

図 41 DLC(Ti N₂改質 1min) の評価出力信号とスクラッチ痕

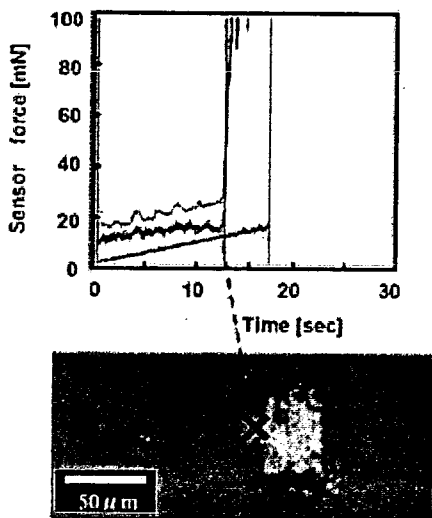


図 42 DLC(Ti N₂改質 10min) の評価出力信号とスクラッチ痕

C. 2. 6 Ball-on Disc 試験結果

SUS316、NiTi、Ti の引張試験結果を、図 43、図 44、図 45 に示す。図中の矢印は、試験時の回転方向を示している。また、図中の囲まれた部分は、剥離部分を示す。

図 43 の SUS316 は、O₂ 改質時間増加に伴い、大きな摺動性向上は確認できなかったが、未処理のものに比べると向上している。N₂ 改質では、時間とともに向上し、改質 10[min] では、ほとんど剥離がない。図 44 の NiTi は、O₂、N₂ 改質ともに改質時間増加に伴い、摺動性も向上しているが、N₂ 改質を用いたほうが安定した摺動性を持っていることがわかる。図 45 の Ti は、改質 0[min] で DLC コーティングした試料は、剥離が激しかったため Ball-on disc 試験を行うことができなかった (図 45(b))。また、O₂、N₂ 改質ともに改質時間増加に伴い、摺動性が向上している。

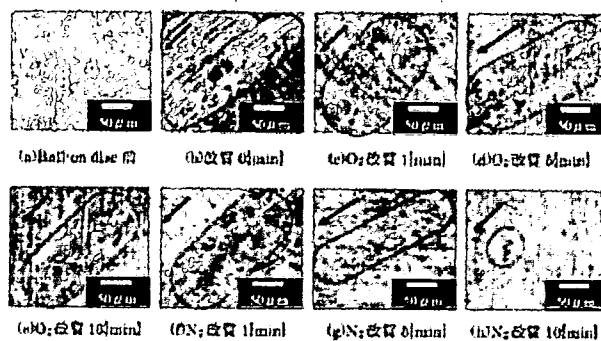


図 43 DLC(SUS316) の Ball-on disc 試験結果

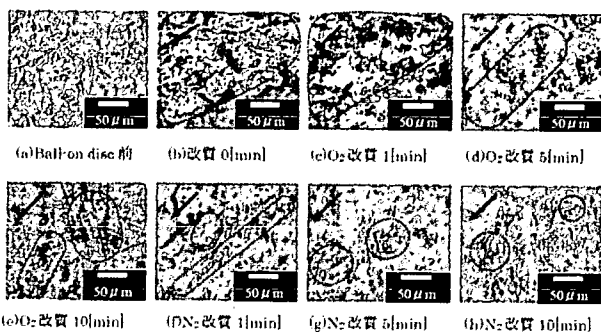


図 44 DLC(NiTi) の Ball-on disc 試験結果

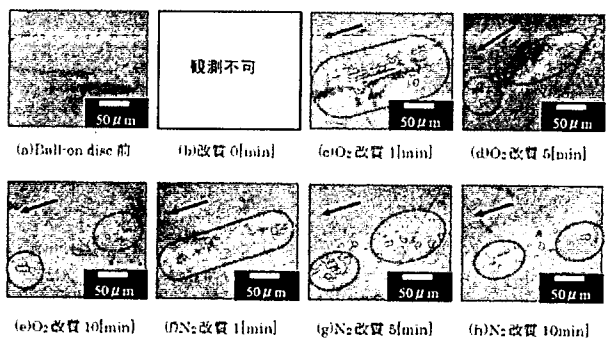


図 45 DLC(Ti) の Ball-on disc 試験結果

C. 2. 7 接触角測定結果

SUS316、NiTi、Ti の DLC 膜上の接触各試験結果を、図 46、図 47、図 48 に示し、改質処理のみの接触角を図 49、図 50、図 51 に示す。

SUS316、NiTi、Ti の結果は、すべてほぼ同一の結果となった。DLC 膜上では、O₂、N₂ 改質ともにほぼ一定の接触角をしており (図 46、図 47、図 48)、改質処理のみは、各基板未処理のものより接触角が小さくなっている (図 49、図 50、図 51)。また、Ti の改質処理なしで DLC コーティングした試料は、剥離が激しかったため接触角試験を行うことができなかった。

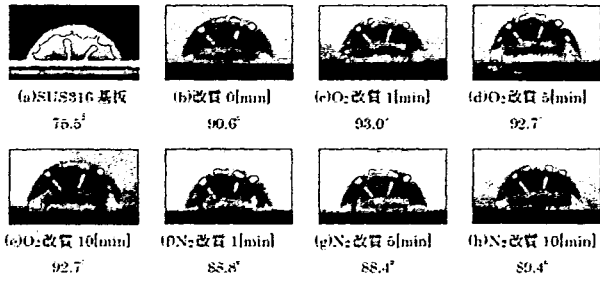


図 46 DLC(SUS316)の接触角測定結果

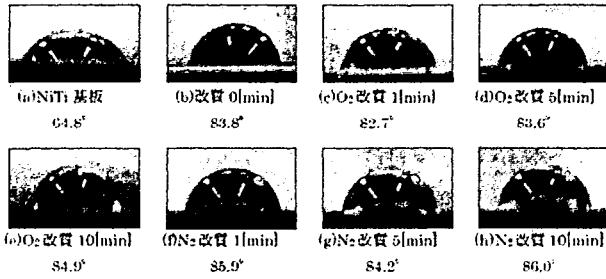


図 47 DLC(NiTi)の接触角測定結果

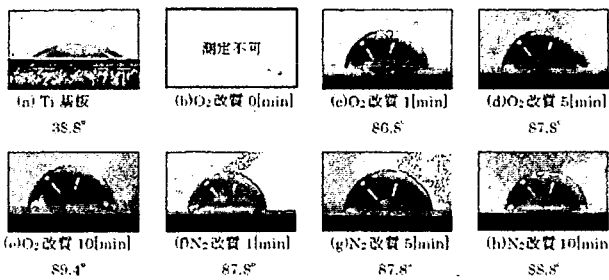


図 48 DLC(Ti)の接触角測定結果

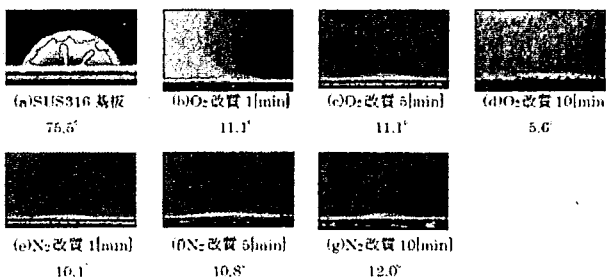


図 49 SUS316(前処理後)の接触角測定結果

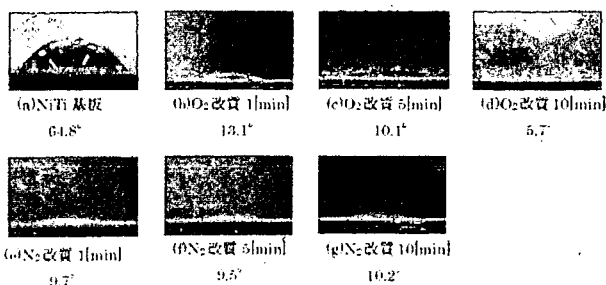


図 50 NiTi(前処理後)の接触角測定結果

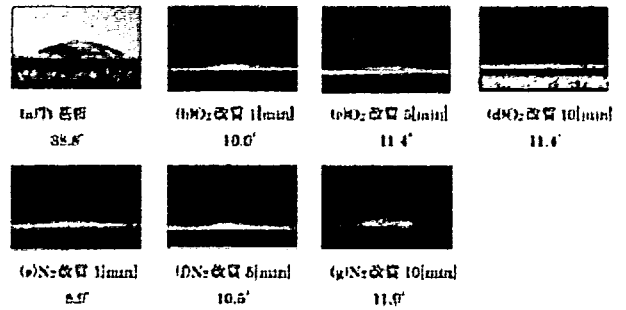


図 51 Ti(前処理後)の接触角測定結果

C. 2. 8 アルブミン吸着試験結果

シリコーンゴム及び DLC (シリコーンゴム) のアルブミン吸着量を図 52 に示す。図より、DLC 膜をコーティングすることにより、未処理のものに比べて半分以上減少する結果となった。

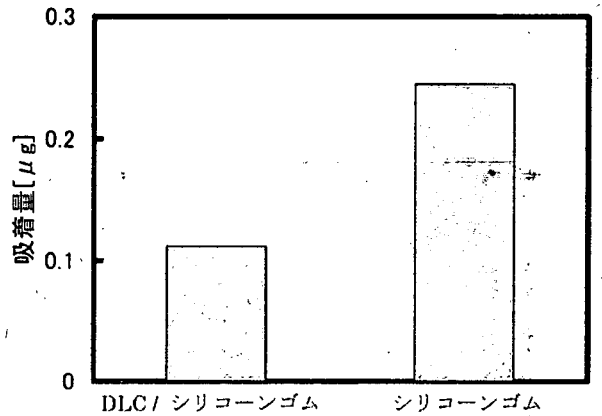


図 52 面積 1[mm²]あたりのアルブミン吸着量

D 考察

D. 1 ハイドロキシアパタイト

D. 1. 1 結晶性及び表面性状

XRD 分析より、加熱、水熱処理ともに、HA の結晶性が増加することが明らかとなった。また、チタン及びステンレス基板ともに、加熱した場合、基板からの酸化膜と考えられるピークが認められた。これは、基板が空気中の酸素と反応したためと考えられる。

SEM 観察において、両基板とも加熱では、表面性状に変化は認められなかったものの、水熱処理においては、表面に HA の結晶成長が認められた。これは、溶液中において、HA 表面が溶解と成長を繰り返したためと考えられる。

D. 1. 2 付着強度

引張試験結果より、加熱処理後、HA 薄膜と基板

との付着強度は著しく低下することが明らかとなった。これは、XRD 分析結果から見られるように、基板と HA 薄膜界面に酸化膜が生成し、この存在により、付着強度が低下すると考えられる。これにより、加熱による結晶化は、付着強度の観点から望ましくないと考えられる。

D. 1. 2 アルブミン吸着試験結果

アルブミン吸着試験の結果から、HA 薄膜がアルブミンを吸着することが明らかとなった。また、水熱処理を行うことにより、その吸着量が約 2.3 倍増加した。この理由として、SEM 画像でもわかるように、水熱処理により薄膜表面に HA 結晶が生成し、膜表面の表面積が増加したことが考えられる。

