

シラン処理とプライマー処理の併用によるジルコニア
とハイブリッドセラミックスの接着強さ

奥羽大学大学院歯学研究科咬合機能修復学専攻

岡本 望

(指導教員：鎌田政善)

Effect of Silane Treatment with Primer Treatment on
Adhesion between Indirect Composite Resins and
Zirconia Ceramics

Department of Crown-Bridge Prosthodontics,
Ozu University Graduate School of Dentistry

Nozomu Okamoto

(Director : Masayoshi Kamata)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the influence of various silane treatments with various primer treatments of zirconia ceramic on the bond strength of indirect composite resin to the ceramic.

As the experimental materials, zirconia ceramic (Aadva Zr, GC) and indirect composite resin (Gradia, GC) were used. The surface of the ceramic specimens were treated with two kinds of the following methods, that is, Rocatec system and silane coupling agent treatment (RS) and a combination of Itro treatment and silane coupling agent treatment (ITS). After silane treatments, specimens were treated with five kinds of the primer treatment, PorcelainLiner M (PLM), Clearfil photo bond(PB), Monobond Plus(MB), Ceramic primer(CP), Universal primer (U). After primer treatment, indirect composite resins were filled up and polymerized on the ceramic specimens. On half of the all specimens, shear bond strength between the composite resin and the ceramic was measured. In addition, the other half of the specimens were thermocycled 5000 times, then the shear bond strength was measured. After shear bond strength test, the surface of each specimen was observed by scanning electron microscope. As for the shear bond strength of the specimens prior to the thermocycling, the value of RS+MB, ITS+CP and ITS+U showed significantly higher than those of the other three methods. Moreover, cohesive failures were partially observed in the fracture surface of RS+MB, ITS+CP and ITS+U after the strength test. But the shear bond strength after the themocycling, ITS+U was significantly lower than that before the thermocycling.

From mentioned above, it was suggested that RS+MB and ITS+CP enhance the adhesion between the indirect composite resin and the zirconia ceramic.

和文抄録

本研究では，シラン処理とプライマー処理の併用によるジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着強さについて比較検討することを目的とした。

実験には，ジルコニア（AadvaZr，ジーシー）とハイブリッドセラミックス（グラディア，ジーシー）を用いた。ジルコニアへのシラン処理法は，ロカテックシステム+シランカップリング処理（RS），イトロ処理+シランカップリング処理（ITS）の2つに分類した。プライマー処理はポーセレンライナーM（PLM），クリアフィルフォトボンド（PB），モノボンドプラス（MB），セラミックプライマー（CP），ユニバーサルプライマー（U）の5種を使用した。表面処理後，全試料の半分はハイブリッドセラミックスを築盛，重合後剪断接着試験を行った。残りの半分は，サーマルサイクル5000回後に剪断接着試験を行った。剪断接着試験後の表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。サーマルサイクル試験前の剪断接着強さは，RS+MB，ITS+CPとITS+Uで他の処理法より有意に高い値を示した。また，剪断接着試験後の界面には，RS+MB，ITS+CPとITS+Uで凝集破壊がみられた。しかし，サーマルサイクル試験後の剪断接着強さは，ITS+Uでサーマルサイクル前よりも有意な減少を示した。

以上より，RS+MB，ITS+CPは，ジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に有効な表面処理法である可能性が示唆された。

I . 緒 言

近年，審美性ならびに生体親和性に機能性を併せ持つ歯科材料の需要に応え，より高い機械強さを持つセラミックス材料の開発が進められている。特に CAD/CAM システムによる加工が可能で，ブリッジのフレームワークの材料として適しているジルコニアの研究が多くみられる^{1~3)}。ジルコニアは粘膜反応を起こさず，高い咀嚼圧に耐えられる強度ならびに高靱性を有することが知られ，従来のポーセレンの曲げ強さが 100MPa，破壊靱性値が $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ 前後であるのに対し，ジルコニアは曲げ強さが 1000MPa 以上，破壊靱性値も $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ 以上と高い強度を有している^{4~6)}。強い機械的性質を持つ一方で易研削性であり，CAD/CAM 加工によるフレーム作製に関する報告も多く見られる^{7~11)}。

しかしジルコニアフレームに陶材を築盛する場合，コンポジットレジンに築盛した修復物と比べ経年変化が小さく，強度が高いという利点があるものの，破折や，高い硬さのゆえに，対合歯の咬耗等が欠点として挙げられている^{12,13)}。一方でコンポジットレジンを用いる修復物では，対合歯への摩耗による為害性は少ないが，曲げ強さが 56~100MPa，破壊靱性値が $0.6\sim 1.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$ 前後と陶材に比べ強度の不足が欠点である¹⁴⁾。そこで，築盛材料としてコンポジットレジンよりフィラーの配合量を増やし，フィラー粒子の形態，大きさを改良したハイブリッドセラミックスを用いることを考えた。ハイブリッドセラミックスは天然歯と硬度が近似しており，対合歯の咬耗等の為害作用を軽減することができる¹⁵⁾。しかしその

機械的性質は曲げ強さが 124MPa, 破壊靱性値が $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ と従来のコンポジットレジンよりも改善されたものの, 単独でブリッジとして使用するには強度が不足している^{16,17)}。そこでジルコニアをフレームとして用いることで強度を保ちつつ, ハイブリッドセラミックスを築盛することで強靱かつ対合歯への為害作用を抑えられる補綴装置の製作が可能ではないかと考えた。ところで, ジルコニアフレームとハイブリッドセラミックスの接着に関しての研究は未だ数少なく, 臨床への応用もほとんどされていない。

これまでのジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に関する報告には, 宮地¹⁸⁾によってロカテック処理もしくはイトロ処理とシランカップリング処理を併用した場合に有意に高い接着強さを発揮したとある。また, Komine ら¹⁹⁾によって, プライマー使用時に接着強さの向上を認めた ($10.1 \sim 15.6 \text{ MPa}$) という報告があるが, 接着強さは不十分であり, さらにロカテックならびにイトロ処理とプライマー処理を併用した場合の詳細な報告はない。シラン処理とプライマー処理の併用によって, より確実な接着強さを得ることができると考えられる。

そこで本研究では, シラン処理と各種プライマー処理の組み合わせによるジルコニアとハイブリッドセラミックスとの接着強さについて比較検討することを目的とした。

II.材料と方法

1. 実験材料

本研究に用いた材料を表 1 a,b に示す。被着体にはジルコニア (a,AadvaZr ディスク, ジーシー) を用い, 築盛する材料にはハイブリッドセラミックス (b,グラディア, ジーシー) を用いた。

2. シラン処理

ジルコニアのシラン処理については宮地¹⁸⁾の方法に準じてアルミナサンドブラスト処理 (平均粒径 50 μm , 噴射圧力 0.4MPa, 10 秒間噴射) 後, 精製水中で超音波洗浄を行った試料に, 以下の 2 条件の処理を施した (表 2)。

1) ロカテックシステム (Rocatec®-Plus ESPE) を平均粒径 110 μm , 噴射圧 0.28MPa で 10 秒間噴射した後, シランカップリング剤 (エスペジル, ESPE) を塗布したもの (RS と略記)。

2) イトロ処理をシラノペン (日本歯科商社) で施した後, シランカップリング剤を塗布したもの (ITS と略記)。

3. プライマー処理

ジルコニアの表面処理を行った後, 以下の 5 種のプライマーをメーカーの指示に従い塗布した。(表 3)

- 1) ポーセレンライナー M
(サンメディカル社製 PLM と略記)
- 2) クリアフィルフォトボンド
(クラレメディカル社製 PB と略記)
- 3) モノボンドプラス
(イボクラ社製 MB と略記)
- 4) セラミックプライマー

(ジーシー社製 CP と略記)

5) ユニバーサルプライマー

(トクヤマ社製 U と略記)

4. 表面の XPS 分析

表面処理ならびにプライマー処理後のジルコニア表層に存在する元素を調べるために、X線光電子分光装置 (QUANTUM2000) を用いて XPS 分析を行った。ジルコニアを 5×5×3mm に加工し、耐水研磨紙 #2000 まで研磨した後、精製水中にて超音波洗浄を施した。試料数は、RS、ITS の 2 種の表面処理法と PLM、PB、MB、CP、U の 5 種のプライマー処理を組み合わせた計 10 条件につき各 1 個ずつとした。

分析条件は、X線源：mono-Al，出力：45W，取り出し角：45度，パスエネルギー：187.85eV，X線ビーム径：200 μm で行った。また、より詳細な観察を行うために、約 3nm の Ar イオンエッチングを行った後の分析を加えた。

5. 剪断接着試験

1) 試料片の作製

ジルコニアを 12×12×3mm に加工後、冷間埋め込み用樹脂 (No105, 丸山ストルアス) を用いて包埋した。その後、注水下にて耐水研磨紙 #2000 まで研磨した。被着面は直径 6mm の穴をあけたマスキングテープを貼り、被着面積を一定にした。

2) ハイブリッドセラミックスの築盛・重合

各被着面の表面処理・プライマー処理後、内径 6mm、高さ 2mm のプラスチックチューブを用いて、オペーク塗布後に歯科技工用光重合器 (アルファライト, モリタ) で、予備重合を 1 分間行った。その後、デンティンを築

盛り、予備重合を 30 秒間行った後、3 分間の光重合を行った（図 1）。光重合後、歯科技工用加熱重合器（プチオープン PO-I，ジーシー）を用いて、110℃で 15 分間加熱重合を行った。なお、試料数は 2 種類の表面処理法別に 5 種類のプライマー処理を行った試料片に対し各 10 個、サーマルサイクル試験をほどこしたのものとしてないもので、合計で 170 個作製した。

3) 剪断接着強さの測定

図 2 に示す万能試験機（1310DW，アイコーエンジニアリング）を用いてクロスヘッドスピード 0.5mm/min の条件で剪断試験を行い、剪断接着強さを求めた。得られた結果は、Kruskal Wallis H-test 後に、MannWhitney U-test with Bonferroni correction ($P < 0.05$) で多重比較検定を行った。なお、表面処理別に RS に対しては RS 単体で、ITS に対しては ITS 単体での剪断接着強さのデータを対照として比較を行い、高い接着強さを示した条件のものをサーマルサイクル試験に供した。

4) サーマルサイクル試験の条件設定

各試料は、重合終了後、37℃水中に 24 時間浸漬した。サーマルサイクル試験を行う試料は、1 サイクル 7℃と 58℃の浴槽に各 30 秒間浸漬、各槽の移動時間を 10 秒とし、5000 回のサーマルサイクル負荷を与えた。

6. 表面の SEM 観察

剪断接着試験後の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM，EDX TypeN，日立）を用いて観察した（1000 倍）。

Ⅲ.結果

1.表面の XPS 分析

各表面処理法におけるジルコニア表面のワイドスキャン測定の結果を図3に示す。各条件でほぼ共通して C, O, Si のピークが検出された。なお, (c) RS+MB のみ Zr と Al が検出された。

図4は Si についてのナローズキャンスペクトルを示す。ピーク強度は, RS では MB が最も高く, 次いで U, PB, PLM, CP の順となり, ピークは CP では 101.5~102eV 付近に, U, PB, PLM では 100~100.5eV 付近に, MB では 102~102.5eV 付近に見られた(図4 a)。ITS では PLM が最も高く次いで U, MB, CP, PB の順となり, ピークは PLM, MB, CP, U では 100.5~101eV 付近に, PB では 100~100.5eV 付近に見られた(図4 b)。

各試料の定量分析の結果を表4に示す。Si の濃度は RS+PLM で 2.9 at%, RS+PB で 3.4 at%, RS+MB で 3.7at%, RS+U で 1.6 at%, ITS+PLM で 4.7at%, ITS+PB で 2.3at%, ITS+MB で 1.3at%, ITS+CP で 0.3at%, ITS+U で 3.7at%を示した。なお, RS+CP では検出されなかった(表4 a)。Ar イオンエッチング後は RS+PLM で 1.1 at%, RS+PB で 4.5at%, RS+MB で 12.9at%, RS+CP で 0.8at%, RS+U で 4.9at%, ITS+PLM で 13.2at%, ITS+PB で 4.2at%, ITS+MB で 4.9at%, ITS+CP で 4.6at%, ITS+U で 4.3at%を示した(表4 b)。

図5は各条件の試料を Ar イオンエッチングを行った後の, ワイドスキャン測定の結果である。(a) RS+PLM を除く条件で Si のピーク強度が増加している。また,

