

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-90433

(P2018-90433A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C04B 35/486 (2006.01)	C04B 35/486	4C081
A61C 13/083 (2006.01)	A61C 13/083	4C089
A61F 2/28 (2006.01)	A61F 2/28	4C097
A61K 6/027 (2006.01)	A61K 6/027	4C159
A61L 27/10 (2006.01)	A61L 27/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-233814 (P2016-233814)	(71) 出願人	506122327 公立大学法人大阪市立大学 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号
(22) 出願日	平成28年12月1日 (2016.12.1)	(74) 代理人	100124431 弁理士 田中 順也
		(74) 代理人	100174160 弁理士 水谷 馨也
		(72) 発明者	横川 善之 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内
		Fターム(参考)	4C081 AB03 AB04 AB05 AB06 BB01 BB04 CF121 CF152 CF22 CF24 DB07 DC03 DC05 DC06 DC12 EA02 EA04 EA06 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジルコニア焼結体

(57) 【要約】

【課題】

経時的な親水性の低下が効果的に抑制されたジルコニア焼結体を提供する。

【解決手段】

ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーピングされてなる、ジルコニア焼結体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーブされてなる、ジルコニア焼結体。

【請求項 2】

大気圧、25 以下における純水の接触角が、40°以下である、請求項 1 に記載のジルコニア焼結体。

【請求項 3】

酸化イットリウム、希土類酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも 1 種を含んでいる、請求項 1 または 2 に記載のジルコニア焼結体。

10

【請求項 4】

ケイ素及び酸素がドーブされている前記表層の厚みが、0.01 μm ~ 50 μm である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 5】

正方晶構造を有している、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のジルコニア焼結体を含む、歯または骨代替材料。

【請求項 7】

ジルコニア焼結体の表層に、ケイ素及び酸素をドーブする工程を備える、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のジルコニア焼結体の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニア焼結体、当該焼結体の製造方法、及び当該焼結体を利用した歯科材料等に関する。

【背景技術】

【0002】

ジルコニア焼結体は、高強度・高靱性を備えるセラミックスとして知られており、例えば、光ファイバー用接続部品、粉碎ボール、歯科材料、産業機器材料、生活・日用品、樹脂用フィラー材料等に利用されている。

30

【0003】

特に、このようなジルコニア焼結体は、高い機械的強度を有するだけでなく、白く、金属を含んでいないことから、歯の代替用材料（インプラント材料）としての研究・実用化が進められている（非特許文献 1）。例えば、非特許文献 1 には、歯の代替用材料として、酸化イットリウム、酸化セリウムなどを含むジルコニア焼結体を用いたものが開示されている。

【0004】

ジルコニア焼結体を歯の代替用材料として用いるためには、接着剤との親和性などを考慮して、表面の親水性を高める必要がある。ジルコニア焼結体の表面の親水性を高める方法としては、例えば、非特許文献 1 には、過酸化水素水による表面処理、O₂ プラズマによる表面処理、UV 処理などの方法が開示されている。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】ジルコニアのインプラントへの応用の可能性 歯科学報、113(5), 485 - 494 (2013)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、非特許文献 1 に開示されたような従来の表面処理によっては、ジルコニ

50

ア焼結体の表面処理直後の親水性は高められるものの、特に大気中に放置すると、経時的に親水性が著しく低下するという問題がある。

【0007】

このような状況下、本発明は、経時的な親水性の低下が効果的に抑制されたジルコニア焼結体を提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、当該焼結体の製造方法、及び当該焼結体を利用した歯科材料等を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、ジルコニア焼結体の表層にケイ素（Si）及び酸素（O）をドーブすることにより、ジルコニア焼結体に高い親水性を付与でき、さらに、経時的な親水性の低下を効果的に抑制できることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。

【0009】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1．ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーブされてなる、ジルコニア焼結体。

項2．大気圧、25℃以下における純水の接触角が、40°以下である、項1に記載のジルコニア焼結体。

項3．酸化イットリウム、希土類酸化物、アルカリ土類金属酸化物、及び酸化アルミニウムからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいる、項1または2に記載のジルコニア焼結体。

項4．ケイ素及び酸素がドーブされている前記表層の厚みが、0.01μm～50μmである、項1～3のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

