

最近のトピックス

X線光電子分光による歯科 インプラント表面分析 Surface Analysis of Dental Implants by X-ray Photoelectron Spectroscopy

新潟大学大学院医歯学総合研究科
口腔生命科学専攻口腔健康科学講座
歯科生体材料学分野
渡辺 孝一, 宮川 修

Niigata University Graduate School of Medical and
Dental Science, Department of Oral Health Science,
Division of Dental Biomaterial Science
Kouichi Watanabe, Osamu Miyakawa

はじめに

当講座にX線光電子分光装置(Quantum 2000)が導入されておおよそ半年が過ぎようとしている。本装置はXPSまたはESCAと呼ばれており、以後XPSと記載する。昨年度、同時に設置された走査プローブ顕微鏡と共に、表面分析の基礎と実際について講習会を行い、関係分野の教官や大学院生に参加していただいた。ただし、ここでは時間の関係で測定結果の解釈には踏み込めなかった。

この4月に開催された日本歯科理工学会学術講演会でもXPSを利用した研究が多く見られ、生体材料研究の分野でも表面分析がますます重要になると予想される。ここではXPSの基本的な特性と、歯科インプラント表面分析例について報告する。

測定原理

XPSは決まったエネルギーのX線、本装置ではアルミニウムのK線を試料に照射し、表面から飛び出してくる光電子を検出することで表面構成元素や、その結合状態について情報を得る装置である。原子に束縛されている電子はX線のエネルギーをもらい結合を断ち切って原子を離れるので、入射X線のエネルギーと結合エネルギーの差の運動エネルギーを持って空間に飛び出してくる。これらの光電子を検出し、運動エネルギーごとに選別し、強度を測定している。XPS測定のおよそのエネルギー範囲は0から1,000 eV (eVはエレクトロンボルトでエネルギーの単位の一つである)であって、放出された光電子

が消滅しないで検出器に達するためには装置内が超高真空の必要がある。

表面から少し内部の原子から発生した光電子は、試料を通過して空間に放出される。経路途中の原子との衝突によりエネルギーが奪われるため、光電子発生時のエネルギーを維持して空間に飛び出る割合が少なく、結局、表面極近傍の光電子だけが有効な情報を持って空間に飛び出すことができる。具体的には発生深さが3 nm (30Å)程度までの光電子のみが検出されることになり、逆に言えば極表面の情報のみが選択的に得られる。詳しくは参考文献¹⁾を参照していただきたい。

分析の特徴

測定原理から予想できるように、XPSは極表面や約3 nmまでの深さの情報が必要なときに非常に有効な分析法である。3 nmは原子で約10層に相当し、試料全体の組成とは全く異なった情報を示すことがある。これは分析前処理として細心の注意が必要なことを意味し、クリーニングが不十分であると金属を分析しているつもりが、表面に付着したヨゴレ、主に炭素や酸素のピークしか検出されないこともあり得る。

原子内各電子の結合エネルギーが検出できるため、もし、周囲原子によって電子結合エネルギーに変化が生じていると、その違いを検出することができる。例えば、XPSでチタンのピークが検出された場合、そのチタンは金属として存在しているのか、あるいは酸化物として存在しているのか判定することができる。このように化学結合状態を判定できる分析法は状態分析と呼ばれているが、XPSは代表的な状態分析として知られている。

光電子を測定するという点から、あるいは測定中に表面付着分子を少なくするという点から、超高真空装置内で検出する。このため多孔質、例えばセッコウや埋没材などはガス吸着量が多いので真空が悪くなり、分析ステージに持っていくことさえできない場合もある。

分析例

歯科インプラントのフィクスチャー部位は、最も良好な生体適合性の要求されるものの内の一つで、市販品にはチタンあるいはチタン合金が用いられ、しかも各メーカーはそれぞれ独自の表面処理を行っている²⁾。ここでは2つのインプラントについて、XPSの測定結果とその解釈について述べてみたい。Fig. 1は酸処理を行っている例で、結合エネルギー0 eVから1,100 eVまでの広い範

囲に渡りスペクトルを測定しており、ワイドスキャンとかサーベイスキャンとか呼ばれている。図中主なピークに電子の属していた原子とその電子軌道を付記している。例えば、チタンは2s, 2p, 3s, および3p軌道の光電子が検出されている。酸素が検出されていることは酸化膜の存在が推定され、小さな炭素、窒素の存在は表面吸着分子を示唆している。この両ピークは約4 nmのアルゴンイオンエッチングで消失した。OKLLはオージェピークであり、今回は説明を割愛する。

