ピークは減少する。このことは湿式合成中に混入したCO<sub>3</sub>基が高温焼結中に粒界に析出したことを示唆している。

以上の結果は、アパタイトの特異構造、すなわち表面もしくは粒界ではカルシウム欠損・炭酸アパタイトが形成されることを示している。このようなカルシウム欠損と炭酸基は、材料制御の上で重要である。生体アパタイトはカルシウム欠損と炭酸基を有した水酸アパタイトであると考えられている<sup>2)</sup>。カルシウム欠損によってアパタイトの表面構造が変化し、それが有機物の吸着に関係していると予想される。炭酸基の含有はアパタイトの酸に対する溶解性を増すと考えられ<sup>3)</sup>、それは水溶液中の材料変化に関係している。例えばアパタイト焼結体は空気中では粒内破断が多いが、水中では粒界破断の割合が増加する。このことは粒界の炭酸基の析出に関係していると考えられる。

Fig. 4.1.4に示したCa2p(350eV)とP2p(130eV)のX線光電子スペクトルのピーク強度からカルシウム対リンの組成比の経時変化を評価した。バックグラウンドは直線近似により差し引いた。その結果によると、

破断後7日でCa/P比は破断直後の約1.1倍になり、24日後で約1.2倍になった。すなわち、真空中で破断した化学量論組成の水酸アパタイト焼結体の表面のカルシウム量は室温においても時間とともに増加する。したがってこのことは表面のすぐ内側のカルシウム量が減少することを示唆する。つまり、水酸アパタイト結晶の表面付近では、室温においても結晶内部から表面に向かうカルシウムイオンの移動が生ずる。

結晶表面におけるCa過剰層の形成はこの物質の水中での電気的な特性に関係していると予想される。すなわち、水酸アパタイト表面に移動したカルシウムイオンは水中に溶出して失われる一方、水中の炭酸基が結晶表面に侵入する。その結果、アパタイトの表面は負に帯電すると考えられる。このようなイオンの振舞いは水溶液中においてアパタイト表面に生じる電気二重層の形成に重要な影響を及ぼす。このようなアパタイトの表面特性は、骨芽細胞による骨再生と破骨細胞による骨吸収に関係していると考えられる。

#### 4.1.5 結論

化学量論組成の水酸アパタイトの表面と界面の組成分布を電子分光法で調べた。表面では、カルシウムが過剰な層が形成され、その内部にカルシウム欠損層が形成されていた。このことはCaイオンが室温において結晶内部から表面に向かって析出することに関係していると考えられる。粒界では、炭酸基の含有が認められた。これらの表面、界面の組成分布は、この材料の電気化学的性質(電気二重層の形成)や材料劣化(粒界破断)に関係していると考えられた。

#### 参考文献

- 1) J. Anderson and C. Eriksson, Nature 227 (1970) 491.
- 2) I. Zipkin "The Science of Nutrition and its Application in Clinical Dentistry, 2nd ed." (Saunders Co., Philadelphia, 1966).
- 3) A. S. Hallsworth, J. A. Weatherell and C. Robinson, Caries Res. 7 (1973) 345.

## 4.2. アパタイトの電子状態

### 4.2.1 はじめに

骨は、有機化合物と無機化合物の複合体である。特に、有機物化合物と無機物結晶がナノメートルのオーダーから複合化しており、骨は、典型的な有機無機ナノコンポジットになっている。この骨の無機成分は、水酸アパタイトに類似した化合物であり、蛋白質繊維と配向して結びついている。

一方、工業的には、水酸アパタイトは蛋白質やアミノ酸の吸着分離材として利用されている。この材料は、有機物に対して優れた吸着分離特性を示すことから実際に実用材料として利用されている。したがって、アパタイトは有機物に対して特異な化学的親和性を持っている。

したがって、今後、水酸アパタイトを人工骨材料や吸着分離材料として有効に利用していくためには、アパタイトと有機物との間の化学的な親和性<sup>1)</sup>を理解することが重要であると考えられる。アパタイトの有機物に対する親和性には、バルクがもともと持っている化学結合と表面の電子状態が関係していると予想される。

そこで、本研究では、アパタイトの化学的性質を分子領域から明らかにするために、分子軌道計算を行った。得られた計算結果をX線光電子分光(XPS)の実験結果と比較した。ここでは、アパタイト化合物の結合状態について報告する<sup>2)</sup>。

### 4.2.2 計算方法と実験

アパタイトの電子状態を解析する手法として、分子軌道計算DV-Xa(discrete-variational Xa)法を適用した。この手法では、クラスターを用いて計算を行うが、今回用いたクラスターは $\text{Ca}_9\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_9\text{X}_9$ である。ここで、XはOHとFを表している。

図4.2.1に、フッ素アパタイト( $\text{X}=\text{F}$ )のクラスターモデルを示す。このクラスターの対称性は $\text{C}_{3\text{h}}$ であり、直接電子状態を計算したのは、このクラスター内の電子に対してだけである。しかし、実際の結晶には長周期のポテンシャルが存在するため、それを反映するように、クラスターの周りに337個の荷電したポテンシャルイオンを配置した。

水酸アパタイトの計算についても、図4.2.1に類似

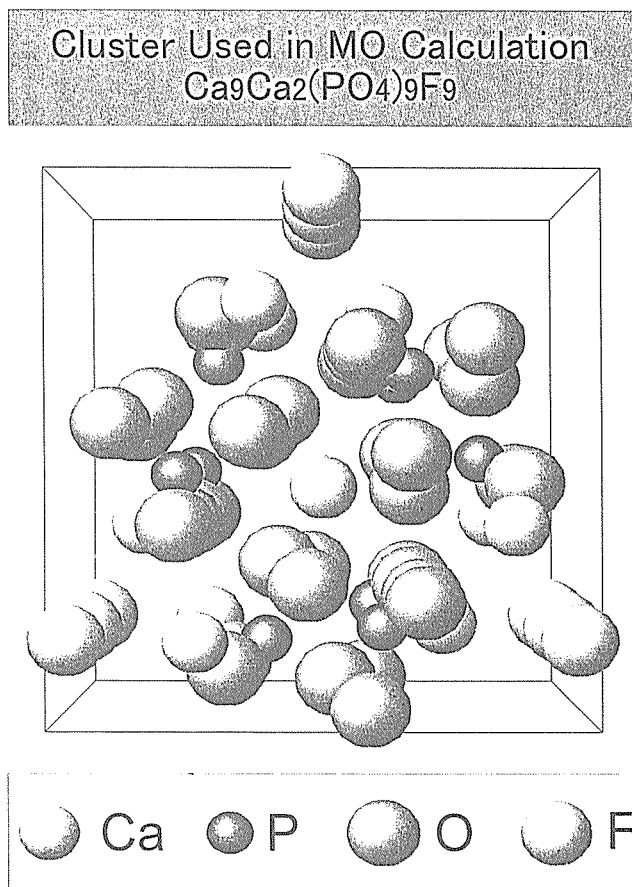


図4.2.1 フッ素アパタイトのクラスターモデル

したクラスターを用いて行った。対称性は $\text{C}_{3\text{h}}$ である。実際の水酸アパタイトの結晶では、クラスターの対称性はOHイオンの変位のために $\text{C}_{3\text{h}}$ 対称より低い、現在のスーパーコンピュータの計算能力上の制約から、 $\text{C}_{3\text{h}}$ 対称を仮定して計算を行った。

クラスターの中には、二種類のカルシウムサイトがある。図の中心にあるカルシウムはカラムナーCaと呼ばれており、c軸方向に並んでいる。このサイトは、サイトⅠと呼ばれており、 $\text{PO}_4$ イオンによって取り囲まれている。残りのカルシウムは、サイトⅡと呼ばれる、Xイオン(F/OHイオン)と $\text{PO}_4$ イオンによって取り囲まれている。

XPSの測定は、水酸アパタイトの焼結体について行った。焼結体は、表面の吸着・汚染を避けるため、真空中で破断し、その後すぐに測定を行った。測定法の詳細は、本報告書の4.1節に記載されている。

### 4.2.3 実験結果と考察

#### 4.2.3.1 エネルギー準位と計算の収束

図4.2.2は、計算から得られたエネルギーダイアグラムである。図aがフッ素アパタイトに対する計算結果であり、図bが水酸アパタイトに対する計算結果である。それぞれの図の一番左側の列が全体の分子軌道を示している。残りの列が、各構成イオンからの分子軌道への寄与を示している。つまり、バーの長さが各イオンの部分状態密度(pDOS)の大きさを表している。

これらの計算の中で、フッ素アパタイトの計算は、エネルギー準位がスムーズに収束した。しかし、水酸アパタイトに対しては十分な収束がえられず、計算結果が初期値や各種パラメーターに依存した。実際、図4.2.2bでもバンドギャップの中にエネルギー準位(mid-gap states)が存在している。この準位の出現は、実際の水酸アパタイトのクラスターがC3対称でないにもかかわらず、C3対称を用いた結果であると考えられる。モデルクラスターの対称性が、電子状態の変化をもたらすことは、共有結合性の物質などでしばしば起こる。したがって、計算結果は、逆に水酸アパタイトのOHイオンの向きがジグザグに配向している構造モデル<sup>3)</sup>、あるいはOHの向きがdisorderしている結晶モデルを間接的にサポートしていると考えられる。

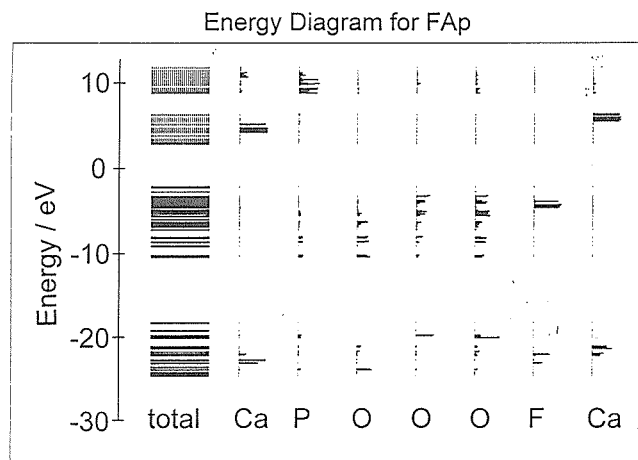
以上のような計算上の制約、言い換えれば、アパタイトの複雑な結晶構造からくる制約によって、本研究ではフッ素アパタイトを中心に化学結合状態について検討した。

#### 4.2.3.2 状態密度とXPSスペクトル

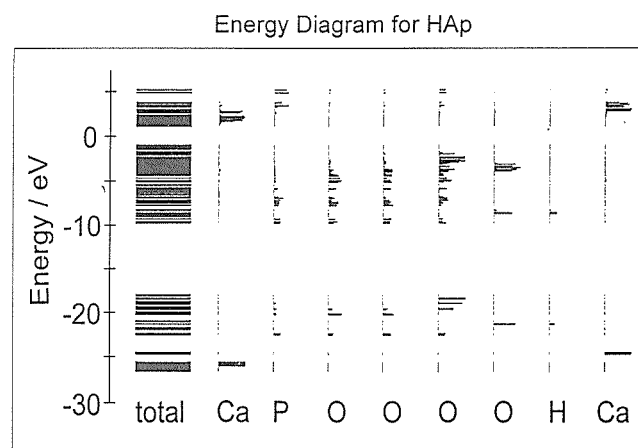
状態密度(DOS)は図4.2.2aのエネルギーダイアグラムから計算した。その結果を図4.2.3に示す。この状態密度は近似的にXPSスペクトルに対応している。

図4.2.4に、水酸アパタイトのXPSの測定結果を示す。図4.2.3と図4.2.4を比較すると、エネルギー位置と形状は第一次近似としては良く一致している。価電子帯の詳しい様子を図4.2.5に示す。

しかし、図4.2.3と図4.2.4を定量的に比較すると、ピーク強度は、必ずしも一致していない。これは、図4.2.3の状態密度には、構成イオンのXPSの遷移確率が考慮されていないことによっている。また、図4.2.4には図4.2.3に見られないピークが12eV付近で観測される。このピークは、XPSの励起源として用いたX線が単色でないため、K $\beta$ 線によって励起されたCa3p遷移が現れた結果である。以上のような実



(a) フッ素アパタイトのエネルギーダイアグラム



(b) 水酸アパタイトのエネルギーダイアグラム

図4.2.2

験・計算条件を考慮すると、計算結果と実験結果は良く一致しており、分子軌道法で計算したエネルギー準位が妥当な結果であることを示している。

#### 4.2.3.3 アパタイト中の分子軌道

図4.2.2と図4.2.3に見られる分子軌道は、それぞれ以下のようなイオンからできている。-25eVから-15eVに存在する分子軌道はCaとPO<sub>4</sub>イオン、およびFイオンからできている。また、エネルギー-10から0 eVに見られるエネルギー準位はPO<sub>4</sub>イオンとFイオン、およびそれに少しCaイオンが加わった軌道から構成されている。各分子軌道は、次のように要約できる。

- PO<sub>4</sub>イオンの混成軌道 -

PO<sub>4</sub>イオンの分子軌道の特徴は、共有結合性が高く、混成軌道を作っている点である。計算結果によると、

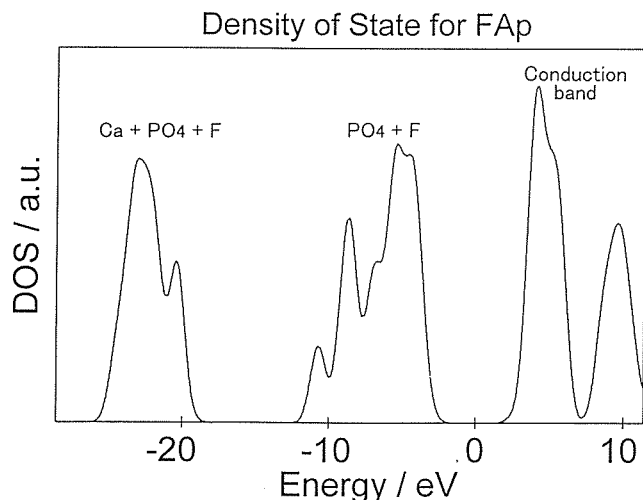


図4.2.3 フッ素アパタイトの状態密度

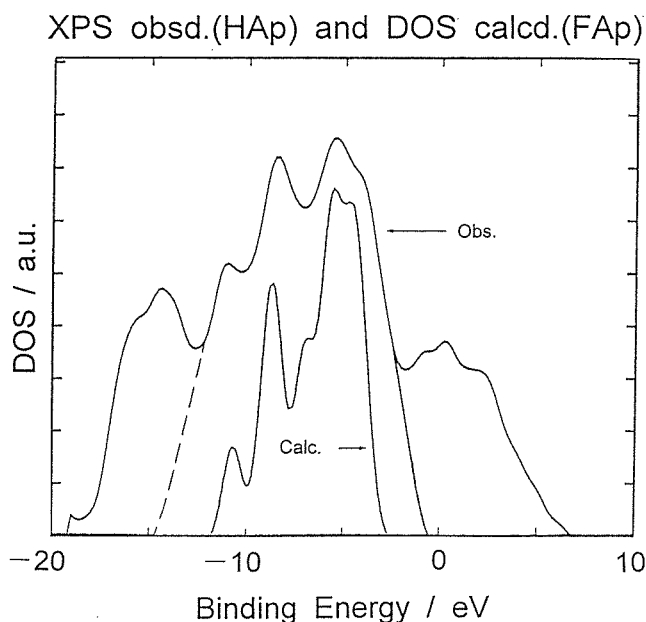


図4.2.4 水酸アパタイトのXPS

Obs : Xps, Calc : 状態密度

リンには電子が約4個入っており、それぞれ3s/3p/3d軌道を1.09/2.21/1.13個ずつ占めている。したがって、 $\text{PO}_4$ イオンの混成軌道は、近似的に $\text{sp}^2\text{d}$ として記述できる。一方、 $\text{PO}_4$ イオンの酸素については、電子はO2s軌道に0.90~0.93個入っており、O2pに2.45~2.55個入っている。したがって、これらの電子占有率から、 $\text{PO}_4$ イオン全体の電荷は、図4.2.1のクラスターに対しておよそ $-2.5e$ である。この値は、 $\text{PO}_4$ イオンの形式電荷 $-3$ より少し小さい値であり、Caへの電荷移動が起きていることを示唆している。

#### -深い準位の分子軌道-

この化合物の第2の特徴は、エネルギーが $-25\text{eV}$ と $-15\text{eV}$ の間にある深いエネルギー位置の分子軌道でも化学結合が起きている点である。 $\text{PO}_4$ イオン内部では共有結合性が高く混成軌道ができているから、化学結合ができるのは自然であるが、加えてCa3p-F2s間でも化学結合が形成されている。結合しているCaはサイトⅡのカルシウムである。このことは、フッ素イオンはCaイオンと内殻軌道で結合することによって安定化されていることを示している。

#### -浅い準位の分子軌道-

次に、少し高いエネルギー $-10\text{eV}$ と $0\text{eV}$ の間にある分子軌道は、2つに分類される。下の半分は主に $\text{PO}_4$ イオンのP3s、3pとO2p、およびF2pから構成されている。上の半分は主にP3pとO2pから構成されている。それに、F2pとわずかのCa3p、3dが混ざっている。この上の軌道が、フロンティア電子に対応しており、材料の化学的な性質に強く関係している。フッ素アパタイトの場合、フロンティア電子は主にフッ素イオンのF2p軌道と $\text{PO}_4$ イオンの酸素イオンの孤立電子対から構成されている。

#### -Ca-Xの結合-

以上の結果から、フッ素アパタイトと水酸アパタイトの違いについて考察する。フッ素アパタイトでは比較的簡単に計算が収束するが、水酸アパタイトでは計算がなかなか収束しないことはすでに述べた。これは、水酸アパタイトの計算に用いたクラスターの対称性が高すぎることで、実際の水酸アパタイトそのものが化学的に活性であることに関係していると考えられる。

現在までの計算結果によると、水酸アパタイトはフッ素アパタイトと違ってCa-OHが内殻軌道で結合しない。すなわち、OHイオンのO2sとCa3pは結合を作りにくい。結合状態から見て、この点がフッ素アパタイトと大きく違う点であるが、その原因として、OHイオンのOとHが強く結合しているため、O2sはO2pとともにsp混成軌道を形成していることが上げられる。その結果、O2sはH1sとの結合に費やされ、Ca3pと結合することができず、結果として主にO2pとだけ結合すると考えられる。

フッ素アパタイトではフッ素はsp混成軌道は形成していないから、F2sはCa3pと結合することができる。サイトⅡのCaイオンは、部分的に $\text{PO}_4$ イオンと

も結合しているから、Fと $\text{PO}_4$ の間には、F-Ca- $\text{PO}_4$ という結合がCaⅡイオンを介在して起こっている。

フッ素アパタイトは、有機物に対する親和性がほとんどないのに対して、水酸アパタイトはその親和性が高い。したがって、有機物に対する親和性の視点からすると、水酸アパタイトはフッ素アパタイトと非常に異なっている。このようなフッ素アパタイトと水酸アパタイトの違いに、上記のようなCa-X間の化学結合の違いが関係していると予想される。

#### - Ca 欠損サイト -

化学結合を考慮しないマデルングエネルギーの計算を水酸アパタイトについて行った。その結果、Caイオンの占有サイトとして、サイトⅡがサイトⅠより0.5eV程度安定であることが分かった。このことは、Caの欠損がサイトⅠにできる可能性を示唆している。

サイトⅠのCaイオンは、 $\text{PO}_4$ イオンとだけ結合している。それに対して、サイトⅡのCaイオンは、 $\text{PO}_4$ イオンだけではなくOHイオンともイオン結合している。カルシウムの欠損サイトがサイトⅠであるか、サイトⅡであるかについて、X線解析からは現在でも

はっきりしていない。しかし、上記計算結果から、欠損サイトがサイトⅠである可能性は高いといえる。

#### 4.2.4 まとめ

DV-Xa法によってフッ素アパタイトと水酸アパタイトの分子軌道を計算した。計算結果はXPSの測定結果とほぼ一致していた。計算結果から、水酸アパタイトでは、OHイオンの変位を考慮したモデルが重要であることを示唆した。また、Caイオンとフッ素イオン、あるいは水酸イオンとの結合をもとに2つのアパタイトの化学的性質の違いについて考察した。今後、有機物との相互作用を解明していく予定でいる。

#### 参考文献

- 1) S. B. Cho, Y. Suetsugu, J. Tanaka, R. Azumi and M. Matsumoto, Proc. 5th World Congress Biomater., in print.
- 2) J. Tanaka, Y. Suetsugu and N. Ohashi, Proc. MRS-J (1996), in print.
- 3) J. C. Elliott, P. E. Mackie and R. A. Young, Science 180 (1973) 1055.

### 4.3. 高精度高分解能電子密度分布解析法に関する研究

#### 4.3.1 はじめに

水酸アパタイトにおける P-O 結合や O-H 結合など結晶中の化学結合の性質や半導性，超伝導性など電子物性の発現機構を定量的に論じるためには，単なる構造解析(原子の位置決定)に基づく原子間の結合距離や結合角の幾何学的検討では不十分であり，高精度で測定された単結晶回折データに基づく電子密度分布解析が要求される。

ところで光学における分解能は，原理的に使用する光の波長に比例することは良く知られているが，従来構造解析や電子密度分布解析に於いて用いられている 1 Å 程度の波長では，丁度原子 1 個の広がり程度の分解能であり，電子密度分布をを詳細に論じるためには使用する X 線の波長をもう 1 桁～2 桁短くする必要がある。

以上の様な観点から，本研究においては，実験室規模の極短波長 X 線(超短波長フォトン)発生装置を導入することとし，対陰極としては，利用に際し技術的に問題の無い限り，出来る限り波長の短い特性 X 線( $K_{\alpha}$  線)を発生する金属を選択すべく検討した結果，W ( $K_{\alpha}$  線の波長=0.2123 Å，励起電圧=69.3kV)を採用することに決定した。

#### 4.3.2 超短波長フォトン電子密度分布精密解析システムの開発<sup>1)2)</sup>

##### 4.3.2.1 発生装置部

一般に，特性 X 線の発生効率を上げるためには，X 線発生管にその励起電圧の約 3 倍の電圧(管電圧)を印加することが望ましい。そこで，最大管電圧を 200kV と決定し，超短波長フォトン発生装置の仕様を表 4.3.1 の通り定めた。参考までに，管電圧 60～200kV の発生 X 線による空気散乱スペクトルの強度分布を図 4.3.1 に示す。

表 4.3.1. 超短波長フォトン発生装置の仕様

管電圧	：20～200kV，設定 2 kV ステップ
管電流	：2～15mA，設定 1 mA ステップ
出力	：0.04～2 kW
出力変動	：設定出力の 0.1% 以下

発生管 ：解放管(固定対陰極)

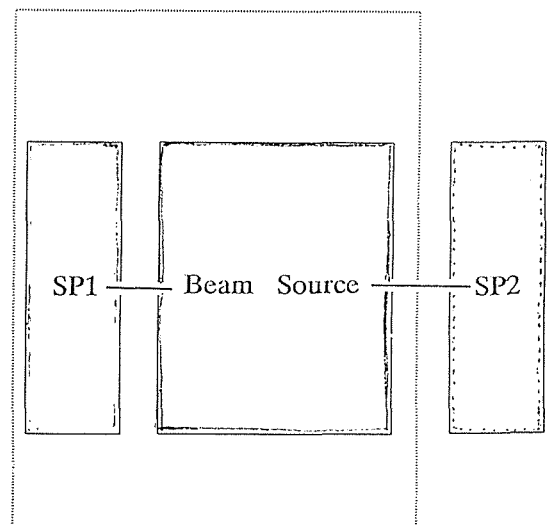
対陰極 ：Cu, Mo, Ag, W

真空系 ：第 1 段 ロータリーポンプ(RP)

第 2 段 ターボ分子ポンプ(TMP)

##### 4.3.2.2 測定系

測定系は，4 軸ゴニオメータと，カウンター(モノクロメータ+シンチレーション・カウンタ(SC)，または固体検出器(SSD) + マルチチャンネルアナライザ(MCA))との組合せによる測定系 1 と，モノクロメータとワイセンベルグ・カメラ(イメージング・プレート(IP)装填)の組合せによる測定系 2 により構成される。(図 4.3.1)



lead shield chamber

図 4.3.1

(1) 測定系 1：4 軸型単結晶自動回折装置

本装置の仕様は表 4.3.2 の通りである。

表 4.3.2. 4 軸型単結晶自動回折装置の仕様

- 4 軸ゴニオメータ：off-center type (HUBER 512)  
各軸回転範囲及び送りステップ  
 $\phi$  軸：360°，0.01°  
 $\chi$  軸：-90°～90°，0.01°

