HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	希土類含有イットリアナノ微粒子の歯科材料への応用
Author(s)	宇尾, 基弘; 金森, 敏英; 高橋, 正樹 他
Relation	傾斜機能材料論文集vol24, p.76-81(ISBN978-4-9901902-6-2)
Issue Date	2010
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/44532
Type	book part
File Information	FGM2010_UCFiller_HUSCAP.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

傾斜機能材料論文集 vol24, p.76-81, 2010 (ISBN978-4-9901902-6-2)

希土類含有イットリアナノ微粒子の歯科材料への応用

宇尾基弘[1)]，金森敏英[1)]，高橋正樹[1)]，亘理文夫[1)]，曽我公平[2)]，向後保雄[2)]

1) 北海道大学大学院歯学研究科　2)東京理科大学材料工学科

Application of Rare Earth containing Yttria Nano-particles for Dental Materials

Motohiro UO[1)]，Toshihide KANAMORI[1)]，Masaki TAKAHASHI[1)]，Fumio WATARI[1)]

Kohei SOGA[2)], Yasuo KOGO[2)]

1) Biomedical Materials and Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido, Japan

2) Materials Science and Technology, Tokyo University of Science, Noda, Japan

Rare earth doped Y_2O_3 particles (Y_2O_3:RE) are known to emit blue VIS light under near infrared (NIR) excitation by an upconversion process. In this study, Y_2O_3:RE was prepared and applied for the composite resin (CR). Y_2O_3:RE contained CR was well cured with NIR irradiation and its Vickers hardness was higher than the CR with commercial spherical silica fillers. Also, Y_2O_3:RE contained dental fisher sealant showed good hardness and high visibility under UV irradiation. Thus, the feasibility of Y_2O_3:RE as the filler of dental CR and sealant was suggested.

1. 緒言

1-1　歯科用コンポジットレジンとフィッシャーシーラント

歯科用コンポジットレジン（CR）はレジンに耐摩耗性や審美性を向上させるため、ガラスフィラーを混合した複合材料であり、歯質の充填修復に広く使用されている。CR にはその重合方式に化学重合と光重合の二種類があるが、現在では操作性の高さから光重合型 CR が多く用いられている。光重合開始剤は特定の波長の光を吸収してラジカルを発生し、レジンモノマーの重合を促進する物質である。古くは、紫外光重合型のベンゾインメチルエーテルなどが用いられていたが、紫外光の生体への為害性や低い透過性から、現在では主として青色光で作用するカンファーキノンなどが使用されている。光重合型 CR の重点に置いては、光照射器の有効深度が 2～3 mm 程度であり、深い窩洞においては 2 mm 以下の充填を繰り返す、積層充填が必要とされている。もし光重合を可視光より透過性の高い近赤外光で行うことが可能であれば、重合可能深度を増加させ、より深い窩洞を一度に充填できる可能性があるが、エネルギーの低い近赤外光で作用する光重合開始剤は現存しない。

他方、フィッシャーシーラントとは齲蝕になりやすい小窩や裂溝を、あらかじめ CR やグラスアイオノマーセメントなどの充填材で薄く被覆することでプラークの付着を抑制し、齲蝕を予防する材料である。特に小児に多く用いられるが、咬耗により数ヶ月で損耗するため定期的な検査と再被覆を必要とする。近年の充填材は審美性に優れているため、この検査の際に被覆部位の確認が容易ではなく、蛍光などによって目視的に確認を容易にする方法が望まれている。

1-2　アップコンバージョン発光

アップコンバージョン（UC）発光現象とは、ホスト材料中にドープされた希土類イオンの離散的な 4f エネルギー準位を利用して多段階励起させることにより、励起光として用いた近赤外光などの長波長光を可視光などのより短波長の光に変換する現象である。これは希土類に特有の現象であり、生体内の可視化技術であるバイオイメージングや、次世代の 3 次元ディスプレイなど多くのイメージングデバイスへの応用が期待されている。バルク体において観測される UC 発光の主な機構は、Fig.1 に示すように ESA（excited state absorption：励起状態吸収）と APTE（addition de photons par transfert d'energie：エネルギー移動による光子添加）の 2 つが提唱されている [1)]。UC 発光現象は、無機物ホスト中にドープする希土類イオン種や、多種の希土類イオンを組み合わせることによって発光波長を制御することが可能である。例えば無機ホストとして Y_2O_3 粒子を用いて 980 nm の励起光によって、希土類イオンである Yb^{3+}, Tm^{3+}をドープすると 450、480 nm 近傍の UC 発光、Er^{3+}をドープすると 530～550 nm 付近の UC 発光、Yb^{3+}, Er^{3+}をドープすると 660 nm 近傍の UC 発光を示すと報告されている [2, 3)]。多くのホスト材料では励起準位から ESA などによるより上準位への励起よりも、多フォノン緩和(multi phonon relaxation; MPR)による下準位への緩和がおこるため、明確な UC 発光が得られない。MPR を低減するには、フォノンエネルギーの低いホスト材料を用いる必要があり、そのようなホストとしてハロゲン化物やイットリア(Y_2O_3)がある。

