

機関番号：12602

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24890061

研究課題名(和文) 表面敏感 XAFS 法を用いた歯質 / 接着剤界面非破壊分析

研究課題名(英文) Nondestructive Analysis of Tooth - Adhesive Interfaces by Surface Sensitive XAFS.

研究代表者

和田 敬広 (WADA, Takahiro)

東京医科歯科大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号：10632317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000 円、(間接経費) 690,000 円

研究成果の概要(和文)：歯質と歯科材料を結びつけるのに歯科用接着材が用いられている。強固で耐久性のある接着を得るには、歯質 / 接着材の界面の情報が極めて重要である。しかし、従来の手法では破壊が伴いつつ原子・分子レベルでの分析に至っていない。本研究では、物質の特定原子の電子状態、周辺原子の種類、配位数、結合距離が分かる X 線吸収微細構造、その中でも表面敏感な手法を用いて Ca の化学状態分析を行い、接着性モノマーとして多く使用されている 10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート(MDP) とハイドロキシアパタイトの界面は、MDP-Ca を作ることで、また条件によりその生成量が異なることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Dental adhesives are used to bond the dental materials to teeth. To obtain high durability and adhesive strength, informations about the tooth (enamel/dentin) - adhesive interface are extremely important. However, conventional analysis methods have some limitations, such as destructive. X-ray absorption fine structure (XAFS), which is one of spectroscopic methods, makes possible to estimate the various properties (electronic state, peripheral atoms, coordination numbers and the bond distance) of a particular atom in the substance. In this study, we analyze the chemical state of Ca in hydroxyapatite (HAp)-10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) mixture. MDP is widely used as an adhesive monomer. Surface sensitive XAFS techniques are applied for the HAp/MDP interface analysis. As results, we found that HAp - 10-MDP interface is thin MDP-Ca layer (< 100 nm), and its depth of layer is depend on treatment condition (the ratio of HAp and MDP solution and the treatment period).

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯科医用工学・再生歯学

キーワード：歯科材料 XAFS 表面・界面分析 X線光電子分光 歯学

## 1. 研究開始当初の背景

歯科医療において、修復材料による歯牙の形態・機能回復が必須であり、修復材料は強固に歯質と接着することが求められる。歯科材料には金属、セラミックス、ポリマーおよびそれらの複合材料などの様々な材料が用いられており、それらと歯質による界面は多様にわたる。特に歯質と金属、セラミックス等を結びつけるには歯科用接着(合着)材が用いられており、強固で耐久性のある接着を得るには、歯質と接着材の界面が極めて重要である。

表界面の構造を得る一般的な手法としては、試料断面を電子顕微鏡で観察する方法が広く用いられている。しかし、断面を得る過程での試料損傷や電子線によるダメージを考慮する必要がある。また、電子顕微鏡による観察では、界面に存在する物質の化学状態に関する情報は得られない。表面の化学状態を得る手法としては、X線光電子分光法(XPS)が最も一般的である。XPSは試料にX線を当て、出てくる光電子の運動エネルギー分布を分析することで化学状態に関する情報を得る手法である。一般的にこの手法では測定は超高真空下に限られ、水分や溶剤を含む歯質や接着材の分析にはあまり適当では無い。XPSではイオンスパッタリングにより物理的に表面を研削しながらXPS測定を行うことで深さ分析が行なえるが、イオンスパッタリングによる損傷も問題になっている。X線回折法も表面構造を得るのに使用されるが、長周期構造があるものに限定され、歯質と接着材の界面のように結晶性の無い・低い対象には不向きである。このように、複数の分析手法を組み合わせることで分析を行ってはいるものの、試料損傷や測定環境が問題になり、得られた情報が界面を真に反映しているとは限らない。

そこで、非破壊かつ幅広い測定環境で分析を行えるX線吸収微細構造(XAFS)での分析を考えた。XAFSは、内殻電子がX線により励起される閾値エネルギー(X線吸収端)より高エネルギー側に出現する微細構造である。微細構造を解析することで、物質の特定原子の電子状態、周辺原子の種類、配位数、結合距離が分かる。また、X線吸収端のエネルギーは元素固有なので、特定の元素ごとにその原子周辺の局所構造を知ることができるうえ、対象が結晶である必要がない。良く用いられる透過法によるXAFSでは表界面のみならず物質の内部の情報も含まれてしまうが、表面に敏感な手法(全反射法、転換電子収量法、軟X線深さ分解法等)を使用することにより、接着材と歯質の界面のみの情報を得ることが可能であると考えられる。

