

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「金属製品の高度化に向けた表面改質熱処理技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 株式会社ニチオン

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
 - 1-1-1 研究開発の背景及び目的
 - 1-1-2 研究開発目標
- 1-2 研究体制
 - 1-2-1 全体の研究組織
 - 1-2-2 管理体制
 - 1-2-3 管理員及び研究員
 - 1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名
 - 1-2-5 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

- 2-1 熱処理設備概要
 - 2-1-1 UBM
 - 2-1-2 AIP
- 2-2 熱処理により生成した被膜評価方法
- 2-3 本研究の熱処理試験により生成した被膜の種類
- 2-4 熱処理により生成した被膜評価結果
 - 2-4-1 サブテーマ1：高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発
 - 2-4-2 サブテーマ2：高硬度、高耐食性、離型性・撥水性被膜を得るための熱処理技術の開発
 - 2-4-3 サブテーマ3：高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発
 - 2-4-4 サブテーマ4：医療機器への応用検討

第3章 結言

第1章 研究開発の概要

手術器具製造業者に代表される医療機器産業に属する川下製造業者は金属製品等の高度化につき手術機器部品や手術器具の耐久性の向上を求めている。本件研究開発では金属製品の耐久性を高めるために、中小企業ものづくり基盤技術の(十六) 熱処理に係る技術に関する事項に基づく表面改質熱処理技術を活用して金属の表面被膜の最適化、複合化により高度化目標を達成しようとするものである。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景及び目的

日本の医療機器産業の多くは、金属加工により主にカスタムメイドの金属加工製品が中心である。近年は生体組織への低侵襲性、生体適合性の観点から高耐食ステンレス、チタン合金、セラミックスなどの難加工性材料による製品も増えてきている。また、エレクトロニクスの急速な発展により、MRI下の非磁性チタン製鋼製小物や、電気メス、レーザーメスなどが普及し医療の高度化に寄与してきている。今後もさらに医療の高度化に対応する高性能な医療機器の開発が望まれている。ただそれらの医療機器は、高価な材料を使用し、複雑な加工工程を経て製作されることから高価であり、医療費抑制の面では好ましくはない。

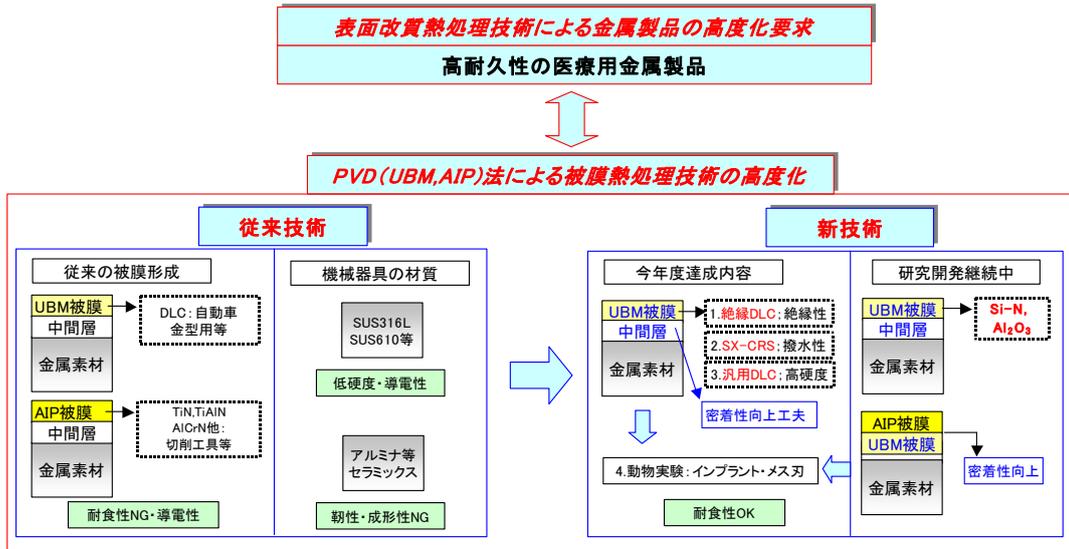
医療費を抑制するためには、医療の高度化に対応した高性能な医療機具に対して、高価な材料の代替あるいは、加工工程の省略など低コスト化の検討を行う必要があるが従来の材料や加工方法の組合せだけでは十分でない。他方鋼製小物などカスタムメイドが中心であることから手作業による加工がコストの中心となっている用途では、BRICsや発展途上国からの輸入が増えており日本の医療器具メーカーを脅かしつつある。それら両方の問題を満足させるためには、医療の高度化に対応した高性能の医療器具の高耐久性化は不可欠となっている。

本研究開発は、医療器具用金属加工製品の高耐久性化のため、被膜処理技術と熱処理技術の複合加工技術の一つである、金属の表面改質熱処理技術を高度化することにより、金属製品の高度化目標である高耐久性化を達成しようとするものである。具体的にはアークイオンタイプのイオンプレーティング(AIP)法及びアンバランスドマグネトロンタイプのスパッタリング(UBM)法を使用して金属製品の表面を改質して被膜を形成させて、高耐久性化を図る。

当社を中心とするセラミックコーティング研究会は既に4年にわたってセラミックコーティングの特性等についての研究を行ってきた。その結果、医療機器に関する課題を解決するための技術的課題に応えるためにAIP法やUBM法により金属にセラミックコーティングを施すことにより画期的な効果が得られるとの見通しが得られたため、本件研究開発を行いたいと考えるものである。

1-1-2 研究開発目標

特定ものづくり基盤技術高度化指針のうち、(十六) 熱処理に係る技術に関する金属加工の高度化要求において、手術器具製造業者に代表される医療機器産業に属する川下製造業者は金属製品等の高度化要求を有している。高度化目標として具体的には手術機器部品や手術器具など医療用金属製品の耐久性の向上が特に求められている。



本研究開発では、被膜処理技術と熱処理技術の複合加工技術の一つである、金属の表面改質熱処理技術を高度化することにより、金属製品の高度化要求である高耐久性化を達成しようとするものである。

下図は、本研究開発の概要を示したものである。

本研究開発では、金属の表面改質熱処理技術の高度化方法として UBM 法と AIP 法による金属の表面改質熱処理技術を検討する。従来の UBM 法と AIP 法の各種の被膜の長所、短所を十分に考慮して、被膜の最適設計検討及び UBM と AIP の複合化を設計検討することにより高機能な被膜を開発して、高性能な医療用金属製品の高耐久性化を目指すものである。

本研究開発においては下記4つのサブテーマに分け研究開発を進める。本研究開発において耐久化とは高信頼性絶縁、高硬度、高耐熱性、高耐食性、高耐摩耗性とする。

サブテーマ1. 高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発

本サブテーマの技術的目標値は次の通りである。

→絶縁耐圧は 1.0 kV 以上、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、剥離、チップング評価として曲げ角度 45°C 以上でも損傷が生じないこと、耐食性は SUS304 と同等であること

サブテーマ2. 高硬度、高耐食性、離型性・撥水性被膜を得るための熱処理技術の開発

本サブテーマの技術的目標は次の通りである。

→濡れ角度 100° 以上、硬さ Hv1500 以上、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、耐食性は SUS304 と同等であること。

サブテーマ3. 高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発

本サブテーマの技術的目標は次の通りである。

→硬さ Hv2000 以上で AIP 処理品並みの耐摩耗性、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、耐食性は SUS304 と同等であること。

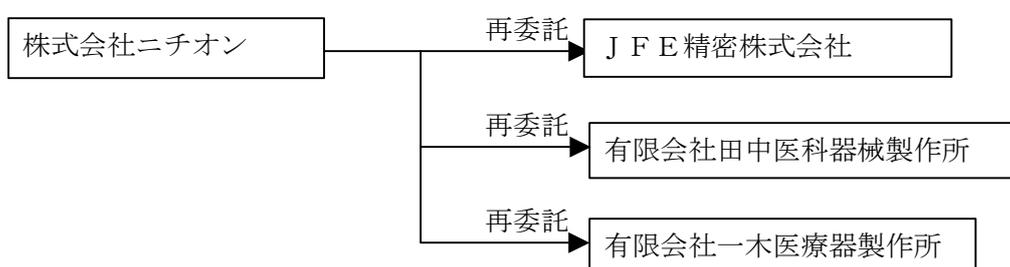
サブテーマ 4 . 医療機器への応用検討

本サブテーマの技術的目標は次の通りである。

→生体適合性に合格すること。

1-2 研究体制

1-2-1 全体の研究組織



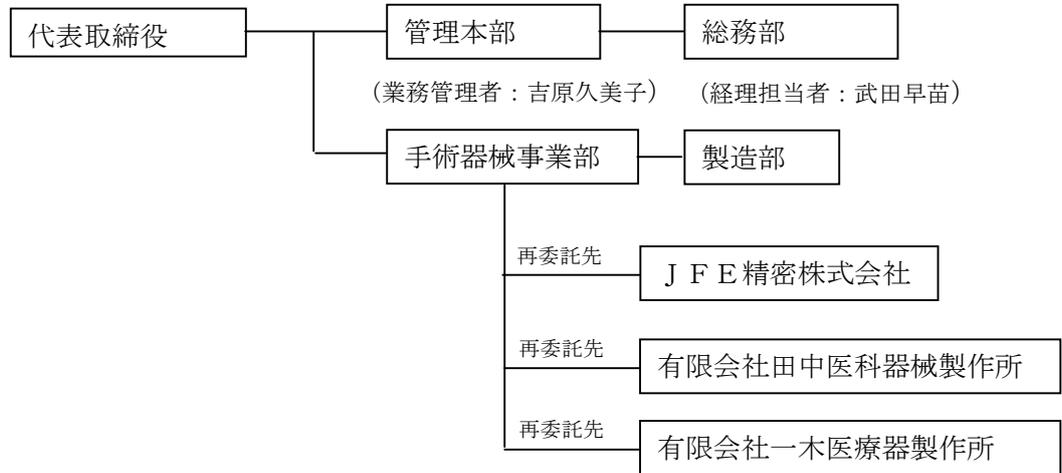
<総括研究代表者>
株式会社ニチオン 代表取締役 本田宏志

<副総括研究代表者>
JFE精密株式会社 技術部長 技術部商品開発室長（兼務） 寺尾星明

1-2-2 管理体制

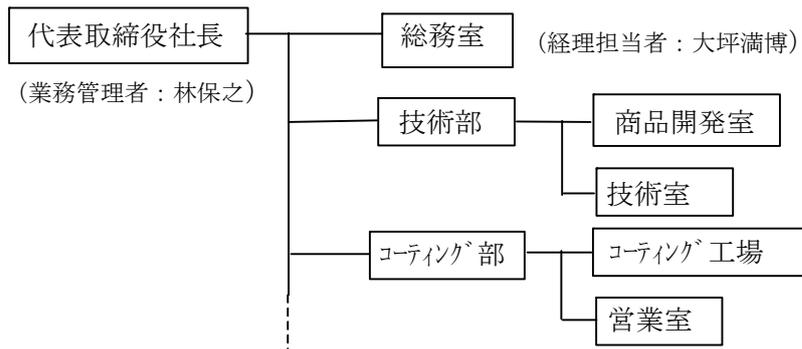
① 事業管理者

株式会社ニチオン

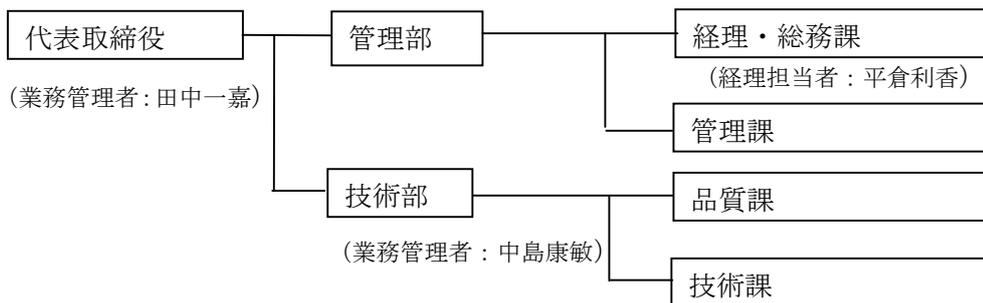


② (再委託先)