項5．正方晶構造を有している、項1～4のいずれかに記載のジルコニア焼結体。

項6．項1～5のいずれかに記載のジルコニア焼結体を含む、歯または骨代替材料。

項7．ジルコニア焼結体の表層に、ケイ素及び酸素をドーブする工程を備える、項1～5のいずれかに記載のジルコニア焼結体の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、ジルコニア焼結体の表層にケイ素（Si）及び酸素（O）がドーブされていることにより、経時的な親水性の低下が効果的に抑制されたジルコニア焼結体を提供することができる。当該ジルコニア焼結体は、歯または骨の代替用材料（例えば、歯科用インプラント材、人工関節など）、光ファイバー用接続部品、粉碎ボール、産業機器材料、生活・日用品、樹脂用フィラー材料などとして、好適に利用し得る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例1で用いたジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブする前）の表層を、SEM/EDSによって観察して得られたグラフである。

【図2】実施例1で得られたジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブした後）の表層を、SEM/EDSによって観察して得られたグラフである。

【図3】実施例1～3のジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブした後）について、製造直後（0日）、3日後、7日後、14日後、21日後の接触角（°）の値を示すグラフである。

【図4】非特許文献1に開示されたジルコニア焼結体表面（過酸化水素水処理（H₂O₂処理））における純水の接触角について、非特許文献1に記載されたグラフから読み取った値を参考値としてプロットしたグラフである。

【図5】非特許文献1に開示されたジルコニア焼結体表面（UV処理（UV））における純水の接触角について、非特許文献1に記載されたグラフから読み取った値を参考値としてプロットしたグラフである。

10

20

30

40

50

【図6】非特許文献1に開示されたジルコニア焼結体表面（ O_2 プラズマ処理（ O_2 Plasma））における純水の接触角について、非特許文献1に記載されたグラフから読み取った値を参考値としてプロットしたグラフである。

【図7】非特許文献1に開示されたジルコニア焼結体表面（未処理（AS））における純水の接触角について、非特許文献1に記載されたグラフから読み取った値を参考値としてプロットしたグラフである。

【図8】実施例4のジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブした後）について、製造直後（0日）、3日後、7日後、14日後、21日後の接触角（ $^\circ$ ）の値を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

【0012】

本発明のジルコニア焼結体は、ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーブされてなることを特徴としている。以下、本発明のジルコニア焼結体、当該焼結体の製造方法、及び当該焼結体の好適な用途について、詳述する。

【0013】

本発明において、ジルコニア焼結体は、ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーブされてなる。すなわち、ジルコニア焼結体の表層部分に、ケイ素（Si）及び酸素（O）を含んでいる。

【0014】

なお、ケイ素及び酸素がドーブされている表層におけるケイ素及び酸素の濃度は、SEM/EDSにより測定される。

20

【0015】

また、本発明のジルコニア焼結体において、ケイ素及び酸素がドーブされている表層の厚みとしては、特に制限されないが、経時的な親水性の低下をより効果的に抑制する観点からは、好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.05\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 程度が挙げられる。

【0016】

本発明のジルコニア焼結体は、酸化イットリウムなどの希土類酸化物、酸化セリウムなどのアルカリ土類金属酸化物、酸化アルミニウムなどの添加剤を含んでもよい。これらの添加剤を含むことにより、ジルコニア焼結体を安定化させることができる。これらの添加剤は、1種類単独で含まれていてもよいし、2種類以上の組み合わせで含まれていてもよい。これらの中でも、酸化イットリウムまたは酸化セリウムを含むことが好ましい。

30

【0017】

本発明のジルコニア焼結体の結晶構造としては、特に制限されないが、機械的強度に優れることから、正方晶構造を備えることが好ましい。

【0018】

本発明のジルコニア焼結体の大気圧、 25°C 下における純水の接触角としては、好ましくは 40° 以下が挙げられる。本発明のジルコニア焼結体においては、ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素がドーブされてなることから、ジルコニア焼結体表面の親水性が効果的に高められており、さらに、このような親水性の経時的な低下（特に、大気中で放置した場合に親水性の低下）が効果的に抑制されている。なお、当該接触角の下限値としては、 0° が挙げられる。当該接触角は、本発明のジルコニア焼結体を製造してから、室温（ 25°C 程度）下、大気中で21日間放置した後においても、 40° 以下であることがより好ましい。