(c) RS+MB を除く条件で C のピーク強度の上昇と O のピーク強度の低下が見られた。

2. 剪断接着強さ

剪断接着強さの結果を図6と表5に、剪断接着強さの統計分析結果を表6に示す。サーマルサイクル試験前は、RS+PLMで 21.0 ± 6.3 MPa、RS+PBで 17.8 ± 3.9 MPa、RS+MBで 25.5 ± 7.9 MPa、RS+CPで 2.8 ± 1.7 MPa、RS+Uで 18.6 ± 6.1 MPaであり、対照のRS(16.4 ± 4.1 MPa)と比較した場合RS+MBでのみ有意な接着強さの上昇を、RS+CPで有意な接着強さの低下が認められた。一方、対照のITS(19.6 ± 5.9 MPa)と比較した場合、ITS+PLMで 23.2 ± 8.4 MPa、ITS+PBで 16.3 ± 5.5 MPa、ITS+MBで 10.2 ± 5.6 MPa、ITS+CPで 27.3 ± 4.1 MPaおよびITS+Uで 30.0 ± 6.0 MPaであり、ITS+CPとITS+Uで有意な接着強さの上昇を、ITS+MBで有意な接着強さの低下を認めた。サーマルサイクル試験後は、RS+MB Tで 19.7 ± 4.5 MPa、ITS+CP Tで 25.0 ± 4.6 MPaおよびITS+U Tで 23.5 ± 4.3 MPaを示し、これらの間に有意差は無かった。また、いずれもRS T(7.9 ± 0.3)ならびにITS T(4.9 ± 0.3)と比べて有意な接着力の上昇を認めた。サーマルサイクル前後の比較では、ITS+Uでサーマルサイクル負荷後に有意な接着力の低下が見られた。

3. 破断面のSEM観察

サーマルサイクル前においてRS+CPでは、ジルコニア表面にレジン残留を認めない界面破壊を示した(図7(a))。しかしながら、ほとんどのケースでは部分的にオペク、デンティンの層がジルコニア表面に残る凝集破壊と、界面破壊の混在した混合破壊を示した(図7(b)~(f))。また、サーマルサイクル試験後の破断面は、サーマルサイクル前と同様の傾向を示した。

IV. 考察

1. 実験方法について

表面処理法の違いによるジルコニアとハイブリッドセラミックスとの接着強さへの影響を検討した宮地¹⁸⁾は、表面処理としてジルコニア面にサンドブラスト処理を行った上で、ロカテック処理もしくはイトロ処理に加えシランカップリング処理を施した場合に、サンドブラスト処理単体の場合と比べ、ハイブリッドセラミックスとの接着強さが有意に上昇したと報告している。各表面処理の効果を見ていくと、まずジルコニア材料にサンドブラスト処理を行うことで表面への微細な凹凸の形成による機械的結合が得られる。しかし、従来のセラミックス材料と異なりジルコニアはシリカを含有していないため、この状態でシランカップリング材等を作用させても接着耐久性の向上は期待できないとされている²⁰⁾。そこでジルコニア材料への化学的結合を得るためにロカテックシステムもしくはイトロ処理が行われる。ロカテックシステムは Tribochemical coating (摩擦-化学的表面処理)とも呼ばれ、対象の表面へシリカコーティングされたアルミナ粒子をサンドブラストにて衝突させ、この衝突エネルギーでシリカの溶着層を形成する手法である²¹⁻²⁶⁾。一方、イトロ処理は燃焼気相蒸着 (CCVD=Combustion Chemical Vapor Deposition) の一種で、バーナーによる火炎ガス中にシラン化合物を微量混入することによって、酸化炎を介して対象の表面へ、ナノレベルの酸化ケイ素被膜を形成するものである^{27,28)} (図8)。ロカテック処理もしくはイトロ処理によってジルコニア表面に形成されたシラン層に対して、シランカップリング材を使用することでジルコニアに対する化学的接着性を発揮させる。シランカップリング材中に含まれる γ -MPTS (γ -メタク

リロキシプロピルトリメトキシシラン) は二元反応性をもっている。分子一端のメトキシシラン基が脱水されてシラノール基となり、ガラスやシリカ、ジルコニア表面に吸着したシラン層に対しシロキサン結合する。また、反対側のメタクリロイルオキシ基が重合時にハイブリッドセラミックス等に含まれるレジンモノマーと結合する。この二元反応によってジルコニアとハイブリッドセラミックスの化学的結合が成されるとされている^{29,30)}。また梶原ら²⁶⁾は、シランカップリング剤とリン酸エステル系モノマーを含んだプライマーを使用した場合に、接着強さが向上すると報告している。そこでこれらシラン処理とプライマー処理を併用することで、より強固な化学的接着を得ることができるのではないかと考えた。

本研究ではプライマー処理として、サンメディカル社製ポーセレンライナーM、クラレメディカル社製クリアフィルフォトボンド、イボクラル社製モノボンドプラス、ジーシー社製セラミックプライマー、トクヤマ社製ユニバーサルプライマーの5種類を用いた。

ポーセレンライナーMはMMA, 4-META, シラン化合物(MTS, 3-TMSPMA)を含有し、適応はガラスセラミックやジルコニアである^{19,31~33)}。クリアフィルフォトボンドはMDP, HEMA, bis-GMAを含有し、適応は卑金属やガラスセラミックである^{31,34)}。モノボンドプラスは γ -MPTS, phosphoric acid methacrylate, sulfide methacrylate等を含有し、適応は卑金属や貴金属やガラスセラミックおよびジルコニアと多岐に渡り、ユニバーサルプライマーの一つであるともされている^{35,36)}。セラミックプライマーはMMA, ビニルシラン等を含有し、適応はガラスセラミックやジルコニアである³²⁾。ユニバーサルプライマーはMTU-6, γ -MPTS, Bis-GMA,

TEGDMA, リン酸モノマー, MAC-10, UDMA 等を含有し, 適応は金銀パラジウム合金やポーセレンや CR 系材料およびジルコニアである。

ポーセレンライナーM, クリアフィルフォトボンド, モノボンドプラスはジルコニアとの接着強さを上昇させたとの報告^{31~33)}があるため今回選択した。またセラミックプライマーはイトロ処理との接着性の向上を期待し選択した。トクヤマ社製ユニバーサルプライマーは新しく開発されたプライマーでジルコニアとの接着強さが高いことから選択した。

2.XPS 分析の結果について

宮地¹⁸⁾の XPS 分析結果から, 未処理のジルコニア表面には Si が存在せず, ロカテックもしくはイトロ処理とシランカップリング処理を併用 (RS, ITS) することで Si の濃度の高い層が形成されると報告されている。この Si 濃度の高い層は最表層ではなく Ar イオンエッチング後に現れると報告されている。今回の XPS 分析ではプライマーを併用しない時と比べ RS+MB, ITS+CP および ITS+U の三条件は, C と O のより高いピークと Si ピークの増加を示した。MB では Zr と Al が出現したことからプライマー成分中にこれらが含まれると考えられる。また, Ar イオンエッチングを行った後も RS, ITS と比較して C, O ならびに Si のピーク強度の変化がほとんど無かったことより, シランカップリング材のメタクリロイルオキシ基と一体化したプライマーによる層が形成されているのではないかと考えられる。

3.各プライマー処理法と剪断接着強さについて

実験結果より RS+MB, ITS+CP, ITS+U はコントロールである RS, ITS ならびに他条件と比較して有意に高い接着強さを示した。剪断接着試験後の破断面 SEM 像は、主として部分的にオペーク, デンティンの層がジルコニア表面に残る凝集破壊を示した。これによりジルコニアとハイブリッドセラミックスの強固な結合が得られていると考えられる。

接着強さ上昇のファクターの一つとしてはプライマーを使用したこと, 成分に含まれる各種接着性モノマーの接着面へのぬれが改善されて, ハイブリッドセラミックスに対する接着性が向上したことが考えられる。それに加えて各プライマー処理による化学的結合の寄与も考えられる。モノボンドプラスの接着強さが向上した要因は, γ -MPTS, リン酸モノマーに加えて sulfide methacrylate が含まれているためと考えられる。Komine ら¹⁹⁾は接着性モノマーに加えて硫黄系モノマーを含むプライマーを使用した場合に接着強さが上昇したと報告している。セラミックプライマーで接着強さが向上した要因は, 含有成分のビニルシランがイトロ処理とシランカップリング処理で形成されたシラノール基と強固に結合したためではないかと考えられる。トクヤマ社製ユニバーサルプライマーで接着強さが向上した要因は γ -MPTS に加え Bis-GMA, TEGDMA, リン酸モノマー, MAC-10, UDMA などのユニバーサルプライマーとして含まれる各種接着性モノマーの複合効果によるものと考えられる。メーカーによる解説でモノボンドプラスもユニバーサルプライマーとされているが, トクヤマ社製ユニバーサルプライマーと比較すると, 表面処理として行ったロカテック処理およびイトロ処理にお

いて、その接着増強効果は正反対の結果であった。また、イトロ処理に対して有意な上昇を示したセラミックプライマーの場合でも、ロカテック処理時の場合は有意な接着強さの低下を示していることから、各シラン処理によってプライマーに含まれる成分との相性が存在すると考えられる。また予備実験にてシランカップリング処理を行わずにプライマー処理のみを行った場合、接着強さは対照と比べ有意な上昇を示さなかった。よってシランカップリング材によるシロキサン結合層の形成はいずれのシラン化処理とプライマー処理においても有効であると考えられる。これらのことよりロカテック処理かイトロ処理のいずれかのシラン処理を行った後シランカップリング処理を行い、各シラン処理に適したプライマー処理を行うことで化学的接着強さの向上に繋がると考えられる。さらに、ジルコニア側のシラノール基による接着層とプライマー層の両方が形成されることで、ハイブリッドセラミックスとの結合が強固になったためではないかと考えられる。

シランカップリング材は加水分解することが知られている。そのためサーマルサイクル負荷により急激な接着強さの低下が生じるとの報告がある³⁷⁾が、これは宮地¹⁸⁾の結果とも一致する。今回有意な接着強さの上昇を示した三条件である RS+MB, ITS+CP および ITS+U 間での有意差は認められなかった。しかし、ITS+U は ITS+CP よりも接着強さは高いものの、サーマルサイクル負荷後に有意な接着強さの低下が認められた。これは、このシロキサン結合層の加水分解が起こったためと考えられる。RS+MB と ITS+CP でサーマルサイクル負荷による接着強さの低下が抑えられたのは、MB と CP で形成されたプライマー層の存在が、RS ならびに ITS によるシロキサン結

合層の加水分解を抑制したためと考えられる。SEM 像でもサーマルサイクル負荷前と同様に主として凝集破壊像が見られたことにより、プライマー処理を併用したことでサーマルサイクル負荷にも耐えうる接着層が形成されたものと考えられる。

以上により RS+MB と ITS+CP および ITS+U との間で有意差は認められなかったが、ITS+U と ITS+U T との間には有意差がみられたことから、サーマルサイクル負荷への耐久性を考慮し臨床応用するにあたっては、RS+MB と ITS+CP の二種の組み合わせがジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に有効であることが明らかになった。

V. 結論

ジルコニアに対するハイブリッドセラミックスの接着強さについて，シラン処理とプライマー処理の併用を検討した結果，以下の結論を得た。

1. 本研究で使用した処理法の組み合わせのうち，ロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンド，イトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーならびにイトロ処理+シランカップリング処理+ユニバーサルプライマーにおいては，コントロール群ならびに他の処理法と比較して有意に高い接着強さを得た。
2. イトロ処理+シランカップリング処理+ユニバーサルプライマーではサーマルサイクル試験後に有意な接着強さの低下が見られたが，ロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンドとイトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーを併用した場合，サーマルサイクル試験後の接着強さの有意な低下は無かった。

以上の結果からロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンド，イトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーを併用する方法は，ジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に有効な処理法であることが明らかになった。

本論文の一部は，（公社）日本補綴歯科学会第122回学術大会（平成25年5月 福岡市）において，要旨は第55回奥羽大学歯学会（平成25年6月 郡山市）において発表した。

VI. 文献

- 1) Kelly, J. R., Tesk, J. A., Sorensen, J. A. :
Failure of all-ceramic fixed partial dentures
in vitro and in vivo : Analysis and modeling.
J. Dent. Res. **74**;1253-1258 1995.
- 2) Campbell, S. D., Sozio, R. B. : Evaluation of
the fit and strength of an all-ceramic fixed
partial denture. J. Prosthet. Dent. **59**;301-306
1988.
- 3) Tinschert, J., Natt, G., Mautsch, W., Augthun,
M., et al. : Fracture resistance of lithium
disilicate, alumina-, and zirconia based three
unit fixed partial dentures : A laboratory
study. Int. J. Prosthodont. **14**;231-238 2001.
- 4) Ichikawa, Y., Akagawa, Y., Nikai, H., Tsuru,
H., : Tissue compatibility and stability of a
new zirconia ceramic in vivo. J. Prosthet.
Dent. **68**;322-326 1992.
- 5) 伴 清治 : 第一章 オールセラミックスの可能性
を開くジルコニア 工学的特徴. 補綴臨床別
冊最新 CAD/CAM レストレーション;26-34
2008.
- 6) 浅野正司 : 臨床家のためのアルミナ&ジルコニ
アクラウン製作法 Part1 オールセラミックス

の物性や強度に関する事項 Chapter1 フレーム
材質の選択. 歯科技工 36;778-788 2008.