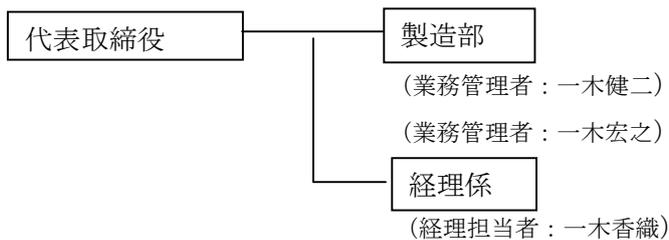
JFE精密株式会社



有限会社田中医科器械製作所



有限会社一木医療器製作所



1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理者】株式会社ニチオン

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
西尾 康洋	手術器械事業部主任研究員	⑤

②研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
本田 宏志	代表取締役	①②③④
西尾 康洋(再)	手術器械事業部主任研究員	①②③④
尾形 心太郎	手術器械事業部主任	①②③④
中澤 四郎	製造部技師長	①②③④

(再委託先)

JFE精密株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
寺尾 星明	技術部長 技術部商品開発室長(兼務)	①②③④
若月 博	技術部商品開発次長	①②③④
桜井 雅彦	コーティング部コーティング工場長	①②③④
五十嵐 仁	技術部商品開発センターリーダー	①②③④
佐藤 利一	技術部商品開発センターリーダー	①②③④
高橋 修一	技術部商品開発センターサブリーダー	①②③④
土橋 澄江	技術部商品開発センター	①②③④
近藤 秀正	コーティング部コーティング工場	①②③④

有限会社田中医科器械製作所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
田中 一嘉	代表取締役	①②③④
細野 敏	技術部品質科主任	①②③④
坂井 晴一	技術部技術科	①②③④

有限会社一木医療器製作所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
一木 正俊	代表取締役	①②③④
一木 健二	製造部	①②③④
一木 宏之	製造部	①②③④

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

株式会社ニチオン

(経理担当者) 管理本部 総務部 業務管理課・武田早苗
 (業務管理者) 管理本部 総務部長 吉原久美子

(再委託先)

JFE 精密株式会社

(経理担当者) 総務室 総務室長 大坪 満博
 (業務管理者) 代表取締役社長 林 保之

有限会社田中医科器械製作所

(経理担当者) 管理部 経理・総務課 経理・総務課長 平倉 利香
 (業務管理者) 代表取締役社長 田中 一嘉
 取締役技術部長 中島 康敏

有限会社一木医療器製作所

(経理担当者) 経理係 一木 香織
 (業務管理者) 製造部 一木 健二
 製造部 一木 宏之

1-2-5 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
本田宏志	株式会社ニチオン 代表取締役	PL、 <input type="checkbox"/> 委
寺尾星明	JFE 精密株式会社 技術部長 技術部商品開発室長 (兼務)	SL <input type="checkbox"/> 委
田中一嘉	有限会社田中医科器械製作所 代表取締役	<input type="checkbox"/> 委
一木正俊	有限会社一木医療器製作所 代表取締役	<input type="checkbox"/> 委
桜井雅彦	JFE 精密株式会社 コーティング部コーティング工場長	<input type="checkbox"/> 委
西尾康洋	株式会社ニチオン 手術器械事業部主任研究員	<input type="checkbox"/> 委
森尾康二	医療・健康ビジネス開発コーディネーター	アドバイザー
尾股定夫	日本大学 工学部次世代工学技術センター 教授	アドバイザー
菅原伸介	テーエス医科工業株式会社 代表取締役	アドバイザー

1-3 成果概要

本研究開発では実施計画書に記載の通り、4つのサブテーマに関して試験を実施した。各サブテーマの内容と技術的目標および検討を行った被膜の種類を表1に示す。

表 1. 本研究開発の検討内容

サブテーマ	技術的目標	検討した被膜の種類
1. 高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発	絶縁耐圧:1.0kV以上 密着性:スクラッチ強度で80N以上 曲げ角度45°C以上でも損傷が生じないこと 耐食性:SUS304と同等	絶縁DLC被膜 Si-N被膜 Al ₂ O ₃ 被膜
2. 離型性・撥水性、高硬度、高耐食性、被膜を得るための熱処理技術の開発	濡れ角度:100°以上 硬さ:Hv1500以上 密着性:スクラッチ強度で80N以上 耐食性:SUS304と同等	SX-CRS被膜 SX-CRS+SX-2複合被膜
3. 高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発	硬さ:Hv2000以上 密着性:スクラッチ強度で80N以上 耐食性:SUS304と同等	汎用DLC被膜 SX-CRS+TiAlN B2複合被膜 SX-CRS+SX-3複合被膜 SX-CRS+SX-H複合被膜
4. 医療機器への応用 検討:動物実験	生体適合性に合格すること	絶縁DLC被膜 汎用DLC被膜 SX-CRS被膜

本研究開発において実施した試験評価内容およびその実施状況について表 2. に示す。なお、○印は試験を実施し、×印は未実施を示す。

表 2. 本研究開発の試験評価内容一覧表

サブテーマ	検討した被膜の種類	表面観察	膜厚測定	密着性試験	硬さ測定	絶縁耐圧測定	濡れ角度測定	硬水試験	塩水試験	洗浄試験	薬品試験	メス刃切れ味評価	インプラント
1	絶縁DLC被膜	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-
	Si-N被膜	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	-	-
	Al ₂ O ₃ 被膜	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	-	-
2	SX-CRS被膜	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-
	SX-CRS+SX-2複合被膜	○	○	○	○	-	×	×	×	×	×	-	-
3	汎用DLC被膜	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-
	SX-CRS+TiAlN B2複合被膜	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-
	SX-CRS+SX-3複合被膜	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-
	SX-CRS+SX-H複合被膜	○	○	○	○	-	○	○	○	○	○	-	-
4	絶縁DLC被膜	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○
	汎用DLC被膜	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○
	SX-CRS被膜	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	○	○

本研究開発のサブテーマ 1～3 の成果概要をそれぞれ表 3～5 に示す。なお、○印は技術的目標値を達成、△印は目標値に近いまたは、追加検討により目標値達成が可能と判断されるもの、×印は現時点で達成不可能と判断されたものを示す。

表 3. 本研究開発成果の概要：サブテーマ 1

サブテーマ	検討した被膜の種類	絶縁耐圧： 1.0 kV以上	密着性：スクラッチ強度で80N以上	曲げ角度： 45°C以上	耐食性： SUS304と同等
1	絶縁DLC被膜	△	△	○	○
	Si-N被膜	△	×	-	-
	Al ₂ O ₃ 被膜	×	×	-	-