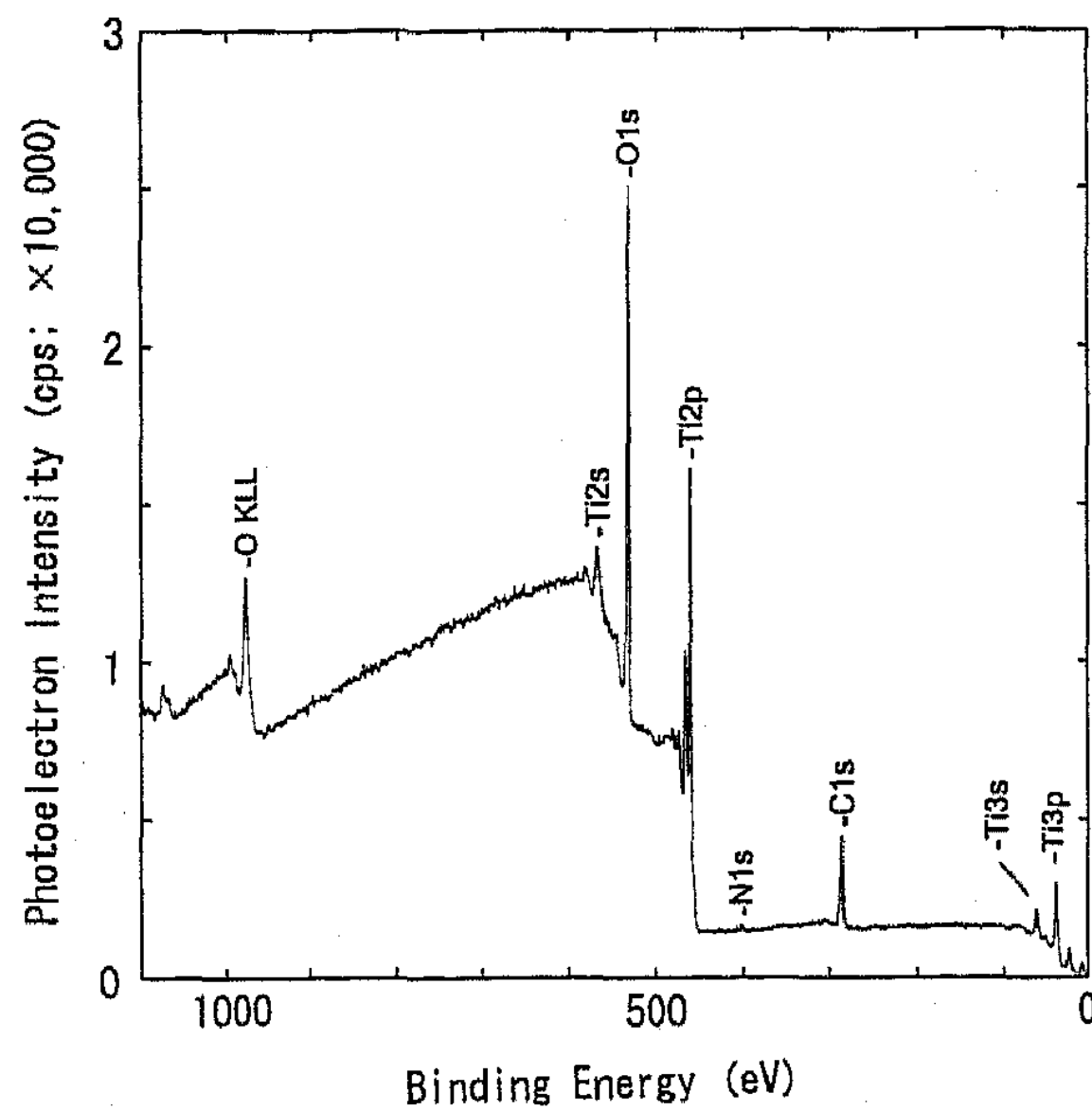


Fig.1 酸処理されたフィクスチャー部ワイドスキャン

陽極酸化処理によって表面改質を行っている場合があり、その例をFig.2に示した。Fig.1と比べて、電解溶液からと推定されるPの検出されていることが特徴である。XPS装置にはアルゴンイオンのスパッターによって表面をエッチングして分析する機能が備わっており、分析とエッチングを交互に繰り返すことで、深さ方向の分析が可能である。Fig.3はそのようにして分析した例で、

