

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：33703

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11180

研究課題名(和文) シリコン注入による新規ジルコニア-レジンセメント接着システムの創製

研究課題名(英文) New zirconia by silicon sputter- Invention of resin cement adhesion system

研究代表者

宇野 光乗 (Mitsunori, Uno)

朝日大学・歯学部・講師

研究者番号：10298424

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタリングを用いてジルコニア接着面へのSi導入を試みた。ジルコニア表面上のSi-Oコーティングは親水性になった。ジルコニア表面上の21日後の接触角は40°以下であった。Si導入後にシランカップリング処理した試料とコンポジットレジンコアとの圧縮せん断試験では、control(Si導入無)(9.26MPa)と比較して、スパッタリング後の試料(30.86 MPa)は有意に大きな値を示した。酸素体積濃度5%の条件でのジルコニアへのSiスパッタリングは、ジルコニア表面にSi-O被膜を形成し、さらにその被膜はジルコニア表面を親水性にし、シランカップリング剤との化学結合を可能にすることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we made a Si-O coating on the surface of zirconia by RF magnetron sputtering. The Si-O coating on the zirconia surface became superhydrophilic. The contact angle after 21 days on the zirconia surface was 40° or less. Then the specimens were treated with P primer. Cylinder shaped composite resin specimens were prepared, and the following surface treatments for the composite resin core specimens were used porcelain primer. These resin specimens were bonded to the zirconia specimens with resin cement, fixed to universal testing machine, and bond strength was evaluated. Compressive shear bond strength was significantly larger after sputtering (30.86MPa) than no sputtering (9.26MPa). Si sputtering to zirconia took place under the condition of an oxygen volume concentration of 5%. It formed a Si-O coating on the surface of the zirconia. The coating made the surface of the zirconia hydrophilic which enabled chemical bonding with the silane coupling agent.

研究分野：歯科補綴学分野

キーワード：ジルコニア RFマグネトロンスパッタリング 圧縮せん断接着強さ 親水性

### 1. 研究開始当初の背景

近年、審美性や金属アレルギーの問題を解決し、国民の QOL を高める歯科材料として、強度と審美性を兼ね備えた酸化ジルコニウム(ジルコニア)が注目されているが、ジルコニアの接着技法として有効な前処理法は確立されていない。ジルコニアで作製した補綴物の接着性を高める技術が確立すれば、審美性と耐久性に優れ、長期的予後の良好な補綴治療が可能となる。

そこで、RF マグネトロンスパッタリング法によりジルコニア表面に直接シリコン(以下 Si)を打ち込み、シランカップリング処理の効果を向上させる新しい接着システムの開発と実用化を目指すことにした。

### 2. 研究の目的

ジルコニアコーピングを応用したオールセラミッククラウンは、強度と審美性を兼ね備え、患者の QOL を高める補綴装置として臨床応用されている。しかし、ジルコニアに有効な接着前処理のシステムは未だ開発されておらず、Si をほとんど含まないため、ポーセレンのためのシランカップリングシステムの有効性を期待できない。

そこで、ジルコニアにシランカップリングシステムを利用するために、RF マグネトロンスパッタリング(以下、スパッタリング)により、ジルコニア接着面に Si の導入を試みた。Si 導入後のジルコニア表面の EDS 解析、X線回折から原子配列の変化および Si 導入による親水性の経日的変化を検討した。さらに、シランカップリング処理後の Si 導入ジルコニア試料とコンポジットレジンコアをレジメンセメントで接着し、圧縮せん断試験を行い、Si 導入の効果を検討した。

### 3. 研究の方法

イットリア安定化ジルコニア(以下 YZ、東ソー)は円柱型(直径 10mm、高さ 30mm)に整形して用いた。YZ へのスパッタリングは、RF マグネトロンスパッタリング装置(グリーンテック)を用いて、高周波電力 100W、スパッタリングガス Ar(高純度 99.9995%)濃度 95%、酸素濃度 2、5、8、10%、ガス圧 5mmTorr の条件で、1 時間それぞれスパッタリングを行った。YZ のスパッタリング前後の元素分析は、Neoc-Pro ネオオスミウムコート(メイワフォーシス)を用いて導電処理(5 秒間)を施し、エネルギー分散型 X 線分析装置(EMAX-7000、堀場製作所)を用い、スパッタリング前後の元素分析の比較を行った。接触角の測定は、超純水(MilliQ 水、Millipore 製 Direct-Q UV)を 1 $\mu$ L 滴下して接触角を測った。スパッタリング直後に試料をデシケータ中に保管し、3、7、14、21 日後に 3 回ずつ測定した値について、一元配置分散分析を用いて検定(p<0.01)を行った。コンポジットレジンコアは、円柱形のアクリルリング(内径 3mm、高さ 3mm)に分離材 COE-SEP(松風)