表 4. 本研究開発成果の概要：サブテーマ 2

サブテーマ	検討した被膜の種類	濡れ角度： 100°以上	硬さ:Hv1500以上	密着性：スクラッチ強度で80N以上	耐食性： SUS304と同等
2	SX-CRS(CrN)被膜	○	△	○	△
	SX-CRS+SX-2複合被膜	-	○	△	-

表5. 本研究開発成果の概要：サブテーマ3

サブ テーマ	検討した被膜の種類	硬さ:Hv2000以 上	密着性:スクラッチ 強度で80N以上	耐食性: SUS304と同等
3	汎用DLC被膜	○	○	△
	SX-CRS+TiAlN B2複合被膜	○	△	△
	SX-CRS+SX-3複合被膜	○	△	△
	SX-CRS+SX-H複合被膜	○	△	△

サブテーマ4についての成果概要を下記に示す。

- ・ラットによる被膜熱処理したメスの切れ味評価を実施した。

今回の試験では、時間的な制約ですべての被膜に対して切れ味の評価ができなかった。今後医療用器具への適用に期待される、Si-N 被膜、SX-CRS+SX-2 複合被膜に対して切れ味の評価を実施する予定である。

- ・豚の骨へのインプラントによる生体適合性の評価を開始した。本研究では被膜熱処理を行った試料を豚の骨に埋め込むことまでを実施した。3ヶ月後に埋め込んだそれらの試料まわりの組織を観察することにより生体適合性を評価する予定である。

本研究開発では、Si、Al などターゲット材の納期が長く、その時間的制約の関係で一部実施計画書の記載の試験を行うことができなかった。そのため各被膜の熱処理条件最適化のための基礎データを得る目的を中心に試験を実施した。その中で、絶縁 DLC 被膜、汎用 DLC 被膜においては技術的目標を達成できた。また表面加工方法の検討など、医療器具用金属加工製品の高耐久性化のための解決すべき課題をより明確にすることができ、かつ技術的目標を達成できる可能性があることを確認した。今後も最適熱処理条件の検討を継続する予定である。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

株式会社ニチオン

代表取締役 本田 宏志

Tel: 043-431-1871

Fax: 043-431-1878

E-mail: hiroshi@nition.co.jp

第2章 本論

2-1 熱処理設備概要

2-1-1 UBM^{注1)}

本研究開発の熱処理に使用した JFE 精密所有の UBM 設備の外観写真を図 2-1-1 に示す。



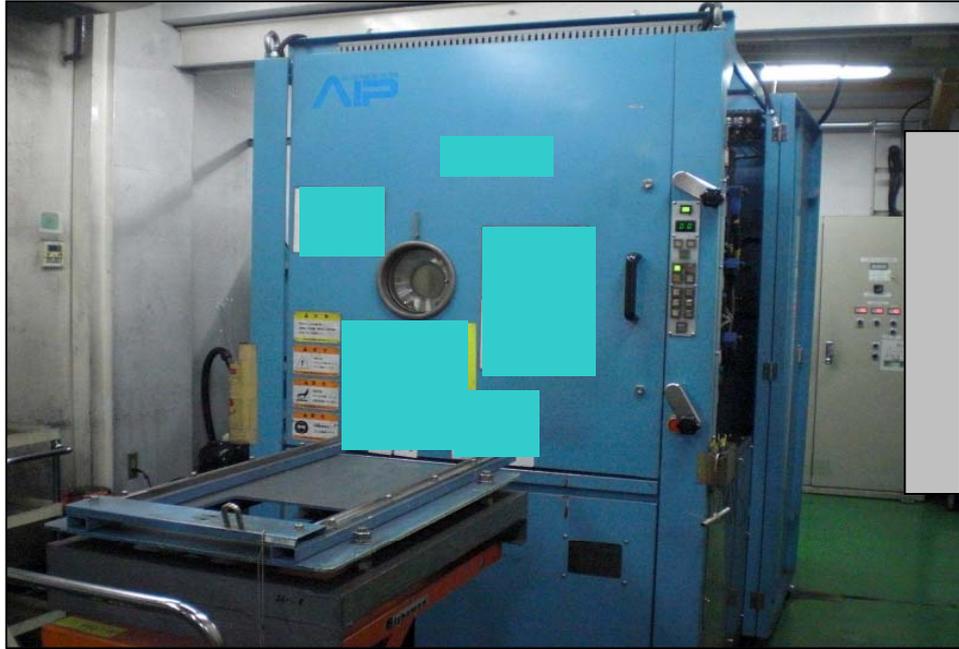
図 2-1-1. UBM 設備外観写真

注 1) UBM(アンバランスドマグネトロンスパッタリング)被膜

UBM は PVD (物理的真空蒸着) 法による被膜形成熱処理方法に属し、スパッタカソードの磁場を意図的に非平衡にすることにより基板へのプラズマ照射を強化したスパッタリング法。従来のスパッタリング法と比べて成膜時のイオン衝撃が強く、緻密で反応性に優れたセラミックコーティングが可能な被膜形成方法。

2-1-2 AIP^{注2)}

本研究開発の熱処理に使用した JFE 精密所有の AIP 設備の外観写真を図 2-1-2 に示す。



注 2) A I P(アークイオンプレーティング)被膜

A I Pは、PVD（物理的真空蒸着）法による被膜形成熱処理方法に属し、プラズマ強化型カソードにより、高能率で、密着性の高いセラミックコーティングが可能な被膜形成方法。

2-2 熱処理により生成した被膜評価方法

2-2-1 評価用試料

下記 7 種類の材質・形状に被膜処理を行い被膜の評価を行った。試料作製は、一木医療器製作所および田中医科器械製作所にて作製。作製方法は省略する。

①超硬チップ(三菱マテリアル社製 BNGN12040Ui20T)

→膜厚測定、硬さ測定、スクラッチ試験、絶縁耐圧測定

②SUS420J2 板：80mm×20mm×1mm

→濡れ角度測定、硬水試験、塩水噴霧試験、洗浄試験、薬品試験

③SUS420J2 みがき丸棒：φ5mm×80mm

→硬水試験、塩水噴霧試験、洗浄試験、薬品試験

④SUS303 ロレット加工丸棒：φ5mm×80mm

→硬水試験、塩水噴霧試験、洗浄試験、薬品試験

⑤替刃メス #10、#11（フェザー社製ステンレス替刃メス） →動物実験

⑥純チタン丸棒：φ5mm×80mm →動物実験(インプラント)

⑦SUS316L 丸棒：φ4mm×35mm →動物実験(インプラント)

