

**レーザー切削面に対するポリマー酸系
レジン接着システムの展開と新規開発**

(課題番号 10557178)

**平成10年度～平成12年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)(2))**

研究成果報告書

平成13年3月

**研究代表者 富士谷 盛興
(広島大学 歯学部附属病院 講師)**

平成10年度～平成12年度科学研究費補助金

(基盤研究(B)(2))

研究成果報告書

レーザー切削面に対するポリマー酸系
レジン接着システムの展開と新規開発

(課題番号 10557178)

平成13年3月

研究代表者 富士谷 盛興

(広島大学 歯学部附属病院 講師)

は し が き

齲蝕などの歯牙硬組織疾患の治療にあたり、歯牙の切削は避けられない処置行為である。現在、歯牙硬組織の切削にはエアータービンやマイクロモーターを主とする回転切削器具が用いられているが、これらの切削器具の発する術中の騒音や振動による不快感が、患者を歯科治療から敬遠させているのは周知の事実である。また、窩洞形成時の麻酔に対して恐怖心を抱いている患者も多く、これらの不快事項を除き、QOL を考慮した歯科治療が望まれている。

最近、各種レーザー装置やアルミナ粉末噴流式高速切削器を使用した歯科治療がこれらの問題点を解決するものとして注目を浴び始めている¹⁻⁹⁾。レーザーの歯牙硬組織への応用は、1964年にGoldmanら¹⁰⁾がルビーレーザーを用いて齲蝕罹患象牙質の除去を試みたことに始まった。SternとSognaes¹¹⁻¹³⁾は抜去歯にルビーレーザーを照射し、エナメル質の光の透過性が減少すること及び耐酸性を持つことを発見し、さらにSternら¹⁴⁾は、CO₂レーザー照射によって、ルビーレーザーよりも効果的にエナメル質の耐酸性が増大することを報告した。一方、我が国では、Yamamotoら¹⁵⁻¹⁶⁾がYAGレーザーを用いて同様の報告をしている。

また、レーザー照射による歯質の構造変化に関する研究も数多くあるが、主としてCO₂レーザーを用いたものを中心に報告されている¹⁷⁻²⁶⁾。これらによると、CO₂レーザーは、歯質を構成しているヒドロキシアパタイトの炭酸基や水酸基などに選択的によく吸収されアパタイト結晶は与えられたエネルギーによって変化する。また、Er:YAGレーザー

は、水の吸収帯と近似した波長域でハイドレーションセルを気化させ、硬組織に対して疼痛が少なく容易に実質欠損を生じさせることが可能であり²⁷⁻²⁸⁾、エアータービン等の回転切削器具による切削とは異なりスマア層を残さないことがその特徴として報告されている²⁹⁻³⁵⁾。

一方、レーザーにより切削された窩洞は、現段階では間接法に適した窩洞形態³⁶⁻³⁷⁾を付与することが困難なため、同窩洞の修復は主として接着性レジンを用いた直接法が施されている。しかし、レーザー照射された歯質に対するレジンの接着性に関する従前の研究は、主としてExcimer レーザーや CO2 レーザーなどが用いられ、その多くはエナメル質を被着対象とし矯正用ブラケットの接着材である 4-META/MMA-TBB レジンの接着性について検討されたものであり、レーザー照射されたエナメル質に対する当該レジンの接着性は、リン酸エッチングされたエナメル質におけるそれと同等かそれ以上の接着強さを示すと報告されている³⁸⁻⁴⁵⁾。ところが、レーザー照射された象牙質を被着対象とし、Bis-GMA 系や UDMA 系レジンに代表される修復用レジンの接着性に関する報告は、ほとんど見受けられなかった。このような状況下で、近年修復用レジンのレーザー処理象牙質に対する接着性を検討した報告が散見されるようになった。すなわち、Bouvier ら⁴⁶⁾は、CO2 レーザー処理象牙質は酸処理を行った場合よりレジンの接着性が低下すると報告し、これに対して、Douglas ら⁴⁷⁾は、象牙質に対する CO2 レーザー照射の有効性を認め、相反する見解を示している。Atirill ら⁴⁸⁾は、Er:YAG レーザー処理エナメル質に対するレジンの接着性は未処理のエナメル質のそれより高いことを見出し、また、Steven ら⁴⁹⁾は、Er:YAG レーザー処理象牙質へのレジンの接着性は、業者指示に従って表面処理を施した

象牙質に対するそれに比し高い接着強さが得られたと報告している。

このようにレーザー照射した歯面に対するレジンの接着性については、使用するレーザー装置、被着体、照射条件、試験方法、材料等によって評価が分かれているのが現状であり、さらにレーザー照射された歯質の構造や性状の変化等を詳細に検討した報告はほとんど見受けられない。

本研究では、2種の歯牙硬組織切削用レーザーを用いて、レーザー処理象牙質面におけるレジン系修復材料の接着機構を明らかにする目的で、以下のような検討を試みた。

1. レーザー照射された牛歯象牙質面に対するレジン系修復材料の接着性の検討
2. レーザー処理象牙質の分析化学的ならびに形態学的検討
2. レーザー処理象牙質面への前処理法の検討

本報告書は、上述の研究課題について、各研究者が3年間にわたり遂行した研究成果を集大成したものである。

※ 参考文献は、後で一括して掲載する。

研究組織および研究経費

研究組織

研究代表者： 富士谷 盛興 (広島大学歯学部附属病院 講師)
研究分担者： 占部 秀徳 (広島大学歯学部附属病院 講師)
 新谷 英章 (広島大学歯学部 教授)
 広田 一男 (株)ジーシー研究所 所長
研究協力者： 播磨 貴裕 (広島大学歯学部 大学院生)
 村上 明延 (広島大学歯学部附属病院 医員)

研究経費

平成10年度	10,000	千円
平成11年度	1,800	千円
平成12年度	1,600	千円
計	13,400	千円

研 究 発 表

学会誌等

1. 播磨 貴裕, 馬場奈穂子, 梶原 靖代, 木村菜穂子, 藤井 理史, 富士谷盛興, 新谷 英章: Er:YAG および CO2 レーザー処理面における各種接着性修復材料の初期接着性について; 接着歯学, 15, 348-349, 1998.
2. 播磨 貴裕, 馬場 奈穂子, 梶原 靖代, 辻 武司, 田中 伸征, 占部 秀徳, 富士谷 盛興, 新谷 英章: Er:YAG および CO2 レーザー処理面に対する各種接着性修復材料の接着性と接合界面の様相; 日本歯科保存学雑誌, 41 (春季特別号), 56, 1998.
3. 富士谷 盛興, 新谷 英章: レーザーによる齲蝕治療; 広島大学歯学雑誌, 30 (1), 135-136, 1998.
4. 播磨 貴裕, 木村 菜穂子, 尾田 良, 藤井 理史, 立田 竜子, 富士谷 盛興, 新谷 英章: Er:YAG レーザー処理象牙質における各種接着性修復材料の初期接着性および接合界面の様相; 広島大学歯学雑誌, 30(1), 248, 1998.
5. 富士谷 盛興, 播磨 貴裕, 大島 一宣, 本山 智得, 森川 明広, 大元 一弘, 占部 秀徳, 新谷 英章: Er:YAG レーザーの歯科臨床への応用; 広島歯科医学雑誌, 26 (1), 56-58, (1998).
6. 播磨 貴裕, 大島 一宣, 藤田 裕樹, 辻 武司, 森川 明広, 占部 秀徳, 富士谷 盛興, 新谷 英章: レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第2報 レーザーによる熱の影響について; 日本歯科保存

- 学雑誌, 41 (秋季特別号), 70, 平成 10 年 (1998).
7. 播磨 貴裕, 富士谷 盛興, 藤田 裕樹, 村上 明延, 大島 一宣, 新谷 英章: レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第3報 構造欠陥ならびに熱変性層の処理について; 日本歯科保存学誌, 42 (春季特別号), 78, 1999.
 8. 清原 真太郎, 大元 一弘, 福本 雅文, 大元 博恵, 播磨 貴裕, 尾田 良, 田中 康晴, 富士谷 盛興, 新谷 英章: ワンボトルアドヒーブシステムにおける象牙質接着性に関する研究 第1報 歯面処理後の乾燥状態が接着性に及ぼす影響; 日歯保存誌, 42 (春季特別号), 8, 1999.
 9. 播磨 貴裕, 藤田 裕樹, 村上 明延, 大島 一宣, 富士谷 盛興, 新谷 英章: レーザー処理象牙質表層の構造変化とレジンの接着; 広島大学歯学雑誌, 31(2), 229-230, 1999.
 10. 福本 雅文, 清原 真太郎, 大元 博恵, 尾田 良, 大元 一弘, 富士谷 盛興, 新谷 英章: ウェットボンディングシステムの接着性に関する研究 (第1報) 象牙質表面の湿潤状態が接着性に及ぼす影響; 広島大学歯学雑誌, 31(2), 230, 1999.
 11. Takahiro Harima, Morioki Fujitani, Kazunobu Ohshima and Hideaki Shinatani: Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin; Abstracts of '99 Sino-Japanese Conference on Stomatology, 1034, 1999.
 12. 富士谷 盛興, 播磨 貴裕, 新谷 英章: 齲蝕除去法を比較検討する 「レーザーによる除去」; 歯界展望, 94(5), 1013-1017, 医歯薬出版, 東京, 1999.
 13. 福本 雅文, 大元 一弘, 清原 真太郎, 伊東 学, 内藤 雅文,

- 大元 博恵, 白井 憲一, 尾田 良, 富士谷 盛興, 新谷 英章: ワンボトルアドヒーシブシステムにおける象牙質接着性に関する研究 第2報 機能性モノマーの影響について; 日本歯科保存学雑誌, 42 (秋季特別号), 32, 1999.
14. 播磨 貴裕, 村上 明延, 藤田 裕樹, 荷堂 由紀, 田島 美雪, 富士谷 盛興, 新谷 英章: レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第4報 接着耐久性について; 日本歯科保存学雑誌, 42 (秋季特別号), 34, 1999.
15. K.Shirai, Y.Yoshida, Y.Nakayama, M.Fujitani, H.Shintani, K.Wakasa, M.Okazaki, J.Snauwaert and B.Van Meerbeek: Assessment of Decontamination Methods as Pretreatment of Silanization of Composite Glass Fillers; J Biomed Mater Res (Appl Biomater), 53, 204-210, 2000.
16. 播磨貴裕, 富士谷盛興, 新谷英章: 各種レーザー処理された象牙質面に有効な接着システムについて; 日本歯科医師会雑誌, 52(11), 1371, 2000.
17. 播磨貴裕, 富士谷盛興, 新谷英章: 「歯科医学と健康の創造」 各種レーザー処理された象牙質面に有効な接着システムについて; 歯界展望 増刊号, 312, 2001.

口答発表

1. 播磨 貴裕, 馬場 奈穂子, 梶原 靖代, 辻 武司, 田中 伸征, 占部 秀徳, 富士谷 盛興, 新谷 英章: Er:YAG および CO₂ レーザー処理面

に対する各種接着性修復材料の接着性と接合界面の様相；日本歯科保存学会 1998 年度春季大会（第 108 回），盛岡，6/4-5，1998.

2. 播磨 貴裕，木村 菜穂子，尾田 良，藤井 理史，立田 竜子，富士谷 盛興，新谷 英章：Er:YAG レーザー処理象牙質における各種接着性修復材料の初期接着性および接合界面の様相；第 31 回広島大学歯学会総会，広島，6/14，1998.
3. 富士谷 盛興，播磨 貴裕，大島 一宣，本山 智得，森川 明広，大元 一弘，占部 秀徳，新谷 英章：Er:YAG レーザーの歯科臨床への応用；第 37 回広島県歯科医学会，広島，9/6，1998.
4. 播磨 貴裕，大島 一宣，藤田 裕樹，辻 武司，森川 明広，占部 秀徳，富士谷 盛興，新谷 英章：レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第 2 報 レーザーによる熱の影響について；日本歯科保存学会 1998 年度秋季大会（第 109 回），吹田，11/12-13，1998.
5. 播磨 貴裕，富士谷 盛興，藤田 裕樹，村上 明延，大島 一宣，新谷 英章：レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第 3 報 構造欠陥ならびに熱変性層の処理について；日本歯科保存学会 1999 年度春季大会（第 110 回），福島，5/14-15，1999.
6. 清原 真太郎，大元 一弘，福本 雅文，大元 博恵，播磨 貴裕，尾田 良，田中 康晴，富士谷 盛興，新谷 英章：ワンボトルアドヒーブシステムにおける象牙質接着性に関する研究 第 1 報 歯面処理後の乾燥状態が接着性に及ぼす影響；日本歯科保存学会 1999 年度春季大会（第 110 回），福島，5/14-15，1999.
7. 播磨 貴裕，藤田 裕樹，村上 明延，大島 一宣，富士谷 盛興，新谷 英章：レーザー処理象牙質表層の構造変化とレジンの接着；第

- 32 回広島大学歯学会総会，広島，6/13，1999.
8. 福本 雅文，清原 真太郎，大元 博恵，尾田 良，大元 一弘，富士谷 盛興，新谷 英章：ウェットボンディングシステムの接着性に関する研究（第1報）象牙質表面の湿潤状態が接着性に及ぼす影響；第32回広島大学歯学会総会，広島，6/13，1999.
 9. Takahiro Harima, Morioki Fujitani, Kazunobu Ohshima, Hideaki Shinatani; Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin: '99 Sino-Japanese Conference on Stomatology, Beijing, China, June 26-27, 1999.
 10. 福本 雅文，大元 一弘，清原 真太郎，伊東 学，内藤 雅文，大元 博恵，白井 憲一，尾田 良，富士谷 盛興，新谷 英章：ワンボトルアドヒーシブシステムにおける象牙質接着性に関する研究第2報 機能性モノマーの影響について；日本歯科保存学会1999年度秋季大会（第111回），北九州，11/18-19，1999.
 11. 播磨 貴裕，村上 明延，藤田 裕樹，荷堂 由紀，田島 美雪，富士谷 盛興，新谷 英章：レーザー処理象牙質におけるレジンの接着 第4報 接着耐久性について；日本歯科保存学会1999年度秋季大会（第111回），北九州，11/18-19，1999.
 12. Kenichi Shirai, Yasuhiro Yoshida, Satoshi Uryu, Morioki Fujitani, Hideaki Shintani, Masayuki Okazaki: Assessment of decontamination methods of glass filler particles; The 1st Joint-Scientific Meeting between KACD & JSCD, The Korean Academy of Conservative Dentistry Scientific Meeting, Seoul, Korea, December 2-3, 1999.
 13. 播磨貴裕、富士谷盛興、新谷英章：各種レーザー処理された象牙質面に有効な接着システムについて；第19回日本歯科医学会総会、第

22回アジア太平洋歯科大会、東京、5/25-30, 2000.

出版物

なし

研究成果のまとめ

本報告書は、「レーザー切削面に対するポリマー酸系レジン接着システムの展開と新規開発」を基盤研究（B）(2)のテーマとして、前述した研究者達が包括的かつ総合的に3年間にわたって鋭意検討してきた研究成果をまとめたものである。

以下に、各年度の研究成果の概要とそれらの統括を記した。また、これらの成果の根拠となった研究を、小テーマ別にまとめて後に一括掲載した。

【平成10年度】

レーザー処理面には、タービン処理面と異なりスミア層が形成されない。ところが、現用の接着システムはスミア層の処理を前提としているため、そのまま応用するには問題がある。本研究は、スミア層に覆われることなく裸出したコラーゲン線維やアパタイト結晶に効果的な接着システムを新たに開発することを目的として計画した。

Er:YAG および CO₂ レーザー処理された象牙質面に対し、1) 走査電子顕微鏡による表層の形態学的変化の検討、2) 微小引張り接着試験による市販の代表的な接着システムの接着性検討、3) 接着界面の微細構造観察等を行った。その結果、レーザー処理象牙質表層には微小な亀裂や剥離など種々の形態の構造欠陥が発生し、当該部位へのレジンの浸透不足やトラップされた水分による接着阻害等によりレジンの接着性の低下することが判明した。また、4) サーモグラフィーや、5) マッソント

リクローム染色による光学顕微鏡観察により、レーザー処理象牙質表層に限局した熱変性層の発生していることも確認された。そこで、煮沸、あるいはオートクレーブ処理した象牙質に対し前記 1)~3)について検討したところ、熱変性層もレジンの接着性低下に関与しており、構造欠陥よりもむしろその影響は大きいことが判明した。

これらの知見から、構造欠陥や熱変性層を除去すれば市販の接着システムをレーザー処理面に効果的に応用可能と考え、それらの処理方法について検討した。まず、前記 1)および 5)の方法により、リン酸および次亜塩素酸ナトリウムの併用による脱灰と有機成分溶解がそれらの除去に有効なことを見出した。次いで、レーザー照射後本処理を施した象牙質に対し前記 2)について検討したところ、一般に接着強さは有意に回復するものの、接着材の種類によっては有効でない場合もあった。今後、その原因を解明するべく研究を遂行した。

【平成 11 年度】

現用の接着システムは、スメア層の処理が前提であるが、レーザー処理象牙質面にはスメア層は形成されず、また、種々の形態の構造欠陥や熱変性層が表層に生じている。従って、市販の接着材をそのまま応用してもそれらが接着阻害因子となり、期待した程の接着性が得られないことを既に明らかにした。本年度は、レジンの初期接着性を回復させるためにそれらを除去する適切な前処理法の検討、ならびに接着耐久性の検討を行った。

走査電子顕微鏡による表層の形態学的変化の検討、マッソントリクロ

ム染色による光学顕微鏡観察，および微小引張り接着試験より，37%リン酸による30秒間の脱灰と10%次亜塩素酸ナトリウムによる2分間の有機成分溶解が，構造欠陥や熱変性層の除去に有効で，かつレジンの初期接着性の回復に有効であることを見出した。次いで，温度負荷(5℃/55℃)を1000回掛けることにより接着耐久性を検討したところ，レーザー処理面に直接充填したレジン修復物の接着性はほぼ半減し有意差が認められ($p<0.01$)，構造欠陥や熱変性層は，初期接着性のみならず接着耐久性にも悪影響を及ぼすことが明らかとなった。ところが，それらを除いた面に接着したレジン修復物の接着性は，温度負荷を掛けても低下しなかった。従って，この前処理は，レーザー照射で低下したレジンの初期接着性，ならびに接着耐久性を回復させるのに有効であることが判明した。

しかしながら，回転切削器具の場合と同等の接着耐久性を有するかは不明であり，今後，形成された樹脂含浸層の「質」を中心に評価検討を行い，この点を明らかにする必要があるものと考えている。また，水洗も含めた前処理に要する時間は約5分間と非常に長く，臨床の実際には則さないという問題もあり，今後，これらの点を検討すると共に，レーザー専用の接着材の開発に従事すべく研究を遂行した。

【平成12年度】

レーザー処理象牙質面に有効なレジン接着システムを開発するために現用のレジンの接着機構を検索する目的で，Er:YAGレーザー及びCO₂レーザー装置を用い，レーザー処理象牙質面の性状変化について検討を

行った。

走査電子顕微鏡及び原子間力顕微鏡観察から、両レーザー処理象牙質表面には回転切削で形成されるようなスミア層は認められず、亀裂や層状構造物等の構造欠陥が発生していた。また、サーモグラフによる照射表面温度測定では、Er:YAG レーザーでは約 200℃、CO₂ レーザーでは約 750℃の温度に相当する熱の発生がそれぞれ認められた。さらに、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置及び超微小硬度計による分析の結果、表層約 20-40μm において Ca, P 両元素の濃度が減少し、さらに象牙質自体の硬度も低下していることが認められた。

このような象牙質表面や表層の構造変化や性状変化に伴い、象牙質コラーゲンの高次構造が破壊された一層や熱により変性した一層が、マッソントリクロム染色切片における光学顕微鏡観察、脱灰超薄切片における透過電子顕微鏡観察及び X 線光電子分光分析装置 (XPS) 等を用いた表面分析により確認された。

一方、このように回転切削面とは性状の異なるレーザー処理象牙質面に対する市販の接着システムの接着性を、ダンベル型接着試料による微小引張り試験法により検討したところ、レーザー処理面に対するレジンの初期接着強さは回転切削面のそれに比し有意に低く ($P < 0.01$)、温度負荷を与えるとさらに有意に半減した ($P < 0.01$)。この原因として、レーザー処理により形成された構造欠陥部位への引張り応力集中、象牙質コラーゲンの変性によるレジンの浸透性阻害やそれに伴う樹脂含浸層の機械的強度の低下、ならびに被着体である象牙質自体の物性低下等が考えられた。

【統括】

Er:YAG レーザー及び CO₂ レーザー処理象牙質面の性状変化とレジン系修復材料の接着性等について検討を行った。走査電子顕微鏡(SEM)及び原子間力顕微鏡観察によると、レーザー処理面にはスメア層は認められず、亀裂や層状構造物等の構造欠陥が発生していた。また、サーモグラフによると、いずれのレーザーも 200℃以上の熱が発生していた。さらに、エネルギー分散型蛍光X線分析装置、電子線マイクロアナライザ、及び超微小硬度計による分析の結果、表層約 30µm における Ca と P の濃度の減少並びに硬度の低下が認められた。これらの変化に伴ってコラーゲン線維の破壊された一層や熱による変性層が、マッソントリクロム染色による光学顕微鏡(LM)観察、透過電子顕微鏡(TEM)及びX線光電子分析装置を用いた観察により認められた。

一方、レーザー処理面に市販の接着システムを応用し微小引張り試験法により検討したところ、初期接着強さや接着耐久性は有意に低下した。このことは、構造欠陥への引張り応力集中、変性層の発生や象牙質の物性低下によるレジンの浸透性阻害や樹脂含浸層等の機械的強度低下等によるものと考えられた。

このような両レーザー処理象牙質面に対し現用の接着システムの適応を目指して、構造欠陥や変性層の除去法の検討を試みた。その結果、リン酸 30 秒処理後、次亜塩素酸ナトリウム 90 秒(Er:YAG)或いは 120 秒(CO₂)の処理により除去可能なことが LM、SEM 及び TEM 観察により判明した。また、当該処理面におけるレジンの接着性も回転切削面に対するそれとほぼ同程度まで回復した。

以上より、レーザー処理象牙質面には回転切削面とは性状の異質な種々の変化が生じ、レジンの接着阻害因子となっており、またこれらを除去する歯面前処理法の確立により、現用のレジン系修復材料のレーザー処理象牙質面への適応が可能となった。

【 SUMMARY OF RESEARCH RESULTS 】

This study was to investigate 1) the changes of surface characteristics of Er:YAG or CO₂ lased dentin and 2) the adhesive properties of resinous materials to the lased dentin.

