

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 7 日現在

機関番号：32703

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010 ～ 2011

課題番号：22791850

研究課題名（和文） 生体安全性を考慮した口腔内シリカコーティング法の開発

研究課題名（英文） Development of silica thin film coating method in the mouth with biosafety.

研究代表者

田中隆博（TANAKA TAKAHIRO）

神奈川歯科大学・歯学部・特別研究員

研究者番号：90550830

研究成果の概要（和文）：

齲蝕に対する治療法、齲蝕により除去された歯質を補うための素材の研究は数多くなされているが、齲蝕予防に主眼を置いた予防処置法、それに関わる素材の研究は少ない。シリカ薄膜で歯面をコーティングできれば、歯質の性状を変えることなく耐摩耗性や齲蝕予防効果を示す。本研究の目的は、シリカ前駆体としてペルヒドロポリシラザン（PHPS）を用い、歯質表面に口腔内でシリカ薄膜を形成し、さらに生体への為害作用が少ないシリカ転化方法を開発することである。形成されたシリカの物性確認をフーリエ変換赤外分光光度計にて分析、検討した。その結果、3%の過酸化水素水ペーストを塗布後、炭酸ガスレーザーを照射することにより、シリカ転化を示すピークが得られ、生体安全性を考慮したシリカ転化方法が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

Although there are so many studies into the dental materials alternative to the tooth that was removed by caries, there are few research related to treatment and materials for prevention of dental caries. If the tooth surface is covered with a colorless transparent silica thin film, it can be expected to prevent caries. The purpose of this study was to use the pre-ceramic polymer perhydropolysilazane (PHPS) as a silica precursor to form a silica thin film on the tooth surface, and build silica coating method of biological safety. The conversion from PHPS to silica was analyzed with Fourier Transform-infrared spectroscopy. As a result, after applying the 3% hydrogen peroxide solution and irradiated with carbon dioxide laser, a peak showing a conversion silica is obtained, silica conversion method considering biological safety has become possible.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：歯学

科研費の分科・細目：歯科学・保存治療系歯学

キーワード：ポリシラザン，セラミックス，齲蝕予防，赤外分光スペクトル，シリカガラスコーティング，齲蝕治療，レーザー，耐酸性

## 1. 研究開始当初の背景

シリカなどのセラミックによる薄膜コーティング技術は、現在、工業界において広く応用されている。シリカの有する耐熱性、耐摩耗性、化学的耐久性などの特徴を、プラスチックレンズやディスプレイのハードコート、金属の酸化防止膜に薄膜でコーティングすることにより、“材料の持つ機能や設計を変えることなく高機能化を図る表面処理法”として応用が可能となる。この特徴を、歯科治療に応用した場合、例えば歯面にシリカコーティングを施すことにより、口腔内微生物が産生する酸による歯面の脱灰を抑制、またはプラーク付着を抑制する表面を創製することにより齲蝕予防へとつながる。

しかしながら、現在確立されているシリカコーティング法は、ゾルーゲル法や CVD・PVD などあるが、シリカへの転化には数百度の焼成や、大掛かりな真空装置が必要など、臨床応用には困難な点が多い。したがって、口腔内にて歯の表面にシリカ薄膜を製膜するには、歯髄刺激を考慮し、より低温かつ短時間でのシリカ薄膜の成膜方法の検討が必要となる。また、シリカコーティング剤に含まれる溶媒が現在の歯科臨床で使用されている溶媒を応用することが可能か検討し、より生体への応用が安全な試作シリカコーティング溶液を創製する必要がある。

## 2. 研究の目的

齲蝕は歯科における 2 大疾患の一つであり、これまでに齲蝕に対する治療法、齲蝕により除去された歯質を補うための素材の研究は数多くなされているが、齲蝕予防に主眼を置いた予防処置法、それに関わる素材の研究は少ない。シリカに代表される無機材料の特徴は物理的に堅固であり、化学的にも安定である。このような優れた特徴を有するシリカ薄膜で歯面をコーティングできれば、歯質の性状を変えることなく耐摩耗性や齲蝕予防効果を示す。本研究の目的は、シリカ前駆体としてペルヒドロポリシラザン（PHPS：perhydropolysilazane）を用い、歯質表面に口腔内でシリカ薄膜を形成し、さらに生体への為害作用が少ないシリカ転化方法を開発することであり、これにより広く口腔の健康維持、増進に寄与し、国民福祉の向上の一助とするためである。

## 3. 研究の方法

### (1) PHPS 溶媒の検討

#### ①溶媒の置換

PHPS は水と酸素により反応が促進するため乾燥窒素雰囲気もしくは真空中のクリーンベンチ内にて溶媒の置換処理を行う。歯科臨床において使用可能な溶媒（アセトンなど）にて PHPS を 1~10wt% に希釈し、使用する。

