

原 著

ジルコニアに対するレジンセメントの接着強さに及ぼす
エキシマ照射の影響

羽 田 詩 子¹⁾ 山 口 佑 亮²⁾ 土 井 豊³⁾ 藤 原 周¹⁾

Influence of VUV irradiation on the bond strength of resin cement to zirconia

HATA UTAKO¹⁾, YAMAGUCHI YUSUKE²⁾, DOI YUTAKA³⁾, FUJIWARA SHU¹⁾

ジルコニアに対するレジンセメントの接着強度に及ぼす真空紫外線 (VUV) 照射の影響について検討した。接触角は VUV 未照射 ($80.18 \pm 3.2^\circ$)、照射直後 (1 分後) ($34.2 \pm 6.2^\circ$) を示し、照射直後に有意に減少した ($p < 0.05$)。

X 線光電子分光 (XPS) 測定から、VUV 照射後にジルコニアに OH 基が導入されたことが示唆された。

本研究では、VUV 照射がジルコニアセラミックスに対するレジンセメントの接着強度に及ぼす影響を評価した。剪断試験より、VUV 未照射 ($4.36 \pm 1.6\text{MPa}$) と照射 ($7.10 \pm 4.4\text{MPa}$) の条件では、照射により有意に接着強さが向上した。照射直後では、②シラン含有プライマー ($12.82 \pm 3.4\text{MPa}$) は、① AZ プライマー ($5.42 \pm 2.0\text{MPa}$) および③シランなしプライマー ($5.2 \pm 2.0\text{MPa}$) に対して有意に接着力は向上した。

本研究では、VUV 照射直後のシラン処理が、ジルコニアとレジンセメントとの接着強度を有意に向上させることが示唆された。これは、シランに結合する可能性のある OH 基が存在することにより説明できる。

キーワード：ジルコニア、真空紫外光照射、接触角、X 線分光法、剪断接着試験

Influence of vacuum ultraviolet (VUV) irradiation on the bond strength of resin cement on zirconia was investigated.

The contact angle was shown as VUV Unirradiated ($80.18 \pm 3.2^\circ$) and immediately after irradiated (1 minute) ($34.2 \pm 6.2^\circ$). Irradiation group showed significantly lower mean contact angle values unirradiated group ($p < 0.05$).

X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) analysis suggested that OH terminals were introduced on zirconia after VUV irradiation.

This study evaluated the effect of vacuum ultraviolet (VUV) irradiation on the shear bond strength of resin cement to zirconia ceramics. The means and standard deviations of bond strength (MPa \pm S.D.) per group were as follows: unirradiated group ($4.36 \pm 1.6\text{MPa}$), Irradiation group ($7.10 \pm 4.4\text{MPa}$). Immediately after irradiation ② Silane containing primer ($12.82 \pm 3.4\text{MPa}$), ① AZ Primer ($5.42 \pm 2.0\text{MPa}$), ③ Primer without silane ($5.2 \pm 2.0\text{MPa}$). Irradiation group showed significantly higher mean bond values unirradiated group ($p < 0.05$). Immediately after irradiation ② Silane containing primer group showed significantly higher mean bond values ① AZ Primer group and ③ Primer without silane group.

Within the limitations of this study, the finding that the bond strength between zirconia and resin cement was significantly greater with primers containing silane by the VUV. This finding could be accounted by the presence of OH terminals, which can couple to silane, resulting in the increase of bond strength.

¹⁾ 朝日大学歯学部口腔機能修復学講座歯科補綴学分野
〒 501-0296 岐阜県瑞穂市穂積 1851

²⁾ 朝日大学歯学部口腔機能修復学講座歯科保存学分野
〒 501-0296 岐阜県瑞穂市穂積 1851

³⁾ 朝日大学
〒 501-0296 岐阜県瑞穂市穂積 1851

¹⁾ Department of Prosthodontics, Division of Oral Functional Science and Rehabilitation, Asahi University School of Dentistry

1851 Hozumi Mizuho-city Gifu Japan 501-0296

²⁾ Operative Dentistry, Division of Oral Functional Science and Rehabilitation, Asahi University School of Dentistry

1851 Hozumi Mizuho-city Gifu Japan 501-0296

³⁾ Asahi University

1851 Hozumi Mizuho-city Gifu Japan 501-0296

(2023 年 1 月 10 日受理)

Key words : Zirconia, Vacuum ultraviolet, Contact angle, X-ray photoelectron spectroscopic, Shear bond strength test

緒 言

メタルフリーレストレーションを実現するための高強度コア材（コーピング材料）としてジルコニアが注目され、日本においては2005年3月に従来型といわれるY-TZP系のジルコニア（Cercon; Dentsply）が最初に認証されて以来、多くのシステムが市販され、かつてはオールセラミックレストレーションでは困難であった臼歯部やブリッジの修復が可能となり、臨床応用されてきた¹⁻⁵⁾。

しかし、臨床的予後と材料の強度には相関はなく、このジルコニアクラウンはコア材自体が高強度ではあるもののレジンセメントとの接着強さには問題が残されている。

そこで今回チタン基材の親水化に有効である真空紫外光（VUV）照射⁶⁻¹⁰⁾に着目した。チタンに水酸基導入を可能としたVUV照射の適応をジルコニアに試み、その結果として水酸基が導入されればジルコニアにシラン処理が有用となると考えこの実験に着手した。

方 法

1. ジルコニア試料

ジルコニア試料には、イットリア系（Y-TZP）ジ

ルコニア（カタナ、クラレノリタケデンタル）直径 $11.4 \pm 0.1\text{mm}$ 、厚さ3mmの円盤状のものを用いた。試料はアセトン、エチルアルコール、蒸留水の順に各々5分間2回ずつ洗浄した（図1）。

