

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-33589

(P2004-33589A)

(43) 公開日 平成16年2月5日(2004.2.5)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 L 27/00	A 6 1 L 27/00	4 C 0 8 1
C 0 1 B 25/32	C 0 1 B 25/32	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-196875 (P2002-196875)	(71) 出願人	800000080 タマティーエルオー株式会社 東京都八王子市旭町9番1号 八王子スク エアビル1 1階
(22) 出願日	平成14年7月5日(2002.7.5)	(72) 発明者	佐藤 光史 東京都八王子市別所2-29 エストラ ーセ長池4-501
		Fターム(参考)	4C081 AA04 AB03 AB06 AC01 BA02 CB02 CF03 CG01 EA12

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアパタイト膜の作製方法

(57) 【要約】

【課題】均質、緻密で生体親和性に優れるヒドロキシアパタイトを主成分とする膜および該膜を有する部材を提供すること。

【解決手段】アミノポリカルボン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液とリン化合物を含有する組成物；または、アミノポリホスホン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物；または、アミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物で、これら組成物中のCa/P比を1.6~1.8に制御したものを基材表面に塗布した後、焼成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アミノポリカルボン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液とリン化合物を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法。

【請求項 2】

前記リン化合物がオルトリン酸、メタリン酸、二リン酸およびそれらの塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ヌクレオチド等のリン酸エステル、アルコキシリンである請求項 1 記載のヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法。

10

【請求項 3】

アミノポリホスホン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法。

【請求項 4】

アミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法。

20

【請求項 5】

前記組成物中の Ca / P 比が 1.6 ~ 1.8 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 記載のヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかの項に記載の方法により作製されたヒドロキシアパタイトを主成分とする膜。

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれかの項に記載の方法により作製されたヒドロキシアパタイトを主成分とする膜を有する部材。

30

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は優れた生体適合性から人工骨、人工歯等の生体材料として使用されるヒドロキシアパタイト膜を基材上に均一に簡便なプロセスで作製する方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

義歯や人工骨に代表される生体硬組織の代替材料であるインプラント材料の需要が高まっていることから、インプラント材料の開発が進められ、チタン、ステンレスなどの金属、高分子、アルミナ、ジルコニア等のセラミックスといった材料が検討されて用いられている。しかしながら、金属や高分子材料は加工、成形性に富むものの生体親和性が乏しく、長期使用による成分の遊離、分解が発生するといった問題がある。また、セラミックスは生体親和性に優れたものもあるが、堅くて脆い為、クラックが生じやすいといった機械的強度の面で問題があり、加工性にも劣る。

40

【0003】

この様な欠点を解決する為に高い生体親和性を持つヒドロキシアパタイトを金属やセラミックス材料の表面にコーティングする方法が検討されている。この様なヒドロキシアパタイトのコーティング方法としては、プラズマ溶射法、スパッタ法、レーザーアブレーション法、ゾルゲル法が知られている。しかしながら、これらの方法には後述の様な問題点がある。

50

【0004】

例えば、プラズマ溶射法は、5000 から20000 といった高温で成膜する為、作製したヒドロキシアパタイトの一部に分解やガラス化が生じることがあるので、ヒドロキシアパタイトの構造、組成を制御することが困難であり、生体親和性の乏しい膜となることがある。また、得られる膜の厚さは十～数百 μm となり、基材との密着性も低く、亀裂、剥離等が起こりやすいといった欠点がある。

【0005】

スパッタ法では、非常に高価な装置が必要であることやヒドロキシアパタイトのターゲットの作製が容易でないこと、また均質な膜を得ることが困難である。また、その成膜原理から複雑形状のものに加工することは非常に困難である。

10

【0006】

ゾルゲル法は金属アルコキシド、金属塩の加水分解中縮合物からなる溶液を塗布、焼成することによる膜作製方法であり、成膜方法は簡便であるが使用するゾルゲル液は水に対する安定性が乏しく、複数の成分を混和する場合、各成分によって加水分解速度が異なる為、均一な溶液の調整は困難である。また、成膜時には温湿度の環境コントロールが必要であり、環境によって得られる膜の膜質が異なる。