#### ②試料作製・コーティング

赤外分光（IR）を透過する単結晶シリコンウエハに PHPS を塗布・乾燥する。次いで、PHPS 表面に種々の過酸化物を含む 3~30% の過酸化水素水ペーストを塗布後、現在申請者が用いている炭酸ガスレーザーにより、シリカへの転化条件を検討する。また、生成されるシリカの対照としては単結晶シリコンウエハに試作 PHPS を塗布し、電気炉にて 300°C、3 時間焼成したものをを用いる。

#### ③シリカ薄膜の評価

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）を用い、4,600~650 $\text{cm}^{-1}$  の波数範囲にて測定する。シリカ転化の指標となる 1060 および 800 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-O に帰属するピークと未反応 PHPS の残存を示す 830 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-N、880 $\text{cm}^{-1}$  および 2170 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-H に帰属する吸収ピークの有無を比較検討する。

### (2) エナメル質表面へのコーティングによる評価

#### ①試料作製・コーティング

鏡面研磨したウシ歯冠部エナメル質を 35%リン酸水溶液にて 5 秒間エッチング、水洗・乾燥後、PHPS を塗布した試料表面に種々の過酸化物を含む 3~30% の過酸化・水素水ペーストを塗布後、光照射器および大気圧プラズマ発生装置を用い、照射出力や距離などシリカ転化への適切な照射条件を決定する。

#### ②シリカ薄膜の評価

成膜されたシリカの評価は、FT-IR/ATR 法にて、4,600~650 $\text{cm}^{-1}$  の波数範囲間を測定する。シリカ転化の指標となる 1060 および 800 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-O に帰属するピークと、未反応 PHPS の残存を示す 830 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-N、880 $\text{cm}^{-1}$  および 2170 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-H に帰属する吸収ピークの有無を比較検討する。

## 4. 研究成果

### (1) PHPS 溶媒の検討

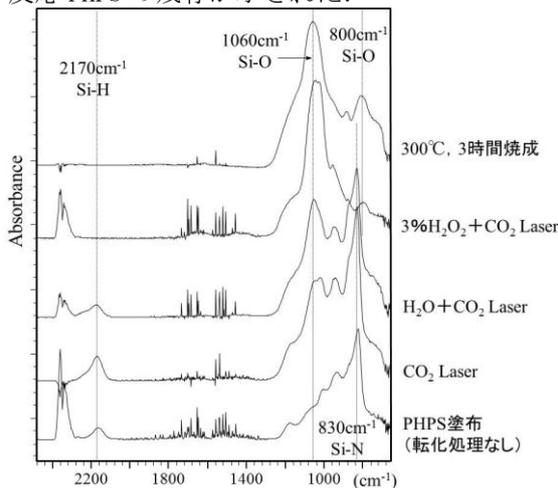
シリコンウエハ上に塗布した PHPS は、FT-IR 分析より 830 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-N および 880 $\text{cm}^{-1}$  付近の Si-H に起因する未反応 PHPS の残存を示すピークが得られた。さらにシリカ

転化処理として 3%の過酸化水素水ペーストを塗布後、炭酸ガスレーザーを照射することにより、 $1060\text{cm}^{-1}$ と $800\text{cm}^{-1}$ 付近にシリカ転化を示す Si-O のピークが得られ、焼成用電気炉にて  $300^\circ\text{C}$ 、3 時間焼成したシリカ膜と類似した膜質のシリカ薄膜を得られることを確認した。また、3%過酸化水素水ペーストと炭酸ガスレーザー以外にも可視光線光照射を応用することによっても、シリカへの転化が確認された。

(2) エナメル質表面へのコーティングによる評価

①FT-IR スペクトル

以下に FT-IR スペクトルの結果の一部を示す。エナメル質上に塗布した PHPS (PHPS 塗布) は、 $30\text{cm}^{-1}$  付近の Si-N および  $880\text{cm}^{-1}$  付近の Si-H に起因する PHPS を示すピークが得られた。PHPS にレーザーを照射した条件 ( $\text{CO}_2$  Laser) と PHPS 上に  $\text{H}_2\text{O}$  (蒸留水) を滴下しレーザーを照射した条件 ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  Laser) では Si-O に比べ Si-N のピークが大きく、未反応 PHPS の残存が示された。



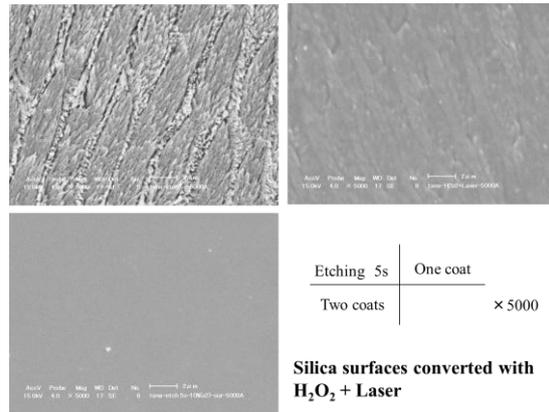
IR absorption spectra of PHPS film treated under various conditions