- 7) 公田有子：ジルコニアオールセラミック修復物の適合精度に関する研究. 口病誌 70;114-123 2003.
- 8) 宮崎 隆, 堀田康弘, 国井 淳, 栗山壮一：総説 CAD/CAM を応用したメタルフリーレストレーションの現状と今後の展望. 「補綴臨床」別冊 最新 CAD/CAM レストレーション;6-23 2008.
- 9) Hang, W., Moustafa, N. A., Albert, J. F. : Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. Dent. Mater. J. 24;633-638 2008.
- 10) Luthardt, R. G., Holzhüter, M. S., Rudolph, H., Herold, V., et al. : CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. Dent. Mater. J. 20;655-662 2004.
- 11) Florian, B., Josef, S., Marlis, E., Heinrich, F. K., et al. : High-strength CAD/CAM-fabricated veneering material sintered to zirconia copings-A new fabrication mode for all ceramic restorations. Dent. Mater. J. 25;121-128 2009.
- 12) Jagger, D. C., Harrison, A. : An in vitro

investigation into the wear effects of selected restorative materials on enamel. J. Oral Rehabil. **22**;275-281 1995.

- 13) James, D. H., Gary, R. G., Maria, G.,: Enamel wear caused by three different restorative materials. J. Prosthet. Dent. **74**;647-654 1995.
- 14) 伴 清治 : メタルフリーレストレーションの歯科材料学 歯科技工別冊 メタルフリーレストレーションと CAD/CAM 技工の最前線 インプラント時代のラボワークガイドブック ;32-115 医歯薬出版 東京都 2007.
- 15) 西野宇信 : 高密度フィラー含有ハイブリッド型硬質レジン天然歯との衝撃滑走摩耗試験 . 九州歯会誌 **55**;1-10 2001.
- 16) 豊田丈爾 , 今野龍彦 , 石橋 実 , 八代浩次ほか : 各種硬質レジンの基礎的検討 . 東北大歯誌 **16**;62-69 1997.
- 17) 浅田俊之 , 新谷明善 , 横塚繁雄 : 臼歯部ハイブリッドセラミックスブリッジの三次元光弾性実験による応力解析 . 補綴誌 **44**;106-114 2000.
- 18) 宮地克佳 : 表面処理法の違いによるジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着強さ . 奥羽大学歯学誌 **39**;15-26 2012.

- 19) Komine, F., Kobayashi, K., Saito, A., Fushiki, R., et al.: Shear bond strength between an indirect composite veneering material and zirconia ceramics after thermocycling.
J. Oral Sci. **51**;629-634 2009.
- 20) 井野 智, 豊田 實, 新谷 忠, 田村年彦ほか: 歯科用合金と前装用硬質レジンの接着強さに及ぼすシリカ・コーティング法の効果. 補綴誌 **47**; 292-300 2003.
- 21) 檜山礼秀, 萩原芳幸, 村松 透, 川本善和ほか: セラミックアバットメントに関する研究 - Triboc hemical coating が接着強度に及ぼす影響.
補綴誌 **45**;737-746 2001.
- 22) 浜野奈穂, 渥美美穂子, 井野 智, 岡田周策ほか: 歯科用セラミックスの表面処理に関する基礎的検討 (第1報: Tribochemical Coating).
神奈川歯学 **37**;141-149 2002.
- 23) Blatz, M. B., Sadan, A., Blatz, U.: The effect of silica coating on the resin bond to the intaglio surface of Procera AllCeram restorations Quintessence Int. **34**;542-547 2003.
- 24) Xible, A. A., de Jesus, T. R. R., de Araujo, C. R., Bonachela, W. C.: Effect of silica coating and silanization on flexural and

- composite-resin bond strengths of zirconia posts. J. Prosthet. Dent. **95**;224-229 2006.
- 25) Tsukakoshi, M., Shinya, A., Gomi, H., Lippo, V. J. L. et al.: Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics. Dent. Mater. J. **27**;159-171 2008.
- 26) 梶原浩忠：特集 ジルコニア・レストレーションーオールセラミックスの新たな局面 ジルコニアに対する接着システム. 補綴臨床 **41**;400-406 2008.
- 27) 森 泰浩：イトロ処理システムの効果と応用例 (1). 塗装技術 **47**;103-108 2008.
- 28) 藤島昭宏,竹内健一郎,草野 綾,真鍋厚史ほか：歯科材料・器械 **28**;130 2009.
- 29) 新谷明喜,五味治徳,米沢弥生,新谷明一ほか：ジルコニアの接着. 補綴臨床 **41**;44-50 2008.
- 30) 渡辺 官,會田雅啓,田部井直子,金子珠美ほか：陶材の表面粗さおよびシランカップリング液の作用時間が陶材とコンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響. 接着歯学 **26**;45-51 2008.
- 31) Clin, O., Komine, F., Blatz, M. B., Koizuka, M. et al.: Shear bond strength between an

indirect composite layering material and feldspathic porcelain-coated zirconia ceramics. Clin. Oral Investig. 16;1401-1411 2012.

- 32) Sakai, M., Taira, Y., Sawase, T. : Silane primers rather than heat treatment contribute to adhesive bonding between tri-n-butylborane resin and a mechaniabile leucite-reinforced ceramic. Dent. Mater. J. 30;854-860 2011.
- 33) Ji-eum, M., Sung-hun, K., Jai-bong, L., Seung-ryong, H. et al. : The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. Dent. Mater. 27;651-663 2011.
- 34) Kobayashi, K., Komine, F., Blatz, MB., Saito, A. et al. : Influence of priming agents on the short-term bond strength of an indirect composite veneering material to zirconium dioxide ceramic. Quintessence Int. 40;545-551 2009.
- 35) Attia, A., Lehmann, F., Kern, M. : Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. Dent. Mater. 27;207-213 2011.

- 36) Attia, A., Kern, M.: Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. J. Prosthet. Dent. **106**;319-327 2011.
- 37) 伴 清治：特集 ジルコニア・レストレーション
オールセラミックスの新たな局面 ジルコニア
の材料学的性質と今後の展望．補綴臨床 **41**；
400-406 2008.

図表の説明

図 1 剪断接着試験用試料

図 2 剪断接着試験

図 3 XPS による wide scan spectrum

(a: RS+PLM, b: RS+PB, c: RS+MB, d: RS+CP, e: RS+U, f: ITS+PLM, g: ITS+PB, h: ITS+MB, i: ITS+CP, j: ITS+U)

図 4 XPS による Si の narrow scan spectrum

(a: RS, b: ITS)

図 5 Ar イオンエッチング後の wide scan spectrum

(a: RS+PLM, b: RS+PB, c: RS+MB, d: RS+CP, e: RS+U, f: ITS+PLM, g: ITS+PB, h: ITS+MB, i: ITS+CP, j: ITS+U)

図 6 剪断接着強さ

(a: 各処理による剪断接着強さ, b: サーマルサイクル前後の剪断接着強さ)

図 7 剪断接着試験後の破断面の SEM 像

(a: RS+CP, b: RS+MB, c: RS+U, d: ITS+MB, e: ITS+CP, f: ITS+U)

図 8 イトロ処理の説明図

表 1 使用材料

表 2 表面処理法

表 3 使用プライマー

表 4 XPS 分析による定量分析

(a: 通常, b: Ar イオンエッチング後)

表 5 剪断接着強さ

(a: サーマルサイクル前, b: サーマルサイクル前後)

表6 剪断接着強さの統計分析結果
(a : RS, b : ITS, c : サーマルサイクル前後)

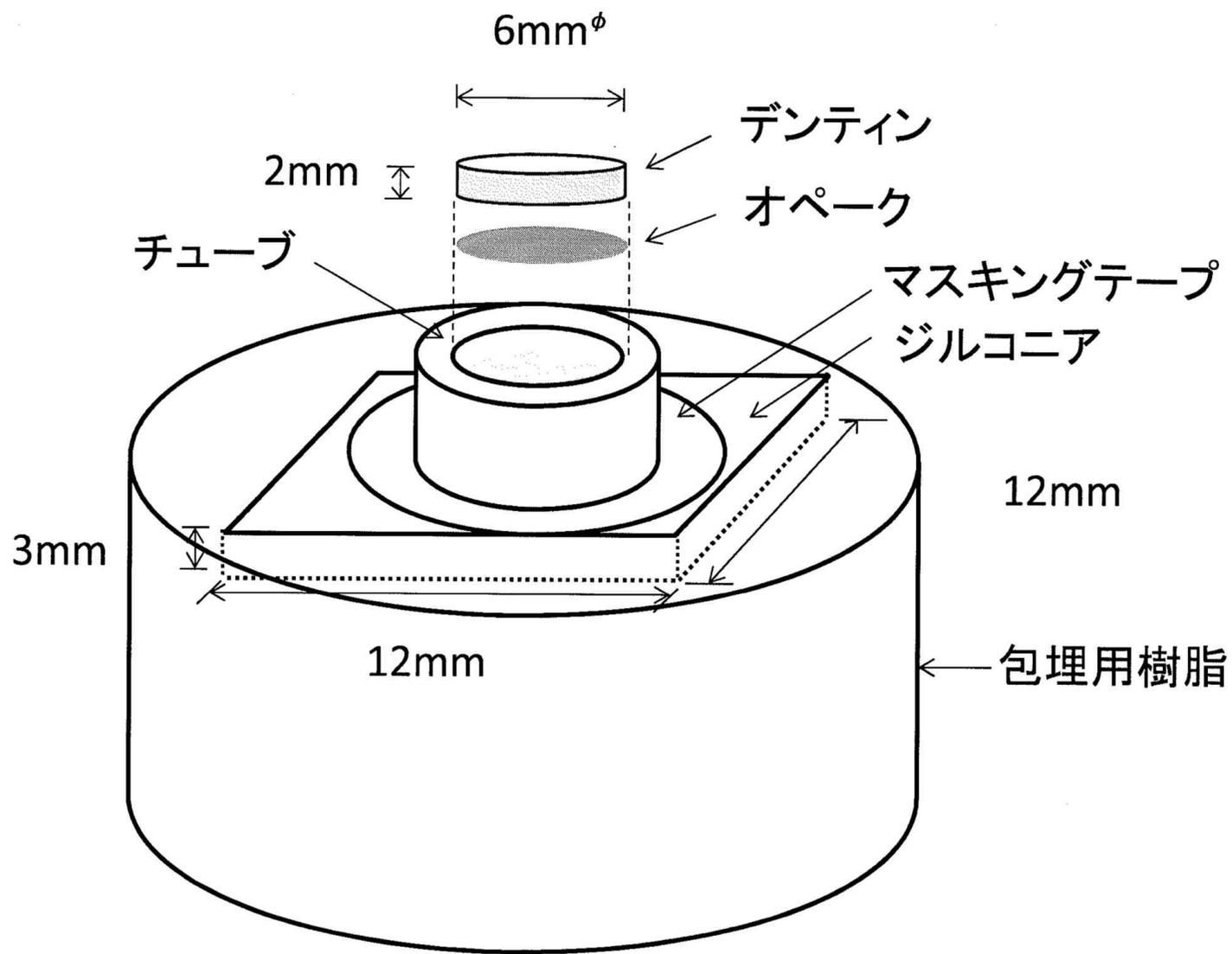


図1 剪断接着試験用試料

Loading (クロスヘッドスピード 0.5mm/min)