アルブミンは細胞接着抑制、血小板粘着抑制に優れており、こうした有機物を HA 表面に結合させることで、より抗血栓性に優れた HA 薄膜の作製が可能であることが示唆された。

D. 2 ダイヤモンドライクカーボン

D. 2. 1 付着強度

テープ試験、引張試験、スクラッチ試験による複数試験法により、付着強度測定を行った。

SUS316 は、 O_2 、 N_2 改質後、付着強度増加は増加した。これは、XPS 結果の結果より、 O_2 改質による Fe-OH 結合の増加、 N_2 改質による N-Cr 結合の増加により、基板表面の表面エネルギーが増加したことが考えられる。これは、接触角が改質により減少し、親水性が増加したことと一致する。

NiTi も SUS316 同様、 O_2 、 N_2 改質後、付着強度は増加するが、 N_2 改質においては、大幅に付着強度が増加した。XPS 結果より、 O_2 改質後は、Ni-O、Ti-O、O-OH 結合の増加、 N_2 改質後は、N-Ti 結合の増加が認められるものの、 O_2 改質と N_2 改質の付着強度の違いを説明することは困難である。

Ti においても、SUS 及び NiTi と同様に、 O_2 、 N_2 改質後、付着強度増加は増加した。また、Ti の場合、基板改質処理を行わなければ、DLC が基板にコーティングできないということが明らかとなった。XPS 結果より、 O_2 、 N_2 改質後では、ピークが高結合側にシフトしていることがわかり、結合がより強力なものになっていることが考えられる。さらに、 O_2 改質後は、O-OH 結合、 N_2 改質後は、N-Ti 結合などが増加しており、これらの官能基によって、付着強度が大きくなったと考えられる。

D. 2. 2 耐摩耗性評価

Ball-on Disc 試験により、DLC コーティング基板の耐摩耗性を評価した。

DLC(SUS)では、 O_2 、 N_2 改質間で摩耗に差が認められた。 O_2 改質では、未処理時に比べ耐摩耗性が向上しているが、改質時間増加に伴う耐摩耗性向上は明確に確認できない。 N_2 改質では、改質時間増加に伴い、剥離部が減少しており、改質 10[min]の時には、ほぼ剥離がない状態となり、 N_2 改質が効果的であることが明らかとなった。

DLC(NiTi)及び DLC(Ti)においても、DLC(SUS)と同様の傾向を示し、 N_2 改質の方が膜の剥離も少なく効果的であった。

D. 2. 3 DLC のアルブミン吸着

DLC の抗血栓性を間接的に評価する指標として、シリコーンゴムに DLC を蒸着し、血漿成分の一つであるアルブミンに対する吸着性を評価した。その結果、医用材料として使用されるシリコーンゴムは、DLC コーティングによりアルブミンの吸着量を 1/2 に低減されることが明らかとなった。これは、DLC の持つ化学安定性及び疎水性に起因するものと推察される。

E まとめ

本研究では、ステントの更なる高機能化を目指し、ステント表面に生体適合性及び抗血栓性に優れた HA 及び DLC をコーティングすることを目的として、各薄膜のコーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行い、以下のことが明らかとなった。

(1)HA コーティングについて

- チタン・ステンレス基板上にコーティングされた HA 薄膜は、熱処理(加熱、水熱)を行うことで薄膜の HA 結晶性が上昇した。HA 薄膜の付着強度は、加熱処理では低下するものの、水熱処理では、その付着強度は維持された。
- アルブミン吸着量測定試験の結果、HA 薄膜はアルブミンを吸着することが明らかとなり、また、水熱処理を行うことで、吸着量は 2.3 倍上昇することが明らかとなった。

(2)DLC コーティングについて

- SUS、NiTi、Ti 上への DLC コーティングが可能であった。また、基板との付着強度は、酸素及び窒素プラズマ改質を基板に施すことで、飛躍的に上昇した。
- Ball-on disc 試験の結果、プラズマ改質処理

を行うことで、DLC 薄膜の剥離を低減できることが明らかとなり、その効果は窒素改質の方が酸素改質よりも高いことが示唆された。アルブミン吸着試験結果より、シリコンゴムへ DLC を成膜することで、アルブミン吸着量が低減できることが明らかとなった。

本研究成果より、ステント表面への HA 及び DLC のコーティングは可能であり、本技術によりステント表面の更なる生体親和性、抗血栓性の付与が期待できるものと考えられる。

G. 研究発表

2. 学会発表

松本良平、尾関和秀、平栗健二、福井康裕
高分子材料への DLC 膜形成とトライボロジー評価、第3回生活支援工学系学会連合大会講演予稿集、1P1-31、P42 (2006.9.12~14)

Ryohei Matsumoto, Kazuhide Ozeki, Kenji K. Hirakuri, Yasuhiro Fukui, Tribological properties of DLC films deposited on dental and biomedical polymers, The 3rd Asia International Conference on Tribology, P453-454 (2006.10.16-19)

【平成 19 年度】

A. 研究目的

炭素系薄膜であるダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like carbon : DLC) 膜は、生体適合性、化学的安定性、低摩擦係数という優れた特性から、切削工具やハードディスクなど幅広く産業分野で応用されている。近年は、その優れた抗血栓性から、医療材料としても注目されている。

また、フッ素を添加することで、薄膜の軟化による基板への追従性の向上、疎水性上昇による組織付着防止及び抗血栓性の向上が報告されている。

本研究では、ステントグラフト表面の抗血栓性の向上及び融着装置先端部と組織部の融着防止を目的として、ステンレス及びフッ素樹脂 (PTFE) 基板表面に DLC 膜及びフッ素添加 DLC 膜 (F-DLC) の成膜を行い、その化学組成及び機械的特性の評価を行った。

B. 研究方法

B. 1 コーティング条件の最適化

スパッタリング用ターゲットには、炭素粉末を用い、様々な条件 (放電電力、放電圧力) でコーティングを行った。各条件は表 1 に示す。基板には Si 基板を用い、コーティング後、表面粗さ形状測定機にて膜厚を測定し、蒸着速度を算出した。

また、DLC構造を分析するため、コーティングした試料を、レーザラマン分光光度計 (NRS-2100、日本分光株式会社) で測定し、DLC成膜条件を割り出した。測定条件は、レーザ光波長 : 514.54[nm]、波数分解能 : 0.82[cm⁻¹]、露光時間 : 60[sec]とした。

表 1 コーティング条件

	成膜
ガス	Ar, CH ₄ , CF ₄
圧力 [Pa]	13, 30, 50
電力 [W]	300
基板距離 [mm]	45

B. 2 試料作製

基板には、PTFE (ニチアス株式会社製 ナフロンシート TOMBO-9000) 及び SUS316 (株式会社ニラコ製) 基板を使用した。各基板とも、アセトンによる 10 分間の超音波洗浄を行ったものを用いた。

DLC膜は、内部応力が高く、基板への付着強度

が低いという問題がある。そこで、本研究では、DLCコーティング前にプラズマ及びSi中間層による前処理を試み、その後にDLCコーティングを行った。膜厚はすべて0.1μmとした。また、プラズマ前処理後、前処理による基板表面の変化を分析するため、XPS分析を行った。測定にはJPS-9000MC (JEOL) を用い、X線源にMgK_α線、電圧 : 10.0[kV]、電流 : 10.0[mA]を用いた。

表 2 コーティング条件

	前処理		成膜
原料ガス	N ₂	Si スパッタ	CH ₄ , CF ₄
ガス流量 [sccm]	45	10	45
圧力 [Pa]	13~50	5	13
電力 [W]	250	100	250
基板間距離 [mm]	45	45	45
CF ₄ の割合 [%]			0, 20, 40, 60, 80

また、図 1 に作製した試料を、表 3 に各試験に用いた試料を示す。

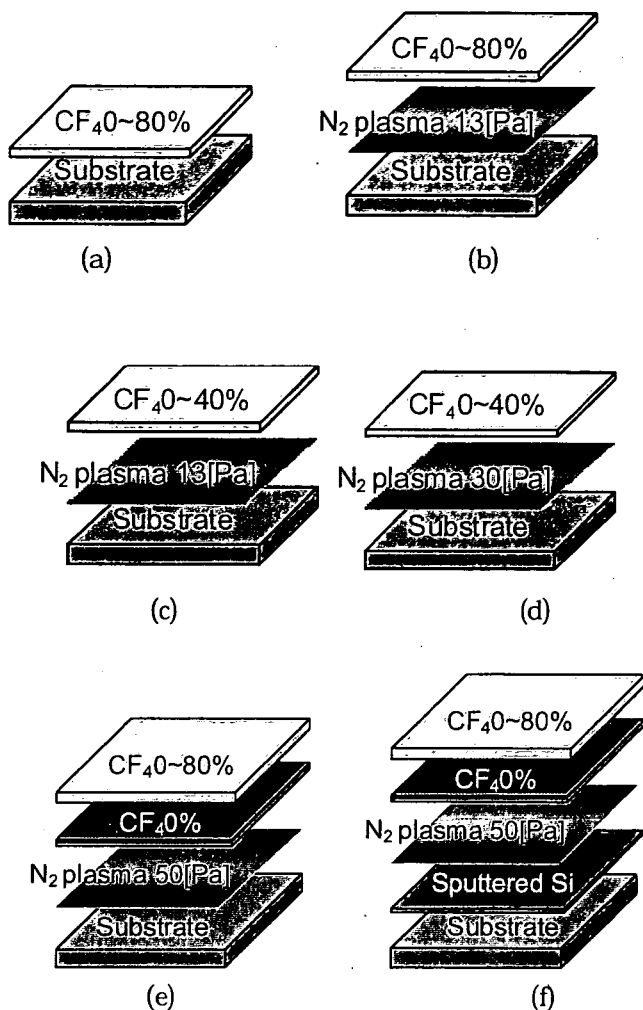


図1 コーティング手順

表3 各試験に用いる試料

試験	基板	コーティング方法
XPS	Si	(a)
引張試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(c)
スクラッチ試験	SUS316	(c)、(d)、(e)、(f)
Ball-on disc 試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(c)、(d)、(e)
接触角試験	PTFE	(a)、(b)
	SUS316	(e)
	Si	(e)
表面観察	PTFE	(a)、(b)

B. 3 付着強度測定試験

B. 3. 1 引っ張り試験

膜と基板との付着強度を測定するため引張

試験を行った。引張試験装置は、株式会社オリエンテック製のテンシロン万能試験機 RTM-1T を用いた。引張試験部を、図2に示す。試料にアルミ円柱(直径: $D=6\text{mm}$)を接着剤(住友スリーエム製 SW2214)で接着させ、ジグで試料を固定する。そして、アルミ円柱を速度 $1[\text{mm}/\text{min}]$ で引張り、試料から取れたときの力 $[\text{N}]$ を測定した。測定された荷重値を剥離した面積で除したものを付着強度 $[\text{MPa}]$ とした。