$\omega$  軸： $-90^{\circ} \sim 90^{\circ}$ ,  $0.005^{\circ}$

2  $\theta$  軸： $-110^{\circ} \sim 140^{\circ}$ ,  $0.01^{\circ}$

## 2. 検出器

a. シンチレーションカウンタ：NaI : Tl

のシグナルをPHAを経てデータ出力。

モノクロメータ：Si(111)

b. 固体検出器：pure Ge

のシグナルをMCAを経てエネルギー分析し、データ出力。

本システム開発当初は、測定系1のみが整備されており、しかも検出器は表4.3.2の2a, すなわち入射ビームをモノクロメータで単色化して $K\alpha$ 線のみとして回折線をシンチレーションカウンタで測定する方式を採用したが、テストの結果、モノクロメータの反射率が、用いたSi単結晶の恐らく結晶度が良いことに起因する消衰効果によるものと考えられるが、数%程度と著しく低く実用的でなかったため、取り敢えずフィルター法によることとし、 $K\beta$ 線を除去するため $Yb_2O_3$ セラミックス板を作成し、モノクロメータに替えて入射ビーム側に設置したところ、 $K\alpha$ 線そのものの強度は回復したが、その周辺の白色X線の強度も可成り強く、これによりSi単結晶について回折線を測定したところ、高いS/N比を確保することが出来なかった。そこで、入射ビーム側には何も設置せずに発生管からの白色X線を直接試料に照射し、回折線を固体検出器とMCAの組合せで検出する、「角度分散・エネルギー分散併用方式」(表4.3.2.2.b.)を導入した。同方式は、1)入射X線のエネルギーを回折に完全に利用できる、2)MCAにより、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ の完全分離が可能であるなどの利点がある一方、3)  $10^4$  cps オーダーで数え落とし現象を生じる固体検出器の性能限界がある難点も存在する。従って、特に強い低 $2\theta$ 角の反射については、入射X線の強度を落として測定する等の工夫が必要である。

### (2) 測定系2：IP ワイセンベルグ・カメラ

一般に、X線発生管では線状(径：長さ=1：10)の電子放射フィラメントを用いているため、同フィラメントの長さの方位に対陰極の表面に対し $6^{\circ}$ の角度をなしてX線を取り出す( $\sin 6^{\circ} \sim 1/10$ )ことによりいわゆる点焦点のX線ビームを取り出すことができるが、この方位には互いに対称な1対がある。本研究で導入した発生装置にも、この2つの取り出し方向にそれぞれ窓が設けてあるがそのうちの1方向はすでに測定系

1で利用中であるため、測定系1の経験に基づいて残り1方向に設置する測定系2の仕様を検討した。

測定系2では、機能的に測定系1と相補的な関係にある回折装置を導入することを基本方針とした。測定系1の難点、すなわち、特に低 $2\theta$ 角領域で著しい消衰効果を低減するために比較的微小な結晶を用いているが、反面、高 $2\theta$ 角領域の測定(高 $2\theta$ 角の積分強度を測定・利用してはじめて短波長X線による高分解能電子密度分布解析が可能となる一面がある)については、機械的制約(表4.3.2参照)もあり困難乃至不可能である実状に鑑み、新たに設置する測定系2においては、これを補うべく、比較的大きな結晶について可能な限り高 $2\theta$ 角領域(原理的には $2\theta = 180^{\circ}$ が上限)までの測定を実現することに主眼を置いた。加えて、測定すべき回折点数が膨大な数に上ることから、1つの反射の測定から他の反射の測定に、コンピュータの演算なしに移行でき、しかも散漫散乱や双晶の測定などに備えて逆空間の連続的な測定が可能なX線カメラの採用を決定し、従来、単結晶写真法による構造解析に用いられてきたプリセッション、ワイセンベルグの両カメラ法を検討した結果、1)最大 $2\theta$ 角を大きくとることが可能であり、かつ、2)試料(単結晶)方位の僅かな狂いによる積分回折強度の変化が僅少である、との理由からワイセンベルグ・カメラ方式を採用することとした。また、極めて幸いなことに、本研究の発足する数年前に、強度の定量的測定が困難な従来のX線フィルムに代わって、X線の2次元検出手段として、CCDおよびイメージング・プレートが開発された経緯に着目し、これら2者のうち変形が比較的自在なイメージング・プレート(輝尽フィルム、IP)を検出手段として採用することに決定した。以下、測定系2の仕様を表4.3.3に通す。

表4.3.3. IP ワイセンベルグ・カメラの仕様

モノクロメータ部

使用結晶：Ge(400)

但し、結晶交換可。

$\theta_M$  調整可能域： $0 \sim 15^{\circ}$

カメラ部

本体：ワイセンベルグ・カメラ(試作)

設計条件 : 市販の $200 \times 400$  mm IP 1枚で測定  
1回分がカバーできること。

カメラ外径：130 mm



最大傾斜角：47°(将来扱う結晶の対称が斜方以下となった場合、より少ない軸の付け替えでデータ採集を可能とするため)

材 質：Pt

最大 2  $\theta$  角：170°(但し、IP 巻付け構造保持のため片方のみ)

コリメータ：0.5, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0mm

IP：市販イメージング・プレート(富士フィルム)

IP 読取装置：理学電機(株)製型

### 4.3.3 高分解能電子密度解析法の開発

本節の始めに当たり、単結晶試料による X 線回折データと、その数値解析によって得られる原子配列或いは電子密度分布に関して得られる情報に関して関係式を用いて説明する。

回転結晶法による反射  $H(hkl)$  の積分回折強度は回折結晶学における運動学的理論(Kinematical Theory)よれば、下式(1)によって表される。<sup>3)</sup>

$$I_H = I_0 Q \delta V \quad (1)$$

$$Q = \epsilon (e^2/mc^2V)((1+\cos^2 2\theta)/\sin 2\theta) A X F_H^2 \lambda^3$$

ただし、  
 $I_0$ .... 入射 X 線の強度  
 $\delta V$ .... 試料の体積  
 $\epsilon$ .... 検出器の検出効率  
 $e, m, c$ .... 電子の電荷, 質量, 光速  
 $\theta$ .... ブラッグ角  
 $A$ .... 透過因子(習慣的に吸収因子と一般には呼ばれている)  
 $X$ .... 消衰効果に関する因子  
 $F_H$ .... 回折線  $H(hkl)$  の構造因子  
 $\lambda$ .... 使用 X 線の波長

以下、上式(1)に基づいて超短波長フォトン導入に関し、その merit と demerit について論ずる。

#### 4.3.3.1 超短波長フォトン導入の merit と demerit

当初述べたとおり、本研究では電子密度分布解析の高分解能化を目指して従来よりはるかに波長の短い、すなわちよりエネルギーの高い X 線を導入した。これによる merit は、より高次の回折線が測定できることに対応して解析の分解能が上がることは勿論である

が、そのほかに、項  $X$  の消衰効果のうち波長の 3 乗に比例する項が小さくなる、またエネルギーが高くなることに対応して項  $A$  の透過因子がより大きくなる(吸収効果が小さくなる)などの merit がある。また、図 4.3.3 が示す様に、 $Wk\alpha$  線を用いた場合のローレンツ偏光因子(式(1)の三角関数を含む部分)は、従来単結晶法で最も頻繁に用いられてきた  $MoK\alpha$  線(波長=0.71069Å)や  $AgK\alpha$  線(波長=0.56087Å)の測定可能なほぼ全領域に亘って遥かに大きいという merit がある。一方、式(1)の最右項  $\lambda^3$  は、 $Wk\alpha$  線を用いた場合、波長が従来の  $MoK\alpha$  線、 $AgK$  線のそれぞれ約 3.3 分の 1、2.6 分の 1 であることに対応して、回折強度が約 38 分の 1、18 分の 1 と一桁以上小さくなることを意味している。この demerit については吸収効果が小さいことを利用してより寸法の大きな単結晶試料を用いることで可成り補うことができる。

但し、より大きい単結晶試料を用いることによって、特に結晶度の良い場合、項  $X$  の消衰効果<sup>3)</sup>に関する因子のうち、試料の平均モザイク・サイズによる効果が著しくなるとい問題が生ずるが、これに関しては、W. Jauch (1996)<sup>4)</sup>と独立に、1994 年以降、我々のところで実際の試料を用いた消衰効果の純経験論的補正法が、Becker & Coppens<sup>5)</sup>による理論的研究との対比のもとで、 $\gamma$  線ないし短波長域連続 X 線を利用して検

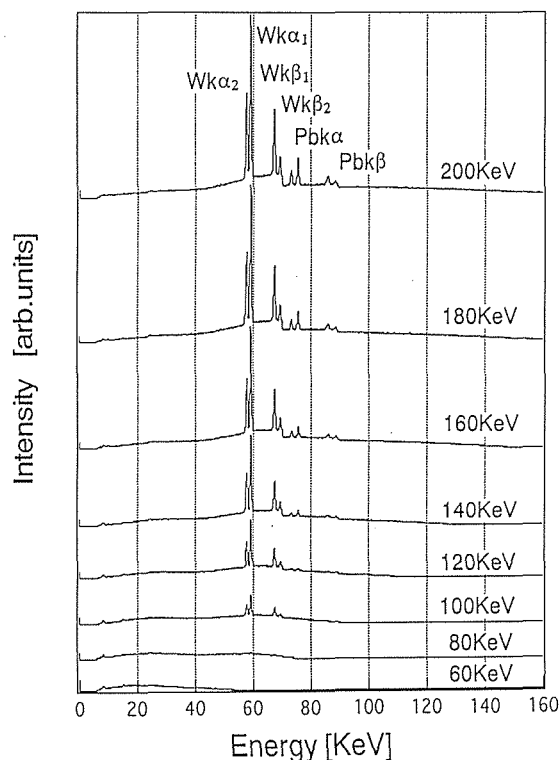


図4.3.2 空気散乱による X 線スペクトルと管電圧の関係

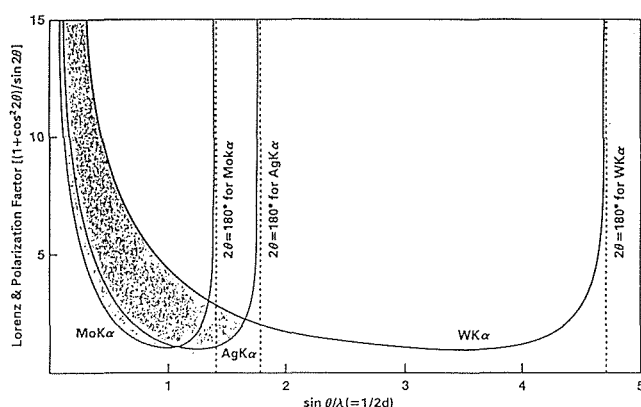


図4.3.3  $\sin \theta / \lambda (=1/2d)$  の関数としてのローレンツ偏光因子

討されてきており<sup>6)</sup>、この問題に関しては、ある程度解決の道が開かれたと云える。

#### 4.3.3.2 新しい電子密度解析法の開発

[従来法]

従来、X線回折データに基づく電子密度分布解析には、構造決定により位相の決定した、構造因子  $F(hkl)$  の測定値を係数とするフーリエ合成：

$$\rho(x, y, z) = \sum_i^{\text{全反射}} F(h_i k_i l_i) \exp 2\pi i(h_i x + k_i y + l_i z)$$

により、電子密度  $\rho(x, y, z)$  を求める。

ところで、一般に、フーリエ法で用いられる構造因子の測定値の位相は、構造(原子位置)決定と、それに引続く構造の精密化(refinement)を行う。すなわち、最小二乗法により、

$$\sum_i^{\text{全反射}} W_i |F(h_i k_i l_i)_{\text{測定値}} - F(h_i k_i l_i)_{\text{計算値}}|^2 = \text{最小}$$

となるように原子パラメータ(原子座標、原子の熱振動の平均振幅等)を精密化する。

しかしながら、この方法には、次のような難点がある。

- 1) 電子分布が球対称である原子モデルに基づいているため、共有性の強い結合など異方性の電子分布を持つ原子を含む結晶の高精度電子密度解析において、特に、高次の反射について正しい位相を与えることが困難になる。
- 2) 有限数の反射を用いることに起因するフーリエ合成

(本来は無限級数) = 電子密度分布の打ち切り誤差。

フーリエ合成の持つこのような難点を解決するべく

近年、最大エントロピー法(MEM)が開発されたが、同法では、ラグランジェ(Lagrange)の未定係数法に基づいて、「正確」に測定された限られた数の反射を用いて、単位格子胞の体積素片毎の電子密度を直接決定する方法であるが、上述のフーリエ合成法の難点を首尾よく解決することができた反面、3) 電子密度分布解析の結果が、反射の誤差の影響を大きく受ける、4) 各体積素片の電子密度の誤差の評価が困難である、といった新たな難点を生じる。

[本研究で開発した新解析法]

本研究においては、上に述べたような従来のフーリエ合成法、MEMの難点を解決すると同時に、新たに開発した実験技術、及び、従来の2解析法の特長を十分に生かした電子密度分布の新しい解析法を開発した。すなわち、球対称原子モデルに基づく原子散乱因子  $f$  を用いた構造因子  $F(hkl)$ 、

$$F(hkl) = \sum_i f_i \exp 2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)$$

に代えて、体積素片  $\Delta V$  の電子密度  $\rho(x, y, z)$  をパラメータとする表現、

$$F(hkl) = \sum_i \rho(x_i, y_i, z_i) \exp 2\pi i(H \cdot I)$$

但し、 $p, q, r$  を3軸方向の分割数、 $i$  番目の体積素片の格子点の座標(整数)を  $(p_i, q_i, r_i)$  として

$$H \cdot I = h(p_i/p) + k(q_i/q) + l(r_i/r),$$

を採用し、

$$\sum_i^{\text{全反射}} W_i |F_{\text{測定値}} - F_{\text{計算値}}|^2 = \text{最小}$$

となる様に、最小自乗法の計算を行うことにより、 $\rho$  を直接求める方法である。

#### 参考文献

- 1) 岡村富士夫, 理学電機ジャーナル, 24 [2], 3 (1993).
- 2) Fujio P. Okamura, The Rigaku Journal, 11 [2], 15 (1994).
- 3) W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray Diffraction in Crystals*, Dover Pub., Inc., New York (1967).
- 4) W. Jauch, Proc. German-Japan WS on the Use of Ultra-short Wavelength Photons and  $\gamma$ -rays for High-Precision, High-Resolution Analysis of the Electronic States of Solids, 102 (1996).
- 5) Becker and Coppens,
- 6) J. R. Hester and F. P. Okamura, Acta Cryst, 51A (in press).

#### 4.4. ヘテロ界面の制御 - MBE 法による $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜の合成 -

##### 4.4.1 はじめに

一般に、薄膜の合成には格子定数の近い基板が用いられる。格子定数が異なると基板と薄膜界面に大きな応力が発生し、その結果、界面にディスロケーションや不整合原子層が導入される<sup>1)2)3)</sup>。したがって、薄膜の界面を設計、制御するためには、ヘテロ界面における歪み緩和機構を理解することが重要である。

本研究では、ヘテロ界面の構造緩和を調べるため、 $\text{BaTiO}_3$  薄膜を  $\text{SrTiO}_3$  基板上に成長させた。MBE 法により原子一層ずつを制御して界面を作製した。得られた薄膜の界面・表面構造を高エネルギー反射電子回折 (RHEED)、X 線回折 (XRD)、透過電子顕微鏡 (TEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線電子分光 (XPS) によって評価し、界面の格子緩和と薄膜の成長機構について考察する。

##### 4.4.2 実験方法

図4.4.1に MBE 薄膜合成装置を示す。本合成装置は3つのクヌーセンセル(Kセル)をもち、さらに酸素供給源としてラジカルを発生するヘリコンプラズマガン

ン<sup>4)</sup>をもっている。本装置は高真空のロードロックで AES, XPS 評価装置と接続されており、試料を大気にさらすことなく表面分析が可能である。

図4.4.2に MBE 装置のモデル図を示す。Ba および Ti は K セルによって供給した。これら金属と同時にヘリコンプラズマガンから酸素ラジカルを供給することによって、加熱した基板上に  $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$  を交互に

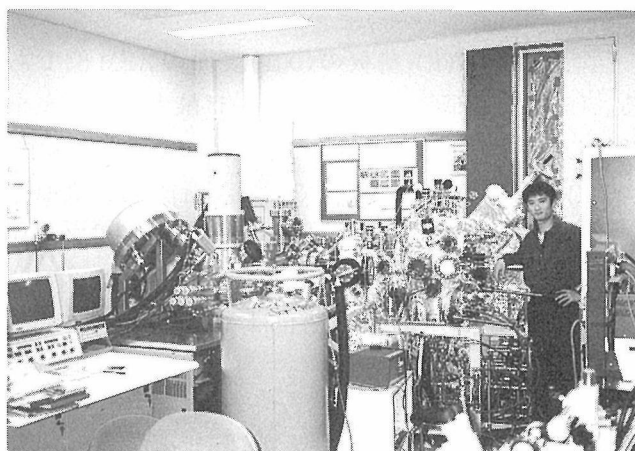


図4.4.1 MBE 薄膜合成装置

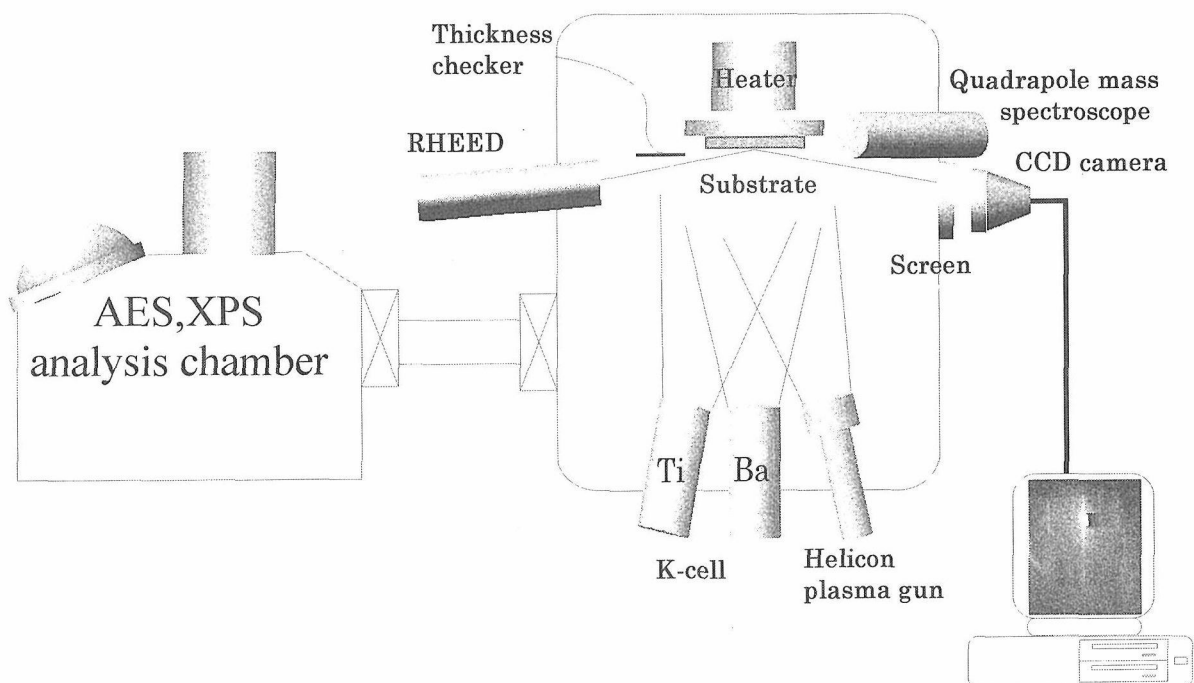


図4.4.2 MBE 装置の概念図

積層した。Kセルのシャッターの開閉はRHEED強度振動を測定して行った。

図4.4.3に実験のフローチャートを示す。基板として、Nb(0.5wt%)をドーパのSrTiO<sub>3</sub>(10x10x0.5mm, 信光社製)を用いた。成長面は(001)である。この基板を、アセトン、エタノールで脱脂洗浄した後、表面をステップ形状にするために酸素気流中、1000℃で加熱処理した。それをMBE装置に導入して、さらに加熱処理して表面の吸着カーボンを除去した。

#### 4.4.3 実験結果と考察

##### 4.4.3.1 基板の処理とステップ構造

MBE法を用いた薄膜合成では、基板の表面状態が膜質に大きく影響を与えるため、基板の前処理が重要である<sup>5)6)</sup>。

図4.4.4はSrTiO<sub>3</sub>基板の(001)表面のAFM像である。(a)は鏡面研磨した基板、(b)は酸素ラジカルを照射しながら900℃で加熱した基板、(c)は酸素気流中、1000℃で加熱処理した基板である。(a)では、表面は島状に乱れている。(b)では、表面に部分的にステップが見られるが、十分発達していない。(c)では、ステップ構造が明確に現れ、その方位は[100], [010]であ

る。以上の結果から、薄膜合成には酸素雰囲気中、1000℃、1時間だけ加熱処理した基板(c)を用いた。

SrTiO<sub>3</sub>は、c軸方向にSrOとTiO<sub>2</sub>が積層した構造であるので、(001)表面にはSrO面とTiO<sub>2</sub>面が現れるはずである。実際、図4.4.4(b)と(c)から、ステップの高さはSrTiO<sub>3</sub>格子長の半分(ないしは1格子分)であり、SrO面とTiO<sub>2</sub>面の両方が表面に現れていると考えられる。

図4.4.5は基板表面のAESスペクトルである。(a)は真空中で加熱しなかった基板、(b)は加熱した基板の表面のAESスペクトルである。(a)では炭素が観測されるが、真空中で加熱した(b)ではそれが消失している。このため、薄膜成長前に基板を真空中、900℃で加熱した。

##### 4.4.3.2 薄膜の格子定数と緩和

図4.4.6は合成した薄膜(膜厚16nm)のXRDパターンである。SrTiO<sub>3</sub>基板に起因したピークと、薄膜に起因したピークが検出される。薄膜のピークは、正方

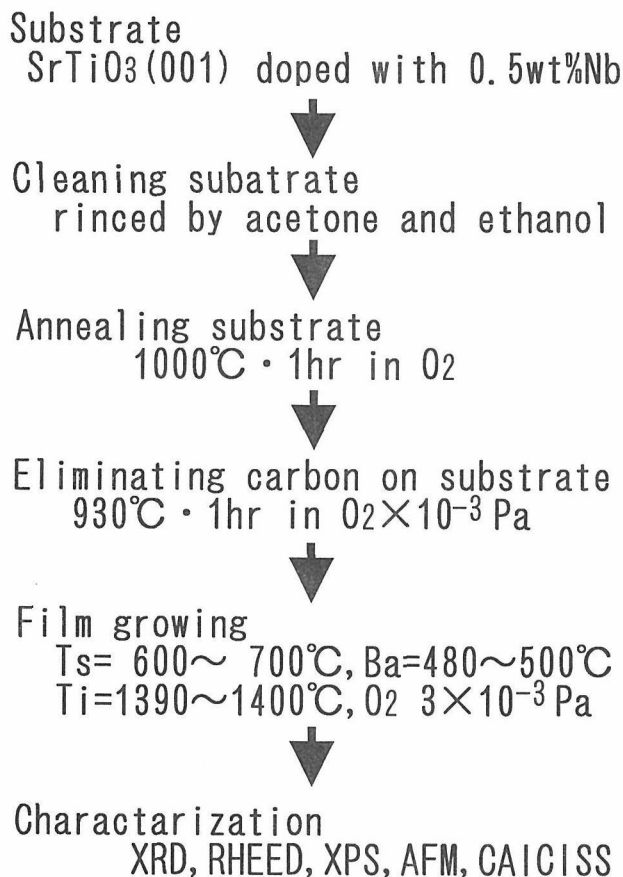


図4.4.3 実験方法

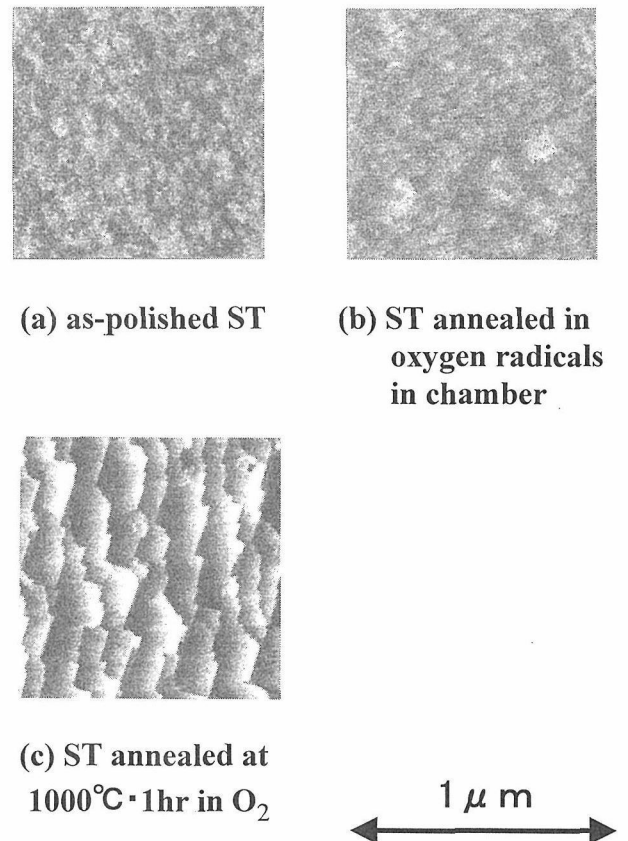


図4.4.4 SrTiO<sub>3</sub>(001)基板表面のAFM像

(a)鏡面研磨基板

(b)酸素ラジカルを照射しながら加熱した：基板

(c)酸素気流中1000℃で加熱処理した基板

晶の  $\text{BaTiO}_3(001)$  と  $(002)$  回折であり、 $\text{BaTiO}_3$  薄膜が基板と  $c$  軸配向して成長していることを示している。また、 $\text{BaTiO}_3$  薄膜の格子定数  $c$  は  $c=0.4149\text{nm}$  であった。この値は、バルクの値より大きく、薄膜の格子が  $c$  軸方向に伸びていることを示している。