2. 真空紫外光照射

真空紫外光（Vacuum Ultra Violet, VUV）照射には、ピーク波長172nmのキセノンエキシマランプを備えた照射装置（SUS06、ウシオ電機）を用いた。

ジルコニア表面にVUVを30分間照射した（図1）。照射後のジルコニアは、密閉容器に室温で保存した。

3. 接触角の測定

ジルコニア試料表面に、蒸留水1 μl を静置させ、接触角計（DropMaster-500、協和界面科学）にて接触角を測定した¹¹⁾。試料数は2個とし、後述の各時期で3回ずつ測定した。測定時期は、未照射、VUV照射直後、60分後、120分後、180分後、240分後、300分後、照射1日後、2日後、3日後、5日後、1週間後とした（図1）。

接触角の測定値は、一元配置分散分析後、Fisherの多重比較検定（危険率5%）を行い、被照射面の親水性の評価とした。

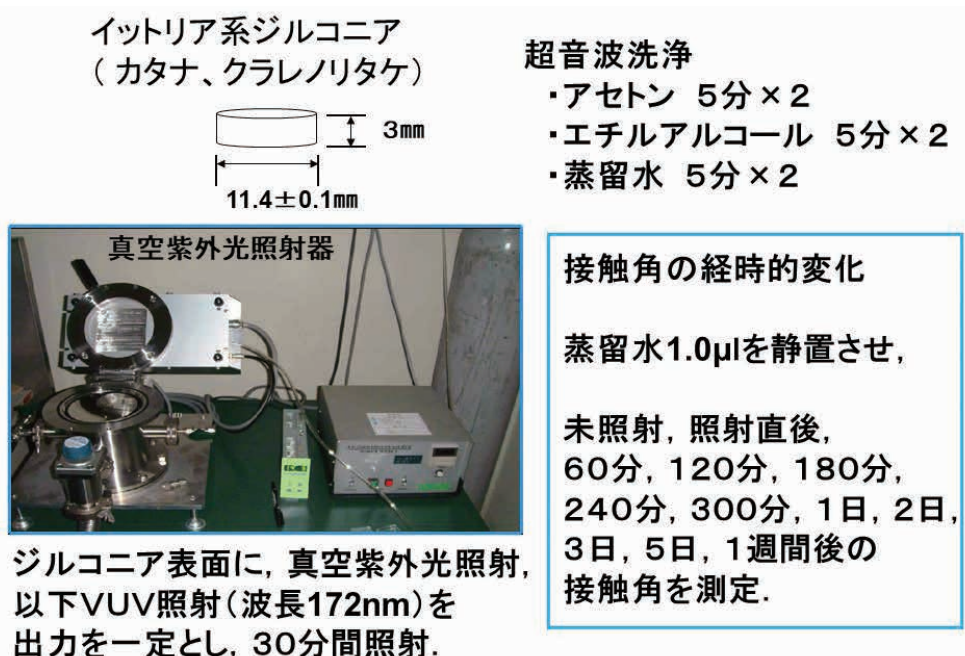


図1：接触角の測定（被照射面の親水性の評価）

4. X線光電子分光測定：略称XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 測定

試料表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定 (XPS測定) することで試料の電子状態を検討した¹¹⁾。分析装置にはQuantera CM (ULVAC-PHI, Inc.) を用いて、X線源はAl-K α とし、出力15kV、15mAで0から1000eVのワイドスキャンの定性分析後に酸素の結合 (O1s) 状態を詳細に調べた。一般にXPSのデーターは最表層 (約5nm程度) に限定されるため深さ方向の状態を得るためにアルゴンエッチングを行い (アルゴンエッチングなし、アルゴンエッチング後1分、2分、3分及び4分)、O1s結合エネルギープロファイルを精査した。

5. 接着試験

試料の接着には、イットリア系ジルコニア (カタナ、クラレノリタケデンタル) 直径 11.4 ± 0.1 mm、厚さ3mmの円盤状のものと、その被着材として直径7mm、厚さ3mmの円盤状コンポジットレジン (ビューティフィル II, 松風) を製作した (図2)。

ジルコニアとコンポジットレジンとの接着には市販のレジンセメント (レジセム, 松風) を用いた。

プライマーには、レジセムのシステムに付随している①AZプライマー【成分：アセトン、6-メタクリロキシルホスホノアセテート、その他】②ポーセレンプライマー【無水エタノール、表面処理材 (シランカップ

プリング材)、その他】そして、③②のポーセレンプライマーからシランを除いたプライマー (メーカーにシランカップリング材を含まないものを製作依頼) を用いた。

ジルコニア表面にVUV未照射、VUV照射30分直後のそれぞれの試料に対して、各プライマー①～③を処理、コンポジットレジンにはポーセレンプライマーでシラン処理後、レジセムをコンポジットレジンに塗布し、ジルコニアと圧接し、1.8Kgの重りで荷重し、光重合器 (Blue Shot LED Curing Light, 松風) を使用し、4方向から各10秒間照射、さらに各面について40秒間照射した (図3)。試料数は各条件5個ずつとした。

その後各試料をインキュベータ (MINI INCUBATOR IC-150MA, アズワン) を37℃に設定した蒸留水中で保存し、試料接着から48時間後に接着試験を行った (図4)。