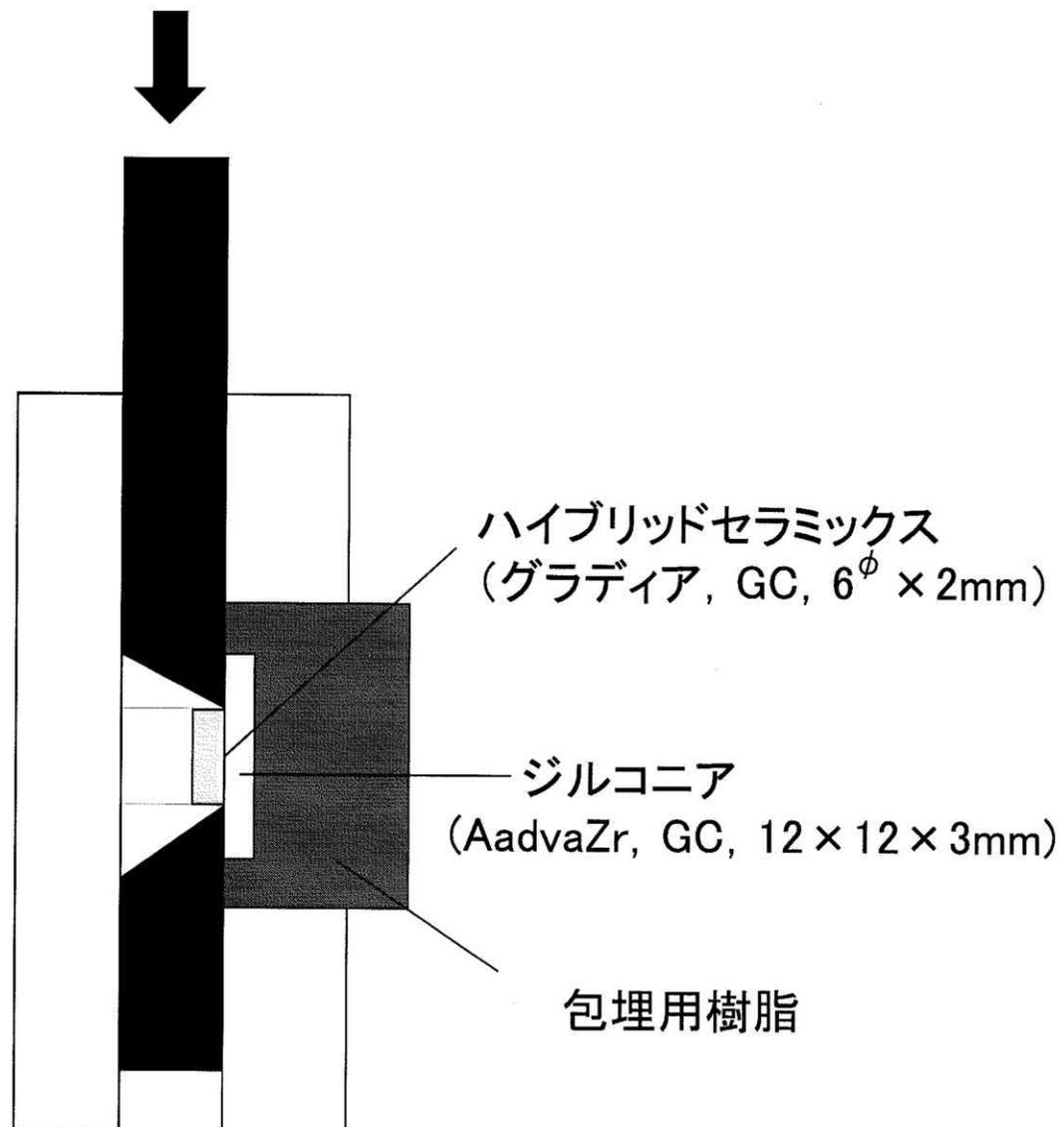
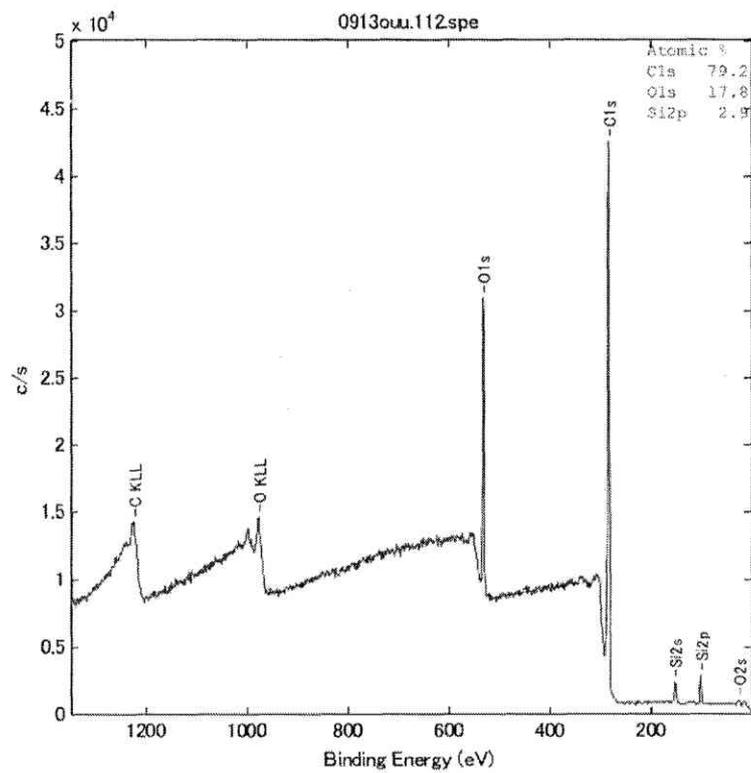
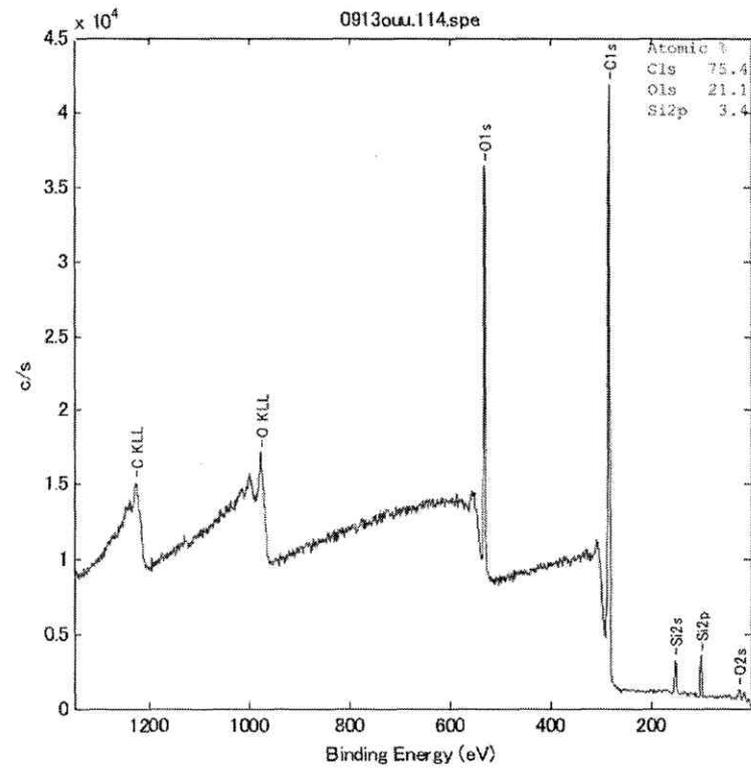