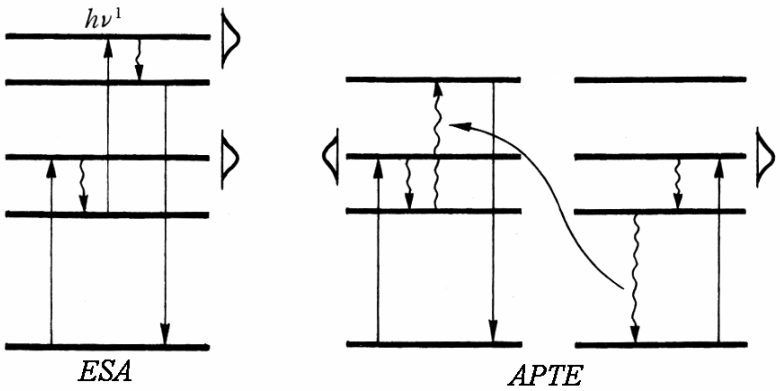

Fig.1　Excitation and emission mechanism of UC[1)]

1-3　研究の目的

適切な UC 発光粒子を CR 用フィラーとして使用することにより、照射した近赤外光を CR 内で可視光に変換し、光重合開始剤を作動させることが可能になると考えられる。著者らは過去に希土類含有イットリア微粒子を CR 用フィラーとして使用し、近赤外光照射により重合が可能であることを示している [4)]。本研究では近赤外光照射下での重合深度と硬さの関係を調査した。また希土類含有イットリア微粒子は MPR による緩和が少なく、紫外・可視励起による通常の蛍光においても効率が高いと考えられるため、これをフィッ

シャーシーラント用粉末として使用し、シーラントに紫外光照射による蛍光視認性を付与することを試みた。

2. 実験方法

2-1　希土類含有イットリア微粒子の作製

硝酸イットリウム（12mmol）とエルビウム(Er), ツリウム(Tm)およびイッテルビウム(Yb)の硝酸塩（0.03mmol 以下）を蒸留水 100ml に溶解した溶液を尿素溶液(1.2mol/200ml)に添加し、90℃で 90 分間攪拌して白色の沈殿物を得た。これを遠心分離・洗浄し、大気中 1200 ℃で 1 時間焼成して、希土類含有イットリア微粒子を得た。得られた微粒子の UC 発光スペクトルを 980nm の半導体レーザー（RLTMDL-980, Roithner Lasertechnik; 50mW）および分光器を用いて測定した。シーラント用微粒子には希土類としてユーロピウム(Eu)を用い、上記と同様の方法で作製した。

2-2　近赤外重合 CR の作製と物性測定

Bis-GMA(Bis-phenol A glycidylmethacrylate)と TEGDMA(tryethyleneglycol dimethacrylate)を重量比 2 : 1 で混合し、光重合開始剤であるカンファーキノン(CQ)を 1 wt%添加してベースモノマーとした。このベースモノマーに上記イットリア微粒子を 30～70wt%となるようメノウ乳鉢で混合・脱泡後に、直径 4mm のプラスチック円筒型に充填して上下面をカバーガラスで圧接し、980nm の半導体レーザー（同上，500mW, ファイバー径 100μm）を 2～30 分照射して重合物を作製した。得られた重合物は未重合レジンをエタノールで洗浄後、ポリエステル樹脂に包埋・切断・研磨して内部の SEM 観察とビッカース硬さ測定（荷重 200g）を行った。

2-3　フィッシャーシーラントへの希土類含有イットリア微粒子の添加

フィッシャーシーラントに用いられる市販グラスアイオノマーセメント（Fuji III, (株)ジーシー）の粉末の 25～75wt%を Eu 含有イットリア微粒子に置換し、通法に従って練和し円筒状モールド（直径 6mm、厚さ 1mm）に充填・硬化させた。得られた硬化体の SEM 観察とビッカース硬さ測定を行った。また同様に練和したペーストをヒト抜去大臼歯の裂溝に塗布し、近紫外光照射による蛍光視認性を評価した。照射光源には発光波長 385nm の LED を使用した。

3. 結果及び考察

3-1　希土類含有イットリア微粒子の特性

得られたイットリア微粒子の SEM 写真を図 2 に示す。乾燥後(Fig.2(a))は球状で粒径約 100nm の均一な粒子が得られ、1200℃×1 時間大気焼成後(b)は若干収縮し、70nm 程度の多面体になった。この粒径はドープする希土類によらず一定であった。

Er ドープ、Er･Yb 共ドープ、Tm･Yb 共ドープした試料の 980nm 励起での UC 発光スペ

クトルを Fig.3 に示す。Er ドープ系では 560nm 付近を中心とした明瞭な緑色域の発光が認められている。Er 単独ドープに比べて Er･Yb 共ドープの場合はスペクトルの形状に変化はないが、強度が高くなっており、これは Yb→Er のエネルギー移動によるものと推測された。また Tm･Yb 共ドープの場合には 490nm を中心とした青色域の発光が認められ、作製した希土類含有イットリア微粒子が UC 発光体として有効であることが判明した。

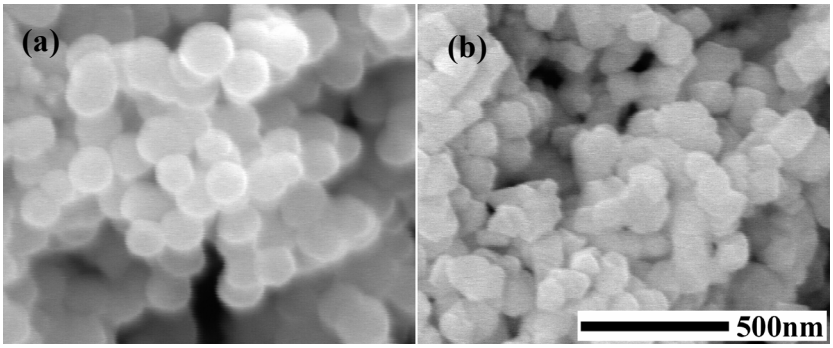

Fig.2　SEM images of Y_2O_3:RE particles; (a)dried, (b)calcined

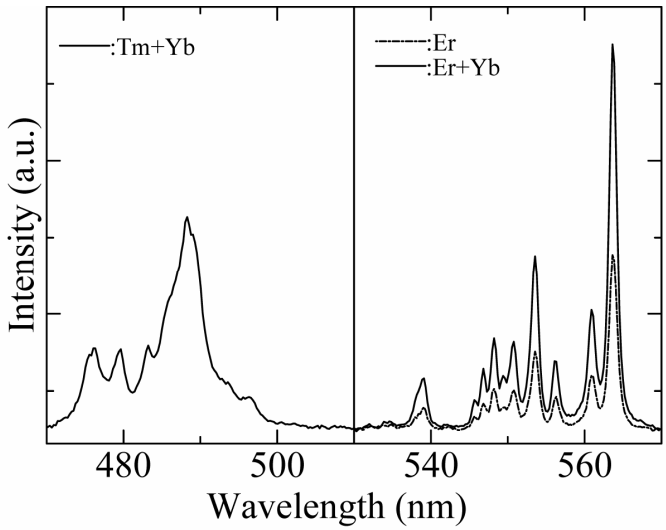

Fig.3　UC emission spectra of Y_2O_3:RE particles;（excited at 980nm）

3-2　UC 発光イットリア添加 CR の近赤外光重合特性

Fig.4 はイットリア添加 CR に 980nm の近赤外光を照射させた硬化物断面で表面から内部に向かってビッカース硬さの変化を調べた結果を示す。フィラーを 50wt%に固定して照射時間を変化させた場合（Fig.4(a)）では、照射時間の増加に従って深部の硬さが向上し、重合が深部まで進行していることが分かる。試料表層 1mm 程度の硬さは NIR 照射 10 分でほぼ一定となり、重合が完了していると判断されることから、照射時間を 10 分に固定してフィラー濃度を変化させた結果（Fig.4(b)）では、フィラー濃度の上昇とともに単調に硬さが増加していることが分かる。

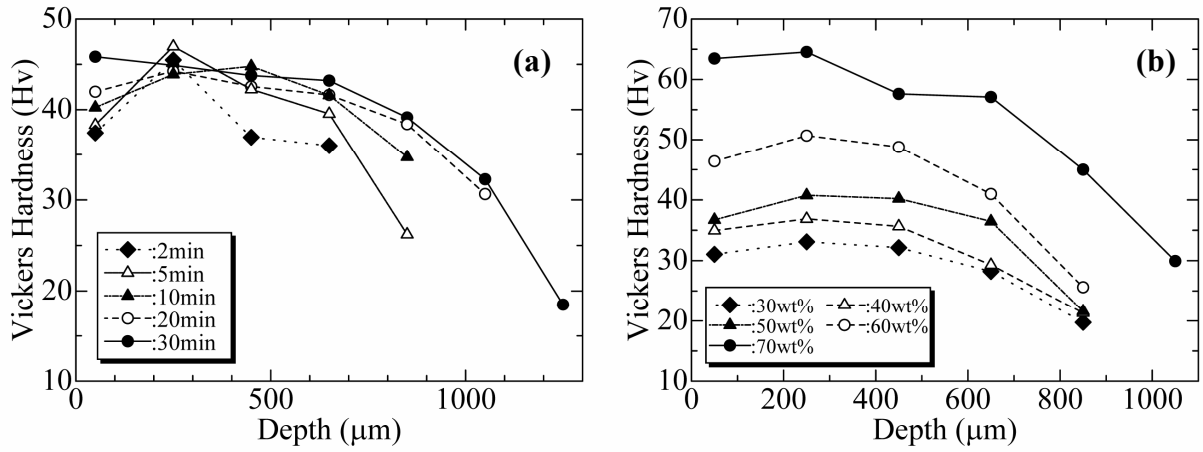

Fig.4　Depth dependence of the Vickers hardness of NIR cured Y_2O_3:RE contained CR.
(a):cureing time dependence（filler=50wt%）　(b):filler content dependence (cure=10mins)

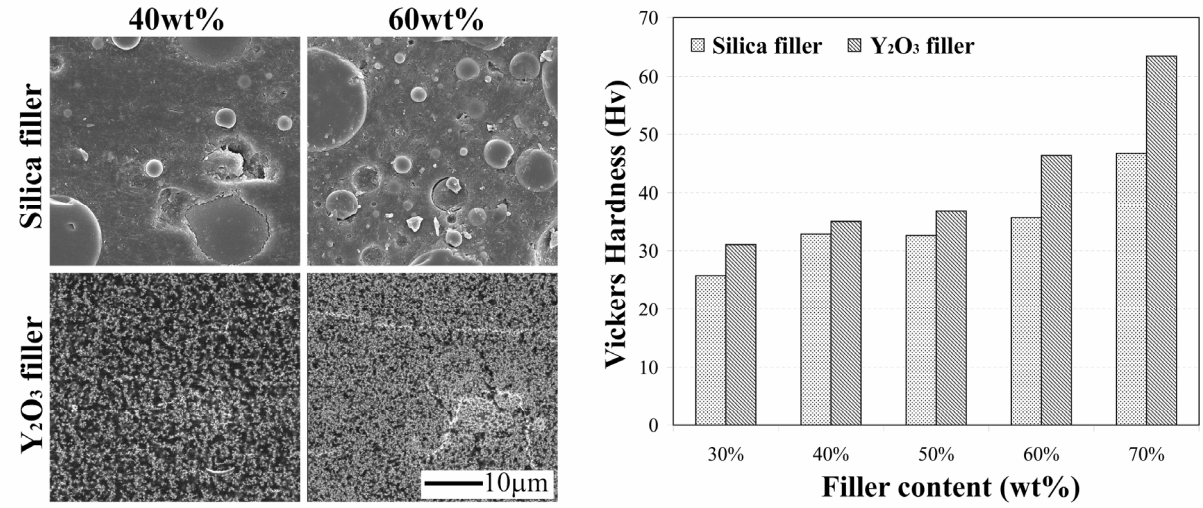

Fig.5 Comparison in SEM images and Vickers hardness of Y_2O_3:RE contained CR and commercial spherical silica filler contained CR.