接着試験は、万能試験機 (EZ-Graph, 島津製作所) を用い、クロスヘッドスピード1.0mm/minの条件で圧縮剪断試験を行った (図5)。

一元配置分散分析後、Fisherの多重比較検定 (危険率5%) を行い、VUV未照射と照射および各プライマーによる接着の影響について比較検討した。

結 果

1. 接触角の測定

接触角の経時的変化をグラフに示す (図6)。

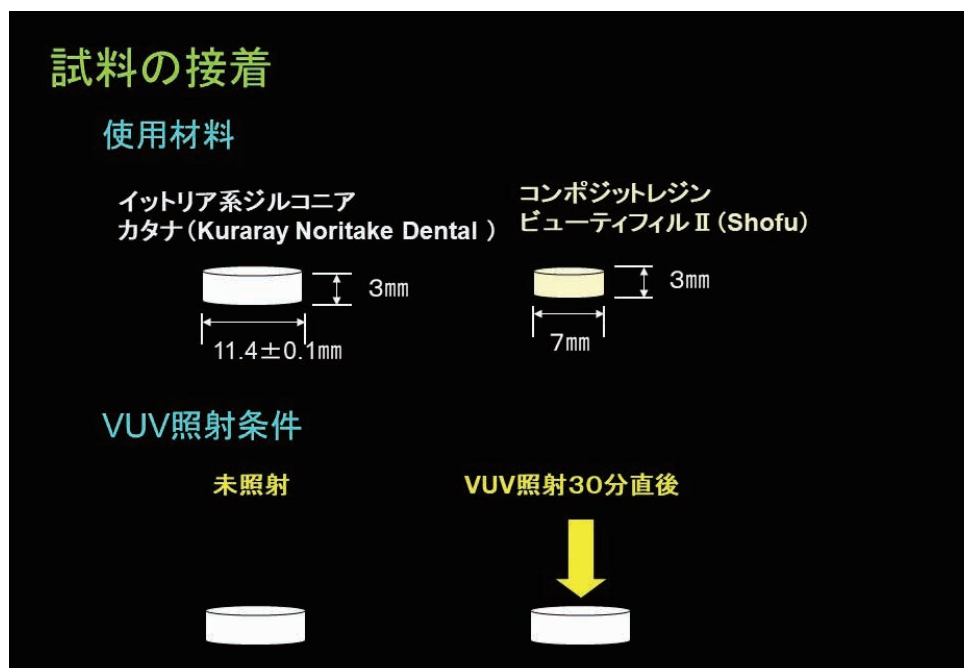


図2：接着強さ（圧縮剪断試験）①

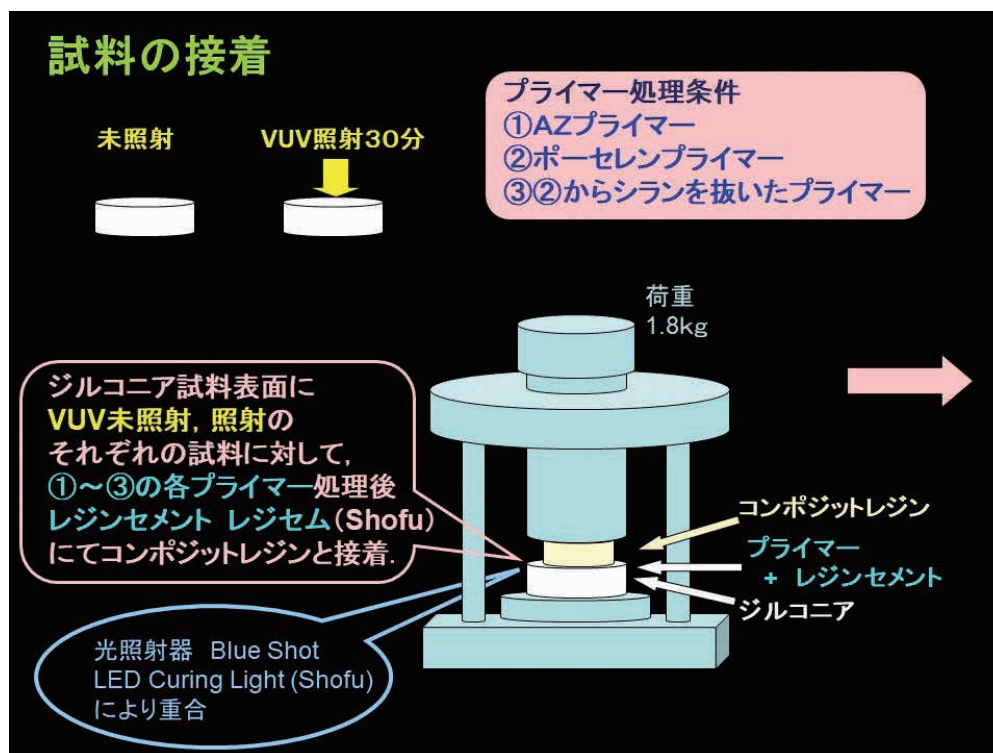


図3：接着強さ（圧縮剪断試験）②

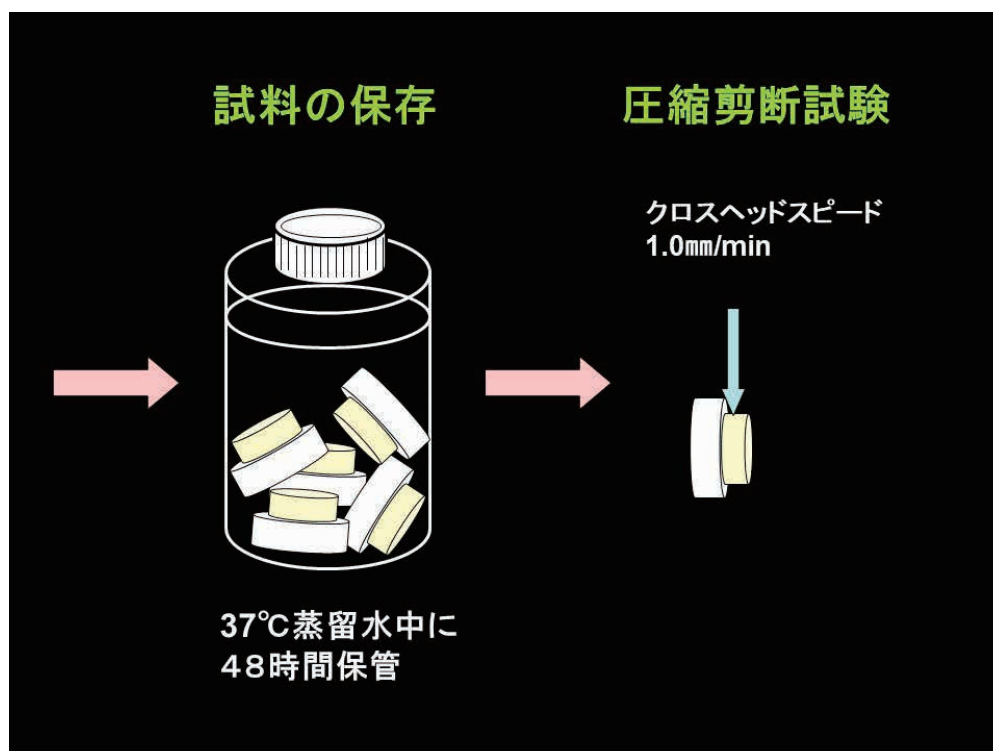


図4：接着強さ（圧縮剪断試験）③

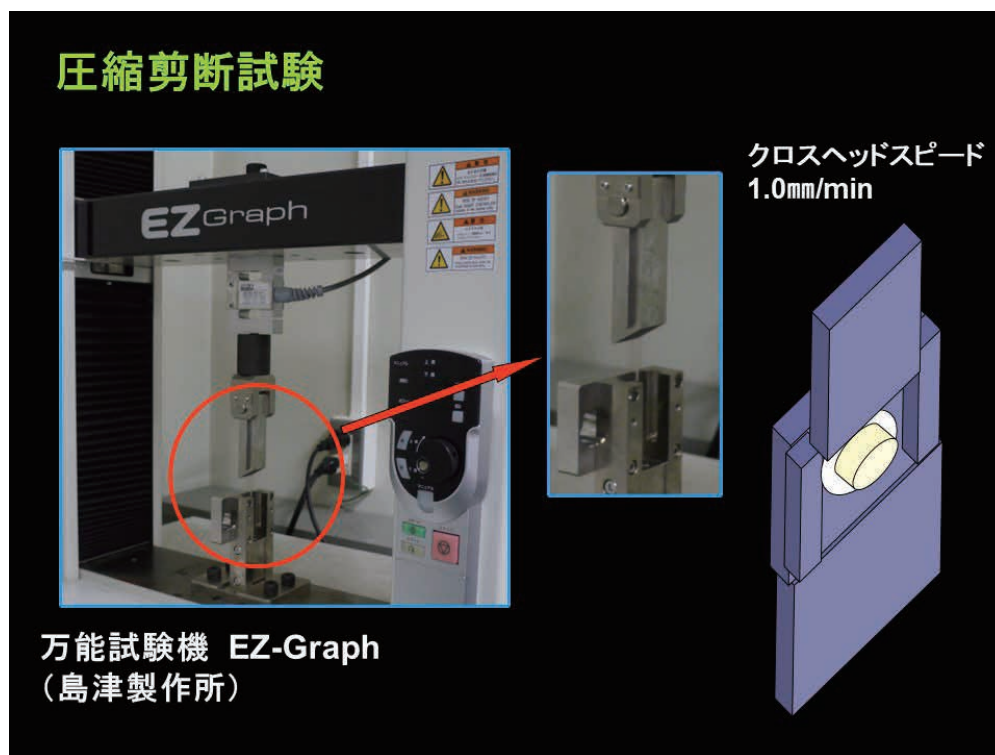


図5：接着強さ（圧縮剪断試験）④

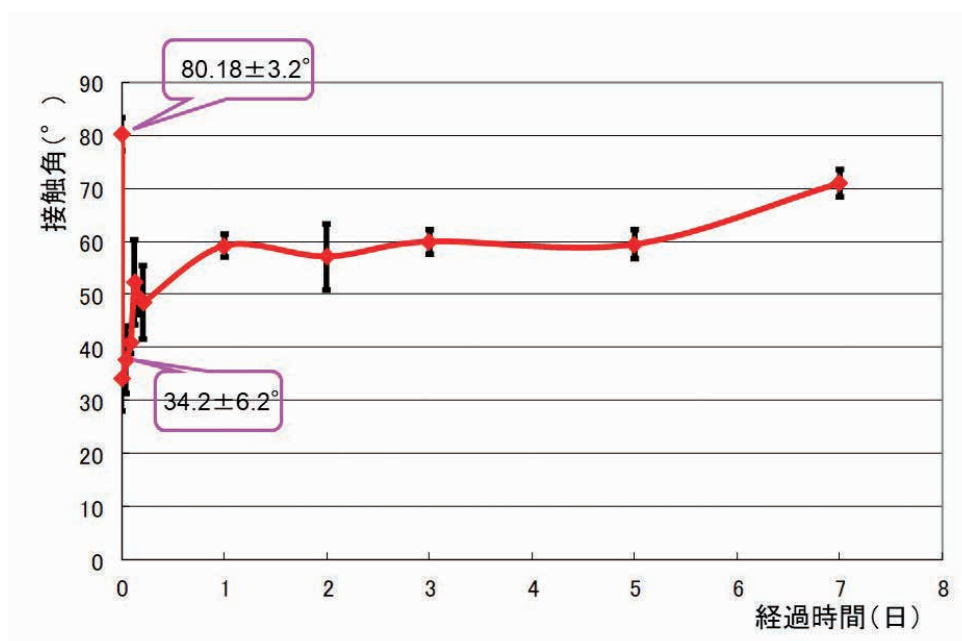


図6：VUV 照射後の接触角の経時的変化

VUV 未照射の接触角は $80.18 \pm 3.2^\circ$ ，照射直後（1 分後）は， $34.2 \pm 6.2^\circ$ を示し，有意に接触角が低下した（図 7）。

照射 60 分後は $37.7 \pm 6.3^\circ$ ，120 分後 $40.8 \pm 1.9^\circ$ ，180 分後 $52.4 \pm 8^\circ$ ，1 週間後には $70.9 \pm 2.5^\circ$ と経時的に接触角が上昇した（図 6）。

しかし，照射 1 週間後においても，未照射とは有意な差が認められた（図 7）。

2. X 線光電子分光（XPS 測定）

未照射の試料に対してアルゴンでエッチングした O1s のスペクトルを示す（図 8）。酸化物由来と思わ

れる O1s 結合エネルギーは 530eV 近傍にピークとして確認されるが¹²⁻¹⁵⁾，非エッチング試料では水酸基由来（酸性水酸基 OH（a），532eV 近傍，塩基性水酸基 OH（b），533eV 近傍）の寄与がありそのピークは見かけ低エネルギー側にシフトしていた。しかしアルゴンエッチング 1 分以降後では，この水酸基からの寄与はほとんど消失し酸化物由来のピークのみとなった。

一方，VUV 照射 1 日後の試料では（図 9）は，アルゴンエッチング 1 分後でも 532 から 533eV 近傍にショルダーが残っていた。しかしながらそれ以降のエッチングではこのショルダーは消失する傾向を示し，多くの水酸基は表層に限定されることが示唆できた。

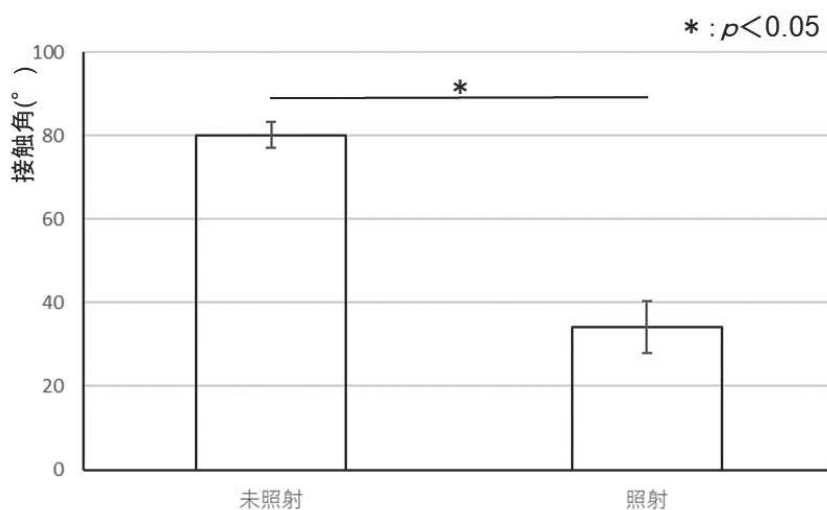


図 7：VUV 照射前後の接触角

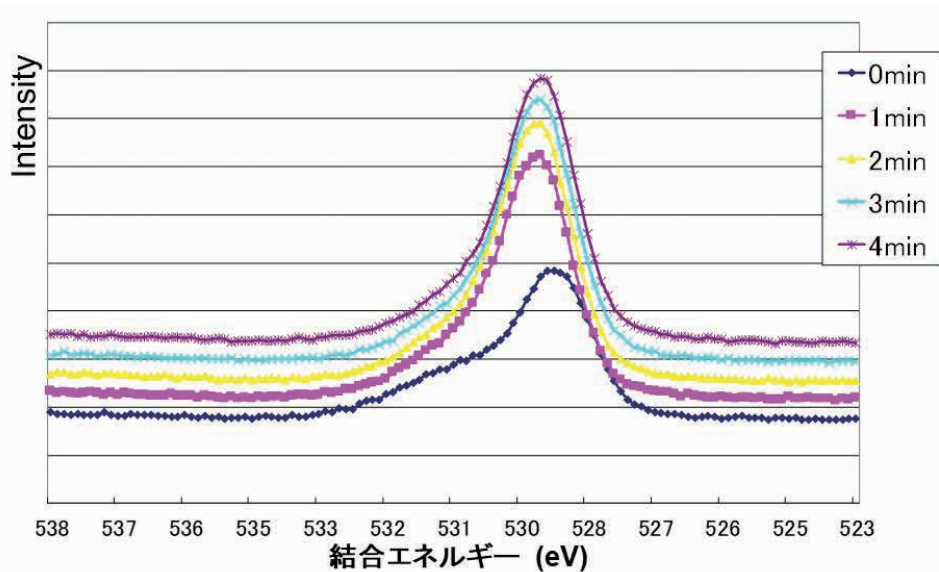


図 8：XPS 測定（未照射エッチング）

3. 接着試験

圧縮剪断試験より、VUV 未照射と照射の条件では、照射により有意に接着強さが向上した (図 10)。

① AZ プライマー, ②ポーセレンプライマー (シランあり), ③ポーセレンプライマー (シランなし) では、②のシランを含有するプライマーが他のプライマーよりも有意に接着強さは向上した (図 11)。

