

平成 22 年 6 月 14 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007 ～ 2009  
 課題番号：19592216  
 研究課題名（和文） セラミック前駆体ホリマー「ホリシラザン」のジルコニア接着への応用  
 研究課題名（英文） Effect of Silica Coating with Perhydropolysilazane on Resin Bonding to Y-TZP ceramic

研究代表者  
 花岡 孝治（HANAOKA KOJI）  
 神奈川歯科大学・歯学部・講師  
 研究者番号：40198776

研究成果の概要（和文）：ジルコニアに対するレジンの接着を向上させるためにペルヒドロポリシラザン（PHPS）によるシリカコーティングの最適な処理方法、条件の決定を、2種PHPS（NL-120;Pd系触媒, NP-110;アミン系触媒）を用いて行った結果、ジルコニアに対してレジンを接着を向上させるにはNL-120を用いたシリカコーティングおよび紫外線照射によるシリカ面の親水化処理（OH基の増加）が有効であることが示された。

研究成果の概要（英文）：The aim of this investigation was to evaluate the effect of silica coating with Perhydropolysilazane (PHPS) on the resin bonding to yttria-stabilized zirconia (Y-TZP) ceramic. Two 5% PHPS solutions (NP-110, NL-120) were evaluated in this experiment in order to obtain an effective heating program and, optimum conditionings to heated silica. Relatively high bond strengths were achieved by heating at 500°C regardless of PHPS solution or heating time. Especially, significantly higher bond strength was obtained for silica-coated with NL-120 (500°C, 10m) containing Pd-catalyst followed by VUV irradiation (185nm, 10m). New PHPS coating technology is an effective adhesive method for bonding resin to Y-TZP ceramic.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：歯科保存学

科研費の分科・細目：保存治療系歯学

キーワード：Y-TZP ceramic, adhesion, silica coating, PHPS

## 1. 研究開始当初の背景

審美修復の要求に伴いジルコニア高強度型セラミックスの臨床応用が進んでいるが、リン酸系機能性モノマー含有レジンセメントであってもその接着は十分とはいえず、さらなる改善が必要とされている。そこで、申請者は、新しい表面処理方法として、セラミック前駆体ポリマーであるペルヒドロポリシラザン (PHPS:  $\text{SiH}_2\text{NH}$ ) により形成されるシリコン酸化膜が、金属酸化膜に化学的結合することに着目して、ジルコニア/レジンセメント間の接着改善に応用することを立案した。耐摩耗性、耐熱、酸化防止といった様々な特性を持つシリカコーティング膜は、半導体絶縁膜や金属材料の酸化や腐食の保護膜に使用されており、特に、 $(-\text{SiH}_2\text{NH}-)$  を基本ユニットとする無機ポリマーであるポリシラザンは、大気または水蒸気雰囲気中での低温加熱によってシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) に転化することで、現在、一般工業界で注目されている。しかしながら、このセラミック前駆体によるシリカコーティングを歯科接着に応用した報告は国内、国外には見られない。

## 2. 研究の目的

ポリシラザンより生成したシリカ膜が接着を改善するための表面処理層として機能するには、次の4つ条件設定が優先される。

1. 緻密なシリカ薄膜を形成させる PHPS の適切な温度 - 時間焼成プログラムの決定。
2. 膜厚の測定と接着界面の膜厚の最適化。
3. シランカップリング処理材との反応性を高めるシリカ層の親水化処理方法の確立。
4. ジルコニアとの密着性 (接着) の獲得と接着機構の解明。申請者は、初年度これらの事項について条件設定を行う。また、次年度以降、研究期間内に、ジルコニア/レジンセメントの接着長期耐久性を評価するため、長期水中浸漬、サーマルサイクル試験後、接着力を評価し、より耐久性の高いセラミックコーティング条件を確立する。また、より効率的なシリカ転化条件を開発し臨床応用を目指す。

今回申請者が使用するペルヒドロポリシラザンは、 $(-\text{SiH}_2\text{NH}-)$  から構成される完全な無機ポリマーであり、有機成分残存による膜欠陥を生じることも無く、均一な組成の高純度のシリカ薄膜形成が可能である。また、窒素1モルが酸素1モルに置き換わることで重合収率は高く、緻密な膜厚を得ることが可能であると考えられる。また、高強度セラミックスであるジルコニアの接着に使用した場合、接着界面に一層セラミック層を形成することで、ジルコニア専用プライマーとは異なり、接着界面で物理的な傾斜移行が得られ、接着耐久性の改善に有効に作用すると考えられる。また、ペルヒドロポリシラザンは、触媒の転化により低温でシリカ転化可能であり、セラミックスのみならず、金属や樹脂