【0007】

その他に操作が簡便であることから塗布法が検討されている。特公平7-2181号ではリン酸及び硝酸カルシウムの溶媒溶液を基材に塗布、焼成することによるヒドロキシアパタイトの作製方法が開示されているが、安定な薬液を調整する為に溶媒、濃度を詳細に検討する必要があり、容易な方法とは言えない。また、各成分を混合調整した薬液の安定性も低いといった問題がある。

20

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題を解決するものであり、安定で取り扱いやすいヒドロキシアパタイトを形成可能な溶液組成物を用いて、基材に塗布、焼成する工程による作製方法、および該方法により得られるヒドロキシアパタイトを主成分とする膜と該膜部材を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する為に、本発明は、アミノポリカルボン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液とリン化合物を含有する組成物および/または、アミノポリホスホン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物および/または、アミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物からヒドロキシアパタイトを主成分とする膜と該部材を作製することとした。

30

【0010】

即ち、本発明の第一はアミノポリカルボン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液とリン化合物を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法に関する。

40

【0011】

好ましくは、前記リン化合物がオルトリン酸、メタリン酸、二リン酸およびそれらの塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル、ヌクレオチド等のリン酸エステル、アルコキシリンである。

【0012】

本発明の第二は、アミノポリホスホン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られ

50

るアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法に関する。

【0013】

本発明の第三は、アミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物を基材に塗布する工程；および該組成物が塗布された基材を焼成する工程；を含むヒドロキシアパタイトを主成分とする膜の作製方法に関する。

【0014】

好ましくは、前記いずれかの組成物中のCa/P比が1.6～1.8であるヒドロキシアパタイト膜の作製方法に関する。

【0015】

本発明の第四は、前記いずれかの項に記載の方法により作製されたヒドロキシアパタイト膜に関する。

【0016】

本発明の第五は、前記いずれかの項に記載の方法により作製されたヒドロキシアパタイト膜を有する部材に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明では、アミノポリカルボン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体と、アミンからなる極性溶媒溶液とリン化合物を含有する組成物または、アミノポリホスホン酸またはその化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物または、アミノポリカルボン酸とアミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンからなる極性溶媒溶液を含有する組成物からヒドロキシアパタイトを主成分とする膜と該部材が作製される。

【0018】

本発明の第一に用いる組成物は、アミノポリカルボン酸またはその化合物、カルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸のカルシウム塩または錯体とアミンを極性溶媒中で加熱することにより得た極性溶媒溶液と、リン化合物とを混合することによって得られる。好ましくは、得られる組成物は均一かつ透明である。

【0019】

本発明の第二に用いる組成物は、アミノポリホスホン酸またはその化合物、カルシウム化合物から作られるアミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンを極性溶媒中で加熱することによって得られる。好ましくは、得られる極性溶媒は均一かつ透明である。

【0020】

本発明の第三に用いる組成物は、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸またはこれらの化合物とカルシウム化合物から作られるアミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸のカルシウム塩または錯体とアミンを極性溶媒中で加熱することによって得られる。好ましくは、得られる極性溶媒は均一かつ透明である。

【0021】

本発明に用いられる極性溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル、水などが挙げられるが、これらに限定されない。またこれらの極性溶媒は単独で用いてもよく、2種以上組み合わせても良い。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明に用いられるアミノポリカルボン酸としては、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,2-プロパンジアミン四酢酸、1,3-プロパンジアミン四酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、N,N'-ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、2-ヒドロキシ1,3-プロパンジアミン四酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、カルボキシエチルイミノ二酢酸、カルボキシエチルイミノ二プロピオン酸、イミノ二酢酸、イミノ二プロピオン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二プロピオン酸、メトキシエチルイミノ二酢酸、アラニン-N,N-二酢酸、セリン-N,N-二酢酸、イソセリン-N,N-二酢酸、アスパラギン酸-N,N-二酢酸、グルタミン酸-N,N-二酢酸など、およびその塩が挙げられるが、これに限定されない。

