HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	新素材のイノベーションがもたらす矯正歯科臨床のパラダイムシフト
Author(s)	山方, 秀一; 山本, 隆昭; 金子, 知生; 佐藤, 嘉晃; 飯田, 順一郎
Citation	北海道歯学雑誌, 34, 18-20
Issue Date	2013-09
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/53322
Type	article
File Information	04-34 1yamagata.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道歯誌　34：18-20，2013.

最新の歯学

新素材のイノベーションがもたらす矯正歯科臨床のパラダイムシフト

Novel innovation of materials and the consequent paradigm shift in the orthodontic practices

北海道大学大学院歯学研究科口腔機能学講座歯科矯正学教室
山方　秀一，山本　隆昭，金子　知生
佐藤　嘉晃，飯田順一郎

は　じ　め　に

不正咬合や矯正歯科治療が広く国民の関心事のひとつとなっていることに疑う余地はない．ところが，矯正歯科臨床におけるエポックを画する治療概念や技術革新などが世間的な話題に上ることは少なかったのでは，と杞憂している．

本稿執筆の機会をいただき，矯正歯科臨床の多くの最新トピックスを紹介したいところではあるが，当教室における取り組みの中から材料科学に関するテーマのひとつをピックアップし，多少の閑話を踏まえたうえで概説したい．

1．閑話と背景

1．1　わが国の歯科矯正学，矯正歯科臨床の黎明と発展

かのE. H. Angleによるエッジワイズ装置の発表は1928年である．わが国に診療科目として最初の矯正科が誕生したのは1925年の文部省歯科病院（現東京医科歯科大学）においてであり，第１回矯正歯科学大会の開催は1932年のことであったが，同大会の内容は釘管装置やリボンアーチ装置に関する講演などであったことから，エッジワイズ装置は当時はほとんど普及していなかったと察せられる．奇しくもこの頃から日本を取り巻く国際情勢が悪化し，1937年に勃発した日中戦争から太平洋戦争への戦線拡大や，折からの金地金の高騰などの事態を受け，多くの歯科用品は日本歯科用品配給統制株式会社の統制品目となった．かくしてわが国の矯正歯科は，その黎明期に頓挫してしまう．

全帯環装置がようやく日本に持ち込まれたのは1950年代後半であったが，その普及の早さは驚嘆に値する．わずか10数年後の1971年には，東京医科歯科大学の三浦不二夫教授がダイレクトボンディング法を発表し，今日もなお世界中で用いられている日本発のブレイクスルーをもたらした．

1．2　ブラケット ―除去を前提とする接着―

ダイレクトボンディング法の成功は，接着剤オルソマイトの実現による．同接着剤は後に酸性モノマー4-MET（4-methacryloxyethyl trimellitic acid）を添加してスーパーボンドへと改良されるが，当初からエナメル質の表面処理は65％リン酸を用いるレシピのまま変わりない．1970-80年代には実に多くのダイレクトボンディング法のためのボンディング材が商品化されたが，推奨の表面処理法はいずれも30-40％リン酸を用いるエッチングであった．

近年，象牙質接着のための処理剤として，セルフエッチングプライマー（SEP）が臨床に供されている．SEPとは4-METやMDP（10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate）などの酸性モノマーを含むプライマーであり，酸性基として前者はカルボキシル基を，後者はリン酸基を持つ．ダイレクトボンディング法におけるエナメル質の表面処理に対しても過度の脱灰を防ぐという視点に立ったプライマーが市販されているが，程度の違いはあれ必然として脱灰は生じる．むしろ，エナメルタッグは十分な接着強さの担保にとって紛れもなく必須の要件である．

ブラケット撤去後に歯面に残留した接着剤の除去として，回転切削器具を用いる削除が最も一般的である．しかし，接着剤を確実かつ安全に除去するのは存外に困難であり，エッチングによって脆弱となったエナメル質はたやすく損傷される．このような背景から，歯質損傷の低減に向けた解決策を求め，蛍光特性を付与することで都合よく可視化できる接着剤の開発に取り組む機会を得た．

2．固体の発光の量子化学

2．1　固体の発光

物質の電子状態が何らかの外部エネルギーによって励起されると，物質はそのエネルギーを放出して安定な電子状態へ戻ろうとする．発光とは，物質が励起エネルギーを光（紫外，可視，赤外域を含む電磁波）として放出する現象を指す．

本稿では固体の発光のうちルミネッセンスを扱う．ルミネッセンスとは，物質中の不純物原子や格子欠陥などの局所（発光中心）のみが励起され，発光する現象のことである．

2．2　発光中心としてのランタノイドイオン

2．2．1　ランタノイドイオンの特徴

ランタノイドとは電子構造が[Xe]$4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$で表わされる15個の元素をいい[1]，価電子が最外殻電子ではなく内殻の4f電子であるという特徴を持つ．