40

【0019】

ジルコニア焼結体の大気圧、 25°C 下における純水の接触角（ $^\circ$ ）の測定方法は、ジルコニア焼結体の表面に、超純水 $10\mu\text{L}$ をシリンジで滴下し、水滴を横方向からデジタルカメラで撮影して、画面上にて水滴の接触角（ $^\circ$ ）を測定した値であり、より具体的な方法は実施例に記載の通りである。

【0020】

50

本発明のジルコニア焼結体の形状及び大きさとしては、特に制限されず、ジルコニア焼結体の用途に応じて、適宜設計することができる。

【0021】

このため、本発明のジルコニア焼結体は、歯または骨の代替用材料（例えば、歯科用インプラント材、人工関節など）、光ファイバー用接続部品、粉碎ボール、産業機器材料、生活・日用品、樹脂用フィラー材料などとして、好適に利用し得る。

【0022】

例えば、従来 of ジルコニア焼結体製の歯科用インプラント材においては、表面の親水性が低く、接着剤が付きにくいという問題を有しているが、本発明のジルコニア焼結体においては、表面の親水性が高められているため、本発明のジルコニア焼結体を歯科用インプラント材に用いることにより、接着剤との親和性に優れ、例えば土台となる部分との接着を好適に行うことができる。

10

【0023】

本発明のジルコニア焼結体は、ジルコニア焼結体の表層に、ケイ素及び酸素をドーブする工程を備える方法により好適に製造することができる。ケイ素及び酸素をドーブする方法としては、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。ケイ素及び酸素をドーブする方法の具体例としては、スパッタリング法などが挙げられる。例えば、スパッタリング法を採用する場合には、ターゲットとしてシリコンウェハを用いて、酸素ガスを含む不活性ガス下において、ジルコニア焼結体の表面にケイ素及び酸素をドーブさせることができる。不活性ガス中の酸素ガスの割合としては、特に制限されないが、好ましくは O_2 分圧が 1% ~ 20% であることが好ましく、2% ~ 15% であることがより好ましい。また、不活性ガスとしては、アルゴンガスが好ましい。

20

【0024】

ケイ素及び酸素をドーブするジルコニア焼結体としては、市販品を使用することもできるし、ジルコニア (ZrO_2) を焼結することによって、好適に製造することができる。ジルコニアの焼結前に、所望の形状に成形しておくことにより、ジルコニア焼結体の用途に応じた形状とすることができる。

【0025】

なお、ケイ素及び酸素をドーブするジルコニア焼結体に、前述のように、酸化イットリウムなどの希土類酸化物、酸化セリウムなどのアルカリ土類金属酸化物、酸化アルミニウムなどの添加剤が含まれていてもよい。これらの添加剤の含有量については、前述の通りである。

30

【実施例】

【0026】

以下の実施例において本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0027】

(実施例1)

イットリア安定化ジルコニア（東ソー株式会社製の 8Y-TZP）を直径 10 mm の円盤状に成形し、大気中、1350 で 2 時間焼結して、ジルコニア焼結体を調製した。なお、表面研磨は行わなかった。次に、RF マグネトロンスパッタリング装置（グリーンテック製）を用い、シリコンウェハ（Si 純度 5N）をターゲットとして用い、高周波電力：100W、スパッタリングガス：Ar ガス (O_2 分圧 5%)、ガス圧：5 mmTorr、スパッタリング時間：1 時間、イットリア安定化ジルコニアとシリコンウェハとの距離：60 mm の条件で、ジルコニア焼結体の表層にケイ素 (Si) 及び酸素 (O) をドーブした。このとき、ジルコニア焼結体として、3 つの試料 1 ~ 3 について、同じ条件でケイ素と酸素をドーブした。

40

【0028】

<SEM/EDS 分析>

実施例 1 で用いたジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブする前）と、実施例 1 で

50

得られたジルコニア焼結体（ケイ素及び酸素をドーブした後）の表層を、それぞれ、SEM/EDSによって観察した。この観察によって得られたZr、Si、及びOのピーク強度（Counts）とエネルギー（keV）との関係を示すグラフを図1、2に示す。なお、図1は、ケイ素及び酸素をドーブする前のジルコニア焼結体についてのグラフであり、図2は、ケイ素及び酸素をドーブした後のジルコニア焼結体についてのグラフである。

