

## 博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 木村 龍弥  
学位 博士(歯学)  
学位記番号 新大院博(歯)第501号  
学位授与の日付 令和4年3月23日  
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当  
博士論文名 Metallization by Sputtering to Improve the Bond Strength between Zirconia Ceramics and Resin Cements.  
(スパッタリングを応用したメタライズによるジルコニア表面処理方法の開発)  
論文審査委員 主査 教授 魚島 勝美  
副査 教授 泉 健次  
副査 教授 藤井 規孝

### 博士論文の要旨

近年、歯科治療において患者の審美に対する要求が高まり、セラミックスによる歯冠修復および補綴がより高頻度に行われるようになった。特に、ジルコニアは機械的強度および審美性が優れていることから歯冠修復材料として10年以上の臨床実績がある。歯冠修復物の予後は合着時に用いるセメントとの接着力に左右されるといわれている。十分な接着強さを得るためには被着体への前処理が重要とされており、特にジルコニアの場合、サンドブラスト処理とMDP(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate)を含むプライマー処理を併用して行うことが推奨されている。しかしながら、サンドブラスト処理にはクラックの発生、もしくは辺縁のチッピングの問題がある。そこで、サンドブラスト処理を用いない新しいジルコニアへの表面処理法の開発が急務であると考えた。工業界では非金属の表面を金属膜で被覆するメタライズという技術がある。中でも、ジルコニア表面へのメタライズに関する研究は進んでおり、チタン鍍や金鍍を用いた手法が報告されている。そこで我々は、ジルコニアへの新規表面処理方法としてメタライズに着目し、ジルコニア表面にコーティングした金属膜に対し金属接着性モノマーを介することでレジンセメントとの接着力の向上を期待した。しかしながら、従来のメタライズでは鍍を用いるため、膜厚が厚くなることや不均一になってしまうこと、さらには金属色が強く出てしまうこと等により、歯科への臨床応用が困難である。これらの問題を解決するにあたり、金属鍍を用いる代わりに金属をスパッタすることによる均一な金属薄膜の形成を試みた。しかしながら、ジルコニア表面に金属をスパッタすることによるメタライズに関する報告はほとんどない。そこで本研究の目的は、従来の鍍によるメタライズが確立されているイットリア安定化ジルコニア(イットリア8mol%含有)を用い、金属をスパッタすることによるメタライズの可否を検証すること、およびメタライズしたイットリア安定化ジルコニアと歯科用レジンセメントとの接着強さについて評価することである。

被着体として直径12.0mm、高さ5mmのイットリア安定化ジルコニア円柱(YSZ)および、直径6.0mm、高さ5mmのステンレス円柱(SUS304)を用いた。YSZを表面処理条件により3群に分けた。(A)研磨のみのも(Control)、(B)金をスパッタ後800℃・15分の条件にて大気中で加熱し、冷却後Vプライマー(Sun medical, Shiga, Japan)を塗布したもの、(C)チタンをスパッタ後800℃・15分大気中で加熱したものである。

表面処理したPSZとSUS304との接着にはスーパーボンドC&B(Sun medical, Shiga, Japan)を用いて接着し、これを接着試験体とした。試験体数はそれぞれ8とした。硬化後、接着試験体を37±1℃水中に24±1時間浸漬した。完成した接着試験体について圧縮剪断接着強さを測定し、測定には万能試験器(Autograph AG-1000E, Shimadzu, Kyoto, Japan)を用いた。試験条件はクロ

スヘッドスピード 1.0mm/minにて試験を行なった。X-ray photoelectron spectroscopy (Quantum 2000, ULVAC, Kanagawa, Japan)にて加熱処理前後のPSZ表面の化学的組成を分析した。また電子線マイクロアナライザー(EPMA-1610, Shimadzu, Kyoto, Japan)を用いて圧縮剪断接着試験後の2次電子像によるYSZ側の破断面の観察、元素マッピングおよび、メタライズ層に対する線分析を行った。得られた試験結果に対して、一元配置分散分析後、Tukey's testにより統計処理を行った( $p < 0.05$ )。チタンをスパッタした群の剪断接着強さは、他のグループと比較し有意に高い値を示した。X-ray photoelectron spectroscopy および電子線マイクロアナライザーの結果から、加熱前後でのチタンスパッタしたYSZ表面の亜酸化チタンの酸化の促進が認められた。また、YSZ表面の $ZrO_2$ の酸素が拡散し $ZrO_{2-x}$  ( $x < 2$ )に還元され、YSZ表面と金属化層の界面に $TiO_x-ZrO_{2-x}$ の酸化物が形成されることが確認された。したがって、YSZとスパッタされたチタン層の界面での酸素の拡散が、強固なメタライズ層の形成に寄与した。これらの結果より、ジルコニアへチタンをスパッタすることによるメタライズは可能であること、本手法によりレジンセメントとの十分な接着力が確保できることが確認されたこと、さらにはそれらのことから臨床応用の可能性が示唆された。