測定基板には、表2に定義する試料を用いた。また、HA 薄膜の膜厚をいずれも $1.0\mu\text{m}$ とした。

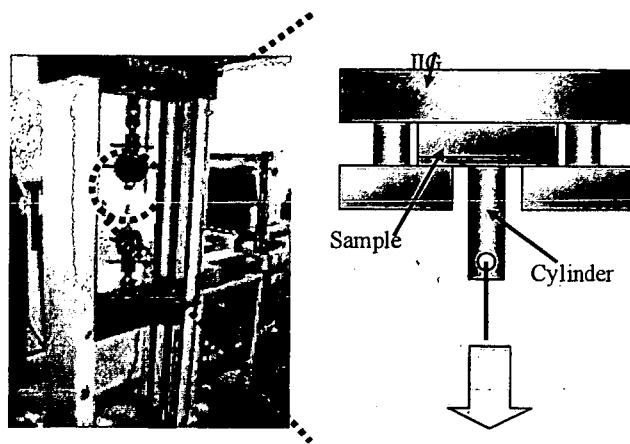


図2 引っ張り試験部

B. 3. 2 スクラッチ試験

本付着強度測定法は、引っ張り試験と並び付着強度測定法として一般化した方法である。原理は、サンプル表面に圧子を加重を増加させながら移動し、膜が剥離した加重値を付着強度とするものである。測定器には、レスカ社製の超薄膜スクラッチ試験機(CSR-2000型)を用いた。測定条件は表4に示す。

表4 スクラッチ条件

スタイラス $[\mu\text{m}]$ (先端ダイヤモンド形状)	R25
バネ定数 $[\text{g}/\text{mm}]$	100
スクラッチ速度 $[\mu\text{m}/\text{s}]$	10
荷重印加速度 $[\text{mN}/\text{s}]$	0.83
励振周波数 $[\text{Hz}]$	30
励振幅 $[\mu\text{m}]$	100

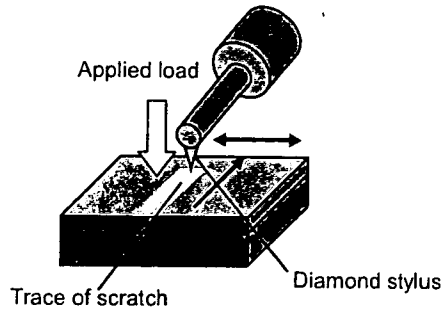


図3 スクラッチ試験装置概略図

B. 3. 3 Ball-on Disc 試験

耐摩耗性及び膜の付着強度評価のために Ball-on disc 試験を行った。図5に本実験で用いた試験機を示す。回転部となる回転ディスク上に試料を固定し、回転ディスク上部のアーム先端に摺動面となるステンレス球（直径:D=3.96mm）をセットする。そして、回転ディスクを一定速度で回転させることにより、試料の摺動性及び密着性を評価することができる。本実験で行った試験条件を表5に示す。また、ステンレス球は測定度に新しいものと交換した。

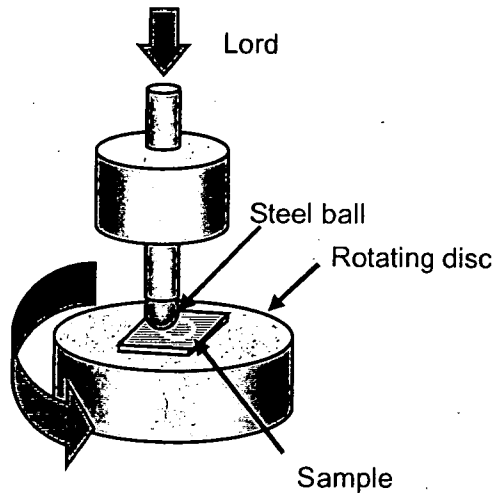


図4-a Ball-on Disc 試験機

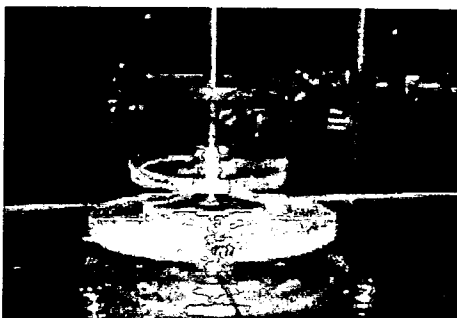


図4-b 本実験で使した Ball-on disc 試験装置

表5 Ball-on Disc 試験条件

試料ボール	ステンレス球 (D=3.96mm)
荷重[N]	0.5
回転速度[rpm]	100
回転半径[mm]	2
試験時間[min]	5

B. 2. 4 接触角測定試験

F-DLC 膜の疎水性を評価するため、DLC 膜及び基板前処理後の基板表面の接触角を測定した。接触角とは、固体表面に液体を滴下し、液体の曲面に接線を引いたとき、この接線と固体表面のなす角のことである。接触角 θ は、固体と液体の表面張力および固/液の界面張力の釣り合いによって決まり、次のような Young の式が成り立つ

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$

ここで、 γ_s 、 γ_l 、 γ_{sl} はおのおの固体、液体の表面張力および固/液の界面張力である。固体の表面張力が大きく、固/液の界面張力が小さいと、液体は γ_s に引張られて平らな形（小さな接触角）になり、よくぬれる。その逆のときは接触角が大きくなり、液体をはじく。

試験は、マイクロピペットを用いて、蒸留水（2 μ l）を試料に滴下する。水滴の量が 4 [μ l] 以下の場合には、水滴の形状は球の一部とみなせるので、図5のように、試料と水滴の接地部 A から水滴の頂点 B の線 AB を引き、線 AB と試料表面の角度 $\theta/2$ を読み取り、これを 2 倍することにより接触角 θ を求めた。図中の r は、水滴が試料に接している面の半径である。

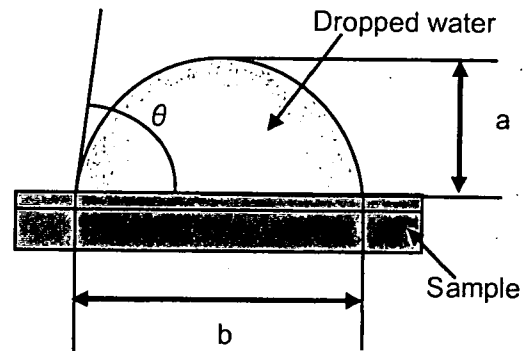


図5 接触角測定

B. 2. 5 表面観察

DLC および F-DLC 膜表面の様子を調査するために、走査電子顕微鏡 (SEM) 像による表面観察を行った。装置は、日本電子株式会社製 JSM-5600LV を用いて行った。なお、加速電圧は 15kV で 2 次電子像の観察を行った。

C 実験結果

C. 1 蒸着速度測定結果

CF_4 の割合を変化させてコーティングを行ったときの蒸着速度変化を図 6 に示す。結果より、 CF_4 の割合を変化させてコーティングを行った場合、 CF_4 の割合の変化に対して、蒸着速度は影響されないということが確認できる。

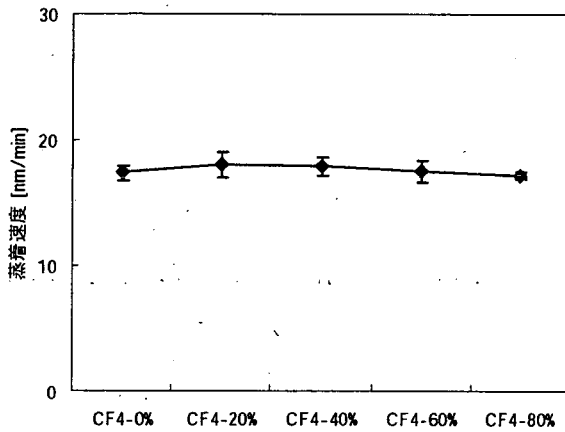


図 6 蒸着速度

C. 2 ラマンスペクトル測定結果

図 7 にラマンスペクトルを示す。図 7 より、1350[cm^{-1}]付近の D バンドと、1550[cm^{-1}]付近の G バンドが CF_4 60% までは確認でき、DLC が成膜されていることがわかる。 CF_4 80% ではピークが確認できなかった。

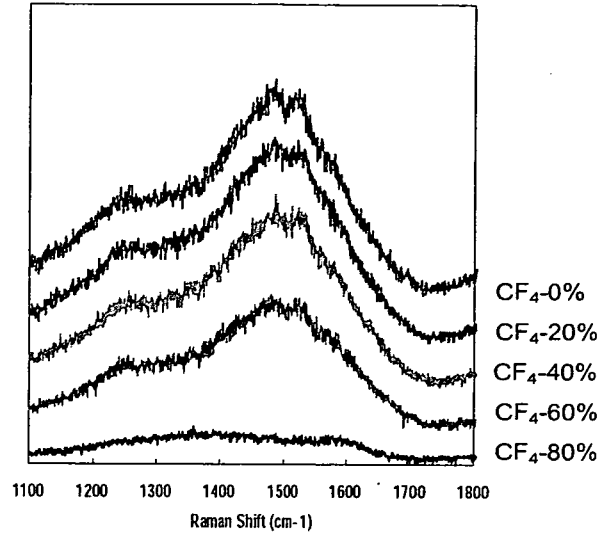


図 7 ラマンスペクトル

C. 2. 3 XPS 測定結果

C1s の C-C 結合ピークの X 線光電子分光分析結果を図 8、F1s の C-F 結合ピークの結果を図 9 に示す。図 8 より、 CF_4 の割合を増やしていくと、C-C 結合が減少していることがわかる。また、図 9 より CF_4 の割合を増やしていくと、C-F 結合が増加していることがわかる。

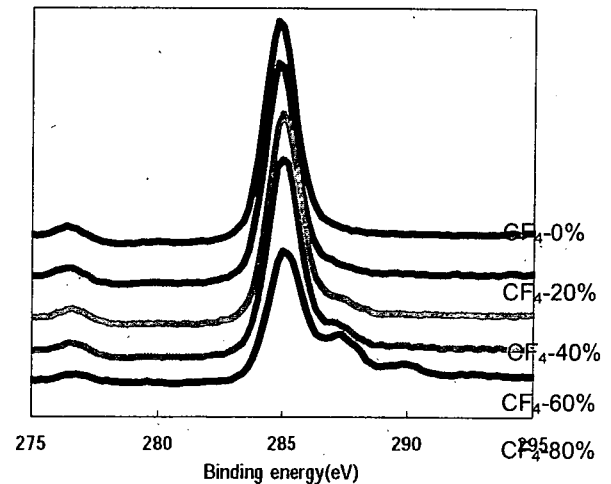


図 8 C1s C-C 結合ピーク

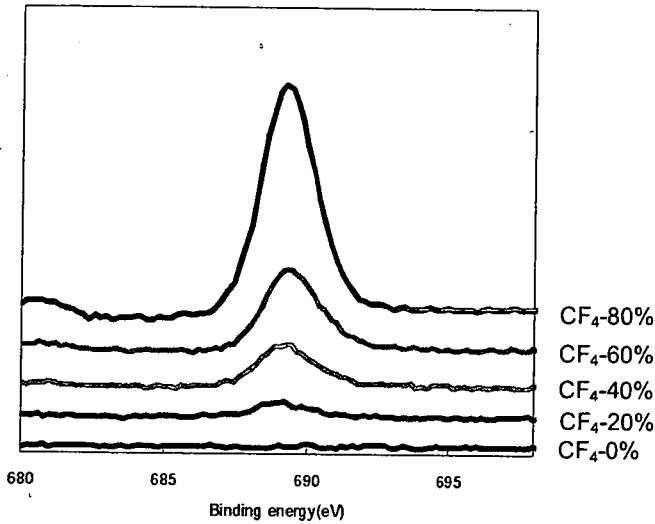


図9 F1s C-F結合ピーク

C. 2. 5 引張り試験結果

PTFE、SUS316の引張り試験結果を図10、図11に示す。また図12、図13、図14、図15、図16にPTFEの引張痕及び引張痕のラマンスペクトルを示す。図10より、 N_2 プラズマ前処理を行うことで、付着強度が向上していることがわかる。また、 N_2 前処理をしていない試料では、 CF_4 の割合を増えると付着強度が向上する傾向にあるが、一方 N_2 前処理をした試料では、 CF_4 の割合が増えると付着強度が減少した。

