

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23592842

研究課題名(和文) レーザーアシストエッチングがセラミックスの表面構造特性と接着性に与える影響

研究課題名(英文) The effects of laser assist etching on surface properties and adhesive strength of ceramics

研究代表者

丸尾 幸憲 (Maruo, Yukinori)

岡山大学・大学病院・講師

研究者番号：60314697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：オールセラミックスのフレームワークに用いられるジルコニア、アルミナや二ケイ酸リチウムの表面処理としてのレーザーアシストエッチング法の有効性を検討したものである。CO2レーザー処理後の剪断接着強さは、出力値によってはサンドブラスト処理に比べて大きな値を示した。フッ化水素酸によるエッチング処理では、セラミックス表面にサンドブラストによる微細凹凸構造とは異なる微細な気孔が形成され、レジンセメントとの接着強さの向上に効果を発揮することが示された。

研究成果の概要(英文)：This project researched on the benefit of laser assist etching as a surface treatment of zirconia, alumina, or lithium disilicate used for all-ceramic restorations. The shear bond strength with the CO2 laser yielded the higher value compared the air abrasion of alumina with the power setting of the laser. And the hydrofluoric acid etching made the micro-grooved surface, while the air abrasion conventionally brought the micro retentive surface on the contrary. The hydrofluoric acid etching moreover led the effectiveness of the improvement for the bond strength to resin cements.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：セラミック レーザー エッチング 接着性 表面処理

### 1. 研究開始当初の背景

オールセラミック修復のコーピングやフレームワークに用いられる部分安定化ジルコニアやアルミナは、CAD/CAM 技術の発展により臨床応用され、日常の補綴臨床においてもその頻度は増加している。セラミックスの接着については、MDP、4-META、MAC10 などの機能性モノマー、MEPS などの金属プライマーあるいはリン酸やフッ化水素酸などの化学的な被着面処理が有効であるものの、ロカテックあるいはサンドブラストなどの機械的な被着面処理が不可欠であると報告されている。特に、サーマルサイクル負荷に対しては化学的な被着面処理だけでは十分でなく、サンドブラストを主とした機械的な被着面処理が必要であると報告されている。

イットリア部分安定化ジルコニアは、機械的特性を向上させるとともに、表層のジルコニアにクラックが生じた際、亀裂先端周囲の正方晶ジルコニアが高い応力集中により単斜晶へのマルテンサイト型相変態しフロントルプロセスゾーンを形成する。この際の体積膨張に伴うひずみエネルギーがプロセスゾーンウェイク中に蓄積し、クラックの進展を防止する応力誘起相転移機構を有している。また、アルミナにおいては亀裂の先端から約 0.25 mm にわたって転位列が放出され、亀裂先端から後方約 6 mm の範囲では転位ウェイクが発現する。この亀裂先端からの転位ウェイクの放出によって応力遮蔽効果を生じるとともに、転位ウェイクの放出と等応力曲線の振動は連動して生じていると報告されている。このようにセラミックスの応用緩和機能が報告されているものの、実際の補綴臨床においては、機械的処理によってセラミックス表面に発現するマイクロクラックが装着後の咬合圧などの機能圧によって進展する可能性は否定できず、オールセラミックの破損という不安が残存しているのが現状である。

一方、セラミックス材料のエッチングはその方向性によって、水平方向と垂直方向にほぼ同じ速度で均一にエッチングする等方性と、垂直方向のみにエッチングする異方性の 2 種類が存在する。また、エッチングには水酸化カリウム、水酸化セシウムやフッ素酸溶液などの薬剤を使用するウェットエッチングとエッチングガスを使用するドライエッチングがあり、工業会ではその用途により選択使用されている。なかでも Nd:YAG レーザと薬剤を併用したレーザーアシストエッチングは、ファインセラミックスに応用することが可能であることから注目を浴びている。

### 2. 研究の目的

オールセラミックのフレームワークとして使用されるジルコニアあるいはアルミナに異方性エッチングと等方性エッチングを併用したレーザーアシストエッチングを施し、マイクロクラックを発現することなく、

