

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23659905

研究課題名(和文)ALD法による新規ハイブリッド金属歯冠修復

研究課題名(英文)New hybrid metal restoration using ALD method

研究代表者

渡邊 郁哉(WATANABE, IKUYA)

長崎大学・医歯(薬)学総合研究科・教授

研究者番号：00274671

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：各種歯科用合金板状試験片へのALD成膜が合金元素溶出を抑制できるかをICPで測定した結果、SiO<sub>2</sub>成膜では合金元素溶出の抑制ははっきりとは検出できなかったが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成膜では溶出抑制が見受けられた。また、表面の観察では膜厚を増加させると色調は若干の青白色を呈し、金属色を抑制することが解った。このことは矯正用合金ワイヤーの金属色を隠すのに効果があるとおもわれ、ALD成膜した合金ワイヤーとブラケットの摩耗摩擦に影響があるか、検証した結果、ALD法にて成膜したワイヤーでは未処理とほぼ同程度の摩擦を示す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)：Dental alloys were deposited with ALD (atomic layer deposition) methods using SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and are examined whether ALD deposition on the surface could reduce the elemental ions from alloy surfaces. The SiO<sub>2</sub> deposition could not reduce the elemental ion release, however Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition could reduce the elemental ions from the alloy surfaces. In addition, the surfaces demonstrated the blue-white color on the surface. This meant that the ALD deposition would be beneficial for orthodontic wires to hide metal color for clinical application. After the orthodontic alloy wires were deposited with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, frictional properties were examined. There were no difference in friction forces between control and experimental groups.

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：ALD成膜 歯科用合金 溶出試験

### 1. 研究開始当初の背景

歯科医療で最も多く使用される歯冠修復用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ということが背景にある。

### 2. 研究の目的

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) 法により歯冠白色を形成させる SiO<sub>2</sub> の均一な原子層を金属修復物に成膜することで、合金表面からの構成元素の溶出を遮断し、審美的かつ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)本年度実施した研究は歯科用合金5種類 (タイプ 金合金、銀パラジウム合金、コバルトクロム合金、ステンレススチール合金 SUS 304、ニッケルチタン合金) を板状に鋳造もしくは切断加工した試験片表面をサンドブラスト処理もしくは鏡面研磨後に、ALD法による成膜を試み、歯冠色の再現性や溶出試験により溶出元素の抑制効果の検証について実験を行った。鋳造により試験片を作製した合金は鋳造歯冠修復用の前3者の合金で、後者のステンレス鋼合金は既製冠や矯正用ワイヤ・ブラケット、ニッケルチタン合金は矯正弾性に用いられる合金で、審美歯科に深く関係する。ALD法によるSiO<sub>2</sub>成膜にはシリコン原料に四塩化ケイ素 (SiCl<sub>4</sub>) と酸化剤にオゾンO<sub>3</sub>、を用い、50 nmと100 nmの2種類の膜厚とした。成膜後の各合金試験片の色調を目視により確認し、溶出試験を行った。溶出試験は各処理合金を生理食塩水と2%乳酸に1週間浸漬し、合金の構成元素について溶出が抑制されるかをICP発光分光分析により検証した。検証した元素は金合金がAu, Pd, Ag, Cu, Zn、銀パラジウム合金がAu, Pd, Ag, Cu、コバルトクロム合金がCo, Cr, Mo、ステンレス鋼がCr, Fe, Ni、ニッケルチタン合金がNi, Tiであった。

(2)SiO<sub>2</sub>(1)での結果により抑制が確認されなかったため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でのALDを試み、(1)の方法と同様に実験を行った、

(3)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>による100nmのALD成膜により、いくつかの元素溶出が確認され、成膜により色調も青白色に変化したため、矯正用合金ワイヤーの審美応用を鑑み、合金ワイヤーの成膜を試み、その摩擦特性についての実験を行った。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もコントロールとして行っ

た。使用した既製の矯正用ワイヤーはNickel Titanium (NiTi), NiTi coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALD (C-NiTi), Stainless Steel (SS)とSS coated with epoxy (C-SS)の4種類であった。セラミックブラケットはワイヤースロットライナーが付与されたもの (Clarity™) をゴム (0.12mm) で結紮、セルフライゲーション (CLIPPY-C) とともにスロットサイズ (0.022") の2種類であった。測定は摩擦測定用ジグを作製し、ブラケット固定用ジグを用いて、cross-head speed 10mm/min、移動距離 5mm、ブラケットの傾斜 0°・10°で摩擦係数の測定を行った。

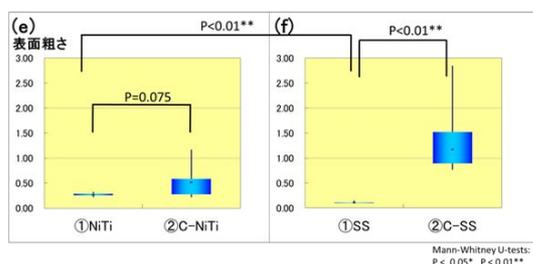
### 4. 研究成果

(1) ALD法によるSiO<sub>2</sub>膜厚が50 nmと100 nmと、大変薄く、色調は母材の表面色調に影響を受けているということが示唆された。各合金元素の抑制ははっきりとは観察されなかった。SiO<sub>2</sub>のALD成膜を施した金銀パラジウム合金のICP溶出元素分析ではAgの溶出量は乳酸では323ug/cm<sup>2</sup>、生理食塩水では113ug/cm<sup>2</sup>、Cuの溶出量は乳酸では246ug/cm<sup>2</sup>、生理食塩水では186ug/cm<sup>2</sup> という風に溶出元素は生理食塩水よりも乳酸の方の溶出量が若干多い傾向がどの合金でも観察された。