図12、図13、図14、図15、図16より、引張痕が確認できる。また、ラマンスペクトルより薄膜が剥がれていることも確認できる。

図11より、SUS316基板では、コーティングが剥離してしまうため、 CF_4 60%、80%での付着強度を測定することができなかった。DLC膜は金属基板との付着強度が問題になっており、 N_2 プラズマ前処理を行わない場合はコーティングが剥離してしまう。さらに N_2 プラズマ前処理を行った場合でも、 CF_4 の割合を増加させてコーティングを行うと、剥離してしまう。 CF_4 40%までは測定することができたが、 CF_4 の増加とともに付着強度は下がっている。

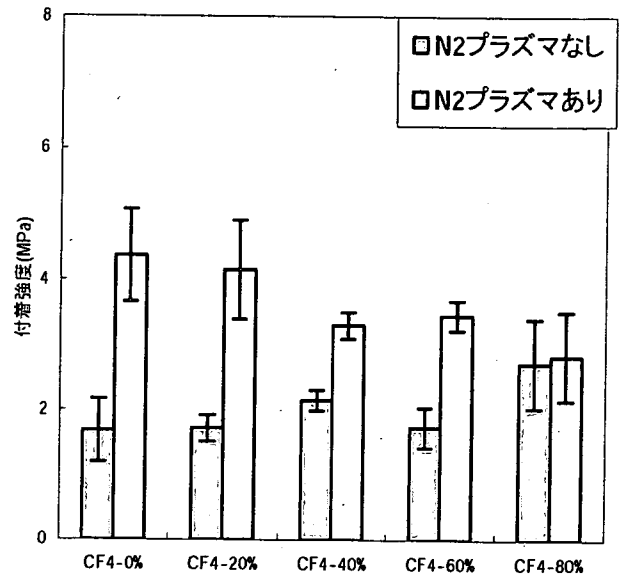


図12 DLC/PTFEの付着強度

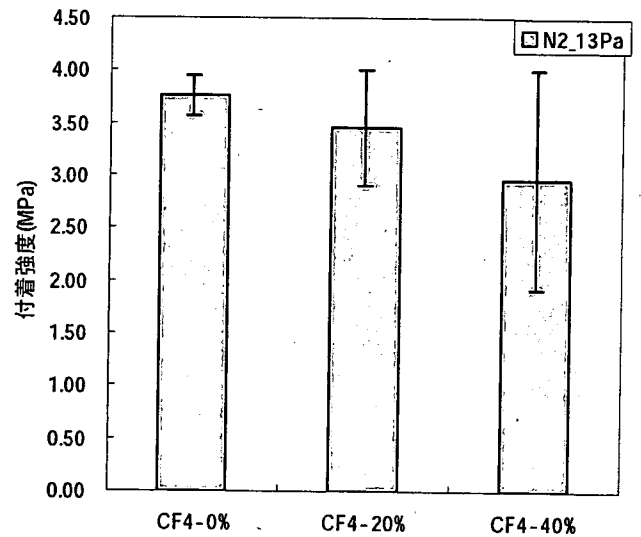


図13 DLC/SUS316の付着強度

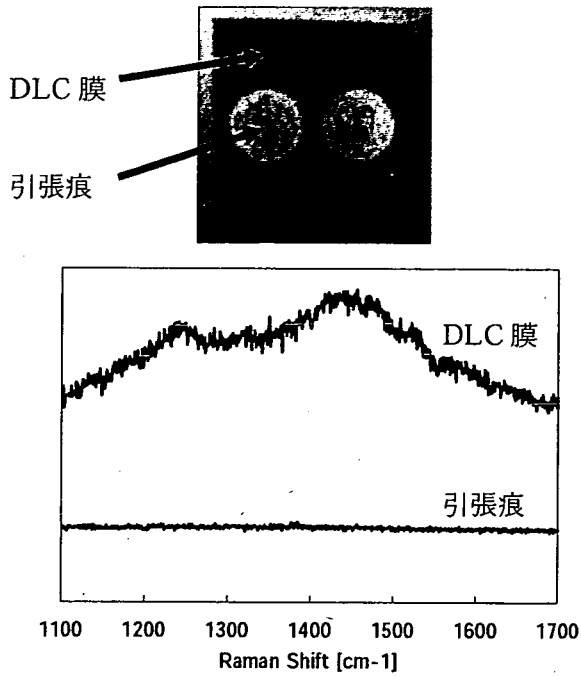


図 12 CF₄0% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

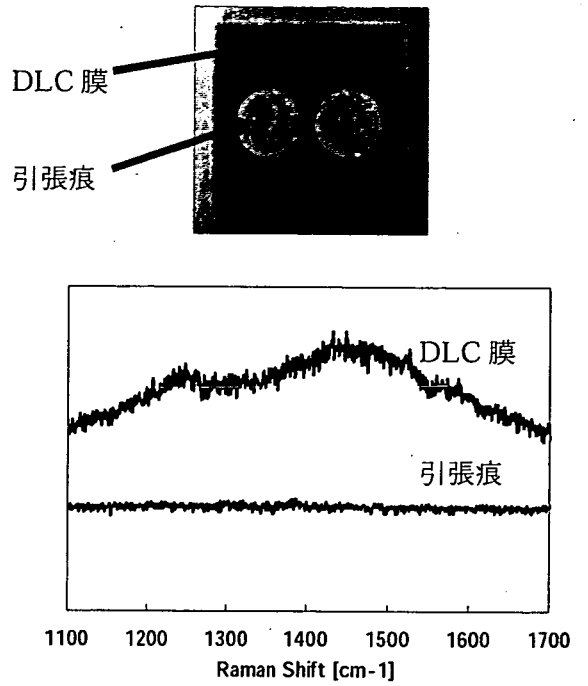


図 14 CF₄40% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

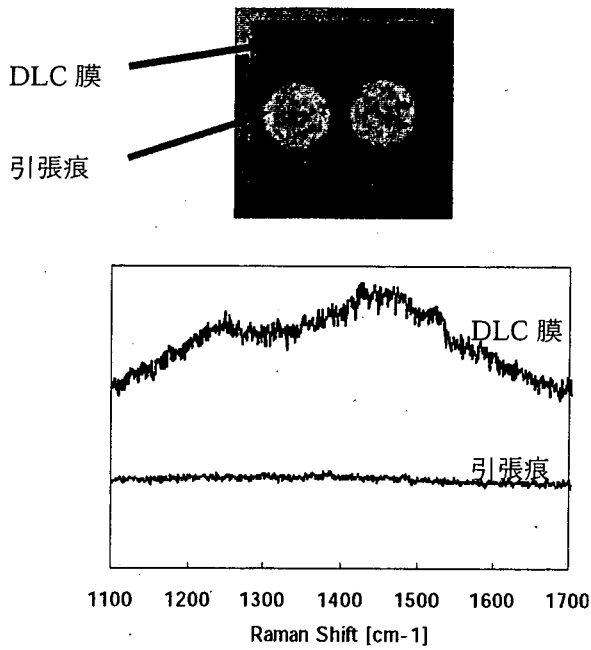


図 13 CF₄20% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

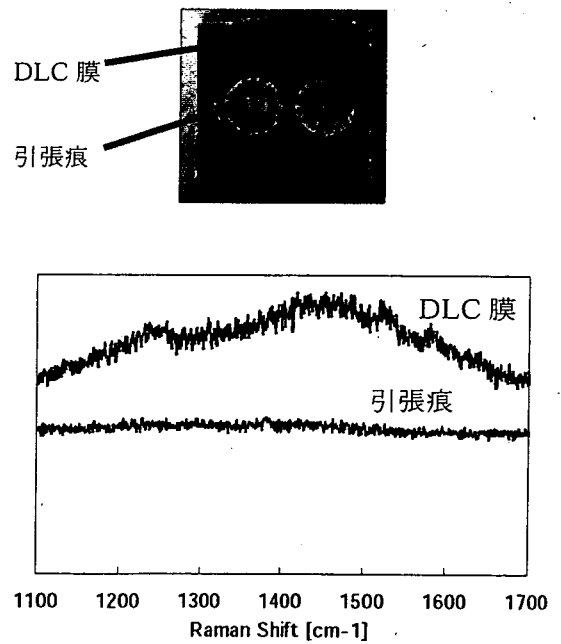


図 15 CF₄60% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

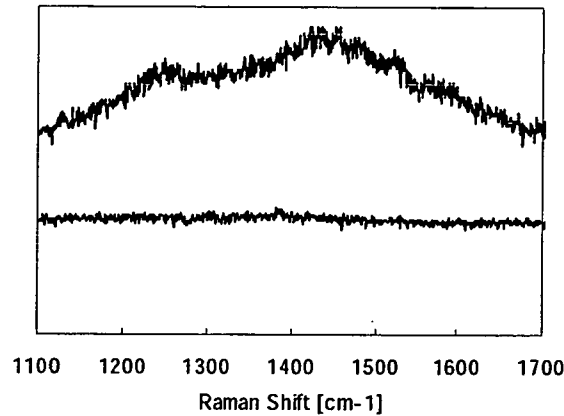
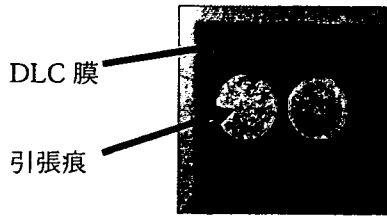


図 16 CF₄80% (DLC/PTFE の引張痕とラマンスペクトル)

C. 2. 6 スクラッチ試験結果

表6、図17、図18に各試料の臨界剥離荷重を示す。

SiスパッタリングN₂プラズマ前処理50[Pa]、N₂プラズマ前処理50[Pa]、N₂プラズマ前処理13[Pa]、N₂プラズマ前処理30[Pa]各試料の結果をそれぞれ図19～図23、図24～図28、図29～図31、図32～図34に示す。図中の青いグラフは、印加荷重を示し、赤色のグラフは、摩擦力相当の出力信号を示している。また、図中の×印は剥離した地点を示し、矢印はスクラッチ方向を示している。

図 17 より、CF₄0%、20%のとき、N₂プラズマ前処理 30[Pa]の試料は N₂プラズマ前処理 13[Pa]と比較して劣っているものの、CF₄40%では上回っている。

図 18 より、中間層として、Si をスパッタリングした試料は、していない試料と比べて CF₄0%のときを除いて大幅に臨界剥離荷重が向上していることがわかる。また、どちらの場合でも CF₄60%のとき最大となっている。

図 19 から図 34 より、剥離の様子を確認することができる。

表 6 各試料の臨界剥離荷重値 (単位: mN)