等、基質の制約を受けずに、歯科接着分野ならびに歯科技工物作製の広い範囲に応用可能である

## 3. 研究の方法

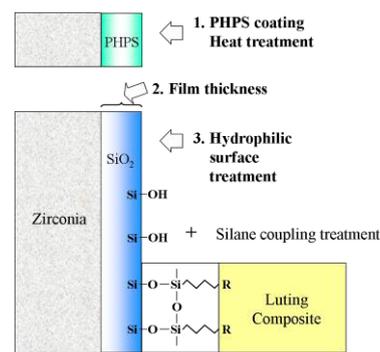
2種PHPS (NL-120: Pd系触媒, NP-110: プラチナ系触媒)を実験に用いる。

①焼成プログラムの決定 鏡面研磨したSUS304上に10%PHPS溶液をflow法にて塗布、乾燥後、鑄造用電気炉で焼成することにより適切な温度 - 時間焼成プログラムを決定する。PHPSからシリカへの転化はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, SHIMADZU  $\mu$ IR-8000) を用い、ATR法にて4,600から650 $\text{cm}^{-1}$ の波数範囲で評価する。

②シリカ膜厚の最適化 濃度を変えたPHPS溶液を先と同様に塗布後、外科用ナイフで部分的に剥がし取り、焼成後、Au蒸着を施し、生じた段差をLaser Scanning Micro Scope (Olympus OLS1100)にて測定し膜厚を評価する。

③シリカ層の親水化処理 カップリング剤との反応性を高めるために、シリカ層を過酸化水素浸漬、紫外線照射により親水化処理を行い、有効性を接着試験により評価する。

④密着性の評価 ジルコニアとしてCercon base (DeguDent:  $\text{ZrO}_2$  89.2%)を用い、非注水下の試料を作製しプログラムに従って焼成後、研磨、超音波洗浄する。2種PHPS溶液を塗布、乾燥後、各種条件で焼成し、シランカップリング剤を業者指示に従って施した後、接着面積を規定しレジンセメントにてMetal rodを接着する。24時間37°C精製水中保管後、CHS 1mm/secにて接着強さの測定および破壊モードを評価する。



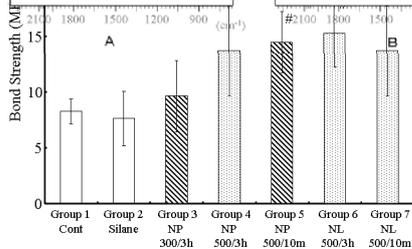
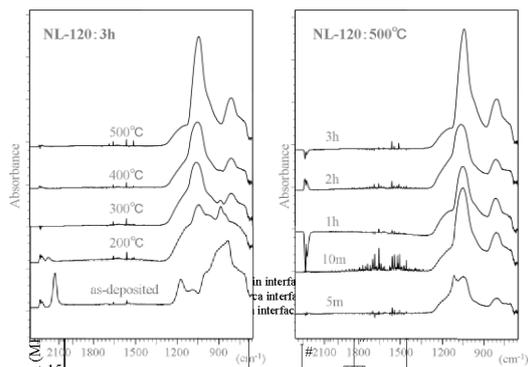
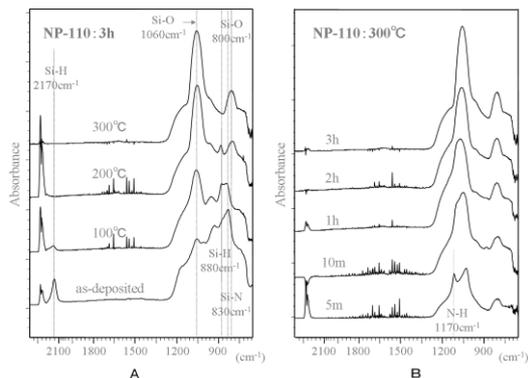
4. Evaluation of adhesive strength and failure mode analysis

## 4. 研究成果

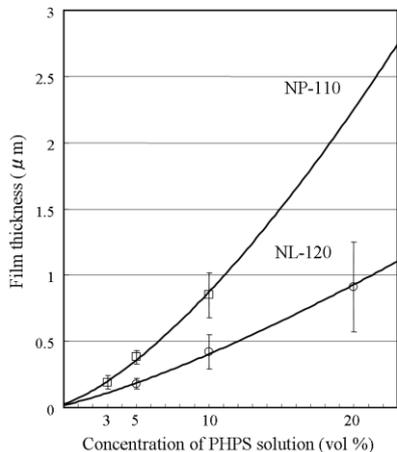
審美修復の要求に伴いジルコニア高強度型セラミックスの臨床応用が進んでいるが、ジルコニアとレジンセメント間には、満足すべき接着は得られていない。そこで、申請者は、新しい表面処理法として、セラミック前駆

体ポリマーであるペルヒドロポリシラザン (PHPS) に着目し、形成されるシリカ層が、ジルコニア/レジン間の接着を改善するかどうかを検討すると共に、その最適な使用方法、処理条件の決定を、2種PHPS (NL-120;Pd系触媒, NP-110;アミン系触媒) を用いて行った結果、次の結論を得た。