図4.4.7は  $\text{SrTiO}_3$  基板と薄膜の RHEED パターンを示す。上の2つが  $\text{SrTiO}_3$  基板、下の2つが薄膜のパターンである。電子線の入射方向は、図4.4.7(a)と(c)

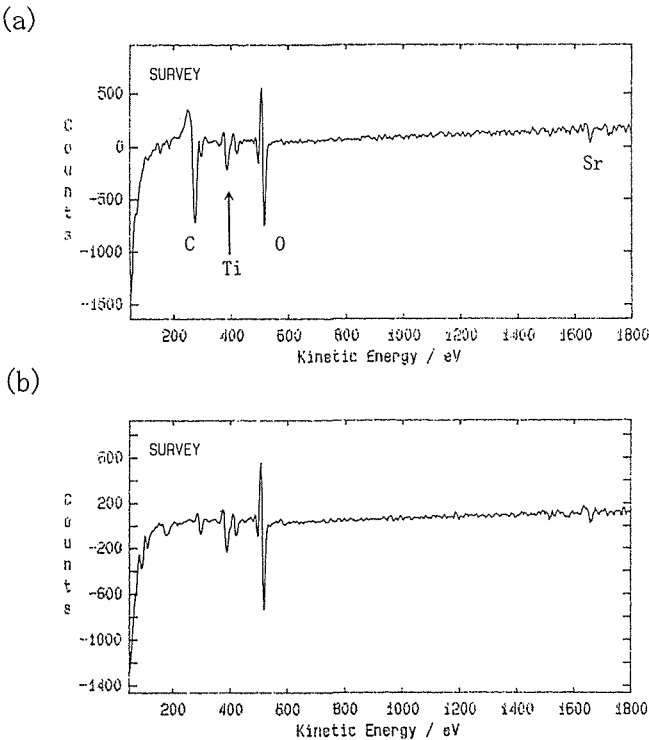


図4.4.5 基板表面の AES スペクトル

- (a) MBE 合成装置内での加熱処理なし、
- (b) MBE 薄膜合成装置内での加熱処理有り

が  $\langle 100 \rangle$  方向、(b)と(d)が  $\langle 110 \rangle$  方向である。

この RHEED パターンより、成長した  $\text{BaTiO}_3$  薄膜は、 $c$  面内で  $\text{SrTiO}_3$  と同じく 4 回対称を持つことがわかった。したがって、少なくとも正方格子である。RHEED パターンの逆格子ロッドの間隔から格子定数を計算すると、薄膜の格子定数は  $a=0.397\text{nm}$  (膜厚:  $16\text{nm}$ ) であった。この格子定数  $a$  は、バルク結晶の値に比較して小さく、 $c$  軸とは逆に、 $a$  軸方向では収縮が起きていることが分かる。 $\text{SrTiO}_3$  基板の格子定数は  $a=0.3905\text{nm}$  であるから、薄膜の格子ミスフィットは  $1.66\%$  である。一方、もともとのバルク  $\text{BaTiO}_3$  に対しては、格子ミスフィットは  $2.28\%$  であるから、薄膜のミスフィットはもともとのバルクのミスフィットより小さくなっている。言い換えれば、薄膜では基板の  $\text{SrTiO}_3$  との格子ミスフィットを減少させるために、 $a$  軸が収縮したと考えられる。さらに、その収縮の結果として発生した応力を緩和するため、 $c$  軸が伸びたと考えられる。

#### 4.4.3.3 薄膜の成長条件

図4.4.8は、膜成長時の RHEED 振動である。この RHEED 振動は、電子線を  $\langle 100 \rangle$  方向から入射したときの鏡面反射点の強度変化である。ここで強調しておきたいことは、図4.4.8の振動パターンで  $\text{Ba}$  と  $\text{Ti}$  の K セルを開閉した時にだけ、単結晶の  $\text{BaTiO}_3$  薄膜が安定して得られる、ということである。つまり、まず最初に、基板表面に  $\text{Ba}$  金属を供給して  $\text{BaO}$  を積層する。その後、 $\text{TiO}_2$  と  $\text{BaO}$  を交互に積層する必要がある。その際、図4.4.8に見られるように、 $\text{Ba}$  の供給は振動強度が極小になった時点で止め、ついで  $\text{Ti}$  を供給し

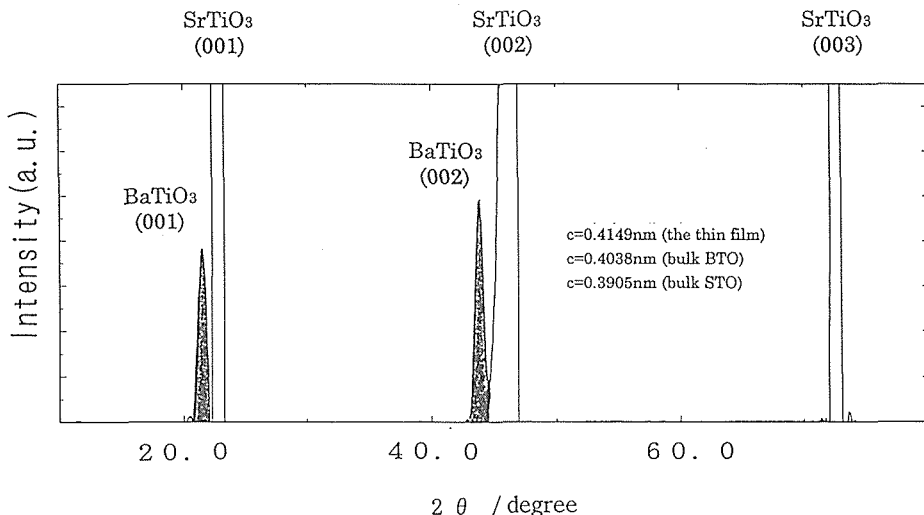


図4.4.6 合成した薄膜(膜厚16nm)の  $\theta - 2\theta$  XRD パターン

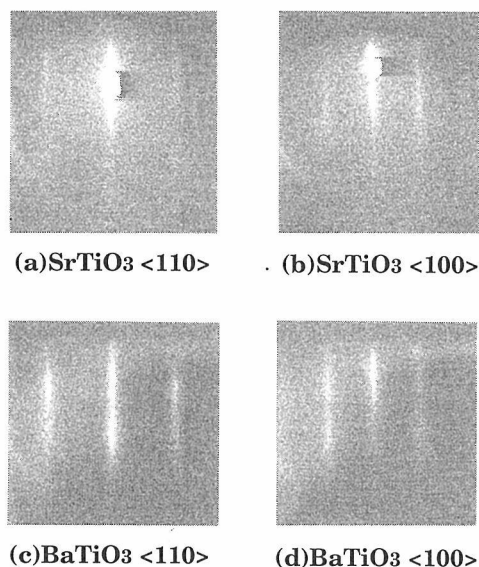


図4.4.7 SrTiO<sub>3</sub>基板(001)表面および薄膜表面のRHEEDパターン

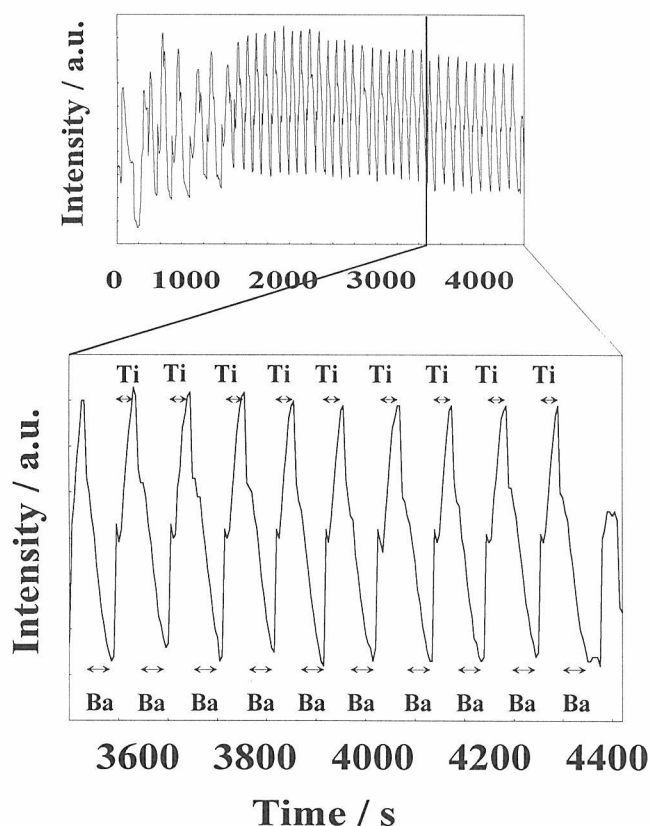


図4.4.8 BaTiO<sub>3</sub>薄膜合成中のRHEED振動

始める。そして、Tiの供給はRHEED振動が極大になった時点で止め、さらにBaの供給を始める、というタイミングでBaとTiの供給を繰り返した時だけ、安定なRHEED振動が続き、薄膜が成長した。

図4.4.9は、SrTiO<sub>3</sub>基板(下)とBaTiO<sub>3</sub>薄膜(上)の界面の断面TEM像である。向き合った2つの矢印で示

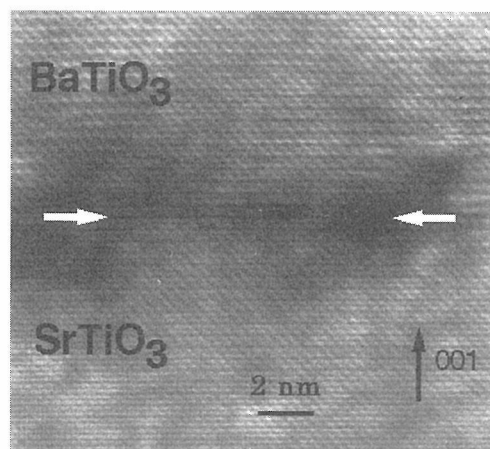


図4.4.9 SrTiO<sub>3</sub>基板とBaTiO<sub>3</sub>薄膜の界面の断面TEM像

した線に沿って界面がある。図のように、BaTiO<sub>3</sub>薄膜の格子は、SrTiO<sub>3</sub>の格子と非常に良く整合している。このことは、薄膜がlayer-by-layer機構で成長したことを示唆している。(デイスロケーションは、本研究で観察した範囲内では認められなかった。)

図4.4.9を詳細に解析すると、BaTiO<sub>3</sub>薄膜のc軸方向の面間隔は、バルク結晶の面間隔より大きいことが分かる。しかし、界面のa軸方向には、格子の乱れが観測されないことから、BaTiO<sub>3</sub>薄膜はSrTiO<sub>3</sub>基板とa軸方向で格子を整合しながらエピタキシャル成長したと考えられる。

#### 4.4.3.4 薄膜の表面構造と成長機構

図4.4.10は、SrTiO<sub>3</sub>基板とBaTiO<sub>3</sub>薄膜の表面のAFM像である。BaTiO<sub>3</sub>薄膜の表面は基板表面と同じステップ構造をもっている。このことは、成長が、島状ではなくlayer-by-layerで起きていること支持している。

図4.4.11は、薄膜の酸素のXPSスペクトルを示す。実線がTiO<sub>2</sub>終端面、点線がBaO終端面の測定結果である。図のように、2種類の酸素が存在する。一つは格子中の酸素(右側のピーク)であり、もう一つは表面に吸着した酸素(左側のピーク)である。この図から、吸着酸素の量が、TiO<sub>2</sub>終端面とBaO終端面で違うことがわかる。つまり、吸着酸素量は、TiO<sub>2</sub>終端面では小さく、BaO終端面で大きくなっている。このことは、TiO<sub>2</sub>終端面ではTiO<sub>2</sub>層が最表面に露出しているのに対し、BaO終端面ではBaO層の上にさらに酸素が吸着していることを示唆している。

Kangらは、BaTiO<sub>3</sub>の表面構造をDV-X $\alpha$ 法によって計算している<sup>7)</sup>。彼らの計算結果によれば、TiO<sub>2</sub>表

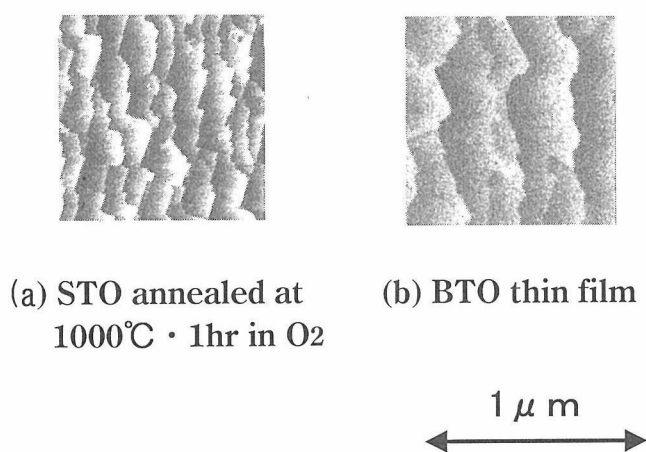


図4.4.10 SrTiO<sub>3</sub>(001)酸素アニール処理表面と  
BaTiO<sub>3</sub>薄膜表面のAFM像

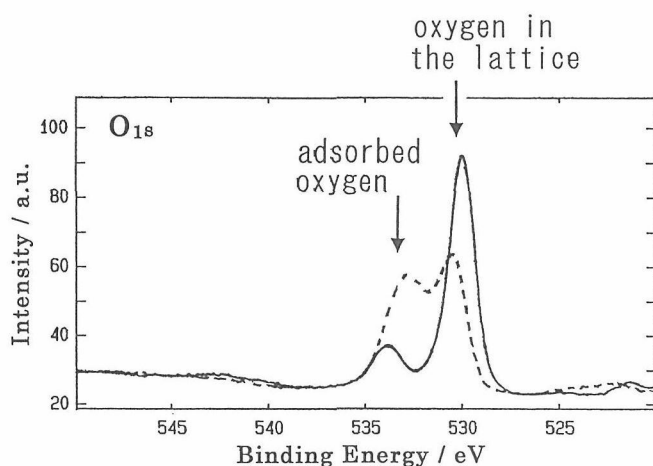


図4.4.11 BaTiO<sub>3</sub>薄膜表面のO1s軌道のXPSス  
ペクトル  
実線はTiO<sub>2</sub>終端面, 点線はBaO終端面

面上には酸素が吸着しにくく, Baがあると吸着しやすい。彼らの結果は, XPSから得られた実験結果と一致している。

以上のような表面の吸着酸素は, 薄膜の成長メカニズムに大きく影響すると考えられる。前述のRHEED振動の特異な振る舞い(図4.4.6)を考慮すると, 吸着酸素の役割は次のように推察される。

#### ① SrTiO<sub>3</sub>基板上へのBaOの成長

SrTiO<sub>3</sub>基板の表面には, SrO面とTiO<sub>2</sub>面が共存する。TiO<sub>2</sub>面には酸素が吸着していない。そのため, その上にTiO<sub>2</sub>は成長しにくい(あるいは島状に成長する)。しかし, BaOは吸着酸素を伴いながら層状に成長することができる。この現象が, SrTiO<sub>3</sub>基板上に, まず最初にBaOを積層したときにのみ膜成長が起こる, という実験結果に反映していると予想される。

#### ② BaO層へのTiO<sub>2</sub>の成長

BaO面には酸素が吸着している。その, BaO面にTiO<sub>2</sub>層が成長する際には, Tiは吸着酸素の間に入り込み, それと反応する形でTiO<sub>2</sub>層を形成すると考えられる。BaO面は吸着酸素のため乱れているが, TiO<sub>2</sub>層が形成されるにしたがって吸着酸素がなくなり, 徐々に平坦な表面になるであろう。その結果, RHEED強度は徐々に増加していき, TiO<sub>2</sub>層で完全に覆われた時点で極大になる。

#### ③ TiO<sub>2</sub>層へのBaOの成長

TiO<sub>2</sub>面には吸着酸素は存在しない。しかし, BaO面が成長する際に, Baは, 酸素を吸着した方が安定であるため, 酸素を吸着しながらBaO層を形成する。そのため, 平坦であったTiO<sub>2</sub>面は, BaO面が成長するにしたがって吸着酸素によって乱れ, RHEED強度は減少する。表面がBaO面で完全に覆われた時点で, 表面は吸着酸素によってもっとも乱れた状態になるであろう。さらに, その上にTiO<sub>2</sub>の成長が起こる。

以上のように, 吸着酸素を中心にして成長メカニズムを整理すると, RHEEDとXPSの結果を矛盾なく説明することができる。現在, 上述のメカニズムを検証するためイオン散乱法によって最表面の構造を解析中である。

#### 4.4.4 まとめ

酸素ラジカルを用いたMBE法によってSrTiO<sub>3</sub>基板上にBaTiO<sub>3</sub>薄膜を成長した。

RHEED振動は薄膜成長中, 安定して観察された。TEM観察から, BaTiO<sub>3</sub>薄膜がSrTiO<sub>3</sub>基板上にエピタキシャルに成長していることを確認した。SrTiO<sub>3</sub>基板との格子ミスフィットにより, BaTiO<sub>3</sub>薄膜は(001)面内で収縮して, c軸方向に伸長した。c軸方向の格子定数の伸びは(001)面内に生じた収縮応力を減少するために起きたと考えられる。

XPSの評価から, BaO面には酸素が吸着し, TiO<sub>2</sub>面にはほとんど酸素が吸着しないことが分かった。この結果は, 薄膜のlayer-by-layer成長において吸着酸素が重要な役割を担っていることを示唆している。

本研究は, 太陽誘電(株)から外来研究員として出向していた重谷寿士氏(H5~H6年)と共同して進めた研究である。



参考文献

- 1) 塩崙 忠, エレクトロニク・セラミクス, 24 (1993) 6.
- 2) T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, Jpn. J. Appl Phys., 32 (1993) 4126.
- 3) H. Tabata, H. Tanaka, T. Kawai and M. Okuyama, Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) 544.
- 4) 小林和義, 古賀明宏, 内山豊司, and 田中順三, 太陽誘電技報, 12 (1996) 11.
- 5) M. Naitoh, and H. Sato, Physica C, 229 (1994) 1.
- 6) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Science, 266 (1994) 1540.
- 7) S. Kang, I. Tanaka, H. Adachi and S. J. Park, Bull. Soc. DV-X  $\alpha$ , 8 (1995) 201.



#### 4.4. 附記 － 活性酸素源の開発 －

##### (1)はじめに

近年、セラミックスの材料開発においては、高品質な薄膜を創製する技術開発が重要になってきている。そのような技術では、薄膜界面の組成、構造、電子状態、欠陥などの制御が重要であり<sup>1)</sup>、特にヘテロ界面を高精度に制御する MBE 法への期待は大きい<sup>2)</sup>。

MBE 法を用いると、組成が急峻に変化したヘテロ界面の作製が可能である。しかしその一方で、この方法は高真空中での薄膜作成技術であるため、酸化物の場合、酸素欠損が生じやすい。そのため、現在、オゾン  $O_3$ <sup>3)</sup> や窒素酸化物  $NO_x$ <sup>4,5)</sup> などの強い酸化力を持ったガスが成膜過程で用いられている。その一方で、窒素ラジカルを用いて従来不可能であった青色発光が実現したことから、ラジカルを用いた薄膜技術が注目されるようになってきている。

本研究では、高い酸化力と安全性の観点から、酸素ラジカルを酸化物薄膜の合成に活用する手法について検討した。

酸素ラジカルを酸素の微量添加法として利用する限りにおいては、ラジカルの発生効率はあまり問題にならない。しかし、酸化物のように酸素が主成分となっている薄膜を作製しようとすると、その発生効率が大きな問題になる。そこで、酸素ラジカルを効率よく発生する技術として、磁場を利用した酸素ラジカル源(ヘリコンガン)の開発・高度化を試みた。

磁界が存在すると、プラズマはヘリコンモードという特異なプラズマモードになり、高真空中でも安定化する。しかも、酸素ラジカルは磁場がないときに比べて、より効率的に生成される。このラジカル発生の最適条件を明らかにするため、酸素流量、ラジオ波のパワー、放電室の材質などの効果について検討した。さらに、その結果をもとに、ヘリコンガンの有効性を実証するため、MBE 法によって  $SrTiO_3$  基板上に酸化チタンの薄膜を合成し、得られた試料の構造・組成を X 線回折(XRD)、反射高速電子線回折(RHEED)、オージェ電子分光(AES)を用いて評価した。

##### (2)ヘリコンガンの構造

図4.4.12にヘリコンガンの模式図を示す。プラズマ放電室はヘリコンガンの先端部分にあり、その中に酸素ガスを導入する。放電室の周囲にはコイルが巻いてあり、それに13.56MHzのラジオ波(RF)を印加することによって放電室中にプラズマを発生させる。放電室の下には、温度が上昇しない距離に永久磁石(Sm-Co)が置いてあり放電室に強い磁界がかかっている。この磁界によって荷電粒子(電子とイオン)が拘束され、放電室の中心部分に高い密度のプラズマが発生する。さらに、このプラズマのランダウ減衰によって、ラジオ波のエネルギーを電子に効率良く伝えることができる。酸素ラジカルはオリフィスを通して放電室から成膜チャンバー( $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Torr)中に放出され基板に供給される。

##### (3)ヘリコンガンの特性

###### (3-1)実験方法

図4.4.13に本研究で用いた装置全体を示す。ヘリコンガンとクヌーセン・セル(K-cell)を備えた MBE 装置に、AES・XPSの複合装置が高真空中でドッキングされている。ヘリコンガンの特性は、プラズマ状態に依存するため、RF パワーや酸素流量などによって大きく変化する。そこで、RF パワー・酸素ガス流量・放電室材質・磁場をパラメータとして、放電室内のプラズマ状態について発光スペクトルを測定して調べた。発

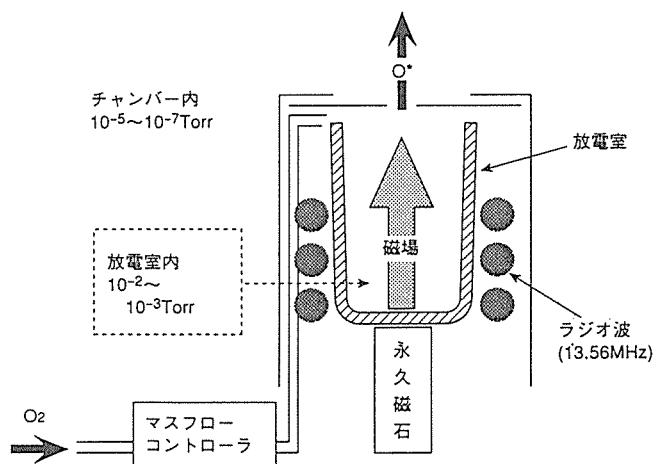


図4.4.12 ヘリコンガンの構造

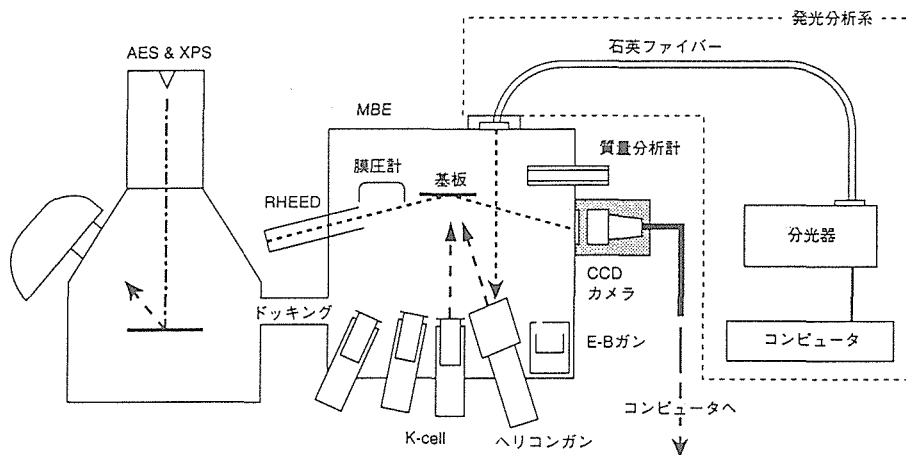


図4.4.13 実験に用いた装置系(MBE, AES &amp; PS, 発光分析)

