

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24593098

研究課題名(和文)アトミックレイヤーデポジション(ALD)法による新規ハイブリッド矯正材料の開発

研究課題名(英文)Development of new hybrid orthodontic materials by Atomic Layer Deposition (ALD) method

研究代表者

中尾 紀子 (NAKAO, Noriko)

長崎大学・病院(歯学系)・助教

研究者番号：20333578

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法による成膜は、膜厚を薄くすることが可能で、成膜温度が低温なため、金属材料本来の機能性を維持することが可能と考えられる。その膜厚により様々な色調に成膜することが可能であるが薄膜であるため基材の影響を受けやすい。Al203原子層堆積成膜したニッケルチタン片では成膜厚100nmで含有金属(Ni、Ti)の溶出を少なくすることができた。Al203原子層堆積成膜したニッケルチタン、ステンレスワイヤーと矯正用ブラケット装置との摩擦は未処理のワイヤーとほぼ同程度の結果となり成膜の影響が少ないことがわかった。

研究成果の概要(英文)：Atomic Layer Deposition (ALD) is an advanced thin film coating method which is used to fabricate ultrathin. ALD process can be performed at relatively low temperatures. It is easy to receive the influence of the base material because it is a thin film though can do to various tones according to the film thickness. Ni and Ti ion release from nickel-titanium have decreased by Al203 ALD. Friction during orthodontic treatment is important for tooth movement. Aesthetical coating on nickel-titanium and stainless steel wires increase the frictional forces. However the frictional forces between the Al203 ALD wire and bracket may not affect the tooth movement during orthodontic treatment.

研究分野：歯科矯正学

キーワード：歯科矯正学

1. 研究開始当初の背景

(1) 成人における矯正治療の需要増大に伴い、治療に使用されるマルチブラケット装置は目立たず自然な印象を与える装置が望まれている。ブラケットはプラスチック製やセラミック製の審美性に優れた製品が市販されているが、破損しやすいという欠点がある。ワイヤーに関しては依然として金属製のものがほとんどであり、これまでにエポキシ樹脂やテフロンメッキにより歯冠白色に近いワイヤーが市販されたが、いずれもメッキの剥離がみられ、被膜が厚くワイヤーの性状を充分にいかしていない。我々は現在までに、蛍光X線分析装置を用いて矯正用金属材料表面の金属成分の定量分析を行って報告した。さらに矯正用金属材料をメッキすることでアレルギーとなるような金属の溶出を減少させることができることを報告した。そこで、強固な機械的強度を有する金属材料の長所を生かし、短所である審美性の付与と合金元素溶出の遮断が同時に達成できれば、理想的な矯正金属材料になると考えた。

(2) 原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法はFinlandのSuntola T.により発明された薄膜を原子単位で形成する技術で、プロセスの低温化、正確な膜厚制御性、高い膜厚均一性などの優れた特徴を有する薄膜堆積手法であり、高機能化が加速する分野において、今後の適用が期待される技術である。その分野の一つであるフラットパネルディスプレイには様々な無機薄膜が使用されており、その中でAl₂O₃、SiO₂などは電気的絶縁膜や保護膜として使用されている。これまでのPVD(Physical Vapor Deposition)法やCVD(Cheical Vapor Deposition)法などの様々な薄膜成膜法や薄膜物質(Al, Si, Zr, Ti, Hf, 酸化物、窒化物、etc)の中で、高膜質の成膜により合金表面からの元素溶出の遮断が期待でき、唯一歯冠白色に成膜が可能な薄膜物質に、ALD法によるSiO₂の成膜が考えられる。この方法により金属表面を歯冠白色に成膜できれば、理想的な新規ハイブリッド矯正用金属材料になると考えた。

2. 研究の目的

矯正治療で使用される金属材料は過酷な口腔内環境に耐え得る機械的強度を有する反面、審美性に劣り、歯科生体材料として耐食性のある合金元素で構成されていても、表面からの溶出元素によってアレルギーを引き起こす患者がいるという事実は歪めない。本研究では、高膜質かつ段差被覆性の高い膜を形成する原子層堆積(Atomic Layer Deposition: ALD)法によりSiO₂の均一な原子層を矯正用金属材料に成膜することで、表面からの構成元素の溶出を遮断し、金属本来特有の機械的強度を保持させることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ALD法にてSiO₂、Al₂O₃、TiO₂原子層堆積成膜した歯科用金属材料の作成と色調評価。