10

【0023】

本発明に用いられるアミノポリホスホン酸としては、エチレンジアミン-N,N'-ビス(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラキスメチレンホスホン酸、ニトリロトリスメチレンホスホン酸など、およびその塩が挙げられるが、これに限定されない。

【0024】

本発明に用いられるカルシウム化合物としては臭化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、ヨウ化カルシウム、硝酸カルシウム、リン酸カルシウム、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、ジメトキシカルシウム、ジエトキシカルシウム、ジプロポキシカルシウム、ジ-i-プロポキシカルシウム、ジ-i-ブトキシカルシウム、ジブトキシカルシウム、ジ-sec-ブトキシカルシウムなどが挙げられるがこれらに限定されない。これらは

20

【0025】

本発明に用いられるアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、アミルアミン、ジアミルアミン、ジブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-ter-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、エチル-ブチルアミン、エチル-プロピルアミン、エチル-イソプロピルアミン、イソプロピル-ブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、フェニルメチルアミン、フェニルエチルアミン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジンなどが挙げられるがこれらに限定されない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせても良い。

30

【0026】

本発明に用いられるリン化合物としては、オルトリン酸、メタリン酸、二リン酸、次リン酸、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジイソプロピルリン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸イソプロピル、リン酸ブチル、リン酸ラウリル、リン酸ステアリル、リン酸2-エチルヘキシル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリ-i-ブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-sec-ブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリス(2-エチルヘキシル)、リン酸トリス(2-ブトキシエチル)、リン酸トリトル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、ホスホノ酢酸、ホスホノ蟻酸、ホスホノプロピオン酸、トリフェニルホスフィンオキサイド、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸テトラブチルアンモニウム、アデノシン-リン酸、アデノシン二リン酸、アデノシン三リン酸、イノシン酸、グアニル酸等、およびその塩などが挙げられるがカルシウム以外の金属を含有しないリン酸および亜リン酸化合物であればこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせても良い。

40

【0027】

リン化合物は、前記組成物中のCa/P比が1.6~1.8、より好ましくは1.65~

50

1.75となる様に添加される。この範囲を逸脱し、1.6を下回る場合はヒドロキシアパタイトが主成分となる膜は得られず、リン酸三カルシウムが主成分となる膜となり、好ましくない。また、1.8を上回るとアルカリ成分が過剰となり、生体親和性が低下する。

【0028】

本発明に用いられる基材は、チタン、ステンレス等の金属基材、高分子基材、ガラス基材、アルミナ、ジルコニア等のセラミックス基材が挙げられ、当業者が組成物を塗布でき、焼成温度以上の融点を持っている基材を任意に選択できる。また、基材の形状、形態、表面状態は問わず、研磨されていても、されていなくても良い。より具体的には、人工骨、人工関節、人工歯用インプラント、吸着材、装飾品などが挙げられる。ここに例を挙げたが、これらに限定されない。

10

【0029】

得られた組成物は、基材に塗布される。塗布の方法には制限が無く、当業者がヒドロキシアパタイト膜を製造するに際して、基材の形態、形状に応じて適宜選択して用いる塗布方法、例えばスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、フローコート法等を用いて塗布される。また、該組成物は水溶性が高い為、焼成前であれば、塗りなおしをすることが可能であり、工業的には非常にメリットが大きい。

【0030】

この様に塗布した基材は300 ~ 1200、好ましくは500 ~ 1000、より好ましくは500 ~ 800で焼成される。この範囲を逸脱し低温で焼成すると、焼成が不十分であり、重ね塗り等をした場合に剥離することがある。また高温で焼成すると、生成したヒドロキシアパタイトの組成が変化し、生体親和性が低下することがある。なお、上記焼成温度は例示であり、これらに限定されない。

20

【0031】

焼成時間は当業者が適宜選択して設定することができる。例えば、1分~5時間、好ましくは5分~1時間行うことができる。なお、上記焼成時間は例示であり、これらに限定されない。