一方、PHPS 上に  $3\% \text{H}_2\text{O}_2$  を滴下し、レーザー照射した条件 ( $3\% \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$  Laser) は  $1060\text{cm}^{-1}$  付近の Si-O のピークが高いとともに  $800\text{cm}^{-1}$  付近の Si-O のピークもみられ、また、Si-N のピークも消失しているのが示され、焼成用電気炉にて  $300^\circ\text{C}$ 、3 時間焼成したシリカ膜と類似した膜質のシリカ薄膜を得られることを確認した。

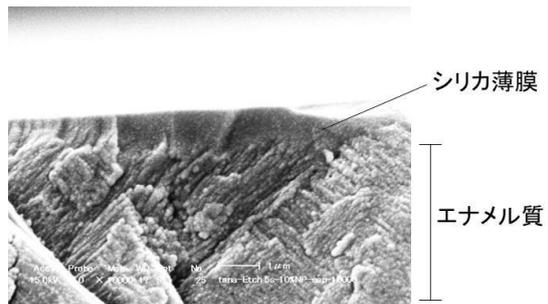
②コーティング表面・断面の SEM 観察

コーティング面の SEM 写真を以下に示す。左上はリン酸エッチング 5 秒後、右上は PHPS を塗布後、過酸化水素水滴下、レーザー照射し、シリカ転化した SEM 像を示す。小柱構造の名残は認められるものの、均一な膜で被覆されている様子が観察されている。また、左下はこの上に再度コーティングを施した

もので、エナメル小柱を完全に覆い、平坦なシリカ膜が観察された。



切断面の SEM 像を以下に示す。膜厚約  $0.8\mu\text{m}$  のシリカ層がエナメル質上に覆っているのが観察された。また、エナメル小柱の凹凸に沿ってシリカ膜が形成され、密接な界面がエナメル質との間に示されているのが観察された。



以上の結果より、過氧化物と炭酸ガスレーザーやその他光照射器を併用することにより、歯面上で高温加熱することなく PHPS 塗布膜から、純度の高い緻密なシリカ薄膜を形成するのに有効な方法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)

Takahiro TANAKA, Koji HANAOKA, Masuji YAMAGUCHI, Toyohiko SHINDO, Karl-Heinz KUNZELMANN and Toshio TERANAKA, Silica film coating method for veneering resin composite., Dental Materials Journal, 査読有, Vol.30, 2011, pp.170-175

[学会発表] (計 7 件)

- ① **T. TANAKA**, M. YAMAGUCHI, T. SHI NDO, KH. KUNZELMANN, T. TERANAKA, Abrasion resistance of silica film coating on enamel surface., IADR general session, July 14-17, 2010, Barcelona, Spain
- ② **田中隆博**, 飯田絵里, 山口益司, 進藤豊彦, クンツェルマン・カール・ハインツ, 寺中敏夫, 床用レジンへの低温シリカ薄膜コーティング法の応用, 日本歯科保存学会春季学術大会(第132回), 2010年6月4~5日, 崇城大学市民ホール(熊本市)
- ③ **田中隆博**, 飯田絵里, 山口益司, 進藤豊彦, クンツェルマン・カール・ハインツ, 寺中敏夫, 義歯床用レジンへのシリカコーティング, 日本摂食嚥下リハビリテーション学会学術大会(第16回), 2010年9月3~4日, 朱鷺メッセ(新潟市)
- ④ **田中隆博**, 山口益司, 進藤豊彦, クンツェルマン・カール・ハインツ, 寺中敏夫, 床用レジン上に成膜された低温シリカ薄膜コーティングの機械的特性(第133回), 2010年10月28~29日, 長良川国際会議場(岐阜市)
- ⑤ **T. TANAKA**, M. YAMAGUCHI, T. SHI NDO, T. TERANAKA, Acquired acid resistance of enamel by silica thin film coating., CED-IADR general session, August 31-September 3, 2011, Budapest, Hungary
- ⑥ **田中隆博**, 山口益司, 原めぐみ, 小泉忠彦, 進藤豊彦, 寺中敏夫, 歯面上に成膜したシリカ薄膜の耐酸性, 日本歯科保存学会秋季学術大会(第135回), 2010年10月, 大阪国際交流センター(大阪市)
- ⑦ **田中隆博**, 山口益司, 進藤豊彦, 寺中敏夫, エナメル質に成膜したシリカ薄膜の耐酸性, 第46回神奈川歯科大学学会総会, 2011年12月, 神奈川歯科大学(横須賀市)

〔産業財産権〕

○取得状況(計1件)

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、進藤豊彦  
 権利者:同上  
 種類:特許  
 番号:特許第4777207号  
 取得年月日:平成23年7月8日  
 国内外の別:国内

6. 研究組織

- (1)研究代表者  
 田中 隆博 (TANAKA TAKAHIRO)  
 神奈川歯科大学・歯学部・特別研究員  
 研究者番号:90550830
- (2)研究分担者  
 ( )  
 研究者番号:
- (3)連携研究者  
 ( )  
 研究者番号: