

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25861824

研究課題名(和文) ECRプラズマCVDチタニアコーティングを応用した機能性修復物の開発

研究課題名(英文) Development of functional restoration which applies the ECR plasma CVD titania coating.

研究代表者

丸森 亮太郎 (MARUMORI, RYOTARO)

東北大学・歯学研究科(研究院)・大学院非常勤講師

研究者番号：80534065

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：最先端成膜プロセス技術の一つ、マイクロ波プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition)成膜技術により、白金合金表面へのチタニアコーティングを試みた。マイクロ波として0.8 kw、1.0 kw、1.2 kwにてそれぞれ成膜した基板において、ロックウェル試験を行った。その結果、SEMによる微細組織観察では、等方性の結晶組織が観察されたが、結晶構造が粗造であり組織的にはまだ脆弱であった。

研究成果の概要(英文)：Metal is currently widely used in dentistry. In this study, TiO<sub>2</sub> films were prepared on platinum alloy used as a dental metal by microwave plasma CVD. The effects of microwave power and deposition pressure on the adhesion strength and color of TiO<sub>2</sub> coating were investigated. The results suggest that a higher deposition pressure and a stronger microwave power are necessary to obtain good adhesion.

研究分野：補綴理工系歯学

キーワード：プラズマCVD チタニア

### 1. 研究開始当初の背景

現在、チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) 光触媒は生活の中に広く応用され始めている。 $\text{TiO}_2$  光触媒には、主に光酸化力による汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌および有害物質の除去、また超親水性による防曇・防汚の2大機能がある。医療の分野では、手術室のタイルや床材などに応用され、手術室での蛍光灯によって表面に付着した緑膿菌や大腸菌に対し抗菌作用が確認されている。医科領域では酸化チタンコーティングを施した医療用カテーテルの実用化に向けて研究開発が進められている。一方で歯科領域においては、齲蝕の病原因子である *S. mutans* に対する抗菌性が既に知られており( 齊藤ら, 口腔衛生学会誌 37, 520-521, 1987 )、金銀パラジウム合金に  $\text{TiO}_2$  のコーティングを施すことで、*P. gingivalis* および *S. mutans* に対し抗菌作用を発揮することが報告されている( 八島ら, 日本歯周病学会誌 48, 297-306, 2006 )。しかしながら現在のところ、国内の歯科治療で汎用されている金銀パラジウム合金表面に  $\text{TiO}_2$  膜を成膜し、表面をコーティングする技術はなく、それを克服し歯科領域で応用することは難しいのが現状である。

そこで申請者は、金属補綴修復物に薄い  $\text{TiO}_2$  膜を形成し、それを口腔内に装着することで、抗菌作用を備え、二次カリエスや歯周疾患の予防が可能となる『機能性修復物』の開発を着想した。

$\text{TiO}_2$  膜の形成方法は、ゾルゲル法などいくつかあるが、これまでの研究で金銀パラジウム合金への成膜にはプラ

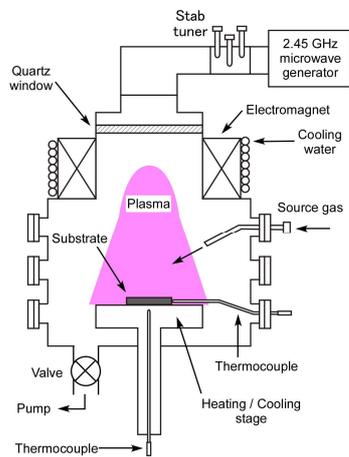


図1 プラズマ CVD 装置

ズマ CVD 法が適していることを明らかにし、研究協力者である東北大学金属材料研究所の後藤らの開発したプラズマ CVD 装置( 図 1 )を用いて、臨床で汎用されている金銀パラジウム合金の板状試料上に、0.1mm 以下の非常に薄い  $\text{TiO}_2$  膜を成膜することに成功した。さらに多くの試行を重ねた結果、マイクロ波出力、基板温度、成膜圧力をそれぞれ  $P_M=2\text{kW}$ 、 $T_{\text{dep}}=500$ 、 $P_{\text{tot}}=3$  または  $5\text{Torr}$  にした場合、 $30\sim 50\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  膜を生成するための至適条件であることを突き止め、20分という高速での成膜を実現している。そこで、この  $\text{TiO}_2$  膜が金銀パラジウム合金に対して、長期的に抗菌作用を発揮することが可能となる修復物の製作を探索したいと考えている。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、 $\text{TiO}_2$  光触媒を応用したインレーやクラウンが、自らの作用で二次カリエスや歯周疾患を予防する、いわゆる『機能性修復物』の開発である。具体的には、電子サイクロトロン共鳴 ( Electron Cyclotron Resonance, ECR ) プラズマを利用した CVD ( Chemical Vapor Deposition ) 法を用い、インレーやクラウンのマージン部に  $\text{TiO}_2$  層を成膜することで、修復物自体に金属と歯質のインターフェイスに形成されたプラークを分解し、二次カリエスや歯周疾患の発症・増悪を防止する機能を持たせるものである。