材料

2種類(ニッケルチタン・ステンレス)の矯正用ストレートワイヤー(断面サイズ.019" × .025")。

成膜条件

SiO₂ 原子層堆積成膜(膜厚:100、170、300 nm、成膜温度:300)

Al₂O₃ 原子層堆積成膜(膜厚:36.7、72 nm、成膜時間:50、100分)

TiO₂ 原子層堆積成膜(膜厚:250 nm、成膜温度:200、300)

(2) 溶出試験によるAl₂O₃原子層堆積成膜の効果同定。

材料

5種類(ニッケルチタン、ステンレス、コバルトクロム、金合金Type、金銀パラジウム合金)の歯科用金属材料(サイズ10×10×0.5 mm)。ニッケルチタン片はサンドブラスト研磨を、ステンレス片はサンドペーパー(#600)、サンドブラスト、バレル研磨を、コバルトクロム、金合金Type、金銀パラジウム合金片はサンドペーパー(#600)にて研磨した。

成膜条件

Al₂O₃ 原子層堆積成膜(膜厚:50、100 nm)

耐食性試験

成膜処理(膜厚50 nm、100 nm)・未処理の歯科用金属材料片をISO Standardに従い、37 °Cの0.9% NaCl水溶液、1% lactic acidにて7日間浸漬し、溶出イオンをICP発光分析装置(ICP-OES)ULTIMA2にて測定した。

各ワイヤーの分析元素はニッケルチタン片(Ni、Ti)、ステンレス片(Fe、Cr、Ni、Mn)、コバルトクロムワイヤー片(Co、Cr、Ni、Mo)、金合金Type片(Au、Pd、Ag、Cu、Zn)、金銀パラジウム合金片(Au、Pd、Ag、Cu)である。

(3) 臨床を想定したワイヤーとブラケット間の摩擦測定。

材料

4種類(ニッケルチタン、TiO₂・SiO₂コーティングニッケルチタン、ステンレス、epoxyコーティングステンレス)の既製矯正用アーチワイヤー(断面サイズ.019" × .025")。

4種類(膜厚36.7 nmまたは72 nmでAl₂O₃原子層堆積成膜したニッケルチタン、ステンレス)のストレートワイヤー(断面サイズ.019" × .025")。

2種類(ワイヤースロットライナー付ブラケット、セルフライゲーションブラケット)の矯正用セラミックブラケット(断面.018" スロット)。

ワイヤーとブラケット間の摩擦測定

六車らが開発した摩擦測定システムを参考に試作した摩擦計測用装置へブラケットを0°、10°傾け接着固定し、ワイヤーを装着した。ワイヤーの一端へ150gの荷重をかけ、ワイヤーとブラケット間の摩擦力をクロスヘッドスピード10mm/minで5mmスライドさせ求めた。

ワイヤーの表面性状観察

顕微鏡下で4種類の既製矯正用アーチワイヤーの表面性状を観察した。表面の5か所を計測し、粗さを検討した。(Micro XAM、ADE Phase-Shift Inc.)

4. 研究成果

(1) ALD法にて成膜した歯科用金属材料の色調評価。

SiO₂ 原子層堆積成膜したニッケルチタンワイヤーでは膜厚100、170、300nmいずれも青味がかかった色となり、ステンレスワイヤーでは光沢のある青色となった。

Al₂O₃ 原子層堆積成膜した2種類のワイヤーはいずれも膜厚36.7nmでは金色、72nmでは光沢のある青色を呈した。

TiO₂ 原子層堆積成膜(膜厚250nm)したニッケルチタンワイヤーでは成膜温度200で灰色を、300で緑色を呈した。ステンレスワイヤーでは成膜温度200で白みがあった銀色を、300で紫色を呈した。

いずれの条件も歯冠白色を呈することは無く、ALD法では薄膜成膜が可能であるが、材料の表面状態の影響をうけるため、表面を粗くする、もしくは顔料で下地を白くコーティングしたのち薄膜で成膜するといった検討が必要であることがわかった。

(2) 溶出試験によるAl₂O₃ 原子層堆積成膜の効果同定。

1% lactic acidに浸透したニッケルチタン片(サンドブラスト研磨)では未処理より成膜厚100nmの方がNi、Tiの溶出が少なく、成膜厚が厚い方が溶出を少なくすることがわかった。

0.9% NaCl水溶液に浸透したステンレス片(バレル研磨)では成膜厚が厚い方がNiの溶出を少なくすることがわかった。

0.9% NaCl水溶液に浸透したステンレス片(サンドブラスト)では成膜厚が厚い方がFeの溶出を少なくすることがわかった。

1% lactic acidに浸透したステンレス片(サンドペーパー#600研磨)ではFeの溶出に違いがあったが、成膜厚が厚い方が溶出を少なくするとはいえなかった。