光スペクトルは、MBE チャンバーに付属したビューポートから石英ファイバーを通して測定した。分光器はIMUC-7000(大塚電子社製)を用いた。測定波長は230~900nmであった。

放電室はアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )製であり、その中にパイロリティック BN(pBN)製のルツボを入れた時と入れない時についてプラズマ状態を評価した。また、酸素ガスの流量は0.07~1 SCCM および10SCCM について検討した。RF パワーについては50~200W で変化させた。さらに、磁界がラジカルの生成量と励起状態に与える効果について、永久磁石をおいた時とはずした時の発光スペクトルの変化から調べた。

### (3-2)結果と考察

#### —磁界の効果—

ヘリコンガンの磁界効果を図4.4.14に示す。図4.4.14は、(a)磁場を印加した時(実線)と(b)磁場を印加しない時(破線)の発光スペクトルである。測定条件は、放電室がpBN、酸素流量が1 SCCM, RF パワーが200Wである。図の2つのスペクトルは波長777nmのピークで規格化してある。

酸素ラジカルからの発光は、波長777nmと845nmに観測される。両者の相対強度比  $I_r \equiv I_{845}/I_{777}$  をとると、磁場を印加した時には  $I_r = 0.49$  であり、磁場を印加しない時には  $I_r = 0.23$  であった。845nmと777nmの発光ピークの遷移始状態はそれぞれ10.99eVと10.74 eVであるが、磁場を印加した時に  $I_r$  が大きいということは、磁場が存在するとラジオ波からエネルギーを効率よく受け取れ、酸素ラジカルがより高い励起状態になることを示している。

523nmと557nmのピークは $\text{O}_2^+$ イオンからの発光である。この発光は、磁場を印加すると、印可しない時

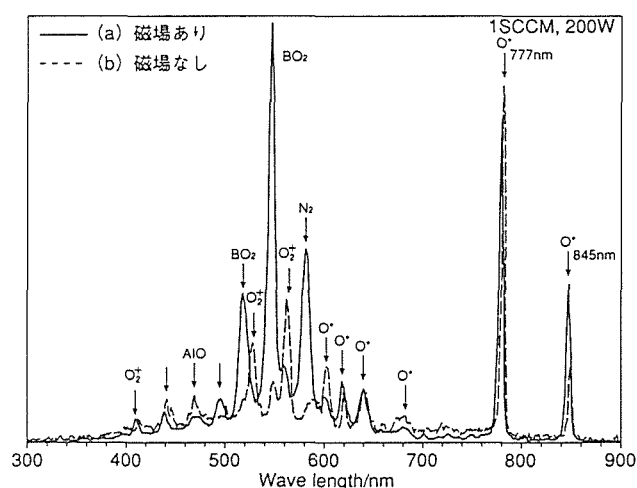


図4.4.14 (a)磁場印加および  
(b)磁場無印加の時のプラズマ発光スペクトル  
(pBN製放電室)

に比較して大きく減少する。つまり、磁場によって、プラズマ中に含まれるラジカル量が増加し、相対的にイオン量が減少することを示している。荷電イオンは、成膜時に基板に電荷を与えたり、衝撃を与えるため、発生しない方が有利である。このように、磁場の印加により、ラジカル生成量が増加して、イオン量が減少する。磁場の効果は、「酸素流量の効果」の項で再度検討する。

#### —壁材の効果—

一方、放電室の材質によってもプラズマ状態は変化する。相対強度比  $I_r$  で比較すると、pBN号製放電室を用いた場合には  $I_r = 0.49$  であるのに対して、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  製放電室を用いると  $I_r = 0.25$  と小さくなる。後者は、pBNを用いて磁場を印加しない時の値にほぼ等しい。したがって、効率よくラジカルを発生させるためには

放電室の壁材として pBN を用いる方が有利である。

pBN 製の放電室のプラズマ発光では、 $\text{BO}_2$  のピーク (波長 516nm, 545nm) と  $\text{N}_2$  のピーク (579nm) が観測される。この  $\text{BO}_2$  と  $\text{N}_2$  は、放電室壁材である pBN がプラズマによって分解されてできたガス種であると考えられる。したがって、ボロンと窒素が取り込まれやすく特性が変化するような系については、pBN を用いることには注意が必要である。酸化チタン薄膜については、AES および XPS の測定からボロンと窒素のピークは観測されなかった。したがって、それらのガス種は再蒸発によって真空中に放出され、薄膜中に取り込まれなかったと考えられる。

#### —酸素流量の効果—

図4.4.15は、ラジカル生成量と酸素流量の関係を示す。酸素ラジカルの生成量は、波長777nmの発光強度の絶対値から求めた。測定は、RFパワー：200Wで、放電室の材質：pBNで行った。磁場を印加した時の結果が●であり、磁場を印加しなかった時の結果が▲である。

図4.4.15のように、酸素ラジカルの生成量は、磁場を印加した時には流量とともに急激に増加する。そして、0.8～1.0SCCMで最大になる。しかし、磁場を印加しない時には極大値をとることなく徐々に増加し、絶対値も小さい。したがって、磁場の効果は、特に酸素流量が少ないときに顕著であり、1 SCCM 以下で、酸素ラジカルの生成量は磁場がないときの約3倍になっている。したがって、酸素流量が低いにもかかわらず、ラジカル発生効率が高くなり、それがヘリコンガンの最大の特徴である。酸素流量は、オリフィスを通して MBE 室の真空度に関係することから、ヘリコンガンを用いることにより、より高い真空中での薄膜作製が可能になる。

さらに、ラジカル生成量と酸素流量の関係を、放電室の材質を変えて調べた。その結果を図4.4.16に示す。図のように、材質として pBN を用いるとラジカル生成量は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の場合の約1.3倍に向上する。

#### (4) 酸化チタン薄膜の作製

ヘリコンガンの有効性を確認するため酸化チタン薄膜を作製した。

##### (4-1) 実験方法

基板として  $\text{SrTiO}_3$  ((001)表面, 0.5wt% Nb 添加, 信光社製)を用いた。

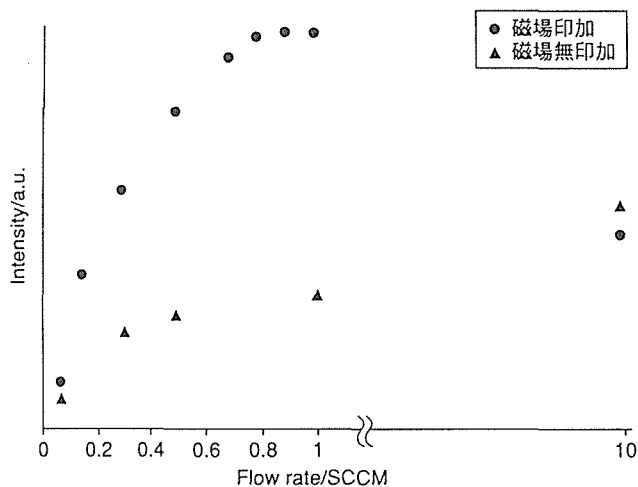


図4.4.15 磁場の有無と酸素ラジカル発光ピーク強度変化(777nm)

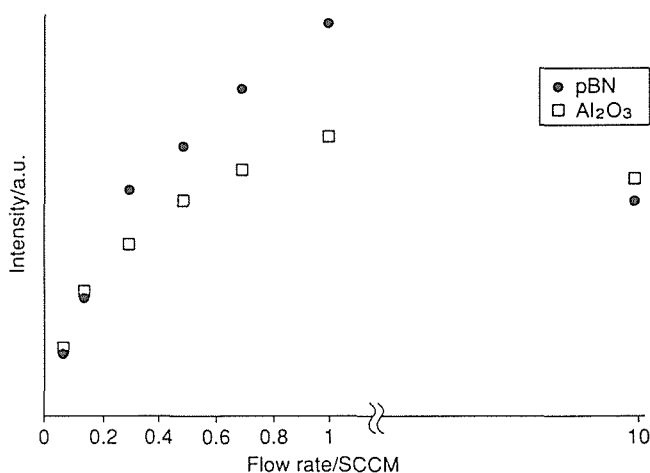


図4.4.16 放電室材質と酸素ラジカル発光ピーク強度変化(777nm)

チタンは K-cell (1400℃) で供給し、酸素ラジカルはヘリコンガンによって供給した。成膜温度は 600℃ で、成膜時の真空度は  $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5}$  Torr であった。成膜中の基板および薄膜の表面は RHEED により観察した。得られた薄膜の組成比 O/Ti は AES により求めた。

##### (4-2) 結果と考察

###### —結晶相の同定—

図4.4.17に得られた薄膜の XRD パターンを示す。図4.4.17からわかるように、 $2\theta \sim 37.8^\circ$  に強いピークが観測され、 $2\theta \sim 21.5^\circ$  に弱いピークが観測された。一般に、Ti-O系では、マグネリ相に加えてルチルとアナターゼが存在し、多様な組成・構造をとる。薄膜では基板との関係で格子緩和が起こるため、図

4.4.17のXRDパターンだけから結晶相を決定することは難しかった。

図4.4.18(a)に $\text{SrTiO}_3$ 基板, 図4.4.18(b)に薄膜のRHEEDパターンを示す。電子線の入射方向は, 基板の $[100]$ 方向:(i), および $[110]$ 方向:(ii)である。薄膜のRHEEDパターンは,  $\text{SrTiO}_3$ 基板と同じ4回対称性を示している。したがって, 作製された薄膜は,  $\text{SrTiO}_3(001)$ と同じ結晶方位をもった正方格子であると考えられる。Ti-O系で4回対称軸をもつ化合物は

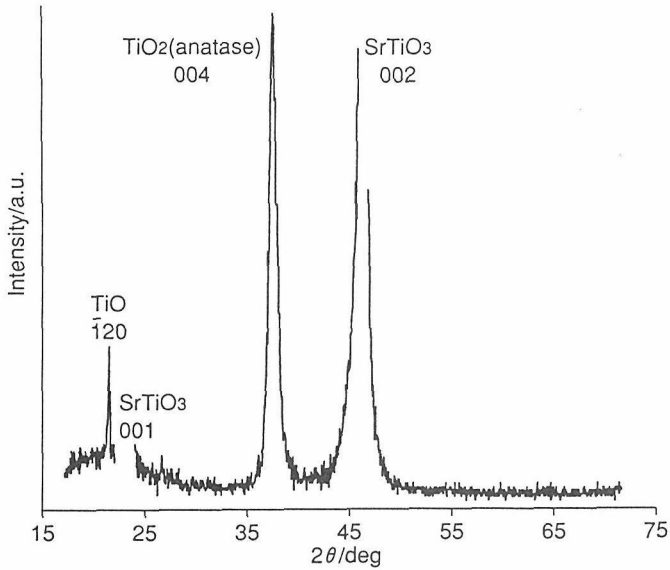


図4.4.17  $\text{SrTiO}_3(001)$ 基盤上に作製した酸化チタン薄膜のX線回折

アナターゼとルチルであるが, ルチルの格子定数は図4.4.17から得られた値と大きく違っていた。

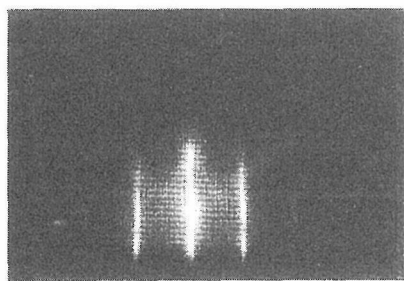
以上のことから, 得られたTi-O系薄膜は正方晶のアナターゼ型であり, XRDで観測されたピークはアナターゼの004ピークであると考えられた。アナターゼと $\text{SrTiO}_3$ 基板との格子ミスフィットは3.1%であり, ルチルと基板とのミスフィットは15.0%であることから, 界面の歪を減少させるために $\text{SrTiO}_3$ 基板にはアナターゼが生成したと考えられる。

図4.4.19にアナターゼの004ピークのロッキングカーブを示す。このロッキングカーブの半値幅は, 非常にブロードで約 $3.5^\circ$ である。したがって, アナターゼ薄膜のC軸は全体として $\text{SrTiO}_3$ 基板のC軸に水平であるが, 部分的に方位が傾いていることがわかる。方位がずれた原因として, 基板の表面処理が不十分で薄膜成長が島状に起こったことが考えられる<sup>6)</sup>。

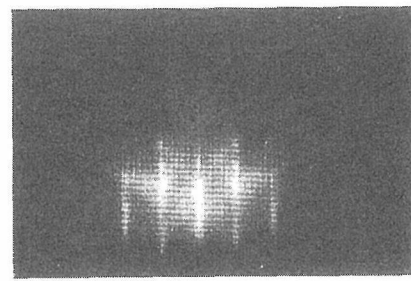
#### ーオージェ電子スペクトル

図4.4.20に薄膜のAESスペクトルを示す。(a)はラジカル照射下(RFパワー:200W)で作製した膜の結果であり, (b)はラジカルを照射しない条件(RFパワーを入れない)で得られた膜の結果である。このスペクトルから, O/Ti比は(a)の方が大きく, ラジカルの酸化効果があることを示している。

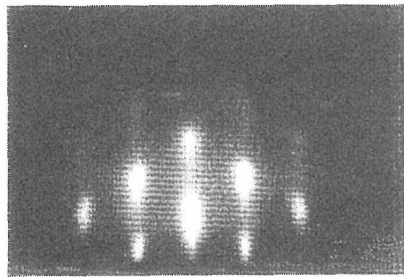
図4.4.21にTi-LMM オージェスペクトルを示す。図(a)はラジカル照射がある場合, (b)は照射がない



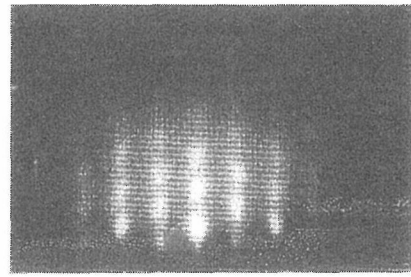
(a) $\text{SrTiO}_3$ 基盤 (i) $[110]$ より入射



(ii) $[100]$ より入射



(b)酸化チタン薄膜 (i) $[110]$ より入射



(ii) $[100]$ より入射

図4.4.18 (a) $\text{SrTiO}_3$ 基盤および(b)酸化チタン薄膜のRHEEDパターン

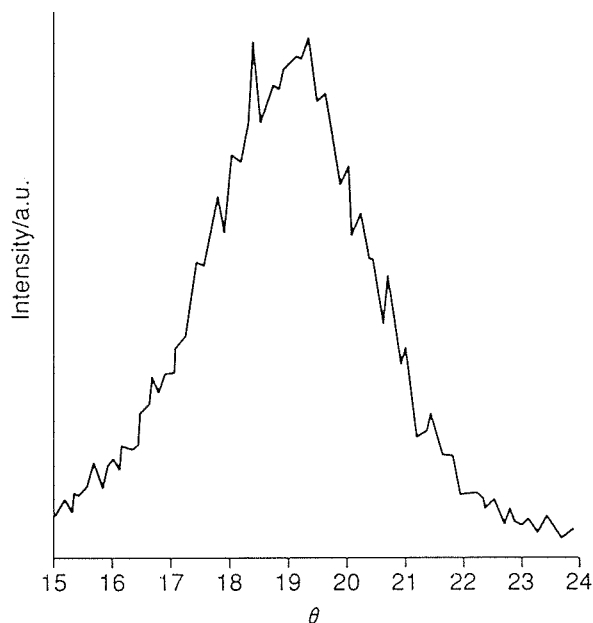


図4.4.19 アナターゼ004ピークのロッキングカーブ

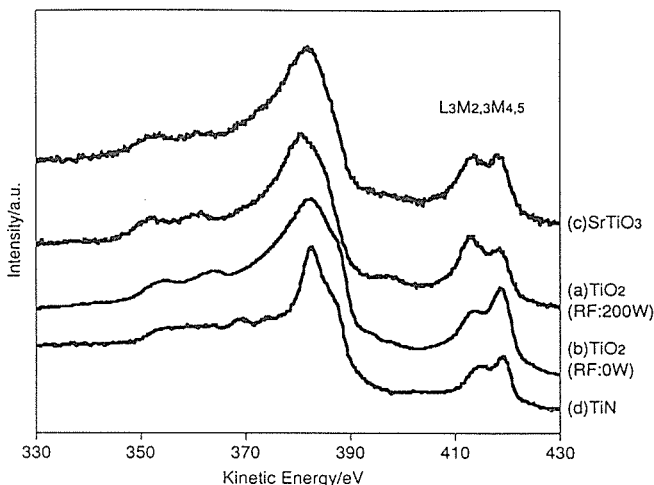


図4.4.21 TiLMM オージェスペクトル

クが高エネルギー側より高いが、図(d)： $\text{Ti}^{3+}$ では、相対的に低エネルギー側のピークが低くなっている。したがって、スペクトル(a～d)の比較からラジカル照射下で作製した薄膜のチタンは $\text{Ti}^{4+}$ であり、ラジカルを照射しないで作製した薄膜のチタンは $\text{Ti}^{4+}$ と $\text{Ti}^{3+}$ の中間状態にあると考えられる。

以上のように生成相は $\text{TiO}_2$ であり、ヘリコンガンは、欠陥の少ない $\text{TiO}_2$ が成長するのに十分な酸化力をもつことがわかった。

## (5)まとめ

酸化物薄膜の気相合成に必要とされる酸素供給源として、ヘリコン波を用いた酸素ラジカル源を開発・高度化した。ヘリコンガンの放電室の材質を $\text{Al}_2\text{O}_3$ からpBNに変えることで、生成するラジカルの量が増加し、高真空中でも有効に酸素ラジカルが発生できることを示した。また、ラジカルの発生効率と酸素ガス流量・RFパワーなどの関係を明らかにした。

ヘリコンガンを用いてMBE法により酸化チタン薄膜を作製した。 $\text{SrTiO}_3$ 基板上に作製した酸化チタン膜はアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ であり、そのC軸と $\text{SrTiO}_3$ 基板のC軸は一致していた。ヘリコンガンを使用することで、膜中の酸素欠損の量を減らすことができた。

場合の結果である。図(c)と(d)に、参照用として $\text{SrTiO}_3(\text{Ti}^{4+})$ と $\text{TiN}(\text{Ti}^{3+})$ のスペクトルを示す。これらのスペクトルの違いはTiの電子状態を反映していて、特に $\text{L}_{3\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}}$ ピークが電荷数によって変化する。図(c)： $\text{Ti}^{4+}$ では $\text{L}_{3\text{M}_{2,3}\text{M}_{4,5}}$ の低エネルギー側のピーク

本研究は、太陽誘電(株)から外来研究員として出向していた小林和義氏(H5～H6年)と、同じく住友金属工業(株)から外来研究員として出向していた古賀明宏氏(H6年)と共同して進めた研究である。

参考文献

- 1) “フロンティアセラミックスの研究”, フロンティアセラミックス研究会 (1994)
- 2) 坂東尚周, 表面科学 15(1994) 79.
- 3) K. Endo, Y. Moriyasu, S. Misawa and S. Yoshida, Physica C185-189 (1991) 1995.
- 4) H. Nonaka, T. Shimizu and K. Arai, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2850.
- 5) M. Kawai, S. Watanabe and T. Hanada, J. Cryst. Growth 112 (1991) 745.
- 6) M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishikawa, T. Yonezawa, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Science 266 (1994) 1540.

## 4.5. セラミックス粒界の組成と電子状態

### 4.5.1 はじめに

セラミックスの諸特性には粒界が関係している。一般に、粒界の厚さは数～数十 nm であり、その物理・化学的な影響が及ぶ範囲はそれより 2 桁大きいオーダーと考えられている<sup>1)2)</sup>。セラミックスでは、粒界を構成する原子・イオンが共有結合からイオン結合と多彩な結合様式をとっており、また添加物、製造プロセスによってその結合状態が複雑に影響を受ける。このため、剛体球モデルを発展させた単純な幾何学モデルや対応粒界理論(CSL 理論)<sup>3)</sup>では粒界の挙動は説明できないことが明らかになってきている。

本節では粒界の評価法に関して、過去 5 年間、要素技術研究として行った研究結果について報告する。

特に、分光学的手法に注目して粒界評価技術の展開を行った。粒界を高分解能のオージェ電子分光法(AES)で評価し、偏析の状態、酸素濃度の変化などを明らかにした。この AES については分子軌道計算を行い、O の  $KL_{2,3}L_{2,3}$  遷移スペクトルを計算する方法を確立し、その結果を実測のオージェ電子スペクトルと比較して、粒界化学反应にフロンティア電子が関与していることを示した。また、半導体の局在準位の評価法として利用されている等温容量過渡分光法(ICTS)をセラミックス粒界に適用し、粒界の電子状態を解析した。さらに、光で励起した ICTS により、新しい知見が得られることを示した。

### 4.5.2 組成分布と酸化還元粒界

#### 4.5.2.1 ZnO バリスタ

ZnO に Bi などの金属酸化物を微量添加したセラミックスでは、印可電圧に対して、抵抗が急激に変化する特性が見いだされている<sup>4)</sup>。図 4.5.1 に ZnO-0.5mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と、それに 0.5mol% MnO および CoO を第 2 添加成分として加えた試料の電圧電流特性を示す。図 4.5.1 を見ると、いずれも電圧の変化に対して電流が非線形に変化していることがわかる。特に第 2 添加成分(Mn, Co)を加えた試料では、抵抗値が高く、電流の変化がより急峻になっている。この ZnO の特性は、図 4.5.2 の粒界準位に基づいた二重ショットキー型のポテンシャルバリアによって説明される。しかし粒界準位の起源や添加物が粒界の電子構

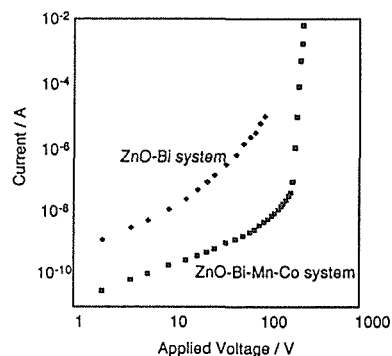


Fig. 4.5.1 DC Voltage-current characteristics of two kinds of ZnO varistors.

Doping Mn and Co ions ZnO-Bi system improve the nonlinearity.

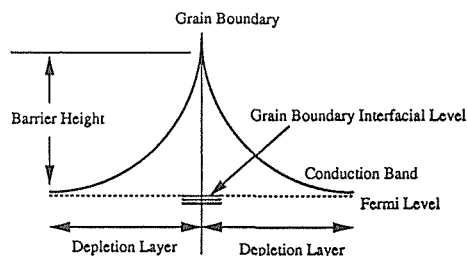


Fig. 4.5.2 Typical energy scheme of grain boundary in functional ceramics.

This figure express the case of n-type semiconductive ceramics.

造にどのように影響しているかなどその詳細は現在でも推定の域を出ていない<sup>4)</sup>。

#### 4.5.2.2 Bi 添加による効果

粒界の組成と化学結合状態を調べるために、オージェ電子分光法(AES)を適用した。図 4.5.3 に、その結果を示す。図 4.5.3(A) は粒界で破断した部分から得られた結果であり、図 4.5.3(B) には粒内で破断した部分から得られた結果である。

図のように、粒界では主成分である Zn の LMM 遷移スペクトル、O の KLL 遷移スペクトルが観測される。さらに、それ以外に Bi の NVV 遷移スペクトル( $E_k = 100\text{eV}$ )が観測される。これに対して、粒内のスペクトルには主成分の O, Zn 以外は観測されず、Bi は

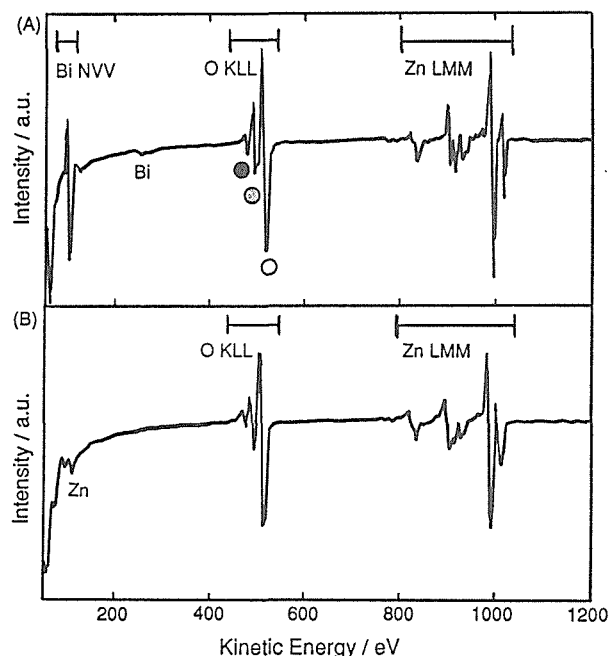


Fig. 4.5.3 Derivative Auger electron spectra of Bi-doped ZnO varistors: (A) grain boundary and (B) intragrain. Notations ●, ○ and ○ correspond to  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_{2,3}$  and  $KL_{2,3}L_{2,3}$  transitions for O, respectively.