イットリア添加 CR の構造と硬さを市販の球状シリカフィラー（龍森 MSR-8020；平均粒径 12μm）を用いた場合と比較した結果が Fig.5 である。本研究で得たイットリアフィラーが市販シリカフィラーに比べて極めて微粒であり、同じフィラー濃度での硬さもイットリアの方が高いことが分かった。一般に微粒のフィラーは CR 中に高濃度で添加することが可能であり、CR の硬さや耐摩耗性向上に寄与すると考えられている。従って本研究で作製したイットリアフィラーも CR 用フィラーとして有用と考えられた。

3-3　Eu 含有イットリア微粒子混合シーラントの特性

市販シーラントに所定量の Eu 含有イットリア微粒子を混合した場合の硬さを Fig.6(a)に示す。イットリア添加量の増大とともに硬さが低下しており、市販シーラント（置換 0%）

の硬さより低い。これはイットリアの理論密度が 5.0g/cm^3 であり、シーラントのガラス粉末（約 2.2g/cm^3）に比べて高いため、ガラス粉末の一部を同重量のイットリアで置換することで、粉／液の体積比が減少したためと推測される。Eu 含有イットリアを 50%含むシーラントは FIg.6(b)のように紫外光照射下で明瞭な発光を示し、口腔内でシーラントの視認性を高めることに寄与すると考えられた。著者らは以前に Eu 含有 CR 用ガラスフィラーについて報告しているが [5]、本研究のイットリア微粒子は破砕型のガラス粉末より混合性に優れ、また酸化ユーロピウムは白色であり、シーラントの色調を変化させないことから、シーラントの審美性や流動性を維持しつつ、口腔内での視認性向上に有効と考えられた。

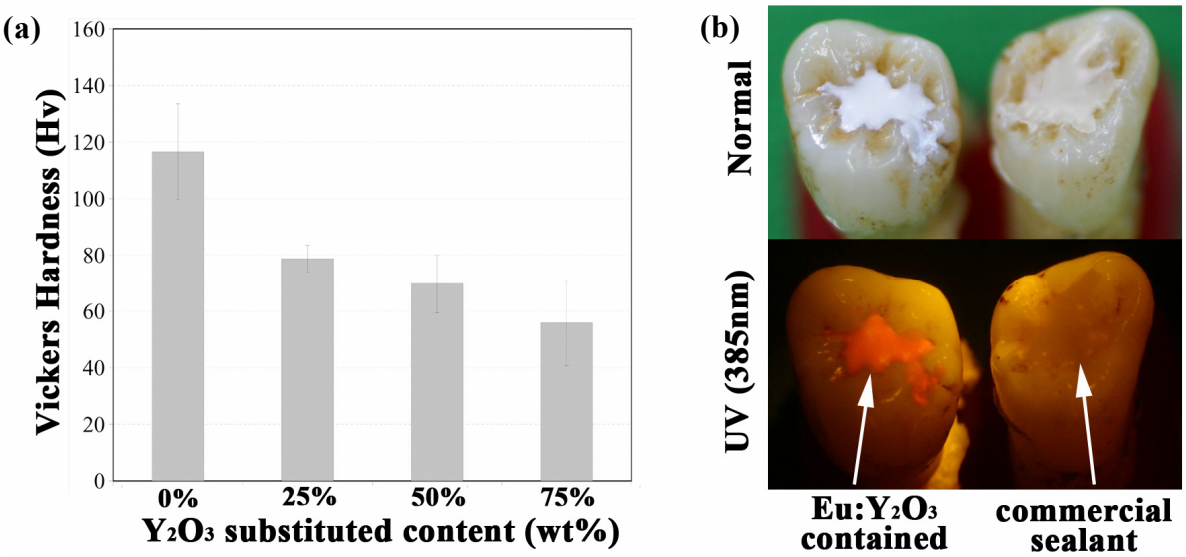

Fig.6　Vickers hardness and fluorescence (excited at 385nm) of Y_2O_3:Eu contained sealant.

4.　結言

本研究では希土類含有イットリア微粒子を作製し、歯科用 CR およびシーラントへの応用を試みた。Tm･Yb 添加イットリアは近赤外光照射で明瞭な青色の UC 発光を示し、コレを利用して近赤外光で試作 CR を光重合させることが可能であった。得られた CR は十分な硬さを示した。Eu 添加イットリアは歯科用シーラントの粉末として良好な硬さと紫外光照射での明確な蛍光視認性を示した。以上より、希土類含有イットリア微粒子が歯科材料として有用であることが示唆された。

参考文献

1)　足立吟也　編　希土類の科学　化学同人　（1999）

2)　D.Matsuura, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4526（2002）

3)　K. Soga *et.al., J. Appl. Phys.*, **93**, 2946（2003）

4)　M.Uo *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 551（2009）

5)　M. Uo *et al.*, *Dent. Mater. J.*, **24**, 42 (2005)