#### 審査結果の要旨

近年の歯科医療における大きなパラダイムシフトの1つに歯冠修復物製作にかかわるデジタル化が挙げられる。従来は印象材を用いた印象採得、模型製作、ワックスアップ、鋳造といった過程を経て製作されていた歯冠修復物を、光学印象およびCAD/CAMによって製作することが可能となった。その結果、従来はその加工が難しかったジルコニアを用いて歯冠修復物を製作することが容易になり、ジルコニアを用いた歯冠修復がより高頻度で行われるようになった。

一方社会の意識変化に伴い、歯科治療における審美性に対する要求が高まっている。従来は金属にポーセレンを積層することによって、審美性の高い歯冠修復物を作製することが主流であったが、長期的な予後に影響する修復物の強度に弱点があったことは事実である。しかしながら、デジタル技術を用いたCAD/CAMシステムを用いれば、高強度で審美性の高い修復物を製作することが可能であることから、歯科臨床におけるデジタル化は急速に進んでいる。

ところが、CAD/CAMによって製作されるジルコニアを用いた修復物を口腔内に装着する場合、接着性レジンセメントを用いて支台歯との接着を求めると必要があるが、接着性レジンセメントと支台歯との接着力に問題が無くとも、ジルコニアと接着性レジンセメントとの接着力が不十分であり、歯冠修復物が脱落するという問題があった。そこで本研究では、機械的勘合を求めて従来使われてきたサンドブラストを用いず、接着力そのものを向上させるジルコニアの表面処理方法を開発しようとして試みている。サンドブラストの使用には歯冠修復物の物性や適合という面の側面があるからである。

具体的には既に工業界で用いられている非金属の表面を金属膜で被覆するメタライズという技術に着目している。プライマーを用いることによってレジンの接着が期待できることが既に分かっている金属の均一な薄膜を、ジルコニア表面に強固に形成することが可能となれば、臨床における歯冠修復物の脱落を回避できる可能性が各段に高まるからである。ジルコニア表面へのメタライズに関する工業界での研究は進んでおり、チタン鍍や金鍍を用いた手法が報告されている。ところが、工業界で用いられているこの方法は鍍を用いるため、膜厚が厚くなることや不均一になってしまうこと、さらには金属色が強く出てしまうこと等により、歯科での臨床応用が困難である。そこで、金属をスパッタすることによる均一な金属薄膜を形成し、メタライズしたイトリア安定化ジルコニアと歯科用レジンセメントとの接着強さについて検証している。ジルコニア表面へのスパッタによるメタライズに関する報告はこれまでにほとんどなく、この方法によってジルコニアとレジンの接着力を大きくすることが可能となれば、本研究が歯科臨床に大きく寄与することが期待できる。

本研究の結果、ジルコニア表面へのスパッタリングによってメタライズすることが可能であり、そのメタライズ層は化学的に強固でジルコニアの変色も最小限であること、本研究で用いた手法によって、ジルコニアとレジンセメントとの臨床的に十分な接着力が期待できることが示されている。

一方で、現状用いられているサンドブラストとプライマーを用いたジルコニアの表面処理は、チェアサイドで簡便に行えるという利点もある。今後は実験室レベルではなく、技工室レベルでより簡便な方法によってジルコニア表面をメタライズする方法が開発されれば、チェアサイドでジルコニアの表面処理を行う必要がなくなり、歯科医師、患者双方にとって大きな利点となることから、今後の研究継続に大きな期待を寄せたい。

以上から、本論文の博士（歯学）論文としての価値を認める。