粒界に偏析していることがわかる。深さ分析の結果、Biの偏析層の厚さは、およそ2～5 nmであった<sup>5)</sup>。

数多くの粒界を調べると、Biの偏析量は必ずしも一定でないことがわかった。加えて同時に観測されるOに関しても、その量やスペクトルの形状に変化があることが見いだされた。そこで、粒界のBiとOの関係について調べた。図4.5.4に結果を示す。図の縦軸のZnOと書かれた点は、粒内の結果に対応している。そこでは、当然のことながらZnとOの比はほぼ1:1になっている。図4.5.4の特徴は、Bi偏析量が多くなると、酸素量が少なくなることである。このことは、Biを添加することにより、粒界が還元状態になることを示唆している。添加成分であるBiはZnOのZnサイトを置換する形で粒界に存在すると予想されているから、BiがZnサイトを置換することによって、結晶格子から酸素が抜けてゆくことを意味している。図4.5.4の直線の傾きはおよそ0.5であり、平均的には2個のBiが置換すると1個のOが放出されと考えられる。

粒界に酸素欠損を生じている可能性は、カソードルミネセンス(CL)によっても示される。図4.5.5はBiを0.5mol%添加したZnOバリスタのCLスペクトルである<sup>6)</sup>。破断面での測定であり、粒界が実線で、粒内

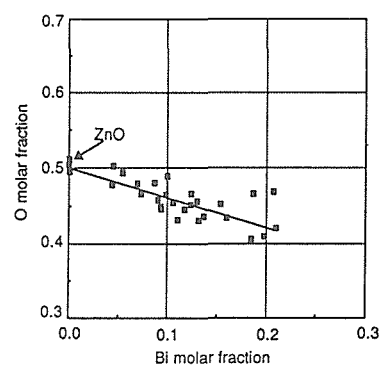


Fig. 4.5.4 Relation between Bi and O content observed at many grain boundaries of Bi-doped ZnO varistors.

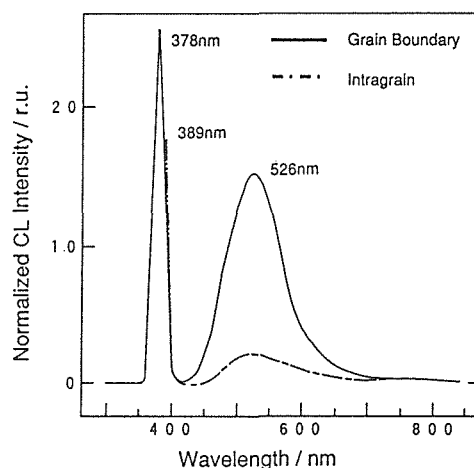


Fig. 4.5.5 Cathodoluminescence spectra from Bi-doped ZnO varistors. The both of peak intensities are normalized at maximal value.

が一点鎖線で示してある。ZnOのバンドギャップは3.4eVであるから、波長378nmはバンド間遷移に対応している。一方、389nm( $E=3.19\text{eV}$ )に観測される鋭いピークは、ZnOのドナーに起因している。

一方、526nm( $E=2.36\text{eV}$ )のピークは、ブロードであり、粒界で強く粒内で弱く観測される。このピークの発光強度は試料を作製する際の酸素分圧によって変化し<sup>7)</sup>、低い酸素分圧で強度が強くなる。したがって、図4.5.5から、粒界では粒内より酸素欠損が多量に存在することがわかる。

#### 4.5.2.3 第2添加成分の分布

図4.5.1に見られるように、ZnOバリスタの非線形電圧電流特性はMnやCoなどの第2添加成分を入れると大きく改善される。MnとCoはイオン半径がZn



に近ことから ZnO 結晶に固溶することができ、粒内のキャリア濃度を低減させる効果を持っている。一般には ZnO のキャリア濃度は  $10^{19-20}/\text{cm}^3$  であるのに対し、第 2 添加成分を入れた ZnO バリスタでは  $10^{17}/\text{cm}^3$  と約 2 けた小さくなる。その結果、二重ショットキーバリアの障壁高さが高くなり、電気的特性が改善されると考えられる<sup>8)</sup>。しかしこれらの成分が粒界の構造や組成にどのように関与しているかについては明確にされていない。

図 4.5.6 は、Mn と Co を添加した ZnO バリスタの破断面を、二次イオン質量分析法(SIMS)で分析した結果である。横軸は粒界からの深さである。SIMS の空間分解能は約  $100\ \mu\text{m}$  であるから、図 4.5.6 は破断面の平均的な組成を示している。しかし、Bi をドーピングした ZnO バリスタの場合、破断面の多く(90%以上)が粒界で割れるため、粒界の相対的な組成を表している。この図から、まず Mn も Co も粒内に存在していることがわかる。次に、粒界近傍では、Mn は高濃度に分布しているが、Co は粒界・粒内に均一に分布しており、両添加物で分布形態が異なることが分かる。特に、Mn は粒界に高濃度に存在する。ZnO 試料に Co 酸化物を添加しても非線形な電圧電流特性は簡単に出ないが、Mn の場合にはそれが容易に得られることを考えると、Mn は粒界準位の形成に関係していると考えられる<sup>9)10)</sup>。

以上のように、バリスタ粒界は還元状態にあること、またそこで第 2 添加成分が固有な分布状態をとることを示した。

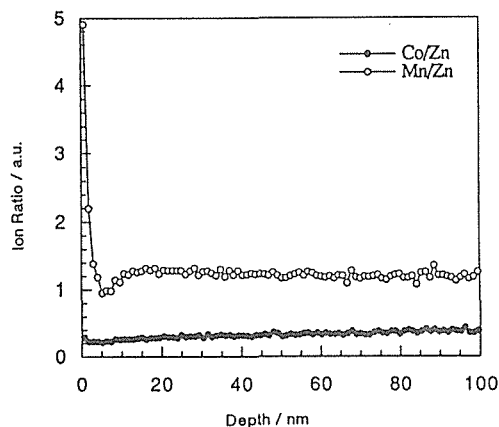


Fig. 4.5.6 Depth analysis near grain boundary region of ZnO varistors which include Mn and Co ions by secondary ion mass spectroscopy.

Mn ions are highly concentrated at the grain boundaries.

#### 4.5.2.4 酸化粒界と複酸化物の粒界

##### (1) NiO の粒界

NiO セラミックスの粒界の組成分布を調べた。結果を図 4.5.7 に示す<sup>11)</sup>。この試料には、半導体化剤として Li が添加されているが、その Li は粒界に約 5 nm の深さで偏析している。主成分である Ni と O は、粒内で 1 : 1 であり、定比になっている。しかし、粒界近傍では、O の量が Ni と Li とを足した量よりも大きくなっている。このことから、この材料の粒界は酸化状態にあると考えられる。したがって、ZnO と NiO の例を見る限り、添加物によって粒界の酸化還元状態が変化し、逆に粒界の酸化還元状態を制御するために添加物が利用できることを示唆している。

##### (2) BaTiO<sub>3</sub> の粒界

図 4.5.8 に複酸化物である BaTiO<sub>3</sub> セラミックス粒界の組成分布を示す<sup>12)</sup>。Ba, Ti および O は、粒界から約 40 nm の深さまで濃度が変化している。この系の粒界の特徴は、Ti が粒界近傍で減少し、Ba が増加している点である。このことは、複酸化物の粒界では陽イオン比がずれる可能性を示している。BaTiO<sub>3</sub> のようなペロブスカイト型構造を有するセラミックスを合成する際には、A サイトと B サイトの比率をわずかに

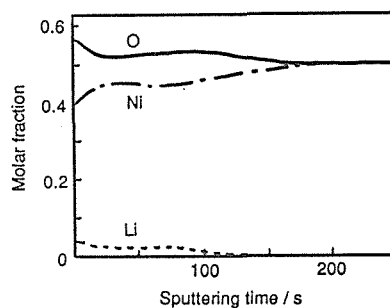


Fig. 4.5.7 Depth profile near grain boundary of NiO-Li<sub>2</sub>O ceramics.

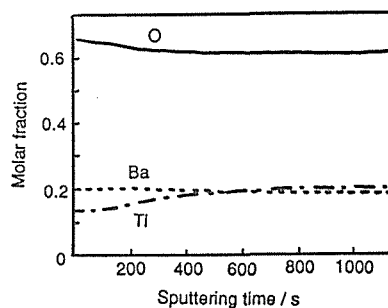


Fig. 4.5.8 Depth profile near grain boundary of BaTiO<sub>3</sub> ceramics.

にずらして、伝導特性や誘電特性を制御することが経験的に行われている。図4.5.8の結果は粉末の混合比を制御することによって粒界組成を制御している可能性を示唆している。

### 4.5.3 電子セラミックスの粒界準位

#### 4.5.3.1 ICTS — SiC セラミックスへの適用—

粒界を利用した電子セラミックスの特性は、粒界に形成された局在準位に大きく左右される。そのため粒界の電子状態に関する知見はきわめて重要である。そこで、半導体接合の局在準位や欠陥などを調べる手段として用いられている等温容量過渡分光法 (Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy; ICTS)<sup>13)14)</sup>のセラミックスへの応用について検討した。

図4.5.9にICTSの測定回路と原理を示す。平板の試料に電圧パルス印可すると、電圧は、主として粒界にかかる。その結果、電圧パルス印可した前後で粒界の電子濃度に変化し、電気容量が変化する。この容量の変化から、粒界準位のエネルギー位置、密度などが求められる。ここでは、SiCセラミックスから得られたICTS信号の解析結果を中心に述べる。

SiC粉末に微量のBeO粉末(約2 wt%)を混ぜてホットプレス焼結したSiCセラミックスは、粒界部に電気バリアが形成され高い抵抗のp型半導体になる<sup>2)</sup>。図4.5.10に種々の温度で測定したICTS信号を示す。図の横軸は電圧パルスが切れた直後からの時間であり、縦軸は粒界準位密度に比例した値である。SiCの場合、バリアの活性化エネルギーが大きいいため、160℃以上でのみICTS信号が観測された。

信号のピーク時間は、キャリアが粒界準位から放出される時間に対応している。この放出時間を温度に対してArrheniusプロットすると、その傾きから粒界準位の深さ( $E$ )が求められる。SiCでは粒界準位は価電子帯の上、 $E=0.9\text{eV}$ のところにある。この値は、試料の電気抵抗率の温度変化から求められた活性化エネルギー  $E_a=0.8-1.0\text{eV}$ <sup>2)</sup>とほぼ一致している。

一方、ICTS信号のシミュレーションによると、信号の幅は粒界準位の広がりに対応している<sup>15)</sup>。図4.5.11は、いくつかの電子セラミックスのICTS信号を比較した結果である<sup>16)</sup>。[ideal]と表記された信号が、粒界準位にエネルギー幅が全くない単一準位に対して計算した結果である。図から、SiCとZnOでは、信号がシャープであり、[ideal]にほとんど一致していることが分かる。それに対して、SrTiO<sub>3</sub>セラミッ

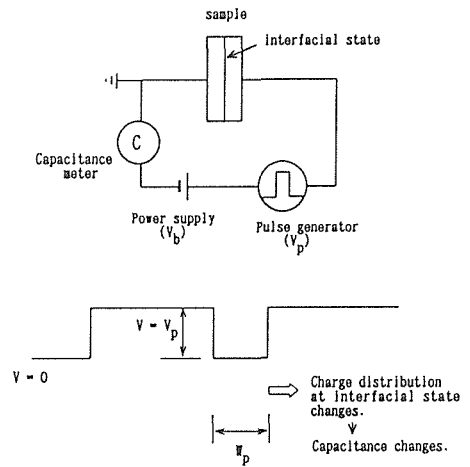


Fig. 4.5.9 Schematic construction and procedure of ICTS measurement.

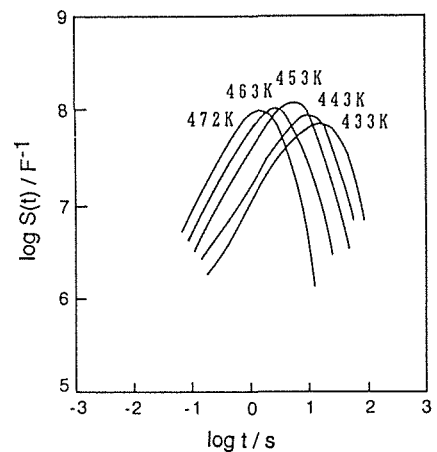


Fig. 4.5.10 ICTS signals of BeO-doped SiC ceramics. Numbers in the graph mean temperature.

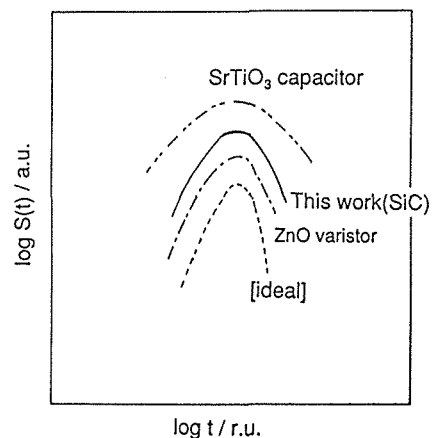


Fig. 4.5.11 Typical ICTS signals observed for various functional ceramics and ideal interfacial state (unit level).

クスの信号はブロードで、粒界準位がエネルギー的に広がっていることを示している。粒界準位のエネルギー分布をガウス関数で近似して ICTS 信号を計算すると、エネルギー幅は SiC、ZnO では 0.1eV 以下、SrTiO<sub>3</sub> では約 0.25eV であると求められる。

一方、電子顕微鏡による粒界観察から、SiC と ZnO では、粒界に異相は全く観測されず、構造の乱れも非常に小さいことが知られている。しかし、SrTiO<sub>3</sub> では添加物である Bi などの析出によって、粒界は非晶質に近い状態で、構造が乱れている<sup>17)18)15)</sup>。以上のことから、ICTS 信号の幅は、実際のセラミックス粒界の構造の乱れに関係していることが分かる。さらに、SrTiO<sub>3</sub> の非線型性は、SiC と ZnO に比較して小さいことから、粒界準位の幅と非線形な電圧電流特性との間には相関があること、特に粒界準位の幅が狭いほど、非線形性が大きくなることが示される。粒界構造の乱れが少ないほど、非線型性は大きくなることが分かる。

### 4.5.3.2 光照射下での ICTS 測定

前節では、試料を一定温度、すなわちキャリアの熱的励起過程について調べた。その実験に用いた SiC セラミックスは可視から近赤外領域にかけて透光性を示すため、ここでは透光性試料を用いて光 ICTS の測定を行った。

試料が透光性であることから粒界の電子状態がある光によって励起される可能性が予想される。そこで、光照射下における ICTS 測定を試み、粒界からの信号の検出に成功した<sup>19)</sup>。図 4.5.12 に、ICTS 信号の照射波長依存性を示す。図中の数字は照射光の波長である。測定は室温で行った。

照射光によってキャリアが粒界準位から価電子帯へ励起される場合、照射光のエネルギーがそれら二つの準位のエネルギー差より大きい場合にのみ ICTS 信号が観測される。実際、ICTS 信号は 1.3eV より大きいエネルギーで観測された。このことから、粒界準位は、光学的には価電子帯の上 1.3eV の位置にあることがわかる。

前節の熱励起による ICTS 測定では、粒界準位と価電子帯のエネルギー差は 0.9eV であった。したがって、光励起から求めた値 1.3eV とは一致せず、およそ 0.4eV のエネルギーシフトがある。一般に、このようなエネルギーシフトは、結晶内に欠陥がある場合や、結晶構造が大きく乱れて格子歪みがある場合などに観測される。SiC は共有結合性物質であるから、その粒界には結合にあずからないダングリングボンドが存在

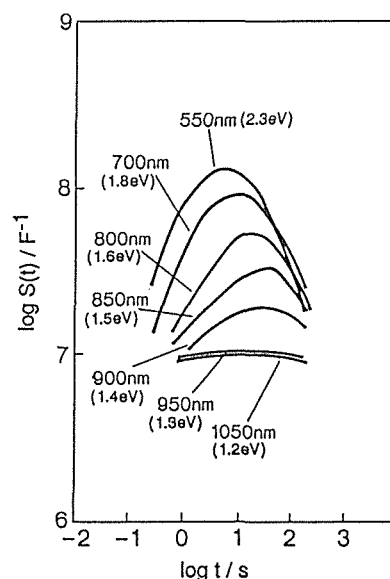


Fig. 4.5.12 Wavelength dependence of ICTS signals of BeO-doped SiC ceramics measured under irradiated light. No ICTS signals could be detected over 950 nm.

すると予想される。つまり、構造が局所的に乱れていると考えられる。また、添加した BeO はイオン結合性であり粒界の化学結合性を変化させる<sup>20)</sup>と考えられる。このような、乱れと結合性の変化があるため、熱励起と光励起のエネルギー差が生じたと考えられる。粒界準位の起源は、この材料では、ダングリングボンドが関与していると考えられるが、BeO を添加することで粒界の化学結合性が制御され、キャリアのトラップ準位として有効に働くことができるようになったと推察できる。

以上の結果は、光 ICTS 法が粒界準位の評価法として有効であることを示している。また、粒界の化学結合性が特性と関係として重要であることを示している。そこで、次節では、粒界における化学結合と反応性について検討を行う。

## 4.5.4 粒界の化学反応とフロンティア電子

### 4.5.4.1 分子軌道計算

オージェ電子スペクトルの形は化学結合状態を反映している。そのため、スペクトルの変化を分子軌道法などを用いて解析すれば、粒界の化学結合状態に関する知見が得られる。ここでは、ZnO 粒界の O : KL<sub>2,3</sub>L<sub>2,3</sub>遷移スペクトルの形状を解析して、粒界の化学反応から粒界準位形成のメカニズムについて考察する。

図4.5.13に、ZnO バリスタ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加)粒界のBi: NVV 遷移スペクトル(A)とO:  $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移スペクトル(B)を示す<sup>4)</sup>。このスペクトルは積分形である。図のように、Biの偏析量は粒界によって変化するが、それとともなうOのスペクトル形状も微妙に変化する。特に高エネルギー側のサブピーク( $O_{II}$ ,  $O_{III}$ )がBiの偏析量とともに大きくなる。O:  $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移スペクトルは、酸素イオンの最外殻電子軌道である $L_{2,3}$

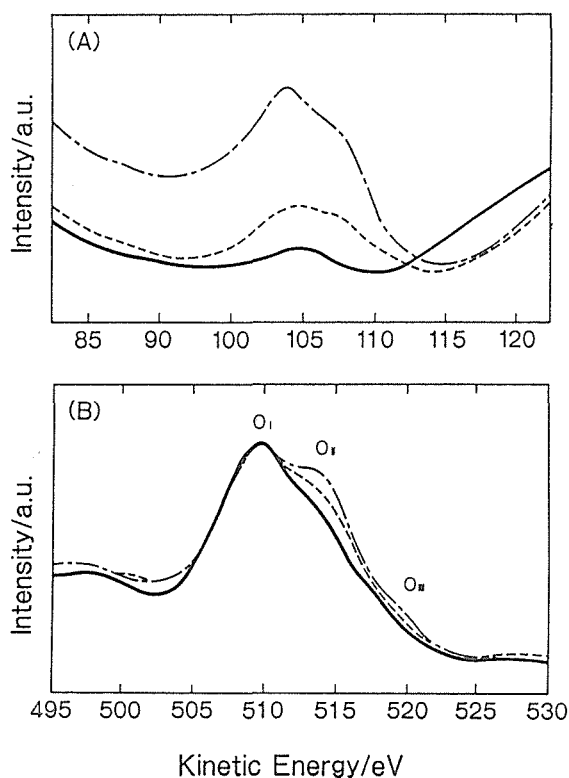


Fig. 4.5.13 Auger electron spectra observed at three different grain boundaries of Bi-doped ZnO varistors: (A) NVV transition for Bi and (B)  $KL_{2,3}L_{2,3}$  transition for O.

軌道(三重に縮帯した2p軌道)が関与したオージェ遷移であるため、このスペクトル変化は、偏析したBiの量によってZnO粒界の化学結合状態が変化することを意味している。そこで、モデルクラスターを用いてZnOの分子軌道を調べた。計算法としてDiscrete Variational- $X\alpha$  (DV- $X\alpha$ )法<sup>21)</sup>を用いた。

計算に使用したクラスターは、Oイオンを中心に、その周囲に4個のZnイオンを配位したひずんだ四面体である。このクラスターの対称性は、 $C_{3v}$ で、+6価にチャージしている。実際の計算は、クラスターの周囲に結晶内のポテンシャルを反映するように数十個のイオンを配置して行った。

図4.5.14に得られたエネルギー準位を示す。このクラスターでは、伝導帯は主にZn 4s軌道からできており、価電子帯はZn 3d軌道とO 2p軌道からできている。バンドギャップは3.9eVで実測値の3.4eVとほぼ一致している。

図4.5.14の $\phi(12e_1)$ と $\phi(15a_1)$ はクラスターの対称性が正四面体からひずんでいるため、もともと一つであった軌道が分裂してできた軌道である。したがって両方をまとめて $\phi(E_L)$ と書くことができる。同じく $\phi(19a_1)$ と $\phi(19e_1)$ も一つにまとめて $\phi(E_U)$ と記述できる。これらの軌道のうち、 $\phi(19a_1)$ は最高被占軌道(HOMO)である。図の右側のバーは、その長さが各原子の局所部分状態密度の大きさを表している。

#### 4.5.4.2 オージェ電子スペクトルの計算

図4.5.14のOの部分状態密度を使ってO:  $KL_{2,3}L_{2,3}$ 遷移スペクトルが計算できる。詳しくは省略するがオージェ電子スペクトルは、部分状態密度のself-convolutionから求められる<sup>22)</sup>。図4.5.15にその結果を示す。この図で、例えば $\phi(E_L)/\phi(E_U)$ は $\phi(E_L)$

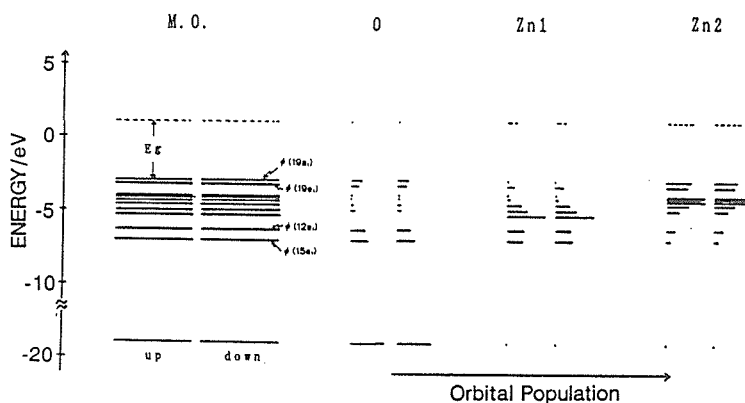


Fig. 4.5.14 Energy levels of molecular orbitals (M. O.) and local and partial densities of states of O and Zn.

に属する電子が内殻( $O\ 1s$ )に落ち、そのエネルギーを受けて $\phi(E_U)$ の電子がオージェ電子として飛び出すことを表している。

この結果は、図4.5.13(B)実線で示した実測のスペクトル形状とよくあっている。図4.5.13と図4.5.15の比較から、 $O_I$ ピークには $\phi(E_L)$ 軌道のみが関係し、 $O_{II}$ ピークには $\phi(E_L)$ と $\phi(E_U)$ の両方の軌道が関係し、 $O_{III}$ ピークには $\phi(E_U)$ 軌道のみが関係していることがわかる。

#### 4.5.4.3 粒界の化学反応

図4.5.13の(A), (B)から、ZnO バリスタ粒界ではBiの偏析量が多くなるにしたがって、 $O_{II}$ ,  $O_{III}$ ピークが大きくなることが示された。このことは、粒界のBi偏析量が増えると、分子軌道 $\phi(E_U)$ に寄与する $O\ 2p$ 軌道の割合が増えることを意味している。つまり、Biの偏析にともなって、粒界の酸素-金属間の分子軌道：HOMOに入っている電子(フロンティア電子)が金属イオンから酸素イオンに移っていく、ことを示している。

バリスタの粒界準位は、製造過程で粒界に吸着した $O_2$ 分子、 $O$ イオンであるとする考えが有力である<sup>23)</sup>。このことを考慮すると、粒界準位の形成は次のようになると考えられる。つまり、粒界にBiが偏析すると、フロンティア電子が金属イオンから酸素イオンに移動する。この電子移動により金属イオン側の価数が実効的にプラスになり、その結果として外部から供給された酸素と反応しやすくなる。さらにその結果、酸素分子あるいは $O$ イオンが粒界の金属イオンと反応して、粒界準位が形成されると解釈される。

バリスタ特性を発現させる添加物としてBi以外にPrがある。このPrを含んだZnO セラミックスにおいても、図4.5.15に似た結果が得られており、粒界準位の形成に、粒界の化学反応、特にフロンティア電子が

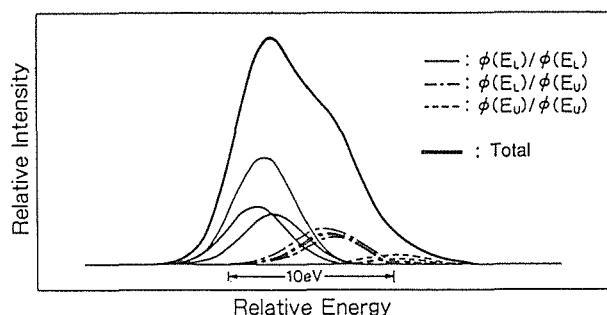


Fig. 4.5.15 An Auger  $KL_{2,3}L_{2,3}$  transition spectrum for O calculated by a DV- $X\alpha$  method.