0.9% NaCl水溶液に浸透したコバルトクロム片(サンドペーパー#600研磨)ではMoの溶出に違いがあったが、成膜厚が厚い方

が溶出を少なくするとはいえなかった。

0.9% NaCl水溶液に浸透した金合金Type片(サンドペーパー#600研磨)では成膜厚が厚い方がAu、Pdの溶出を少なくすることがわかった。

0.9% NaCl水溶液に浸透した金銀パラジウム合金片(サンドペーパー#600研磨)では成膜厚が厚い方がCuの溶出を少なくすることがわかった。

1% lactic acidに浸透したニッケルチタン片(サンドブラスト研磨)のみ、成膜厚100nmで含有金属(Ni、Ti)全ての溶出を少なくすることがわかった。

(3) ワイヤーとブラケット間の摩擦測定。成膜したワイヤー、他のコーティング法によるワイヤー、未処理のワイヤーとセラミックブラケット間の摩擦測定を行った。

epoxyコーティングでは未処理のワイヤーと比較し摩擦力が1.3倍となったが、ALD法にて成膜したワイヤーでは未処理のワイヤーとほぼ同程度の結果となりALD法による成膜の影響が少ないことがわかった。

ワイヤーの表面性状(図1)

コーティング無しのニッケルチタンワイヤー表面の粗さは、ステンレスワイヤーより粗かった。コーティングの有無で比較した場合、epoxyコーティングステンレスワイヤーはステンレスワイヤーより粗いが、TiO₂・SiO₂コーティングニッケルチタンワイヤーとニッケルチタンワイヤーでは有意な差がなかった。

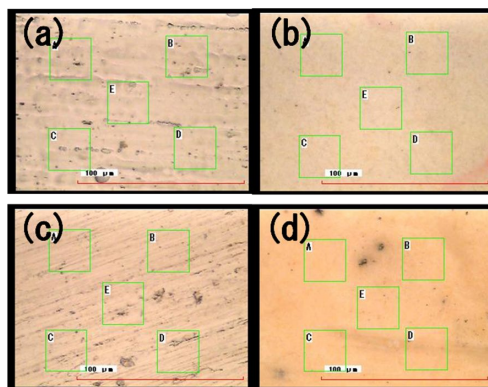


図1 ワイヤー表面の顕微鏡像
(a)ニッケルチタン(b)TiO₂・SiO₂コーティングニッケルチタン(c)ステンレス
(d)epoxyコーティングステンレス
は計測箇所(A-E)

ALD法による成膜は膜厚を薄くすることが可能で、成膜温度が低温なため、金属材料本来の機能性を維持することが可能と考えられる。本研究ではこのALD法を利用して新規ハイブリッド矯正材料の開発を行った。

<引用文献>

中尾紀子 et. al., Orthod. Waves. 59(2): 128-137, 2000

Nakao N et. al., Orthod. Waves. 61(6): 478-481, 2002

Muguruma, et al Angle Orthod, 81(1):141-148, 2011

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件)

Ohba S, Nakao N, Nakatani Y, Minamizato T, Kawasaki T, Koga T, Matsuura T, Yoshimura H, Yoshida N, Sano K, Asahina I: The skeletal and dentoalveolar stability of the maxilla after LeFort I osteotomy for cant correction. Cranio 43(1):38-42, 2016 (査読有) DOI:10.1179/2151090314Y.0000000028.

Nakao N, Hosoya Y: Bracket color preference variations based on different malocclusion types. Journal of Japan Academy of Color for Dentistry 21(1):4-11, 2015 (査読有)

Matsunaga J, Watanabe I, Nakao N, Watanabe E, Elshahawy W, Yoshida N: Joining characteristics of titanium-based orthodontic wires connected by laser and electrical welding methods. J Mater Sci-Mater M 26(1) 5391-5399, 2015 (査読有) DOI: 10.1007/s10856-015-5391-9.

Ohba S, Nakao N, Awaro K, Tobita T, Minamizato T, Kawasaki T, Koga T, Nakatani Y, Yoshida N, Asahina I: The three-dimensional assessment of dynamic changes of the proximal segments after intraoral vertical ramus osteotomy. Cranio 33(4):277-285, 2015 (査読有) DOI: 10.1080/08869634.2015.1097297.