未照射では、① AZ プライマー, ②ポーセレンプライマー (シランあり) ③ポーセレンプライマー (シランなし) の間に有意な差は認められなかった (図 12)。

照射直後では、②ポーセレンプライマー (シランを含有するプライマー) は、その他の① AZ プライマーおよび③ポーセレンプライマー (シランなしプライマー) に対して有意に接着力は向上した (図 12)。

未照射群と照射群を比較すると、②のシラン含有プライマーは照射により有意に接着力が向上した。しかし、③シランなしのプライマーでは照射による影響は認められなかった (図 12)。

破断面の観察から、UVU 照射を行い②ポーセレンプライマー (シランを含有するプライマー) を使用し

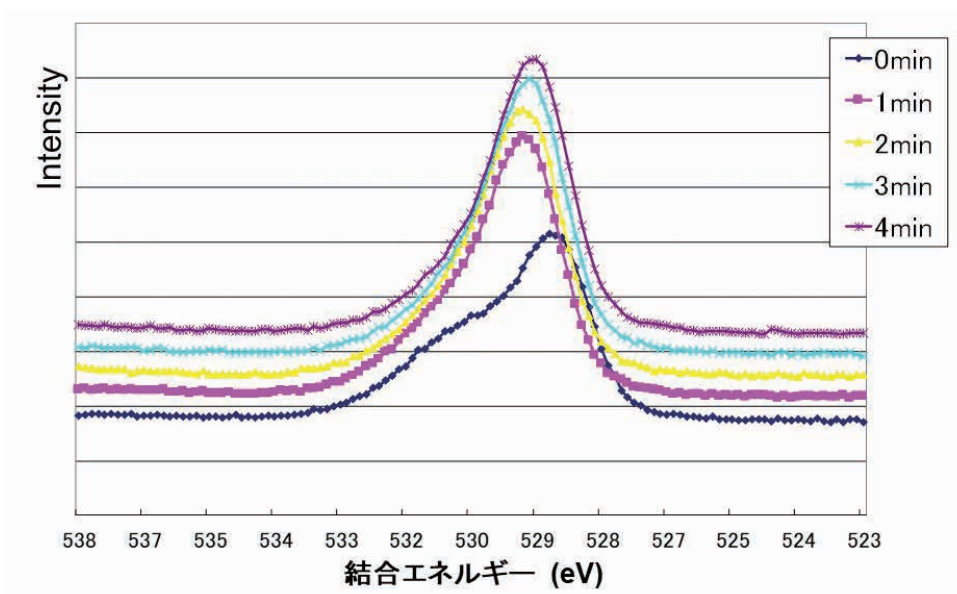


図 9：XPS 測定 (照射エッチング)

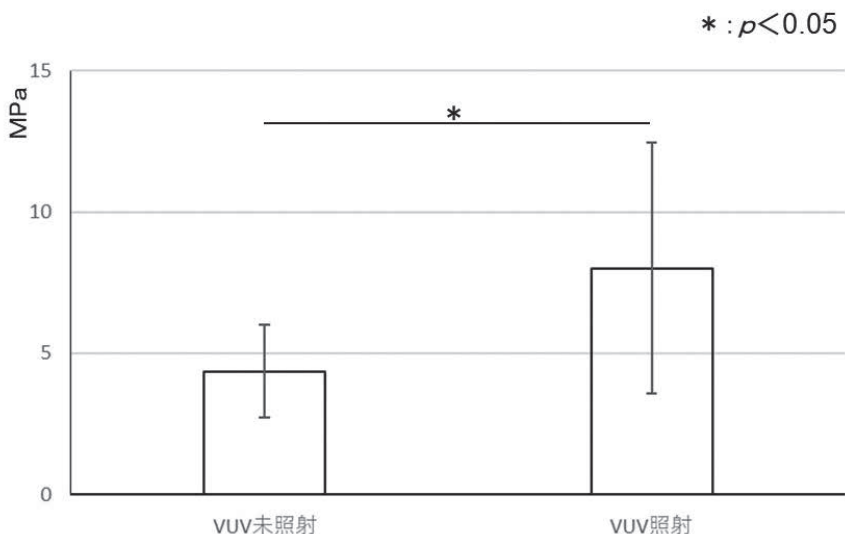


図 10：圧縮剪断試験 (条件 1：VUV 未照射, 照射)