### 3. 研究の方法

これまで行ってきた研究の中で、ECR プラズマ CVD を用いた成膜実験を行い、成膜の最適条件を明らかにすることができたので、本研究ではその付着強度や密着度について検討を行った。

成膜を行う基板試料の製作は白金加金を用いて行い、その製作された試料上にプラズマ CVD による成膜を行い、ロックウ

エル硬さ試験による付着強度評価を行った。

金属は白金加金（金70，銀4.7，白金6.0，銅19，その他：イリジウム）を使用し、白金加金表面へのTiO<sub>2</sub>膜の成膜を試みた。過去に行った純チタン表面への成膜条件を基に、マイクロ波出力(P<sub>M</sub>)1.0 kw、0.8 kw、1.2 kwの3段階で成膜圧力(P<sub>tot</sub>)を2.0×10<sup>2</sup> Paとし、プラズマCVDコーティングを行った。

#### 実験 1. 微細組織観察

各条件にてプラズマ CVD にて成膜された被膜の微細組織の違いを観察するために、試料表面の微細組織を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope , SEM , HITACHI:S-3100H)を用いて、電子ビーム加速電圧を 10 kV にして観察した。なお観察前に、チャージアップを防ぐためにイオンスパッタ装置 (Eiko IB-3) にて金を蒸着した。

#### 実験 2. セラミックコーティングの付着強度評価法 (ISO-26443 に準拠)

プラズマ CVD 法にて成膜された被膜の付着強度の評価を行った。具体的には、ISO-26443 のセラミックスコーティングの付着強度評価法に基づき、各条件にてマイクロ波プラズマ CVD にて成膜された被膜の付着強度を評価した。デジタルロックウェル硬度計 (FUTURE-TECH FR-1e) を用いて、成膜した被膜の表面に 588.6 N (60 kgf) の一定の力で圧痕を付け、その周囲の膜の状態を光学顕微鏡にて倍率 100 倍にて観察し、付着強度を以下の 4 段階に分けて評価した。

Class0: クラックも剥離もなく、最も付着強度が強い状態。

Class1: 剥離がなく、短いクラックが発生している状態。

Class2: クラックの有無に拘らず、部分的に剥離が発生している状態。

Class3: 大きく剥離している状態。

## 4. 研究成果

SEMによる微細組織観察では、等方性の結晶組織が観察されたが、結晶構造が粗造であり組織的にはまだ脆弱であり、十分な状態であるとは言えない結果であった。

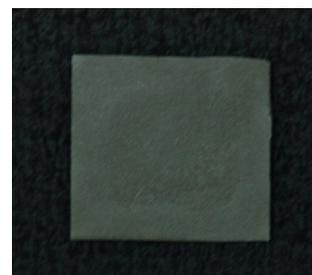
付着強度評価のための圧痕周囲の評価分類模式図において、マイクロ波 0.8 kw が比較的良好な Class の付着状態を示したが、Class 0 に分類される試料結果は得られなかった。本実験でそれぞれマイクロ波出力を変化させた値の範囲では、明らかな違いは見られなかった。成膜圧力が高く、マイクロ波出力が強くなるほど付着強度が下がる傾向が見られた。良好な付着強度を得るためには、適度に低い成膜圧力、かつ弱いマイクロ波出力で成膜する必要性が示唆された。

また、同一条件の試料においても、付着強度に違いが見られた。これはプラズマや、パラメータの安定性が原因であることが考えられた。

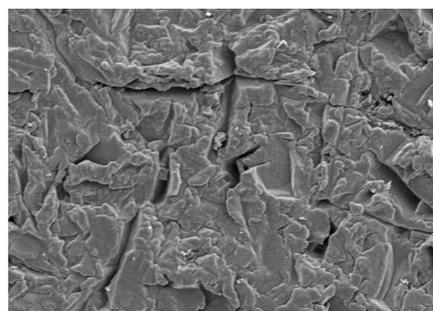
以下に成膜圧力2.0×10<sup>2</sup> Pa、(1)マイクロ波1.0 kw、(2)マイクロ波0.8 kw、(3)マイクロ波1.2 kwにてそれぞれ成膜した基板とロックウェル試験のSEMを示す。