を塗布し、BeutiCore LC(Dentin)(松風)を流し込みガラス板を用いて圧接し、光照射器 Solidilite(松風)を用いて 3 分間の光照射、光重合後に #4000 耐水研磨紙を用いて研磨した。接着性レジメンセメントはレジセム(松風)を、プライマーにはポーセレンプライマー(以下 P プライマー、松風)を使用した。レジセムの硬化には Solidilite(松風)を用いて 3 分間、光照射を行った。圧縮せん断接着試験は、1 時間スパッタリングした翌日に試料の接着を行い、精密万能試験機(EZ Graph、島津製作所)を用いてクロスヘッドスピード 1mm/min の条件で行った。試験片の接着部が破壊されるとき最大の(N)を測定し、これを接着面積で割った値を圧縮せん断接着強さ(MPa)として算出した。圧縮せん断試験は、Control(P プライマー塗布)とスパッタリング YZ(スパッタリング後に P プライマー塗布)の接着条件で 5 個ずつ測定した値について、一元配置分散分析を用いて検定(p<0,01)を行った。

### 4. 研究成果

EDS により Si 導入の検討を行ったところ、いずれの条件でもジルコニア表面に Si と O が検出され、Si 導入効率は酸素体積濃度 5% の条件が最も良好であった(図 1)。

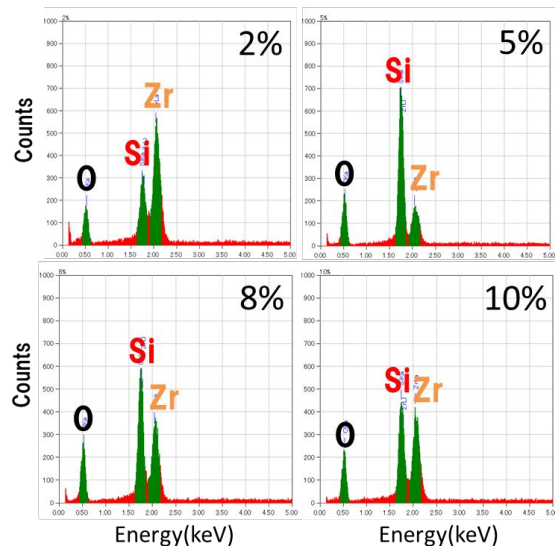


図1 酸素体積濃度別の元素分析

さらに、スパッタリング前後のジルコニア表面の親水性とその経時変化を検討した。スパッタリング後の接触角は、処理直後はほぼ 0°であった。3 および 7 日後は 20~30°となり、以降も経時的に接触角は大きくなったが、14、21 日後も 40°以下であり、40°以下を保持していた(図 2)。また、21 日後の接触角の値は、酸素体積濃度 5% の条件で有意に小さな値を示した(図 3)。

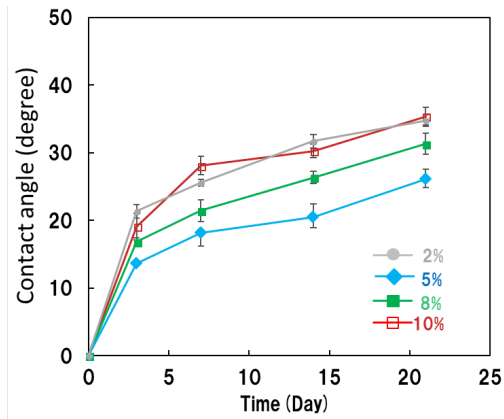


図2 接触角の経時変化

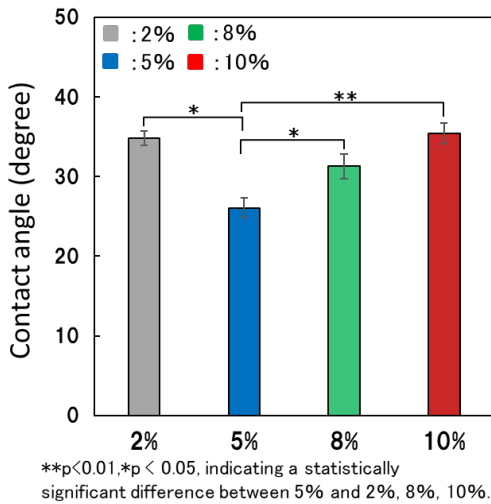


図3 接触角の比較(21日後)