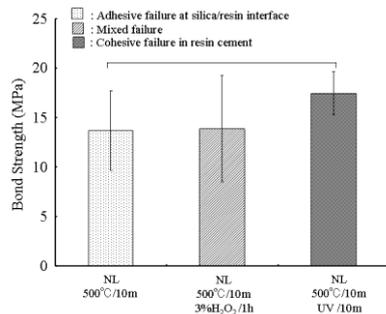
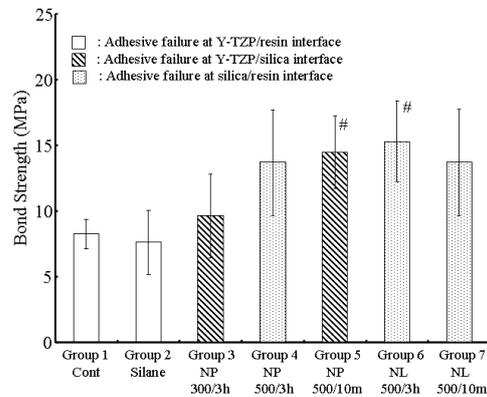
(1) 焼成プログラムの決定: 10% NL-120およびNP-110はそれぞれ、500°C10分、300°C10分でPHPSからシリカへの良好な転化が示された。



濃度を  
ールで  
よびN  
um, 0.1  
尋られ、  
厚を示



- (3) NP-110を応用した接着試験では、シリカ/ジルコニア接着界面の破壊が示され、ジルコニアの接着には適さないことが示された。
- (4) NL-120の500°C以上の焼成では、シリカ/レジン間の接着破壊が示されるものの、紫外線照射によるシリカ層の親水化処理により接着の増加が認められた。



以上の実験結果から、ジルコニアに対してレジンを接着を向上させるにはNL-120を用いたシリカコーティングおよび紫外線照射によるシリカ面の親水化処理 (OH 基の増加) が有効であることが示された。

## 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1件)

- (1) Hanaoka K, Tanaka T, Yamaguchi M, Shindo T, Teranaka T.: Effect of New Silica-Coating on Resin Bonding to YZP ceramic. International association for dental research, 査読有, Vol.86 Special Issue, 2008, #0419.

[学会発表] (計8件)

- (1) 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 新規シリカコーティング法によるジルコニア接着の改善, 第21日本歯科医学総会, 2008年11月15日, 横浜市

(2)田中隆博, 花岡孝治, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 歯面のシリカコート, 第21日本歯科医学総会, 2008年11月15日, 横浜市

(3)花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 新規シリカコーティング法の接着修復への応用 (第2法), -ジルコニア接着耐久性の評価- 神奈川歯科大学学会第42回総会, 2007年12月8日, 横須賀市

(4)Hanaoka K, Tanaka T, Yamaguchi M, Shindo T, Teranaka T.: Silica Coating by a Laser assisted Rapid Process. International dental materials congress, 2007年11月23日, Bangkok.

(5)Tanaka T, Hanaoka K, Yamaguchi M, Shindo, T, Teranaka T.: Novel ceramic coating on resin composite. International dental materials congress, 2007年11月23日, Bangkok.

(6)田中隆博, 花岡孝治, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 歯面上へのシリカコートII -レーザーによる急速変換処理- 日本歯科保存学会秋季学会 (第127回), 2007年11月9日, 岡山市

(7)田中隆博, 花岡孝治, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 硬質レジンへのセラミックスクーティング, 日本歯科保存学会春季学会 (第126回), 2007年6月7日, さいたま市

(8)田中隆博, 花岡孝治, 山口益司, 新藤豊彦, 寺中敏夫: 新規シリカコーティング法の接着修復への応用 (第2法), -ジルコニア接着耐久性の評価- 日本歯科理工学会学術講演会 (第49回) 2007年5月12日, 札幌市

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

(1)名称: 医療用部材の製造方法

発明者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦

権利者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 有限会社コンタミネーション・コントロール・サービス

種類: 特開

番号: 2008-273913

出願年月日: 2007年6月7日

国内外の別: 国内

(2)名称: セラミック膜の製造方法

発明者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦

権利者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 有限会社コンタミネーション・コントロール・サービス

種類: 特開

番号: 2008-088032

出願年月日: 2006年10月4日

国内外の別: 国内

(3)名称: シリカ膜の形成方法

発明者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦

権利者: 有限会社コンタミネーション・コントロール・サービス

種類: 特開

番号: 2009-184865

出願年月日: 2008年2月5日

国内外の別: 国内

(4)名称: 歯科用部材およびその製造方法

発明者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 新藤豊彦

権利者: 寺中敏夫, 花岡孝治, 田中隆博, 山口益司, 有限会社コンタミネーション・コントロール・サービス

種類: WO

番号: 2008-041747

出願年月日: 2007年10月4日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

花岡 孝治 (HANAOKA KOJI)

神奈川歯科大学・歯学部。講師

研究者番号: 40198776