## 2. 研究の目的

従来の分析手法の組み合わせでは接着材と歯質の界面を分析するには破壊が伴うこ

とや測定環境が問題となることが多かった。本研究では実使用に近い歯質と接着材の界面の状態を知ることが目的とし、非破壊分析手法であるXAFSを用いて接着材と歯質界面を壊すことなく界面情報を得ることを試みた。

## 3. 研究の方法

### (1) ハイドロキシアパタイト(HAp)とポリアクリル酸(PAA)

歯質の大部分を占めるハイドロキシアパタイト(HAp)上にガラスアイオノマーなどに使用されているポリアクリル酸(PAA)との接着を調べることを目的とした。板状のHAp(APP-100, Asahi Optical)を鏡面研磨し、アセトン、エタノール、超純水で超音波洗浄した。洗浄したHAp板に少量のPAA溶液(50 wt.%)をのせ、均一に引き延ばした後、10分間超音波洗浄し余剰のPAA溶液を取り除いた。このHAp板をX線光電子分光法(XPS)及びX線吸収微細構造(XAFS)を用いて表面分析を行った。XPSはJEOL:JPS-9010MCを用い、XAFS測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)・フotonファクトリー(PF)・BL9Aにて転換電子収量法(CEY)で測定した。

### (2) ハイドロキシアパタイト(HAp)とメタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート(MDP)

(1)の結果(後述)より、現状では、HAp板よりも粉末のほうが良いと判断した。また、接着性モノマーとして使用されている10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロジェンホスフェート(10-MDP)とHApとの界面を調べることを目的とした。粉末状HApを10-MDP水溶液に粉液比を変えて複数の条件で浸漬した。遠心分離により粉末と溶液を分離した。HAp粉末を良く乾燥させた後、XPS及びXAFS測定を行った。(1)と同様にXPSはJEOL:JPS-9010MCを用い、XAFS測定はKEK・PF BL9AにてCEY法で測定した。

### (3) ポリキャピラリーを用いた部分化学状態分析

歯質と接着材との界面を分析するのに表面敏感な手法であるCEY法を用いた。CEY法は100 nm以下の分析深さを持つがもっと深い分析も必要と考え、マイクロビームでの測定手法の応用を考えた。まずはより分かっている対象に対して部分状態分析を行った。ポリキャピラリーで集光したマイクロビームに対して、精密に設計・作成された半導体デバイスであるガスセンサーを走査した。ガスセンサーから放出された蛍光X線をX線用半導体検出器で検出し、ガスセンサーに使用されているパラジウム(Pd)と白金(Pt)、金(Au)の分布を調べたあとにマイクロビームとガスセンサーの配置を変えることでガス

センサーの特徴的な部分の化学状態を分析した。また、半導体検出器の前にポリキャピラリーを配置することで、入射側ポリキャピラリーと検出器側ポリキャピラリーの焦点が一致する共焦点のみの蛍光X線を検出することができるconfocal条件(図1)を作り出し、Ptワイヤーを走査した3次元分析を行った。実験はKEK・PF NW10AにてCEY法で測定した。

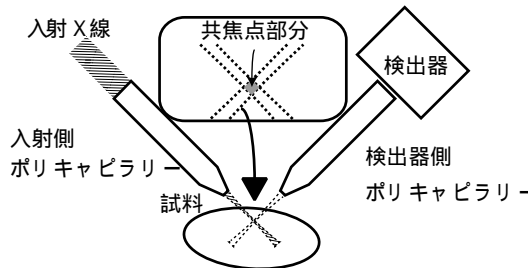


図1 二つのポリキャピラリーを用いたconfocal分析の概要図

#### 4. 研究成果

##### (1) HApとポリアクリル酸

図2にXPSの結果を示した。Cにおいて、C-C(284.6 eV)の他にCOO-(288.4 eV)に帰属可能なピークがあらわれた。これは、PAA処理後のHAp表面にPAAが着いていることを示している。