試料		平均値	標準偏差
SiスパッタN ₂ _50Pa	CF4 0%	1.40	0.10
	CF4 20%	5.47	2.27
	CF4 40%	21.13	6.95
	CF4 60%	27.97	6.16
	CF4 80%	19.60	7.73
N ₂ _50Pa	CF4 0%	5.90	1.95
	CF4 20%	2.50	0.92
	CF4 40%	5.10	2.21
	CF4 60%	8.30	4.28
	CF4 80%	5.30	4.06
N ₂ _13Pa	CF4 0%	8.03	3.57
	CF4 20%	11.03	1.78
	CF4 40%	4.47	1.87
N ₂ _30Pa	CF4 0%	2.80	1.39
	CF4 20%	9.87	3.34
	CF4 40%	8.00	1.59

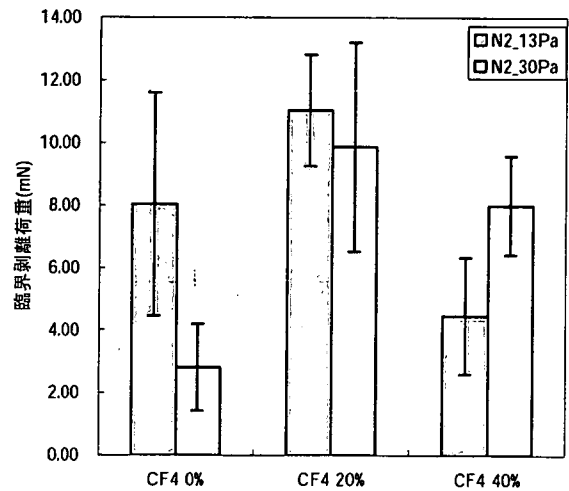


図 17 DLC/N₂プラズマ処理 13、30[Pa]/SUS316 の臨界剥離荷重

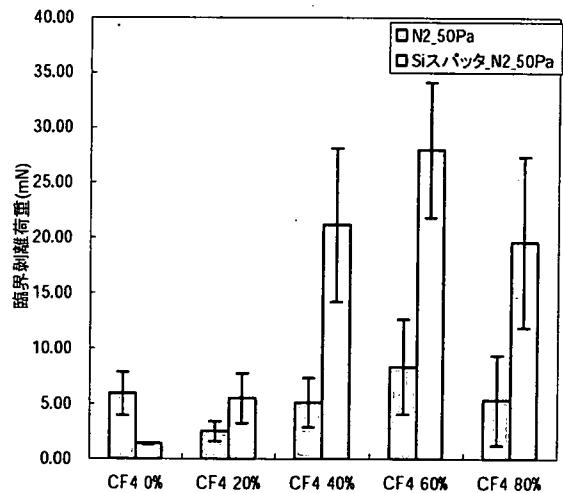


図 18 DLC/SUS316 の Si スパッタリングあり・なしでの臨界剥離荷重

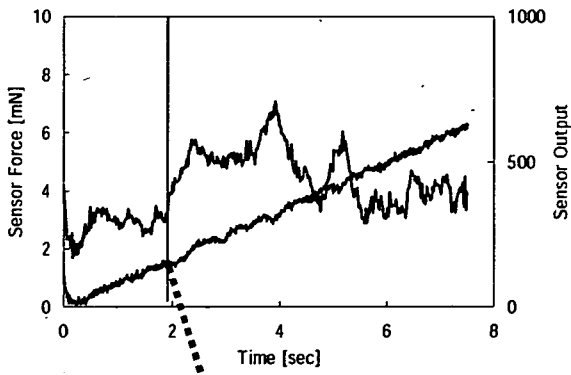


図 19 Si スパッタリング/ N_2 50 [Pa]/ CF_4 0%

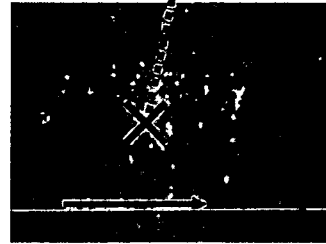
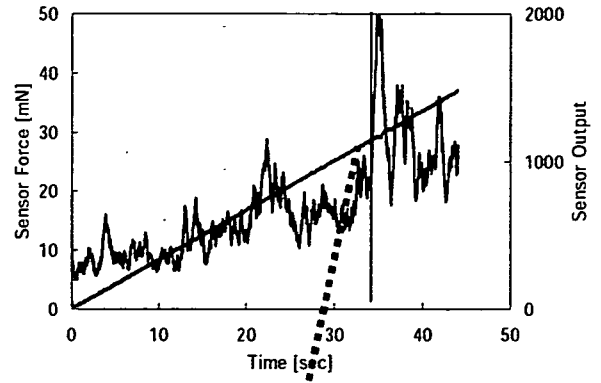


図 21 Si スパッタリング/ N_2 50 [Pa]/ CF_4 40%

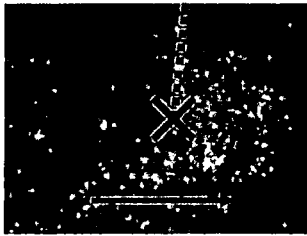
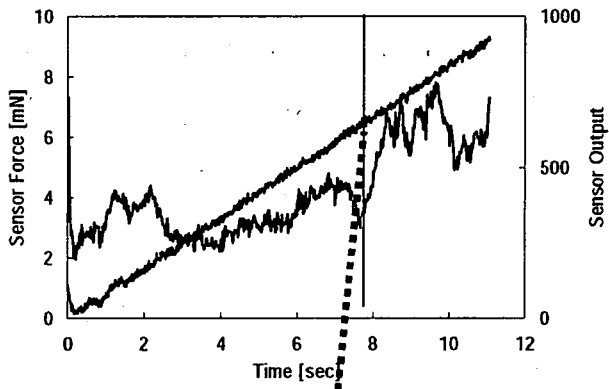


図 20 Si スパッタリング/ N_2 50 [Pa]/ CF_4 20%

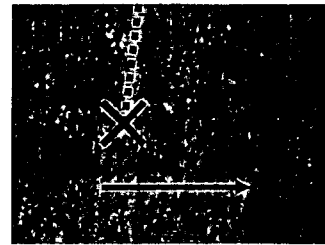
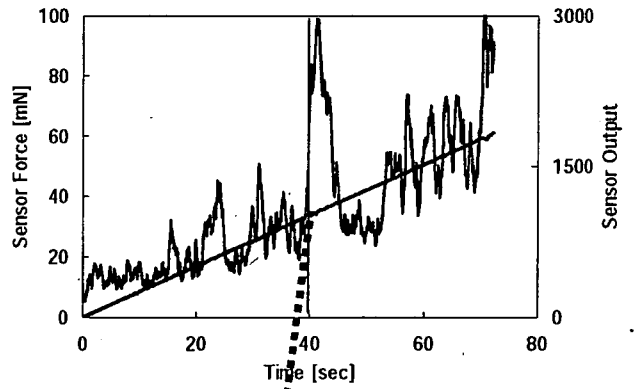


図 22 Si スパッタリング/ N_2 50 [Pa]/ CF_4 60%

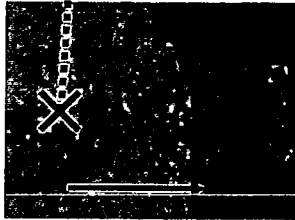
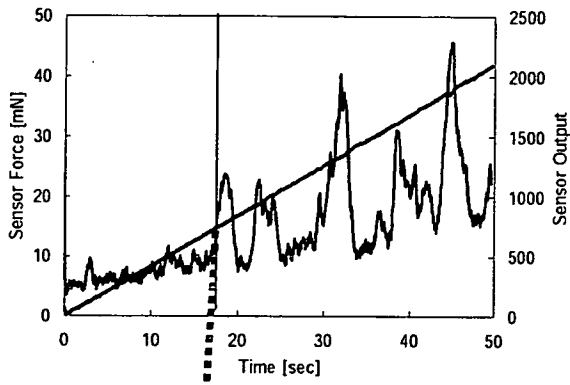


図 23 Si スパッタリング/N₂50 [Pa]/CF₄80%

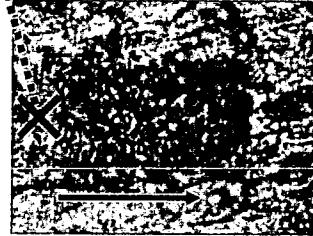
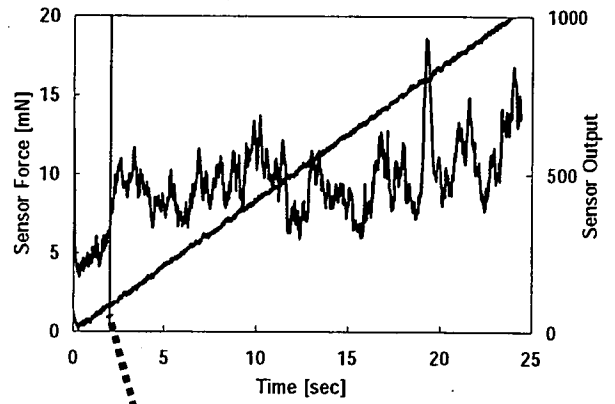


図 25 N₂50 [Pa]/CF₄20%

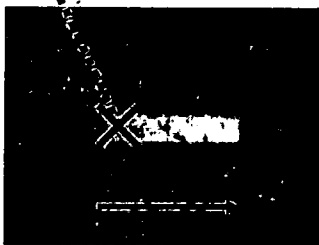
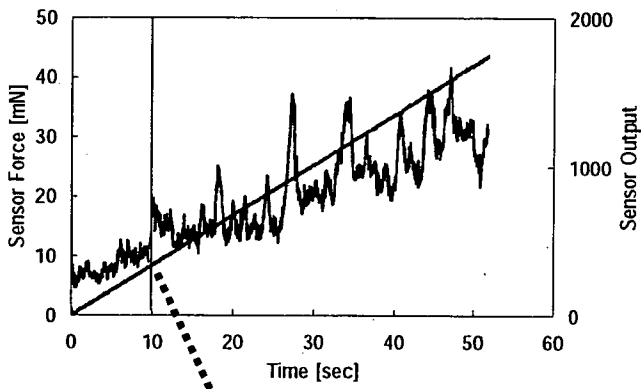


図 24 N₂50 [Pa]/CF₄0%

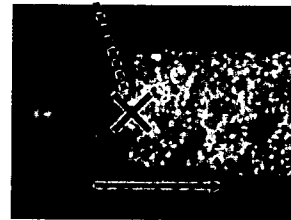
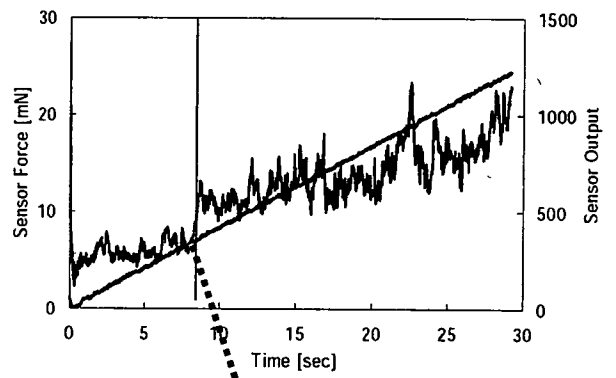


