

Sputter forming and characterization of a titanium alloy microneedle

Satoshi Jinnin, Hidetake Yamamoto, Kazuyoshi Tsuchiya, Yasutomo Uetsuji and Eiji Nakamachi

1. 緒 言

市販の医療用針は SUS304 (Fe-18Cr-8Ni 合金) でできている。しかし当該合金に含まれる Ni は細胞適合性が低く、発癌性・アレルギー性元素として報告されている。糖尿病患者のように採血・投薬を頻繁に行う場合には、針材質の生体適合性が懸念される。また市販の針は径が大きく痛みを伴うため、患者への肉体的かつ精神的負担が大きい。そのため大学やメーカー等の種々の研究機関においてマイクロ針の研究・開発が盛んに行われている。そこで本研究の目的は、生体適合性と機械的性質に優れた Ti 合金を用いた、マイクロ針のスパッタ創製と機械的性質の特徴付けを行うことである。

2. マイクロ針の材質

これまで医療用 Ti 合金として α 型の純 Ti が用いられたが、強度が低いため、近年ではむしろ Ti-6Al-4V が広く用いられている。ところが細胞毒性のある V を使用しているため、生体適合性に課題が残る。そのため V を他の元素で置換した低毒性 Ti 合金の開発が欧州を中心に展開している。そこで本研究では、まずマイクロ針用 Ti 合金を選定した。必要条件是“機械的強度”と“生体適合性”である。Ti 合金には α 型、 β 型および $\alpha + \beta$ 型が存在するが、機械的強度を考慮して β 型を選択した。熱処理によって β 型は Ti 合金の中で機械的強度が最も高くなるが、ヤング率は低い。現在研究開発されている β 型 Ti 合金を表 1 に、金属および添加元素の性質を表 2 に示す。両表から針材質の候補は Ti-15Mo-5Zr-3Al または Ti-13Nb-13Zr になるが、Ti-Mo 系合金は純 Ti 以上に非酸化性環境での耐食性に優れるため、本研究ではマイクロ針の材質を Ti-15Mo-5Zr-3Al に決定した。

Table 1 Titanium alloy for medical treatment

Ti-15Mo-5Zr-3Al (β 型)
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (β 型)
Ti-13Nb-13Zr (β 型)

Table 2 Characteristics of additive element

Element with low cell adaptability	Fe
Element with high cell adaptability	Ti, Mo, Zr
Element for increase of strength	Zr

3. マイクロ針の創製法

本研究では、合金組成率が調整でき、かつ成形形状が自由なスパッタ法の応用により Ti 合金マイクロ針を創製する。具体的な創製手順は次の通りである。

1. Ti 合金の Mo 元素は硝酸と反応するため、まず芯線 (Cu 線基板) 上に被覆材 (純 Ti) を薄く成膜する。
2. 純 Ti 上に Ti 合金を所定厚さに成膜する。

3. 1.と同じく、Ti 合金上に純 Ti を薄く成膜する。
 4. 溶体化時効処理 (熱処理) を行う。
 5. エッチング処理 (硝酸溶液) により、芯線を除去する。
- 以上の 1.~5. の手順で Ti 合金マイクロ針を創製した。

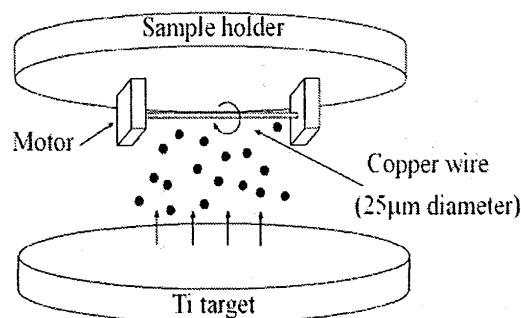


Fig.1 RF magnetron sputter forming of Ti alloy microneedle.

4. Ti 合金の成膜速度

Ti 合金の成膜速度を調査するために用いた RF マグネトロンスパッタ法によるガラス基板への成膜条件を表 3 に示す。触針型膜厚測定器を用いて単位時間当たりの成膜量を計測した結果を図 2 に示す。図 2 より、マイクロ針の外径 50 μ m を得るには、Cu 線基板 (直径 25 μ m) 上に 2 時間の成膜が必要であると判断した。なお、表 3 に準じた成膜条件では、純 Ti の成膜速度は 2.4 μ m/hour であった。

Table 3 Sputtering conditions

Input power [W]	300
Pressure (Ar : O ₂ =20 : 0) [Pa]	2
Substrate	SiO ₂
Target	Ti-15Mo-5Zr-3Al
Time [hour]	1, 2, 3, 4, 5

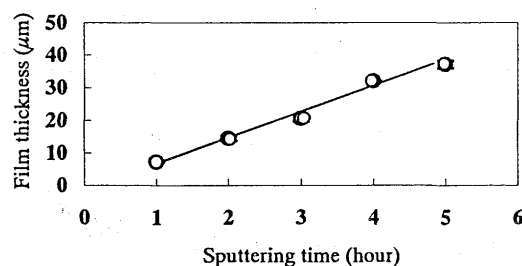


Fig.2 Relationship between film thickness and sputtering time.