図2 剪断接着試験

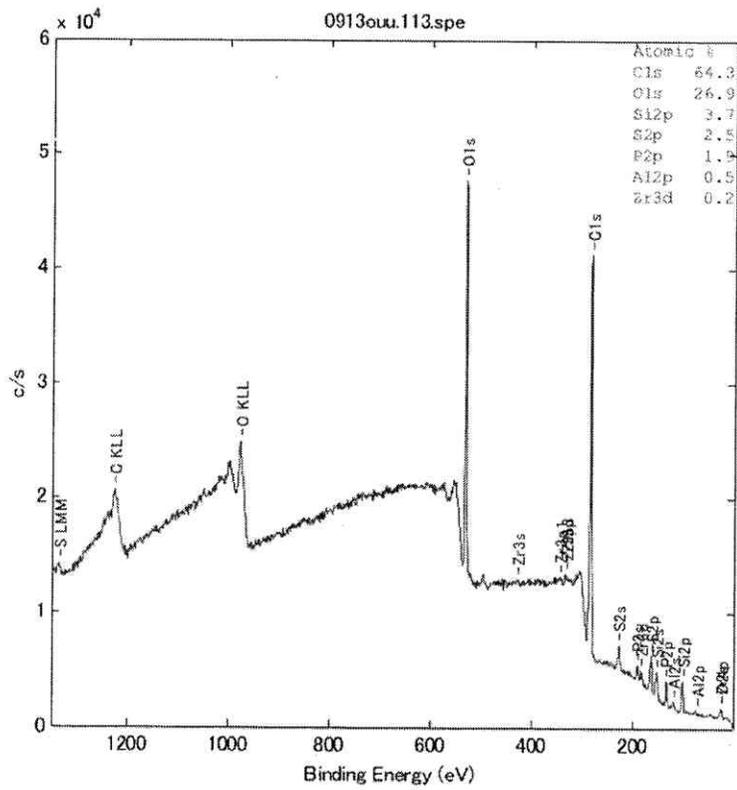


(a) RS+PLM

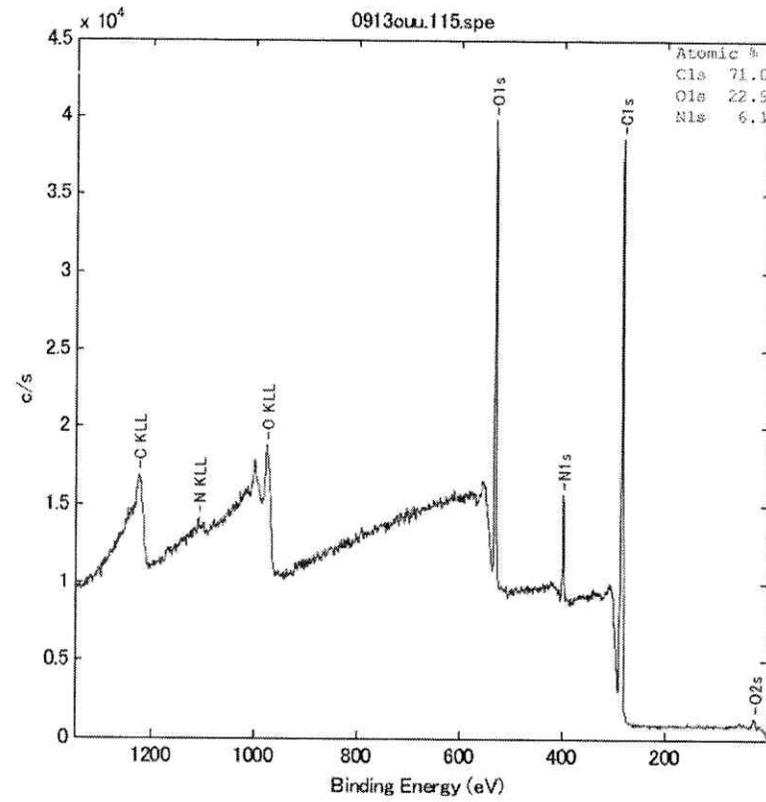


(b) RS+PB

図3 XPSによるwide scan spectrum

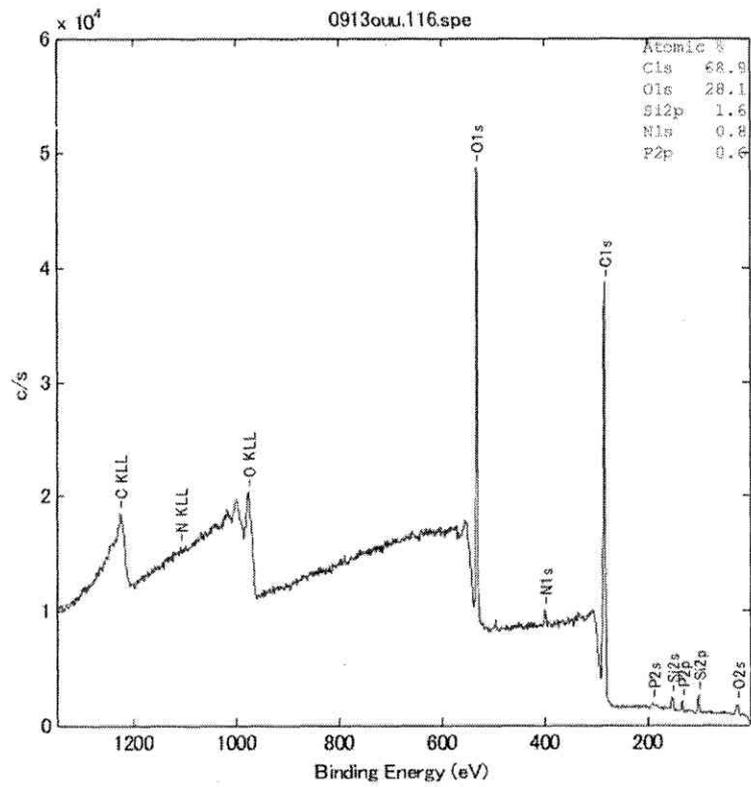


(c) RS+MB

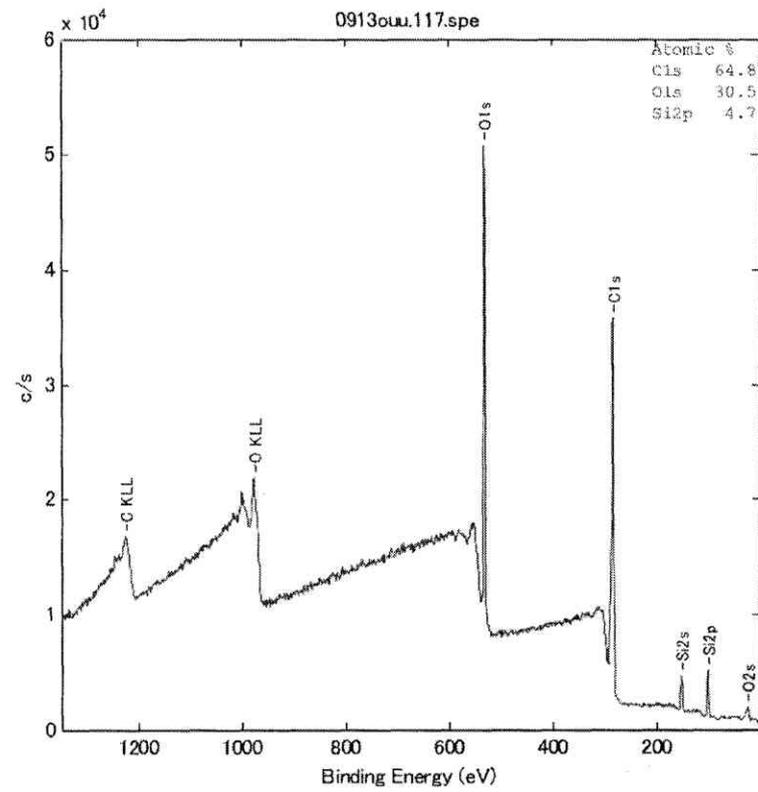


(d) RS+CP

図3 XPSによるwide scan spectrum

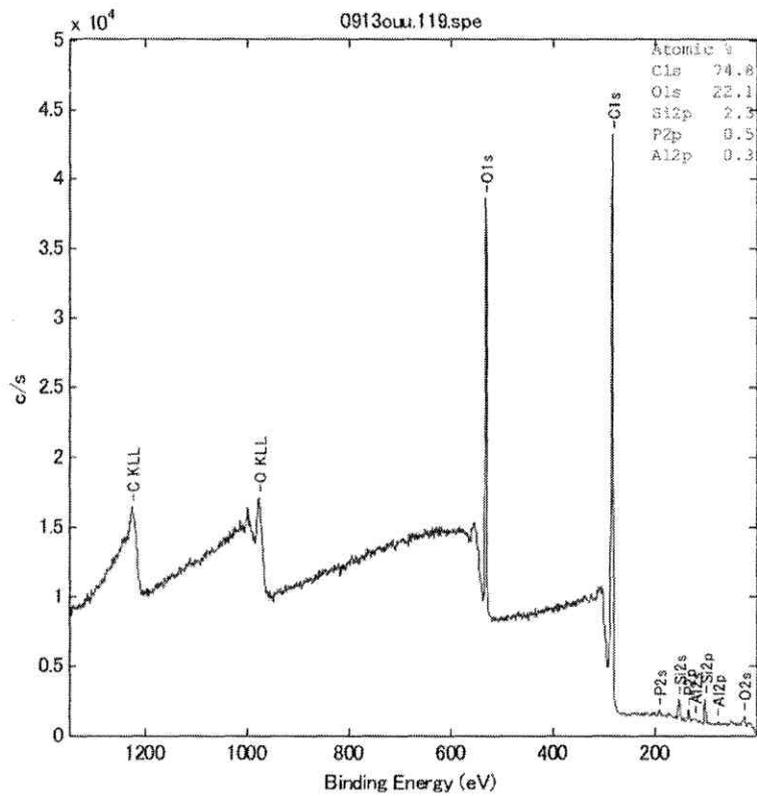


(e) RS+U

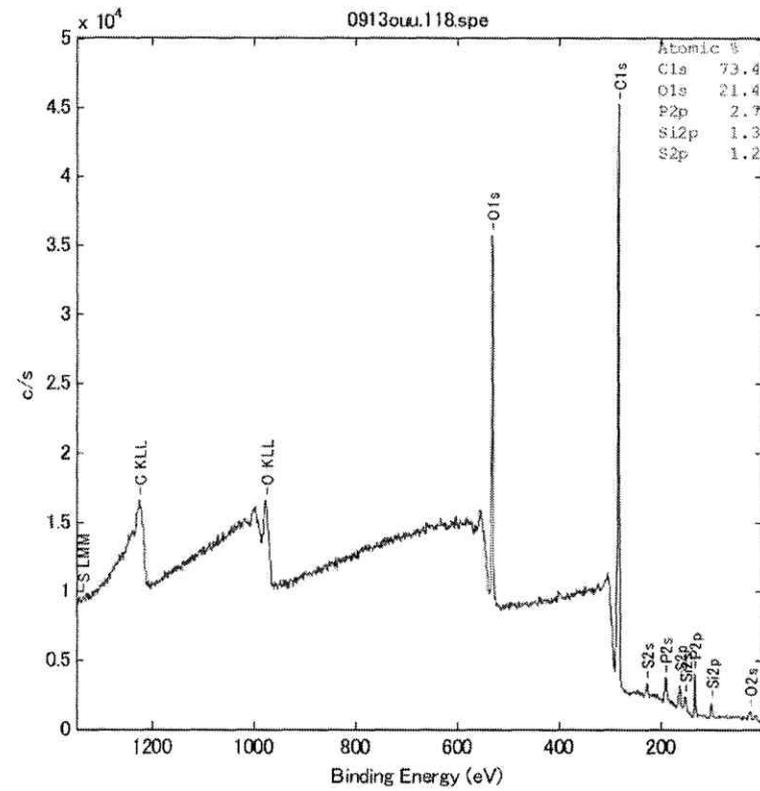


(f) ITS+PLM

図3 XPSによるwide scan spectrum

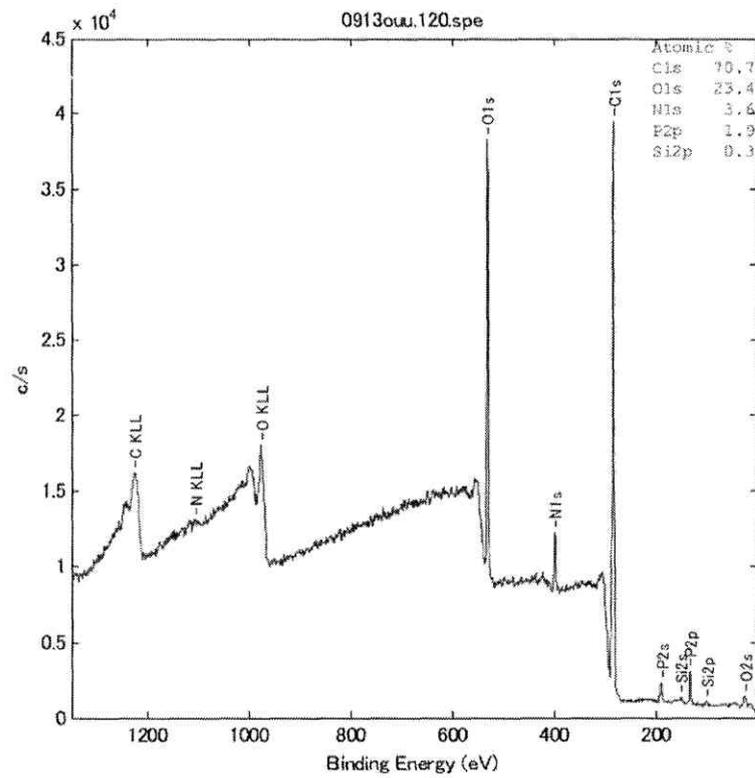


(g) ITS+PB

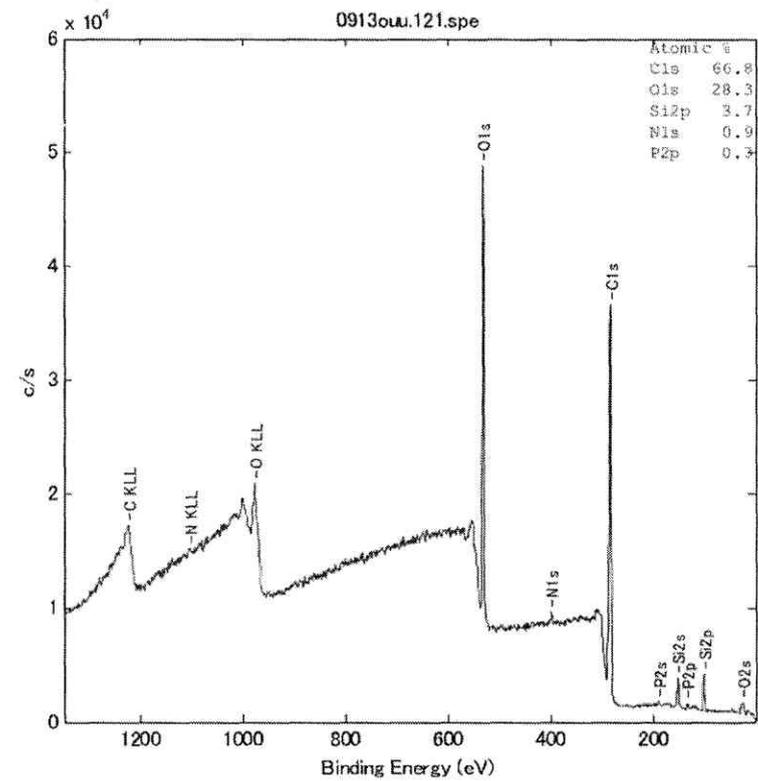


(h) ITS+MB

図3 XPSによるwide scan spectrum



(i) ITS+CP



(j) ITS+U

図3 XPSによるwide scan spectrum

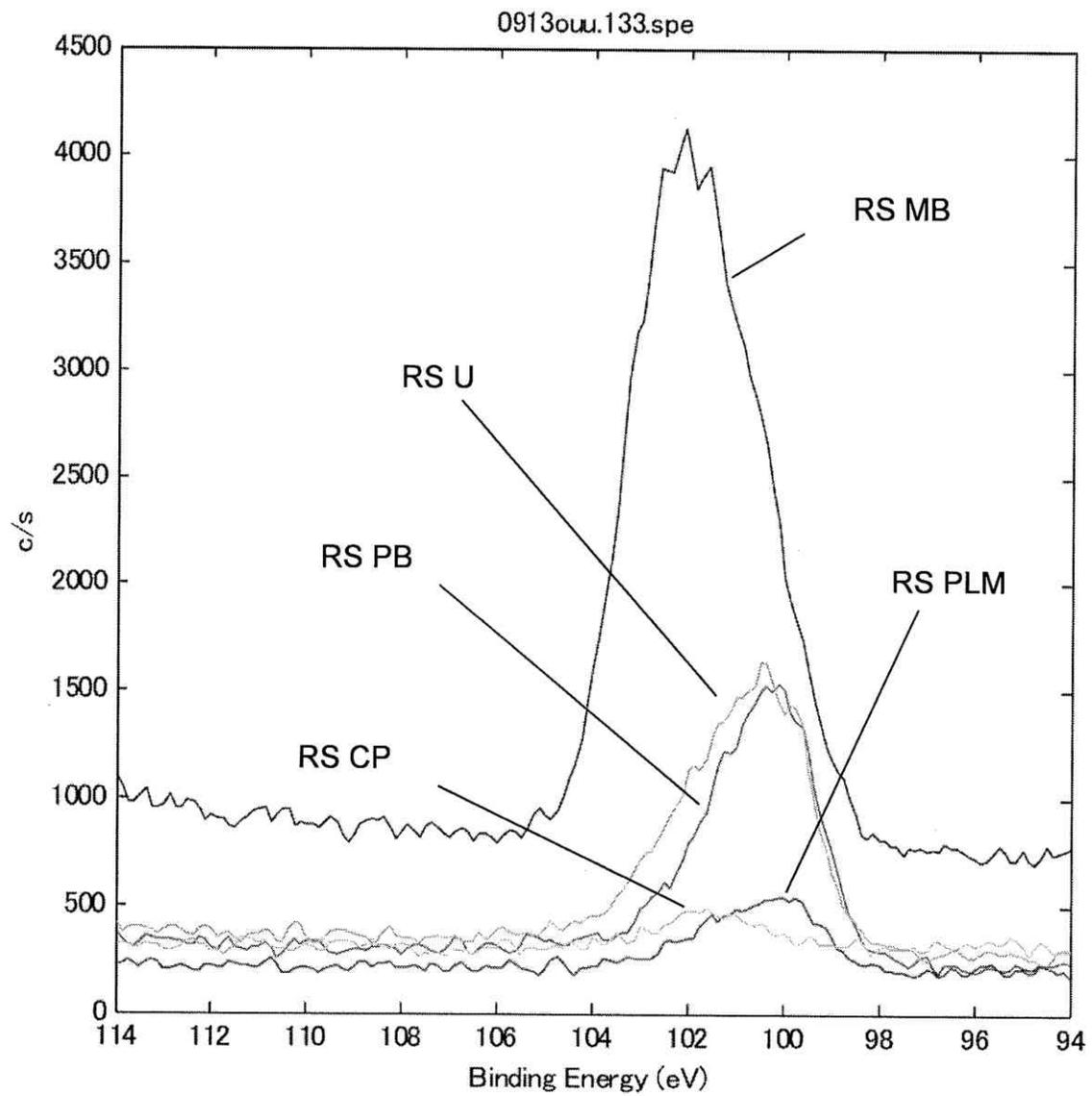


図4a XPSによるSiのnarrow scan spectrum (RS)

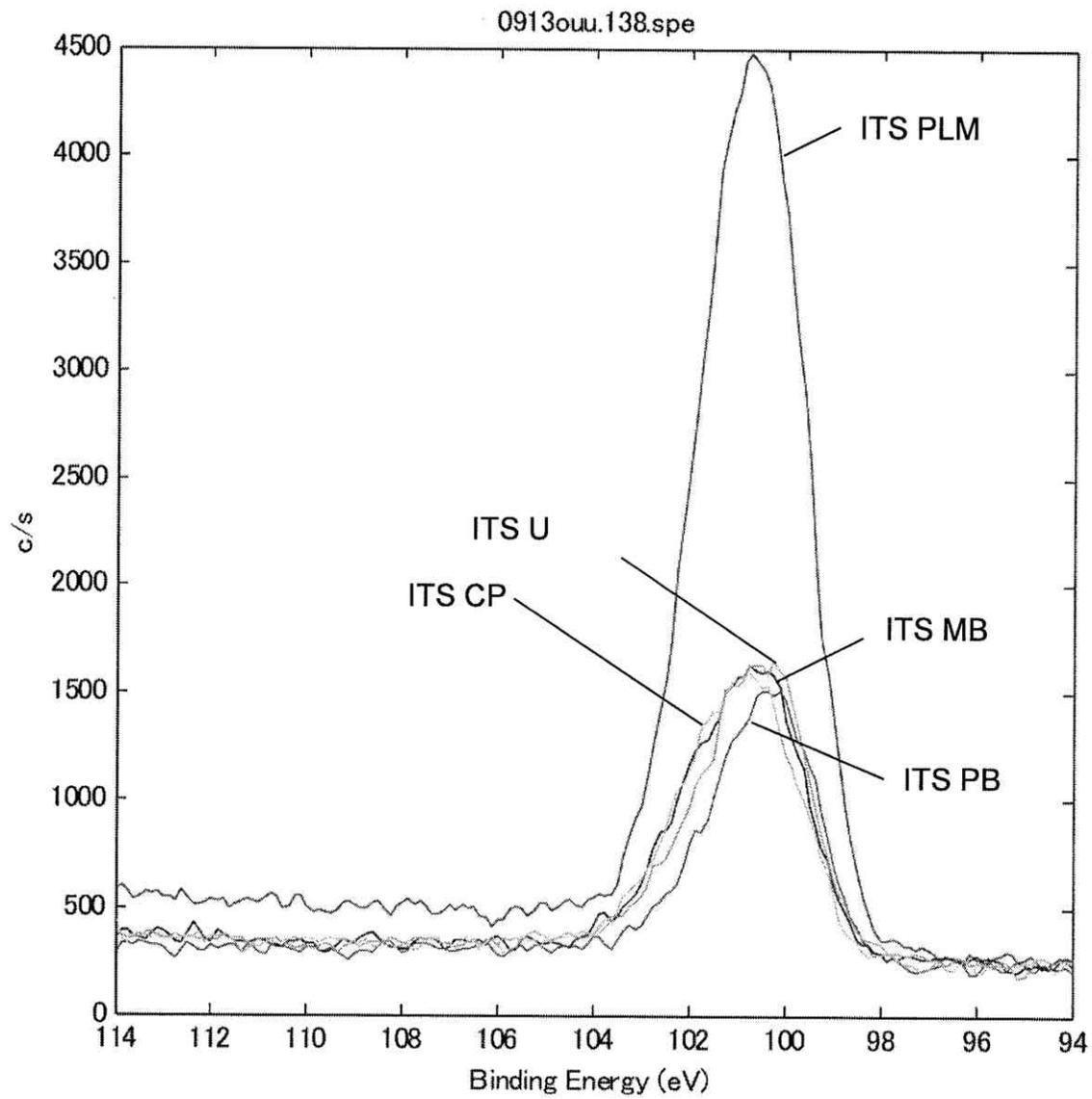
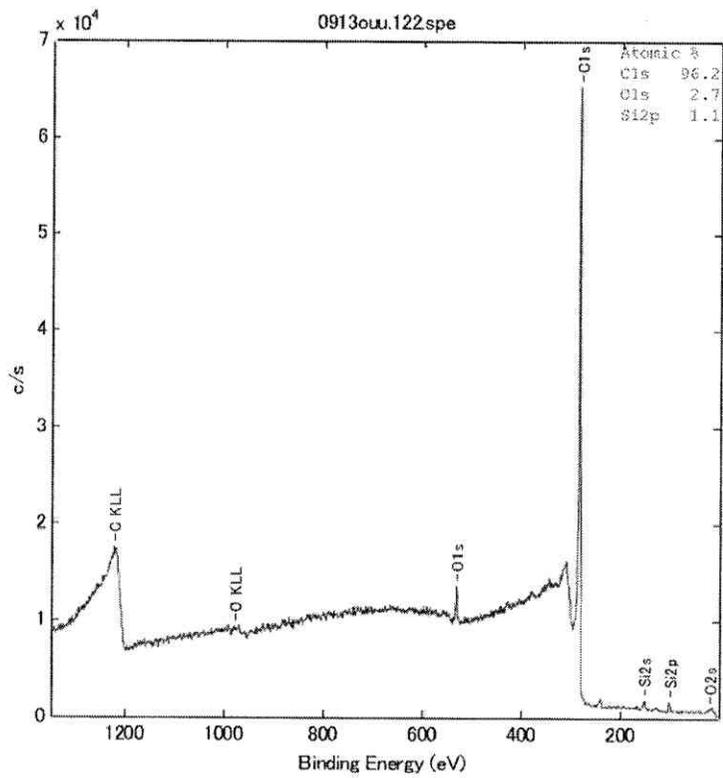
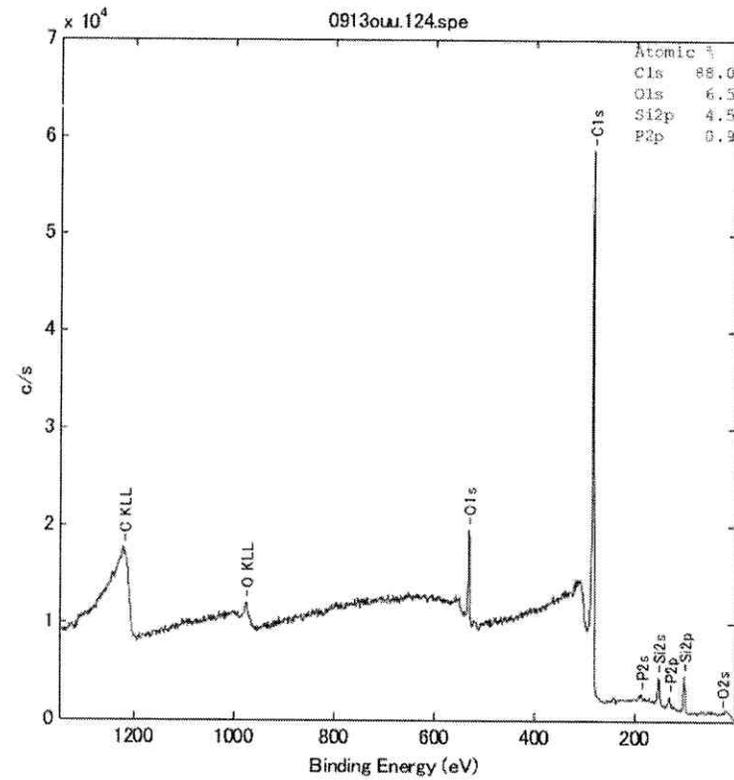


図4b XPSによるSiのnarrow scan spectrum (ITS)