フレームワークの被着面表面に微細凹凸構造を形成することを目的としたものである。

### 3. 研究の方法

ジルコニアには、#320 の耐水ペーパーを用いて研磨した ZirCAD (Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) を用いた。ジルコニアの表面処理は、50 $\mu$ m のアルミナ (Perlablast<sup>®</sup> micro, BEGO, Bremen, FRG) による 5 秒間のサンドブラスト処理 (0.4Mpa, Hi-Blaster, 松風, 京都), CO<sub>2</sub> レーザー (ジーシーナノレーザー-GL-, GC, 東京) による 60 秒間照射, CO<sub>2</sub> レーザー照射後サンドブラスト処理および無処理の 4 種類を設定した。なお、CO<sub>2</sub> レーザーの照射モードはノーマル発振の連続照射とし、出力は 6, 7, 8, 9 および 10W の 5 種類を用いた。また、CO<sub>2</sub> レーザーの照射時間による影響を調べるために、8W について 45 および 90 秒間照射を設定した。

各表面処理後、被着面を 96% のイソプロパノールを用いた清掃およびセラミックプライマー (GC) 処理後、テフロンモールドを用いて接着性レジンセメント (リンクマックス, GC) を被着面表面に築盛 (3.6mm x 2mm) した。なお、無処理のうちの 1 群にはセラミックプライマー処理のみを行った。37<sup>°</sup> の蒸留水中に 24 時間浸漬後、万能試験機 (オートグラフ DCSC-2000, 島津, 京都) を用いて、クロスヘッド・スピード 0.5mm/min で剪断接着力を測定した。各実験群間の有意差検定を One way ANOVA および Student-Newman-Keuls 法を用いて (P<0.05) 行った。また、各被着面処理後の SEM 像を観察した。

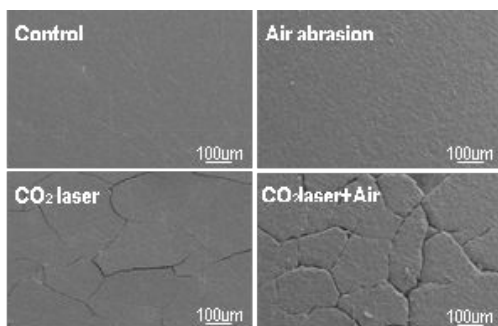
ニケイ酸リチウムには、#600SiC 耐水ペーパーを用いて研磨した IPS e.max Press (Ivoclar Vivadent) を用いた。表面処理は、50 $\mu$ m アルミナによるサンドブラストを 4 MPa で 10 秒間行った場合と、5% フッ化水素酸 (Ceramic Etching Gel, Ivoclar Vivadent) によるエッチングを 20 秒間行った場合とし、各表面処理後、蒸留水中で 10 分間の超音波洗浄を行った。なお、接着前のプライマー処理は、各レジンセメントの推奨方法で処理する場合と、その処理を行わない場合も設定した。

各表面処理後、被着面上にステンレスロッド (3.5 mm, 高さ 2 mm) をレジンセメントを用いて接着させ、37<sup>°</sup> の蒸留水中に 1 日間浸漬後、クロスヘッドスピード 0.5mm/min でせん断接着強さを測定 (Autograph AG-X, Shimadzu) した (n=10)。レジンセメントには、接着性レジンセメントとして、Multilink Automix (Ivoclar Vivadent), CP-89 (Tokuyama Dental), PanaviaF 2.0 (Kuraray Noritake Dental) の 3 種類を、セルフアドヘシブレジンセメントとして、SpeedCEM (Ivoclar Vivadent), RelyX Unicem2 Automix (3M ESPE), RelyX Unicem2 Clicker (3M ESPE), SmartCem 2 (Dentsply/Caulk), Maxcem Elite (Kerr), BisCem (Bisco), GAM-200 (GC),