関与していることを強く示唆している。ZnO バリスタ粒界の計算科学的アプローチは、最近熱心に進められており、第2添加成分のMnやCoが電子状態に与える効果<sup>24)</sup>についても次第に解明されつつある。

#### 4.5.5 まとめ

オージェ電子分光法(AES)を始めとして、カソードルミネッセンス(CL)、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて、粒界の組成分布や酸化還元状態を解析できることを示した。また等温容量過渡分光法(ICTS)によって、セラミックスの粒界準位を解析する手法を確立した。特に、光照射しながらICTSを測定して、光学励起に基づく信号を初めて見いだした。一方、分子軌道法によりオージェ電子スペクトルを解析し、粒界の化学反応にフロンティア電子が重要な働きをしている可能性を示し、粒界準位の形成モデルに言及した。

本研究は(株)日立製作所・日立研究所の田中滋氏と共同で、長期にわたって行った研究である。

#### 引用文献

- 1) 日本化学会編, “化学総説 No.37 機能性セラミックスの設計”, 学会出版センター, (1982) P.22.
- 2) 前田邦裕, セラミックス, 24 (12), 1118 (1989).
- 3) M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., 10 (6), 736 (1971).
- 4) D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan, M. S. Wald, Acta Metallurgica, 12, 813 (1964).
- 5) S. Tanaka, C. Akita, N. Ohashi, J. Kawai, H. Haneda, J. Tanaka J. Sol. State Chem., 105 (1), 1055 (1993).
- 6) S. Tanaka, K. Takahashi, T. Sekiguchi, K. Sumino, J. Tanaka, J. Appl. Phys., 77 (8), 4021 (1995).
- 7) K. Lohnert, E. Kubalek, “Microscopy of Semiconducting Materials”, IOP, Bristol, 36 (1983).
- 8) W. D. Kingery, “Grain Boundary phenomena in electronic ceramics-Advances in ceramics, vol.1”, American Ceramic Society, Inc., 1 (1981).
- 9) S. Tanaka, K. Takahashi, J. Tanaka, 4th Symposium on Intelligent Materials Extended Abstracts, 124 (1995).
- 10) 向江和郎, セラミックス, 18 (11), 935 (1983).
- 11) J. Tanaka, H. Haneda, S. Hishita, F. P. Okamura, S. Shirasaki, J. Phys. C, 51 (1), 1055 (1990).
- 12) 近藤秀信, 田中順三, 羽田肇, 白崎信一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97 (10), 1245 (1989).
- 13) 大串秀世, 電子技術総合研究所研究報告, 第867号 (1986).
- 14) 秋田千芳, 田中滋, 田中順三, ニューセラミックス, 6 (7),

- 49 (1993).
- 15) C. Akita, M. Fujimoto, K. Ito, S. Shibagaki, H. Okushi, H. Haneda, J. Tanaka, J. Appl. Phys., 74 (4), 2669 (1993).
- 16) S. Tanaka, K. Takahashi, Y. Suzuki, C. Akita, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka, J. Amer. Ceram. Soc., 74 (10), 2675 (1991).
- 17) P. E. Franken, M. P. A. Viegars, A. P. Gehring, J. Amer. Ceram. Soc., 64 (10), 687 (1981).
- 18) 伊藤憲治, 柴垣茂樹, 田中順三, 羽田肇, 菱田俊一, 横山政人, 板東義雄, 白崎信一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 98 (8), 831 (1990).
- 19) S. Tanaka, K. Takahashi, C. Akita, H. Okushi, Y. Wada, J. Tanaka, J. Appl. Phys., 71 (8), 3836 (1992).
- 20) 田中滋, 坂口勲, 安富義幸, 宮田素之, 沢井裕一, 高橋研, J. Ceram. Soc. Jpn., 103 (8), 870 (1995).
- 21) 足立裕彦, “量子材料化学入門”, 三共出版 (1991).
- 22) D. E. Ramaker, J. S. Murday, N. H. Turner, G. Moore, M. G. Lagally, J. Houston, Phys. Rev. B, 19 (10), 5375 (1979).
- 23) 津田孝一, 向江和郎, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97 (10), 1211 (1989).
- 24) 大橋直樹, 鶴見敬章, 福長脩, 田中順三, 第15回電子材料研究討論会講演予稿集, 日本セラミックス協会, P.73 (1995)

## 4.6. 還元処理によるセラミックスの相・微構造の変化

### 4.6.1 還元処理による SrTiO<sub>3</sub>セラミックスの相変化

#### 4.6.1.1 はじめに

本節では、セラミックス界面の要素研究の一つとして、還元に伴う相・構造変化について報告する。多くの場合、焼成時の酸素分圧が粒界・三重点に与える効果は、材料合成を行う時に重要な要因である。

そこで、本研究では、雰囲気ガスが試料内部の相平衡に与える効果を明らかにするため、SrTiO<sub>3</sub>を取り上げて調べた。

現在、SrTiO<sub>3</sub>コンデンサ<sup>1)2)3)</sup>は還元ガス中で、半導体化と焼結を同時に行って作製されている。このため粒子が成長する間に結晶粒内部や粒界に欠陥が生成され、焼結特性や電気特性が変化する<sup>4)5)6)</sup>。還元に伴う、SrTiO<sub>3</sub>セラミックスの微構造変化、組成変化について報告する。

#### 4.6.1.2 結果と考察

酸素分圧を変えて焼成した2つの試料の微構造・組成分布を調べた。

##### —低酸素分圧下の三重点—

図4.6.1に  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa で焼成した試料の TEM 観察の結果を示す。図4.6.1(a)は粒界三重点(M)の TEM 像と電子線回折像である。図4.6.1(b), (c)は、図4.6.1(a)の点SおよびMのEDXによる分析結果である。

EDX の分析から、三重点 M の Sr/Ti 比は粒内 S に比較して小さく、三重点が Sr をわずかに含有した Ti-O 相であることがわかる。図4.6.1(a)の電子線回折像より、三重点の回折面間隔として 2.27 Å, 4.38 Å が得られた。これはマグネリ相(Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>)の(0, -2, -4)面( $d=2.312$  Å)と(1, 0, -8)面( $d=4.51$  Å)の面間隔に近い値である。また [0, -2, -4] 軸と [1, 0, -8] 軸の角度は、実測値が 81.4°, 計算値が 80.5°でありほぼ一致している。したがって、酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa で焼成した三重点は Sr を少量含有したマグネリ相(Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>)であると考えられた。三重点の大きさは、0.3~0.8 μm の範囲にあり、平均値は 0.5 μm であった。

##### —高酸素分圧下の三重点—

図4.6.2に  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa で焼成した試料の(a) TEM 観察, (b)電子線回折結果, および(c)EDX の分析結果を示す。

この試料の場合も、三重点は酸素欠陥を有する Ti リッチのマグネリ相であると考えられる。実際、図(a)の電子線回折像から、格子間隔として 4.46 Å, 3.87 Å が得られる。この値は、マグネリ相 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>の(110)面( $d=4.4615$  Å)と(002)面( $d=3.3759$  Å)の面間隔に近い値である。さらに、2つの回折点がなす角度は 82.5°であり、Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>相の [110] 軸と [002] 軸のなす角 80.7°とほぼ一致している。以上のことから  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa で焼成した試料の三重点はマグネリ相 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>であると考えられる。

$P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa で焼成した試料の三重点の大きさは 4 ~ 7 μm の間にあり、平均値はおおよそ 5 μm であった。この値は、低い酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa で焼成した試料の三重点の大きさより 1桁大きい値である。

酸素分圧を変えた上記2つの焼結体では、平均粒径はともに約 80 μm 程度であった。しかし、上述のように、各々の試料の三重点の大きさは、平均値が 0.5 μm, 5 μm と大きく違っている。

##### —冷却過程におけるマグネリ相の安定性—

マグネリ相の組成は、低酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa の焼成では Ti<sub>8</sub>O<sub>15</sub>であり、高酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa の焼成では Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>であった。

図4.6.3にチタン酸化物の標準生成自由エネルギーの温度依存性を示す。図は JANAF 熱力学データ集から計算した結果である。マグネリ相(Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)については、例えば直線 3 と 4 で囲まれた部分が Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の安定領域に相当する。点線が実験における  $P_{O_2}$  を表していて、点線 6 が  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa に、点線 7 が  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa に対応している。

実験では、酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa で粒界三重点に Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>が生成されたにも関わらず、その  $P_{O_2}$ を表す点線 7 は実線 3, 4 で囲まれた領域と交差していない。図に示した  $P_{O_2}$ は雰囲気ガス中の  $P_{O_2}$ であるが、三重点は試料内部にあるため、三重点の酸素分圧  $P_{O_2}$

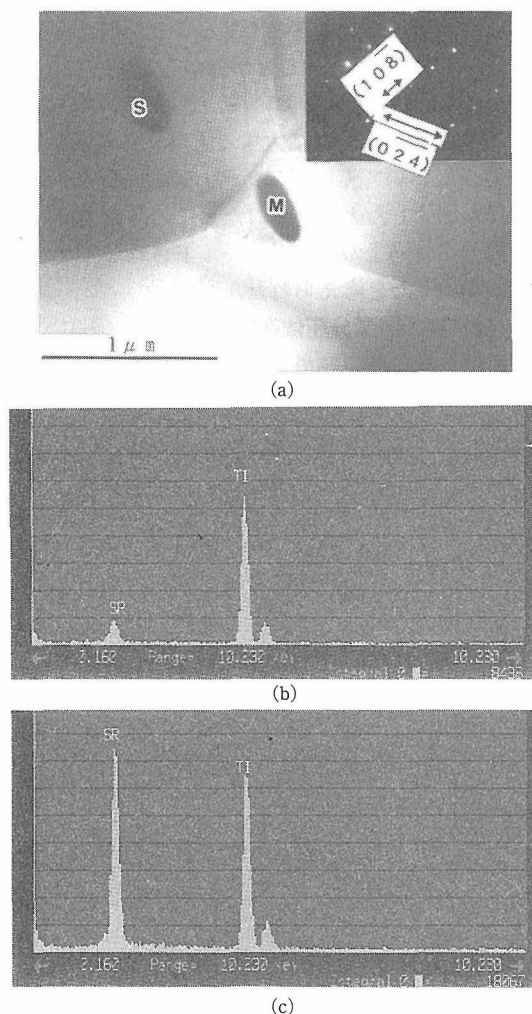


Fig. 4.6.1 TEM photo and EDX analysis on the triple point of sintered  $\text{SrTiO}_3$  in  $2 \times 10^{-6}$  Pa  $\text{PO}_2$

- (a) TEM photo,  
 (b) EDX analysis of the triple point, M,  
 (c) EDX analysis of the  $\text{SrTiO}_3$  grain, S.

が試料表面の  $\text{P}_{\text{O}_2}$  と平衡に達していないことを示している。つまり、酸素の活動度は試料表面から内部に行くにしたがって低くなる。したがって、酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2}$  は、温度の低下とともに点線 7 に沿って減少するが、試料内部の活動度はそれより低い値を保ちながら減少した結果、冷却過程でマグネリ相  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  を生成したと考えられる。

JANAF の熱力学データ集には、図 4.6.3 以外のマグネリ相； $\text{Ti}_m\text{O}_{2m-1}$  のデータは掲載されていないが、酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa の場合にも同様の現象が起きたと考えられる。

以上のように、セラミックスの雰囲気制御は試料内部と雰囲気との活動度の違いを考慮して、欠陥生成など解析する必要がある。

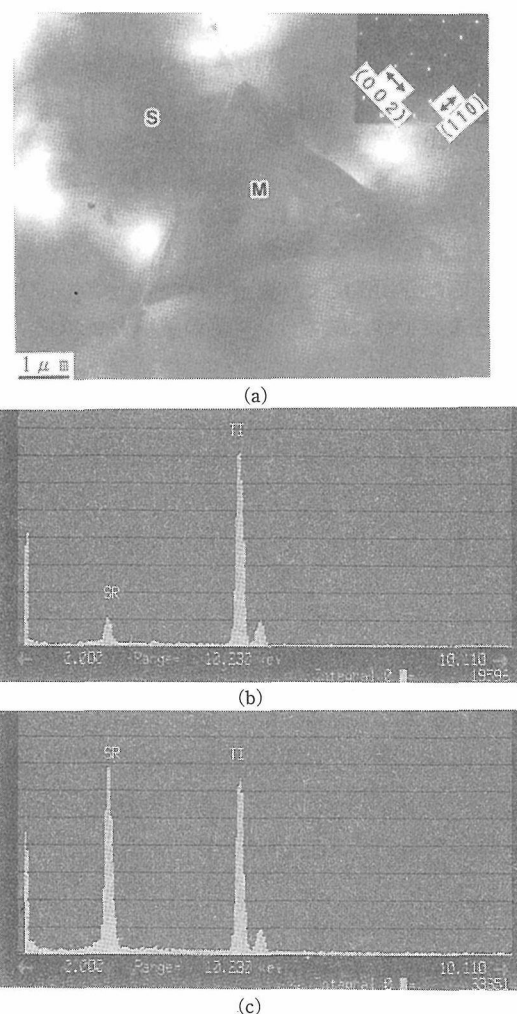


Fig. 4.6.2 TEM photo and EDX analysis on the triple point of sintered  $\text{SrTiO}_3$  in  $2 \times 10^{-5}$  Pa  $\text{PO}_2$

- (a) TEM photo,  
 (b) EDX analysis of the triple point, M,  
 (c) EDX analysis of the  $\text{SrTiO}_3$  grain, S.

#### 4.6.1.3 おわりに

雰囲気ガス中の酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2}$  がセラミックスの粒内および粒界、三重点に与える効果を調べた。

相対的に高い酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-6}$  Pa で焼成した試料の三重点には  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$  相が存在し、低い酸素分圧  $\text{P}_{\text{O}_2} = 2 \times 10^{-5}$  Pa で焼成した試料の三重点には  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  相が存在した。熱力学データによる考察から、生成したマグネリ相の組成は、試料内部の  $\text{P}_{\text{O}_2}$  が試料表面の酸素分圧より小さいことを考慮して説明できることを示した。

謝辞 本研究は、住友金属工業(株)の柴垣茂樹氏と共同で行った研究である。ここに、心からの感謝の意を表わしたい。



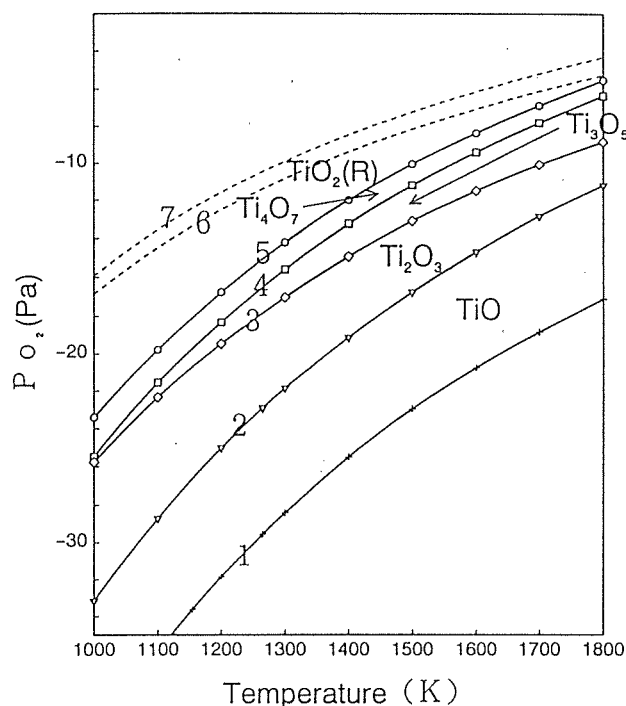


Fig. 4.6.3 Calculation on standard formation free energies of  $Ti_mO_{2m-1}$  ( $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $TiO_2$ )

#### 4.6 附記

電気的な特性を附記しておく。

##### 1. 格子定数と抵抗率の酸素分圧依存性

酸素分圧  $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  と  $P_{O_2} = 1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  で焼成した試料の格子定数  $a_0$  を図4.6.4に示す。格子定数は、標準試料としてSiを使用し、最小自乗法によって角度補正を行った後、7本のピークより算出した。その標準偏差を誤差として図4.6.4に示した。

格子定数は、 $P_{O_2}$ によってわずかに変化した。(低い酸素分圧で  $a_0 = 3.9049 \text{ \AA}$ 、高い酸素分圧で  $a_0 = 3.9046 \text{ \AA}$  であった。この格子定数の変化は極めて小さいが、実験誤差から考えて有意の差である。)  $SrTiO_3$  においては、雰囲気中の酸素分圧が低下すると酸素欠陥量が増大する<sup>7)8)</sup>ことから、 $P_{O_2}$ の減少により試料中の酸素欠陥が増大したことを示唆している。

図4.6.5に抵抗率の  $P_{O_2}$  依存性を示す。還元ガスの  $P_{O_2}$  が上昇するにしたがって、わずかに抵抗率が上昇する。抵抗率は、酸素欠陥と半導体化剤の濃度で決まるから、抵抗率が上昇した原因は、 $P_{O_2}$  が大きくなると  $SrTiO_3$  粒子内部の酸素欠陥が減少して、伝導電子が少なくなるためと考えられる。

##### 2. 誘電特性

図4.6.6に、粒界絶縁化剤Biを拡散させた試料(二次

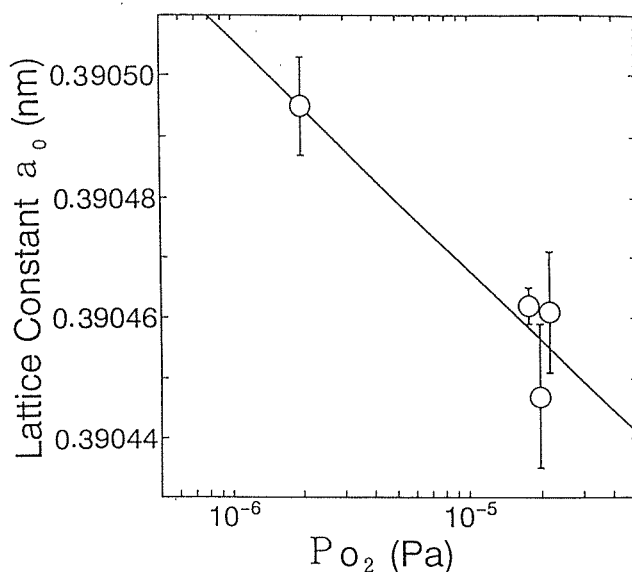


Fig. 4.6.4 Lattice constants of sintered  $SrTiO_3$  in several partial oxygen pressures.

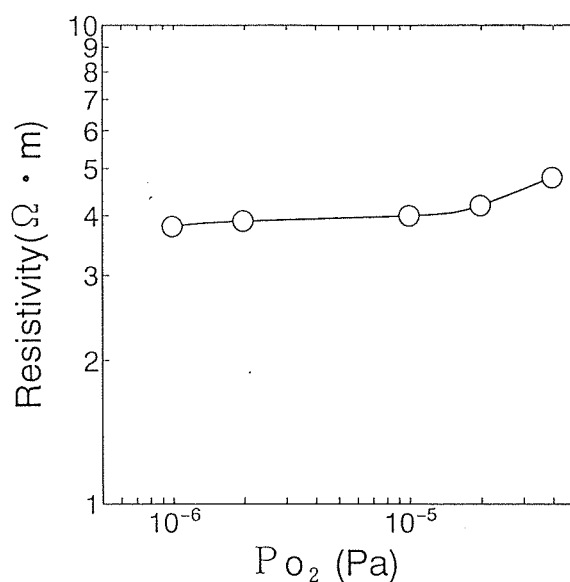


Fig. 4.6.5 Specific resistance of sintered  $SrTiO_3$  in several partial oxygen pressures.

焼成試料)の静電容量、誘電損失、抵抗率変化を  $P_{O_2}$  に対してプロットした。静電容量と誘電損失は酸素分圧に対してほとんど変化せず、ほぼ  $C = 100 \text{ nF}$ 、 $\tan \delta = 0.5\%$  で一定であった。これに対して、図4.6.6(C)のように抵抗率は  $P_{O_2}$  によって約3倍変化した。 $P_{O_2} = 2 \times 10^{-6} \text{ Pa}$  では  $\rho = 2.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$  であるが、 $P_{O_2} = 2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  では  $\rho = 4.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$  であった。

二次焼成を行うと、粒界には電気的なバリアが形成される。つまり、 $Bi_2O_3$  などの酸化物によって粒界が絶縁化すると、粒界に2重ショットキー型のポテンシャルバリアが形成される。このショットキー型バリ

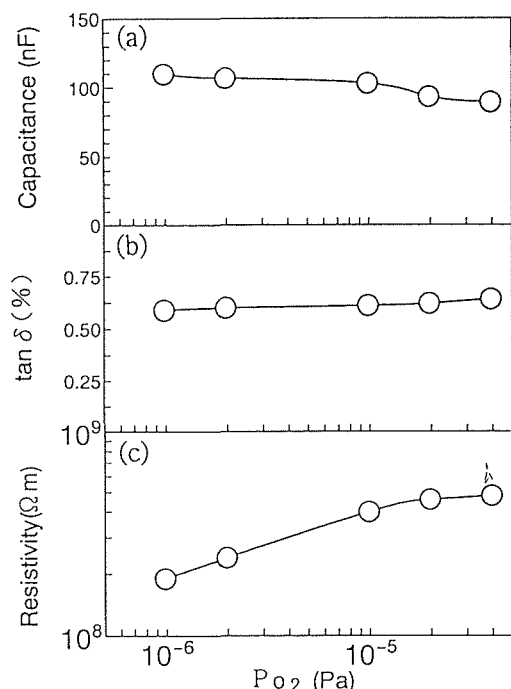


Fig. 4.6.6 Electric properties of insulated SrTiO<sub>3</sub> by PO<sub>2</sub>

(a) capacitance change,

(b)  $\tan \delta$  change,

(c) specific resistivity change.