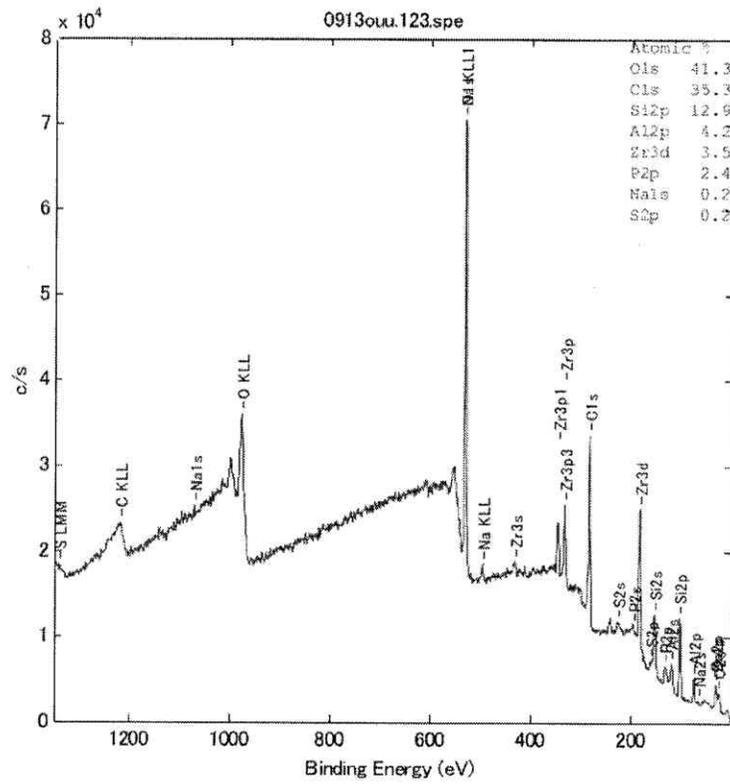


(a) RS+PLM

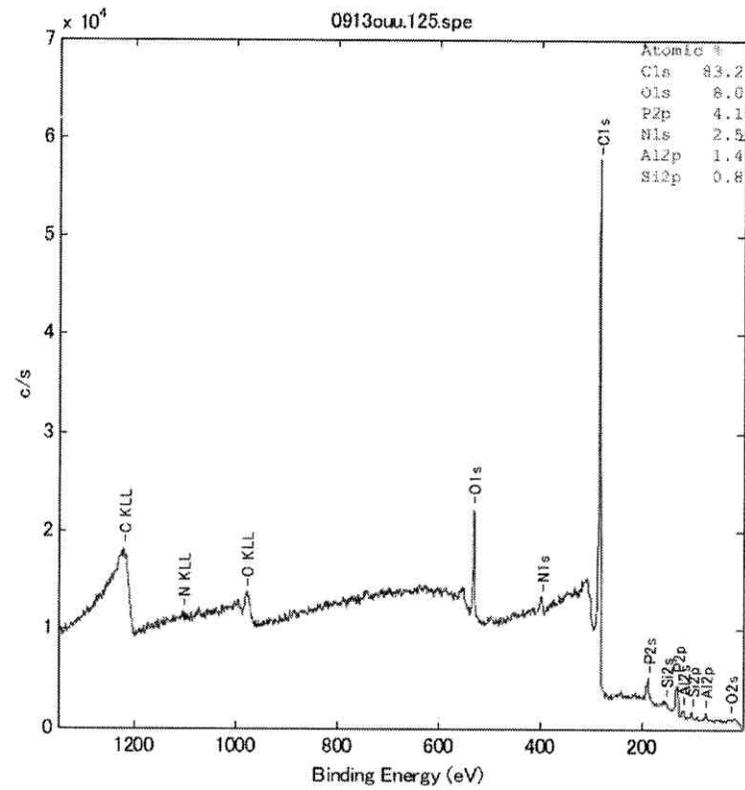


(b) RS+PB

図5 Arイオンエッチング処理後のwide scan spectrum

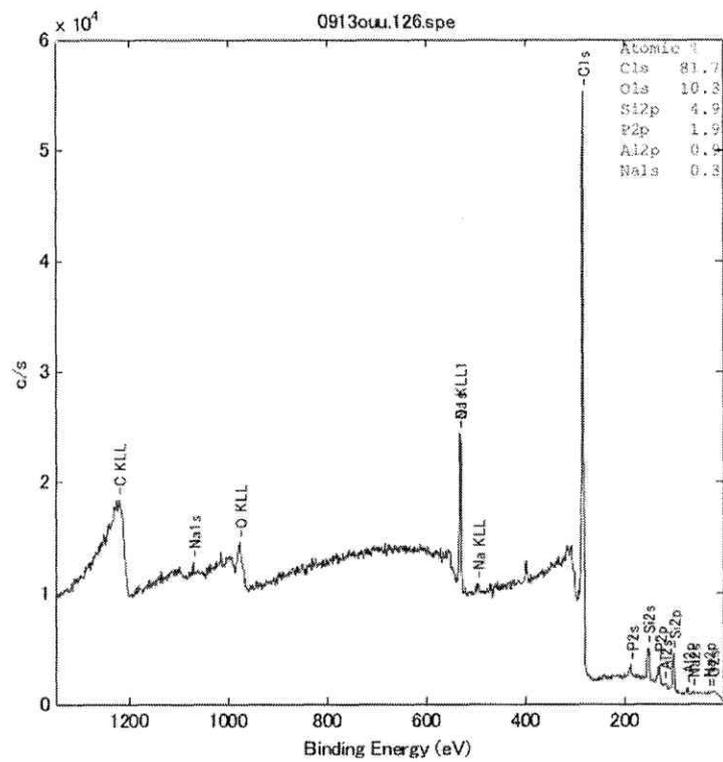


(c) RS+MB

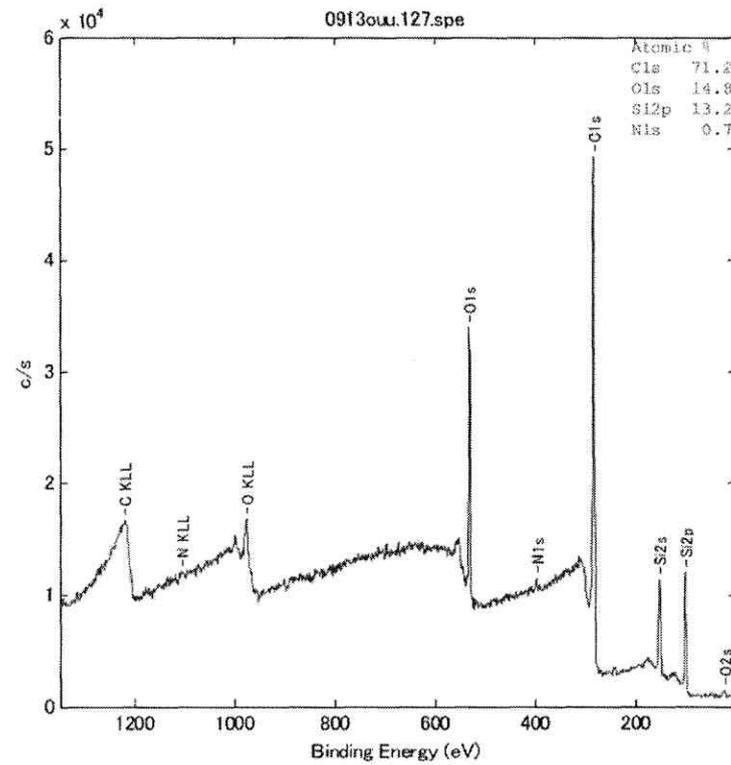


(d) RS+CP

図5 Arイオンエッチング処理後のwide scan spectrum

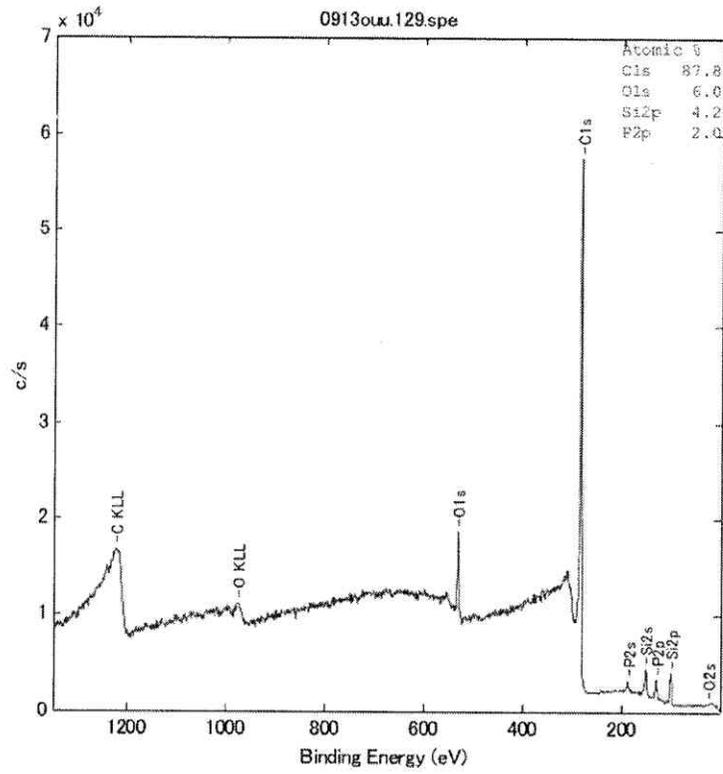


(e) RS+U

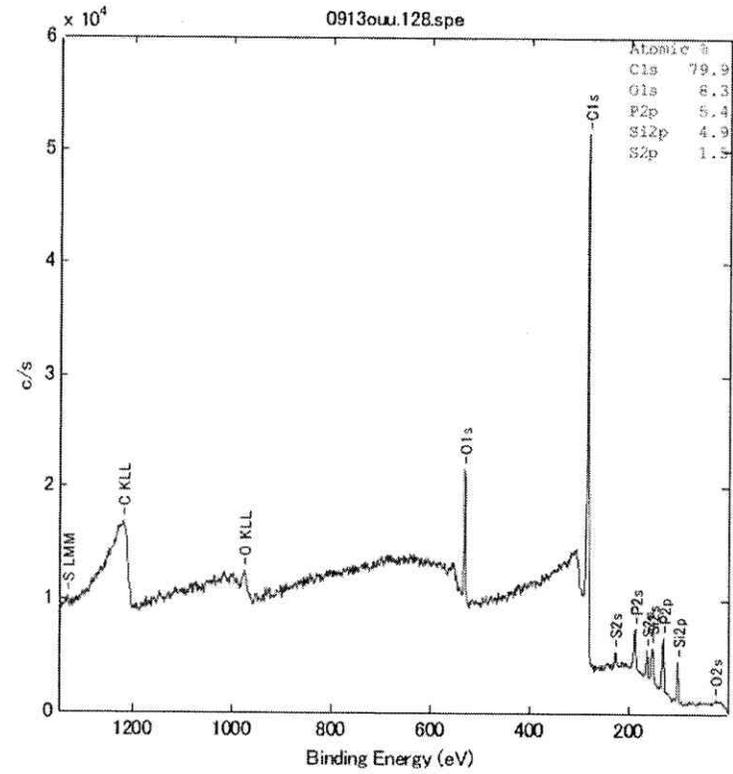


(f) ITS+PLM

図5 Arイオンエッチング処理後のwide scan spectrum

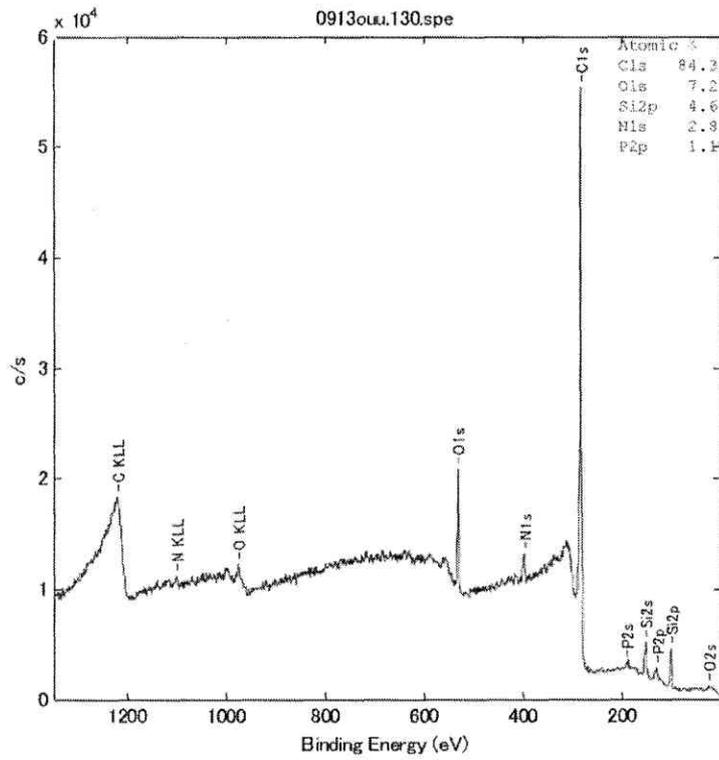


(g) ITS+PB

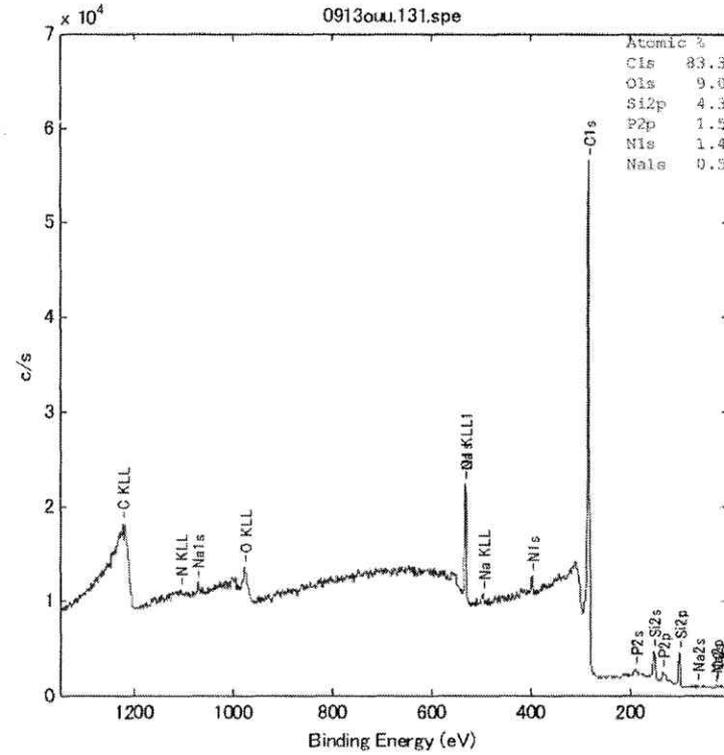


(h) ITS+MB

図5 Arイオンエッチング処理後のwide scan spectrum



(i) ITS+CP



(j) ITS+U

図5 Arイオンエッチング処理後のwide scan spectrum

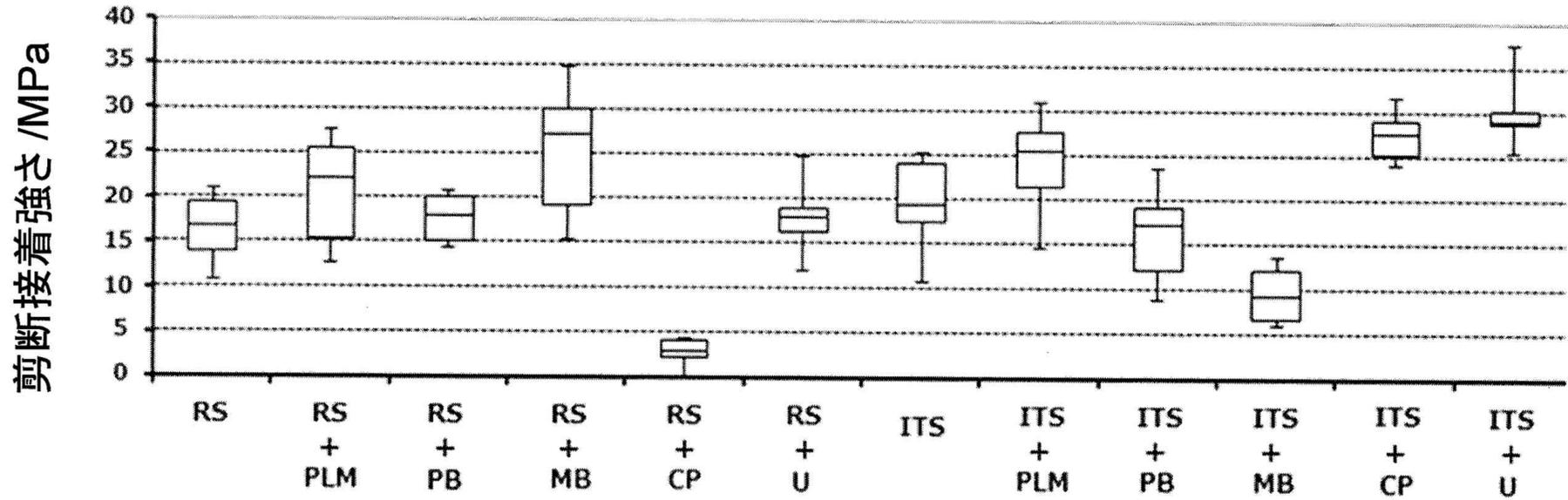


図6a 各処理による剪断接着強さ

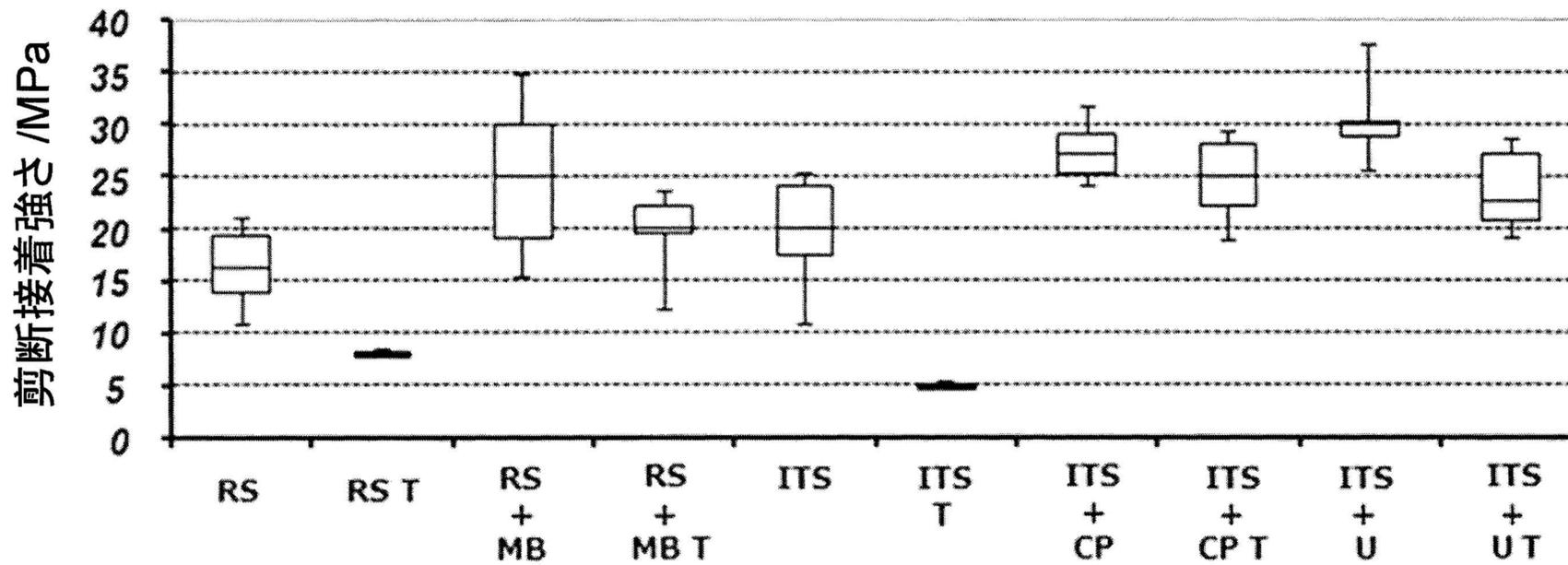


図6b サーマルサイクル前後の剪断接着強さ

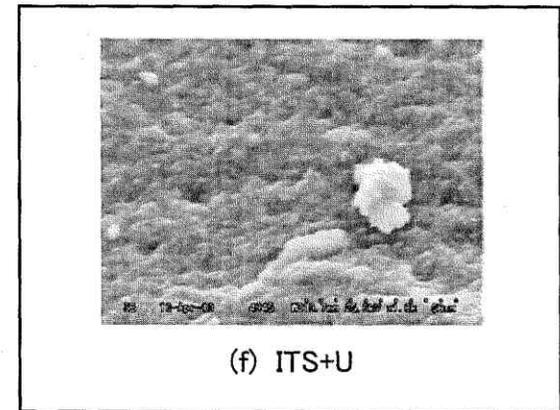
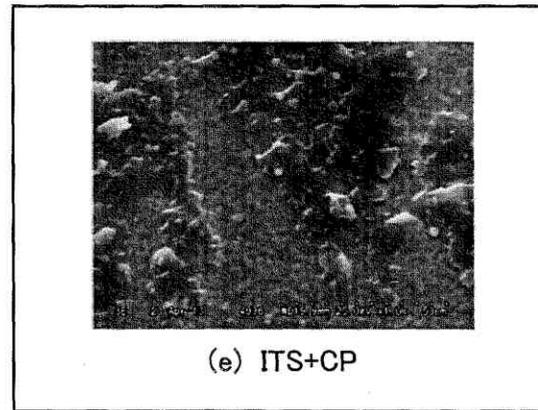
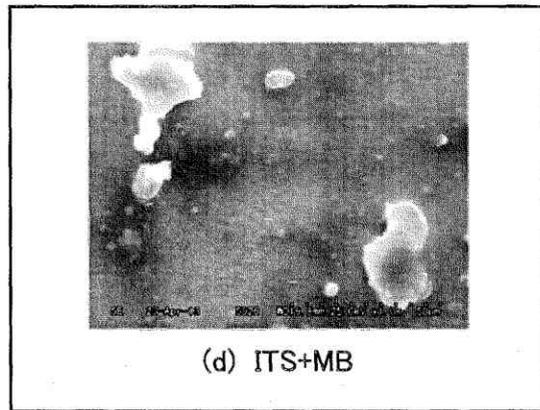
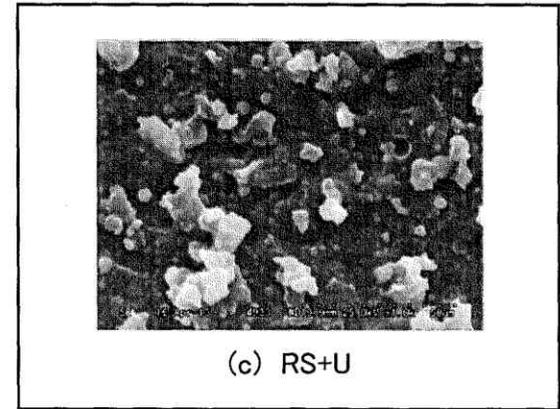
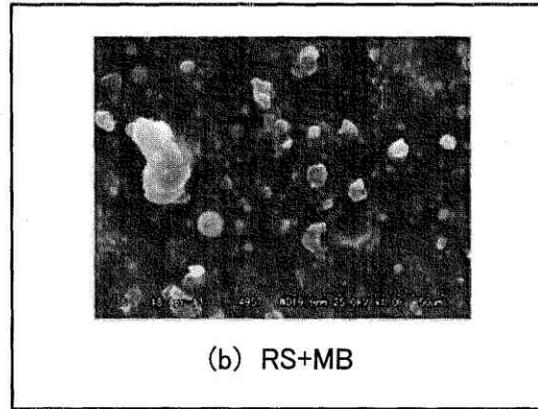
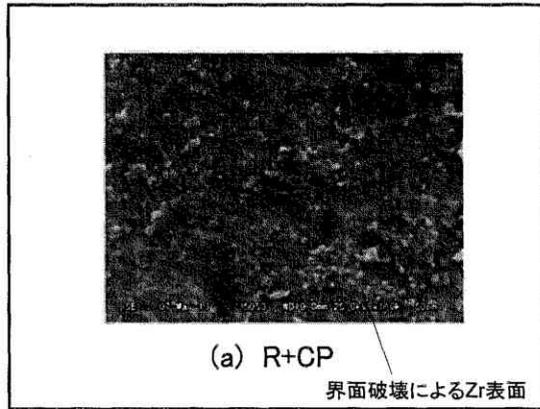


図7 剪断接着試験後の破断面のSEM像

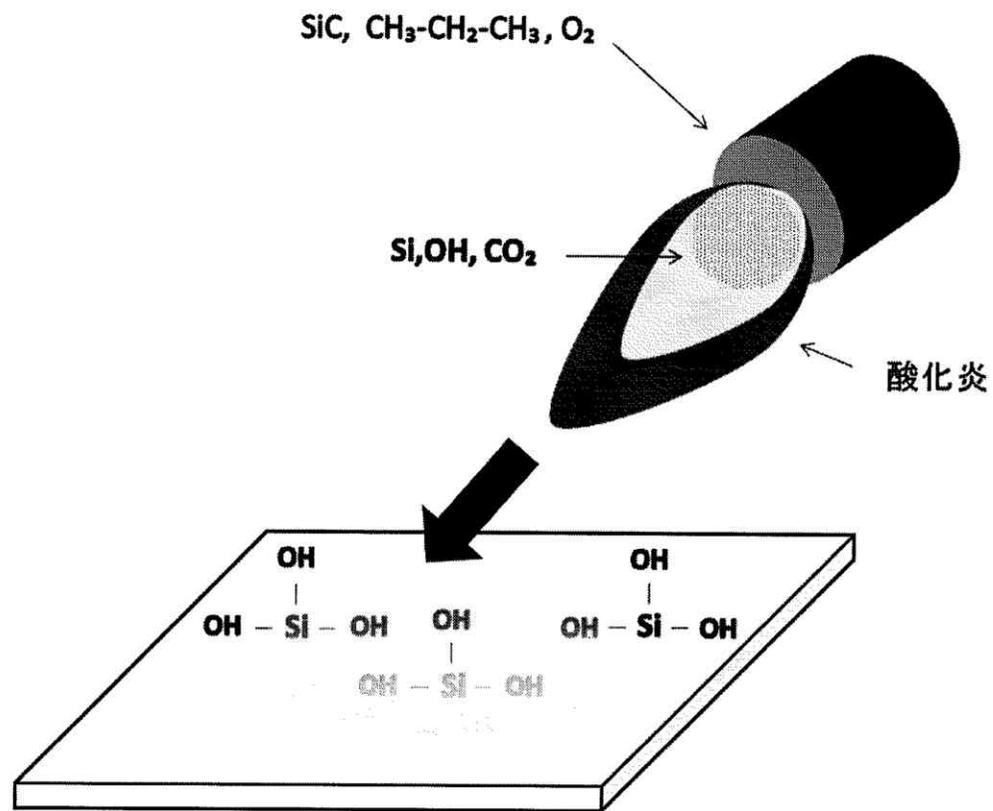


図8 イトロ処理の説明図

表1 使用材料

	材料名	製品名	主な成分
a	ジルコニア (被着体)	Aadva Zrディスク(ジーシー)	ZrO ₂ ≥ 90% Y ₂ O ₃ ≒ 5% HfO ₂ , Al ₂ O ₃ ≤ 5%
b	ハイブリッドセラミックス (築盛材料)	グラディア ファンデンションオペーク (ジーシー)	UDMA シリカ微粉末
		グラディア フォルテ デンチン(ジーシー)	有機無機複合フィラー UDMA, シリカ微粉末 ガラス粉末

表2 表面処理法

表面処理法	製品名(メーカー)	成分	略号
サンドブラスト処理	ハイアルミナ(松風)	Al ₂ O ₃	
ロカテックシステム +シランカップリング処理	Rocatec®-Plus (ESPE) エスペジル (ESPE)	Si coated Al ₂ O ₃ シラン化合物, エタノール	RS
イトロ処理 +シランカップリング処理	シラノペン(日本歯科商社 製) エスペジル (ESPE)	シラン化合物 シラン化合物, エタノール	ITS

表3 使用プライマー

プライマー名	メーカー	成分	ロットNo.	略号
ポーセレンライナー M	サンメディカル	MMA、4META、 シラン化合物	EW1	PLM
クリアフィルフォトボンド	クラレメディカル	Bis-GMA、HEMA、MDP	0551BA	PB
モノボンドプラス	イボクラル	シラン化合物	P59584	MB
セラミックプライマー	ジーシー	MMA、ビニルシラン	1201131	CP
ユニバーサルプライマー	トクヤマ	MTU-6、 γ -メタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン、 Bis-GMA、TEGDMA、 リン酸モノマー、MAC-10、 UDMA	001062	U