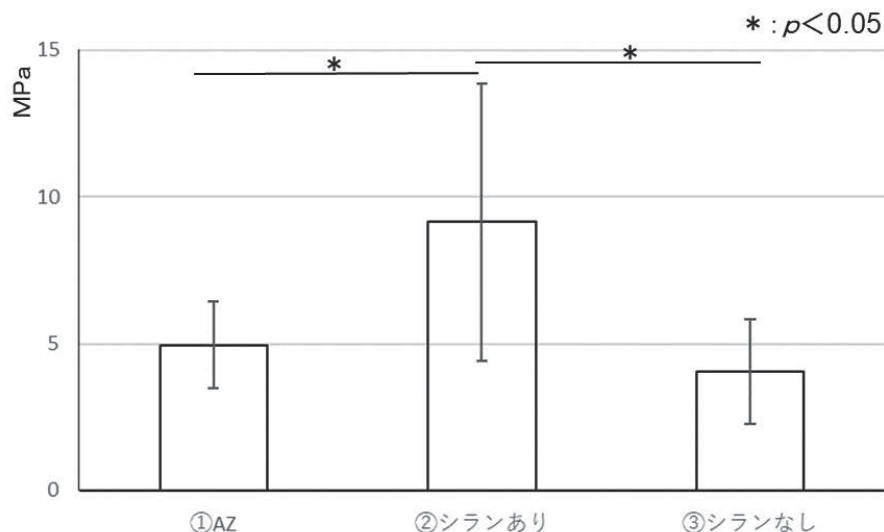


図 11：圧縮剪断試験（条件 2：プライマーの種類）

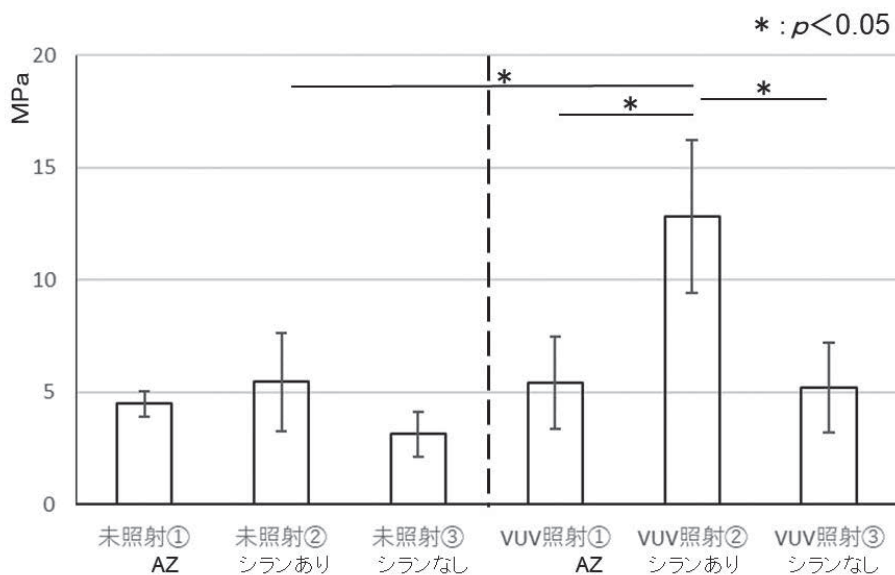


図 12：圧縮剪断試験（条件 3：VUV 照射とプライマーの種類）

た試料では、ほとんどがジルコニアにレジンセメントが残存している凝集破壊を示した。

考 察

ジルコニアに有効なレジン系接着材は、大きく分けるとプライマーを使用するレジンセメントと、セメントにプライマー成分を含有しているためプライマー処理を必要としないセルフアドヒーシブセメントの 2 種類に分類される^{2, 4, 16)}。

ジルコニアの接着には、酸性機能性モノマーであるリン酸エステル系モノマー（MDP, 6-MHPA など）

が必要であり、 γ -MPTS などのシランカップリングの必要性については意見が分かれるが、ジルコニアはシリカを含有しないためシランカップリングの効果は期待できないと考える報告^{2, 17-19)}が多い。

そこで今回は、すでにチタンを親水化するために有効であることが示されている VUV 照射⁶⁻¹⁰⁾に着目し、ジルコニアとレジンセメントとの被着面に VUV 照射を行うことにより、ジルコニアに水酸基を導入し、これまで不可能とされてきたシラン処理の有用性を新たに創生する可能性を検討した。

VUV 未照射の接触角は図 6 に示したように $80.18 \pm 3.2^\circ$

と未照射試料は疎水性であることがわかる。しかし、照射直後（1分後）では、接触角は $34.2 \pm 6.2^\circ$ と有意に低下し、試料が親水化されていることが分かった。その後経時的に親水性は減少し、疎水性に戻っていく傾向が認められた。しかし、照射1週間後においても、未照射とは有意な差が認められた。この結果はVUVの表面クリーニング効果^{20, 21)}に加え、水酸基の存在が深く関与していることが想像できる。

試料表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、試料の構成元素とその電子状態を分析することができるXPS測定により、VUV照射によりジルコニア基材に水酸基が導入されたことが示唆された。しかし、その水酸基の存在は表面に限定されることがアルゴンエッチングにより確かめられた。しかしながら、基材内部の水酸基は接触角にはほとんど関与しないため、表面に水酸基を導入できるかどうか親水性向上の一つの要因となることが示唆できた。

これは、チタンとジルコニアにプラズマ処理を施すことにより表面は親水化され、それはXPS分析から表面の炭化水素が除去され、水酸基が増加したことで理由づけられるという吉成らの報告^{8, 22)}と類似した。

剪断接着試験からの接着強さの評価から、照射による接着強さの向上が認められた。一般にVUV照射により炭化水素系の不純物は除去され、表面の油脂等は皆無となり接着強度が向上することが期待できる。しかしながら、シランを含むプライマーにおいては、有意に接着力が向上した事実は表面のクリーニング効果だけでは説明できない。この接着性向上のためにはシランカップリング材が有効となる要因が不可欠で、水酸基の存在がその要因として深く関与していることが示唆できた。しかし、上述したように、水酸基の存在の指標となる親水性は照射直後から経時的に失われる傾向にあることから、VUV照射を用いる場合、セラミックス接着材料の塗布は照射直後が最も有効であると考えられた。

圧縮剪断試験後の破断面の観察から、UVU照射を行い、ポーセレンプライマー（シランを含有するプライマー）を使用した試料が凝集破壊を示したことから、VUV照射はジルコニア基材の接着強度の向上、特にシランを含むプライマーを用いる場合に有用であることが示された。