From Scanning Electron Microscopic (SEM) and Atomic Force Microscopic (AFM) study, the smear layer could not be detected on the lased dentin surface, and the structural defects such as micro cracks and stratiform structure were formed. Thermographic analysis exhibited that the laser irradiation generated high heat of temperature value of above 200 °C. The analysis of lased dentin using Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Electron Probe X-ray Microanalyser, and Nano-indentation Tester revealed the decrease in hardness and in concentration of Ca and P in the superficial layer of approximately 30 μm thickness. According to these changes heat-denatured layer and a layer with destroyed dentinal collagen fibers were observed under Light Microscopy (LM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray photoelectron Spectroscopy.

Early bond strength and durability of adhesion of the commercial adhesives to the lased dentin were significantly lower than those to the rotary cut dentin

in micro-tensile bond test. This might be caused by the concentration of stress to those structural defects, by the inhibition of resin-impregnation due to the denatured layer, or by the deterioration of mechanical properties of the hybrid layer and the lased dentin itself.

In order to adapt commercial adhesives to lased dentin, pretreatments for the removal of defects and denatured layer were examined. LM, SEM and TEM study revealed that they could be removed with 30 seconds' phosphoric acid etching followed by 60 seconds' (Er:YAG) or 120 seconds' (CO₂) sodium hypochlorite treatment. This pretreatment could regain adhesive properties of commercial bond systems equally to those to rotary cut dentin.

【 KEY WORDS 】

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| (1) Er:YAG Laser | (1) Er:YAG レーザー |
| (2) CO ₂ Laser | (2) CO ₂ レーザー |
| (3) Adhesive resin | (3) 接着性レジン |
| (4) Dentin Bonding | (4) 象牙質接着 |
| (5) Mechanism of Adhesion | (5) 接着機構 |
| (6) Interface of Adhesion | (6) 接着界面 |
| (7) Morphological Study | (7) 形態学的研究 |
| (8) Analytical-chemical study | (8) 分析化学的研究 |

【第16回日本接着歯学会 抄録】

Er:YAG および CO₂ レーザー処理面における
各種接着性修復材料の初期接着性について

○播磨 貴裕／馬場奈穂子／梶原 靖代／木村菜穂子／

藤井 理史／富士谷盛興／新谷 英章

(広島大学歯学部歯科保存学第一講座)

Early Adhesive Properties of Adhesive Restorative Materials to Tooth
Substance Prepared with Er:YAG or CO₂ Laser

○Takahiro Harima/Nahoko Baba/Yasuyo Kajihara/Naoko Kimura/

Masashi Fujii/Morioki Fujitani/Hideaki Shintani

(Department of Operative Dentistry,

Hiroshima University School of Dentistry)

【緒言】

近年、Er:YAG レーザーや CO₂ レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされている。レーザー切削後の修復は、接着性成形修復が原則であるが、スミアー層の形成されないレーザー切削面に対しては、スミアー層の処理を前提にしている現用の接着システムをそのまま適用するには、やや困難を伴うものと考えられる。

従って、回転切削器具によるものとは異なる被着面において、スミアー層に覆われることなく裸出したコラーゲン線維やアパタイト結晶に効果的な接着システムを開発することが必要かと思われる。

本研究では、その予備的研究として、各種レーザー処理の施された牛歯象

牙質に対する各種接着性修復材料の初期接着性について、ダンベル型試片を用いた引張接着試験を行い検討した。

【材料および方法】

1) 接着性修復材料

スマア一層の処理，および象牙質に対する化学的接着性を考慮して，以下の4種の材料を用いた。

① Clearfil Liner Bond II + AP-X (クラレ)

スマア一層を改質するリン酸エステル系の接着材。

② Single Bond + Z100 (3M)

リン酸エッチングによるスマア一層除去を前提とするシステムであり，またメタクリロキシ基の導入されたポリアルケノエートコポリマーの化学的接着の可能性が期待できる。

③ Dyract (デンツプライ)

スマア一層を改質するリン酸エステル系の歯面処理剤が組み込まれており，またカルボン酸系レジンとフッ化アルミノシリケートガラスフィラーの二次的な酸-塩基反応による化学的接着の可能性が期待できる。

④ Fuji LININGBOND LC (GC) + AP-X (クラレ)

クエン酸/塩化アルミニウム水溶液によるスマア一層除去を前提とするシステムであり，また基本的に光硬化型グラスポリアルケノエートセメントであるボンディング剤であることから，化学的接着の可能性が期待できる。

2) 接着試験

新鮮抜去牛前歯の歯頸部に，図1に示すようなクサビ状欠損窩洞をタービンハンドピースに装したダイヤモンドフィッシャーバーを用いて形成した。次いで，Er:YAG レーザー(Erwin, モリタ)を先端出力 60mJ/pulse, 繰り返し

速度 5pps の条件で、あるいは CO2 レーザー* (吉田製作所) を先端出力 1w, 照射時間 0.3 秒, 水圧ジェットスケーラー0.9 秒の条件で照射し、レーザー処理面とした。その後、前述の各種接着性修復材料を、製造業者の指示に従って充填した。37℃蒸留水中に 24 時間保管後、図 1 および 2 に示すようなダンベル型の試片を、各窩洞につき 2, 3 枚調製した。これら試片をオートグラフ (AGS-5kNG, 島津) に装着し、クロスヘッドスピード 2.0mm/min で引張接着試験を行った。

【結果ならびに考察】

得られた結果を表に一括して示す。被着面の様相、すなわち切削方法により接着強さが大きく異なっていた。一般に、Er:YAG レーザーの接着強さはタービンに比し、いわゆるレジンである LBⅡと Single Bond では有意に低かったが、アイオノマー系である Dyract と Fuji LB では、同等か (Dyract)、有意に高かった (Fuji LB)。一方、CO2 レーザーの接着強さは、タービンに比し Single Bond においてのみ変化なく、他の 3 種の材料はすべて有意に低かった。

破壊形態は、すべての試片においてレジン内凝集破壊、または界面剥離で、象牙質内凝集破壊は観察されなかった。比較的高い接着強さを示したタービンと Er:YAG レーザーの試片は、いずれもレジン内凝集破壊を示したが、CO2 レーザーの試片はすべて界面剥離であった。

本研究において、アイオノマーのコンセプトに基づく化学的接着性は、CO2 レーザーには認められず、Er:YAG レーザーにおいて示唆される傾向にあった。また、実験に用いた CO2 レーザーは、炭化層除去のため水圧ジェットスケーラーを連動併用している。従って、被着面はジェットスケーラーによりある程度切削されており、その影響も考慮しなければならないファクターと思わ

れる。

本研究より、回転切削器具による被着面とは様相の異なるレーザー切削面に対し、効果的な接着システムを開発する必要性のあることが明かとなった。

*炭酸ガスレーザーと水圧ジェットスケーラー連動装置

日歯保誌, 36 (秋季特別号), 1993

日歯保誌, 37 (春季特別号), 1994

日歯保誌, 38, 1995

日歯保誌, 40, 1997

【日本歯科保存学会 1998 年度春季学会（第 108 回） 抄録】

**Er:YAG および CO₂ レーザー処理面に対する
各種接着性修復材料の接着性と接合界面の様相**

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

○播磨貴裕, 馬場奈穂子, 梶原靖代, 辻 武司,

田中伸征, 占部秀徳, 富士谷盛興, 新谷英章

Adhesive Properties and Interfacial Structure of Adhesive Resin

Placed onto Er:YAG or CO₂ Laser Treated Bovine Dentin

Department of Operative Dentistry,

Hiroshima University School of Dentistry

○Takahiro Harima, Nahoko Baba, Yasuyo Kajihara, Takesi Tsuji,

Nobuyuki Tanaka, Hidenori Urabe, Morioki Fujitani, Hideaki Shintani

【緒 言】

近年、Er:YAG レーザーや CO₂ レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされている。スミア層の形成されないレーザー切削面に対しては、スミア層の処理を前提にしている現用の接着システムをそのまま適用するにはやや困難を伴うものと考えられ、効果的な接着システムを開発することが急務かと思われる。

本研究は、その予備的研究として、各種レーザー処理の施された牛歯象牙質に対する各種接着性修復材料の初期接着性について、ダンベル型試片を用いた引張接着試験、および接合界面の SEM 観察を行い検討した。

【材料および方法】

実験に用いた材料を表に一括して示す。

新鮮抜去牛前歯の歯頸部に、ダイヤモンドポイントでクサビ状欠損窩洞を形成した。次いで Er:YAG レーザー(Erwin, モリタ, 先端出力 60mJ/pulse, 繰り返し速度 10pps)、あるいは CO2 レーザー(吉田製作所, 先端出力 1w, 照射時間 0.3 秒, 水圧ジェットスケーラー0.9 秒)処理を施し、レーザー切削面とした。その後、各種材料を、製造業者の指示通りに充填し、37℃水中に 24 時間保管した。接着試験は、ダンベル型試片を調製し(中林の方法に準ず)、オートグラフ(AGS-5kNG, 島津)に装着し、クロスヘッドスピード 1.0mm/min で引張り試験を行った。

また、同様に調製された試片を用い、接合界面の SEM 観察を行った。

【結果ならびに考察】

用いたレーザーにより接着強さが大きく異なっていた。一般に、Er:YAG レーザーにおける接着強さはタービンに比し、LB II、SB では有意に低かったが、PB、Dyract では、同等であった。一方、CO2 レーザーにおける接着強さはタービンに比し、LB II、PB では有意に低かったが、SB、Dyract、SBDL-D では同等であった。

SEM 観察によると、Er:YAG、および CO2 レーザー処理により微小な亀裂が認められ、当該部位への接着性材料の浸透性、およびぬれ性が、初期接着強さに影響を及ぼすものと考えられた。

本研究より、回転切削器具による被着面とは様相の異なるレーザー切削面に対し、効果的な接着システムを開発する必要性のあることが明かとなった。

レーザー処理象牙質におけるレジンの接着

第 2 報 レーザーによる熱の影響について

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

○播磨貴裕 大島一宣 藤田裕樹 辻 武司

森川明広 占部秀徳 富士谷盛興 新谷英章

Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin

Part2 Thermal Effects of Laser Irradiation

Department of Operative Dentistry,

Hiroshima University School of Dentistry

○Takahiro Harima, Kazunobu Ohshima, Hiroki Fujita, Takeshi Tsuji

Akihiro Morikawa, Hidenori Urabe, Morioki Fujitani, Hideaki Shintani

【緒言】

近年、各種レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされている。タービン切削面とは性状の異なるレーザー切削面に、現用の接着システムをそのまま応用する際には、慎重に対処する必要があるものと思われる。その予備的研究として、第 108 回春季保存学会（於盛岡）において、レーザー処理により象牙質には種々の形態の構造欠陥が発生し、それらがレジンの接着性を低下させることを明らかにした。さらに、レーザー処理により熱が発生し、それが象牙質切削面に種々の影響を及ぼすことが考えられ、本研究では、それがレジンの象牙質接着性に与える影響について検討を行ったので報告する。

【材料および方法】

実験に用いた材料を表 1 に一括して示す。新鮮抜去牛前歯に、ダイヤモンドポイントでクサビ状欠損窩洞を形成した。次いで、レーザーによる象牙質の熱の影響を検討するため、その簡易化モデルとしてそれら歯牙を煮沸（98℃）あるいはオートクレーブ（140℃、2.0 kg f/cm²）処理を施した。一方、レーザー切削面として、Er:YAG レーザー（Erwin、モリタ、先端出力 60mJ、10pps）、CO₂ レーザー（トパル、吉田製作所、先端出力 1w、照射時間 0.3 秒、水圧ジェットスケーラー 0.9 秒）を用いて処理した。その後、各種レジン系修復材料を製造業者の指示通りに充填し 37℃水中に 24 時間保管後、ダンベル型試片を調製し引張り接着試験（オートグラフ（AGS-5kNG、島津）、クロスヘッドスピード 1.0mm/min）を行った。また、同様にレーザー処理された試片を用い、象牙質基質の熱変性の状況をマッソントリクローム染色を用いて光学顕微鏡下に観察し、また走査電子顕微鏡を用いて形態学的に検討した。

【結果ならびに考察】

各種レーザー処理により、象牙質コラーゲンの変性が処理面直下に局限して発生することが観察された。煮沸およびオートクレーブ処理面に対する各種レジンの接着性は、タービン処理におけるそれよりも有意に低かった。また、熱変性の影響の考えられるレーザー処理面よりも、煮沸およびオートクレーブ処理面の方が、初期接着性は低下する傾向が認められた。従って、レーザー処理により発生した熱変性層が、レジンの接着性に悪影響を及ぼす可能性が示唆され、レーザー処理面に対して効果的な接着システムを開発する必要性のあることが明らかとなった。

【日本歯科保存学会 1999 年度春季学会（第 110 回） 抄録】

レーザー処理象牙質におけるレジンの接着

第 3 報 構造欠陥ならびに熱変性層の処理について

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

○播磨 貴裕 富士谷 盛興 藤田 裕樹

村上 明延 大島 一宣 新谷 英章

Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin

Part3 Treatment for Structural Defects and Heat-Denatured Layer

Department of Operative Dentistry, Hiroshima University School of Dentistry

○Takahiro Harima, Morioki Fujitani, Hiroki Fujita,

Akinobu Murakami, Kazunobu Ohshima, Hideaki Shintani

【研究目的】

近年、各種レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされている。レーザー処理面にはスミア層が存在しないため、その処理を前提とする現用の接着システムをそのまま応用する際には、慎重に対処する必要があることを演者らはすでに明らかにした（第 108 回、109 回日本歯科保存学会）。すなわち、レーザー処理象牙質表層には種々の形態の構造欠陥や熱変性層が発生し、それらがレジンの接着性低下の原因となっている。本研究では、レジンの接着性を回復させるための効果的な処理方法について検討した。

【材料および方法】

新鮮抜去牛前歯に、ダイヤモンドポイントでクサビ状欠損窩洞を形成し、Er:YAG レーザー(Erwin、モリタ、先端出力 60mJ、10pps)と CO2 レーザー(吉

田製作所、先端出力 1w、照射時間 0.3 秒、水圧ジェットスケーラー(0.9 秒)を別々に照射してレーザー切削面とした。その後、表に示すような歯面前処理を施しその効果を検索した。構造欠陥の処理状況については、走査電子顕微鏡を用いて形態学的に検討し、また熱変性の処理状況はマッソントリクローム染色による光学顕微鏡観察により検討した。得られた処理方法により前処理されたレーザー処理象牙質面に対し、種々のレジン系修復材料を製造業者の指示通りに充填し、37℃水中に 24 時間保管後ダンベル型試片を調製し、微小引張り接着試験(オートグラフ(AGS-5kNG、島津)、クロスヘッドスピード 1.0mm/min)を行った。

【成績ならびに考察】

構造欠陥ならびに熱変性層は、それぞれ K-etchant : 30sec 処理、ならびに 10% NaOCl : 2min 処理で効果的に除去できることが判明した。レーザー照射後、その条件により前処理された象牙質面に対する接着試験の結果を図に示す。MegaBond および SingleBond は、レーザー処理により初期接着性が低下したが、前処理により有意に向上しタービンと同等にまで回復した。また Prime&Bond 2.1 では、前処理により TB を上回る接着性が得られた。一方、LININGBOND LC では、CO₂ レーザー処理のみ有意に上昇し、Er:YAG レーザー処理においては前処理の効果は認められなかった。以上の結果から、K-etchant : 30sec+10% NaOCl : 2min 処理は、レーザー照射により発生した構造欠陥、ならびに熱変性層を効果的に除去し、レジンの初期接着性を回復することが明らかとなった。

【日中歯科医学大会 1999】

Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin

*Takahiro HARIMA, Morioki FUJITANI, Kazunobu OHSHIMA, Hideaki SHINTANI.

Department of Operative Dentistry , Hiroshima University School of Dentistry, Hiroshima,

JAPAN

OBJECTIVE

The aim of this study was to investigate the early adhesive properties of various dentin bonding systems to Er:YAG- or CO₂ lased dentin. The interfacial micro-morphology and characteristics of lased dentin were also examined.

MATERIALS & METHODS

Wedge-shaped defects were prepared in the freshly extracted bovine teeth and were irradiated by Er:YAG-(60mJ, 10pps) or CO₂ (1W, 0.3sec) laser. They were filled with various adhesives according to the respective manufacturer's instructions, and were stored in distilled water at 37°C for 24 hours. The adhesive properties were examined with the micro-tensile bond test, whereas the interfacial micro-structure was observed under Scanning Electron Microscopy. The interfacial properties were also characterized by Light Microscopy especially on the Masson's trichrome stained specimens.

RESULTS

Laser irradiation, generally, reduced the bond strengths. The smear layer could not be detected on the surface of the lased dentin, while the resultant heat denatured superficially. Cracks and exfoliation were produced in the superficial layer. Removal

of both the denatured layer and the structural defects recovered the bond strengths of adhesives.

CONCLUSION

Both the heat-denatured layer and the structural defects affect the adhesive properties of resinous materials to the dentin irradiated by laser. Further investigations are necessary to develop a new adhesive system that is appropriate to the lased dentin.