一方、PAAと結合を作るとされているCaにおいて、ポリアクリル酸処理前後において大きな変化はなかった。

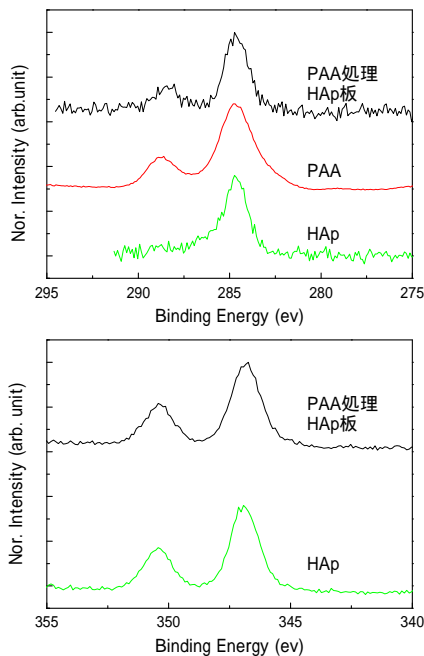


図2 ポリアクリル酸処理後のハイドロキシアパタイト表面のXPS結果(HApの結果のみモノクロメーターAg K線使用, それ以外はMa K線使用)

図3にCaの周りが従来から言われている構造に近いリファレンスとXPSで表面にPAAが着いていると判断されたサンプルのCa K-edgeをCEY法XAFSの結果を示す。リファレンスの結果から多くの化学状態が判別可能であることが分かったが、PAA処理後HAp板及びHAp板はうまく測定することができなかった。これは、HAp板に電気伝導性が無いことによるチャージアップの影響が考えられた。

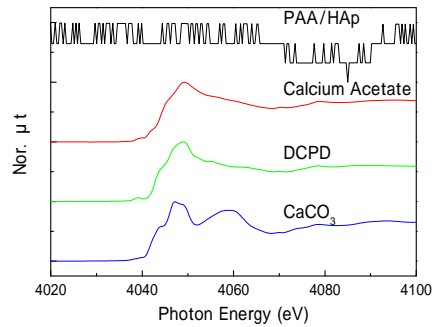


図3 ポリアクリル酸処理後のハイドロキシアパタイト表面のXANES結果

##### (2) ハイドロキシアパタイトとMDP

C1sのスペクトルにおいて、10-MDPに含まれるCOOH(288.2eV)に帰属されるピークが確認された。MDPに含まれるはずのC=OのピークはメインピークであるC-Cと重なりピーク分離できなかった。これは、測定のエネルギ分解能が足りなかった為と思われる。また、Caについて変化はなかった。

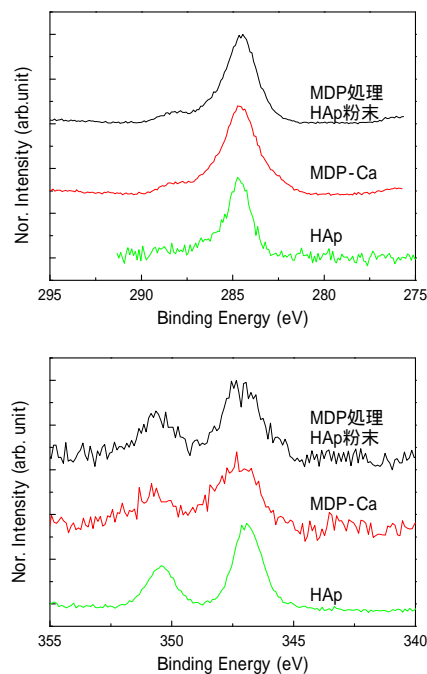


図4 10-MDP処理後HAp表面のXPS結果

MDP 処理を行ったあとの HAp 粉末の XANES は最も MDP-Ca ができると予想された条件で MDP-Ca のものとはほぼ一致していた (図 5)。つまり、MDP と HAp の反応は 100 nm 程度にわたって MDP-Ca 界面が形成されていることを示唆している。また、処理条件により、スペクトルに変化があらわれた。これらのスペクトルは MDP-Ca と HAp のスペクトルの線形フィッティングより、スペクトルを再現することができ、生成された MDP-Ca の量を計算することが可能なことがわかった。