ランタノイドイオンの発光は，4f電子のエネルギー状態の変化（遷移）によって生じる．本来は禁制（量子論的に起こらないこと）な4f-4f遷移が許容遷移となるためには，イオン周囲の結晶場による磁場の関与が重要となる[2-4]．

2．2．2　有機蛍光色素に対する優位性[8]

われわれは，矯正歯科用接着剤への蛍光特性の付与にはユウロピウムイオン（Eu^{3+}）が好適であると着目しているため[5-7]，以下ではEu^{3+}について記述したい．

Eu^{3+}の4f-4f遷移は5sおよび5p, 5d, 6s軌道によって遮蔽されているため外部環境の影響を受けにくく，常にイオン固有の蛍光スペクトルを示す．また，エネルギーが狭い波長領域に集中するため，有機蛍光色素よりも明瞭な色の蛍光を発する．さらに，有機蛍光色素では励起光と発光とが大きく重なるのに対し，ストークスシフトが大きいEu^{3+}では励起光（近紫外光）から大きく離れた赤色の発光が得られることも視認性の高さに寄与する．

2．3　ホストマテリアルとしての酸化亜鉛

ある結晶場に占めるEu^{3+}濃度が高いと，Eu^{3+}同士のエネルギーのやり取りによるエネルギー緩和が起こり，発光効率が低下する（濃度消光）．発光効率を向上させる手段として，様々な結晶場へのEu^{3+}の添加（ドープ）が有効であると考えられている[7]．

酸化亜鉛（ZnO）は歯科用セメントの塩基成分として馴染み深いが，人体に有害な波長域の紫外線を吸収して近紫外光を発する半導体でもあり，近年では様々な分野への応用が期待されている．Eu^{3+}などをドープするホストマテリアルとしてZnOを用いる研究も盛んに行われている[9-16]．

3．Eu^{3+}添加ZnO（ZnO : Eu^{3+}）蛍光体

3．1　ZnO : Eu^{3+}微粒子の合成

ZnO結晶が酸素空孔や格子間亜鉛などの格子欠陥を含みやすいことはよく知られている[17]．欠陥を低減する手段としてナノサイズ化が期待されており，ナノ結晶を得やすい水溶液法（ゾル・ゲル法，水熱合成法など）を用いてEu^{3+}をZnOへドープする研究は多い[9-16]．われわれは，尿素の加水分解を利用する均一沈殿法で中間産物を合成し，これを焼成してナノサイズのEu^{3+}添加ZnO（Zno : Eu^{3+}）結晶としている．

3．2　ZnO : Eu^{3+}微粒子の微細構造と蛍光特性

これまでに結晶サイトに微量のEuを含む六方晶系ウルツ鉱型ZnO（ZnO : Eu^{3+}）結晶の作製に成功している（図1）．一方で，現状では結晶に存在する多数の格子欠陥が蛍光強度を低下させていることも明らかとなっている（図2，3）．