【日本歯科保存学会 1999 年度秋季学会（第 111 回）】

レーザー処理象牙質におけるレジンの接着

第 4 報 接着耐久性について

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

○播磨 貴裕 村上 明延 藤田 裕樹 荷堂 友紀

田島 美雪 富士谷 盛興 新谷 英章

Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin

Part 4 Durability of Resin Bonds to Lased Dentin

Dept. of Operative Dentistry, Hiroshima Univ. Sch. of Dentistry

○*Takahiro HARIMA, Akinobu MURAKAMI, Hiroki FUJITA, Yuki KADOH,*

Miyuki TAJIMA, Morioki FUJITANI, Hideaki SHINTANI

【研究目的】

近年、各種レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされているが、レーザー処理象牙質表層には、種々の形態の構造欠陥や熱変性層が発生し、それらがレジンの初期接着性を低下させること（第 108 回、109 回日本歯科保存学会）、また、リン酸と次亜塩素酸ソーダによる前処理によりこれらを除去すると、レジンの初期接着性は効果的に回復できることを、演者らは既に明らかにした（第 110 回日本歯科保存学会）。本研究では、レーザー処理象牙質面に対するレジンの接着耐久性について検討するとともに、前処理の接着耐久性に及ぼす効果についても併せて検索した。

【材料および方法】

新鮮抜去牛前歯歯頸部に、ダイヤモンドポイントでクサビ状欠損窩洞を形

成し、Er:YAG レーザー (Erwin、モリタ、先端出力 60mJ/min、10pps) と CO2 レーザー (トパール、吉田製作所、先端出力 1.0w、照射時間 0.3 秒、水圧ジェットスケーラー0.9 秒) をそれぞれ照射してレーザー切削面とした。その後、直ちにレジン修復 (Mega Bond/AP-X、Single Bond/Z100) した試料と、前処理 (Erwin:リン酸 30 秒+NaOCl 1.5 分、トパール:リン酸 30 秒+NaOCl 2.0 分) を施した後レジン修復した試料を調製し、37℃水中に 24 時間保管した。次いで、Thermostress test (5℃/55℃) を 1000 回行ったのち、ダンベル型試片を調製し、微小引張り接着試験 (クロスヘッドスピード 1.0mm/min) を行い、それぞれの接着耐久性を検討した。

【成績ならびに考察】

各種レーザー処理面に直接、充填したレジン修復物の初期接着性は、両接着システムともにタービンに比し、低下する傾向にあった。また、Thermostress を掛けると、接着強さは半減し有意差が認められた($p < 0.01$)。これらのことから、レーザー照射面の構造欠陥や熱変性層は、初期接着性のみならず接着耐久性にも悪影響を及ぼすことが示唆された。一方、前処理を施すと、両接着システムともに初期接着性はタービンと同等にまで回復し、さらに Thermostress を掛けてもそれらの接着強さは低下しなかった。従って、前処理によりレーザー照射で低下したレジンの初期接着性ならびに接着耐久性は回復可能であることが明らかとなった。

【結論】

レーザー照射面には、レーザーエッチングと呼ばれるようにスミア層は形成されないが、レジンの初期接着性や接着耐久性の低下の原因となっている構造欠陥や熱変性層が発生している。レーザー切削象牙質面に対し安定したレジンの接着を獲得するには、前処理を施しこれら除去した上で、歯面

処理を含めた接着操作を行うことが必要である。

【第19回日本歯科医学会総会・第22回アジア太平洋歯科大会】

各種レーザー処理された象牙質面に有効な接着システムについて

Effective bonding systems to lasered dentin

○播磨 貴裕、富士谷 盛興、新谷 英章

○Takahiro HARIMA, Morioki FUJITANI, Hideaki SHINTANI

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

【目的】

レーザー処理象牙質面に有効な接着システムを模索するために、種々の接着性レジン材料の初期接着性及び接合界面の様相について検討した。

【方法】

新鮮抜去牛前歯に形成した楔状欠損窩洞を Er:YAG レーザーあるいは CO₂ レーザーで処理した後、各種修復材料を業者の指示通り充填した。37℃水中 24 時間保管後、微小引張試験による接着強さの検討、また接合界面の形態や性状の SEM 観察、あるいはマッソントリクローム染色による光学顕微鏡観察を行った。

【結果】

レーザー処理象牙質面にはスミア層が形成されず、亀裂や剥離などの構造欠陥が発生し、また表層には熱変性層が認められた。レーザー処理によりレジンの象牙質接着性は一般に低下する傾向にあったが、構造欠陥や熱変性層を適切に除去すると接着強さは回復した。

【結論】

レーザー処理象牙質面には、構造欠陥や熱変性層の処理を含めた新規接着シ

システムの開発が急務であると思われた。

【日本歯科保存学会 2001 年度春季学会（第 114 回）】

レーザー処理象牙質におけるレジンの接着

第 5 報 接着界面の超微細構造について

広島大学歯学部口腔機能修復学講座（歯科保存学第一）

○播磨 貴裕 村上 明延 本山 智得 富士谷 盛興 新谷 英章

Adhesive Properties of Resinous Materials to Lased Dentin

Part 5 Interfacial Ultramorphology between Adhesives and Lased Dentin

Department of Operative Dentistry Hiroshima University Faculty of Dentistry

○Takahiro Harima, Akinobu Murakami, Tomotoku Motoyama

Morioki Fujitani and Hideaki Shintani

【研究目的】

近年、各種レーザーを窩洞形成に応用する試みが盛んになされている。レーザー処理象牙質表層には種々の形態の構造欠陥や熱変性層が生成されており、これらがレジンの初期接着性ならびに接着耐久性を低下させる原因となっていること、また、それらの接着阻害層を除去することによりレジンの接着性が回復できることを演者らは既に明らかにした（第 108～111 回日本歯科保存学会）。

そこで本研究は、レーザー処理象牙質に対するレジンの接着機構を検索する目的で、Er:YAG レーザー処理された象牙質表面や表層の形態学的変化、およびレジンとの接着界面の様相を超微細構造学的に検討した。

【材料および方法】

新鮮抜去牛前歯の歯冠部唇側象牙質が被照射面となるよう象牙質平坦面を

露出させ、#600 シリコンカーバイドペーパーで表面を仕上げた後、Er:YAG レーザー(Erwin, モリタ製作所, 先端出力 60mJ/pulse, 10pps)を均一に照射してレーザー処理面とした。レーザー処理象牙質表面および表層の形態学的変化の検討は、原子間力顕微鏡(AFM)ならびに透過電子顕微鏡(TEM)を用いて行った。また、処理面に対して MegaBond/AP-X を業者指示に従って接着し、37℃ 水中に 24 時間保管後、当該処理面に対し垂直に切断した。これら側視断面を走査電子顕微鏡(SEM)ならびに TEM 観察することにより、レジン-象牙質の接着界面の様相を超微細構造学的に検討した。

【成績ならびに考察】

Er:YAG レーザー処理象牙質表面には、幅約 1.0 μ m、深さ約 1.5 μ m の亀裂や約 1.3 μ m の高低差をなす層状構造物の発生が AFM 観察により認められた。また、未脱灰試料を TEM 観察したところ、レーザーエッチングによる表層の形態学的変化は認められず正常象牙質とほぼ同様で、酸エッチングされたような様相は確認されなかった。ところが、脱灰試料では表層約 10-15 μ m に概形不明瞭でかつ横紋構造の消失したコラーゲン線維と思われる無定形の物質が認められ、その下層の正常象牙質部分との境界は比較的明瞭であった。

一方、レジン-象牙質の接着界面の SEM 所見によると、接合状態は比較的良好であるが樹脂含浸層は回転切削面に比し菲薄であり、さらにその下層には約 10-12 μ m の幅で TEM 所見の変性層に相当すると思われる層が認められた。従って、前述の構造欠陥やこの変性層と正常象牙質との界面に歪みが集中し、レジンの接着性が低下したものと考えられた。

【結論】

Er:YAG レーザー処理象牙質表面には、亀裂や層状構造物等の構造欠陥が形成され、また、表層には横紋構造が消失し概形不明瞭のコラーゲン線維を含む

無構造な層が生成されていることが判明し、これらがレジンの接着性を阻害している可能性が示唆された。

レーザー照射された牛歯象牙質面に対する レジン系修復材料の接着性の検討

第1節 緒言

近年、コンポジットレジンやガラスイオノマーセメント等歯質接着性修復材料の急速な進歩によって、特に保持形態を必要としない修復が可能となった。この技術革新により、レーザーを用いて齲蝕部のみを除去した窩洞に対する修復処置が可能となり、最近、騒音や振動による不快感や麻酔による恐怖心等の不快事項の回避可能なレーザーによる歯科治療が注目を浴びている²⁻⁸⁾。

1960年にMaiman²⁾がルビーレーザーの発振に成功して以来、レーザーは様々な分野での応用が試みられてきた。特に歯科領域では、Goldmanら¹⁰⁾がルビーレーザーによる歯牙切削を試みて以来、歯質耐酸性の増大^{11-16,50)}、エナメル質結晶構造の変化^{17-26,51-56)}および修復物の辺縁封鎖性の向上⁵⁷⁻⁵⁸⁾等レーザーの及ぼす影響について様々な基礎的研究が遂行され、臨床応用もなされてきた。しかし、歯牙硬組織へのレーザー照射に関するこれらの研究の大半はエナメル質を対象としたものであり、象牙質に対する影響を検討した研究は少ないのが現状である。

一方、レーザー照射された歯質に対するレジンの接着に関して、エナメル質においては、リン酸などによるエッチング処理面と同等かそれ以上の接着強さを示すという報告が認められる^{38-45,48)}。しかし、象牙質においては、レーザー処理面は酸処理面より接着強さが低下するという報告⁴⁶⁾や、それに反

してレーザー照射の有効性を認め、業者指示に従って表面処理したものより高い接着強さが得られたとの報告^{47,49,59-60)}も見受けられ、一致した見解は得られていない。また、最新の種々の接着システムを用いてレーザー処理象牙質に対するレジンの接着性について比較検討した研究も少なく、安易に結論付けることは困難である。このように、レーザー照射された象牙質におけるレジンの接着性については、使用するレーザー装置、照射条件、試験方法、材料等によって評価が分かれているのが現状である。

本章では、市販されている4種の接着性ボンディングシステムを用いて、Er:YAGならびにCO₂レーザーにより照射された象牙質におけるレジンの初期接着性ならびに接着耐久性について、ダンベル型試片を用いた微小引張り試験法により検討を行い、レーザーによる象牙質の処理効果について検索した。

第 2 節 実験材料と方法

1. 実験装置

本研究に用いられたレーザー装置は、Er:YAG レーザー（モリタ製作所，京都，以下 Erwin と略す）および CO₂ レーザー（吉田製作所，東京，以下 TOPAL と略す）である。

Erwin は、波長 2.94 μm のレーザー光線を発振し、ファイバーによる伝送に加え、ストレートタイプのハンドピースおよび各種コンタクトチップ（直、曲 80、曲 30、曲 P60）が、適切かつ安全な口腔内への導光のために用意されている。また、照射部の冷却効果を獲得するため圧縮エアーが常時吹き付けられ、その上先端部のチップと同軸上に水が噴霧されるよう工夫されている。本研究では、 $\phi 600 \mu\text{m}$ 、ストレートタイプ（直）のコンタクトチップを用い、繰り返し速度 10pps、先端出力 60mJ/pulse の照射条件を採用した。Erwin の仕様を表 1 に示す。

一方、TOPAL は、波長 10.6 μm のレーザー光線を発振し、多関節ミラージョイント導光方式の炭酸ガスレーザーと水圧ジェットスケーラー（クイックジェット）の連動装置である。本装置も Erwin と同様圧縮エアーが常時ハンドピースから出ており、その環境下でレーザー照射後生じた炭化層を重炭酸ナトリウムパウダーと水が同時噴射される水圧ジェットスケーラーで除去し、水洗した後エアー乾燥するという連動処理が繰り返されることにより切削する装置である。本研究では、平均出力 1W、照射時間 0.3 秒、照射野スポットサイズ $\phi 0.2\text{mm}$ の照射条件を採用した。TOPAL の仕様を表 2 に示す。

2. 実験材料

本実験で使用した接着システムならびにレジン系修復材料を一括して表 3 に示す。すなわち、接着システム／修復材として、Mega Bond/AP-X (KURARAY, 大阪, 以下 MEGA と略す)、Single Bond/Z100 (3M, Minnesota, USA, 以下 SB と略す)、Liner Bond II Σ/AP-X (KURARAY, 以下 LB II Σ と略す) および Photo Bond/AP-X (KURARAY, 以下 PB と略す) を用いた。

3. 被着面の調製

被照射体として新鮮抜去牛前歯 224 本を使用し、以下の様に調製した後実験に供した。すなわち、屠殺直後の牛下顎から抜去した前歯唇面にテーパースリンダー(フラットエンド)タイプのダイヤモンドポイント(#201, 松風, 京都)にて、近遠心幅径および軸側幅径がそれぞれ 6.5mm、5.6mm で、奥行き 2.8mm の歯頂側壁と 4.9mm の根尖側壁を有するくさび状欠損窩洞を歯頸部に形成した(図 1)。その後、Er:YAG レーザー、もしくは CO₂ レーザーを前述の条件に従って可能な限り均一になるよう窩壁に照射し、それぞれを Er:YAG レーザー処理窩洞、CO₂ レーザー処理窩洞とした。なお、タービン切削後レーザー処理を行っていない窩洞をコントロール窩洞とした。

4. 微小接着試験用試料の調製

このように準備された各窩洞において、前述の各種接着システムを用い製造業者の指示通りに接着操作を行った後、各種レジン系修復材料を填塞した。すなわち、MEGA については Primer で 20 秒間処理後、弱圧のエアーブローを 5 秒間行った後 Bond を塗布し、SB については付属の Scotchbond etchant で 15 秒間エッチング、10 秒間水洗し、キムワイプを用いた Blot-dry 後 Single Bond

adhesive を 2 回続けて塗布した。LBⅡΣについては、Primer A と B を混和し、30 秒間処理後、弱圧のエアブローを 5 秒間行った後 Bond A を塗布した。PB については、K-etcant で 30 秒間エッチングし、30 秒間水洗、15 秒間乾燥後 Photo Bond を塗布した。いずれのボンディング材も塗布して 10 秒後に弱圧のエアブローにより薄層化した後、光照射器 (OPTILUX 500, KERR, California, USA) を用い、MEGA と SB は 10 秒間、LBⅡΣと PB は 20 秒間光照射し硬化させた。次いで、表 3 に示した各種レジンを含浸し修復を完了した。また、歯面処理を行うことなくレーザー照射後直ちにボンディング材のみを塗布し、レジンを含浸した試料も追加調製した。

修復操作終了後、37℃水中に 24 時間保管した。その後、これら試料を水中浸漬した状態で室温 (22±1.0℃) になるまで放置し、ラボカッター (MC-120, マルトー, 東京) を用い被着面と垂直になるよう切断し、厚さ 1.50 mm の象牙質板状試料を調製した。次いで、くさび状欠損の根尖側窩壁が 2.25×1.50 mm の大きさの被着面となるように両端より半径 6.75 mm の弧を描くようダンベル型に削除調製し (図 2)、微小接着試験用試片として供した。

また、同様に調製された各試料について、設定温度 5℃、55℃ の水槽に各保持時間 30 秒を 1 サイクルとした温度負荷を 1000 回課し、サーマルサイクル試験も併せ行った。

5. 接着強さの測定と評価

以上の様に調製された試片を用いて引張り接着強さを測定し、各種レジン系修復材料の初期接着性ならびに接着耐久性を検討した。測定には、万能試験機 (オートグラフ AGS-5kND, 島津製作所, 京都) を用い、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で行った。なお、得られた接着強さの測定値につ

いては、それぞれの平均値および標準偏差を求め、Student の t-test によって有意水準 5% の条件下で統計学的処理を施した。

第 3 節 結果

Er:YAG および CO₂ レーザー照射された象牙質に対するレジン系修復材料の初期接着強さの結果を図 3 に示す。

レーザー処理象牙質に対するレジンの初期接着強さは、いずれのレジン系修復材料においてもレーザーの種類に関係なく回転切削器具に対するそれよりも有意に低い値を示した ($P < 0.01$)。また、レーザー処理面に付属の歯面処理剤を使用せず直接ボンディング処理を行った場合も、すべてのレジン系修復材料において歯面処理剤を併用した場合に比し接着強さはさらに有意に低い値を示した ($P < 0.01$)。

接着試験後の破壊形態は、コントロール群では、いずれの材料においても象牙質内およびボンディングレジン内での凝集破壊が多く認められたのに対し、Er:YAG レーザー群、CO₂ レーザー群では共に象牙質内での凝集破壊が多く認められた。

次に、各種レーザー照射された象牙質に対するレジン系修復材料の温度負荷後の接着強さの結果を図 4 に示す。コントロール群では、温度負荷の有無に関係なく得られた接着強さに有意差は認められなかった。しかし、いずれのレーザー処理群においても、温度負荷を課すと修復材料を問わず接着強さは有意に低下した ($P < 0.01$)。

第4節 考察

1. 接着試験法について

レーザー処理された歯牙硬組織に対するレジンの接着強さに関する報告の多くは、被着体がエナメル質であり、また、試験法は剪断接着試験法が採用されている^{39-44,48-49,59-60}。しかし、レーザー処理された象牙質表面は、後述するように平坦ではなく凹凸のはっきりした面であり、従って、このような被着面における剪断接着試験は、一般に剪断する方向が一定でなく、また回転応力も発生していると考えられ、接着界面の接線方向に均一に剪断応力が作用していないと思われる。このような観点より、レーザー処理された象牙質を被着体とするレジンの接着試験は引張り試験が適していると考えられ、本実験では、被着面積を極力小さくすると同時に接着界面に均等に応力が作用し、試料の最も弱い部分で破壊が起こるという特徴を有するダンベル型試料を用いた微小引張り接着試験法を採用した⁶¹⁻⁶⁵。

2. レーザー処理象牙質に対するレジンの接着性の検討

接着性レジンの象牙質に対する接着は、脱灰されコラーゲンマトリックスのみとなった象牙質内への接着性モノマーの良好な浸透拡散とその硬化による、いわゆるハイブリッド層の形成が主体であるといわれている⁶⁶⁻⁷³。レーザー照射された象牙質表面は凸凹となり表面積が増大し、接着性モノマーの浸透と拡散には有利かと思われたが、予想に反し全ての材料においてコントロールのタービンによる切削面に比し、レーザー処理象牙質におけるレジンの初期接着強さは有意に低下した。ところが、接着試験後の破壊形態は、レーザー処理群の方が象牙質内の凝集破壊（母材破壊）が多くなる傾向が認め

られた。上述した従来の考え方からすると、象牙質内で凝集破壊する場合には比較的高い接着強さが期待できる。しかし、レーザー処理群はコントロール群よりも有意に低い値を示したことから、レーザー照射によって象牙質表層に物性の低下したと考えられる層が形成され、その部に引張り応力が集中し破断した可能性の高いことが示唆された。この点に関しては、第Ⅲ章において詳述する。

また、エナメル質に対するレーザー照射は、レーザーエッチングとも称され、レジンの接着促進効果があるという報告が見受けられる^{39,40,74-76})。そこで、象牙質においてもレーザーエッチング効果を期待して、付属の歯面処理剤を使用しないで直接ボンディング処理を行い引張り接着強さを検討した。しかし、接着強さは歯面処理剤を併用した場合よりもさらに低下したことから、象牙質に対してはレーザーによるエッチング効果は発揮されないことが判明した。その理由についての詳細は不明であるが、一つの考察として、エナメル質においては、その構成成分が主として無機質で硬度も高いためレーザー照射により表面粗さなどの表面性状が変わり、その結果レジンのぬれ性の改善や嵌合効力等が発揮され易くなるためと考えられる。一方、象牙質においては、その構成成分は水分と共に有機成分も多く存在する複合体であるため、エナメル質の場合とは異なる結果の得られた可能性が考えられた。従って、このようにレーザー処理により象牙質表層に形成された、いわば接着阻害層ともいべき部分を何らかの方法で除去すれば、レジンの接着性は回復する可能性があるという一つの仮説が提起でき、この点に関しては後述の第Ⅳ章において詳細を検討する。

また、温度負荷をかけると、コントロール群においてはレジンの初期接着性はほとんど低下しなかったが、レーザー処理群ではいずれの材料において

も有意に低下した。これは、レーザー照射により変化した象牙質においては、温度負荷を掛けると被着体である象牙質自体の物性の低下に加え、形成されたハイブリッド層の機械的諸性質の低下、正常な象牙質とレーザー処理象牙質の熱膨張係数の違い等による歪みの集中等様々な要因がレジンとの接着において接着阻害因子として発生することが示唆された。

以上の結果、レーザー処理象牙質面に対するレジン系修復材料の接着性は、回転切削器具による切削面における場合と同等ではないことが判明し、被着体である象牙質の性状変化がその原因として関与していることが示唆された。

レーザー処理された象牙質の 分析化学的ならびに形態学的検討

第1節 緒言

第Ⅱ章では、Er:YAG および CO₂ レーザーで処理された象牙質面に対する市販のレジン系修復材料の接着性の検討を行った。その結果、レーザー処理象牙質面に対するレジンの初期接着性ならびに接着耐久性は回転切削器具による切削面に対するそれより有意に低下し、レーザーによる歯面処理は接着促進効果を生むどころか、かえって悪影響を及ぼすことが判明した。このようにレジンの歯質接着性に影響を及ぼす因子の一つとして被着面の表面性状が考えられ、レーザー照射により象牙質表層に物性や性状の変化した層が形成された可能性が示唆され、そのためにレジンの接着性が低下したものと考察された。

レーザー照射による歯質の構造や性状変化に関するこれまでの研究では、CO₂ レーザーについては被照射歯質に炭化層や亀裂を生じ、歯質の結晶構造が変化すること^{17-19,21-22,25-26)}や、Er:YAG レーザーについては被照射歯質にスマ層の形成がなくクレーター状を呈すること等²⁸⁻³⁵⁾が明らかにされている。しかし、それらの報告の多くはエナメル質を対象とした形態学的変化のみを検討した研究であり、レーザー照射された象牙質の変化に関して種々の観点から詳細に検討した報告は現在のところほとんど見当たらない。

第Ⅲ章では、レーザー処理象牙質面においてレジンの接着性が低下した原因を明らかにする目的で、レーザー照射された象牙質表面ならびに表層の性

状や形態の変化の様相について、象牙質の構成成分である無機成分と有機成分にそれぞれ焦点を当て、種々の分析機器を用い、分析化学的ならびに形態学的に検討を行った。

第2節 材料と方法

1. レーザー装置

本実験に用いられたレーザー装置は、前章と同様 Er:YAG レーザー（モリタ製作所，京都，以下 Erwin と略す）および CO₂ レーザー（吉田製作所，東京，以下 TOPAL と略す）である（表 1， 2）。

また、照射条件に関しても前章と同じく、Erwin はφ600 μm、ストレートタイプ（直）のコンタクトチップを用い、繰り返し速度 10pps、先端出力 60mJ の条件で、TOPAL は平均出力 1W、照射時間 0.3 秒、照射野スポットサイズ φ0.2mm の条件でそれぞれ用いた。

2. レーザー処理象牙質試片の調製

被照射体としては前章と同じく新鮮抜去牛前歯を使用し、以下の様に調製した後、実験に供した。

歯冠部唇側象牙質が被照射面となるように、ラボカッター（MC-120, マルター、東京）を用いエナメル象牙質境下約 1mm の部分で唇側エナメル質を歯軸方向に切断し象牙質平坦面を露出させ、#600 シリコンカーバイドペーパーを用いて注水下で表面を仕上げた後、蒸留水中にて 20 分間超音波洗浄を行った。次いで Er:YAG および CO₂ レーザーを上記条件で可及的均一になるよう照射し、レーザー処理象牙質試片とした。なお、表面仕上げ後、レーザー処理を行っていない象牙質試片をコントロールとした。

3. レーザー処理象牙質表面の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) X線光電子分光分析装置による元素分析