2-2-2 被膜評価方法

2-2-2-1 表面観察

被膜の表面マクロ観察をマイクロスコープ(日本ヴィジョン・エンジニアリング社製マンティスエリート ユニバーサルスタンド)によって実施した。また各種試験後のマイクロ観察はSEM(走査電子顕微鏡：日本電子社製 JSM-6380LA)により観察した。

2-2-2-2 膜厚 (膜厚構造) 測定

被膜の膜厚測定は、CSM Instruments 社製カロテスト装置により実施した。

2-2-2-3 密着性試験(スクラッチ試験)

被膜の密着性は、CSM Instruments 社製スクラッチ試験機により密着性を評価した。

2-2-2-4 硬さ測定

硬さ測定は、CSM Instruments 社製硬さ試験機によるナノインデンテーション法により実施した。

2-2-2-5 絶縁抵抗および絶縁耐圧測定

絶縁性評価のため、超硬チップ(図 2-2-1)により絶縁抵抗および絶縁耐圧測定を行った。

絶縁抵抗は、HP 社製絶縁抵抗計 (型式 4329A) により印加電圧 100V、1 分値にて測定した。

絶縁耐圧は、高砂社製耐電圧試験機 (型式 PM55ADZ) により電流値 10mA、0V より破壊するまでの直流電圧を測定した。

2-2-2-6 濡れ角度測定

被膜の濡れ角度の測定は、エキシマ社製接触角計 (Simage mini) により ATAN1/2 θ 法による水滴画像の座標解析からぬれ角度を算出した。

2-2-2-7 耐食性評価試験

2-2-2-7-1 硬水試験

硬水試験は、下記試験条件にて硬水中に試料を浸漬させる方法で実施した。

試験条件：硬度；1470mg/L、pH；7.4、温度；常温、浸漬時間；24 時間

2-2-2-7-2 塩水試験

塩水試験は、下記試験条件にて塩水中に試料を浸漬させる方法で実施した。

試験条件：塩水濃度；10%、温度；40℃、浸漬時間；24 時間

2-2-2-7-3 洗浄試験

洗浄試験は、下記洗浄条件にて実施した。

洗浄条件：使用洗剤；アルカリ洗剤、洗浄時間；予洗 (1 回・2 分)

→洗浄 (1 回・5 分) →すすぎ (1 回・2 分) 工程合計時間 150 分
温度；55℃ (全工程)、洗浄後、乾燥を実施

2-2-2-7-4 薬品試験

薬品試験は、試料を薬品に浸漬することにより、下記条件にて実施した。

試験条件：使用薬品：ポビドンヨード（濃度 7%）

浸漬時間：24 時間、浸漬後洗浄時間：予洗（1 回・1 分）

→洗浄（1 回・1 分→すすぎ（1 回・1 分） 工程合計時間数 60 分

※洗剤は未使用、水洗いのみ、温度：薬品浸漬常温、洗浄：55℃

2-2-2-8 動物実験

①日本大学にてラットによるメス刃の切れ味評価を実施した。

②日本大学にて豚の骨に穿孔してその中に被膜した試料を埋め込み(インプラント)、3ヶ月後に埋め込んだ試料まわりの組織を観察することにより生態適合性を評価する。

2-3 本研究の熱処理試験により生成した被膜の種類

2-3-1 サブテーマ 1：高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発

本研究では、絶縁被膜として DLC 被膜、Si-N 被膜、Al₂O₃ 被膜の 3 種類の被膜について被膜形成熱処理試験を実施した。

2-3-1-1 絶縁 DLC 被膜

DLC 被膜の中で絶縁 DLC は非常に特殊な被膜であり文献等で公開されている情報は限られる。DLC は炭素に水素が含有したアモルファス構造であり、その分子結合構造を変化させることにより絶縁性が得られることは知られているが、その絶縁性 DLC における成膜熱処理条件による被膜特性への影響を研究した先行文献は見当たらない。そのため、本研究では、基礎データを得るために、まず 7 種類の異なる条件の熱処理を行うことにより絶縁被膜特性への影響について検討を実施した。

2-3-1-2 Si-N 被膜

スパッタリング法による Si-N 被膜は絶縁性があることが JFE スチールの特許により公開されているが、この被膜も UBM 法による成膜熱処理条件による被膜特性への影響を研究した先行文献は見当たらない。そのため、本研究では、基礎データを得るために、まず 4 種類の異なる条件の熱処理を行うことにより絶縁被膜特性への影響について検討を実施した。

2-3-1-3 Al₂O₃ 被膜

Al₂O₃ 被膜は CVD 法では切削工具用として研究されているが、UBM 法にて絶縁性の被膜が形成できるかについて研究した先行文献は見当たらない。そのため、本研究では成膜が可能かの検討を 5 種類の成膜条件にて行った。

2-3-2 サブテーマ 2：高硬度、高耐食性、離型性・撥水性被膜を得るための熱処理技術の開発

CrN 被膜は AIP 法において商品化されている被膜の中では、耐食性が高く、ま

た撥水性にも優れていることが知られている。そのため、本研究では、AIP 法より欠陥が少なく緻密な被膜が形成できる UBM 法にて CrN 系の被膜 SX-CRS の検討を行い、基礎データを得るため、4 種類の熱処理条件による、被膜特性への影響を調査した。

さらに、高硬度被膜を得るため SX-CRS の上に AIP 法にて、耐食性に優れる JFE 精密開発の特殊被膜の SX-2 被膜を形成させ、被膜評価を実施した。

2-3-3 サブテーマ 3：高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発

高耐摩耗性被膜としては、DLC 被膜と耐食性のある SX-CRS の上に AIP 法により TiAlN 被膜と JFE 精密開発の高硬度特殊被膜 SX-3 および SX-H をそれぞれ複合被膜形成させ、被膜評価を実施した。

2-4 熱処理により生成した被膜評価結果

2-4-1 サブテーマ 1：高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発

→絶縁耐圧は 1.0 kV 以上、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、剥離、チッピング評価として曲げ角度 45°C 以上でも損傷が生じないこと、耐食性は SUS304 と同等であること