【0029】

（実施例2）

スパッタリングガスとして、Arガス（O₂分圧5%）の代わりに、Arガス（O₂分圧8%）を用いたこと以外は、実施性1と同様にして、ジルコニア焼結体の表層にケイ素（Si）及び酸素（O）をドーブした。

10

【0030】

（実施例3）

スパッタリングガスとして、Arガス（O₂分圧5%）の代わりに、Arガス（O₂分圧10%）を用いたこと以外は、実施性1と同様にして、ジルコニア焼結体の表層にケイ素（Si）及び酸素（O）をドーブした。

【0031】

< 純水の接触角の経時的変化 >

実施例1～3で得られたジルコニア焼結体の表面に、超純水（MilliQ水、Millipore製（Direct-A UVから採取）10μLをシリンジで滴下し、水滴を横方向からデジタルカメラで撮影して、画面上にて水滴の接触角（°）を測定した。実施例1～3でジルコニア焼結体を製造した直後（0日間）、室温（25程度）下、大気中で3日間、7日間、14日間、21日間放置したものについて、同様にして接触角を測定して、接触角の経時的変化を評価した。なお、実施例1～3においては、それぞれ、試料1～3から得られたジルコニア焼結体の接触角の値を測定し、平均値、標準偏差、及び標準誤差を求めた。結果を表1～3、及び図3のグラフに示す。

20

【0032】

また、図4～図7には、非特許文献1に記載されたグラフから読み取った値（図4：過酸化水素水処理（H₂O₂処理）、図5：UV処理（UV）、図6：O₂プラズマ処理（O₂Plasma）、図7：未処理（AS））を参考値としてプロットした。非特許文献1においては、東ソー株式会社製のイットリア安定化ジルコニア（8Y-TZP）を1350で2時間、大気中で焼成して得られたジルコニア焼結体の表面を、アルミナ（150μm）でサンドブラストした後、化学エッチング（フッ酸HF47%、15分間）処理したものについて、純水の接触角が評価されている。

30

【0033】

【表1】

O ₂ 分圧5%		放置期間				
		0日	3日	7日	14日	21日
接 触 角 （ ° ）	試料1	0	13.6	17.6	20.0	23.1
	試料2	0	13.2	14.3	17.5	27.0
	試料3	0	14.1	22.6	24.0	28.1
	平均値	0	13.6	18.2	20.5	26.1
	標準偏差	0	0.4	3.4	2.7	2.1
	標準誤差	0	0.2	2.0	1.5	1.2

40

【0034】

【表 2】

O ₂ 分圧8%		放置期間				
		0日	3日	7日	14日	21日
接 触 角 (°)	試料1	0	17.1	17.6	24.6	28.7
	試料2	0	15.7	23.8	28.4	35.0
	試料3	0	17.8	23.0	26.0	30.2
	平均値	0	16.9	21.5	26.3	31.3
	標準偏差	0	0.9	2.8	1.6	2.7
	標準誤差	0	0.5	1.6	0.9	1.6

【0035】

10

【表 3】

O ₂ 分圧10%		放置期間				
		0日	3日	7日	14日	21日
接 触 角 (°)	試料1	0	20.8	28.1	30.3	32.8
	試料2	0	14.3	25.2	28.1	35.1
	試料3	0	22.2	31.0	32.4	38.3
	平均値	0	19.1	28.1	30.3	35.4
	標準偏差	0	3.4	2.4	1.8	2.3
	標準誤差	0	2.0	1.4	1.0	1.3

【0036】

20

図4～7に示されるグラフから明らかな通り、非特許文献1に開示された結果では、ジルコニア焼結体の表面を、過酸化水素水処理、UV処理、O₂プラズマ処理した場合には、未処理の場合に比して、大気中で放置した場合の親水性の低下が抑制されているものの、14日後には接触角が50°～80°程度となり、21日後には70°～90°程度にまで接触角が大きくなっており、経時的に親水性が大きく劣化していることが分かる。