各種レーザー処理象牙質の最表面について、0-5 原子層の極表面分析に優れているとされる X 線光電子分光分析装置 (AXIS-HS, Kratos, Manchester, UK, 以下 XPS と略す) を用いて測定し、レーザー処理象牙質表面の構成元素の分析を行った。測定条件は、真空度 1×10^{-7} 以下、Al-K α モノクロメーターを使用し、加速電圧 15kV、フィラメント電流 10mA、パスエネルギー 80eV とした。

(2) 走査電子顕微鏡および原子間力顕微鏡による観察

各種レーザー処理象牙質の表面の様相を、走査電子顕微鏡 (JSM-6300, JEOL, 東京, 以下 SEM と略す) および原子間力顕微鏡 (SPM-9500, 島津製作所, 京都, 以下 AFM と略す) を用いて観察した。

SEM 観察用試料の調製は以下のごとく行った。すなわち、レーザー照射された象牙質試片を 2%パラホルムアルデヒド/2.5%グルタルアルデヒド混合液 (pH 7.4) 中にて 24 時間固定した後、0.2M リン酸緩衝液 (pH 7.4) 中に 20 分間浸漬、これを 3 回繰り返した後、蒸留水に 20 分間浸漬した。次いで、25vol%、50vol%、75vol%、80vol%エタノール中にそれぞれ 20 分間、85vol%、90vol%、95vol%エタノール中にそれぞれ 30 分間、無水エタノール中に 60 分間浸漬して脱水した。脱水完了後、1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS) 中に 10 分間浸漬し、その後自然乾燥させた試料を通法に従い金蒸着を施し、SEM 観察を行った。

また、AFM 観察は、レーザー照射された象牙質試片に SEM 観察用試料と同様に脱水前までの処置を施した後、相対湿度 100% の状態で保存し調製された試料を用いて行った。

4. レーザー照射時の象牙質表面の温度測定

歯冠部唇面象牙質が被照射面となるよう、ラボカッターを用いエナメル象牙質境下約 1mm の部分から厚さ 0.5mm の板状象牙質試料を歯軸と平行に切り出し、#600 シリコンカーバイドペーパーを用いて厚さが 100 μ m になるように表面を仕上げた後、蒸留水中にて 20 分間超音波洗浄を行った。次いで、各種レーザーを照射し、照射時の象牙質表面の温度変化について、熱画像解析装置 (LAIRD3ASH, ニコン, 東京, 以下サーモグラフと略す) を用いて測定した。

5. レーザー処理象牙質表層の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) 光学顕微鏡による観察

各種レーザー処理象牙質の側視断面において、コラーゲン線維の変性を光学顕微鏡 (BX50, オリンパス光学工業, 東京, 以下 LM と略す) にて観察した。

LM 観察用試料の調製は以下のごとく行った。すなわち、レーザー照射した象牙質試片を、Lillie の 10% 中性緩衝ホルマリン溶液中にて 3 日間固定した後、Plank & Rychlo の迅速脱灰液に浸漬、4 $^{\circ}$ C で 3 日間低温脱灰した。脱灰終了後、通法に従い上昇エタノール系列にて脱水及び脱脂を行った後、パラフィン包埋した。その後、ミクロトーム (TU-213, 大和光機工業, 東京) により厚さ 4 μ m の連続薄切切片を作製し、Masson's trichrome 染色を施した後、光学顕微鏡下で象牙質コラーゲンの変化について検討した。

(2) 蛍光 X 線分析装置による元素分析

各種レーザー処理象牙質の側視断面において、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EAGLE μ -Prove, EDAX, New Jersey, USA, 以下 EDX と略す) によ

り、Ca、P について元素分析を行った。

EDX 分析用試料の調製は以下の様に行った。すなわち、レーザー照射した象牙質試片を、照射部分を含み照射面と垂直となるよう切断した。次いで切断面をシリコンカーバイドペーパー（#600、#800、#1200）を用いて仕上げた後、ダイヤモンドペースト（9、6、3、1、0.5、0.25 μm ）を用いて研磨後、鏡面に調製した。その後、蒸留水中にて 20 分間超音波洗浄後、自然乾燥させた試料を用いて、Ca と P の各元素について定性分析を行った。さらに、歯髄方向における線分析による定量分析も併せて行い、象牙質アパタイト結晶の組成変化についても検討した。

(3) 透過電子顕微鏡による観察

各種レーザー処理象牙質表層の超微細構造を、透過電子顕微鏡（JEM-2000EX, JEOL, 東京, 以下 TEM と略す）を用いて観察した。

TEM 観察用試料の調製は以下のごとく行った。すなわち、レーザー照射した象牙質試片を 2%パラホルムアルデヒド/2.5%グルタルアルデヒド混合液（pH 7.4）中にて 24 時間固定後、一部の試料については未脱灰のまま、また、残りの試料については 10%EDTA-2Na（pH 7.3）水溶液中にて 2 週間室温で脱灰後、通法に従いエタノール脱水を施しエポキシ樹脂にて包埋した。これらの試料より、厚さ約 0.8 μm の超薄切片を作製し、酢酸ウランと硝酸鉛の重染色を施した後、加速電圧 100kV にて TEM 観察に供した。

6. レーザー処理象牙質のダイナミック硬さの測定

EDX 分析用試料と同様に調製され蒸留水中に保管された試料を用い、各種レーザー処理象牙質表層のダイナミック硬さを、超微小硬度計（DUH-200, 島

津製作所, 京都)により、表面から歯髄方向に向い $5\mu\text{m}$ 間隔で負荷荷重 400mgf 、
負荷時間 10 秒の条件で測定した。

第3節 結果

1. レーザー処理象牙質表面の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) X線光電子分光分析装置による表面の組成変化の分析

図5、6に各種レーザー照射された象牙質最表面のXPS分析結果を示す。

Er:YAGレーザー照射された象牙質表面は、コントロール面（#600シリコンカーバイドペーパーによる仕上げ面）に比しXPSスペクトルのC1sピークならびにN1sピークの明らかな減少が認められた。しかし、Ca2pとP2pのピーク比に変化は認められず、一定であった。また、CO₂レーザー処理象牙質面においても同様に、C1sピークおよびN1sピークの明らかな減少は認められたが、Ca2pとP2pのピーク比に変化は認められなかった。

(2) 走査電子顕微鏡および原子間力顕微鏡による超微細構造の観察

図7、8に各種レーザー照射された象牙質表面のSEM像を示す。

Er:YAGレーザー処理象牙質表面には、回転切削器具による切削面において形成されるようなスメア層は認められず、象牙細管の開口が明瞭に観察された。しかし、処理面は平坦ではなく当該面とほぼ平行に微小な亀裂が認められ、魚鱗状を示す層状構造を成している様相が観察された。また、CO₂レーザー処理象牙質表面においてもスメア層は認められず、象牙細管の開口が観察されたが、Er:YAGレーザー処理面とは異なり層状構造物はなく、処理面にほぼ垂直で象牙細管を横断する亀裂が認められた。

図9、10に各種レーザー処理象牙質表面のAFM観察による3次元立体像と2次元平面像における断面形状解析の結果を示す。

Er:YAGレーザー処理象牙質表面においては、3次元立体像においてSEM

像と同様に象牙細管の開口が認められ、魚鱗状の層状構造を呈している像が観察された。また、断面形状解析の結果、それらは平均約 $1.3\mu\text{m}$ の高低差を示すことも判明した。一方、 CO_2 レーザー処理象牙質表面においても、SEM 像と同様に象牙細管の開口とそれらを横断する亀裂を認め、断面形状解析で平均幅径約 $5\mu\text{m}$ 、深さ $1\text{--}2\mu\text{m}$ のクレバス状を呈していることが判明した。

2. 熱画像解析装置による象牙質表面温度の測定

図 11 に各種レーザー照射時のサーモグラフ画像を示す。

Er:YAG レーザー照射時には約 200°C 、 CO_2 レーザー照射時には約 750°C の温度に相当する熱が象牙質表面において発生していることが判明した。

3. レーザー処理象牙質表層の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) 光学顕微鏡による象牙質コラーゲンの変性の観察

図 12 に各種レーザー照射された象牙質表層の Masson's Trichrome 染色切片の LM 観察像を示す。

象牙質コラーゲンの変性している層は、回転切削器具による切断面においては認められなかったが、レーザー照射を施すと観察された。すなわち、Er:YAG レーザー処理象牙質においては約 $20\text{--}50\mu\text{m}$ の厚みで、また、 CO_2 レーザー処理象牙質では約 $60\text{--}70\mu\text{m}$ の厚みでそれぞれ赤染層が観察され、象牙質コラーゲンの変性していることが判明した。

(2) 蛍光 X 線分析装置によるハイドロキシアパタイト結晶の組成変化の分析

図 13、14 に各種レーザー照射面直下の象牙質部分とその約 $300\mu\text{m}$ 下層の

正常象牙質部分の Ca と P の各元素についての EDX による定性分析の結果を、
図 15 に Ca と P の各元素について歯髄方向における線分析による定量分析の
結果を示す。

Er:YAG レーザー処理象牙質において、被照射面直下の Ca $K\alpha$ と P $K\alpha$ のピーク比率と正常象牙質におけるそれとの間に差異はほとんど認められなかった。また、CO₂ レーザー処理象牙質においても同様であった。

また、Ca と P の各元素についての定量分析によると、Er:YAG レーザー処理象牙質においては被照射面直下から約 20 μm 下層まで、一方 CO₂ レーザー処理象牙質においては被照射面直下から約 40 μm 下層まで、Ca と P 両者の濃度低下が認められた。

(3) 透過電子顕微鏡による超微細構造の観察

図 16 にコントロールとして 35%リン酸水溶液で 10 秒間酸処理された象牙質と各種レーザーを照射された象牙質の未脱灰超薄切片の TEM 像を、図 17、18 に各種レーザー照射された象牙質の脱灰超薄切片の TEM 像を示す。

未脱灰切片において、酸蝕部には黒色点で観察されるアパタイト結晶は認められずコラーゲン線維が明瞭に観察された。また、その下層のアパタイト結晶を含む正常象牙質との境界は極めて明確に観察された。しかし、Er:YAG および CO₂ レーザー処理象牙質においては、酸処理面と異なり被照射部分と正常象牙質部分との間に明らかな形態学的な差異は認められなかった。

次に、同部位を脱灰切片において TEM 観察したところ、Er:YAG レーザー処理象牙質表層では、概形が不明瞭でかつ横紋構造の消失したコラーゲン線維と思われる無定形の物質が認められ、また、その下層の横紋を有し線維構造の明確なコラーゲン線維の観察される正常象牙質部分との境界は比較的明

瞭であった。一方、CO₂ レーザー処理象牙質においても、概形が不明瞭でかつ横紋構造が消失したコラーゲン線維と思われる無定形の物質が認められたが、その下層の正常象牙質部分との境界は Er:YAG レーザー処理象牙質の場合とは異なり不明瞭で移行的であった。

4. 超微小硬度計によるダイナミック硬さの測定

図 19 に Er:YAG および CO₂ レーザー処理象牙質におけるレーザー照射面直下から約 50 μm 下層部分までのダイナミック硬さの測定値を示す。

Er:YAG レーザー処理象牙質では、照射面直下のダイナミック硬さは約 18 kgf/mm²を示し、表層から約 15 μm の深さまで緩やかな勾配で増加し、その後急激に増加し始め、約 20 μm より深部では約 115kgf/mm²とほぼ一定の値を示し、コントロールの正常象牙質と有意差は認められなかった (P<0.01)。一方、CO₂ レーザー処理象牙質では、照射面直下のダイナミック硬さは約 20 kgf/mm²を示し Er:YAG レーザー処理象牙質の場合とほとんど同じであったが、表層から約 35 μm の深さまでは Er:YAG レーザー処理象牙質とは異なり緩やかな勾配で連続的に増加し、それより深部では約 120 kgf/mm²と正常象牙質の場合とほぼ同じ値であった (P<0.01)。

第4節 考察

1. レーザー処理象牙質表面の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) レーザー処理象牙質表面の性状変化について

レーザー光線を生体組織に照射すると、組織との間には photothermal effect、photodisruptive effect、photoablative effect、photodynamic effect、biostimulation 等の作用が起こるといわれている⁷⁷⁾。前章において、照射されたレーザー光線によりこの様な相互作用が惹起され被着体である象牙質の性状や構造が変化すること、そしてそれらの変化がレジンの歯質接着性を低下させた要因であること等の可能性が示唆された。そこで、レーザー処理象牙質表面のコラーゲン線維とアパタイト結晶について、XPS 元素分析を行った結果、Er:YAG レーザー処理象牙質、CO₂ レーザー処理象牙質ともにコラーゲン線維に特異的に含まれる元素である C1s および N1s のピークの明らかな減少が認められ、いずれのレーザー処理象牙質最表面においてもコラーゲン線維の高次構造の破壊による変性が明らかとなった。これは、上述したレーザーの生体組織に対する相互作用の photothermal effect や photodisruptive effect 等により、被照射象牙質のコラーゲン線維が熱による破壊的な影響を受け、4 次構造の維持が困難になることによりオリゴマーからサブユニットへ解離し、その結果 3 重螺旋構造の崩壊を起したものと推察された。

しかし、いずれのレーザー処理象牙質においてもアパタイト結晶の構成元素である Ca2p と P2p のピーク比に変化は認められず一定であったことから、レーザー照射によるアパタイト結晶の組成変化は惹起しないことが判明した。

また、Ca2p と N1s のピーク比は、Er:YAG レーザー処理象牙質では約 5 : 1、CO₂ レーザー処理象牙質においては約 3 : 1 であったことから、Er:YAG レー

レーザーでは選択的にコラーゲン線維が破壊され、一方 CO₂ レーザーではアパタイト結晶を選択的に破壊していることが示唆された。これは、発振されるレーザー光線の波長の相違が大きく関与しているものと考えられた。すなわち、Er:YAG レーザーの歯牙硬組織に対する蒸散のメカニズムが主に photothermal effect と photoablative effect⁷⁾ であり、レーザー光線は組織中の水分子に選択的に吸収され微小爆発を起こし歯質を蒸散するのに対し、CO₂ レーザーの蒸散メカニズムは主に photothermal effect による vaporization⁷⁾ であり、レーザー光線は組織中のハイドロキシアパタイトの結晶に直接吸収され蒸散するという機序の違いによるものと考えられた。

(2) レーザー処理象牙質表面の構造変化について

象牙質を回転切削器具により切削すると、その表面はスミア層と呼ばれる象牙質蛋白に由来する有機成分を含んだ切削屑で覆われる。しかしレーザーによる切削は、前述した様に回転切削器具による切削とは機序が異なるため、その表面形態も異質となるものと思われる。そこで、レーザー照射された象牙質表面の SEM 観察を行ったところ、いずれのレーザー処理象牙質表面もスミア層は観察されず象牙細管の開口が認められ、回転切削器具による切削面とは明らかに異なる様相を呈していた。さらに、Er:YAG レーザー処理面には、処理面とほぼ平行に微小な亀裂が発生し魚鱗状の層状構造物が形成され、また、CO₂ レーザー処理面では水圧ジェットスケーラーにより炭化層は除去され、層状構造物も認められず処理面は比較的平坦であったが、ほぼ垂直で象牙細管を横断するような亀裂が発生していた。これは本実験で用いたレーザー装置において、Er:YAG レーザーがパルス波であるのに対し、CO₂ レーザーは連続波であるというレーザー光線の性質の違いや前述した様に発振される

レーザー光線の波長の違いが大きく関与しているものと考えられた。

本実験の SEM 観察による所見は、従前より報告されているレーザー照射された象牙質の形態学的観察に関する研究^{17-19,25-26,29-35)}によるものと一致していた。しかし、SEM 観察のための試料作製には脱水乾燥や導電性被膜蒸着のための前処理が必要であり、さらに観察時には高真空下で電子線の照射を受ける環境下に試料は置かれているため、レーザー処理象牙質本来の形態情報が得られていないことが考えられる。そこで、試料調製に特別な表面前処理を必要とせず、観察時においても試料表面を損傷することなく観察することが可能な AFM を用い、相対湿度 100% の状態で保存された試料を用いてレーザー処理象牙質表面の観察を行った。その結果、SEM 観察で認められた亀裂や層状構造物が AFM 観察においても認められたことから、レーザー光線の種類により形態学的に差異は認められるものの、レーザー照射により被照射象牙質表面にはこれらの層状構造物や亀裂等の構造欠陥が形成されることが再確認された。

(3) レーザー照射時の象牙質表面の温度変化について

レーザー照射後の温度変化に関するこれまでの報告⁷⁸⁻⁸¹⁾は、そのほとんどが歯髄腔内温度の変化を検討したものであり、レーザー照射部分の温度変化を直接検討した研究は筆者の渉猟する限りほとんど見当たらない。本研究では、サーモグラフによる熱画像解析を行うことで、被照射象牙質表面の温度の検討を行ったところ、レーザー照射時には Er:YAG レーザーでは約 200℃、CO₂ レーザーでは約 750℃の温度に相当する熱が発生していた。このようにレーザー照射された象牙質表面においては高い温度の熱の発生が認められたにも関わらず、歯髄腔内では 5℃以上の温度変化は示さず、歯髄組織に対し為害

性は認められないとされている。これは、象牙質が水を含有し、熱伝導率が低いこと、歯髄腔まで熱が迅速に伝達されないことや、本実験におけるレーザーの照射時間が Er:YAG レーザーは 0.1 秒間、CO₂ レーザーでは 0.3 秒間と超短時間であり、さらに水またはエアによる冷却効果と相まって、照射表面と歯髄腔内で温度差が生じたものと思われる。しかし臨床の実際においては、繰り返し照射により熱が蓄積されたり、また、残存窩底象牙質の厚さによっては歯髄組織への障害も認められるという報告^{35, 82)}もあり、レーザー照射により発生した熱は被照射表面だけでなくその内部にも拡散し影響を及ぼす危険性が示唆された。

2. レーザー処理象牙質表層の分析化学的ならびに形態学的検討

(1) レーザー処理象牙質表層の性状ならびに組成変化について

Masson's Trichrome 染色切片における LM 観察により、いずれのレーザー処理象牙質表層においても、コントロールとした #600 シリコンカーパイドペーパーによる仕上げ面においては認められなかった赤染層が確認された。Masson's Trichrome 染色は、分子量の異なる色素を配合することにより細胞分子的構造の違いによる色素の取り込まれ方の差を利用する染色法で、正常コラーゲン線維は青く、変性を起しているコラーゲン線維は赤く染め分ける⁸³⁻⁸⁵⁾。従って、いずれのレーザー処理象牙質表層においてもコラーゲン線維は変性を来しており、レーザー照射時の photothermal effect により拡散された熱は、被照射象牙質表面のみならずその内部の象牙質コラーゲンにも影響を及ぼしていることが判明し、これは XPS 表面分析の所見を支持するものであった。

また、EDX による定性分析の結果、いずれのレーザー処理象牙質においても被照射面直下の Ca と P 両元素のピーク比率と正常象牙質におけるそれとの

間に差異は認められず、アパタイト結晶の組成は変化していないことが判明した。ところが、定量分析を行ったところ、Ca と P 両者の濃度低下が認められ、レーザー照射による象牙質アパタイト結晶の脱灰ならびに、脱灰に伴う象牙質自体の機械的強度の低下が示唆された。また、その濃度勾配の傾きから CO₂ レーザーの方が Er:YAG レーザーに比しアパタイト結晶をより多く脱灰することが判明し、CO₂ レーザーがその歯牙硬組織切削機序の違いから選択的にアパタイト結晶を破壊し、蒸散するという XPS 表面分析の結果を裏付けるものであった。

(2) レーザー処理象牙質表層の超微細構造の変化について

未脱灰試料の TEM 所見によると、酸エッチングされ脱灰した象牙質は明瞭に確認でき、さらに正常象牙質との境界は極めて明確であったのに対し、Er:YAG あるいは CO₂ レーザー処理された部分と正常象牙質との間に明らかな形態学的な差異は認められなかった。従って、レーザー照射によるアパタイト結晶の蒸散程度は酸エッチングによる脱灰の程度には程遠く、いわゆるレーザーエッチングといえども、表層の形態学的変化は認められない程度のものであることが判明した。

また、脱灰試料の TEM 所見によると、いずれのレーザー処理象牙質表層においても、概形不明瞭で横紋構造が消失し変性したコラーゲン線維が認められた。従って、レーザー照射時の photothermal effect により発生した熱や photodisruptive effect により、コラーゲン線維の高次構造が破壊されたことが示唆され、前述の XPS 表面分析や LM 観察の結果を裏付けるものであった。

さらに、Er:YAG レーザー処理象牙質においては、変性部分とその下層の正常部分との境界は比較的明瞭であったが、CO₂ レーザー処理象牙質において

は両者の境界は不明瞭で移行的であった。これはレーザーの歯牙硬組織における蒸散機序の違いが大きく関与していると考えられた。即ち、水分に吸収され易い波長を有する Er:YAG レーザー光線は、象牙質中の水分子に吸収され photothermal effect や photodisruptive effect により選択的にコラーゲンを破壊し、photoablative effect により微小爆発を起こして歯質を蒸散するのに対し、CO₂ レーザー光線はアパタイト結晶に対し吸収効率が高く、その photothermal effect による vaporization のために直接アパタイト結晶が破壊されるという蒸散機序の違いによるものと考察された。