5. Ti 合金の成膜組成

蛍光 X 線分析装置を用い、RF マグネトロンスパッタ法によりガラス基板の中央部に成膜した薄膜の組成を計測した。各構成元素のスパッタ率の違いにより、表 3 の

成膜条件では薄膜中の元素の組成がターゲット材と異なった。そこで本研究ではペレットを使用して添加元素の不足量を補った。すなわち添加元素である Mo, Zr, Al をペレット材として、ターゲット上に配置した。ターゲット材、ペレット無し生成薄膜およびペレット有り生成薄膜の組成を表 4 に示す。表 4 より、当初 6.13%であった平均誤差を 0.77%まで減少した。

Table 4 Comparison of compositions (Mass%)

Metallic element	Target	Without pellet	With pellet
Ti	77.4	89.57	78.5
Mo	15.4	5.25	14.8
Zr	4.34	2.32	3.84
Al	2.41	2.57	2.04

6. Ti 合金の溶体化温度

本研究ではマイクロ針の使用条件を考慮してスパッタ成膜後に溶体化時効処理を採用した。表 3 の成膜条件を用いて Cu 基板上に Ti 合金を成膜後に電気炉で処理した。温度条件は 680℃, 730℃, 780℃, 830℃を用いた。処理後における Ti 合金薄膜のヤング率および硬さをナノインデンテーションにより計測した。図 3 に溶体化処理温度と Ti 合金のヤング率および硬さの関係を示す。温度 730℃においてヤング率および硬さの最大値を得たことにより、Ti 合金の溶体化処理温度を 735℃⁹⁾に設定した。その後、5 時間の時効処理を行った。

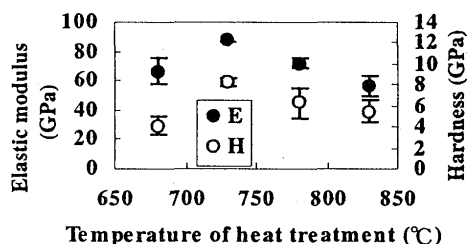
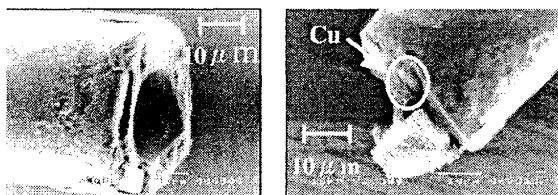


Fig.3 Relationship between temperature of heat treatment, elastic modulus and hardness.

7. Ti 合金のエッチング剤

熱処理後の芯材除去のため、エッチング処理を行った。Ti 合金の Mo は硝酸(エッチング剤)とよく反応するため、30%, 10%の低濃度硝酸溶液を用いエッチング処理を 72 時間行い、芯材未除去の Ti 合金マイクロ針断面を SEM で観察した。図 4 より濃度 10%では芯材が残留したが、濃度 30%ではマイクロ針が中空であった。そこで、濃度 60%の硝酸を用いてエッチング処理時間の短縮を図った。SEM 観察結果(図 5)より Ti 合金マイクロ針が中空であることが確認できたため、処理時間を 48 時間とした。



(a) 30% HNO₃ (b) 10% HNO₃
Fig.4 SEM images of microneedle after wet etching.



Fig.5 SEM image of Ti coated microneedle after wet etching.

Table 7 Heat treatment condition

Solution treatment	735 [°C] × 20 [min.]
Aging treatment	500 [°C] × 5 [hour]

8. Ti 合金マイクロ針の強度

本研究では、マイクロマニピュレータおよびマイクロ天秤を用いた曲げ試験により、スパッタ創製した Ti 合金マイクロ針のヤング率および強度を計測した。図 6 に示す境界条件において、ヤング率 E および強度 σ は式(1)で表される。

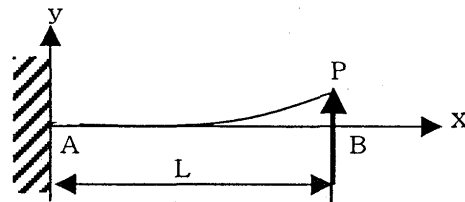


Fig.6 Bending conditions of microneedle.

$$E = \frac{PL^3}{3Iy} \quad \sigma = \frac{PL}{Z} \quad (1)$$

ただし式(1)において、P はマイクロ天秤に生じる荷重、L はスパン、y はマイクロマニピュレータによるたわみ、I はマイクロ針の断面二次モーメント、z はマイクロ針の断面係数である。測定結果を表 8 に示す。ヤング率は市販の Ti 合金(80GPa)の 82.5%であった。

Table 8 Elastic modulus and strength of microneedle

Elastic modulus: E		Strength: σ (Measured)
Measured	Reference value	
66.0(GPa)	80 (GPa)	634(MPa)

8. 結 言

本研究では Ti 合金(Ti-15Mo-5Zr-3Al)を用いたマイクロ針の創製と特徴付けを検討し、以下の知見を得た。

- (1) Ti 合金のスパッタ創製では、約 8μm/hour の成膜速度を得た。
- (2) ターゲット材を目標組成の Ti 合金とし、各添加元素ペレットをターゲット上に配置することにより Ti 合金の成膜組成が制御できた。
- (3) 730℃の溶体化処理温度で Ti 合金薄膜のヤング率および硬さの最大値を得た。
- (4) 曲げ試験を行い、創製した Ti 合金マイクロ針のヤング率 66.0GPa および強度 634MPa を得た。

参考文献

- 1) 西村孝, 西垣実, 森口康夫, βチタン合金 Ti-15Mo-5Zr-3Al の特性, 神戸製鋼技報, Vol.32, No.1, p.52-55(1999)