図 26 N₂50 [Pa]/CF₄40%

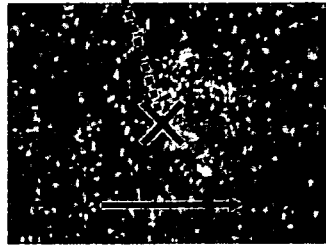
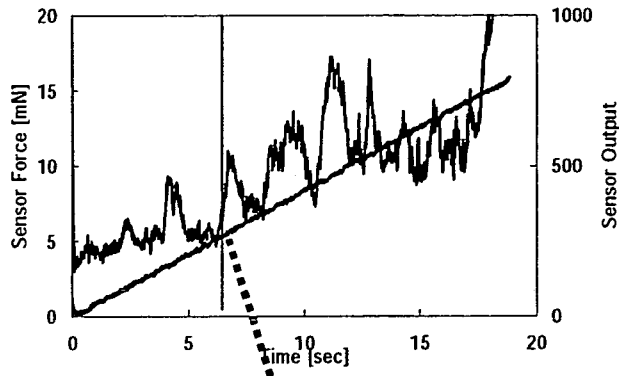


図 27 N₂50 [Pa]/CF₄60%

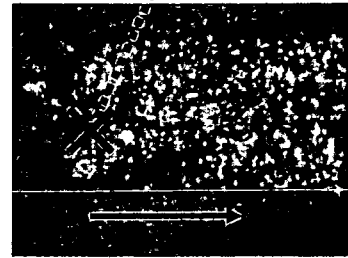
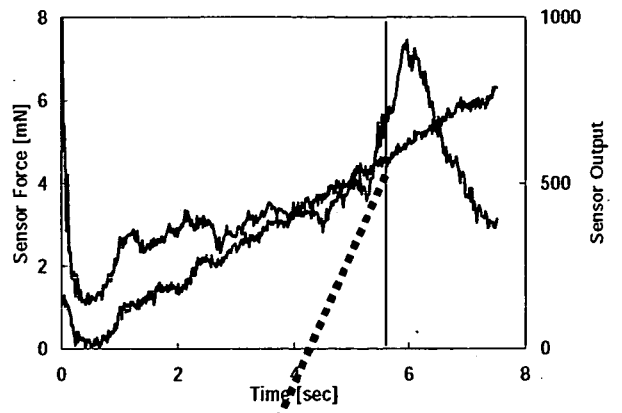


図 29 N₂13 [Pa]/CF₄0%

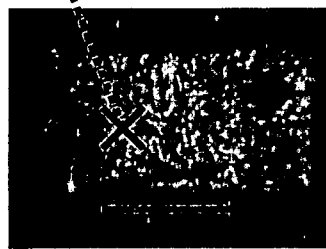
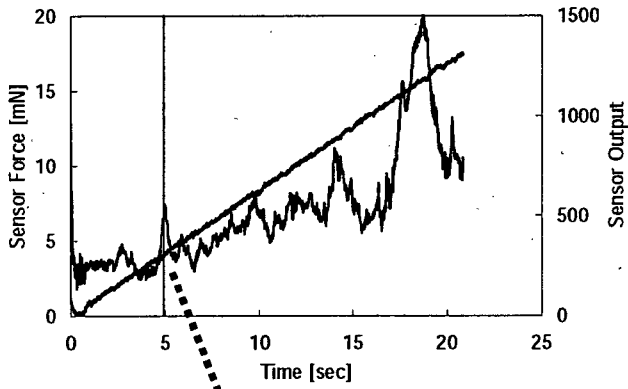


図 28 N₂50 [Pa]/CF₄80%

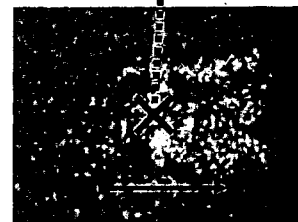
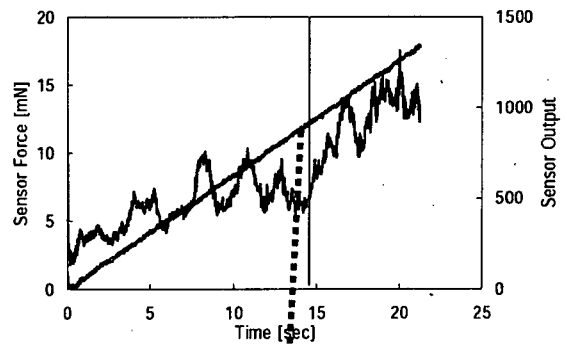


図 30 N₂13 [Pa]/CF₄20%

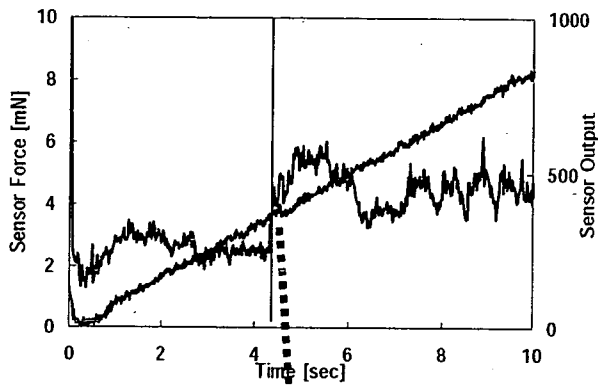


図 31 N₂13 [Pa]/CF₄0%

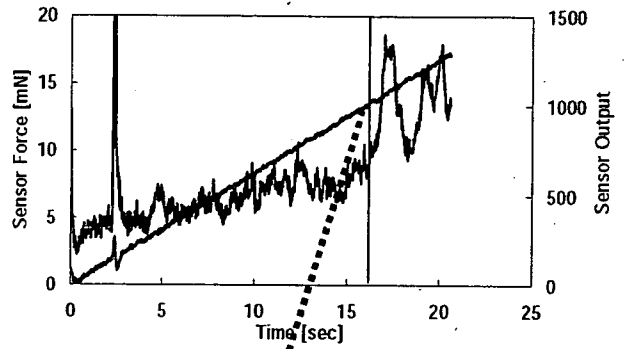
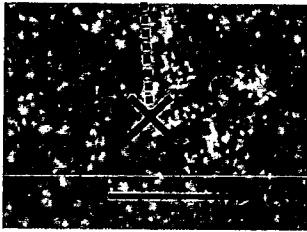


図 33 N₂30 [Pa]/CF₄20%

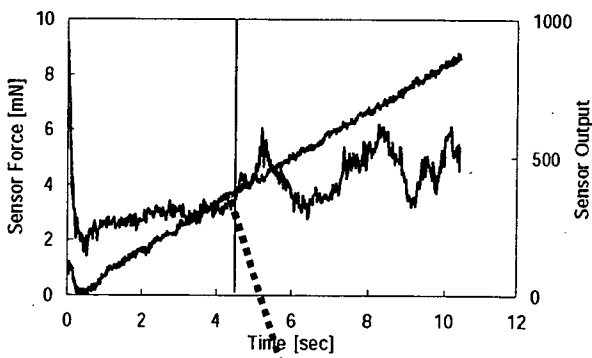
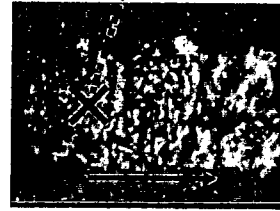


図 32 N₂30 [Pa]/CF₄0%

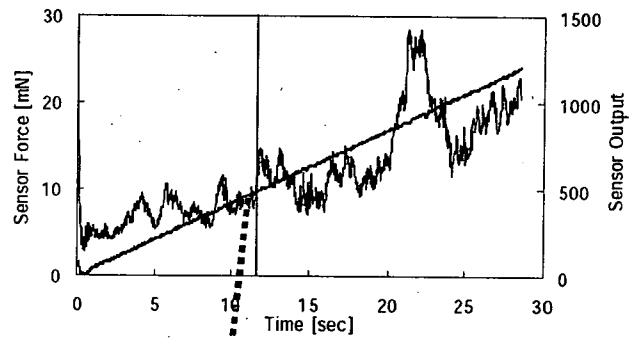
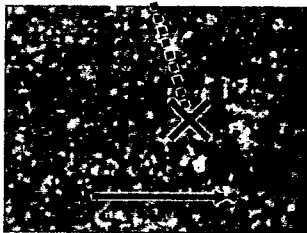
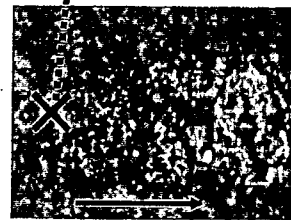


図 34 N₂30 [Pa]/CF₄40%



C. 2. 7 接触角測定結果

図 35 に SUS316 基板に N₂ プラズマ処理したときの接触角を示す。

PTFE、SUS316、Si 基板の DLC 膜上の接触角試験結果を図 36、図 37、図 38、に示す。また、図 39 に PTFE の結果をまとめたもの、図 40 に全ての結

果をまとめたものを示す。

図 36、図 39 の PTFE の結果より、DLC をコーティングしていない、未処理の PTFE と N_2 プラズマ処理だけをしたものを比較すると、未処理基板のほうが接触角は高い。しかし、それぞれの基板に DLC をコーティングすると N_2 プラズマ処理をした基板のほうが、接触角が高い結果となっていることがわかる。また、 CF_4 20% のとき最も接触角が高い結果となっていることがわかる。

図 37 の SUS316 の結果より、DLC をコーティングすることで接触角が高くなっていることがわかり、 CF_4 20% のとき最も高い結果となっている。

図 38 の Si の結果より、DLC をコーティングすることで未処理基板に比べ、接触角は倍以上の値になっている。また、 CF_4 20% のとき最も高い結果となっている。

図 40 より、基板ごとの DLC の接触角は、高い順から PTFE、SUS316、Si となっており、これは未処理基板の接触角に準じた結果となっていることがわかる。