(3) レーザー処理象牙質表層の硬さの変化について

前述のごとく性状や構造の変化を起したレーザー処理象牙質面とレジン系修復材料との接合界面の様相を超深度形状測定レーザ顕微鏡を用いて湿潤状態で観察した結果、界面においてギャップの発生は認められず、比較的良好な接合状態を呈していた。しかし、前章において述べたように引張り接着試験後の破壊形態は、象牙質内での凝集破壊にも関わらず接着強さは低い値を示したことや、本章において既述した各種分析の結果等から、コラーゲン線維の変性ならびにアパタイト結晶の脱灰に伴う象牙質自体の物性の低下が推察された。そこで、レーザー照射された象牙質表層のダイナミック硬さを測定したところ、Er:YAG レーザー処理象牙質においては表層約 20 μm 、CO₂ レーザー処理象牙質では約 30 μm までダイナミック硬さは有意に低い値を示し、レーザー照射された象牙質表層の物性は低下することが判明した。また、Er:YAG レーザー処理象牙質においては正常象牙質とレーザー照射により脆弱化した象牙質との境界が比較的明瞭であったのに対し、CO₂ レーザー処理象牙質ではその境界部分は移行的であり、脱灰超薄切片による TEM 所見を裏付

けるものであった。

3. レーザー処理象牙質面における性状ならびに構造変化がレジンの接着性に及ぼす影響について

象牙質を回転切削器具により切削すると形成されるスメア層は象牙質蛋白由来する有機成分を含んだ粘着性の層である。従って、機械的性質に劣り脆弱であるがゆえレジンの象牙質接着にとって接着阻害因子となることが多く、市販の象牙質接着システムは接着剤の使用に先立ちスメア層を酸性溶液により処理するよう工夫されている。このスメア層の処理と同時に、象牙質表層を脱灰することにより露出したコラーゲン層に接着性モノマーが浸透拡散し、硬化することによって歯質とレジンが一体となった層、いわゆるハイブリッド層の形成がレジンの象牙質接着機構の主体であるといわれている⁶⁶⁻⁷³⁾。ところが、レーザー処理象牙質表面にはスメア層は形成されず、さらに象牙質コラーゲンの変性した層、亀裂や層状構造物等の構造欠陥、ならびに物性の低下した層等の形成されることが、種々の分析機器を用いた検討により判明した。そこで、これらがレーザー処理象牙質におけるレジン系修復材料の接着性に及ぼす影響について考察を試みた。

まず、レーザー処理象牙質における熱変性を起したコラーゲンがレジンの接着阻害の因子となる可能性を検証するために、以下の様なモデル実験を行った。即ち、煮沸あるいはオートクレーブ処理を施すことにより、コラーゲン線維に熱変性を起した象牙質に対するレジン系修復材料の初期接着強さを測定し、熱変性の及ぼす影響について検討した。その結果、レジンの象牙質面に対する接着強さは、熱処理を施すと有意に低下することが判明した(図20)。これは、熱処理の施された被着面を歯面処理剤を用いて脱灰しても、熱

変性した露出コラーゲン線維が接着性モノマーの拡散浸透を阻害した可能性が考えられること、あるいは浸透拡散してもコラーゲン自体が熱変性し物性が低下しているため、形成されたハイブリッド層の機械的諸性質が低下した可能性等によるものと推察された。従って、レーザー処理象牙質面に発生した熱変性層はレジンの接着性を低下させる要因となる可能性が示唆された。

次に、レーザー処理象牙質に存在する構造欠陥がレジンの接着性に及ぼす影響に関しては、被着面に形成された亀裂や層状構造物は脱灰象牙質に比し接着性モノマーの浸透拡散には有利であると考えられ、また表面積が増大することによりレジンの接着性は向上する可能性が推察される。しかし、構造欠陥内に残留した水分によりレジンは重合不全となること、あるいは仮に完全な重合であっても接着試験時には構造欠陥部位に応力が集中し破断し易くなること等により、レジンの接着性を低下させる要因となる可能性が示唆された。

また、レーザー処理により発生した物性の低下した一層がレジンの接着性に及ぼす影響に関しては、このような面に歯面処理を施すと酸の脱灰作用によりさらに象牙質自体の物性が低下すると考えられる。従って、接着試験時に応力が集中し破断し易くなり、このような物性低下層もレジンの接着性を低下させる要因となる可能性が示唆された。

以上の様に、レーザー処理象牙質面に対するレジン系修復材料の接着性が低下した要因は、レーザー照射により被着体である象牙質にコラーゲン線維の破壊された一層と熱変性層が生成されること、亀裂や層状構造物等の構造欠陥が発生すること、さらに被着体である象牙質自体の物性が低下すること等であることが明らかとなった。しかし、レーザー照射により象牙質に形成されるこれらのいわば接着阻害層は、幸運なことに表面および表層に局限し

ており、その下層には正常象牙質が存在する。従って、これら接着阻害層を何等かの方法で除去すれば、レジンの接着性は回復する可能性が考えられ、この点に関しては次章で検討を加える。

レーザー処理象牙質面への前処理法の検討

第1節 緒言

レーザー照射された象牙質に対するレジンの接着性に関する従前の報告によると、レーザー処理象牙質においてはスメア層が形成されず象牙細管の開口²⁹⁻³⁵⁾が認められる等の形態学的観点からレーザーエッチングと称され、接着性レジン修復のための被着面としては有利で、一部では酸による歯面処理の代替となるとまで考えられてきた⁷⁴⁻⁷⁷⁾。しかし、第II章において述べたように、レーザー処理象牙質面に対するレジン系修復材料の接着性は、回転切削器具による切削面に対するそれより有意に低下し、レーザーによる歯面処理はレジンの接着性に悪影響を及ぼすことが判明した。さらに、第III章における検討により、レジンの接着性を低下させる要因は、レーザー照射により被着面である象牙質表層にコラーゲンの高次構造が破壊された一層と変性層が生成されること、亀裂や層状構造物などの構造欠陥が発生すること、被着体である象牙質自体の機械的強度が低下し脆弱化すること等であることが判明した。このように、レーザー処理された象牙質面は、従前の報告のように決して接着に有利な面ではないことが明らかになったが、これらのいわばレジンの接着阻害層は、レーザー処理象牙質表層に限局して生成されることが確認されており、このような接着阻害層を何等かの方法で除去すれば、レジンの接着性は回復できることが考えられた。

そこで第IV章では、レジンの接着阻害の要因となっているこれらの熱変性層や構造欠陥あるいは物性の低下した象牙質などを化学的に除去し、レーザ

一照射により低下したレジンの接着性を回復させるための効果的な歯面前処理法について検討した。すなわち、レーザー処理象牙質表層に形成されたこれらの層の無機成分はリン酸水溶液を用い、また有機成分は次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いて処理を行い、その適正な処理時間を形態学的観察により検討した。さらに、このようにして前処理の施されたレーザー処理象牙質面に対するレジンの初期接着性ならびに接着耐久性を、前述したダンベル型試片を用いた微小引張り試験法により検討した。

第2節 材料と方法

1. レーザー装置

本実験に用いられたレーザー装置は、第Ⅱ章、第Ⅲ章と同様、Er:YAG レーザー（モリタ製作所，京都，以下 Erwin と略す）および CO₂ レーザー（吉田製作所，東京，以下 TOPAL と略す）である（表 1，2）。

また、照射条件に関しても、第Ⅱ章、第Ⅲ章と同じく、Erwin はφ600μm、ストレートタイプ（直）のコンタクトチップを用い、繰り返し速度 10pps、先端出力 60mJ の条件で、TOPAL は平均出力 1W、照射時間 0.3 秒、照射野スポットサイズφ0.2mm の条件でそれぞれ用いた。

2. 歯面前処理剤

本実験に使用した歯面前処理剤は、37%リン酸水溶液である K-etchant（KURARAY，大阪，以下 K-etch と略す）と 10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液（片山化学工業，大阪，以下 NaClO と略す）の 2 種類である。K-etch は 10、20、および 30 秒間、NaClO は 30、60、90、および 120 秒間それぞれ処理を行った（表 4）。

3. レーザー処理象牙質に対する歯面前処理法の検討

(1) レーザー処理象牙質試片の調製

被照射体として第Ⅱ章、第Ⅲ章と同様に新鮮抜去牛前歯を使用し、以下の様に調製した後、実験に供した。

歯冠部唇側象牙質が被照射面となるよう、ラボカッター（MC-120，マルトー，東京）を用い、エナメル象牙質境下約 1mm の部分で唇側エナメル質を歯軸方

向に切断し象牙質平坦面を露出させ、#600 シリコンカーバイドペーパーを用いて注水下で表面を仕上げた後、蒸留水中にて 20 分間超音波洗浄を行った。次いで Er:YAG、および CO₂ レーザーを上記条件で照射し、レーザー処理象牙質試片とした。

(2) 走査電子顕微鏡による観察

歯面前処理されたレーザー処理象牙質表面における構造欠陥の除去の様相を検討する目的で、走査電子顕微鏡 (JSM-6300, JEOL, 東京, 以下 SEM と略す) による観察を行った。

SEM 観察用試料の調製は第三章と同様に以下のごとく行った。すなわち、レーザー照射された象牙質試片をまず K-etch、次いで NaClO を用いて歯面処理後水洗し、2%パラホルムアルデヒド/2.5%グルタルアルデヒド混合液 (pH 7.4) 中にて 24 時間固定した後、0.2M リン酸緩衝液 (pH 7.4) 中に 20 分間浸漬、これを 3 回繰り返した後、蒸留水に 20 分間浸漬した。次いで、25vol%、50vol%、75vol%、80vol%エタノール中にそれぞれ 20 分間、85vol%、90vol%、95vol%エタノール中にそれぞれ 30 分間、無水エタノール中に 60 分間浸漬して脱水した。脱水完了後、1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane (HMDS) 中に 10 分間浸漬し、自然乾燥させた試料を通法に従い金蒸着し、SEM 観察を行った。

(3) 光学顕微鏡による観察

歯面前処理されたレーザー処理象牙質表層におけるコラーゲン線維の変性した層の除去の様相を検討する目的で、側視断面における光学顕微鏡 (BX50, オリンパス光学工業, 東京, 以下 LM と略す) 観察を行った。

LM 観察用試料の調製についても第三章と同様、以下のごとく行った。すな

わち、K-etch 処理に引き続き NaClO 処理の施されたレーザー処理象牙質試片を水洗し、Lillie の 10% 中性緩衝ホルマリン溶液中にて 3 日間固定した後、Plank & Rychlo の迅速脱灰液に浸漬、4℃ で 3 日間低温脱灰した。脱灰終了後、通法に従い上昇エタノール系列にて脱水及び脱脂を行った後、パラフィン包埋した。その後、ミクロトーム (TU-213, 大和光機工業, 東京) により厚さ 4 μm の連続薄切切片を作製し、Masson's trichrome 染色を施した後、光学顕微鏡下で象牙質コラーゲンの変性した層の除去程度について検討した。

(4) 透過電子顕微鏡による観察

歯面前処理の施されたレーザー処理象牙質表層の超微細構造の様相を検討する目的で、透過電子顕微鏡 (JEM-2000EX, JEOL, 東京, 以下 TEM と略す) 観察を行った。

TEM 観察用試料の調製についても第三章と同様、以下のごとく行った。すなわち、K-etch および NaClO 処理の施されたレーザー処理象牙質試片を 2% パラホルムアルデヒド/2.5% グルタルアルデヒド混合液 (pH 7.4) 中にて 24 時間固定し、10% EDTA-2Na (pH 7.3) 水溶液中にて 2 週間室温で脱灰後、通法に従いエタノール脱水した後にエポン樹脂にて包埋した。これら試料より、厚さ約 0.8 μm の超薄切片を作製し、酢酸ウランと硝酸鉛の重染色を施した後、加速電圧 100kV にて TEM 観察した。

4. 前処理によるレジンの接着性の回復についての検討

(1) 実験材料

本実験で使用したレジン系修復材料を一括して表 5 に示す。すなわち、接着システム/修復材として、Mega Bond/AP-X (KURARAY, 東京, 以下 MEGA

と略す)、Single Bond/Z100 (3M, Minnesota, USA, 以下 SB と略す) を用いた。

(2) 被着面の調製

第Ⅱ章と同様、被照射体として新鮮抜去牛前歯 260 本を使用し、以下の様に調製した後実験に供した。すなわち、屠殺直後の牛下顎から抜去した前歯唇面にテーパースリンダー (フラットエンド) タイプダイヤモンドポイント (#201, 松風, 京都) を用い、近遠心幅径および軸側幅径がそれぞれ 6.5mm、5.6mm で奥行き 2.8mm の歯頂側壁と 4.9mm の根尖側壁を有するくさび状欠損窩洞を歯頸部に形成した (図 1)。その後、Er:YAG レーザー、もしくは CO₂ レーザーを前述の条件に従って可能な限り均一になるように窩壁に照射し、それぞれを Er:YAG レーザー処理窩洞、CO₂ レーザー処理窩洞とした。なお、タービン切削後レーザー処理を行っていない窩洞をコントロール窩洞とした。

(3) 微小接着試験用試料の調製

このように準備された各窩洞に対し、リン酸と次亜塩素酸ナトリウムによる歯面前処理を施した後、各材料を製造業者の指示通りに接着操作を行った後、填塞した。すなわち、MEGA については Primer で 20 秒間処理後、弱圧のエアブローを 5 秒間行った後 Bond を塗布し、SB については付属の Scotchbond etchant で 15 秒間エッチング、10 秒間水洗し、キムワイプを用いた Blot-dry の後、Single Bond adhesive を 2 回続けて塗布した。いずれのボンディング材も塗布して 10 秒後に弱圧のエアブローにより薄層化した後、光照射器 (OPTILUX 500, KERR, California, USA) を用い、10 秒間光照射し硬化させた。次いで、表 5 に示した各種レジンを充填し修復を完了した。修復操作終了後、37℃水中に 24 時間保管した。その後、これら試料を水中浸漬した

状態で室温 ($22 \pm 1.0^\circ\text{C}$) になるまで放置、ラボカッター (MC-120, マルトー, 東京) を用い被着面と垂直になるよう切断し、厚さ 1.50 mm の象牙質板状試料を調製した。次いで、くさび状欠損の根尖側窩壁が 2.25×1.50 mm の大きさの被着面となるように両端より半径 6.75 mm の弧を描くようダンベル型に削除調製し (図 2)、微小接着試験用試片として供した。

また、同様に調製された各試料について、設定温度 5°C 、 55°C の水槽に各保持時間 30 秒を 1 サイクルとして温度負荷を 1000 回課し、サーマルサイクル試験も併せ行った。

(4) 接着強さの測定と評価

以上の様に調製された試片を用いて第 II 章と同様に、引張り接着強さを測定し、各種レジン系修復材料の初期接着性ならびに接着耐久性を検討した。測定には、万能試験機 (オートグラフ AGS-5kND, 島津製作所, 京都) を用い、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で行った。なお、得られた接着強さの測定値については、それぞれの平均値および標準偏差を求め、Student の t-test によって有意水準 5% の条件下で統計学的処理を加えた。

第3節 結果

1. レーザー処理象牙質に対する歯面前処理法の検討

(1) 走査電子顕微鏡によるレーザー処理象牙質表面の構造欠陥の観察

各種レーザー処理象牙質面に、K-etch を用い 10、20、30 秒間処理した後、NaClO を 30、60、90、120 秒間処理を施し、レーザー処理象牙質表面に形成された構造欠陥の除去の様相について検討したところ、Er:YAG レーザー処理象牙質においては、30 秒間の K-etch 処理に引き続き 90 秒間の NaClO 処理によりレーザー処理象牙質表面の微小な亀裂や魚鱗状の層状構造物は観察されなくなり、当該面は平坦で、また、漏斗状に開口した象牙細管が明瞭に観察された（図 21）。また、CO₂ レーザー処理象牙質表面においても K-etch 30 秒間の処理を施した後 NaClO 120 秒間の処理を施すと、レーザー照射により形成された象牙細管を横断するような亀裂は認められず、当該面は平坦であり、象牙細管開口部は漏斗状を示し明瞭に観察された（図 21）。

(2) 光学顕微鏡による変性象牙質コラーゲンの観察

図 22 に、30 秒間の K-etch 処理に引き続き、Er:YAG レーザー処理象牙質においては 90 秒間の NaClO 処理、CO₂ レーザー処理象牙質においては 120 秒間の NaClO 処理を施した象牙質表層の Masson's Trichrome 染色切片の LM 観察像を示す。

いずれのレーザー処理象牙質においても赤染層は観察されず、表層に生成されたコラーゲン線維の変性した層が除去されていた。

(3) 前処理されたレーザー処理象牙質表層の透過電子顕微鏡観察

図 23 に K-etch ならびに NaClO 処理の施された各種レーザー処理象牙質の脱灰超薄切片の TEM 像を示す。

Er:YAG レーザー処理象牙質表層において認められた概形不明瞭で横紋構造の消失したコラーゲン線維は、K-etch 30 秒間、NaClO 90 秒間の処理後には認められず、概形明瞭で横紋構造を有するコラーゲン線維が観察された。また、CO₂ レーザー処理象牙質においても K-etch 30 秒間、NaClO 120 秒間の処理後には、Er:YAG レーザー処理面と同様概形明瞭で横紋構造を有するコラーゲン線維が観察された。従って、歯面前処理を施すことにより変性層は除去され、正常象牙質の露出したことが判明した。

2. 前処理の施されたレーザー処理象牙質に対するレジンの接着性の検討

K-etch ならびに NaClO による前処理の施された各種レーザー照射象牙質に対するレジ系修復材料の初期接着強さの測定結果を図 24 に一括して示す。

いずれのレーザー処理象牙質においても、レジンの初期接着強さは、材料の種類に関係なく回転切削器具に対するそれよりも有意に低い値を示したが、K-etch ならびに NaClO による歯面前処理を施すとレーザー処理象牙質に対するレジンの初期接着強さは、有意に高い値を示し、コントロールであるタービン切削面に対するそれと同等にまで回復した ($P < 0.01$)。

接着試験後の破壊形態については、コントロール群、および前処理された各種レーザー処理群共に、いずれの材料においても象牙質内およびボンディングレジン内での凝集破壊が多く認められた。

また、K-etch ならびに NaClO による前処理の施された各種レーザー処理象牙質面に対するレジ系修復材料のサーマルサイクル試験後の接着強さの測

定結果を図 25 に一括して示す。

いずれのレーザー処理群においても、温度負荷を課すと接着強さは修復材料を問わず有意に低下したが、K-etch ならびに NaClO による前処理を施すことにより、いずれのレーザー処理群においても得られた接着強さは、コントロールであるタービン切削面と同等であり ($P < 0.01$)、温度負荷の有無に影響されなかった。

第4節 考察

1. レーザー処理象牙質に対する歯面前処理について

接着性修復材料の技術革新とそれに伴う歯質への接着性の向上に伴い、接着性レジン修復においては Black³⁶⁾の窩洞に代表される従来の定型的な窩洞形態を必ずしも要求しない修復処置が可能となった。レーザーにより切削された窩洞の修復においては、間接法に適した窩洞形態^{36,37)}の付与が非常に困難であり、従って主として接着性レジンを用いた直接法が施されている。

しかし、第Ⅱ章において、レーザー処理象牙質面に対するレジン系修復材料の接着性は回転切削器具による切削面に対するそれより低下することが判明し、レーザーによる歯面処理はレジンの接着性に悪影響を及ぼすことが示唆された。また、第Ⅲ章において、レジンの接着性を低下させる要因は、レーザー照射により被着面である象牙質表層にコラーゲンの高次構造が破壊された一層や熱による変性層が生成されること(図 12, 17, 18)、亀裂や層状構造物などの構造欠陥が発生すること(図 7~10)、さらに被着体である象牙質自体の物性が低下し脆弱化すること(図 13~15, 19)等であることが判明した。

この様に、熱変性層や構造欠陥および物性の低下した層が生成された接着性レジンの接着には不利と思われるレーザー処理象牙質面に対しレジンの良好な接着を獲得するためには、以下のような2つの方法があるように考えられる。すなわち、歯質浸透性の非常に優れた接着性モノマーをこれらの接着阻害層に含浸させ一体化による歯質強化と良好な接着を図るか、もしくは何らかの前処理剤を用いてそれらの層を化学的に除去するか、または器具等により機械的に除去するなど、いずれにせよレジン接着させる前にこれらの

阻害層を除去する工夫を試みることである。しかし、浸透性の優れたモノマーによる歯質強化を試みても、長期的には樹脂含浸象牙質自体の低い物性や変性したコラーゲンの加水分解などにより接着性の低下を来す危険性があると考えられる。このような観点より本研究では、臨床の実際において汎用されている薬剤を用いた化学的除去法を採用し、無機成分の除去を目的に 37% リン酸水溶液を、変性層などの有機成分溶解のために 10% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を併せ使用し、その処理効果とレジンの接着性に及ぼす影響について検討を試みた。

2. レーザー処理象牙質に対する歯面前処理法の検討

いずれのレーザー処理象牙質においても、リン酸と次亜塩素酸ナトリウムによる歯面前処理を施すと、レジンの初期接着強さは、前処理の施されていないレーザー処理群に比し材料を問わず有意に向上し、コントロールのタービンによる切削面に対するそれと同等の値を示した。また、それらは温度負荷の影響を被らなかった。

