

# 歯科用セラミックスへの超短パルスレーザーによる マイクロアブレーションの応用

東京科学大学 大学院医歯学総合研究科 口腔デバイス・マテリアル学分野  
教授 猪越 正直

(2021 年度 一般研究開発助成 AF-2021208-B2)

キーワード：フェムト秒レーザー，ジルコニア，二ケイ酸リチウムガラス

## 1. 研究の目的と背景

近年、歯科用修復物に用いられる金やパラジウムといった金属の価格の高騰と、歯科用金属によるアレルギーの問題から、金属の代替材料となるセラミックス（二ケイ酸リチウムガラス、ジルコニア）を用いた歯科用修復物が使用されている。セラミックスのみを用いて製作した歯科用修復物はオールセラミック修復物と呼ばれ、特に欧米では前歯部・臼歯部における修復材料の第一選択となっている。これらのオールセラミック修復物は、良好な審美性と高い生体親和性から、患者の満足度が得られるようになってきている。

オールセラミック修復物は、金属に比べると強度が低い場合があるものの、オールセラミック修復物と歯質を接着性レジンセメントにて一体化させることにより、長期に安定した予後が得られることが明らかとなっている<sup>1)</sup>。オールセラミック修復物に対して安定した接着を得るためには機械的嵌合のための前処理が重要であり、二ケイ酸リチウムガラスに対してはフッ化水素酸による酸処理（エッチング）またはサンドブラスト処理、ジルコニアに対してはサンドブラスト処理を行う必要がある。しかし近年、これらの機械的嵌合のための前処理が、オールセラミック修復物の強度を低下させる恐れがあることが報告されている。例えば、二ケイ酸リチウムガラスに対するフッ化水素酸によるエッチング、サンドブラスト処理は、その強度を低下させる<sup>2)</sup>。また、筆者らは、透光性を高めた 6 mol% イットリア含有高透光性ジルコニアにおいては、サンドブラスト処理により強度が低下することを明らかにした<sup>3)</sup>。

これらの前処理に変わる方法として、筆者は、超短パルスレーザー、特にフェムト秒レーザーによる表面処理の適用を考えた。フェムト秒レーザーによる表面処理はアブレーションとも呼ばれ、サンドブラスト処理と違って金属、半導体、絶縁体に対してマイクロクラックの発生を起こすことなく表面への微細構造の付与が可能である。しかし、歯科用オールセラミック修復物に対してフェムト秒レーザーによるマイクロアブレーションを施すにあたっての最適な設定条件や、フェムト秒レーザーによるマイクロアブレーションがオールセラミック修復物に用いられる二ケイ酸リチウムガラスや高透光性ジルコニアの微細構造、表面粗さ、歯質接着性レジンセメントへの接着強度に与える影響は全く明らかとなっていない。

本研究では、代表的な歯科用セラミックスである二ケイ酸リチウムガラスと高透光性ジルコニアに対して、①フェムト秒レーザーを用いたマイクロアブレーションを行う上で最適な処理条件を検討し、②二ケイ酸リチウムガラスや高透光性ジルコニアの微細構造、表面粗さ、歯質接着性レジンセメントへの接着強度に与える影響について明らかにすることを目的とする。

## 2. 実験方法

### 2・1 試料作製

本研究では、以下の 2 種類のセラミックスを対象とした：二ケイ酸リチウムガラスセラミックス（IPS e.max CAD HT、Ivoclar）および高透光性ジルコニアセラミックス（6Y-PSZ：KATANA Zirconia UTML、クラレノリタケデンタル）。両材料ともに、完全に焼結された 14×14×2.2 mm の正方形試料を作製した<sup>4,5)</sup>。