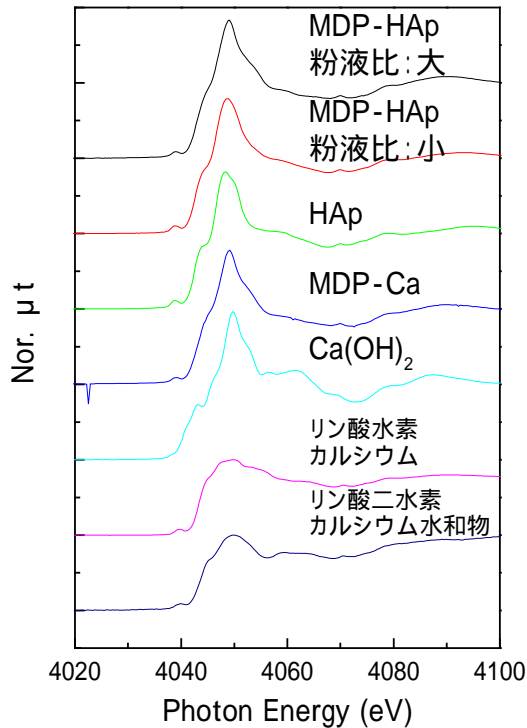


図 5 MDP 処理後 HAp 表面の XANES 結果

### (3) ポリキャピラリーを用いた部分化学状態分析

図 6 にポリキャピラリー集光マイクロビームで得た蛍光 X 線マッピング像を示す。この図は設計通りの寸法である。中心部に Pd があり、中心から放射状に出ているのが Pt と Au であることがわかる。設計では、中心に Pd と Pt、中心から放射状にでていたのは配線に使われている Au、放射状にでていた配線の先にある 4 つの四角が Pt であるが、Pt La1 と Au La1 の蛍光 X 線のエネルギーはそれぞれ 9442 eV, 9713 eV と近く、分離できなかったため一つのマッピング像になった。

図 7 に新品と劣化後のガスセンサーのそれぞれの場所の XANES および EXAFS 振動をフーリエ変換した動径分布の結果を示す。新品 (Fresh) では、どの部分でも PdO の状態であったが、劣化後では中心からはなれて端にいくほど PdO が還元された Pd の状態の割合が大きくなっていることが分かった。