Ohba S, Nakao N, Nakatani Y, Yoshimura H, Minamizato T, Kawasaki T, Yoshida N, Sano K, Asahina I: Effects of vertical movement of the anterior nasal spine on the maxillary stability after LeFort I osteotomy for pitch correction. J Craniofac Surg 26(6):e481-485, 2015 (査読有) DOI:10.1097/SCS.0000000000001968.

Takase K, Watanabe I, Kurogi T, Murata H: Evaluation of glass transition temperature and dynamic mechanical properties of autopolymerized hard direct denture reline resins. Dent Mater J 34(2):211-218, 2015 (査読有) DOI:10.4012/dmj.2014-277

中尾紀子, 細矢由美子: ブラケットの色と不正咬合の程度の違いが見た目に及ぼす影響について - 矯正歯科治療経験のない学生と矯正患者に対するアンケート調査 - . 歯科の色彩 20(1):43-50, 2014 (査読有)

Ohba S, Yoshida M, Kohara H, Kawasaki T, Minamizato T, Koga T, Nakatani Y, Watanabe E, Nakao N, Yoshida N, Asahina I: Short lingual osteotomy without

fixation: a new strategy for mandibular osteotomy known as "physiological positioning". Brit J Oral Max Surg 52(2):e9-e13, 2014 (査読有) DOI: 10.1016/j.bjoms.2013.12.005.

Ohba S, Nakao N, Nakatani Y, Kawasaki T, Minamizato T, Koga T, Kohara H, Yoshida N, Asahina I: The skeletal stability after maxillo-mandibular osteotomy with a "physiological positioning strategy". Brit J Oral Max Surg 52(10): 965-969, 2014 (査読有) DOI: 10.1016/j.bjoms.2014.08.003.

Matsuda S, Ohba S, Yoshimura H, Kobayashi J, Watanabe I, Sano K: Assessment of Migrated Foreign Bodies in the Maxillae by X-ray Fluorescence Spectrometry. J Craniofac Surg 25:233-235, 2014 (査読有)

[学会発表](計5件)

中尾紀子, 松永淳子, 渡邊悦子, 吉田教明, 渡邊郁哉: 電氣的/レーザー溶接法による矯正用ワイヤー接合法の評価. 平成26年度春期第63回日本歯科理工学会学術講演会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 4月12-13 {日本歯科理工学会誌, 33(2): p.111, 2014}

Nakao N, Tanaka M, Yoshida N, Watanabe E, Watanabe I: Frictional properties of aesthetically coated orthodontic wires. 91th IADR/AADR/CADR general session and Exhibition, Seattle(USA), March 20th-23th 2013 {Congress Programme and Abstract, p668, 2013}

中尾紀子, 松永淳子, 渡邊悦子, 吉田教明, 渡邊郁哉: 審美性を考慮した矯正用アーチワイヤーの摩擦特性. 第61回春期日本歯科理工学会大会, タワーホール船堀(東京都江戸川区), 4月13-14 {日本歯科理工学会誌, 32(2): p.120, 2013}

中尾紀子, 松永淳子, 渡邊悦子, 吉田教明, 渡邊郁哉: 矯正用チタン合金ワイヤーの電氣的溶接法による接合. 第62回秋期日本歯科理工学会大会, 日本歯科大学新潟生命歯学部校舎(新潟県新潟市), 10月19-20 {日本歯科理工学会誌, 32(5): p.347, 2013}

中尾紀子, 松永淳子, 渡邊悦子, 吉田教明, 渡邊郁哉: 矯正用チタン合金とステンレス合金ワイヤーの電氣的溶接. 第60回秋期日本歯科理工学会大会, 九州大学医学部百年講堂(福岡県福岡市), 10月13-14 {日本歯科理工学会誌, 31(5): p.486, 2012}

[図書](計1件)

中尾紀子: ジルコニアブラケットの利点・欠点. 渡邊郁哉, 大久保力廣, 陸誠編集/月刊『歯科技工』別冊, 『いま知っておきたい ジルコニアの守備範囲』第1版, 医歯薬出版株式会社, 2014, pp12

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中尾 紀子 (NAKAO, Noriko)
長崎大学・病院 (歯学系)・助教
研究者番号: 20333578

(2) 研究分担者

渡邊 郁哉 (WATANABE, Ikuya)
長崎大学・医歯薬学総合研究科 (歯学系)・
教授
研究者番号: 00274671

(3) 連携研究者

田中 基大 (TANAKA, Motohiro)
長崎大学・工学系研究科 (研究院)・客員研
究員
研究者番号: 90420629