【0032】

本発明において、塗布、焼成の工程は複数回行うことにより、厚膜を作製することができる。当業者が組成物の濃度、塗布方法、塗布条件を選択することにより、1回の塗布、焼成で約10nm~数百nmの膜厚のヒドロキシアパタイト膜および該膜を有する部材が得られるが、塗布、焼成の工程を複数回行うことにより、任意の膜厚のヒドロキシアパタイトを主成分とする膜および該膜を有する部材が得られる。また、300 ~ 約400といった低温で焼成することにより部分的に易水溶性部位を作り、水洗後焼成する工程を経ることにより、ヒドロキシアパタイトを主成分とする多孔質膜および該膜を有する部材を得ることもできる。なお、上記塗布、焼成工程は例示であり、これらに限定されない。

30

【0033】

本発明により得たヒドロキシアパタイトを主成分とする膜および該膜を有する部材は、そのまま使用しても良いし、基材との密着性の高さを利用してさらに膜等を付与することも可能である。この場合の膜の種類、工法は問わない。また、上記使用方法については例示であり、これらに限定されない。

40

以下に実施例を上げて本発明を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0034】

実施例1

1000mLのビーカーに900mLのイオン交換水をホットスターラで加熱攪拌しながら、エチレンジアミンN,N,N',N'四酢酸20.46gを加えて懸濁溶液を得た。これに酢酸カルシウム一水和物12.38gを添加して完全に溶解した後、約60分間加熱攪拌した。その後、冷却して析出した結晶を濾取して、水洗、エタノール洗浄、エーテル洗浄し、17.3gの結晶を得た。得られた結晶は元素分析、IR、NMRによってエ

50

チレンジアミンN, N, N', N'四酢酸カルシウム塩の二水和物であることが確認できた。

得られたエチレンジアミンN, N, N', N'四酢酸カルシウム塩二水和物6.00gを200mlの三角フラスコ中でエタノール92.34gに分散させジ-n-ブチルアミン9.16gを加えて約75℃で5時間還流し透明液を得た。この透明液をマグネチックスターラで攪拌しながら85%リン酸1.11gを含むエタノール溶液を滴下してCa:P=1.7:1である透明な組成物を得た。

この組成物をエメリーペーパーとアルミナ紛体を用いて鏡面状に仕上げ、洗浄した純度99%以上のチタン板にフローコート法により塗布し、100℃で10分間乾燥後、600℃に予熱したマッフル炉中30分間空気雰囲気下で焼成して透明な膜を形成した。得られた膜の同定はマックスサイエンス製のMXP-18AHF22を用いたX線回折測定にて行った。その結果、ヒドロキシアパタイトに帰属されるピーク以外には基板に由来するチタン、チタニアのピークのみが観測され、単一相のヒドロキシアパタイト膜が得られたことを確認した。

10

【0035】

実施例2

実施例1で得た組成物を未研磨のチタン板に同様の条件で塗布し、焼成した。1層コート、2層コートの2種類を作成し、それぞれ得られた膜のX線回折測定を行った結果、ヒドロキシアパタイトに帰属されるピーク以外には基板に由来するチタン、チタニアのピークのみが観測され、単一相のヒドロキシアパタイト膜が得られたことが判明した。X線回折測定の結果を図1に示す。

20

【0036】

実施例2で得たヒドロキシアパタイト膜の成分分析は堀場製作所製EMAX-7000を用いたエネルギー分散型X線分析にて行ったその結果カルシウムとリンが一樣に確認され、空孔等は見当たらなかった。

また、1層コートしたヒドロキシアパタイト膜の表面状態はレーザーテック製1LM21Hを用いたレーザー顕微鏡による表面状態観察を行った。図2に未研磨のチタン基板表面のレーザー顕微鏡写真、図3にチタン基板上に1層コートしたヒドロキシアパタイト膜のレーザー顕微鏡写真を示す。その結果、表面の粗い未研磨のチタン基板全面にヒドロキシアパタイトが覆っていることが判明した。