表4a XPS分析による定量分析

表面処理 \ 元素	C	O	Zr	Al	Si
RS+PLM	79.2	17.8	-	-	2.9
RS+PB	75.4	21.1	-	-	3.4
RS+MB	64.3	26.9	0.2	0.5	3.7
RS+CP	71.0	22.9	-	-	-
RS+U	68.9	28.1	-	-	1.6
ITS+PLM	64.8	30.5	-	-	4.7
ITS+PB	74.8	22.1	-	-	2.3
ITS+MB	73.4	21.4	-	-	1.3
ITS+CP	70.7	23.4	-	-	0.3
ITS+U	66.8	28.3	-	-	3.7

(at%)

表4b Arイオンエッチング処理後のXPS分析による定量分析

表面処理 \ 元素	C	O	Zr	Al	Si
RS+PLM	96.2	2.7	-	-	1.1
RS+PB	88.0	6.5	-	-	4.5
RS+MB	35.3	41.3	3.5	4.2	12.9
RS+CP	83.2	8.0	-	1.4	0.8
RS+U	81.7	10.3	-	0.9	4.9
ITS+PLM	71.2	14.8	-	-	13.2
ITS+PB	87.8	6.0	-	-	4.2
ITS+MB	79.9	8.3	-	-	4.9
ITS+CP	84.3	7.2	-	-	4.6
ITS+U	83.3	9.0	-	-	4.3

(at%)

表5a 剪断接着強さ

表面处理	RS	RS+PLM	RS+PB	RS+MB	RS+CP	RS+U
中央値	16.7	22.2	17.8	27.2	3.1	17.8
平均値±標準偏差	16.4±4.1	21.0±6.3	17.8±3.9	25.5±7.9	2.8±1.7	18.6±6.1

表面处理	ITS	ITS+PLM	ITS+PB	ITS+MB	ITS+CP	ITS+U
中央値	19.3	25.5	17.2	9.5	27.5	28.9
平均値±標準偏差	19.6±5.9	23.2±8.4	16.3±5.5	10.2±5.6	27.3±4.1	30.0±6.0

(MPa)

表5b サーマルサイクル前後の剪断接着強さ

表面処理	RS	RS T	RS+MB	RS+MB T	ITS	ITS T	ITS+CP	ITS+CP T	ITS+U	ITS+U T
中央値	16.7	7.9	27.2	20.6	19.3	4.8	27.5	25.7	28.9	22.5
平均値±標準偏差	16.4±4.1	7.9±0.3	25.5±7.9	19.7±4.5	19.6±5.9	4.9±0.3	27.3±4.1	25.0±4.6	30.0±6.0	23.5±4.3

(MPa)

表6a 剪断接着強さの統計分析結果 (RS)

	RS	RS+PLM	RS+PB	RS+MB	RS+CP	RS+U
RS		-	-	*	*	-
RS+PLM			-	-	*	-
RS+PB				-	*	-
RS+MB					*	-
RS+CP						*
RS+U						

*:有意差あり(P<0.05) -:有意差なし

表6b 剪断接着強さの統計分析結果 (ITS)

	ITS	ITS+PLM	ITS+PB	ITS+MB	ITS+CP	ITS+U
ITS		-	-	*	*	*
ITS+PLM			-	*	-	-
ITS+PB				-	*	*
ITS+MB					*	*
ITS+CP						-
ITS+U						

*:有意差あり(P<0.05) -:有意差なし

表6c サーマルサイクル前後の剪断接着強さの統計分析結果

	RS	RST	RS +MB	RS+MB T	ITS	ITS T	ITS+CP	ITS+CP T	ITS+U	ITS+U T
RS		*	*	-	-	*	*	*	*	*
RST			*	*	*	-	*	*	*	*
RS+MB				-	-	*	-	-	-	-
RS+MB T					-	*	*	-	*	-
ITS						*	*	-	*	-
ITS T							*	*	*	*
ITS+CP								-	-	-
ITS+CP T									-	-
ITS+U										*
ITS+U T										

*:有意差あり(P<0.05) -:有意差なし