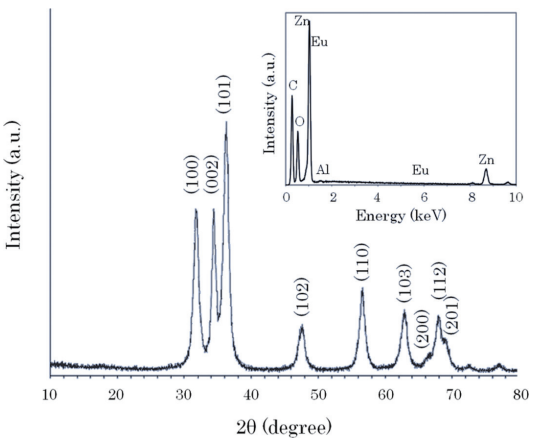

図1　ZnO : Eu^{3+}微粒子のXRDパターンおよびEDSスペクトル（インセット）

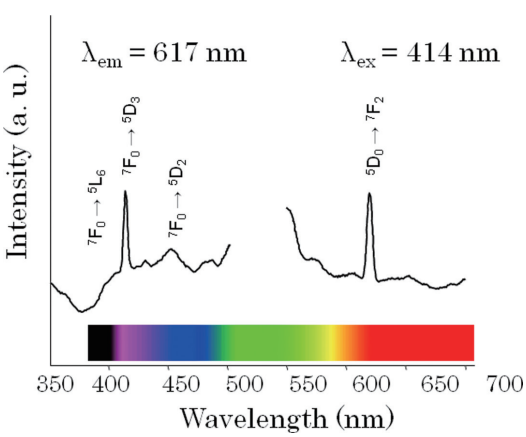

図2　ZnO : Eu^{3+}微粒子の励起および蛍光スペクトル

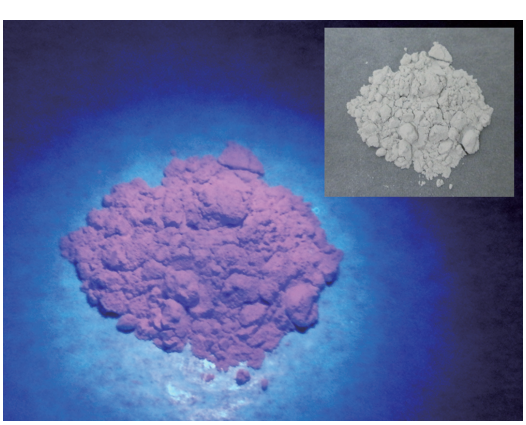

図3　ZnO : Eu^{3+}微粒子の蛍光の肉眼的観察
自然光下では白色粉末である（インセット）

蛍光強度の改善に向け，欠陥由来のエネルギー損失を解決することが目下の課題である．しかし，均一沈殿法で得られる前駆物質の結晶成長は，水溶液の温度やpH，撹拌の速度や時間などの諸条件のわずかな変化に敏感であり，ZnO結晶への成長も焼成の温度や時間の影響を敏感に受ける．さらには，ZnOは硬度が低いため，結晶の成長過程よりも機械的工程において多くの欠陥を含み得るともいわれている．

合成等の諸条件の確立の難しさは，ある意味で研究対象としての魅力的な要素でもある．近い将来，この興味深い材料を世に送り出せることを強く願っている．

お わ り に

紙面の都合上，多くの用語等に解説を加えきれなかったことについてご容赦いただければ幸甚である．

当教室では，ポリマーのナノコンポジット化やポリマーブレンド，金属材料の新しい表面修飾法などの他の取り組みも行っている．これらを矯正歯科臨床への応用のみではなく，広く他の分野へと展開できることを期待してやまない．

参 考 文 献

1）玉尾皓平，桜井　弘，福山秀敏監修：ニュートン別冊 完全図解　周期表　第２版．ニュートンプレス，東京，2010.

2）上村　洸，菅野　暁，田辺行人：配位子場理論とその応用．裳華房，東京，1969.

3）Judd BR: Optical absorption intensities of rare-earth ions. Phys Rev 127 : 750-761, 1962.

4）Ofelt GS: Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. J Chem Phys 37 : 511-520, 1962.

5）Uo M, Okamoto M, Watari F, Tani K, Morita M, Shintani A: Rare earth oxide-containing fluorescent glass filler for composite resin. Dent Mater J 24 : 49-52, 2005.

6）Yamagata S, Hamba Y, Nakanishi K, Abe S, Akasaka T, Ushijima N, Uo M, Iida J, Watari F: Introduction of rare-earth-element-containing ZnO nanoparticles into orthodontic adhesives. Nano Biomedicine 4 : 11-17, 2012.

7）Yamagata S, Iwasaki H, Hamba Y, Nakanishi K, Ushijima N, Abe S, Akasaka T, Watari F, Iida J: An evaluation of fluorescent orthodontic adhesives containing Eu-doped ZnO at room temperature. Nano Biomedicine 5. In press

8）松本和子：希土類蛍光錯体の生体成分分析への応用．Dojin News 116 : 1-7, 2005.

9）Ishizumi A, Kanemitsu Y: Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method. App Phys Lett 86 : 253106-1-253106-3, 2005.

10）Zhen X, Yuan J, Wang Z, Zhang L: Nanosheet-based microspheres of Eu^{3+}-doped ZnO with efficient energy transfer from ZnO to Eu^{3+} at room temperature. Adv Mater 19 : 4510-4514, 2007.

11）Liu Y, Luo W, Li R, Chen X: Spectroscopic evidence of the multiple-site structure of Eu^{3+} ions incorporated in ZnO nanocrystals. Opt Lett 32 : 566-568, 2007.

12）Zhong M, Shan G, Li Y, Wang G, Liu Y: Synthesis and luminescence properties of Eu^{3+}-doped ZnO nanocrystals by a hydrothermal process. Mater Chem Phys 106 : 305-309, 2007.

13）Liu Y, Luo W, Li R, Liu G, Antonio MR, Chen X: Optical Spectroscopy of Eu^{3+} doped ZnO nanocrystals. J Phys Chem C 112 : 686-694, 2008.

14）Zeng X, Yuan J, Zhang L: Synthesis and photoluminescent properties of rare earth doped ZnO hierarchical microspheres. J Phys Chem C 112 : 3503-3508, 2008.

15）Aneesh PM, Jayaraj MK: Red luminescence from hydrothermally synthesized Eu-doped ZnO nanoparticles under visible excitation. Bull Mater Sci 33 : 227-231, 2010.

16）Xu J, Wang N, Wang W: Synthesis and photoluminescence properties of self-assembled Eu-doped ZnO hollow microspheres. Phys Status Solidi A 208 : 2833-2838, 2011.

17）Zeng H, Duan G, Li Y, Yang S, Xu X, Cai W: Blue Luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium process. Adv Funct Mater 20 : 561-572, 2010.