2-4-1-1 絶縁 DLC 被膜

2-4-1-1-1 絶縁被膜評価結果

絶縁 DLC 被膜の耐食性試験、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-1 に示す。

表 2-4-1. 絶縁 DLC 被膜評価結果

識別記号	硬度 ナインテント (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)	絶縁性	
						試験前抵抗 (Ω)	耐圧 (V)
Z-1	185	50	10.5	0.05	65.8	6.5E+14	0.8
Z-2	171	61	8.6	0.04	-	1.3E+14	0.7
Z-3	465	53	8.2	0.04	86.2	7.0E+09	0.5
Z-4	1226	74	8.5	0.07	52.2	7.0E+06	0.2
Z-5	629	72	9.6	0.05	66.1	9.9E+10	0.6
Z-6	174	55	11.4	0.04	60.3	1.0E+13	0.8
Z-7	298	57	8.67	0.05	-	2.0E+10	0.5

以下に耐食性試験結果を示す。

塩水試験においては、Z-4 水準以外は錆の発生がなく良好であった。試験結果の一例を図 2-4-1 に示す。



図 2-4-1. 塩水試験後の Z-1 試料外観写真

なお、図上に示した赤丸は、塩水が乾燥後残留した塩で腐食しているものではない。

硬水試験、洗浄試験、薬品試験においては、どの水準も表面に変化は生じておらず良好な結果を得た。

耐食性試験結果をまとめると、Z-4 水準の塩水試験にて錆の発生が認められるのみで、それ以外の水準、試験においては大きな変化は認められなかった。Z-4 水準以外の絶縁 DLC 被膜は SUS304 と同等と判断され、医療用に適用できる耐食性を有することが確認できた。

耐食性が確認できたため、絶縁 DLC 被膜の耐剥離、耐チップング性評価を行った。評価は、図 2-4-2 に示す三点曲げ試験(曲げ治具半径は 5mm)の装置を使用して、板試料を 50° に曲げ、その曲げた試料表面を観察する方法で評価した。



図 2-4-2. 板試料の曲げ試験状況写真

図 2-4-3～図 2-4-4 に Z-1 試料の曲げた試料表面を観察した写真を示す。剥離、

チップングは観察されず良好な結果が得られた。

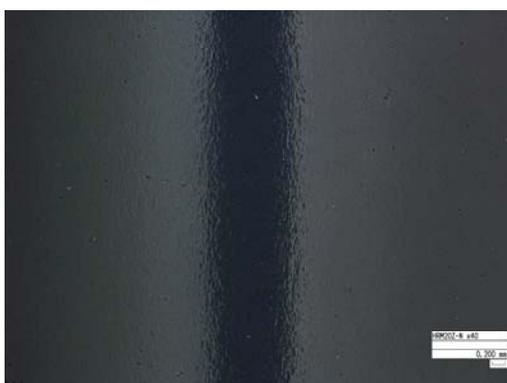


図 2-4-3. Z-1 試料の曲げ表面写真

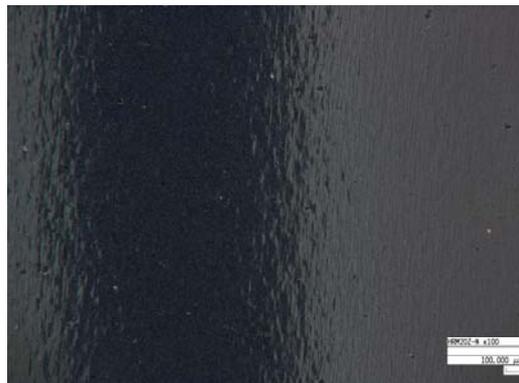


図 2-4-4. Z-1 試料の曲げ表面写真 (拡大)

以上から、Z-1,Z-2,Z-6 は被膜熱処理条件としては同じ条件であるが、この熱処理条件により健全な絶縁被膜を成膜することができることが検証できた。

サブテーマ 1 の技術的目標と評価結果との比較を下記に示す。

- | |
|---|
| ①絶縁耐圧は 1.0 kV 以上 → 0.8 kV |
| ②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 40~80N |
| ③剥離、チップング評価として曲げ角度 45°C 以上でも損傷が生じないこと
→ 合格 |
| ④耐食性は SUS304 と同等であること → 合格 |

①絶縁耐圧については、時間の制約上予定通りの試験を進めることはできなかったが、今後計画書に記載のとおり被膜の最適化検討を引き続き行う予定であり、1.0 kV 以上は達成可能と考えている。

②密着性については、Z-1,Z-2,Z-6 水準の被膜の硬さが Hv200 弱であったことから、臨界荷重位置ではダイヤモンド圧子により DLC 層が削られているだけで、最大荷重の 100N においても中間層が残っていることを確認しており、被膜としては十分な密着性を有していると判断される。

以上から、絶縁 DLC 被膜は、追加検討を行うことによりサブテーマ 1 の技術目標を達成することができると思われる。

2-4-1-2 Si-N 被膜

2-4-1-2-1 Si-N 被膜評価結果

Si-N 被膜の耐食試験、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-2 に示す。

なお Si ターゲット材の納入された時期の関係で、耐食性試験を行うことができなかった。

表 2-4-2. Si-N 被膜評価結果

識別記号	硬度 ナインデンタ (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	Si-N膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)	絶縁性	
						試験前抵抗 (Ω)	耐圧 (V)
S-1	2192	-	-	-	-	<5E+06	-
S-2	1626	17	0.8	0.03	-	1.6E+10	0.2
S-3	1433	13	0.8	0.05	-	2.2E+10	0.2
S-4	1314	24	1.1	0.04	-	1.8E+12	0.2

2-4-1-2-2 Si-N 被膜評価結果のまとめ

時間的な制約から十分な試験を行うことができなかったため2-3-1-2項で述べたように、とりあえず基礎データを得る目的で4種類の異なる条件の熱処理試験を行った。その結果、S-1水準以外は絶縁性の被膜を得ることができた。それらの水準もSi-N層が $0.4\mu\text{m}$ と薄いことから絶縁耐圧が不十分となった原因と考えられる。今後Si-N層を $1.0\mu\text{m}$ 以上とし、密着性を向上させるための検討を引き続き検討する予定である。

Si-N被膜は、絶縁性であることから上記2-4-1-1項にて述べたように健全な被膜を形成すれば医療用に使用できる耐食性は有するものと予想される。

絶縁DLCよりも硬度が高く、メスなど耐摩耗性が必要な用途には適した被膜であり、この被膜もサブテーマ1の技術目標を達成できる可能性は高いと思われる。

2-4-1-3 Al₂O₃ 被膜

A-1~A-4水準の被膜表面はいずれも緻密な被膜が形成されなかった。A-5水準は改善されているもののまだ緻密な被膜には至っていない。硬さの結果(Hv671)とテスターで導通があることを確認していることから判断すると、金属Al成分が多く含まれておりAl₂O₃被膜の形成不十分と思われる。さらなる被膜形成熱処理条件の検討が必要である。