アでは、バリアハイト  $\phi$  はドナー濃度に反比例して減少し、電子移動は、 $\exp(-\phi/kT)$  に比例して起こる。この指数関数の性質のため、ドナー濃度がわずかに変化しても、電気抵抗は大きく変化する<sup>9)~13)</sup>。したがって、図4.6.6で酸素分圧を変えた時に抵抗率が変化することは、酸素分圧によって酸素欠陥(ドナー濃度)が変化し、粒界に形成されたバリアが変化したことを示唆している。

#### 引用文献

- 1) M. Kumagai and M. Nagano, "New Development of Multi Component Substrate", Proceedings of the Fifth International Microelectronics Conference, p22 (1988)
- 2) H. Yamamoto, T. Ogasawara, T. Nakamura, Y. Watanabe and S. Fujiwara, セラミックス論文誌, 97 (7), 706-9 (1989)
- 3) R. Wernicke, Advances in Ceramics, 7, 261-71, The American Ceramic Soc. (1981)
- 4) P. E. C. Franken, M. P. A. Vieggers and A. P. Gehring, J. Am. Ceram. Soc., 64, 687-90 (1981)
- 5) M. Fujimoto and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 68 (4), 169-73 (1985)
- 6) H. D. Park and D. A. Payne, Advances in Ceramics, 7, 242-53, The American Ceramic Soc. (1981)
- 7) N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, J. Electrochem. Soc., 128 (8), 1762-69 (1981)
- 8) U. Balanchandran, N. G. Error, J. Mat. Sci., 17, 2133-40 (1982)
- 9) Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda and Ikuo Nagasawa, Jpn. J. appl. phys. 16, 1361-1368 (1977)
- 10) Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda and Ikuo Nagasawa, J. Appl. Phys. 50, 4475-4476 (1976)
- 11) S. M. Sze "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, Inc. 2nd Edition, 379
- 12) S. Shibagaki, K. Ito, J. Tanaka, H. Haneda and S. Shirasaki, J. Ceram. Soc. Japan, 100 [6], 780-783 (1992)
- 13) C. Akita, M. Fujimoto, K. Ito, S. Shibagaki, H. Okushi, H. Haneda, J. Tanaka, J. Appl. Phys. 74 (4), 2669-2673 (1993)

### 4.6.2 還元処理による Mg-Ti-O 系セラミックスの相・微構造の変化

#### 4.6.2.1 はじめに

本節では、セラミックス界面の要素研究の一つとして、非平衡状態下の相変化について検討する。

Mg-Ti-O 系セラミックスは、チタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウムと違って、還元処理して応用された例は少なく、これまで還元雰囲気下での相関係が十分に検討されていない<sup>1)2)3)4)</sup>。Mg-Ti-O 系については、二つの状態図が報告されている<sup>3)</sup>。それらの結果によれば、Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, MgTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の各相は固溶しないとされている。一方、フローティングゾーン法によって、状態図を調べる研究が行われ、MgTiO<sub>3</sub>はTiO<sub>2</sub>領域で一部固溶することが示されている<sup>5)6)</sup>。

本研究では、還元雰囲気下の相変化を非平衡状態の視点から調べることを目的として、還元処理にともなう MgTiO<sub>3</sub>セラミックスの相変化について検討した。その結果を基に、結晶相と微構造変化の関係について考察した。

#### 4.6.2.2 結果及び考察

##### (1) 粉末 X 線回折

図4.6.7に粉末 X 線回折の測定結果を示す。図の最下段(a)は大気中、1600℃で4時間、焼結した試料の結果である。この試料は、イルメナイト単相であり、比抵抗率は $10^{10} \Omega \cdot m$ 以上の絶縁体であった。

次に、試料(a)を Ar/H<sub>2</sub>の還元ガス中、1200~1600℃

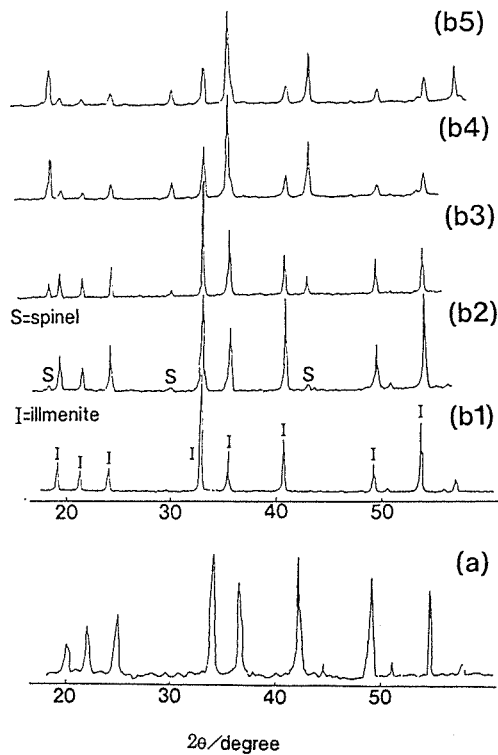


Fig. 4.6.7 X-ray diffraction patterns of  $\text{MgTiO}_3$  powders.

- (a): sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$   
 (b1): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1200^\circ\text{C}$   
 after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b2): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1300^\circ\text{C}$   
 after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b3): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1400^\circ\text{C}$   
 after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b4): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1500^\circ\text{C}$   
 after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b5): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1600^\circ\text{C}$   
 after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ .

の各温度で還元した。得られた試料の粉末X線回折の結果を(b1)～(b5)に示す。図4.6.7のように、 $1200^\circ\text{C}$  (b1)で還元しても試料はイルメナイト単相であるが、還元温度を $1300^\circ\text{C}$  (b2)～ $1600^\circ\text{C}$  (b5)と上昇するにしたがって、イルメナイト相の他にスピネル相が生成し、その量が多くなる。

スピネル相の生成割合を、スピネル(220)とイルメナイト(104)のX線ピーク強度比から評価した。結果を表4.6.1に示す。還元処理の温度が $1200$ ,  $1300^\circ\text{C}$ の範囲では、ほとんどスピネル相は生成していないが、温度が $1500$ ,  $1600^\circ\text{C}$ と上昇すると、スピネル相が多量に生成することが分かる。このように、還元温度を上昇すると、イルメナイト相が分解して、スピネル相と

Table. 4.6.1 Ratio of XRD peak ( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  (200)/ $\text{MgTiO}_3$ (104)).

The samples were sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$  and fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at various temperatures.

Temperature( $^\circ\text{C}$ )	1200	1300	1400	1500	1600
Spinel(220) illmenite(104) (%)	0	2	6	32	42

の混合相になる。 $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ の温度処理により、試料の電気抵抗率は $2\sim 15\ \Omega\cdot\text{m}$ と上昇した。

## (2) 焼成した試料の組織観察

### — 光学顕微鏡写真及びSEM写真—

図4.6.8に、 $1600^\circ\text{C}$ で4時間焼結した試料の光学顕微鏡写真を示す。(a)還元ガス( $\text{Ar}/\text{H}_2=90/10$ )中、(b)大気中で焼結した試料、それぞれ鏡面研磨してある。図のように、還元ガス中で焼結すると粒成長が抑制され、粒径は約 $20\ \mu\text{m}$ であった。また粒子間に数 $\mu\text{m}$ の空孔が観察され、密度が高くなかった。これに対して、大気中で焼結すると、平均粒径が $70\sim 80\ \mu\text{m}$ になり、粒成長が起きた。焼結密度も高くなり、 $97.0\sim 97.5\%$ になった。

図4.6.9は、大気中で焼結した試料(a)を、さらに各温度で還元した試料の光学顕微鏡写真である。右側の三つの写真が、(b1) $1200^\circ\text{C}$ 、(b2) $1400^\circ\text{C}$ 、(b3) $1600^\circ\text{C}$ で還元した結果である。

$1200^\circ\text{C}$ で還元した試料は、大気中で焼結した試料の組織とほとんど同じである。しかし、還元温度を上げると、組織が徐々に変化し始め、 $1400^\circ\text{C}$ では、コントラストの異なる相が、気孔及び結晶粒界近傍から発生し始める。さらに $1600^\circ\text{C}$ になると、 $1400^\circ\text{C}$ では灰色に見えていた部分が大きく成長し、体積の大部分を占めるようになる。

粉末X線の結果から、還元温度を上昇させると、スピネル相の生成割合の方が高くなることを示した。その結果を考慮すると、図4.6.9で灰色に見える部分がスピネル相であり、白く見える部分がイルメナイト相であると結論される。実際、 $1400^\circ\text{C}$ で還元した試料のSEM観察及びEDXの線分析を行なうと図4.6.10のようになり、図で灰色に見える部分でMgが増加し、Tiが減少している。したがって、この灰色の部分がスピネル相であることが分かる。

また、相分離した2相の平均組成を、電子ビーム径

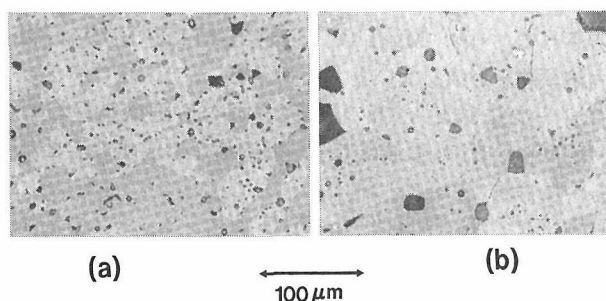


Fig. 4.6.8 Optical Microscope pictures of cross sections of  $\text{MgTiO}_3$ .

- (a): sintered in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b): sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$ .

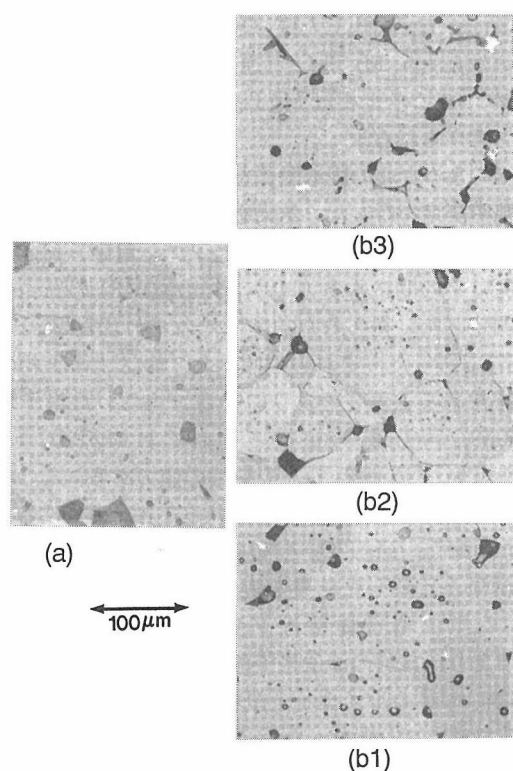


Fig. 4.6.9 Optical Microscope pictures of cross sections of  $\text{MgTiO}_3$ .

- (a): sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b1): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1200^\circ\text{C}$  after sintering,  
 (b2): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1400^\circ\text{C}$  after sintering,  
 (b3): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1600^\circ\text{C}$  after sintering.

を広げてEDXで分析した結果、イルメナイト相とスピネル相の全体として、MgとTiの量比は還元しても変化していなかった<sup>7)</sup>。

### (3)還元過程での相変化

#### —二相の固溶関係—

試料内の組成変動を詳細に調べるために、還元処理を行なった後の試料のSEM観察とEDX分析を行なった。図4.6.11に、(a)  $1600^\circ\text{C}$ 、(b)  $1400^\circ\text{C}$ で還元処理した試料の切断研磨面のSEM像を示す。イルメナイト相が粒内で分解して、スピネル相が生成している。一般に、粒内で相分離する時には、結晶構造が配向していることが多いが<sup>8),9)</sup>、本系でも配向していると考えられる。

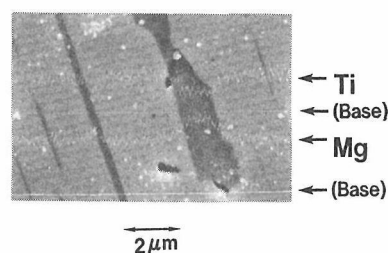


Fig. 4.6.10 SEM photograph and EDX line analysis of  $\text{MgTiO}_3$  fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  at  $1400^\circ\text{C}$  after sintering in air at  $1600^\circ\text{C}$ .

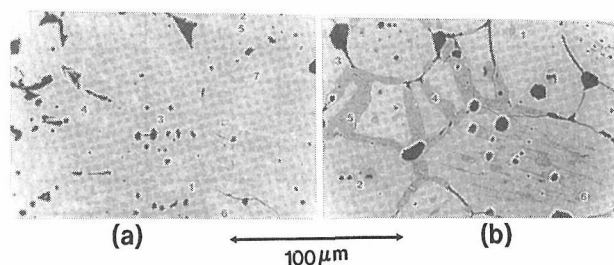


Fig. 4.6.11 SEM photographs the cross sections of  $\text{MgTiO}_3$ .

S stands for Spinel and I stands for Illmenite.

- (a): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1600^\circ\text{C}$  after sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$ ,  
 (b): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at  $1400^\circ\text{C}$  after sintered in air at  $1600^\circ\text{C}$ .

EDX 分析(ZAF 解析)した結果を表4.6.2に示す。Mg/Ti 比は図(a)のイルメナイト相で0.96~0.90, スピネル相で1.49であった。また, 図(b)のイルメナイト相では0.70~0.84, スピネル相で1.23~1.25であった。(b)の方が定比から大きくずれている。

まず, イルメナイト相のMg/Ti 比が(a)と(b)で異なっている点であるが, これは, X線回折では単相に見えるものの, (b)では $\text{MgTiO}_3$ (イルメナイト)に $\text{Ti}_2\text{O}_3$ (コランダム)が固溶しているためと考えられる。次に, スピネル相でもMg/Ti 比が(a)と(b)で異なっている。これは,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (スピネル)に $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ (逆スピネル)が固溶した相が存在するためと考えられる。

このように, イルメナイトとスピネルの各相は固溶する可能性が考えられる。そこで, その考えに基づいて, 次のような相分離のメカニズムを提案する。

還元ガス中で試料を熱処理すると, Ti イオンの一部が還元されて, 4 価から 3 価に変化する。1400℃, 1600℃と還元処理の温度を上昇すると, 3 価イオンの割合が上昇する。その結果, イルメナイトの一部が分解して $\text{Ti}_2\text{O}_3$ を生じる。この $\text{Ti}_2\text{O}_3$ は残っているイル

メナイトと反応して $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ (逆スピネル)を生成する。一方, もう一方の過剰な $\text{MgO}$ も,  $\text{MgTiO}_3$ と反応して $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ (スピネル)を形成すると考えられる。結果としてできた2つのスピネル相,  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ と $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , は固溶すると考えられる。また, 析出した $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の一部はイルメナイト $\text{MgTiO}_3$ と固溶する考えられる。

イルメナイト相の固溶関係を明らかにするため, 格子定数の精密測定を行った。結果を表4.6.3に示す。内部標準としてSiを用いた。イルメナイト相の格子定数は $a_0=0.5059\text{nm}$ ,  $c_0=1.3890\text{nm}$ であった。この値は, それぞれ $\text{MgTiO}_3$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の中間値である。したがって, この結果は $\text{MgTiO}_3$ 中に $\text{Ti}_2\text{O}_3$ が固溶する可能性を支持している。また,  $\text{MgTiO}_3$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 単相の単位格子の体積を測定結果と比較した結果を表4.6.3の右に示す。 $\text{MgTiO}_3$ と $\text{Ti}_2\text{O}_3$ の単位格子体積は, それぞれ $V_i=0.3074\text{nm}^3$ と $V_c=0.3124\text{nm}^3$ であるが, 固溶していると思われる単位格子体積は $0.3079\text{nm}^3$ である。固溶体の体積は, わずかに増加しているがイルメナイトに近く, イルメナイト構造を維持していると思われる。 $a_0$ がイルメナイト単相より増加し,  $c_0$ が減少したため, 体積が余り変化しないと考えられる。

Table. 4.6.2 [Mg]/[Ti] ratio measured by the EDX spot analysis on the Fig. 4.6.11 samples.

(a): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at 1600℃  
after sintering in air at 1600℃.  
(b): fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at 1400℃  
after sintering in air at 1600℃.  
Numbers ((a)1~7 and (b)1~6) correspond to the points in Fig. 4.6.11.

Fig.4.6.11 (a)	Mg(atomic%)	Ti(atomic%)	Mg/Ti
1. (illmenite 1)	19.2	20.6	0.932
2. (illmenite 2)	18.8	20.8	0.904
3. (illmenite 3)	20.0	20.8	0.962
4. (spinel 1)	25.0	16.7	1.50
5. (spinel 2)	24.9	16.7	1.49
6. (spinel 3)	25.0	16.7	1.50
7. (spinel 4)	25.0	16.7	1.50
Fig.4.6.11 (b)	Mg(atomic%)	Ti(atomic%)	Mg/Ti
1. (illmenite 1)	15.9	22.7	0.700
2. (illmenite 2)	18.0	21.4	0.841
3. (illmenite 3)	17.3	21.8	0.794
4. (spinel 1)	22.6	18.3	1.23
5. (spinel 2)	22.7	18.2	1.25
6. (spinel 3)	22.6	18.3	1.23

一還元過程で生じる相変化の過程一

図4.6.12に, 表4.6.2のEDX点分析の結果を $[\text{Mg}]/([\text{Mg}]+[\text{Ti}])$ の比に換算して示す。図の上がスピネル相の変化, 下がイルメナイト相の変化を表わしている。エラーバーはEDX分析の, 場所によるバラツキを表わしている。

図4.6.12のように, 還元温度が高くなると, スピネル相では逆スピネル相( $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ )に対して正スピネル相( $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ )の割合が上昇する。すなわち, 温度が

Table. 4.6.3 Lattice parameters of  $\text{MgTiO}_3$  solid solution.

The sample was sintered in air at 1600℃ and fired in  $\text{Ar}/\text{H}_2$  gas at various temperatures.

	$a_0(\text{nm})$	$c_0(\text{nm})$	volume of unit cell ( $\text{nm}^3$ )
$\text{MgTiO}_3$	0.5054	1.3898	0.3074
$\text{Ti}_2\text{O}_3$	0.5139	1.3659	0.3124
Present Results	0.5059	1.3890	0.3079

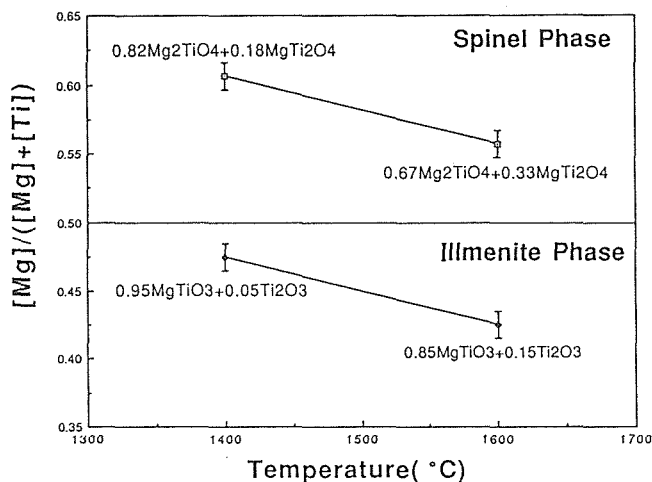


Fig. 4.6.12 ([Mg]/[Mg]+[Ti]) ratio of MgTiO<sub>3</sub> fired in Ar/H<sub>2</sub> gas at 1400, 1600°C after sintered in air at 1600°C.

1400℃の試料では逆スピネル/正スピネルの比が0.82/0.18であるが1600℃では0.67/0.33となる。温度が上昇するにつれて、3価のTiが増えることに対応している。

また、イルメナイト相でも、温度を上昇するにともなって、MgTiO<sub>3</sub>/Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶の割合が変化する。1400℃では0.82/0.18であるが、1600℃では0.67/0.33になり、同じく3価のTiの割合が上昇している。このように、還元温度に応じて3価のTiの割合が上昇し、イルメナイト相とスピネル相のそれぞれ固溶割合が変化することが明らかになった。

#### 4.6.2.3 おわりに

大気中で焼結したMgTiO<sub>3</sub>(イルメナイト相)を還元ガス中で処理すると、MgTiO<sub>3</sub>とTi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の固溶体(イルメナイト相)、及びMgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とMg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>の固溶体(スピネル相)の2相混合組織に変化することが明らかになった。この変化は還元により、Tiの一部が4価か

ら3価に変化したことによる。非平衡熱力学の化学反応パスによる解析結果については、現在投稿中であり出版後の論文を参照にされたい。

謝辞 本研究は、住友金属工業(株)の柴垣茂樹氏および日本油脂(株)の伊藤憲治氏との共同研究として進められた。ここに、心からの感謝の意を表わしたい。

#### 引用文献

- 1) 岡崎 清, “セラミック誘電体工学(第3版)”, 学献社(1983), pp.276~280
- 2) 和久 茂, “チタン酸バリウムの研究”, (1962-11) 通研第2回研究発表会論文(1962)
- 3) 進藤 勇, “Applications of the floating zone technique in phase equilibria study and in single crystal growth”, (1980) 東北大学学位論文
- 4) 一ノ瀬昇, 塩崎忠著, “エレクトロセラミックス, (セラミックスサイエンス シリーズ2)”, 技報堂出版(1984), pp.101
- 5) L. W. Coughanour and V. A. Deprosse “Phase Equilibria in the System MgO-TiO<sub>2</sub>”, J. Research Natl. Bur. Standards, 51, 85 (1953)
- 6) F. Massazza and E. Sirchia “Il sistema MgO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>” Chime. Ind. (Milan), 40, 376 (1958)
- 7) 柴垣 茂樹, 伊藤 憲治, 羽田 肇, 菱田 俊一, 田中 順三, 白崎 信一, “Mg-Ti-O系の焼結”, 日本化学会(関東支部主催)第1回「固体の反応性」討論会(1990) pp45-47
- 8) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, “セラミックス材料科学入門(基礎編)(第4版)”, 内田老鶴圃(1987), pp415-424
- 9) G. P. Wirtz and M. E. Fine, “Precipitation and Coarsening of Magnesioferrite in Dilute Solutions of Iron in MgO” J. Am. Ceram. Soc., 51, 402 (1968)

## 第5章 残された問題と将来の展望

最後に、今後のバイオセラミックス—特に人工骨—の展望について述べる。

我が国の人口の高齢化は今も進行している。そして、2010年には65歳以上の高齢者が全人口の20%をこえる。それ以降、高齢者人口割合はほぼ一定になり、安定した高齢社会になると予想されている。したがって、21世紀には、福祉医療の高度化に対する社会ニーズはますます高くなるであろう。骨粗しょう症、骨欠損、歯槽骨治療などが増加するため、人工骨材料の研究は福祉医療に関係して一層重要になる。

そこで、今後の研究方向について、生体活性な人工骨材料の創製の視点から考えてみたい。

### 5.1 無機素材の制御

人の歯は、乳歯から永久歯に生えかわるとその後は変わらない。しかし、人の骨はいつも生まれかわっている。およそ3ヶ月を周期にして少しずつ変わっていき、何年かたつと全く新しい骨に変わる。それゆえ、骨は生きているといえる。

歯の表面はエナメル質である。組成は炭酸イオンが少なく、構造も結晶質で溶けにくい。歯は生えかわらないから丈夫な材質である必要がある。ところが、骨は丈夫なだけでは駄目である。成長に応じて少しずつ変化する必要がある。それゆえ、骨の成分には炭酸イオンが多く含まれていて、歯のエナメル質より溶けやすくなっている。

したがって、自然の骨に変わっていく生体活性な人工骨を作ろうとすると、まず無機素材の溶けやすさをコントロールすることが重要である。特に炭酸イオンの量と結晶中での状態を制御する新しい技術の開発が求められている。

### 5.2 有機無機複合化

生物進化の視点から骨をみると、その原形は5億年前の無顎類にまでさかのぼることができる。無顎類は魚によく似た生物である。この生物はアスピディンと呼ばれる鱗みtainな硬組織をもっていた。アスピディンは、サメなどの軟骨魚類に進化すると硬い表皮とか歯にかわっていった。

さらに進化が進んで硬骨魚類になった時点で、硬組

織は身体内部に取りこまれて、硬い内骨格になった。それと同時に、骨の中にそれまでの生物には全く存在しなかった「骨髄組織」が新たに誘導された。このような視点から生物進化を見ると、骨は進化の過程をとおり、自然にしかも機能的に生体内に取りこまれていったようにみえる。

結果として得られた我々人類の骨は有機・無機複合体である。つまり「コラーゲンというタンパク質を主成分にした有機物」と「アパタイトに類似した無機質」との複合体である。その重量比はおよそ3対7である。大きさはタンパク質が300nmで、無機結晶がそれより小さい50nmである。骨は典型的な「有機・無機ナノコンポジット」といえる。しかも、このナノコンポジットの中ではタンパク質分子と無機結晶は配向している。このような組成・構造の結果として、骨は硬くて柔らかいという独特な性質をもつにいたった。

骨で実現された有機・無機複合化は偶然にできたものではないであろう。それぞれの材料素材がもっている独自な性質の組み合わせの結果として必然的に実現されたと考えられる。したがって、複合化の基本として有機・無機相互作用を理解することが新しい技術開発につながると期待される。

### 5.3 表面解析：有機物との相互作用

アパタイトの表面は有機官能基や生体高分子と相互作用を起こしやすい。

この化合物には数種類の結合が存在している。つまり、① $\text{PO}_4$ イオンの内部は共有結合的である、②そしてそのイオン全体はCaやOHとイオン結合で結ばれている、③イオン結合には少し共有結合性が入っていてその割合はCa- $\text{PO}_4$ 、Ca-OHで微妙に違っている、④OHイオンはC軸に沿って一列に並んでおり、OH-OH間には水素結合が存在する、などである。

一言でいえば、アパタイトの中にはかなり強い共有結合、かなり強いイオン結合、さらには水素結合といった性質の異なる化学結合が空間的に入りくんで分布している。

このため、アパタイトは有機物に対して豊かで複雑な反応をとることができる。表面は有機物になじみやすく、生物とも相性がよい。この不思議な性質を理解

するためには、有機・無機ヘテロ界面の研究をおこなう必要があろう。現在、有機単分子膜(LB膜など)を作製する技術が簡便に利用できる段階にあり、バイオミルラリゼーションの一層の理解が必要と考えられる。

#### 5.4 生体活性な人工骨の開発

アパタイトを生物の栄養素材として見直すと、各成分が生命活動にとって必要不可欠な成分であることがわかる。

Caイオンは細胞から神経にいたる各領域で情報伝達に関係している。つまり、生物が個体として生き残るために必要な情報伝達をになっている。

PO<sub>4</sub>イオンは遺伝子(デオキシリボ核酸—DNA—)の構成成分である。生物の種族保存に必要な遺伝情報の伝達を支えている。また、生体のエネルギー保存・放出は、リン酸同士が結びついたリン酸エステル結合の特異な反応特性をうまく利用している。