### 2・2 フェムト秒レーザー照射条件の予備的検討

二ケイ酸リチウムガラスセラミックスおよび高透光性ジルコニアへの最適なレーザー処理条件を検討するために、フェムト秒レーザー（FL: Pharos、Light Conversion Inc.）を用いた。以下のレーザー照射条件で試験を実施した：ドットパターン処理：ピークフルエンス ( $F_{\text{peak}}$ ) 2、4、8 J/cm<sup>2</sup>、および照射回数 (N) 5、10、20、40 ショット。クロスラインパターン処理： $F_{\text{peak}}$  2、4、8、10 J/cm<sup>2</sup>、および等価照射回数 ( $N_{\text{eq}}$ ) 5、10、20、40 ショット。本項目で記載の内容は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

### 2・3 フェムト秒レーザー照射条件

予備的検討の結果に基づき、以下の表面処理条件を評価対象とした：

1. 焼結したまま：表面無処理。
2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>サンドブラスト：50 μm アルミナ粒子（Heracus Kulzer）を用い、0.2 MPa で 10 秒間サンドブラスト。
3. FL 照射（ドットパターン）：ライン間隔 14、20、40 μm で 3 種類のドットパターン照射を実施。
4. FL 照射（クロスラインパターン）：ライン間隔 20 および 40 μm で 2 種類のクロスラインパターン照射を実施。FL 照射条件の詳細は、表 1 および表 2 に示す。

ドットパターンにおける 3 種類の処理部位の間隔は以下のように選定した：

・14 μm 間隔：直径 20 μm のドットが重なり合う状態で試

料表面全体を処理する。

- ・ 20  $\mu\text{m}$  間隔：ドット同士がわずかに重なり合う。
- ・ 40  $\mu\text{m}$  間隔：ドット同士が明確に離れている。

なお、クロスラインパターンでは、20  $\mu\text{m}$  では加工部同士がわずかに重なり合い、40  $\mu\text{m}$  では加工部同士が重ならないため、これら2種の条件を選定した。本項目で記載の内容は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

## 2・4 表面粗さの測定

表面粗さは、三次元共焦点レーザ顕微鏡（LEXT OLS4100、オリンパス）を用いて倍率 50 倍で測定した。さらに、ProfilomOnline（Filmetrics）を用い、カットオフ値 80  $\mu\text{m}$  で粗さパラメータ Sa および Ra を算出した。本項目で記載の内容は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

## 2・5 微細構造解析

走査電子顕微鏡（SEM）による微細構造解析を行った。観察前に、オスミウムコーター（Neoc-STB、明和フォーシス）を用いて試料表面をコーティングし、フィールドエミッション型走査電子顕微鏡（FEG-SEM、JSM-6701F、日本電子）により加速電圧 5 kV で観察した。本項目で記載の内容は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

## 2・6 剪断接着強さ

6Y-PSZ（KATANA Zirconia UTML、クラレノリタケデンタル）および二ケイ酸リチウムガラスセラミックス（IPS e.max CAD、Ivoclar）の完全焼結板状試料（12 × 12 × 1.2 mm）を用意し、それぞれの表面をサンドブラスト処理、FL 照射、またはモノボンド エッチ&プライム（二ケイ酸リチウムガラス試料のみ）によって処理した。

6Y-PSZ および二ケイ酸リチウムガラス試料は、以下の5群に分けて評価した（各群 n = 20）：

Control：焼結のみで表面処理なし

Dot20：20  $\mu\text{m}$  ドットパターンによる FL 照射

Dot40：40  $\mu\text{m}$  ドットパターンによる FL 照射

CL20：20  $\mu\text{m}$  クロスラインパターンによる FL 照射

CL40：40  $\mu\text{m}$  クロスラインパターンによる FL 照射

上記表面処理後に、プライマー（Clearfil Ceramic Primer Plus、クラレノリタケデンタル）およびレジンセメント（Panavia V5、クラレノリタケデンタル）を用いて接着操作を行った。プライマーは、メーカー指示に準拠し、試料表面に 10 秒間塗布し、3 ウェイシリンジにて十分に乾燥させた。次に、直径 2.3 mm × 高さ 2.5 mm の接着性レジンセメントを成形用モールド（Bonding Mold Insert、Ultradent Products）を用いて円柱状に築盛し、可視光（G-Light Prima II、ジーシー）で 40 秒間光照射した。室温で 30 分間静置した後にモールドから取り外し、37 °C の超純水中で 24 時間保存した。