#### (1) マイクロ波 1.0 kw

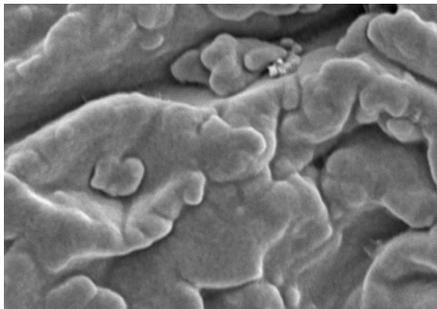
成膜写真



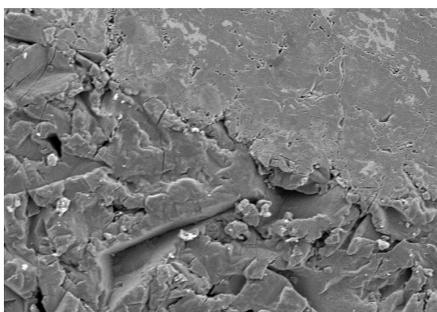
微細組織観察(100倍)



微細組織観察(500倍)

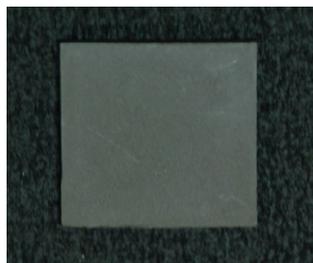


ロックウェル硬さ試験(100倍)

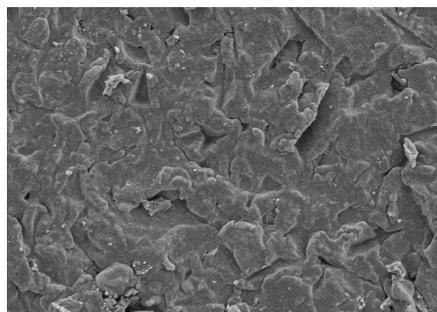


(2) マイクロ波 0.8 kw

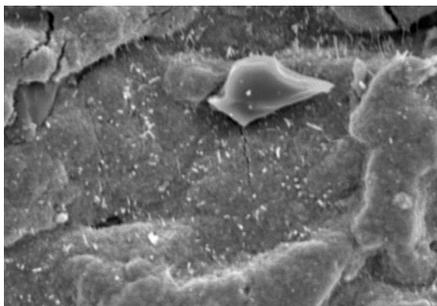
成膜写真



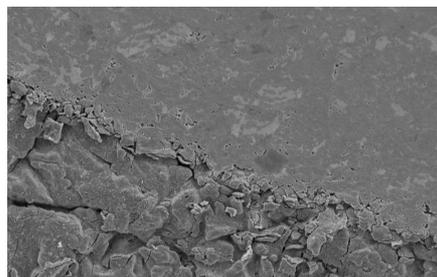
微細組織観察(100倍)



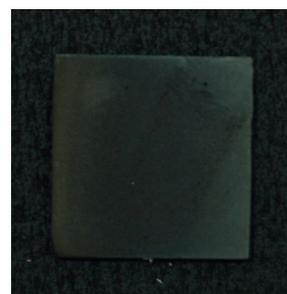
微細組織観察(500倍)



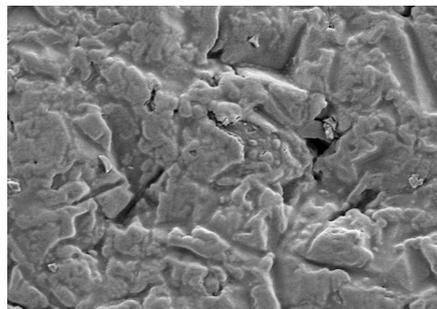
ロックウェル硬さ試験(100倍)



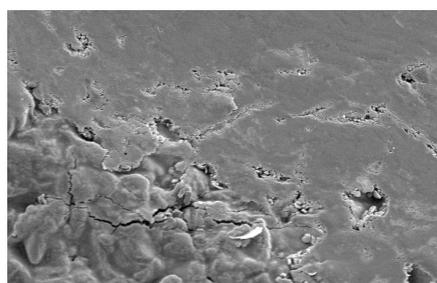
(3) マイクロ波 1.2 kw



微細組織観察(100倍)



ロックウェル硬さ試験(100倍)



今後の展望としては、基板条件、成膜条件を検討し、付着強度の高い条件を探していく予定である。また白金加金に加え、より銀を含まない純白金についても研究を進める予定である。また、臨床応用の可能性を探っていくにあたり、鑄造法にて製作した白金加金基板への成膜、チタニア被膜と歯冠用硬質レ

ジンや陶材、ジルコニアセラミックスとの接着のための表面処理方法、また口腔内環境での長期使用に対する耐久性など多くの検討課題が残されており、さらなる基礎的研究を行い、臨床応用に向けての可能性を探る必要がある。この研究が前進することにより、自らの作用で二次カリエスや歯周疾患の発症や憎悪を防止することができる機能性修復物の製作が可能となり得る。

## 5．主な発表論文等

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

丸森 亮太郎 ( MARUMORI RYOTARO )  
東北大学・大学院歯学研究科・大学院非常  
勤講師  
研究者番号：80534065