30

【0037】

実施例3

実施例1で得た組成物を用いて、エメリーペーパーとアルミナ紛体を用いて鏡面状に仕上げて洗浄したSUS-316基板上に、実施例1と同様な条件で塗布し、焼成を行った。得られた膜のX線回折測定を行った結果、ヒドロキシアパタイトに帰属されるピーク以外には基板に由来する鉄、酸化鉄、SUS-316のピークのみが観測され、単一相のヒドロキシアパタイト膜が得られたことが判明した。また、膜の成分分析をShimadzu社製ESKA-KISで測定した。測定したX線光電子スペクトルにはヒドロキシアパタイトに由来する原子の存在のみが観測された。この結果よりアミンや配位子に由来する窒素が完全に除去されたことが確認できた。

40

【0038】

実施例4

実施例1で得た組成物を用いて、脱脂、洗浄した未研磨のSUS-316基板上に、実施例1と同様な条件で塗布し、焼成を行った。得られた膜のX線回折測定を行った結果、ヒドロキシアパタイトに帰属されるピーク以外には基板に由来する酸化鉄、SUS-316のピークのみが観測され、単一相のヒドロキシアパタイト膜が得られたことが判明した。測定結果まとめを図4に示す。

【0039】

実施例5

膜の硬度を調べる為JIS規格No. K5400に従って鉛筆硬度試験を行った。そ

50

の結果、実施例 1 ~ 4 で作成したチタン基板、SUS-316 基板上に形成したヒドロキシアパタイト膜について、共に硬度 6 H であった。また、チタン基板上に 2 層コートした膜については硬度 4 H であった。

【 0 0 4 0 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の結果から、アミノポリカルボン酸および / 又はアミノポリホスホン酸またはそれらの化合物とカルシウム化合物からなる錯体または塩と、アミンとの塩からなる極性溶媒溶液組成物、またはこの組成物とリン化合物を含有する組成物で、Ca / P 比を 1.6 ~ 1.8 に制御したものを基材表面に塗布した後、焼成するといった、極めて簡単で作業性の良い工程で、亀裂、剥離、およびピンホール等の欠陥の無いヒドロキシアパタイト膜を主成分とする膜および該膜を有する部材が基材の形状、形態によらず得られることがわかった。その結果、高い生体親和性を要求されるインプラント材料などの医療器具や、装飾品の製造に適用できる。

10

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

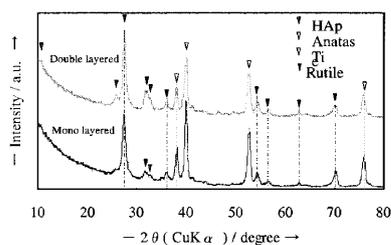
【 図 1 】 チタン基板上にコートしたヒドロキシアパタイト薄膜の X 線回折測定結果を示す図である。

【 図 2 】 コート前のチタン基材の表面状態を示す図である。

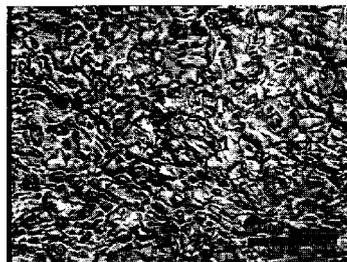
【 図 3 】 ヒドロキシアパタイト薄膜コート後の表面状態を示す図である。

【 図 4 】 実施例 1 ~ 4 における膜の成分分析結果を示す図である。

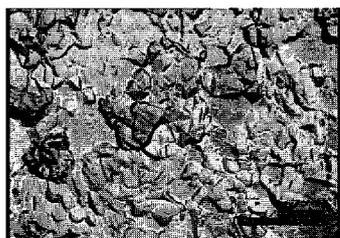
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】

	基材	前処理	生成物
実施例 1	チタン	研磨	ヒドロキシアパタイト
実施例 2	チタン	未研磨	ヒドロキシアパタイト
実施例 3	SUS-316	研磨	ヒドロキシアパタイト
実施例 4	SUS-316	未研磨	ヒドロキシアパタイト