その後、試料を以下の2群に分けた（n = 10）：

- 1) 24 時間群：24 時間の水中保存後、直ちに剪断接着試験を実施

- 2) サーマルサイクル群（TC 群）：5°C と 55°C の水槽間で 1 万回のサーマルサイクル処理を実施（各温度における係留時間 30 秒、間隔 2 秒、装置：K178-08、東京技研）後、剪断接着試験を実施。

剪断接着強度は、クロスヘッドスピード 1 mm/分で万能試験機（EZ-LX、島津製作所）を使用して測定した。サーマルサイクル中に試験片が破断した場合は、pre-test failure（PTF）として記録し、その強度はその後の統計分析では 0 MPa として扱い、各グループの平均剪断接着強度を算出した。さらに、各グループの生存率は、PTF を経験せずに接着強度試験を無事に完了した試験片の割合に基づいて決定した。

剪断接着試験後、破断面を光学顕微鏡（Stemi 305、ZEISS）で観察した。データは、先行研究に従って線形混合効果モデル（ $\alpha = 0.05$  ; R4.1.2、R Foundation for Statistical Computing）を用いて統計的に解析した。本項目で記載の内容の一部は、以下の文献で報告済みである<sup>5)</sup>。

## 3. 実験結果

### 3・1 フェムト秒レーザー照射条件の予備的検討

アブレーションプロファイル（除去形状）は、ピークフルエンス（ $F_{\text{peak}}$ ）とレーザー照射回数の両方に依存する。照射パラメータは、二ケイ酸リチウムガラスとジルコニアで加工面積および深さが類似するように選定されており、加工径および深さはそれぞれ約 20  $\mu\text{m}$  および約 7  $\mu\text{m}$  であった。

ドットパターン照射では、二ケイ酸リチウムガラスに対して 8 J/cm<sup>2</sup>・10 ショットの条件で処理面積は約 420  $\mu\text{m}^2$  であった。一方、高透光性ジルコニアに対しては、4 J/cm<sup>2</sup>・20 ショットの条件で約 400  $\mu\text{m}^2$  の処理面積が得られた。さらに、二ケイ酸リチウムガラスでは 8 J/cm<sup>2</sup>・10 ショットにより加工深さは 6.3  $\mu\text{m}$ 、高透光性ジルコニアでは 4 J/cm<sup>2</sup>・20 ショットにより 7.4  $\mu\text{m}$  の深さが得られた。2 種類のセラミックスに対して、単位面積あたりの総エネルギー入力（ $F_{\text{peak}} \times N$ ）は同じく 80 J/cm<sup>2</sup> に設定した。

表 1 フェムト秒レーザーによるドットパターン加工での照射条件\*

パラメータ	IPS e.max CAD	UTML
$f_{\text{rep}}$	10 kHz	10 kHz
波長	1030 nm	1030 nm
パルス幅	290 fs	290 fs
$F_{\text{peak}}$	8 J/cm <sup>2</sup>	4 J/cm <sup>2</sup>
N	10 shots	20 shots
処理面積	25.5 $\mu\text{m}$ × 22.3 $\mu\text{m}$	21.3 $\mu\text{m}$ × 23.6 $\mu\text{m}$
処理深さ	6.3 $\mu\text{m}$	7.4 $\mu\text{m}$

\*: 結果は文献 4 より引用。

表 2 フェムト秒レーザーによるドットパターン加工での照射条件\*

パラメータ	IPS e.max CAD	UTML
f <sub>rep</sub>	10 kHz	10 kHz
波長	1030 nm	1030 nm
パルス幅	290 fs	290 fs
F <sub>peak</sub>	8 J/cm <sup>2</sup>	8 J/cm <sup>2</sup>
N	20 shots	20 shots
処理面積	21.5μm	22.7μm
処理深さ	8.8 μm	7.1 μm