また、本処理は、レーザー処理象牙質より、構造欠陥や変性層および物性の低下した象牙質の一層を除去し、その下部の正常な象牙質を露出させることのできるものが形態学的に確認された。従って、リン酸処理後に次亜塩素酸ナトリウムによる処理を施す歯面前処理法の確立により、レーザー照射により低下したレジンの初期接着性ならびに接着耐久性の回復を図ることができ、市販のレジン系修復材料のレーザー処理象牙質面への応用が可能となることが判明した。しかしながら、その処理に費やす時間は比較的長く臨床の実際への適応には困難なところもある。今後、処理剤の改良や接着阻害層の機械的除去などの検討を重ねる必要があると考えられた。

総括ならびに結論

近年、齲蝕処置において痛み、振動や騒音等の不快事項を極力少なくし、QOL を考慮した治療法が注目され始め、最近ではレーザーによる齲蝕除去とレジン系材料による接着性修復が盛んに試みられている。ところが、レーザー処理象牙質面は、回転切削器具による切削面とは異なる性状を呈するとの報告が見られ、被着面のスメア層の処理を前提に開発された市販の接着システムのレーザー処理面に対する接着機構は、回転切削面における場合とは異質であると考えられている。しかしながら、未だその詳細は明らかにされていないのが現状である。本研究では、レーザー処理象牙質面におけるレジン系修復材料の接着機構を検索する目的で、効率的に齲蝕象牙質を除去可能なEr:YAG レーザーおよびCO₂ レーザー装置を用い、レーザー処理象牙質面の性状変化とレジン系修復材料の接着性について検討を行った。その結果、従前の研究では詳細がほとんど明らかにされていなかったレーザー処理象牙質の表面ならびに表層の性状変化や構造変化の様相について種々の観点から検討を行い、回転切削器具による切削面との差異を明確にすることができた。すなわち、走査電子顕微鏡観察および湿潤状態における原子間力顕微鏡観察による形態学的検討の結果、レーザー処理象牙質表面においては回転切削面に形成されるようなスメア層は認められず、亀裂や層状構造物等の構造欠陥が発生していた。また、熱画像解析装置によるレーザー照射表面温度の測定では、Er:YAG レーザーでは約 200℃、CO₂ レーザーでは約 750℃の温度に相当する熱の発生が確認された。さらに、エネルギー分散型蛍光X線分析装置ならびに微小硬度計による分析化学的検討を行った結果、被照射象牙質表層 20-

40 μm における Ca、P 両元素の濃度が減少し、また象牙質自体の硬度の低下が認められた。このような象牙質表面や表層の構造変化や性状変化に伴い、象牙質コラーゲン線維の高次構造が破壊され変性した一層が、Masson's Trichrome 染色切片における光学顕微鏡観察、脱灰超薄切片における透過電子顕微鏡観察およびX線光電子分光分析装置を用いた表面分析により確認された。このように、レーザー処理象牙質面は回転切削器具による切削面とは性状が全く異質なものであり、市販の接着システムをそのまま応用するには問題があるように考えられた。

そこで、ダンベル型接着試片を用いた微小引張り試験法により、レーザー処理象牙質に対する市販のレジン系修復材料の接着性の検討を行ったところ、レジンの初期接着性ならびに接着耐久性は低下し、象牙質に対してはいわゆるレーザーエッチングの効果は認められないことが判明した。またその要因は、前述の形態学的あるいは分析化学的検討で明らかとなったようにレーザー処理象牙質に形成された亀裂や層状構造物等の構造欠陥に引張り応力が集中したこと、象牙質コラーゲン線維の変性によるレジンの浸透性阻害やそれに伴うハイブリッド層の機械的強度の低下、ならびに被着体である象牙質自体の物性が低下したこと等であることも推察された。

象牙質は、水分と共に有機質をも含む複合体であるため、レジンの接着機構が無機質を主体とするエナメル質と異なるものと考えられる。すなわち、エナメル質におけるレジンの接着は、脱灰され凹凸の増大した面にレジンが侵入硬化し機械的嵌合効力を発揮することが主体であり、レーザーエッチングは接着促進作用を有すると思われる。一方、象牙質では、脱灰されコラーゲンマトリックスの裸出した象牙質内へのレジンの良好な浸透拡散とその硬化によるいわゆる樹脂含浸層の形成が接着の主体であるため、コラーゲンを

破壊するレーザー処理はレジンの接着を阻害したものと考えられた。

そこで、レーザー処理象牙質面における市販のレジン系修復材料の接着性の向上を目指して、レジンの接着阻害因子となっている熱変性層や構造欠陥および物性低下層の化学的除去法の検討を試みた。光学顕微鏡観察や走査ならびに透過電子顕微鏡観察により、リン酸による 30 秒間の処理の後、次亜塩素酸ナトリウムによる 90 秒間 (Er:YAG レーザー)、あるいは 120 秒間 (CO₂ レーザー) の歯面前処理が有効なことを見出した。さらに、この歯面前処理をレジンの接着操作に先立って施すことで、レーザー照射により低下したレジンの初期接着性ならびに接着耐久性を回転切削面に対するそれとほぼ同等まで回復可能なことが明らかとなった。

本研究により、レーザー処理象牙質面には回転切削器具による切削面とは性状の異なる様々な変化が生じ、レジンの接着阻害因子となっている可能性が明らかにされた。また、これらを除去する歯面前処理法が確立され、現用の接着システムのレーザー処理象牙質面への適応が可能となった。レーザーによる齲蝕治療は、痛み、振動や騒音といった患者にとって不快な事項を少なくすることができ、QOL を考慮した歯科治療を実践しなければならない現在において、特に期待されている治療法の一つであり、本研究成果は、レーザーによる齲蝕治療がさらに広がる可能性を示すものである。今後は、この歯面前処理法における臨床操作上の簡便化を図るとともに、レーザー専用の接着システムの開発を指向した検討がさらに必要であると考えられた。

参考文献

- 1) Black, R.B. : Technique for non-mechanical preparation of cavities and prophylaxis. *J. Am. Dent. Assoc.* 32, 955-965, 1945.
- 2) Maiman, T.H. : Stimulated optical radiation in ruby. *Nature* 187, 493-494, 1960.
- 3) Goldman, L., Gray, J., Goldman, J., Goldman, B. and Meyer, R. : Effect of laser beam impacts on teeth. *J. Am. Dent. Assoc.* 70, 601-606, 1965.
- 4) Peck, S. and Peck, H. : Laser radiation: Some specific dental effects and an evaluation of its potential in dentistry. *J. Prosthet. Dent.* 17, 195-203, 1967.
- 5) 渥美和彦 監修 : レーザーの臨床 基礎・診断・治療・安全管理. メディカル・プランニング, 222-273, 1981.
- 6) レーザー学会編集 : レーザーハンドブック. 第1版, オーム社, 東京, 189-316, 1989.
- 7) 松本光吉, Loh Hong Sai 編 : 歯科用レーザーの臨床 [疾患対応編]. 医歯薬出版, 東京, 125-130, 1995.
- 8) 熊崎 護 : レーザーによる齲蝕治療. 歯医学誌 15, 112-12, 1996.
- 9) 堀口尚司, 田上順次, 加藤純二, 守谷佳世子 : エアーブレイシブによる歯質切削器具の概要と歯牙切削・修復. *The Quintessence YearBook*, 20-22, 1997.
- 10) Goldman, L., Hornby, P. and Meyer, R. : Impact of the laser on dental caries. *Nature* 203, 417, 1964.
- 11) Stern, R.H. and Sognnaes, R.F. : Laser beam effect on dental hard tissue. *J. Dent. Res.* 43, 873, 1964.
- 12) Sognnaes, R.F. and Stern, R.H. : Laser effect on resistance of human dental enamel to demineralization *in vitro*. *J. South. Calif. Dent. Assoc.* 33, 328-329, 1965.

- 13) Stern, R.H, Sognnaes, R.F. and Goldman, F. : Laser effects on *in vitro* enamel permeability and solubility. *J. Am. Dent. Assoc.* 78, 838-843, 1966.
- 14) Stern, R.H., Vahl, J. and Sognnaes, R.F. : Laser Enamel: Ultrastructural observations of pulsed CO₂ laser effects. *J. Dent. Res.* 51, 455-460, 1972.
- 15) Yamamoto, H. and Ooya, K. : Potential of yttrium-aluminum-garnet laser in caries prevention. *J. Oral Path.* 3, 7-15, 1974.
- 16) Yamamoto, H. and Sato, K. : Prevention of dental caries by Nd: YAG laser irradiation. *J. Dent. Res.* 59, 2171-2177, 1980.
- 17) Lobene, R.R., Bhussry, B.R. and Fine, S. : Interaction of carbon dioxide laser radiation with enamel and dentin. *J. Dent. Res.* 47, 311-317, 1968.
- 18) Kantola, S., Laine, E. and Tarna, T. : Laser induced effects on tooth structure VI. X-ray diffraction study of dental enamel exposed to a CO₂ laser. *Acta. Odontol. Scand.* 31, 369-379, 1973.
- 19) Christofferson, J. and Christofferson, M.R. : Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite : IV. The effects of some biologically important inhibitors. *J. Crystal Growth.* 53, 42-54, 1981.
- 20) 木村 博, 荘村泰治, 岡崎正之, 堤 修郎 : YAG レーザー照射による人歯エナメル質の結晶構造変化. 歯材器 3, 262-269, 1984.
- 21) 清水俊昭 : 炭酸ガスレーザーがエナメル質に及ぼす物理・化学的効果. 歯材器 3, 95-101, 1984.
- 22) Fowler, B.O. and Kuroda, S. : Changes in heated and in laser irradiated human tooth enamel and their probable effects on solubility. *Calcif. Tissue Int.* 38, 197-208, 1986.
- 23) Nelson, D.G.A., Jongebloed, W.L. and Featherstone, J.D.B. : Laser irradiation of human dental enamel. *NZ Dent. J.* 82, 74-77, 1986.

- 24) 橋口邦夫, 鷹森健志郎, 橋本賢二, 塩田重利 : Nd :YAG レーザー照射によるエナメル質の結晶学的解析. *口病誌* 54, 590-594, 1987.
- 25) Launay, Y., Mordon, S., Cornil, A., Brunetaud, J.M. and Moschetto, Y. : Thermal effects of lasers on dental hard tissues. *Lasers Surg. Med.* 7, 473-477, 1987.
- 26) Nelson, D.G.A., Wefel, J.S., Jongebloed, W.L. and Featherstone, J.D.B. : Morphology, histology and crystallography of human dental enamel treated with pulsed low energy IR laser radiation. *Caries Res.* 21, 411-426, 1987.
- 27) Hibst, R. and Keller, U. : Experimental studies of the application of the Er: YAG laser on dental hard substances: I. Measurement of the ablation rate. *Lasers Surg. Med.* 9, 338-344, 1989.
- 28) Jacques, S.L. and Gofstein, G. : Laser-flash photographic studies of Er: YAG laser ablation of water. *Proc. SPIE* 1427, 63-67, 1991.
- 29) Stern, R.H. and Sognnaes, R.F. : Laser inhibition of dental caries suggested by first tests *in vivo*. *J. Am. Dent. Assoc.* 85, 1087-1090, 1972.
- 30) Kumazaki, M. and Toyoda, K. : Removal of hard dental tissue (Cavity preparation) with the Er: YAG laser. *J. Jpn. Soc. Laser Dent.* 6, 14-16, 1981.
- 31) Keller, U. and Hibst, R. : Experimental studies of the application of the Er: YAG laser on dental hard substances: II. Light microscopic and SEM investigation. *Lasers Surg. Med.* 9, 345-351, 1989.
- 32) Hoke, J.A., Burkes, E.J. Jr., Gomes, E.D. and Wolbarsht, M.L. : Erbium: YAG laser effects on dental tissues. *J. Laser. Applications.* Summer/Fall, 61-65, 1990.
- 33) Kayano, T., Ochiai, S., Kiyono, K., Yamamoto, H., Nakajima, S. and Mochizuki, T. : Effect of Er: YAG laser irradiation on human extracted teeth. *J. Clin. Med. Surg.* 4, 147-150, 1991.

- 34) Sakakibara, Y., Ishimaru, K., Asano, S., Takamizu, M., Gotoh, S. and Kohno, A. : Morphological change of tooth surface irradiated by Er: YAG laser. *Proc. SPIE* 1984, 168-189, 1994.
- 35) 関根義朗 : Er:YAG レーザーによる歯牙硬組織切削の病理組織学的研究. *日歯保存誌* 38, 211-233, 1995.
- 36) Black, G.V. : *Operative Dentistry*. Ninth edition, Henry Kimpton, London, 109-128, 1955.
- 37) Keller U : Lasers in dentistry. *Proc. SPIE* 1525, 282-288, 1991.
- 38) Frentzen, M., Koort, H.J., Kermani, O. and Dardenne, M.U. : Bearbeitung von Zahnartsubstanzoberflächen mit einem 193 nm-ArF-Excimer-Laser. *Dtsch. Zahnärztl. Z.* 44, 454-457, 1989.
- 39) Melendez, E.J., Arcoria, C.J., Dewald, J.P. and Wagner, M.J. : Effect of laser-etch on bond strengths of glass ionomers. *J. Prosthet. Dent.* 67, 307-12, 1992.
- 40) Roberts-Harry, D.P. : Laser etching of teeth for orthodontic bracket placement: a preliminary clinical study. *Lasers Surg. Med.* 12, 467-70, 1992.
- 41) Arcoria, C.J., Lippas, M.G. and Vitasek : Enamel surface roughness analysis after laser ablation and acid-etching. *J. Oral Rehabil.* 20, 213-24, 1993.
- 42) von Fraunhofer, J.A., Allen, D.J. and Orbell, G.M. : Laser etching of enamel for direct bonding. *Angle Orthod.* 63, 73-76, 1993.
- 43) Lin, I.H. and Huang, S.T. : The comparison of shear bond strength of orthodontic brackets to bovine enamel pretreated by different conditions of Nd-YAG laser. *Kao. Hsiung. I. Hsueh. Ko. Hsueh. Tsa. Chih.* 10, 100-105, 1994.
- 44) Walsh, L.J., Abood, D. and Brockhurst, P.J. : Bonding of resin composite to carbon dioxide laser-modified human enamel. *Dent. Mater.* 10, 162-166, 1994.

- 45) Stratmann, U., Schaarschmidt, K., Schurenberg, M. and Ehmer, U. : The effect of ArF-excimer laser irradiation of the human enamel surfaces on the bond strength of orthodontic appliances. *Scanning Microsc.* 9, 469-476, 1995.
- 46) Bouvier, D., Duprez, J.P., Nguyen, D, and Lissac, M. : Interet du laser CO₂ pour l'adhesion des resines composites sur la dentine. *Bull. Group. Int. Rech. Sci. Stomatolo. Odontol.* 37, 5-12, 1994.
- 47) Douglas, N.D., Kenneth, W.H., Andrew, A. and Jhon, T : Effects of CO₂ laser dentin bonding. *Proc. SPIE* 1200, 420-424, 1990.
- 48) Atirill, D.C., Blinkhorn, A.S., Davies, R.M., Dinkinson, M.R., Farrar, S. and King, T.A.: Shear bond strengths following Erbium: YAG laser and acid etching. *J. Dent. Res.* 75, *IADR Abstracts No.2955*, 1996.
- 49) Steven, R.V., Jeremy, L.G. and Joseph, T.W. Jr. : Shear test of composite to dentin: Er: YAG laser versus dental handpiece preparations. *Proc. SPIE* 2394, 223-228, 1995.
- 50) Tagomori, S. and Morioka, T. : Combined effects of laser and fluoride on acid resistance of human dental enamel. *Caries Res.* 23, 225-231, 1989.
- 51) Li, Z.Z., Code, J.E. and Van De Merwe, W.P. : Er:YAG laser ablation of enamel and dentin of human teeth: determination of ablation rates at various fluences and pulse repetition rates. *Lasers Surg. Med.* 12, 625-630, 1992.
- 52) Loertscher, H., Shi, W.Q. and Grundfest, W.S. : Tissue ablation through water with erbium: YAG lasers. *IEEE Trans. Biomed. Eng.* 39, 86-88, 1992.
- 53) Paghdwala, A.F. : Root resection of endodontically treated teeth by erbium: YAG laser radiation. *J. Endod.* 19, 91-94, 1993.
- 54) Wigdor, H., Abt, E., Ashrafi, S. and Walsh, J.T. Jr. : The effect of lasers on dental hard tissues. *J. Am. Dent. Assoc.* 124, 65-70, 1993.

- 55) Wright, G.Z., McConnell, R.J. and Keller, U. : Microleakage of class V composite restorations prepared conventionally with those prepared with an Er: YAG laser: A pilot study. *Pediatr. Dent.* 15, 425-426, 1993.
- 56) Aoki, A., Ando, Y., Watanabe, H. and Ishikawa, I. : *In vitro* studies on laser scaling of subgingival calculus with an erbium: YAG laser. *J. Periodontol.* 65, 1097-1106, 1994.
- 57) 内藤尚孝 : 修復材の辺縁部に及ぼすルビーレーザー照射の影響に関する研究. 歯学 66, 362-387, 1978.
- 58) Shoji, S., Iiyama, M., Ishikawa, J., Tsukada, K., Sato, H., Horiuchi, H. and Yamamoto, H. : Change of boundary between dental enamel and restorative materials caused by Nd: YAG laser irradiation. 日レ医誌 4, 265-266, 1984.
- 59) Cooper, L.F., Myers, M.L., Nelson, D.G.A. and Mowery, A.S. : Shear strength of composite bonded to laser-pretreated dentin. *J. Prothet. Dent.* 60, 45-49, 1988.
- 60) Visuri, S.R., Gilbert, J.L., Wright, D.D., Wigdor, H.A. and Walsh, J.T. Jr. : Shear strength of composite bonded to Er: YAG laser-prepared dentin. *J. Dent. Res.* 75, 599-605, 1996.
- 61) JIS K 6911-1995, 熱硬化性プラスチック一般試験法. 日本規格協会, 1995.
- 62) 荒尾武文, 渡辺昭彦, 中林宣男 : 接着の欠陥を見出しやすい象牙質引張り試験法の検討. 歯材器 15 (Special Issue 27), 166, 1996.
- 63) 荒尾武文, 中林宣男 : 牛歯ダンベル型接着試料を用いた引張り試験の長所. 歯材器 16, 175-181, 1997.
- 64) Nakabayashi, N., Watanabe, A. and Arao, T. : A tensile test to facilitate identification of defects in dentin bonded specimens. *J. Dent.* 26, 379-385, 1998.
- 65) Nakabayashi, N. and Hiranuma, K. : Effect of etchant variation on wet and dry dentin bonding primed with 4-META/acetone. *Dent. Mater.* 16, 274-279, 2000.

- 66) 中林宣男：接着界面の象牙質側に生成した樹脂含浸象牙質について. 齒材器 1, 78-81, 1982.
- 67) Nakabayashi, N., Nakamura, M. and Yasuda, N. : Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism. *J. Esthet. Dent.* 3, 133-138, 1991.
- 68) Gwinnett, A.J. and Kanca, III J. : Micromorphological relationship between resin and dentin *in vivo* and *in vitro*. *Am. J. Dent.* 5, 19-23, 1992.
- 69) Nakabayashi, N., Ashizawa, M. and Nakamura, M. : Identification of a resin-dentin hybrid layer in vital human dentin created *in vivo*. *Quintessence Int.* 23, 135-141, 1992.
- 70) Van Meerbeek, B., Inokoshi, S., Braem, M., Lambrechts, P. and Vanherle, G. : Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. *J. Dent. Res.* 71, 1530-1540, 1992.
- 71) Pashley, D.H., Ciucci, B., Sano, H. and Horner, J.A. : Permeability of dentin to adhesive agents. *Quintessence Int.* 24, 618-631, 1993.
- 72) Nakabayashi, N. : Function of hybridized dentin created in subsurfaced of dentin. *Dentin/Pulp Complex*, 202, 1995.
- 73) 中林宣男：樹脂含浸層の機能について. 接着歯学 13, 8-13, 1995.
- 74) 松本光吉, 中村幸生, 若林 始 : Er:YAG レーザーによる窩洞形成に関する形態学的研究. 日歯保誌 34, 729-733, 1991.
- 75) Arima, M. and Matsumoto, K. : Effects of ArF : Excimer laser irradiation on human enamel and dentin. *Lasers Surg. Med.* 13, 97-105, 1993.
- 76) 松本光吉, Loh Hong Sai 編 : 歯科用レーザーの臨床 [臨床基本編]. 医歯薬出版, 東京, 44-46, 1995.
- 77) Frentzen, M. and Koort, H.J. : Lasers in dentistry: New possibilities with advancing laser technology? . *Int. Dent. J.* 40, 323-332, 1990.