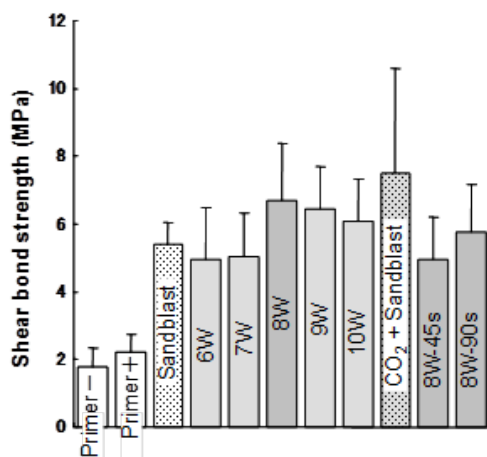
BeautiCem (Shofu), Cleafil SA Cement (Kuraray Noritake Dental)の9種類を用いた。

#### 4. 研究成果

各表面処理後のSEM像を下図に示す。サンドブラスト処理では微細な凹凸構造が観察されたが、レーザー照射によってマイクログループの形成が観察された。



サンドブラスト処理によってジルコニアと接着性レジンセメントの剪断接着強さは、無処理に比べて有意に増加するとともに、無処理ではすべての試料で界面破壊を示していたが、サンドブラスト処理では混合破壊を示す場合がみられた。一方、CO<sub>2</sub>レーザー処理後の剪断接着強さは、サンドブラスト処理に比べていずれの出力についても有意差を示さないものの、8W以上ではサンドブラスト処理に比べて大きな値を示した。また、混合破壊を示したサンプル数はサンドブラスト処理のそれに比べて増加した。



8Wにおける照射時間の影響については60秒間照射に比べて45および90秒照射のいずれも有意差を示さないものの低い値を示した。CO<sub>2</sub>レーザー処理後にサンドブラスト処理を行った場合にはサンドブラストのみあるいはCO<sub>2</sub>レーザーのみの処理に比べて有意差を示さないものの高い値を示すとともに全ての試料が混合破壊を示した。

フッ化水素酸によるエッチング処理では、ガラスマトリックスがエッチングされることでニケイ酸リチウム結晶が露出すると

もに深部に至る微細な気孔が形成され、サンドブラストによる微細凹凸構造とは異なる像が観察された。

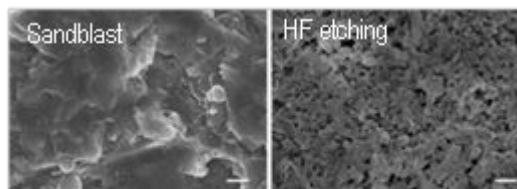


図. 表面処理後のSEM像 (bar: 1 µm)

レジンセメントとの接着強さについては、プライマーを併用した場合には、いずれのセメントもフッ化水素酸処理の方がサンドブラスト処理に比べて同程度か有意に高い値を示した(表)。また、プライマーの併用については、サンドブラストあるいはフッ化水素酸のいずれの処理においても、接着強さが向上するレジンセメントと低下するレジンセメントのそれぞれが存在した。

Luting Agent	Sandblast	HF etching	t-Test
Speed CEM	33.0 (4.9)	34.1 (2.7)	NS
RelyX Unicem 2 Automix	27.1 (5.2)	24.8 (5.4)	NS
RelyX Unicem 2 Clicker	24.1 (4.6)	25.3 (4.4)	NS
Smart Cem 2	4.9 (1.4)	13.1 (3.8)	S
Maxcem Elite	28.0 (5.7)	30.6 (7.8)	NS
Bis Cem	28.2 (5.3)	26.8 (4.5)	NS
GAM-200	19.3 (5.1)	27.2 (7.0)	S
BeautiCem	30.9 (4.5)	28.5 (5.8)	NS
Cleafil SA Cement	18.8 (3.8)	28.4 (4.6)	NS
Multilink Automix	15.8 (4.4)	19.7 (3.6)	S
CP-89	17.1 (2.7)	18.3 (4.5)	NS
Panavia F 2.0	17.1 (4.5)	27.6 (5.8)	S

以上のことから、オールセラミックのフレームワーク材に対する表面処理方法は、各材料によってその至適方法が存在し、さらに用いるレジンセメントによってもその効果が異なることが示された。

#### 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8件)

Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, De Munck J, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Osaka A, Van Meerbeek B. Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. Dent Mater. 査読有, 29, 2013, 888-897.

Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Oka M, Tamada Y, Minagi S. New theoretical model to measure pressure produced during impression procedure for complete dentures-Visual inspection of impression material flow. Dental Mater, 査読有, 29, 2013, 530-534.

入江正郎, 田仲持郎, 松本卓也, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 吉山昌宏. 合着用レジン添加型グ

ラスアイオノマーセメントの種々の被着体への接着性と曲げ特性：サーマルサイクルの影響。接着歯学，査読有，31，2013，45-52。

入江正郎，田仲持郎，松本卓也，玉田宜之，丸尾幸憲，西川悟郎，吉山昌宏。合着用レジン添加グラスアイオノマーセメントの歯質接着性と曲げ特性。接着歯学，査読有，30，2012，137-144。

Irie M, Nagaoka N, Tamada Y, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Finger Werner J. Effect of spherical silica additions on marginal gaps and compressive strength of experimental glass-ionomer cements. Amer J Dent, 査読有，24，2011，310-314。

Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yamamoto Y, Yoshihara K, Minagi S. Effects of irradiation with a CO<sub>2</sub> laser on surface structure and bonding of a zirconia ceramic to dental resin cement. J Laser Micro Nanoeng, 査読有，6，2011，174-179。

Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, Van Landuyt KL, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. Acta Biomater, 査読有，7，2011，3187-3195。

入江正郎，玉田宜之，丸尾幸憲，西川悟郎，鈴木一臣。試作合着用レジン添加型グラスアイオノマーセメントの接着性と曲げ特性。接着歯学，査読有，28，2011，115-120。

〔学会発表〕(計17件)

Irie M, Tanaka J, Matsumoto T, Maruo Y, Nishigawa G, Tamada Y, Minagi S, Watts DC. Marginal Sealability of Modern Self-etched adhesives in Composite Restorations. 43rd AADR/38th CADR Annual Meeting & Exhibition, 2014年3月19-22日，Charlotte。

丸尾幸憲，西川悟郎，入江正郎，長岡紀幸，松本卓也，皆木省吾。最近のセルフアドヘッシヴ・レジンセメントの硬化初期における接着特性。第32回日本接着歯学会学術大会，2013年11月30日，12月1日，博多。

入江正郎，田仲持郎，松本卓也，長岡紀幸，丸尾幸憲，西川悟郎，吉山昌宏。セルフアドヘッシヴ・レジンセメントのサーマルサイクル負荷後のジルコニアに対する接着強さと曲げ特性。第32回日本接着歯学会学術大会，2013年11月30日，12月1日，博多。

Irie M, Tanaka J, Matsumoto T, Maruo Y, Nishigawa G, Yoshiyama M. Shear Bond-strength of Modern Self-etched Adhesives to Tooth. 5th International Congress on Adhesive Dentistry, 2013年6月14-15日，Philadelphia。

丸尾幸憲，入江正郎，西川悟郎，玉田宜之，前田直人，山本美恵，皆木省吾。ニケイ酸リチウムガラスセラミックスとレジンセメントの接着強さに対する表面処理効果。日本

補綴歯科学会創立80周年記念第122回学術大会，2013年5月18，19日，博多。

西川悟郎，入江正郎，丸尾幸憲，山本美恵，玉田宜之，前田直人，長岡紀幸，松本卓也，皆木省吾。ニケイ酸リチウムガラスセラミックスの接着強さにシランカップリング剤分子中の加水分解基数が及ぼす影響。平成25年度春期第61回日本歯科理工学会学術講演会，2013年4月13，14日，東京。