以上の結果から酸素体積濃度5%がスパッタリングを行う最適濃度であることが示唆された。酸素体積濃度5%によるSi導入後のジルコニア表面をX線回折により分析した(図4)ところ、Si導入の前後で、ジルコニアの原子配列に変化が認められなかったことから、スパッタリングはジルコニアへ影響を与えないことが示唆された。

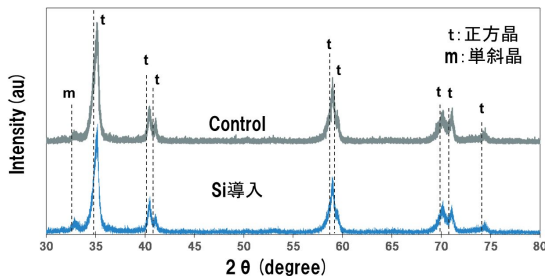


図4 Si導入前後のジルコニア表面のX線回折

圧縮せん断接着強さは、control (9.26 MPa) と比較して、スパッタリングYZ (30.86 MPa) は有意に大きな値を示した(図5)。

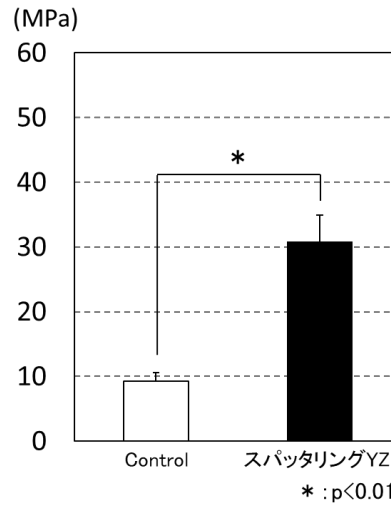


図5 圧縮せん断接着強さのスパッタリングによる差異

これはジルコニア表面に形成された Si-O とシランカップリング剤が Si を介して化学結合したことによって接着力が向上したためと考えられた。

以上のことから、スパッタリングによるジルコニア表面への Si-O の形成は、表面を超親水性にし、シランカップリング剤との化学結合を可能にすることが示唆された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

宇野光乗, 川木晴美, 土井 豊, 倉知正和, 石神 元, ジルコニアとレジン築造体の接着における表面処理の効果, 日本歯科理工学会平成 28 年度春期第 67 回学術講演会, 2016 年 4 月 16 日~17 日, 福岡.

Uno M, Kawaki H, Nonogaki R, Sawada T, Nishikawa M, Kurachi M, Ishigami H, and Doi Y, Effect of surface treatment on the bond strength between zirconia ceramic and core resin, International Dental Materials Congress 2016 (IDMC2016), 2016 年 11 月 4 日~6 日, Bali Indonesia.

宇野光乗, 川木晴美, 本多 歩, 野々垣龍吾, 澤田季子, 西川元典, 倉知正和, 石神 元, 横川善之, 土井 豊, シリコンスパッタリングがジルコニアとレジンコア材の接着性におよぼす影響, 日本歯科理工学会平成 29 年度春期第 69 回学術講演会, 2017 年 4 月 15 日~16 日, 東京.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：ジルコニア焼結体

発明者：横川 善之

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2016-233814

出願年月日：2016年12月1日

国内外の別：国内

取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇野 光乗 (Uno Mitsunori)

朝日大学歯学部・講師

研究者番号：10298424

(2) 研究分担者

川木 晴美 (Kawaki Harumi)

朝日大学歯学部・准教授

研究者番号：70513670

(3) 研究分担者

土井 豊 (Doi Yutaka)

朝日大学歯学部・名誉教授

研究者番号：40116067

(4) 研究分担者

朝日大学歯学部・教授

石神 元 (Ishigami Hajime)

研究者番号：20168214

(5) 研究分担者

朝日大学歯学部・准教授

岡 俊男 (Oka Toshio)

研究者番号：30185409

(6) 研究分担者

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

横川 善之 (Yokokawa Yoshiyuki)

研究者番号：20358310

(7) 研究分担者

朝日大学歯学部・教授

玉置 幸道 (Tamaki Yukimichi)

研究者番号：80197566