2-4-2 サブテーマ2：高硬度、高耐食性、離型性・撥水性被膜を得るための熱処理技術の開発

→濡れ角度 100° 以上、硬さ Hv1500 以上、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、耐食性は SUS304 と同等であること。

2-4-2-1 SX-CRS(CrN)被膜

2-4-2-1-1 SX-CRS(CrN)被膜評価結果

SX-CRS 被膜の耐食性試験、動物実験以外の評価結果を表 2-4-4 に示す。

表 2-4-4. SX-CRS 被膜の評価結果

識別記号	硬度 ナインデント (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
C-1	1299	90	6.5	0.03	103.4
C-2	1280	64	4.4	0.03	74.5
C-3	680	69	7.8	0.05	20.9
C-4	1336	35	6.7	0.03	29.0

塩水試験では、C-3 水準、C-4 水準は穴部、端面以外にも錆の発生が認められたが、C-1 水準、C-2 水準は、穴部、端面のみであり、それ以外の部分には錆の発生は無く良好であった。その他の耐食性試験も C-1 水準、C-2 水準は、穴部、端面のみ変色が見られるだけでそれ以外の部分は良好であった。

2-4-2-1-2 SX-CRS(CrN)被膜評価結果のまとめ

サブテーマ 2 の技術的目標と C-1 水準の評価結果との比較を下記に示す。

①濡れ角度 100° 以上 → 103.4° :合格
②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 84~100N :合格
③硬さ Hv1500 以上 → Hv1300
④耐食性は SUS304 と同等であること → 表面加工方法に注意すれば合格

C-1 水準は、硬さは Hv1300 で目標より若干劣っているが、ほぼ目標レベルと判断される。

2-4-2-2 SX-CRS+SX-2 複合被膜

SX-CRS+SX-2 複合被膜の評価結果の一覧を表 2-4-5 に示す。

なお時間的制約の関係で濡れ角度測定、耐食性試験、動物実験まで行うことができなかった。

識別記号	硬度 ナインデント (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
SXAU-2	2028	71	7.2	0.17	-

表 2-4-5. SX-CRS+SX-2 複合被膜の評価結果

SX-CRS 被膜上に SX-2 被膜を形成させることにより、硬さを技術目標の Hv1500 以上を達成することができる。密着性は目標を若干下回った。

UBM 上に別な設備の AIP で成膜すると、被膜間に酸化物が介在する可能性があり、密着性を若干悪化させたものと思われる。AIP による成膜の際ボンバード³⁾条件をさらに強化することにより密着性を向上させて目標を達成することが可能と思われる。

注 3) ボンバード：熱処理の一工程で成膜前にアルゴンガスあるいはメタル等をイオン化

して処理品表面に加速衝突させることにより洗浄する方法。

2-4-3 サブテーマ3：高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発

→硬さ Hv2000 以上で AIP 処理品並みの耐摩耗性、密着性はスクラッチ強度で 80N 以上、耐食性は SUS304 と同等であること。

2-4-3-1 汎用 DLC 被膜

汎用 DLC 被膜の耐食性、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-6 に示す。

表 2-4-5. 汎用 DLC 被膜の評価結果

識別記号	硬度 ナインデント (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
D-1	1589	51	2.3	0.04	68.4
D-2	2222	98	1.9	0.04	79.1

塩水試験では、D-1,D-2 水準とも丸棒と板は錆びが発生したが、ローレットには錆は見られなかった。丸棒は両端の穴のあいた部分に発生。板は主に端面部に発生。その他の耐食性試験の結果は、SX-CRS 被膜の試験結果とほぼ同様であった。

D-2 水準は、硬さの技術目標の Hv2000 を達成している。

サブテーマ 3 の技術的目標と D-2 水準の評価結果との比較を下記に示す。

①硬さ Hv2000 以上 → Hv2200 : 合格
②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 98N : 合格
③耐食性は SUS304 と同等であること → 表面加工方法に注意すれば合格

2-4-3-2 SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜

SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜の耐食性、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-6 に示す。

表 2-4-6. SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜の評価結果

識別記号	硬度 ナインデント (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスト (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
SXAU-B2	2641	23	5.6	0.16	59.1

耐食性試験の結果は、SX-CRS 被膜と同様であり、被膜下層の SX-CRS 被膜の耐食性が支配していると思われる。表面加工方法に留意して SX-CRS を成膜して、その上に TiAlN B2 被膜を成膜すれば医療器具として使用できる耐食性は得られると判断される。

サブテーマ 3 の技術的目標と評価結果を比較すると、密着性が問題である。

上記 2-4-2-2 SX-CRS+SX-2 複合被膜の項で述べたように、UBM 上に別な設備の AIP で成膜すると、被膜間に酸化物が介在する可能性があり、密着性を

若干悪化させたものと思われる。AIP による成膜の際ボンバード条件をさらに強化することにより密着性を向上させる必要があるが、SX-CRS 被膜と TiAlN B2 被膜との硬さの違いによる影響も考えられ、今後の検討課題である。

2-4-3-3 SX-CRS+SX-3 複合被膜

SX-CRS+SX-3 複合被膜の耐食性、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-7 に示す。

表 2-4-7. SX-CRS+SX-3 複合被膜の評価結果

識別記号	硬度 ナインテンタ (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスタ (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
SXAU-3	2072	25	5.6	0.10	58.9

耐食性試験の結果は、SX-CRS 被膜の試験結果とほぼ同様であった。

サブテーマ 3 の技術的目標と評価結果を比較すると、2-4-3-2 SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜の結果と同様であり、密着性が問題である。

2-4-3-4 SX-CRS+SX-H 複合被膜

SX-CRS+SX-H 複合被膜の耐食性、動物実験以外の評価結果の一覧を表 2-4-8 に示す。

識別記号	硬度 ナインテンタ (Hv)	密着性 スクラッチ (N)	膜厚 カロテスタ (μm)	表面粗さ Ra (μm)	濡れ性評価 [接触角] (deg)
SXAU-H	2610	21	5.5	0.12	59.1