玉田宜之，長岡紀幸，武田宏明，吉原久美子，入江正郎，西川悟郎，丸尾幸憲，吉田靖弘，鳥井康弘，松本卓也，皆木省吾。ロカテック処理したジルコニア表面の断面TEM観察。平成25年度春期第61回日本歯科理工学会学術講演会，2013年4月13，14日，東京。

Irie M, Tanaka J, Matsumoto T, Maruo Y, Nishigawa G, Tamada Y, Minagi S, Watts DC. Shear Bond-Strength of Modern Self-etched adhesive to Total-etched Enamel. The 91th Annual Meeting of the IADR, 2013年3月20-23日，Seattle。

Nishigawa G, Irie M, Maruo Y, Tamada Y, Yamamoto Y, Nagaoka N, Matsumoto T, Minagi S. Effect of Silane Coupling Agent on Lithium Disilicate Glass Ceramic. The 91th Annual Meeting of the IADR, 2013年3月20-23日，Seattle。

長岡紀幸，玉田宜之，入江正郎，西川悟郎，丸尾幸憲，吉田靖弘，松本卓也。汚染されたジルコニア表面に対するリン酸エステルによるカップリング処理。第31回日本接着歯学会学術大会，2012年12月8，9日，東京。

入江正郎，田仲持郎，松本卓也，玉田宜之，丸尾幸憲，西川悟郎，吉山昌宏。新しい多用途型処理材の接着強さからの検討。第31回日本接着歯学会学術大会，2012年12月8，9日，東京。

玉田宜之，長岡紀幸，早川 聡，入江正郎，西川悟郎，丸尾幸憲，吉田靖弘，松本卓也，尾坂明義，皆木省吾。ジルコニアに対するリン酸モノマーの吸着特性。平成24年度秋期第60回日本歯科理工学会学術講演会，2012年10月13，14日，福岡。

玉田宜之，長岡紀幸，早川 聡，入江正郎，西川悟郎，丸尾幸憲，吉田靖弘，松本卓也，尾坂明義，皆木省吾。ジルコニア表面のリン酸モノマーによる有機化の検討。平成24年度春期第59回日本歯科理工学会学術講演会，2012年4月14，15日，徳島。

Irie M, Tanaka J, Tamada Y, Maruo Y, Nishigawa G, Yamamoto Y, Minagi S, Watts DC. Effect of Primers on Bonding of Resin Cements to Ceramics. The 41th Annual Meeting of the AADR, 2012年3月21-24日，Tampa。

Maruo Y, Irie M, Nishigawa G, Tamada Y, Yoshihara K, Yamamoto Y, Minagi S, Watts DC. Effect of Acid Etching on Lithium Disilicate Glass Ceramic. The 41th Annual Meeting of the AADR, 2012年3月21-24日，

Tampa.

Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Tamada Y, Oka M, Yamamoto Y, Yoshihara K, Nagaoka N, Minagi S. Nano Silica Improves Bending Properties of Glass Ionomer Cement. The 41th Annual Meeting of the AADR, 2012 年 3 月 21-24 日, Tampa.

山本美恵,丸尾幸憲,入江正郎,西川悟郎,岡森彦,玉田宜之,皆木省吾.ニケイ酸リチウムガラスセラミックスに対する酸処理の影響.平成 23 年度日本補綴歯科学会中国・四国支部学術大会,2011 年 9 月 3,4 日,岡山.

## 6. 研究組織

研究者番号:

### (1)研究代表者

丸尾 幸憲 (MARUO YUKINORI)

岡山大学・岡山大学病院・講師

研究者番号:60314697

### (2)研究分担者

西川 悟郎 (NISHIGAWA GORO)

岡山大学・岡山大学病院・講師

研究者番号:00172635

入江 正郎 (IRIE MASAO)

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教

研究者番号:90105594

玉田 宜之 (TAMADA YOSHIYUKI)

岡山大学・岡山大学病院・医員

研究者番号:90509499

有馬 太郎 (ARIMA TARO)

北海道大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号:80346452

皆木 省吾 (MINAKI SHOGO)

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授

研究者番号:80190693