(2)実験(1)の結果を踏まえ、ALD膜をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変更し、100nmの成膜を試み、(1)と同様の実験を行った結果、量的に少ないものの溶出元素の抑制が多く合金で観察された。また、色調も若干青白色に変化していた。そこで、矯正用ワイヤーの審美性向上に貢献すると考え、矯正用合金ワイヤーへの成膜の転換をおこなった。

(3) ブラケットスロットをワイヤーに対して10°に傾けた場合、NiTiワイヤーではCLIPPY-Cとの間において、NiTiよりC-NiTiの摩擦力が有意に小さくなり、Clarity™では両者に有意差がなかった、SSワイヤーではClarity™において、SSよりC-SSの摩擦力が有意に大きくなり、CLIPPY-Cでは両者に有意差がなかった。ブラケットスロットをワイヤーに対して0°に傾けた場合、NiTiワイヤーではClarity™との間において、NiTiよりC-NiTiの摩擦力が有意に小さくなり、CLIPPY-Cでは両者に有意差がなかった。SSワイヤーではClarity™において、SSよりC-SSの摩擦力が有意に小さくなり、CLIPPY-Cでは両者に有意差がなかった。NiTi, C-NiTi, SS, C-SSいずれもClarity™よりCLIPPY-Cとの摩擦力が有意に小さくなった。表面粗さはSSがC-SSより粗く、NiTiとC-NiTiは有意な差がなかった。矯正治療においてワイヤーとブラケット間の摩擦が小さいと歯は動きやすいが、審美性を考慮したワイヤーを使用する場合

、NiTi, SSともにセルフライゲーションブラケットと組み合わせて使用すると摩擦を小さくできることがわかった。



## 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7件)

Odatsu T, Jimbo R, Wennerberg A, Watanabe I, Sawase T. Effect of polishing and finishing procedures on the surface integrity of restorative ceramics. Am J Dent 査読有 26:51-55, 2013.

Yoshida K, Kurogi T, Torisu T, Watanabe I, Murata H: Effects of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate on properties of autopolymerized hard direct denture relines resins. Dent Mater J 査読有 32(5): 744-752, 2013

Tsujimoto M, Tsujimoto Y, Ookubo A, Shiraishi T, Watanabe I, Yamada S, Hayashi Y: Timing for Composite Resin Placement on Mineral Trioxide Aggregate. J Endodont 査読有 39(9): 1167-1170, 2013

Hirakawa Y, Jimbo R, Shibata Y, Watanabe I, Wennerberg A, Sawase T: Accelerated bone formation on photo-induced hydrophilic titanium implants; an experimental study in dog mandible. Clin Oral Implants Res 査読有 24: 139-144, 2013

Elshahawy W, Ajlouni R, James W, Abdellatif H, Watanabe I: Elemental iron release from fixed restorative materials into patient saliva. J Oral Rehabil 査読有 40(5): 381-388, 2013

Eid AA, Nikonov SY, Looney SW, Didato A, Niu L, Levin MD, Rueggeberg FA, Pashley DH, Watanabe I, Tay FR: In vitro biocompatibility evaluation of a root canal filling material that expands on water sorption. J Endodont 査読有 39(7): 883-888, 2013

Eid A, Komabayashi T, Watanabe E, Shiraishi T, Watanabe I. Characterization of the mineral trioxide aggregate-resin

modified glass ionomer cement. J of Endodontics 査読有 38(8):1126-1129, 2012.

[学会発表](計7件)

Watanabe I, Matsunaga J, Nakao N, Watanabe E, Yoshida N. Electrical and laser welding of orthodontic wires. American Association of Dental Research, 2014年3月19日~2014年3月22日 Charlotte(ノースカロライナ)

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, 2013年03月20日~2013年03月23日 Seattle

白石孝信, 池田 香, 篠崎信也, 渡邊郁哉: ジルコニア用前装陶材トランスパデンティンの反射光特性, 第62回日本歯科理工学会学術講演会, 2013年10月19日~20日 新潟(日本歯科大学新潟生命歯学部)

高瀬一馬, 末廣史雄, 渡邊郁哉, 西村正宏, 村田比呂司: 硬質リライン材の評価方法に関する研究 - 生体適合性および動的力学的性質について -, 第62回日本歯科理工学会学術講演会, 2013年10月19日~20日 新潟(日本歯科大学新潟生命歯学部)

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気的溶接, 第61回春期日本歯科理工学会大会, 2013年4月13日~2013年4月14日東京(船堀タワーホール)

林 太郎, 黒木唯文, 村田比呂司, 白石孝信, 渡邊郁哉: レーザー表面処理を施した鋳造チタンの機械的性質, 第61回日本歯科理工学会学術講演会, 2013年4月13日~2013年4月14日東京(船堀タワーホール)

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気的溶接, 第60回秋期日本歯科理工学会大会, 2012年10月13日~2012年10月14日, 福岡(九州大学100年記念館)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

渡邊郁哉 (WATANABE Ikuya)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授  
研究者番号: 00274671

(2)研究分担者

黒木唯文 (KUROGI Tadafumi)

長崎大学・大学病院・助教

研究者番号: 70404225

渡邊悦子 (WATANABE Etsuko)  
長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教  
研究者番号：00325664