\*: 結果は文献 4 より引用。

### 3・2 表面粗さ

表面粗さ評価の結果は表 3 および表 4 にまとめた。

高透光性ジルコニアでは、CL40 の試験片 (3.04 μm) で最も高い Sa が記録され、コントロールの試験片 (0.21 μm) で最も低い Sa が観察された。二ケイ酸リチウムガラスでは、CL40 の試験片 (4.11 μm) で最も高い表面粗さが観察され、コントロールの試験片 (0.10 μm) で最も低い表面粗さが観察された。

Ra について、高透光性ジルコニアでは、Dot40 の試験片 (2.64 μm) で最も高い Ra が記録され、コントロールの試験片 (0.06 μm) で最も低い Ra が観察された。二ケイ酸リチウムガラスでは、CL40 の試験片 (2.34 μm) で最も高い Ra が記録され、コントロールの試験片 (0.07 μm) で最も低い Ra が観察された。

なお、本内容の一部は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

表 3 表面粗さ Sa (μm) の結果\*

表面処理	IPS e.max CAD	UTML
Control	0.10	0.21
Dot20	1.30	1.69
Dot40	1.55	1.50
CL20	0.97	0.73
CL40	4.11	3.04

\*: 結果は文献 4 より引用。

表 4 表面粗さ Ra (μm) の結果\*

表面処理	IPS e.max CAD	UTML
Control	0.07	0.06
Dot20	0.57	1.40
Dot40	2.13	2.64
CL20	0.66	0.57
CL40	2.34	2.43

\*: 結果は文献 4 より引用。

### 3・3 微細構造解析

走査型電子顕微鏡 (SEM) による微細構造解析の結果、FL 照射を施した二ケイ酸リチウムガラス表面にはマイク

ロクラックは確認されなかった (図 1)。一方で、高透光性ジルコニアでは、FL 照射後の表面にマイクロクラックが認められた (図 2)。また、両種のセラミックスにおいて、ドットパターンでの FL 照射では明瞭なレーザー誘起周期表面構造 (LIPSS) が確認されたが、クロスラインパターンではこの構造は確認されなかった。

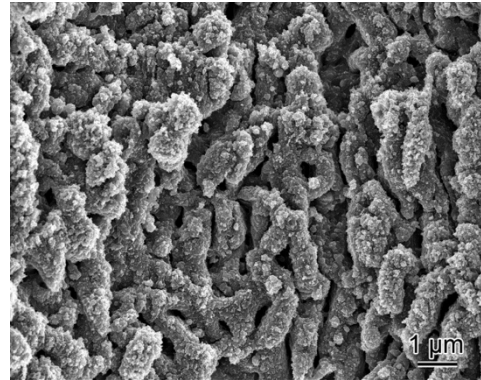


図 1 フェムト秒レーザー加工後の二ケイ酸リチウムガラスの走査電子顕微鏡像。

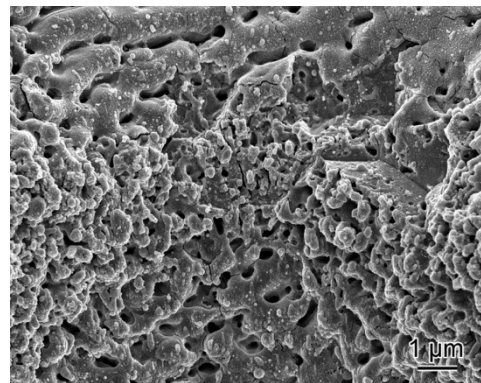


図 2 フェムト秒レーザー加工後の高透光性ジルコニアの走査電子顕微鏡像。

高透光性ジルコニアである KATANA Zirconia UTML (4 J/cm<sup>2</sup>・20 ショット) においては、LIPSS の周期は 1.14 μm と測定された。二ケイ酸リチウムガラスである IPS e.max CAD HT (8 J/cm<sup>2</sup>・10 ショット) では、LIPSS の周期は 1.6 μm であった。