- 78) 松井克之：生活歯におけるレーザー照射と歯髄内温度. 医器材研報 15, 129-133, 1981.
- 79) Miserendino, L.J., Neiburger, E.J., Walia, H., Luebke, N. and Brantley, W. : Thermal effects of continuous wave CO₂ laser exposure on human teeth: An *in vitro* study. *J. Endod.* 15, 302-305, 1989.
- 80) Hibst, R. and Keller, U. : Heat effect of pulsed Er: YAG laser radiation: Laser surgery advanced characterization therapeutics and systems II. *Proc. SPIE* 1200, 379-386, 1990.
- 81) Jeffrey, I.W.M., Lawrenson, B., Saunders, E.M. and Longbottom, C. : Dentinal temperature transients caused by exposure to CO₂ laser irradiation and possible pulpal damage. *J. Dent.* 18, 31-36, 1990.
- 82) Keller, U. and Hibst, R. : Tooth pulp reaction following Er: YAG laser application ; *Proc. SPIE* 1424, 127-132, 1991.
- 83) 日本病理学会編：病理技術マニュアル 3. 病理組織標本作製技術 下巻 染色法. 医歯薬出版, 東京, 51-58, 1981.
- 84) 朝隈容子：染色法のすべて. 医歯薬出版, 東京, 26-28, 1988.
- 85) 水口國雄：新染色法のすべて. 医歯薬出版, 東京, 10-13, 1999.

表1 Erwinの仕様

Erwin	
仕様	
種類	Er:YAG レーザー
波長	2.94 μm
先端出力	30~350mJ/pulse
繰り返し速度	1、3.3、5、10pps
ガイド光	半導体レーザー (波長 0.67 μm)
伝送方式	ファイバー方式
噴霧機構	水/空気混合噴霧

表2 TOPALの仕様

TOPAL	
1) レーザー部仕様	
種類	炭酸ガスレーザー
波長	10.6 μm
出力	1、3、5W
焦点スポットサイズ	$\phi 0.2 \text{ mm}$
照射モード・ リピートパルス	パルス幅 0.3 秒固定 休止時間 0.8 秒固定 (10 パルス=1 クール照射毎に自動停止)
ガイド光	半導体レーザー (650nm) 0.1mW 以下
導光方式	ミラージョイント方式 (6 ジョイント)
ハンドピース	60 度アングルタイプ
焦点位置	ハンドピース先端から 5~20 mm
冷却方式	水冷密閉循環方式
2) 水圧ジェットスケーラー部仕様	
使用粉末	重炭酸ナトリウム
粉末吐出量	4~5 g/min
ノズル部	ハンドピース部にマウント
動作モード	粉末噴射時間 0.3 秒間 スプレー噴射時間 0.5 秒間 空気噴射時間 0.1 秒間

表 3 実験に供された各種接着システムならびにレジン系修復材料

Bonding system (Manufacturer)	Etching agent (Lot no.)	Priming agent (Lot no.)	Bonding agent (Lot no.)	Resin composite <shade> (Lot no.)
Clearfil Mega Bond (KURARAY)		Primer (008)	Bond (008)	Clearfil AP-X <A2> (0412AJ)
Single Bond (3M)	Etchant (7RJ)		Adhesive (7AJ)	Z100 <A2> (2003-05)
Clearfil Liner Bond II Σ (KURARAY)		Primer liquid A (00002A) liquid B (00002B)	Bond (00003A)	Clearfil AP-X <A2> (0412AJ)
Clearfil Photo Bond (KURARAY)	K-etchant (206)		Catalyst (281) Universal (386)	Clearfil AP-X <A2> (0412AJ)

表4 実験に供された歯面前処理剤と処理時間

Materials	Lot No.	略号	処理時間 (秒)
37%リン酸水溶液 (K-etchant)	206 (KURARAY)	K-etch	10
			20
			30
10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液	U2874 (片山化学工業)	NaClO	30
			60
			90
			120

表5 実験に供された各種レジジン系修復材料

Bonding system (Manufacturer)	Etching agent (Lot no.)	Priming agent (Lot no.)	Bonding agent (Lot no.)	Resin composite <shade> (Lot no.)
Clearfil Mega Bond (KURARAY)		Primer (008)	Bond (008)	Clearfil AP-X <A2> (0412AJ)
Single Bond (3M)	Etchant (7RJ)		Adhesive (7AJ)	Z100 <A2> (2003-05)

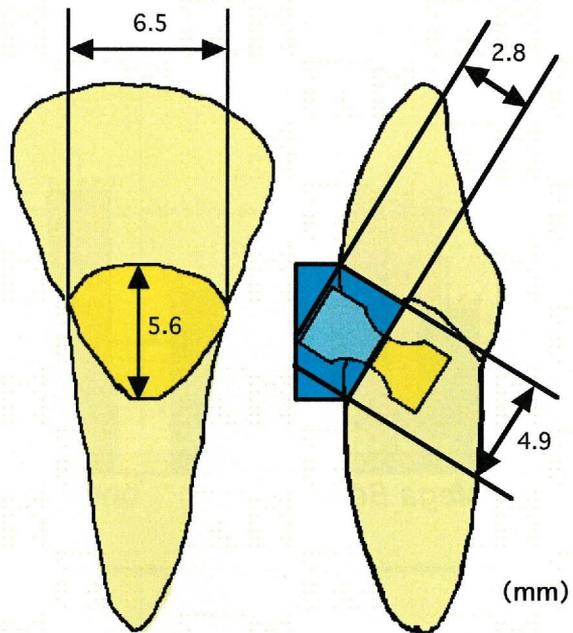


図1 形成されたくさび状欠損窩洞

近遠心幅 6.5mm で幅 2.8mm の歯頂側壁と幅 4.9mm の根尖側窩壁を有するくさび状欠損窩洞を新鮮抜去牛前歯に形成した。

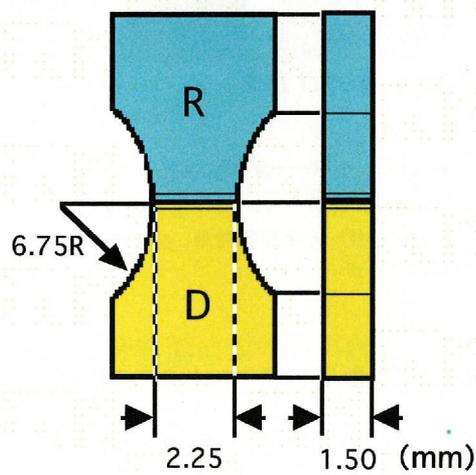


図2 ダンベル型試片の調製

半径 6.75mm の弧を描くよう削除し、2.25mm×1.50mm の大きさの被着面を有するダンベル型接着試片を調製した。R：レジン，D：象牙質。

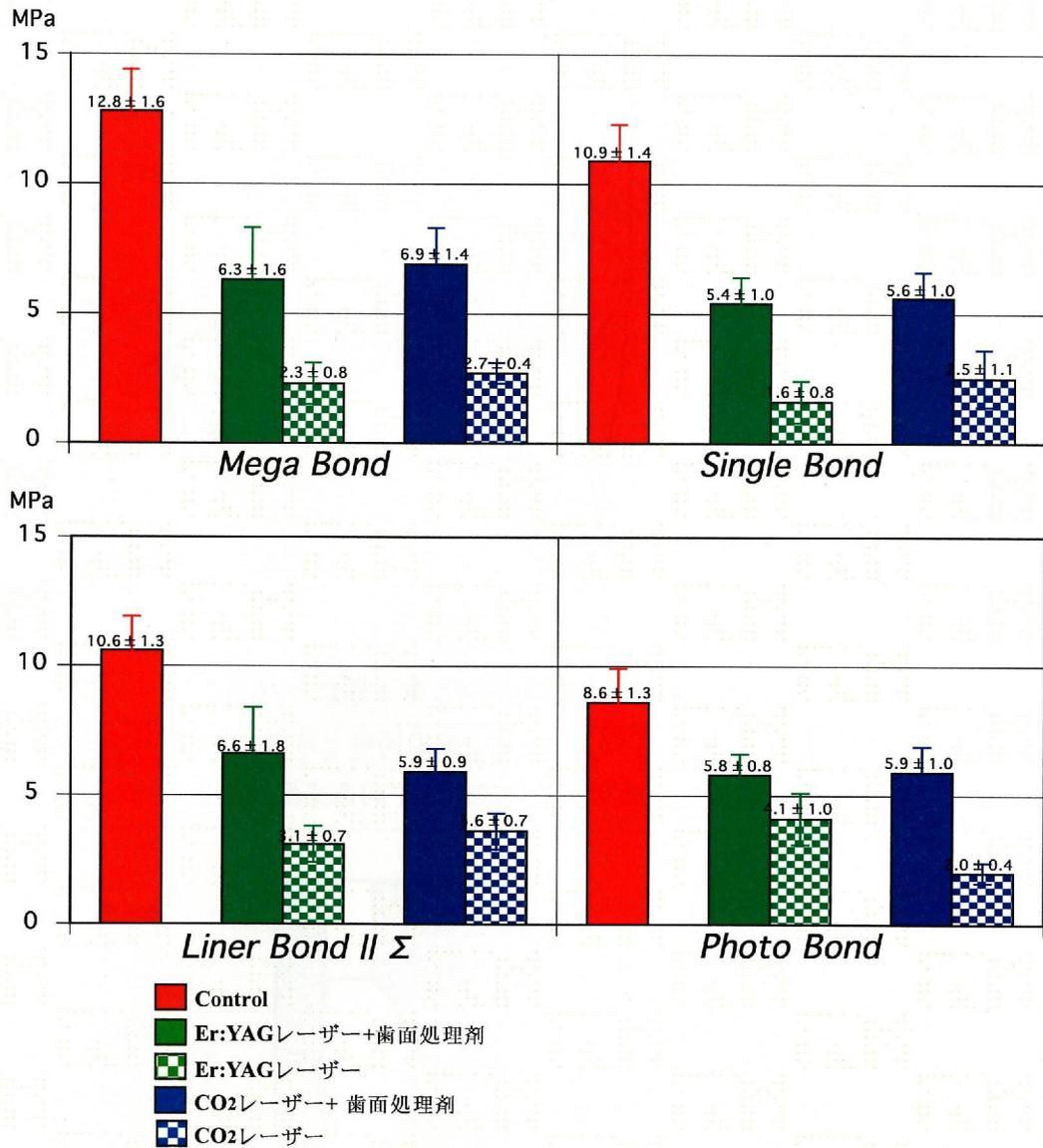


図3 レーザー処理象牙質面に対する各種レジン系修復材料の初期接着強さ
 レーザー処理象牙質に対するレジンの初期接着強さは、いずれの材料においてもコントロールに比し有意に低い値を示した(P<0.01)。付属の歯面処理剤を使用せず、直接ボンディング剤を塗布すると、歯面処理剤を併用した場合に比しさらに有意に低い値を示した(P<0.01)。n=13

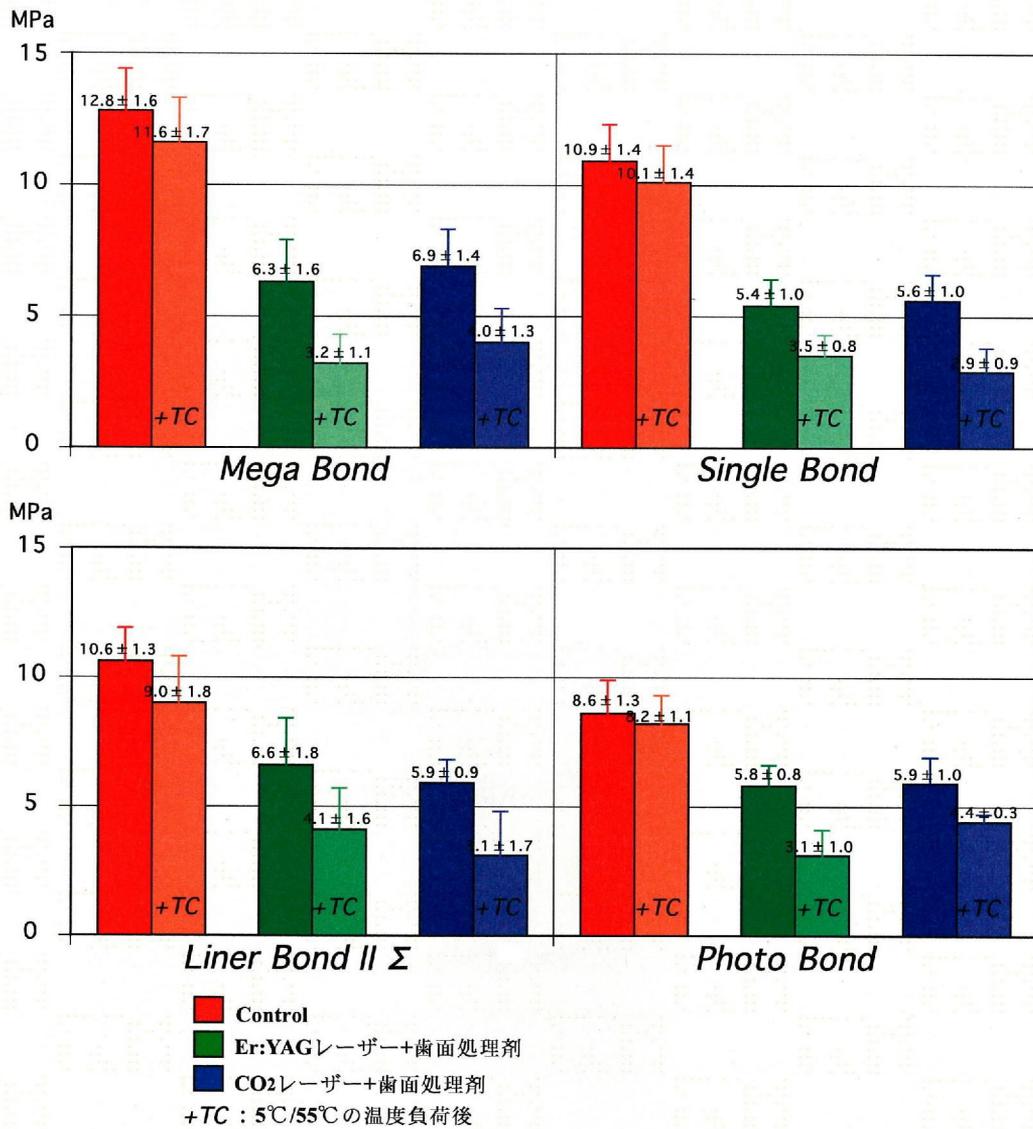


図4 レーザー処理象牙質面に対する各種レジン系修復材料の温度負荷後の接着強さ

コントロールにおいては、温度負荷の有無に関係なく接着強さに有意差は認められなかった。しかし、レーザー処理を施すといずれの場合も温度負荷を課すと接着強さは有意に低下した(P<0.01)。n=13

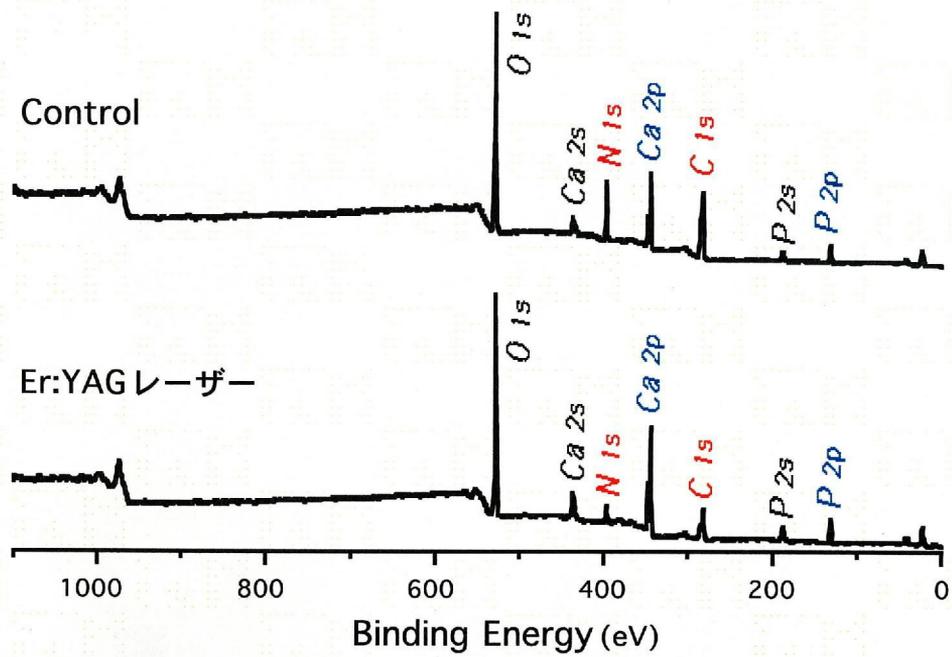


図5 Er:YAGレーザー処理象牙質表面のXPSスペクトル

Er:YAGレーザー処理象牙質表面において、C1sピークならびにN1sピークの減少が認められる。Ca2pとP2pのピークについては変化は認められない。

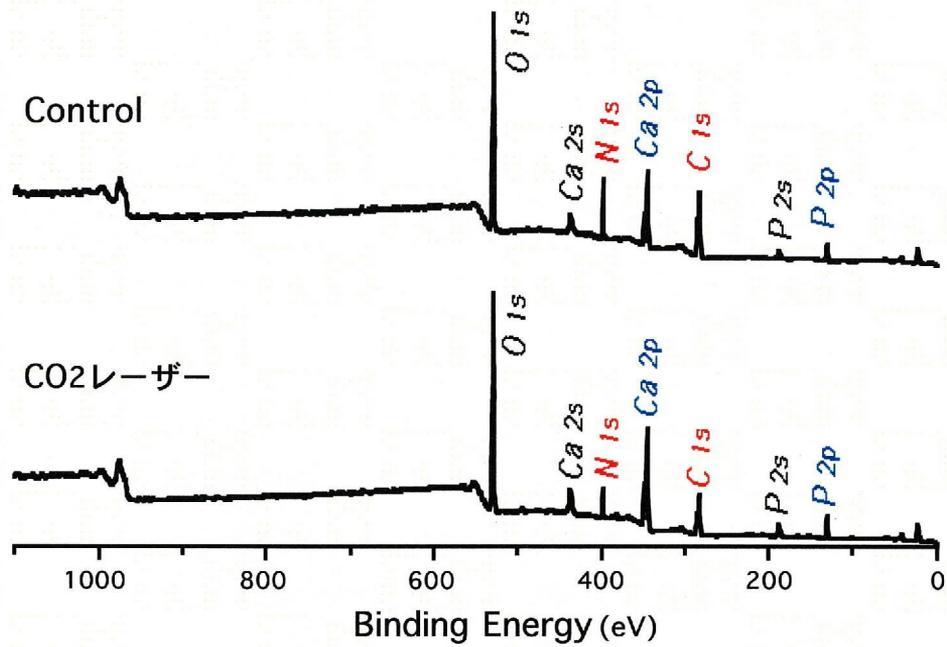


図6 CO₂レーザー処理象牙質面のXPSスペクトル

CO₂レーザー処理象牙質表面において、C1s ピークならびに N1s ピークの減少が認められる。Ca2p と P2p のピークについては変化は認められない。

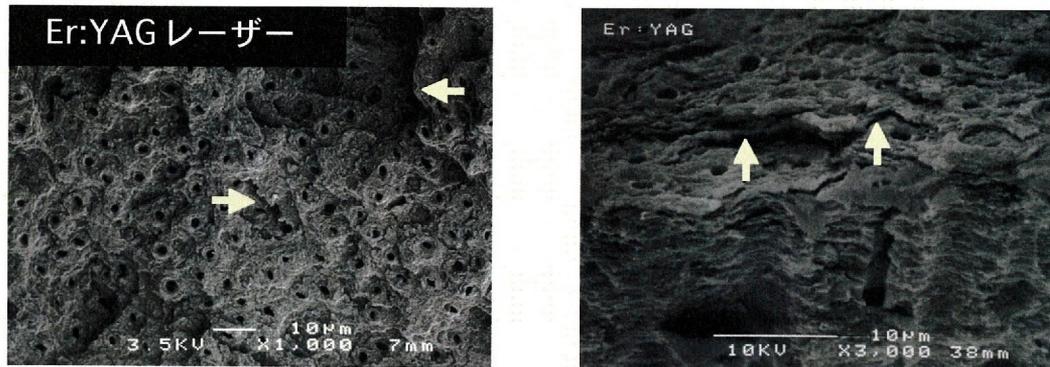


図 7 Er:YAG レーザー照射後の象牙質の SEM 像
(左 ; 表面 右 ; 側視断面)

スメア層は認められず，象牙細管の開口が観察される。処理面とほぼ平行に微小な亀裂が認められ魚鱗状の層状構造物（↑）が観察される。

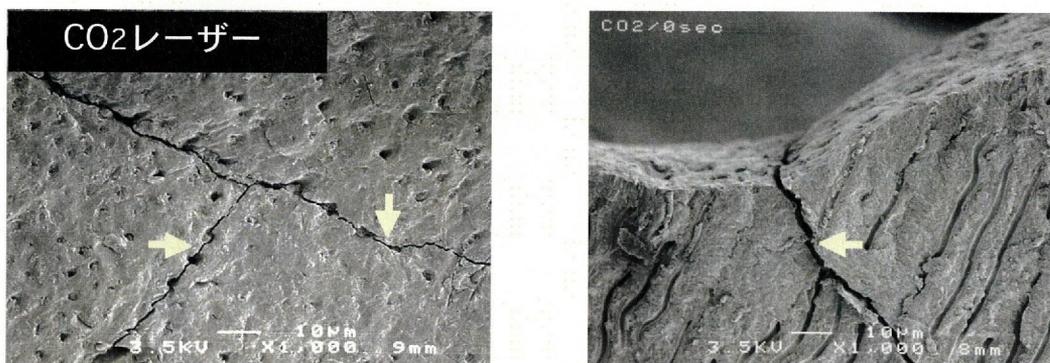


図 8 CO₂ レーザー照射後の象牙質の SEM 像
(左 ; 表面 右 ; 側視断面)