このように、生体骨の各成分は情報伝達・エネルギー保存といった生命活動に不可欠な材料効果をもっ

ている。この結果、骨は構造材料として単に生体を保持するだけでなく、生体に働きかけて細胞分化を引き起こす生体活性な特徴をしめすと考えられる。この材料では、有機栄養素材や薬剤を複合化することによりさらに生体活性を高めることができると予想され、生体活性の高度化が重要な目標になっている。

#### 5.5 最後に

貝は、身体の中で貝殻や真珠をつくる。人は、身体の中で骨や歯をつくる。このようなバイオミネラリゼーションは主に細胞のはたらきによって実現されている。しかし、それを要素分解的にみるとまったく人知が及ばない領域でもない。今後、バイオミネラリゼーションの要素分解的な研究をすすめることによって、複合化技術の一層の高度化を試みる必要がある。

アパタイトは、医学応用としては、将来、人工骨からドラッグデリバリー(薬物徐放剤)、組織培養容器、人工臓器への展開が期待される。人工骨の研究開発をすすめることにより、骨粗しょう症をはじめとした多くの医学貢献ができることを期待したい。



## 第6章 研究発表

### 6.1 研究論文

- 田中滋, 田中順三, “Isothermal Capacitance Transient Spectroscopy of Grain-boundary Interfacial States in Beryllium Oxide-Doped Silicon Carbide Ceramics”, J. Am. Ceram. Soc., 74, 10, 2675 (1991).
- 渡辺明男, 羽田肇, 池上隆康, 田中順三, 白崎信一, “Solid State Bonding of SrTiO<sub>3</sub> Singel Crystals Using HIP”, Proceedings of The Second Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, 11 (1991).
- 渡辺明男, 羽田肇, 池上隆康, 田中順三, 守吉佑介, 白崎信一, “HIP of ZnO”, Proceedings of the Third International Conference, 10 (1991).
- 大橋直樹, 井川博行, 福長脩, 小林美智子, 田中順三, “Carrier Behavior in the T<sup>\*</sup>-phase of (Ln<sub>1-x-y</sub>, Ln'<sub>x</sub>, Sr<sub>y</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4-δ</sub>”, Physica, C177, 377 (1991).
- 吉本護, 鯉沼秀臣, 橋本拓也, 田中順三, 田辺勢津久, 曾我直弘, “<sup>151</sup>Eu Mossbauer Spectroscopy and Structure of the electron-doped (Eu, La)<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> superconductor”, Physica C181, 284 (1991).
- 羽田肇, 田中順三, “SIMSとSAMによる粒界の研究”, 表面科学, 12, 353 (1991).
- 田中順三, 秋田千芳, 谷口尚, “オージェ電子分光法によるセラミックスの評価”, セラミックス, 26, 509 (1991).
- 秋田千芳, 藤本正之, 羽田肇, 田中順三, “マンガン亜鉛フェライトセラミックス粒界のオージェ電子分光”, 分析科学, 40, 867 (1991).
- 羽田肇, 田中順三, “インテリジェントマテリアルの設計・創製—複合材料設計—”, インテリジェントマテリアル, (インテリジェント材料フォーラム企画委員会) 66 (1991).
- 田中順三, 田中滋, “セラミックス粒界の分光学的評価”, センサ技術, 49 (1991).
- 渡辺明男, 田中順三, “セラミックス系インテリジェント構造材料の創製”, 工業材料, 39, 118 (1991).
- 小野晃, 竹ノ内智, 石澤芳夫, “Study of the reaction of Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> with Air at roon teperature”, Jpn. J. Appl. Phys, 30, L464 (1991).
- 広田和士, 長谷川安利, “Preparation of Calcium-Deficient Hydroxyapatite-Matel Composites”, Material Science Monographs, 69, 137 (1991).
- 金澤孝文, 梅垣高士, 山下仁大, 門間英毅, 平松立志, “Effects of Additives on Sintering and Some Properties of Calcium Phosphates with Various Ca/P-ratios”, J. Mater. Sci., 26, 2, 417 (1991).
- 門間英毅, “アパタイト系セメントの水和硬化性におよぼすセッコウ添加の影響”, 石膏と石灰, 233, 20 (1991).
- 牧島亮男, 三友讓, 門間英毅, “Materials Design of Glass and Development of Improved Expert System”, Comput. Aid. Innov. New Mater., 891 (1991).
- 三友讓, 牧島亮男, 門間英毅, 池上隆康, “Expert System for the Development of Silicon Nitride Ceramics”, Comput. Aid. Innov. New Mater., 903 (1991).
- 西川治光, 門間英毅, “水酸アパタイトを用いたトリクロロエチレンガスの酸化的接触分解”, 日本化学会誌, 11, 1562 (1991).
- 門間英毅, 牧島亮男, “Expert System for Material Design of Bioactive Water-setting Cement”, Phosphorus Res. Bull., 1, 173 (1991).
- 柴垣茂樹, 伊藤憲治, 羽田肇, 田中順三, 白崎信一, “Phase and Microsturucture of Mg TiO<sub>3</sub> Ceramic Fired in Reducing Atomosphere”, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 1241 (1992).
- 石垣隆正, 田中順三, 佐藤忠夫, 守吉祐介, M. I. BOulos, “Modification of Titanium Carbide Powders in R. F. Induction Plasma”, Proc. Jpn. Symp. Plasma Chem., 5, 251 (1992).
- 伊崎暢, 羽田肇, 渡辺明男, 内田芳重, 田中順三, 白崎信一, “Effects of Mn Ions on the Piezoelectric Property of (PB, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub>”, Jpn. J. Appl. Phy., 31, 3045 (1992).
- 渡辺明男, 羽田肇, 池上隆康, 田中順三, 守吉佑介, 白崎信一, 山本泰生, “HIP of ZnO”, HOT ISOSTATIC PRESSING (Elsevier Applied Science), 105 (1992).
- 羽田肇, 伊藤憲治, 田中順三, 三橋武文, 白崎信一, “Grain Boundary Analysis of Functional Ceramics by Sims”, Proceedings of the International Symposium

- on Material Chemistry in Nuclear Environment, 287 (1992).
- 柴垣茂樹, 伊藤憲治, 秋田千芳, 羽田肇, 菱田俊一, 田中順三, 白崎信一, “ $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系コンデンサの粒界の伝導特性”, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 6, 780 (1992).
- 柴垣茂樹, 伊藤憲治, 羽田肇, 田中順三, 白崎信一, “還元ガス中処理による $\text{MgTiO}_3$ セラミックスの相・微構造の変化”, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 1261 (1992).
- 田中滋, 高橋研, 秋田千芳, 大串秀世, 和田芳樹, 田中順三, “Grain-boundary Interfacial States in  $\text{BeO}$  doped  $\text{SiC}$  Ceramics: Photoisothermal Capacitance Transient Spectroscopy”, J. Appl. Phys., 71, 8, 3836 (1992).
- 大橋直樹, 寺本吉伸, 井川博行, 福長脩, 田中順三, “Metal-Semiconductor Transition in Oxygen-Deficient Layered Provkite compounds of  $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10-\delta}$ ”, J. Solid State Chem., 97, 2, 434 (1992).
- 吉武一城, 境幸二, 岩田幹人, 友影肇, 宮本徳夫, 田中順三, 田中滋, 秋田千芳, “一定容量過渡電圧法を用いた半導体セラミックス界面準位の評価”, 平成4年度電気関係学会九州支部連合大会論文集, (1992).
- 田中順三, 池上康隆, “無機材系インテリジェント構造材料の研究動向”, 金属, 62, 4, 61 (1992).
- 小野晃, “Preparation of new perovskite-type oxides  $\text{Ba}_{2.5}\text{Nb}_{1.5}\text{CuO}_{7.25}$  and  $\text{Sr}_3\text{Ta}_2\text{CuO}_9$ ”, J. Mater. Sci. Lett, 11, 114 (1992).
- 小野晃, “High-pressure synthesis of perovskite-derived compounds in the  $\text{Sr-Y-Cu-O}$  system”, Physica C, 198, 287, 292 (1992).
- 小野晃, “Superconductivity in  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{YCu}_3\text{O}_z$  prepared at 2 GPa”, Physica C, 200, 296, 300 (1992).
- 小野晃, 堤正幸, “Superconductivity in  $\text{Sr}_2\text{RCu}_3\text{O}_z$  ( $\text{R} = \text{Dy, Ho, Er, Tm and Yb}$ )”, Physica C, 204, 43, 49 (1992).
- 門間英毅, “Thermal Behavior of Octacalcium Phosphate Intercalated with  $\beta$ -Dihydromuconate”, Seramikkusu Ronbunshi, 100, 4, 373 (1992).
- 門間英毅, “Hydraulic Properties of Apatitic Cement Mixed with Calcium Sulfate Dihydrate”, Apatite, 1, 179 (1992).
- 門間英毅, “Characterization of Electrolytically Deposited Calcium Phosphates”, Phosphorus Res. Bull., 2, 21 (1992).
- 門間英毅, “バイオセメント材量設計支援エキスパートシステム”, 科振費研究課題「セラミックス系物質知識ベースシステムの開発」研究報告書, 46 (1991).
- 池上隆康, 松田伸一, 三橋武文, 三友護, 渡辺明男, 門間英毅, “インテリジェントセラミックスの開発”, 先端技術ハイライト, 98, 1 (1991).
- 門間英毅, “アパタイト系バイオセラミックス”, 工業材料, 39, 14, 62 (1991).
- 門間英毅, “ジカルボン酸複合アパタイト系層間化合物”, 石膏と石灰, 237, 38 (1992).
- 門間英毅, “セラミックス系インテリジェント材料による治療”, 科振費研究課題「生体機能模倣型インテリジェント材料の創製と利用に関する調査」報告書, 24 (1992).
- 門間英毅, “アパタイト系バイオセラミックスに関する現状と動向”, 科振費研究課題「生体機能模倣型インテリジェント材料の創製と利用に関する調査」報告書, 149 (1992).
- 門間英毅, “新しいゾルーゲル前駆体からのハイドロキシアパタイトの生成とディップコーティング”, PHOSPHORUS LETT., 15, 13 (1992).
- 門間英毅, “Calcium Adipate Hydrogen Phosphate Hydrate (新化合物)”, Powder Diffraction File SET42-1798 (1992).
- 門間英毅, “Calcium Succinate Hydrogen Phosphate Hydrate (新化合物)”, Powder Diffraction File SET 42-1799 (1992).
- 田中順三, 羽田肇, 菱田俊一, 渡辺明男, 秋田千芳, 大橋直樹, 田中滋, “Interfacial Energy State of Grain Boundaries in Some Electronic Ceramics”, Interguranular and Interphase Boundaries in Materials iib' 92 (Proceeding of IIB92), 126-128, 741 (1993).
- 田中滋, 田中順三, “Chemical State Analysis of Grain Boundaries of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO}$  Varistors”, Interguranular and Interphase Boundaries in Materials iib' 92 (Proceeding of IIB92), 126-128, 109 (1993).
- 秋田千芳, 田中順三, “Auger Electron Spectroscopy of Manganese  $\text{ZiNC}$  Ferrites: Electron Beam Effect to the Grain Boundaries”, Interguranular and Interphase Boundaries in Materials iib' 92 (Proceeding of IIB92), 126-128, 105 (1993).
- 柴垣秀樹, 田中順三, “Conduction Properties of Intergranular Phase in  $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  Capacitors”, Inter-

- guranular and Interphase Boundaries in Materials iib' 92 (Proceeding of IIB92), 126-128, 117 (1993).
- 伊藤憲治, 田中順三, "Grain Boundary Properties in SrTiO<sub>3</sub> Ceramics", Interguranular and Interphase Boundaries in Materials iib' 92 (Proceeding of IIB92), 126-128, 177 (1993).
- 伊崎暢, 羽田肇, 渡辺明男, 田中順三, 白崎信一, 辻一弘, "Self Diffusion of Oxygen in PLZT Ceramics", J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 1, 133 (1993).
- 田中滋, 飽田千芳, 田中順三, "セラミックス粒界の化学結合状態", ニューセラミックス, 6, 49 (1993).
- 白川義徳, 石橋隆幸, 川辺光央, 大西宏子, 田中順三, "A Phase of CuO thin films during a reduction Process", Appl. Phys. Lett. (1993).
- 谷口尚, 田中順三, 三島修, 大沢俊一, 山岡信夫, "High Pressure Synthesis of Semiconducting Be doped C-BN Polycrystal", Appl. Phys. Lett., (1993).
- 田中滋, 秋田千芳, 大橋直樹, 河合潤, 羽田肇, 田中順三, "Chemical State Analysis of Grain Boundaries in ZnO Varistors by Auger Electron Spectroscopy", J. Solid State Chem., 105, 1, 36 (1993).
- 秋田千芳, 藤本正之, 伊藤憲治, 柴垣秀樹, 大串秀世, 羽田肇, 田中順三, "Isothermal capacitance transient spectroscopy of grain-boundary interfacial states in Bi-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics", J. Appl. Phys., 74, 4, 2669 (1993).
- 安藤寿浩, 田中順三, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 大橋直樹, 下崎新二, "Diffuse Reflectance Fourier-transform Infrared Study of the Plasma-fluorination of Diamond Surfaces using a Microwave Discharge in CF<sub>4</sub>", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89 (16), 3105 (1993).
- 谷口尚, 田中順三, "Nonlinear Current-voltage Characteristics of Be-doped Cubic-BN Polycrystals Synthesized at High Pressure", Diamond and Related Materials, (1993).
- 秋田千芳, 藤本正之, 田中順三, "ICTSによるSrTiO<sub>3</sub> セラミックスの界面準位の研究", 太陽誘電技報「NEEDS & SEEDS」, 9, 11 (1993).
- 大串秀世, 田中順三, "素機能", 金属, 63, 7, 45 (1993).
- 田中順三, 高橋研, "ナノスペースラボ", 金属, 63, 7, 59 (1993).
- 秋田千芳, 田中滋, 田中順三, "電子セラミックス粒界の評価—ICTS法の原理と応用—", ニューセラミックス, 7, 49 (1993).
- 小野晃, 堀内繁雄, "Synthesis of a new Superconductor (Cu<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>)Sr<sub>2</sub>Y<sub>1.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub> under high oxygen pressures", Physica C, 216, 165 (1993).
- 小野晃, "High-Pressure Synthesis of New Superconducting Compound CuSr<sub>2</sub>(Y, Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>", Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1599 (1993).
- 小野晃, "High-Pressure Synthesis of Mo-containing 1212 and 1222 compounds (Cu, Mo)Sr<sub>2</sub>YC<sub>u</sub>2O<sub>z</sub> and (Cu, Mo)Sr<sub>2</sub>(Y, Ce)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>", Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4517 (1993).
- 門間英毅, "アパタイト系セメントの水硬性におよぼすリン酸ハカルシウム添加の影響", 石膏と石灰, 243, 3 (1993).
- 門間英毅, "Electrochemical Deposition of Calcium-deficient Apatite on Stainless Steel Substrate", Ceramikkusu Ronbunshi, 100, 7, 737 (1993).
- 西川治光, 池田重良, 門間英毅, "Characterization of calcium deficient hydroxyapatite after the catalytic reaction with trichloroethylene vapor", J. Chem. Soc. Jpn., 66, 2570 (1993).
- 門間英毅, "電気化学的に析出させたアパタイトの形態とカルシウム欠損性", 石膏と石灰, 247, 19 (1993).
- 門間英毅, "Electrodeposition and Characterization of Calcium Phosphates Phosphorus", Phosphorus Res. Bull., 3, 13 (1993).
- 西川治光, 門間英毅, "Vapor Phase Decomposition with Dechlorination of Organic Chlorinated Compounds over Calcium-deficient Hydroxyapatite", Phosphorus Res. Bull., 3, 115 (1993).
- 柴垣茂樹, 田中順三, "SrTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系コンデンサの粒界の伝導特性", The Sumitomo Search No. 53 (1993).
- 柴垣茂樹, 田中順三, "SrTiO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系コンデンサの粒界の伝導特性", 住友金属誌第44巻第6号 (1993).
- 門間英毅, "反応性セラミックス", 「地球環境保全と生活環境快適化のためのエコマテリアルに関する基礎的調査」報告書, 194 (1993).
- 門間英毅, "単体リンの化学", 化学と教育, 41, 4, 61 (1993).
- 渡辺明男, 羽田肇, 田中順三, "ファインパウダーの現状と将来", ニューセラミックス第8巻「セラミッ

- ク微粉末技術」学献社, 1 (1994).
- 田中順三, “電子線誘起電流法 (EBIC, Electron Beam Induced Current)”, 「表面分析図鑑」 共立出版, 68 (1994).
- 田中順三, “セラミックス粒界のミクロ研究の動向”, 「新規材料と先端加工技術 (Ⅲ)」 材料開発分科会報告書 — 日本機工工業連合会, 90 (1994).
- 田中順三, “セラミックスの二次元構造”, 「セラミックスデータブック」 1994年版・工業製品技術協会, 33 (1994).
- 柴垣茂樹, 浜野明宏, 高尾哲, 田中順三, “SrTiO<sub>3</sub>半導体セラミックスに及ぼす還元ガス中の酸素分圧の影響”, J. Ceram. Soc. Japan, 102, 9, 858 (1994).
- 田中順三, “ナノスペースラボ NANO-SPACE LAB.”, 「インテリジェント材料」, 4, 3, 45 (1994).
- 田中順三, “粒界の組成分布を探る — 電子分光方と非平衡熱力学”, 「セラミックス」 日本セラミックス協会, 29, 12, 1062 (1994).
- 田中順三, 菱田俊一, 羽田肇, “Chemical Bonding State and Defect Formation at Grain Boundaries in ZnO”, Proceeding of Japan-U. S Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tsukuba Japan, 103 (1994).
- 小林和義, 川田幸広, 藤本正之, 古賀明宏, 内山豊司, 田中順三, “Defect Control on Ti-O film by MBE Method Using an Oxygen Radical Source”, Proceeding of Japan-U. S Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tsukuba Japan, 237 (1994).
- 古賀明宏, 柴垣茂樹, 小林和義, 松井良夫, 田中順三, “Preparation of ZnO Thin Films on Sapphire Substrates Using an MBE Technique”, Proceeding of Japan-U. S Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tsukuba Japan, 234 (1994).
- 大橋直樹, 福長脩, 田中順三, 磯谷順一, 足立裕彦, “Electronic Structure of Defects in Diamond Studied by a Molecular Orbital Calculation Method”, Proceeding of Japan-U. S Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics. Dec. 6-8, 1994. Tsukuba Japan, 181 (1994).
- 田中滋, 生駒圭子, 清田英夫, 田中順三, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, “Compositional Inhomogeneity of Diamond-Grown Si Substrates Evaluated by Auger Electron Spectroscopy”, Advances in New Diamond Science and Technology (Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology), 481 (1994).
- 石垣隆正, J. Jurewicz, 田中順三, 守吉祐介, M. I. Boulos, “Compositional Modification of Titanium Carbide Powders by Induction Plasma Treatment”, J. Mater. Sci. 1994.
- 田中順三, 末次寧, 広田和士, 大橋直樹, 小林和義, “アパタイトの分子軌道と AEX”, DV-X  $\alpha$  研究協会報, 7, 2, 263 (1994).
- 野洲栄治, 大橋直樹, 田中順三, 石井紀彦, 加茂睦和, 佐藤洋一郎, 清田英夫, “Hall Mobility and Carrier Concentration of Born-doped Homoepitaxially Grown Diamond (001) Films”, Diamond and Related Materials, 4, 59 (1994).
- 大橋直樹, 福長脩, 田中順三, 磯谷順一, 田中滋, “Electronic Structure of Ni-ion in Diamond studied by a DV-X  $\alpha$  method”, Advances in New Diamond Science and Technology, Fourth International Conference on New Diamond Science and Technology, 337 (1994).
- 大橋直樹, 大山孝, 井川博行, 福長脩, 田中順三, “The Effects of Cation Substitution on the properties of (La, Sr)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-type compounds”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 19A, 283 (1995).
- 竹本稔, 大橋直樹, 福長脩, 井川博行, 田中順三, “Effect of Pr-ion substitution on the superconductivity of La<sub>2</sub>SrCu<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-type compounds”, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 19A, 297 (1994).
- 広田和士, 西原克成, 田中英彦, “Pressure Sintering of Apatite-collagen Composite”, Bio-Medical Materials & Engineering, 3, 147 (1994).
- 末次寧, 広田和士, 門間英毅, “ゲル状カルシウム欠損水酸アパタイトの乾燥固化による成形態の作製”, 無機マテリアル, 1, 552 (1994).
- 末次寧, 田中順三, 谷口尚, 田中滋, 小林和義, “Molecular Orbital Calculation and Auger Electron Spectroscopy of Cubic Boron Nitrides”, Advances in New Diamond Science and Technology, 541 (1994).
- 田中滋, 高橋研, 関口隆史, 角野史郎, 田中順三, “Cathodoluminescence from fractured surfaces of ZnO Varistors”, J. Appl. Phys., 77, 8, 4021 (1995).
- 西原克成, 丹下剛, 広田和士, 藤井和子, 田中順三, 平山安彦, “Successful Development of Type Artificial Bone Marrow chamber and New Concept for Im-

- munology”, 日本アパタイト研究会, Second International Symposium on Apatite in Tokyo' 95 Abstracts, 21 (1995).
- 藤井和子, 広田和士, 末次寧, 田中順三, 金寿籠, 西原克成, “Low-temperature Sintering of Apatite and Apatite-collagen Complex”, 日本アパタイト研究会, Second International Symposium on Apatite in Tokyo' 95 Abstracts, (1995).
- 西原克成, 丹下剛, 広田和士, 藤井和子, 田中順三, “Xperimental Evolutionary Study by Means of Sintered Hydroxyapatite”, 日本アパタイト研究会, Second International Symposium on Apatite in Tokyo' 95 Abstracts, 21 (1995).
- 柴垣茂樹, 古賀明宏, 大西宏子, 横川晴美, 田中順三, “Chemical Reaction Path in Oxide Thin Film on Stainless Steel”, J. Appl. Phys., 投稿中.
- 大橋直樹, 福長脩, 磯谷順一, 田中滋, 田中順三, “The Electronic States of Ni-ions in Diamond Calculated by a Discrete Variational  $X\alpha$  Method”, 102, 857 (1995).
- 柴垣茂樹, 浜野明宏, 高尾哲, 田中順三, “Influence of the Oxygen Partial pressure in the Reducing Gas on  $\text{SrTiO}_3$  Semiconductor Ceramics”, J. Ceram. Soc. Japan Int. Edit., 102, 857 (1995).
- 大山孝, 大橋直樹, 福長脩, 井川博行, 泉富士夫, 田中順三, “Structural and electrical changes in  $\text{L}_{1.9}\text{Sr}_{1.1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$ ) systems”, PHY-SICA C, Elsevier Science B. V., 249, 293-303 (1995).
- 大橋直樹, 福長脩, 田中順三, “DV- $X\alpha$  法によるダイヤモンド中の欠陥の計算”, DV- $X\alpha$  研究協会会報, 8, 2 (1995).
- 末次寧, “水溶液浸漬した水酸アパタイト表面のXPSによる測定”, Phosphorus Letter, 28 (1995).
- 末次寧, “アパタイト構造中の炭酸基”, Inorganic Materials, 3, 48 (1995).
- 田中滋, 田中順三, “セラミックス粒界の組成と電子状態”, 日本化学会誌, 3, 217-224 (1996).
- 小林和義, 古賀明宏, 内山豊司, 田中順三, “ヘリコン波を利用した酸素ラジカル源の開発とその応用”, 太陽誘電技報「NEEDS & SEEDS」, 12, 11-16 (1996).
- 菊池正紀, 趙晟伯, 田中順三, “新しい人工骨材の開発—有機・無機複合化技術”, 投稿中.

## 6.2 特許出願

- 門間英毅 平成4. 10. 15 特願平4-302857  
アパタイト皮膜形成用電解液.
- 門間英毅 平成4. 11. 27 特願平4-341730  
カルシウム欠損アパタイト単結晶の生成法.
- 広田和士, 末次寧, 田中英彦 平成6. 9. 26  
特願平6-256194 自発的にアパタイト保護膜を生ずるインプラント用金属材料.
- 田中順三, 末次寧, 菊池正紀 特許出願中 (J66091A1) 骨誘導能ないしは伝導能を有する薬剤徐放可能な生体活性生体吸収型有機無機複合体.

## 6.3 受賞・表彰

- 門間英毅 科学技術庁長官賞 平成2. 4. 17  
「アパタイト系生体用セメントの研究」.
- 田中順三 セラミックス協会学術賞 平成7. 5. 25  
「セラミックス粒界の評価」.

---

発 行 日      平成 8 年 11 月 28 日

無機材質研究所研究報告書第 90 号  
アパタイト系化合物に関する研究

編集・発行      科学技術庁 無機材質研究所  
〒305      茨城県つくば市並木 1 丁目 1 番  
電 話      0298-51-3351  
F A X      0298-52-7449

---