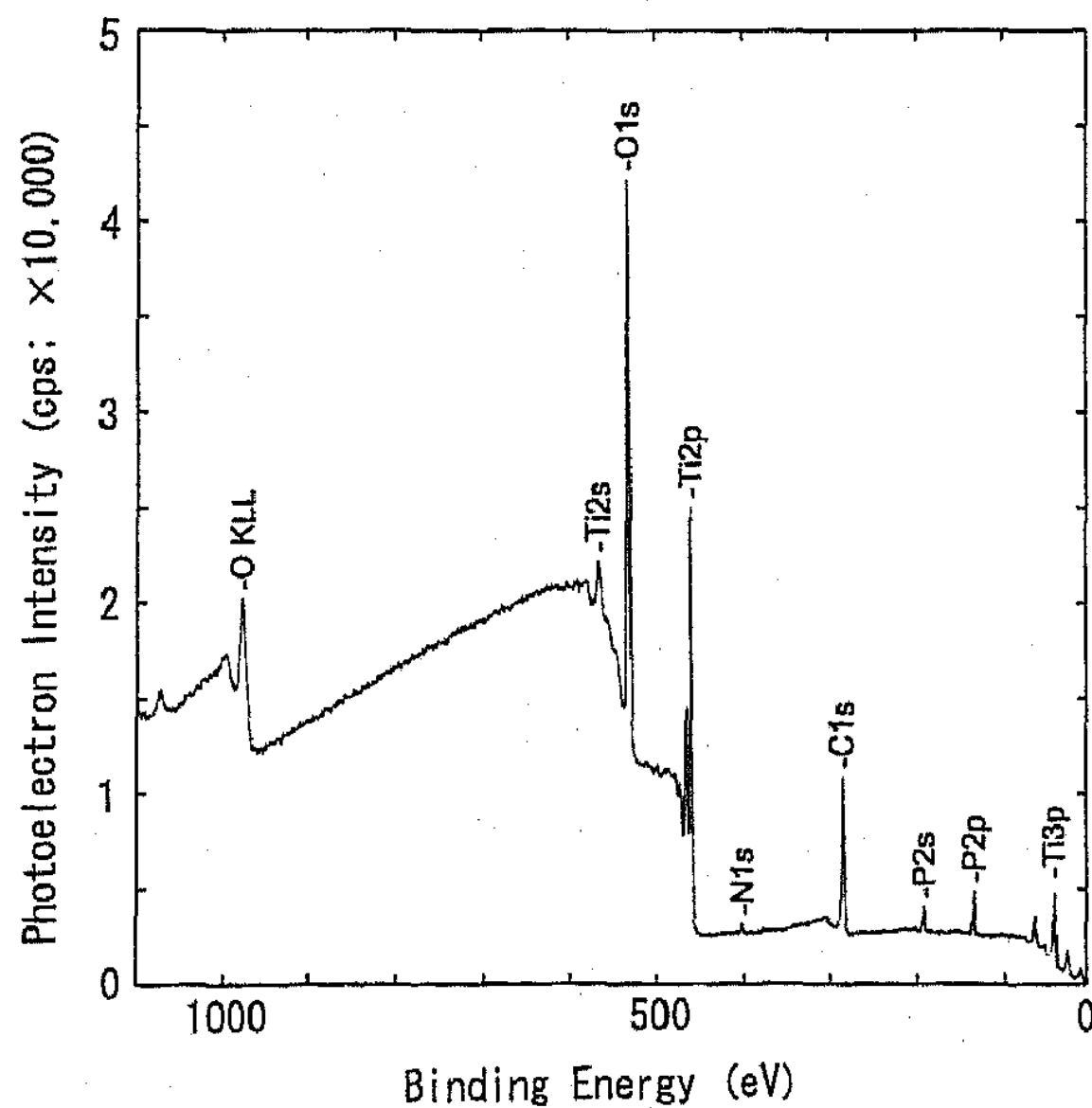


Fig.2 陽極酸化処理されたフィクスチャー部ワイドスキャン

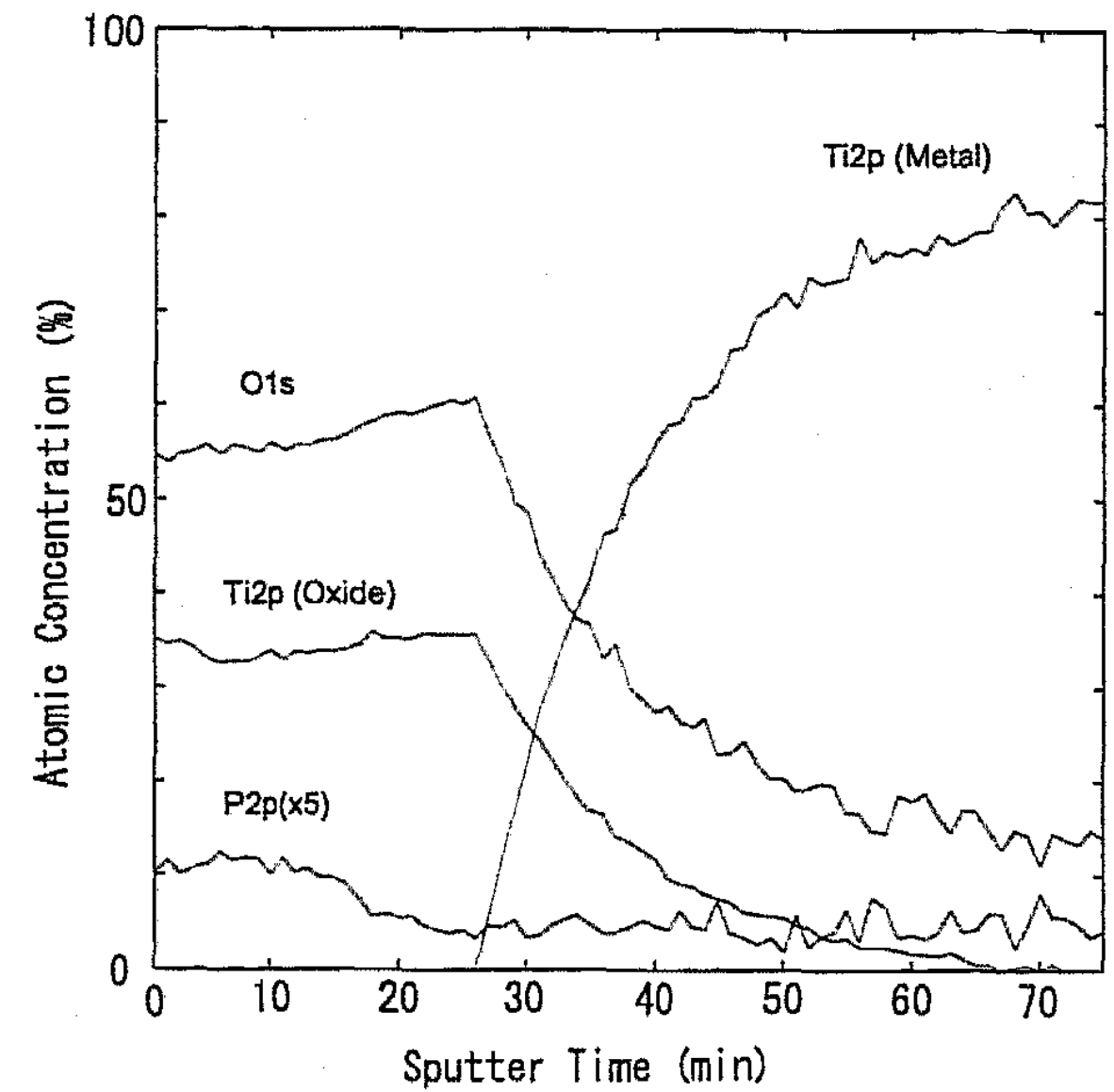


Fig.3 陽極酸化処理されたフィクスチャー部深さ方向分析

横軸にスパッター時間、縦軸に各原子の存在比率を示した(リンの数値は小さいため5倍している)。この横軸の30分がおよそ100 nm (0.1 μm)の深さに相当し、酸化状態のチタンおよび酸素の強度変化から、全体を覆っている酸化膜厚さはほぼ100 nmであることが分かる。それから、酸素が時間と共になだらかに減少していることから、局所的に厚い酸化膜の存在することが推定される。このようにチタン原子の存在だけでなく、その結合状態も同時に測定できるのが、XPS分析の特徴である。

参考文献

- 1) 日本表面科学会編：X線光電子分光法，5-18頁，丸善株式会社，東京，2000
- 2) 渡辺孝一，大川成剛，金谷 貢，中野周二，宮川修，小林正義，橋本明彦：歯科インプラントの表面特性について(第一報)各種市販インプラントの表面特性，歯材器，22：109-109，2003