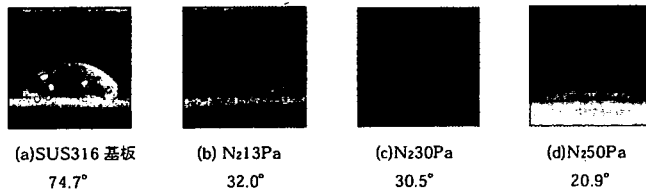


図 35 N_2 プラズマ処理/SUS316 の接触角

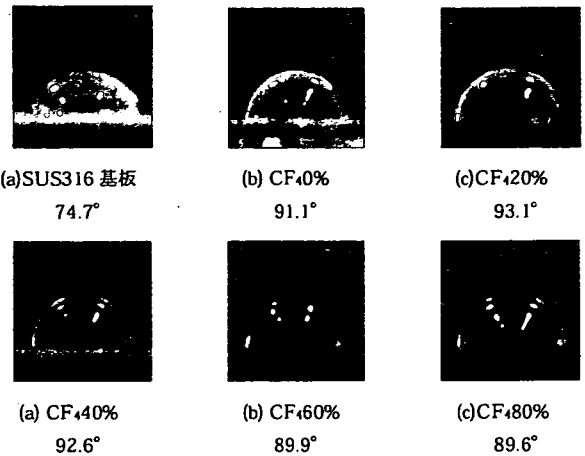


図 37 DLC/SUS316 の接触角

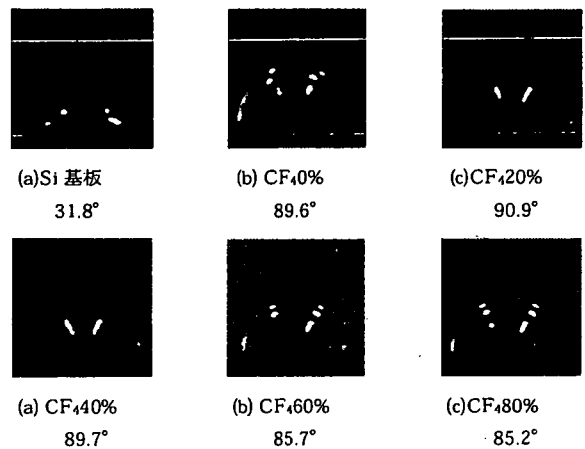


図 38 DLC/Si の接触角

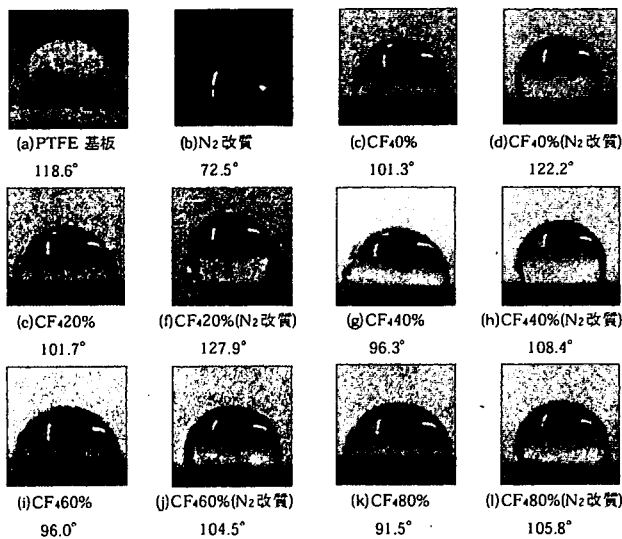


図 36 DLC/PTFE の接触角

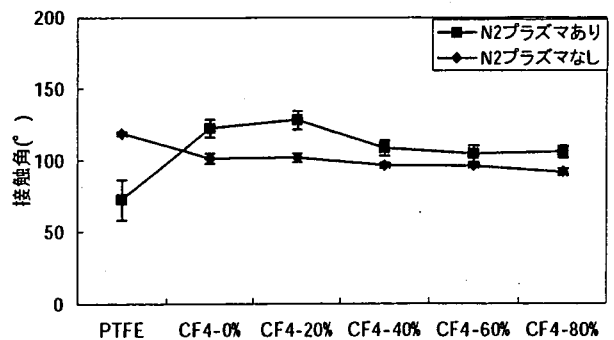


図 39 DLC/PTFE の接触角試験結果

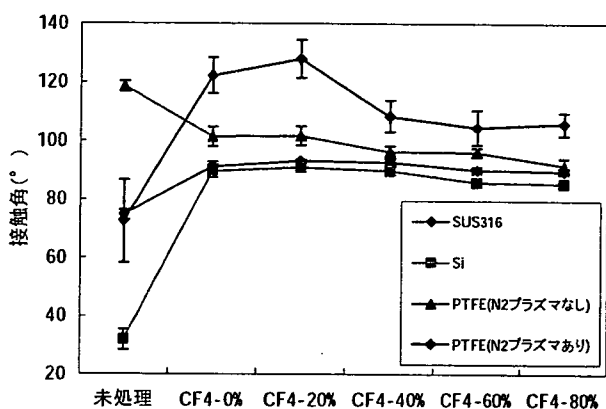


図 40 接触角試験総合結果

C. 2. 8 SEM 観察結果

図 41 に SEM で撮影した N₂ プラズマ処理なしの DLC/PTFE 膜表面の様子を示す。それをさらに拡大したものが図 42 である。

図 43 に N₂ プラズマ処理ありの DLC/PTFE 膜表面の様子を示す。それをさらに拡大したものが図 44 である。

図 41 より、N₂ プラズマ処理をしていない DLC 膜ではクラックが入っている事がわかる。N₂ プラズマをした図 43 をみると、クラックはなくより表面が滑らかであることがわかる。

図 43 より、CF₄0、20%までは表面の凹凸が小さいが、CF₄40%以降では、凹凸が大きくなっている事がわかる。倍率を上げた図 44 より、CF₄0%では棒状をしているが、CF₄の割合を高くすると丸みを帯びていくことがわかる。

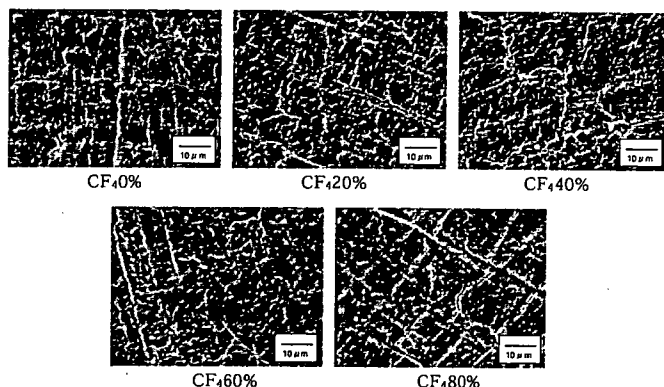


図 41 DLC/PTFE(N₂改質なし)のSEM画像

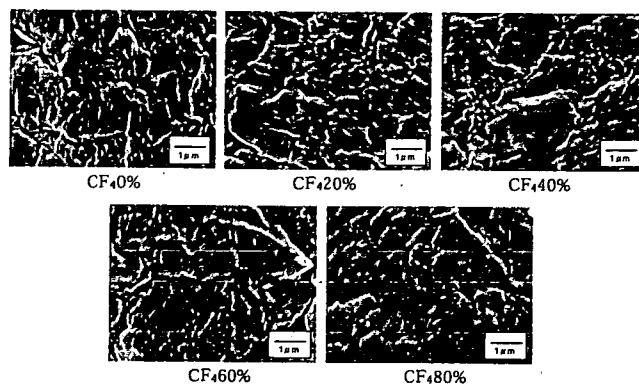


図 42 DLC/PTFE(N₂改質なし)のSEM画像(高倍率)

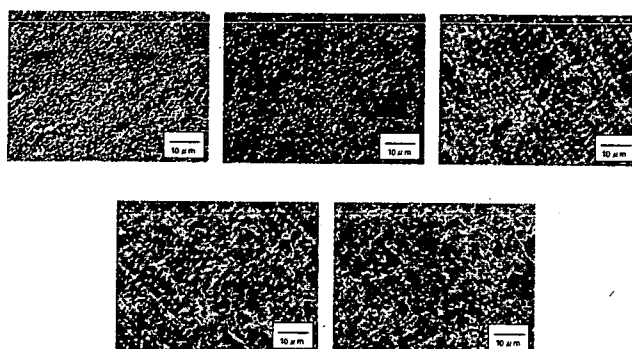


図 43 DLC/PTFE(N₂改質あり)のSEM画像

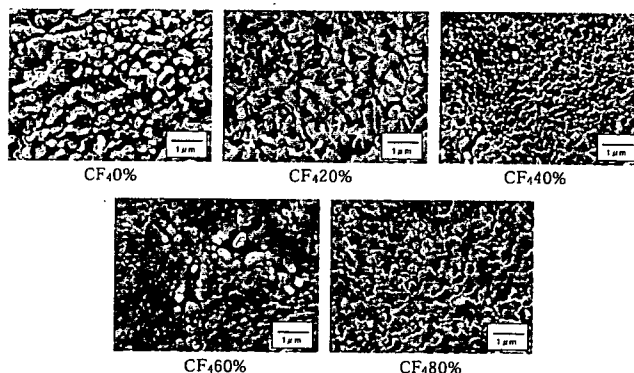


図 44 DLC/PTFE(N₂改質あり)のSEM画像(高倍率)

C. 2. 9 Ball-on Disc 試験結果

PTFE, SUS316 の Ball-on disc 試験結果を図 45、図 46、図 47、図 48 に示す。図中の矢印は試験時の回転方向を示している。図中の囲みは、薄膜の剥離した部分である。

図45のPTFEの結果より、 N_2 プラズマ処理なしでは、 CF_4 60%まではコーティングが剥離してしまっていて、さらに基板自体も削れてしまっていることがわかる。しかし、80%では剥離している様子は確認できない。一方、 N_2 プラズマ処理ありでは CF_4 20%まではコーティングが剥離してしまっている様子がわかる。しかし、40%からは、剥離している様子が確認できない。これらの結果から、 CF_4 の割合を高くすることによって耐摩耗性が向上することがわかる。また、 N_2 プラズマ処理を行なうことでも耐摩耗性が向上することが確認できる。

図46のSUS316、 N_2 プラズマ処理13[Pa]の結果より、 CF_4 20%のとき、最も剥離が少ない結果となっている。 CF_4 40%のとき薄膜の剥離が大きくなっていることが確認できる。

図47のSUS316、 N_2 プラズマ処理30[Pa]の結果より、 CF_4 0%のとき最も剥離が少なくなっている。 N_2 プラズマ処理13[Pa]と N_2 プラズマ処理30[Pa]のときを比較すると、 CF_4 0%と CF_4 20%では、 N_2 プラズマ処理13[Pa]のときのほうが、剥離が少ないが、 CF_4 40%では N_2 30[Pa]のほうが、剥離が少ない結果となっている。

図48のSUS316、 N_2 プラズマ処理50[Pa]の結果より、 CF_4 の割合が高くなるにつれて膜の剥離が減少しており、耐摩耗性が向上していることがわかる。

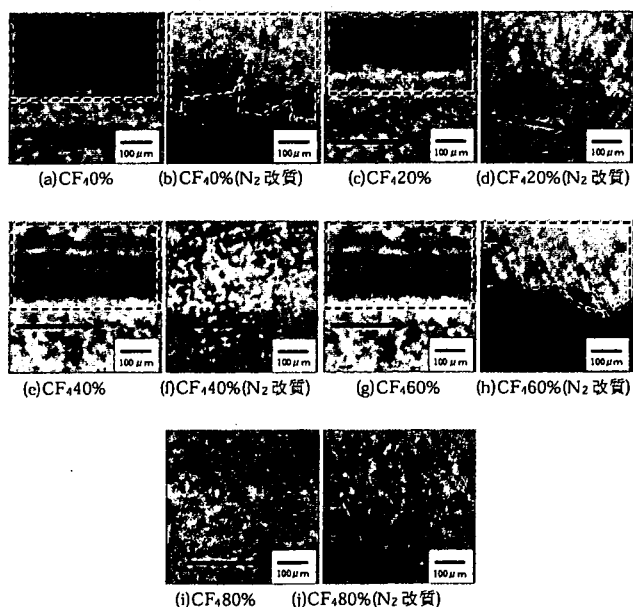
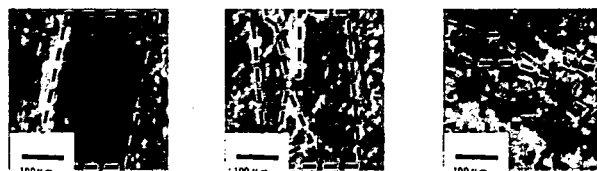