結 論

1. ジルコニアへのVUV照射は、親水性には極めて有効であり、XPSの結果からもVUV照射により水酸基が導入されたことが推測された。

2. ジルコニアの接着において、VUV照射を用いる場合、接着材料の塗布は照射直後が有効であることが分かった。
3. VUV照射によるジルコニア表面改質法は、レジンセメントとの接着強度の向上に有効であり、シラン処理の有用性を示すことができたと考える。

文 献

- 1) 山崎長郎. エステティッククラシフィケーションズ 複雑な審美修復治療のマネジメント (Chapter4 審美修復治療の方法及び材料). 1版. 東京. クインテッセンス出版. 2009. 51-80.
- 2) 羽田詩子. 日高豊彦編. 補綴臨床別冊 長期経過を実現する オールセラミックレストレーション (第3章 CAD/CAM ジルコニアの臨床応用). 1版. 東京: 医歯薬出版; 2016: 140-145.
- 3) 羽田詩子. 上顎前歯部をオールセラミックレストレーションで修復した長期経過症例. 歯科審美. 2018; 30: 157.
- 4) 伴清治. CAD/CAM マテリアル完全ガイドブック 臨床に役立つ材料選択と接着操作 (第2章 セラミックス系 CAD/CAM マテリアル 第1項 ジルコニア). 2版. 東京: 医歯薬出版; 2019: 14-56.
- 5) 羽田詩子. 上顎前歯部審美修復症例. 歯科審美 2022; 34: 182.
- 6) 新谷耕平, 川木晴美, 石榑大嗣, 巽勇介, 梅村直己, 神谷真子, 高山英次, 堀田正人, 土井豊, 近藤信夫. 真空紫外光 (VUV) 照射後に各種条件下で保存した親水化チタン基板の特性解析. J Oral Sci Supplement; 2016, 2016, 284.
- 7) 吉成正雄. インプラント材料 Q & A 臨床の疑問に答える—マテリアル編. 1版. 東京: 医歯薬出版; 2017: 70-85, 96-113.
- 8) 今上英樹, 老川秀紀, 前川修一郎, 富口直樹, 野本秀材, 野村智義, 大橋功, 吉成正雄. チタンおよびジルコニアへのフィブロネクチンの吸着特性: 低温プラズマ処理の影響. 日口腔インプラント誌. 33; 2020: 167-175.
- 9) Viviane Neves Pacheco, Josué Nolde, Alexandre Silva de Quevedo, Fernanda Visioli & Deise Ponzoni. Improvement in the chemical structure and biological activity of surface titanium after exposure to UVC light. *Odontology* 109; 2021. 271-278.
- 10) Marilou Cadatal-Raduban, Kato Tomoki, Horiuchi Yusuke, Jiří Olejníček, Michal Kohout, Yamanoi Kohei and Ono Shingo, Effect of Substrate and Thickness on the Photoconductivity of Nanoparticle Titanium Dioxide Thin Film Vacuum Ultraviolet Photoconductive Detector, *Nanomaterials* 2022, 10;

<https://doi.org/10.3390/nano12010010>

- 11) Yamaguchi Yusuke, Adachi Masanori, Iijima Mayumi, Wakamatsu Nobukazu, Kamemizu Hideo, Omoto Syuichi and Doi Yutaka. Thin carbonate apatite layer biomimetically-coated on SAM-Ti substrate surfaces. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 118; 2010: 458-461.
- 12) Rong Wang¹, Sakai Nobuyuki, Fujishima Akira, Watanabe Toshiya and Hashimoto Kazuhito. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. 103; 1999: 2188-2194.
- 13) 橋本和仁, 入江寛. 酸化チタン表面の光誘起親水化反応. 表面科学. 25 ; 2004 : 252-259.
- 14) A. N. Egorochkin, O. V. Kuznetsova, M. Khamaletdinova. Binding Energy of Oxygen 1s Electrons. Substituent Effects of O-Centered Radical Cations and Related Electron-Deficient Systems. *Journal of General Chemistry*. 78; 2008: 1382-1388.
- 15) Toma Susi, Markus Kaukonen, Paula Havu¹, Mathias P. Ljungberg, Paola Ayala, and Esko I. Kauppinen. Core level binding energies of functionalized and defective graphene. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 5; 2014. 121-132.
- 16) 新谷明喜, 新谷明一, 黒田聡一, 横山大一郎, 白鳥沙久良, 新妻瑛紀. 臨床における CAD/CAM ジルコニアセラミックスレストレーションの強度と精度を考察する Part5 ジルコニアに対するセルフアドヒーズレジンと接着性レジンセメントの接着強さ. 補綴臨床 54 ; 2021 : 404-419.
- 17) Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R: Adhesion / cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now?. *Dental Materials Journal*. 2011; 27: 71-82.
- 18) Nagaoka Noriyuki, Yoshihara Kumiko, Tamada Yoshiyuki, Yoshida Yasuhiro and Bart Van MEERBEEK. Ultrastructure and bonding properties of tribochemical silica-coated zirconia. *Dental Materials Journal*. 2019; 38: 107-113.
- 19) Jenni HJERPPE, Leila PEREA-LOWERY, Lippo V. J. LASSILA and Pekka K. VALLITTU. Effect of potassium hydrogen difluoride in zirconia-to-resin bonding. *Dental Materials Journal*. 2021; 40: 245-252.
- 20) 川崎実. エキシマ光による表面処理. 表面技術 : 53 ; 2002. 490-496.
- 21) 有川一樹. エキシマランプによる洗浄事例. 表面技術 : 63 ; 2018. 451-456.
- 22) 吉成正雄. インプラント材料 Q & A 臨床の疑問に答える—マテリアル編. 1 版, 東京 : 医歯薬出版 ; 2017 : 70-85, 96-113.