【0037】

これに対して、図3に示されるグラフから明らかな通り、ジルコニア焼結体の表層にケイ素及び酸素をドーブした実施例1～3のジルコニア焼結体においては、大気中において、21日間放置した場合にも、純水の接触角が40°未満であり、経時的な親水性の低下が効果的に抑制されていた。

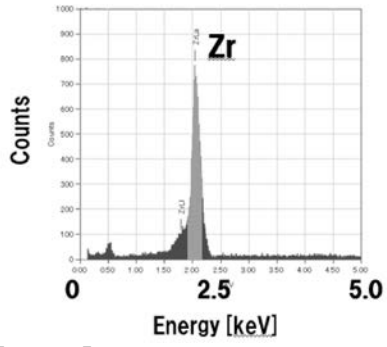
30

【0038】

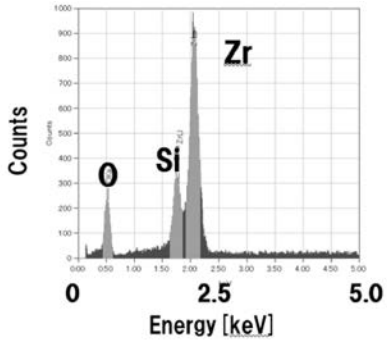
(実施例4)

スパッタリングガスとして、Arガス(O₂分圧5%)の代わりに、Arガス(O₂分圧2%)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、ジルコニア焼結体の表層にケイ素(Si)及び酸素(O)をドーブした。脱気した袋の中で3日間保存した後、実施例1～3と同様にして、純水の接触角の経時変化を測定した。なお、実施例4においては、1つの試料について、測定を行った。結果を図8のグラフに示す。図8に示されるグラフから明らかな通り、O₂分圧が2%であっても、経時的な親水性の低下が効果的に抑制されていた。

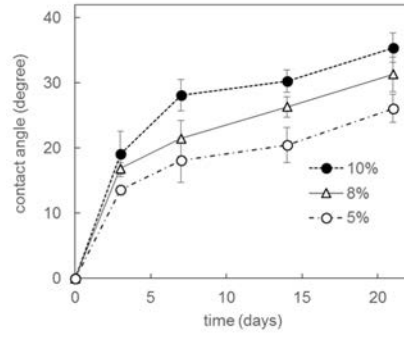
【 図 1 】



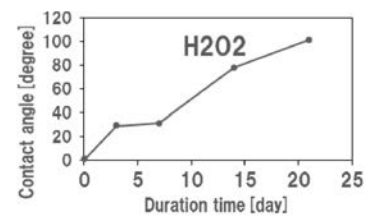
【 図 2 】



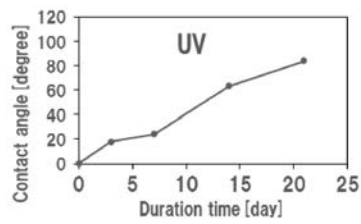
【 図 3 】



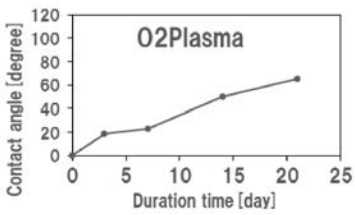
【 図 4 】



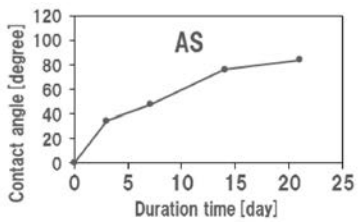
【 図 5 】



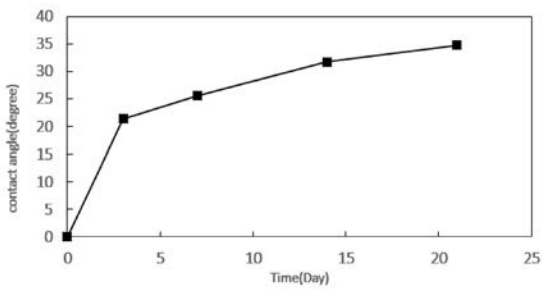
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
A 6 1 L 27/42 (2006.01) A 6 1 L 27/42

Fターム(参考) 4C089 AA01 BA01 BA03 BA04 BA05
4C097 DD06
4C159 GG04