表 2-4-8. SX-CRS+SX-H 複合被膜の評価結果

耐食試験の結果は、上記 SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜、SX-CRS+SX-3 複合被膜と同様の評価であった。

また、サブテーマ 3 の技術的目標と評価結果との比較も、SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜、SX-CRS+SX-3 複合被膜の結果と同様であり、密着性が問題である。

2-4-4 サブテーマ 4 : 医療機器への応用検討

→生体適合性に合格すること。

2-4-4-1 動物実験：ラットによるメス刃の切れ味評価

ラットによるメスの切れ味評価を実施した。

今回の試験では、時間的な制約ですべての被膜に対して切れ味の評価ができなかった。SX-CRS 被膜は硬さが低く、DLC 被膜はすべり摩擦係数が低い被膜であるため、切れ味が従来の被膜のないメス刃より劣る結果となった。今後医療用器具への適用に期待される、Si-N 被膜、SX-CRS+SX-2 複合被膜に対して切れ味の

評価を実施する予定である。

2-4-4-2 動物実験：豚の骨へのインプラントによる生体適合性評価

図 2-4-5 に示すように、豚の骨へのインプラントによる生体適合性の評価を開始した。本研究では被膜熱処理を行った、SUS316L 丸棒と純チタン丸棒の試料を豚の骨の中にインプラントするまでを実施した。3ヶ月後に埋め込んだ試料まわりの組織を観察することにより生体適合性を評価する予定である。



図 2-4-5. 試料の埋め込みを行っている状況写真

第3章 結言

本研究開発は、医療器具用金属加工製品の高耐久性化のため、被膜処理技術と熱処理技術の複合加工技術の一つである、金属の表面改質熱処理技術を高度化することにより、金属製品の高度化目標である高耐久性化を達成しようとするものである。

本研究開発では実施計画書に記載の通り、4つのサブテーマに関して試験を実施した。各サブテーマの試験結果の結論は下記の通り。

サブテーマ1：高信頼性絶縁被膜を得るための熱処理技術の開発

・絶縁 DLC 被膜の C-1 水準の熱処理条件において下記の結果を得た。

- ①絶縁耐圧は 1.0 kV 以上 → 0.8 kV
- ②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 40~80N
- ③剥離、チップング評価として曲げ角度 45°C 以上でも損傷が生じないこと
→ 合格
- ④耐食性は SUS304 と同等であること → 合格

時間の制約上予定通りの試験を進めることはできなかったが、今後計画書に記載のとおり被膜の最適化検討を引き続き行う予定であり、1.0 kV 以上は達成可能と考えている。

絶縁 DLC は被膜硬さが低く、被膜としては十分な密着性を有していると判断される。

以上から、絶縁 DLC 被膜は、当初の開発予定の検討を行うことによりサブテーマ 1 の技術目標を達成することができると思われる。

- Si-N 被膜においては、Si ターゲット材の納入された時期の関係で十分な試験を行うことができなかつた。今後計画の内容にそつて試験を継続する予定である。
- Al₂O₃ 被膜においては、さらなる被膜形成熱処理条件の検討が必要である。

サブテーマ 2 : 高硬度、高耐食性、離型性・撥水性被膜を得るための熱処理技術の開発

- SX-CRS(CrN)被膜の C-1 水準の熱処理条件において下記の結果を得た。

- ①濡れ角度 100° 以上 → 103.4° : 合格
- ②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 84~100N : 合格
- ③硬さ Hv1500 以上 → Hv1300
- ④耐食性は SUS304 と同等であること → 表面加工方法に注意すれば合格

C-1 水準は、硬さは Hv1300 で目標より若干劣つてゐるが、ほぼ目標レベルと判断される。

穴部、端面部などは表面が粗いために被膜欠陥を形成しやすい。そのような凹凸の無い表面加工を行えば、C-1 水準の熱処理条件にて医療器具として使用できる耐食性は得られると判断される。

- SX-CRS+SX-2 複合被膜において下記の結果を得た。

SX-CRS 被膜上に SX-2 被膜を形成させることにより、硬さを技術目標の Hv1500 以上を達成することができる。密着性は目標を若干下回つた。

密着性は、AIP による成膜の際ボンバード条件をさらに強化することにより、被膜の緻密性を得ることができると考えられる。これらの方法にてサブテーマ 2 の技術目標は達成可能と思われる。

サブテーマ 3 : 高耐摩耗性、高耐食性被膜を得るための熱処理技術の開発

- 汎用 DLC 被膜の D-2 水準の熱処理条件において下記の結果を得た。

- ①硬さ Hv2000 以上 → Hv2200 : 合格
- ②密着性はスクラッチ強度で 80N 以上 → 98N : 合格
- ③耐食性は SUS304 と同等であること → 表面加工方法に注意すれば合格

以上表面加工方法に注意すればサブテーマ 3 の技術的目標を達成できることが確認された。

- SX-CRS+TiAlN B2 複合被膜、SX-CRS+SX-3 複合被膜、SX-CRS+SX-H

複合被膜において下記の結果を得た

サブテーマ 3 の技術的目標と評価結果とを比較すると、密着性が問題である。AIP による成膜の際ボンバード条件を検討してさらに強化する必要がある、今後の課題である。

サブテーマ 4：医療機器への応用検討

- ・ラットによる被膜熱処理したメスの切れ味評価を実施した。

今回の試験では、時間的な制約ですべての被膜に対して切れ味の評価ができなかった。今後医療用器具への適用に期待される、Si-N 被膜、SX-CRS+SX-2 複合被膜に対して切れ味の評価を実施する予定である。

- ・豚の骨へのインプラントによる生体適合性の評価を開始した。本研究では被膜熱処理を行った試料を豚の骨に埋め込むことまでを実施した。3ヶ月後に埋め込んだ試料まわりの組織を観察することにより生体適合性を評価する予定である。

本研究開発では、11月中旬から試験を開始し3月初め頃までの短い期間で実施したこと、特に Si、Al などターゲット材の納期が長く、その時間的制約の関係で一部実施計画書の記載の試験を行うことができなかった。そのため各被膜の熱処理条件最適化のための基礎データを得る目的を中心に試験を実施した。その中で、絶縁 DLC 被膜、汎用 DLC 被膜においては技術的目標を達成できた。また表面加工方法の検討など、医療器具用金属加工製品の高耐久性化のための解決すべき課題をより明確にすることができ、かつ技術的目標を達成できる可能性があることを確認した。今後も最適熱処理条件の検討を継続する予定である。

以上