なお、本内容の一部は、以下の文献で報告済みである<sup>4)</sup>。

### 3・4 剪断接着強さ

剪断接着試験の結果を表 4 に示す。サーマルサイクル中に、いくつかの高透光性ジルコニアおよび二ケイ酸リチウムガラス試料で PTF が観察された。24 時間および TC 群の間には有意な差が認められ、すなわち、TC 群の剪断接着強さは、24 時間処理群よりも有意に低かった。さらに、高透光性ジルコニアでは、CL20 の剪断接着強さは 24 時間群で最も高く、CL40 の剪断接着強さは TC 群で最も高かった。二ケイ酸リチウムガラスでは、CL40 でも TC 群で高い剪断接着強さが得られた。なお、本内容の一部は、以下の文献で報告済みである<sup>5)</sup>。

表 5 剪断接着試験の結果 (MPa)\*

表面処理	IPS e.max CAD	UTML
Control 24h	34.6 ± 6.5 ABC	19.1 ± 8.0 Z
Control TC	2.8 ± 5.9 b	0 z
Dot20 24h	32.5 ± 8.5 BCD	44.8 ± 6.2 XY
Dot20 TC	5.5 ± 7.5 a	37.7 ± 10.3 wx
Dot40 24h	26.1 ± 9.3 CD	16.1 ± 2.0 Z
Dot40 TC	0 b	10.6 ± 2.5 y
CL20 24h	22.7 ± 7.9 D	47.6 ± 6.3 X
CL20 TC	2.4 ± 7.6 b	33.8 ± 6.7 wx
CL40 24h	30.8 ± 4.9 BCD	38.6 ± 3.0 Y
CL40 TC	19.6 ± 9.7 a	41.7 ± 5.6 w

\*:文献 5 の結果を引用改変。同一のアルファベットは有意差が無いことを表す。

#### 4. 結論

本研究の結果、歯科用セラミックスである二ケイ酸リチウムガラスと高透光性ジルコニアに対してフェムト秒レーザーによって、ドットパターンとクロスラインパターンを施す場合の適切な照射条件が明らかとなった。また、これらの加工により、二ケイ酸リチウムガラスと高透光性ジルコニアを適切に加工できること、40  $\mu\text{m}$  のクロスラインパターンは、接着性レジンセメントとの接着強度を改善することが明らかとなった。

#### 謝 辞

本研究の実施にあたり、産業技術総合研究所の欠端雅之主任研究員、吉原久美子主任研究員にご助力いただきましたこと、厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) Blatz MB, Vonderheide M, Conejo J. The Effect of Resin Bonding on Long-Term Success of High-Strength Ceramics. J Dent Res. 2018;97:132–9.
- 2) Menees TS, Lawson NC, Beck PR, Burgess JO. Influence of particle abrasion or hydrofluoric acid etching on lithium disilicate flexural strength. J Prosthet Dent. 2014;112:1164–70.
- 3) Inokoshi M, Shimizubata M, Nozaki K, Takagaki T, Yoshihara K, Minakuchi S, et al. Impact of sandblasting on the flexural strength of highly translucent zirconia. J Mech Behav Biomed Mater. 2021;115:104268.
- 4) Inokoshi M, Yoshihara K, Kakehata M, Yashiro H, Nagaoka N, Tonprasong W, et al. Preliminary Study on the Optimization of Femtosecond Laser Treatment on the Surface Morphology of Lithium Disilicate Glass-Ceramics and Highly Translucent Zirconia Ceramics. Materials (Basel). 2022;15.
- 5) Xu K, Inokoshi M, Yoshihara K, Kakehata M, Yashiro H, Takahashi R, et al. Bonding efficacy of highly translucent zirconia and lithium disilicate glass ceramics after femtosecond laser irradiation. J Prosthodont Res. 2025.