図45 DLC/PTFEのBall-on disc 試験結果



(a)CF₄0% (b)CF₄20% (c)CF₄40%

図46 DLC/SUS316(N_2 プラズマ13Pa)のBall-on disc 試験結果

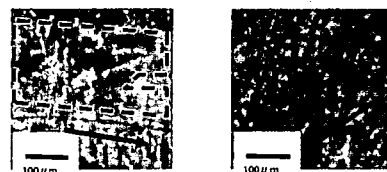


(a)CF₄0% (b)CF₄20% (c)CF₄40%

図47 DLC/SUS316(N_2 プラズマ30Pa)のBall-on disc 試験結果



(a)CF₄0% (b)CF₄20% (c)CF₄40%



(d)CF₄60% (e)CF₄80%

図48 DLC/SUS316(N_2 プラズマ50Pa)のBall-on disc 試験結果

D 考察

ラマン分光分析の結果から、 CF_4 60%までの試料がDLCだと確認されたが、 CF_4 80%ではDLCのピークが確認されなかった。DLCのラマンスペクトルは sp^3 炭素原子が存在していることに起因している。よって CF_4 80%では、 sp^3 結合が少ないためにピークとして現れていないのではないかと考えられる。ここでXPSのC1sピークの結果を見ると、 CF_4 の割合を増やすとC-C結合が減少していることから、足が4本である sp^3 が減少し、代わりに足が3本である sp^2 結合の割合が増えた、もしくは sp^2 、 sp^3 ともに減少したと考えられる。このこ

とより、図 48 に示すアモルファス炭素膜の分類から、CF₄80%では HC ポリマー（高分子状炭素）が生成していると考えられる。

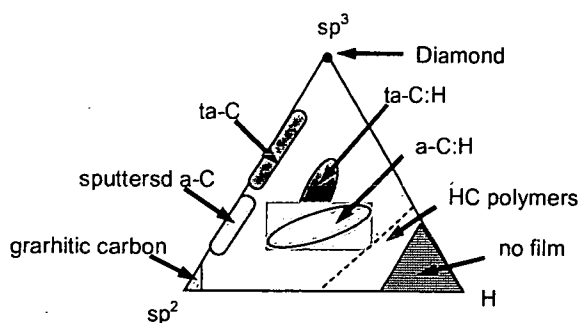


図 49 アモルファス炭素膜の分類

また、XPSのC1sピークの結果を見ると、CF₄の割合を増やすとピークの高エネルギー側にDLC薄膜では見られないピークが存在している。これは炭素がフッ素と結合をすることで、フッ素の大きい電気陰性度の影響を受けたためではないかと推察される⁸⁾。F1sのピークを見ると、CF₄の割合増加によってC-F結合の増加が確認された。C-F結合はCF₂やCF₃が主体となっていると考えられ、これらの結合が多く存在すると、表面の疎水性が高くなる⁸⁾。ここで接触角の測定結果をみてみると、CF₄20%では接触角は増加しているものの、CF₄40%以降では接触角はCF₄0%のときよりも低い値となっている。SEMでの表面観察より、CF₄の割合を増やすと、CF₄40%以上で凹凸が目立つようになる。これは、CF₄プラズマによる表面エッチングにより、表面が粗くなったために、接触角が小さくなったものと考えられる。

PTFEは、引張試験において、N₂プラズマ前処理なしでDLCをコーティングした場合、CF₄の割合を増加すると、付着強度は向上した。CF₄0%のとき付着強度は1.68±0.49[MPa]であり、CF₄80%のとき2.72±0.69[MPa]となり、付着強度は約1.6倍向上した。一方、N₂プラズマ前処理ありでDLCコーティングを行なった場合、CF₄0%では付着強度は4.37±0.71[MPa]となり、N₂プラズマあり、なしで比較すると、約2.6倍の増加となった。

N₂プラズマ処理を行うことで、PTFE表面のC-F結合が切られ、代わりにC-N、C=N結合などの窒素官能基が表面に導入され、表面の親水性が上がり、表面エネルギーが高くなることで、密着性が向上したと考えられる。CF₄20%以降では、付着強度は減少していくが、N₂プラズマ前処理なしよりは高い付着強度となっている。付着強度が減少

したのは、CF₄の表面エッチングにより、N₂プラズマ前処理によって導入された官能基が除去されたためと考えられる。

Ball-on disc 試験結果より、CF₄の割合の増加によって、摺動性が向上した。フッ素の添加量が増え、表面の摩擦が小さくなり、摺動性が向上したと考えられる。

以上のことから、PTFE上のDLC膜は、N₂プラズマによって付着強度、接触角、耐摩耗性が向上する。さらにフッ素を添加したDLC膜ではこれらを上回る結果となったが、CF₄の割合が増えると付着強度、接触角は減少する傾向となっている。

SUS316は、一般的に言われているCVD法で成膜する際の、金属材料とDLC膜付着性不足の問題のとおり、N₂プラズマ前処理なしではDLCが剥離してしまい、コーティングすることができなかった。N₂プラズマ前処理を行った場合、SUS316表面にF-OH結合などの親水基やN-Cr結合などの官能基が導入される⁷⁾。親水基の導入によって表面エネルギーが上がり、DLCの基板への密着性は上がると考えられる。しかし、N₂プラズマ処理を行った場合でも、CF₄60%以降では膜が剥離してしまい、コーティングを行うことができなかった。

引張試験とスクラッチ試験の結果をみると、ともにCF₄40%で密着性が下がっており、剥離しやすくなっている。剥離の原因は先ほど述べたとおり、CF₄の表面エッチングにより、N₂プラズマ前処理によって導入された官能基が除去されたためと考えられる。

官能基の除去を防ぐために、N₂プラズマ前処理後、CF₄0%コーティングしてから、CF₄20%から80%をそれぞれコーティングする方法で行ったところ、すべての条件で剥離は起きなかった。初めにCF₄0%でコーティングしたことで、官能基の除去を防ぐ事ができたためではないかと考えられる。また、金属材料とDLC膜の付着性問題の根本的な解決のためにSUS316とDLCの間に中間層としてスパッタリングによりSiを形成させ、DLC膜をコーティングした。

スクラッチ試験の結果より、Siをスパッタリングしない場合、CF₄60%のとき最大となり、臨界剥離荷重は8.30±4.28[mN]であった。Siをスパッタリングした場合でもCF₄60%のとき最も高い臨界剥離荷重となっており、その値は27.97±6.16[mN]であった。Siをスパッタリングした場合、臨界剥離荷重は約3.4倍となり、膜の密着性が向上することが確認でき、中間層による密着性の向上が確認できた。Siは周期律表上で炭素の下に位

置し、ともに半導体の性質を有するなど、性質が似ている。そのため DLC との相性が良く、密着性を向上させるための中間層として、有効であると考えられる。

Ball-on disc 試験結果より、 N_2 プラズマ処理圧力 13 [Pa] でコーティングした DLC 膜では CF_4 20% のとき、膜の剥離が少なく、 CF_4 40% では、膜の剥離が大きい。一方、 N_2 プラズマ処理圧力 30 [Pa] でコーティングした DLC 膜では CF_4 40% のとき、膜の剥離が少なかった。

N_2 プラズマ処理の圧力変化によって、結果が異なったのは、高圧になることによって N_2 ガスの分解が促進され、表面に導入された官能基が増えたためと考えられる。接触角試験の SUS316 に N_2 プラズマ処理した結果から、 N_2 プラズマの圧力を上げることで、接触角が小さくなり親水性が向上している。このことから表面に導入された官能基が増え、DLC 膜の摺動性が向上したと考えられる。

N_2 プラズマ処理圧力 13 [Pa] では、導入された官能基が少ないため、 CF_4 40% のときでは、 CF_4 によるエッチングで官能基が除去され、摺動性が低下したと考えられる。 N_2 プラズマ処理圧力 50 [Pa] では、表面に導入された官能基が増えたことに加え、 CF_4+CH_4 でコーティングする前に、 CF_4 0% すなわち CH_4 のみでコーティングを行ったために、摺動性は向上し、 CF_4 の割合が増えるとフッ素の添加量が増えることから、フッ素の滑りの良さにより摺動性は向上したと考えられる。

接触角試験より、 CF_4 20% で最大となった。スクラッチ試験における同試料の結果をみると、 CF_4 60% が最も高い。さらに、Ball-on disc 試験では CF_4 80% が最も摺動性が良い。これらの結果から、 CF_4 の割合を増やす事で、摺動性、付着強度は向上するが、接触角は表面の粗さにより、若干落ちるということが確認できる。

以上、本研究では、PTFE、SUS316 へのフッ素添加 DLC 膜の作製を行った。フッ素の添加量によって膜の密着性及び摺動性が向上し、フッ素添加 DLC は優れた薄膜であることが確認できた。一方で、 CF_4 によるエッチングにより、 N_2 改質の効果が減少し、また DLC コーティング表面が粗くなるなどの影響が確認された。

E まとめ

本研究では、本研究では、ステント表面の更なる血液適合性の改善と融着装置先端部と組織部の融着防止を目的として、フッ素添加型ダイヤモンドライクカーボン(DLC)をコーティングするこ

とを目的として、コーティング条件の最適化及びその付着強度について測定、検討を行い、以下のことが明らかとなった。

1) コーティング結果

圧力 13 [Pa]、電力 250 [W]、基板間距離 45 [mm] のとき、DLC 膜が確認された。また、DLC にフッ素を添加したときは CF_4 60% までが DLC 膜であることが確認された。XPS の結果より、 CF_4 の割合を増やすと C-C 結合は減少し、C-F 結合は増加した。

2) 引張試験

PTFE は、 N_2 プラズマ前処理を行うことで密着性は向上し、 CF_4 0% のとき、最高付着強度を示した。

3) スクラッチ試験

SUS316 は、 CF_4 60% のとき最高臨界剥離荷重を示し、Si をスパッタリングすることで、密着性はさらに向上した。

4) Ball-on disc 試験

PTFE は CF_4 の割合の増加によって摺動性は向上した。また N_2 プラズマ前処理を行うことによって摺動性は向上した。SUS316 は N_2 プラズマ処理の圧力増加によって摺動性は向上し、 CF_4 の増加によっても摺動性は向上した。

5) 接触角試験

PTFE、SUS316、Si とともに DLC をコーティングすると接触角は大きくなり、 CF_4 20% のとき最も大きい値となった。

以上のことより、PTFE は、 N_2 プラズマ前処理は有効であり、SUS316 では N_2 プラズマ前処理のみでは満足な付着が得られず、Si の中間層は有効である事が確認された。本研究結果より、ステント表面及び融着装置先端部への F-DLC 膜のコーティングは可能であり、ステントグラフト表面の更なる生体親和性、抗血栓性の付与及び、融着装置先端部の対組織融着防止が期待できるものと考えられる。

F. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

永島勲、尾関和秀、生体材料を目的とした DLC コーティング高分子材料の機械的特性評価、平成 19 年度茨城講演会予稿集 P53-P54 (2007.9.28)

吉原裕貴、尾関和秀、スパッタリング法により作製されたハイドロキシアパタイト薄膜の薬剤吸