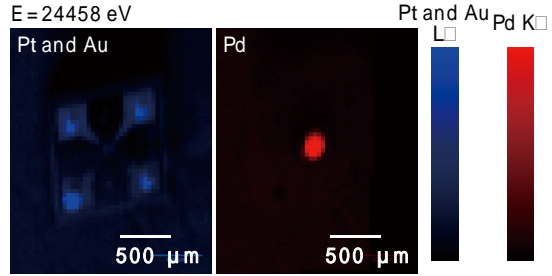


図 6 ガスセンサーの蛍光 X 線マッピング像

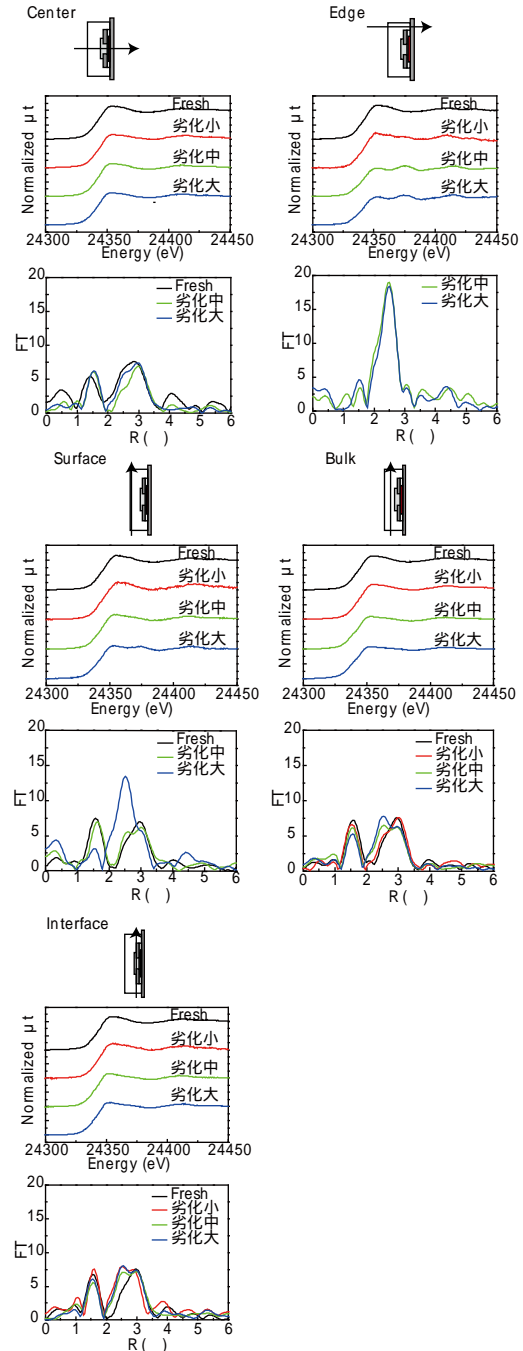


図 7 ポリキャピラリーを用いてガスセンサーの部分ごとの XANES 結果

10  $\mu\text{m}$  の Pt ワイヤを 2  $\mu\text{m}$  ピッチで予想される共焦点部分周辺を走査し、検出された Pt La の蛍光 X 線強度を図 8 にプロットした。半値幅より見積もったところ空間分解能は 15  $\mu\text{m}$  x 35  $\mu\text{m}$  であることが分かった。

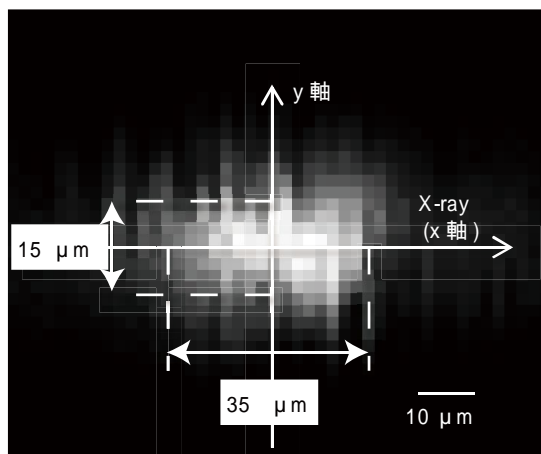


図 8 10  $\mu\text{m}$  Pt wire を用いたナイフエッジ法による 3 次元空間分解能測定結果

## 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)

[学会発表](計 3 件)

1) 和田敬広・本郷敏雄・宇尾基弘, S-PRG フィラー溶出液に浸漬したヒト歯質中ホウ素の  $^{11}\text{B}$ -NMR による構造解析、第 62 回日本歯科理工学会学術講演会, 2013 年 10 月 19 日 ~ 2013 年 10 月 20 日, 日本歯科大学新潟生命歯学部校舎(新潟)

2) 和田敬広・村田尚義・上原広充・丹羽尉博・仁谷浩明・宇尾基弘・朝倉清高, Confocal XAFS & XRF 開発と実デバイス測定への応用、第 27 回日本放射光学会年会 放射光科学合同シンポジウム, 2014 年 1 月 11 日 ~ 2014 年 1 月 13 日, 広島国際会議場(広島)

3) 和田敬広・村田尚義・上原広充・鈴木卓弥・小林誠・岡田夕佳里・丹羽尉博・仁谷浩明・宇尾基弘・朝倉清高, ポリキャピラリー集光マイクロビームを用いた micro XAFS による失活ガスセンサーの分析, 物構研サイエンスフェスタ 2013, 2014 年 3 月 18 日 ~ 2014 年 3 月 19 日, つくば国際会議場(エポカルつくば)(茨城)

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

和田 敬広 (WADA, Takahiro)

東京医科歯科大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号: 10632317