スメア層は認められず，象牙細管の開口が観察される。処理面とほぼ垂直に象牙細管を横断する亀裂（↑）が認められる。

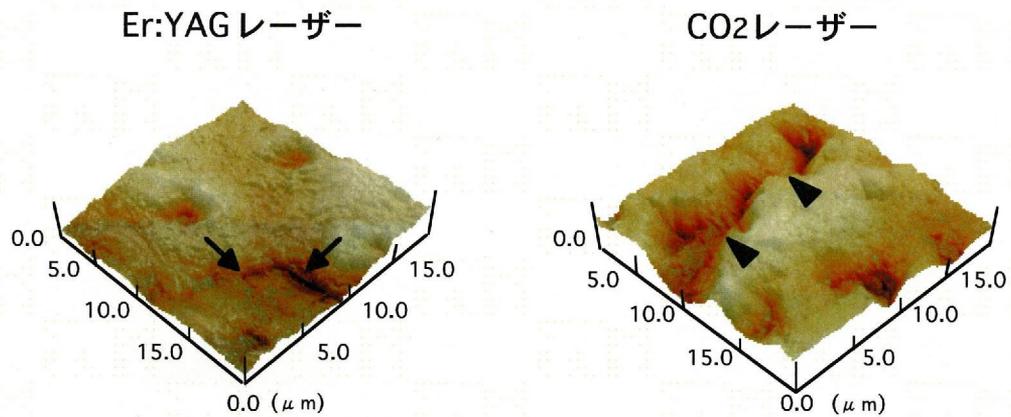
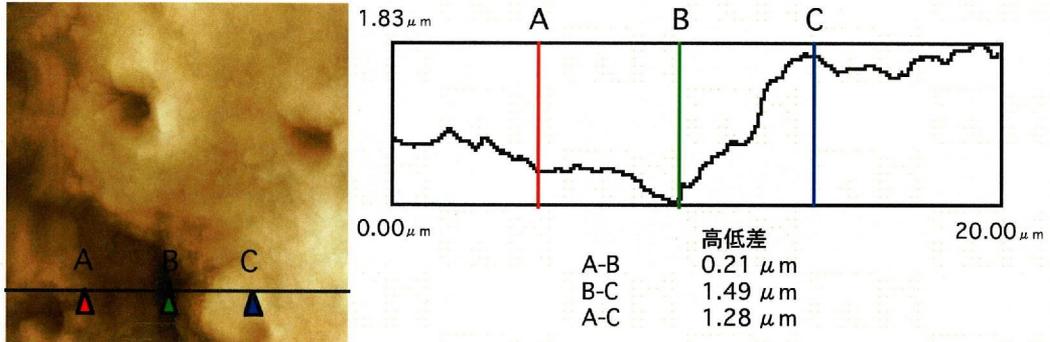


図 9 各種レーザー照射後の象牙質表面の AFM 像（3次元立体像）
SEM 像と同様に，Er:YAG レーザー処理象牙質において象牙細管の開口が認められ，魚鱗状の層状構造物（↑）が観察される。CO₂ レーザー処理象牙質においても，象牙細管の開口とそれらを横断する亀裂（▲）が認められる。

Er:YAGレーザー



CO₂レーザー

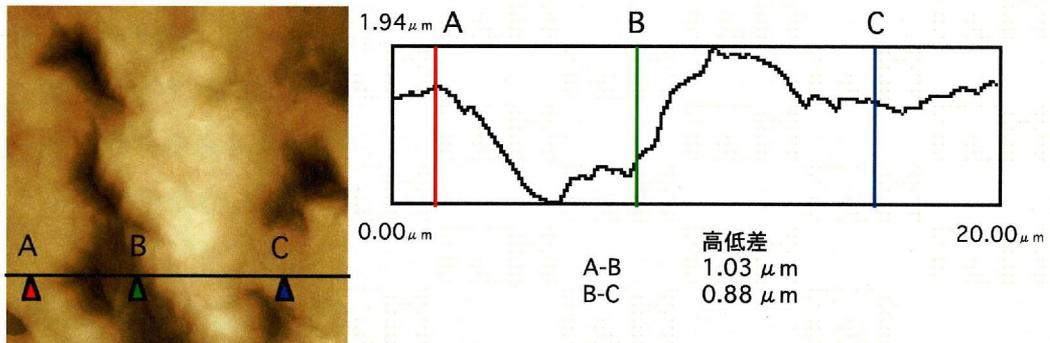


図 10 各種レーザー照射後の象牙質表面の AFM 像および断面形状
 Er:YAG レーザー処理象牙質において約 1.3 μm の高低差を示す層状構造物が認められる。一方 CO₂ レーザー処理象牙質においては、幅約 5 μm 、深さ約 1-2 μm のクレバス状を呈する亀裂が認められる。

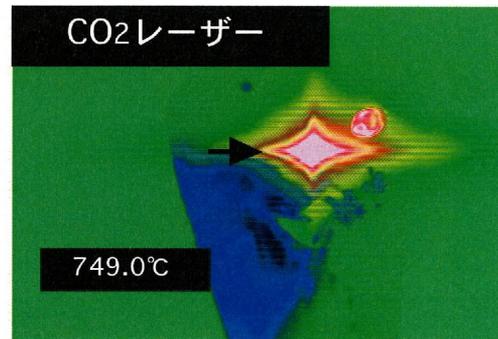
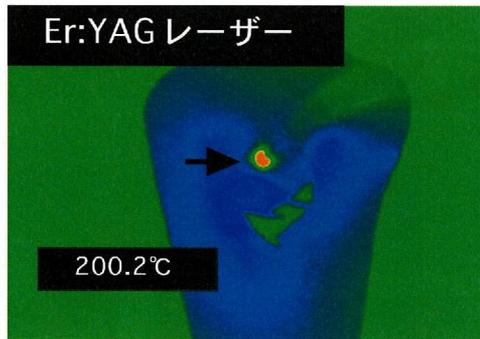


図 11 各種レーザー照射時の象牙質表面のサーモグラフ画像
Er:YAG レーザー照射時には約 200℃, CO₂ レーザー照射時には約 750℃
の温度に相当する熱が象牙質表面に発生している。

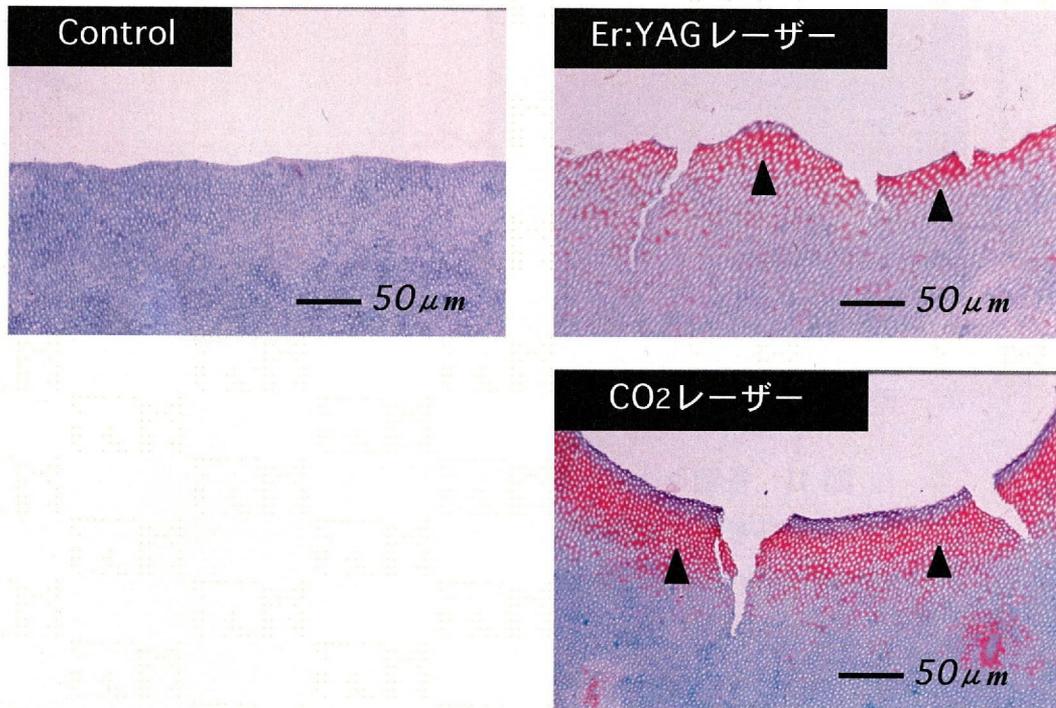


図 12 各種レーザー照射後の象牙質表層の光学顕微鏡像
(Masson's Trichrome 染色)

Er:YAG レーザー処理象牙質においては約 20-50 μm の厚みで赤染層が認められる。CO₂ レーザー処理象牙質では約 60-70 μm の厚みで赤染層が認められる。なお、標本上に認められる亀裂は、レーザー照射によるものかアーチファクトか、あるいはその両方か詳細は不明である。

Er:YAG レーザー

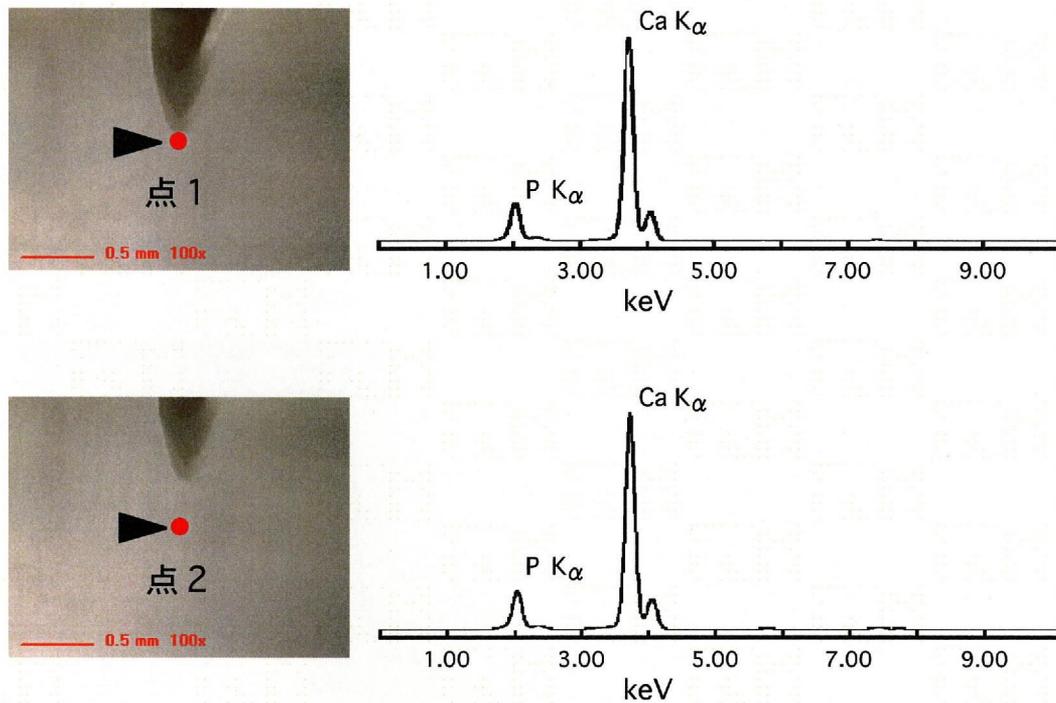


図 13 Er:YAG レーザー照射後の象牙質表層の Ca と P の定性分析
レーザー照射面直下 (点 1) と約 300 μm 下層の正常象牙質 (点 2) に
おける Ca K α と P K α のピーク比率に差異は認められず一定であった。

CO₂レーザー

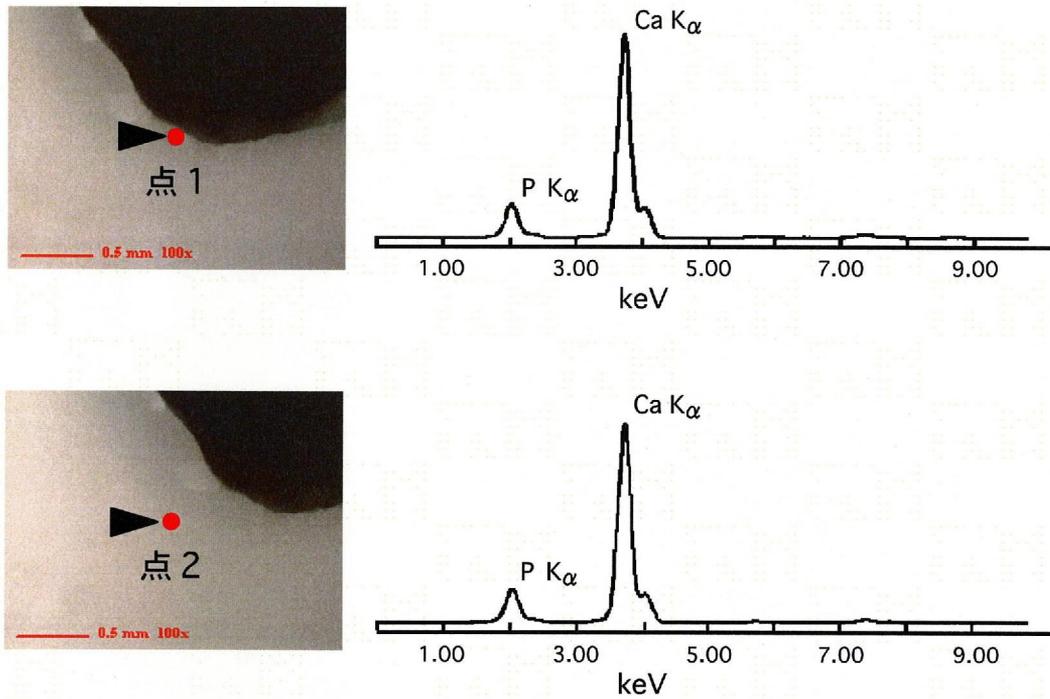


図 14 CO₂レーザー照射後の象牙質表層のCaとPの定性分析
レーザー照射面直下(点1)と約300 μ m下層の正常象牙質(点2)におけるCa K α とP K α のピーク比率に差異は認められず一定であった。

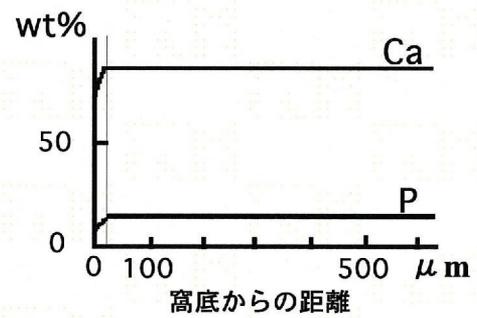
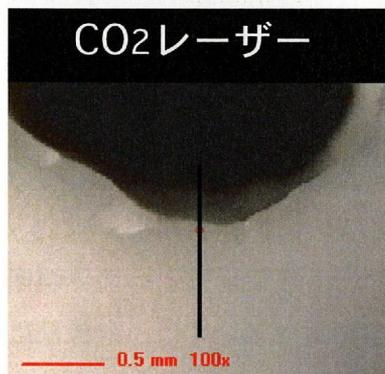
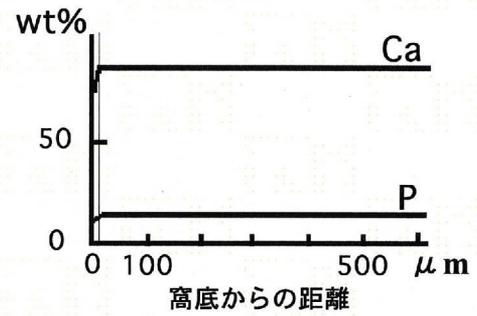
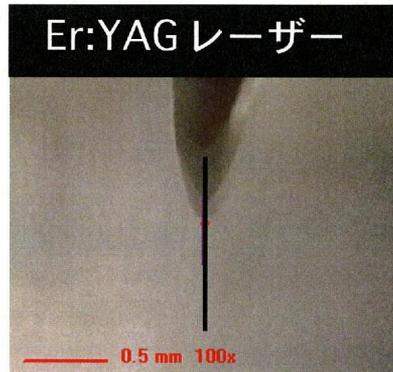


図 15 各種レーザー処理象牙質表層における Ca と P の定量分析
 Er:YAG レーザー処理象牙質においては、レーザー照射面直下から約 20 μm 下層まで Ca と P の濃度低下が認められる。一方、CO₂ レーザー処理象牙質においては、レーザー照射面直下から約 40 μm 下層まで Ca と P の濃度低下が認められる。

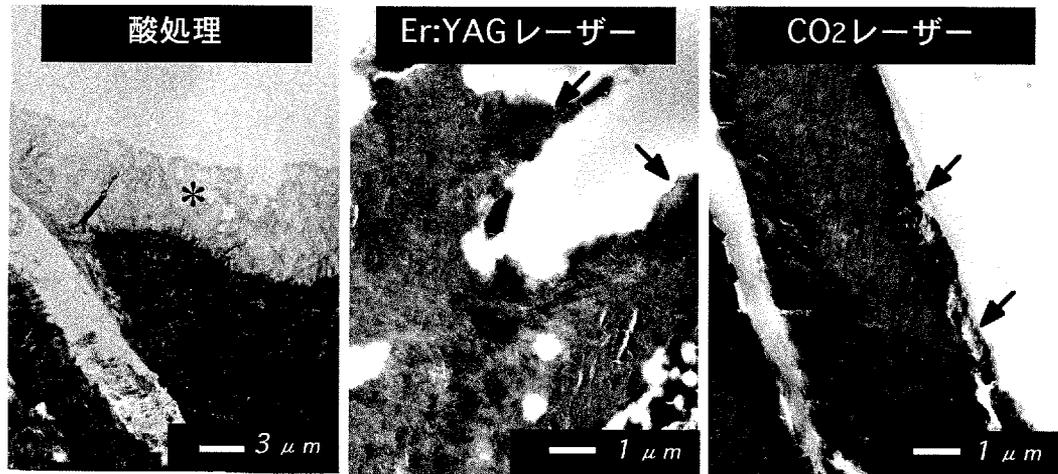


図 16 各種レーザー照射後の象牙質表層の TEM 像（未脱灰）
 酸蝕部においては、黒色点で観察されるアパタイト結晶は認められず、
 また、コラーゲン線維が明瞭に観察され、正常象牙質との境界が明確
 である（*）。一方、各種レーザー処理象牙質においては、酸蝕部に認
 められるような脱灰像は観察されず、被照射部分と正常象牙質との境
 界は明瞭でなく明らかな差異も認められない（↑）。

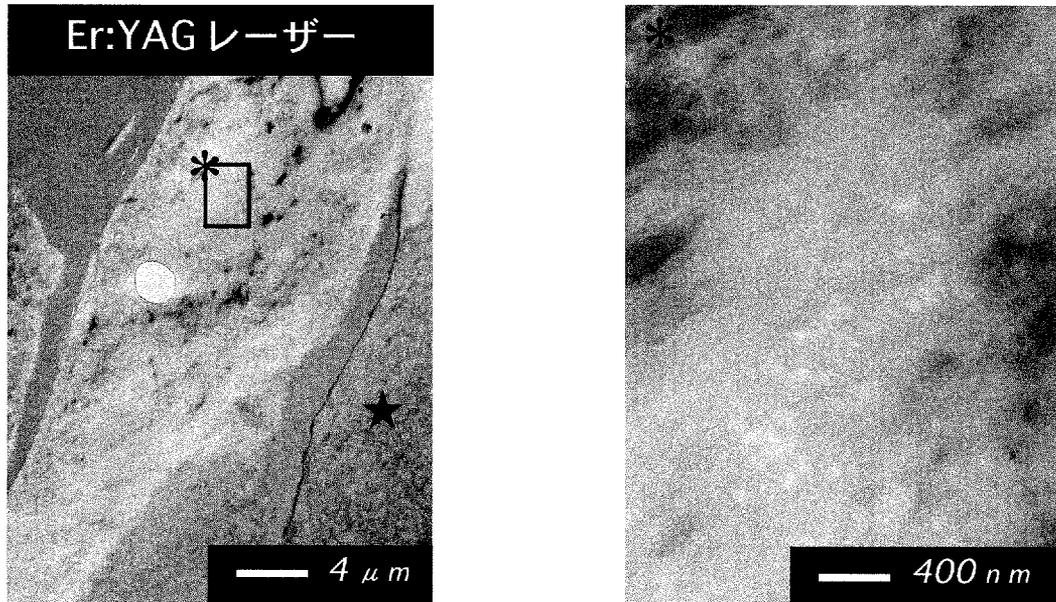


図 17 Er:YAG レーザー照射後の象牙質表層の TEM 像 (脱灰)
概形不明瞭でかつ横紋構造の消失したと思われる無定形の物質が、象牙質表層に認められる (*). その下層の正常象牙質 (★) との境界は比較的明瞭に観察される。

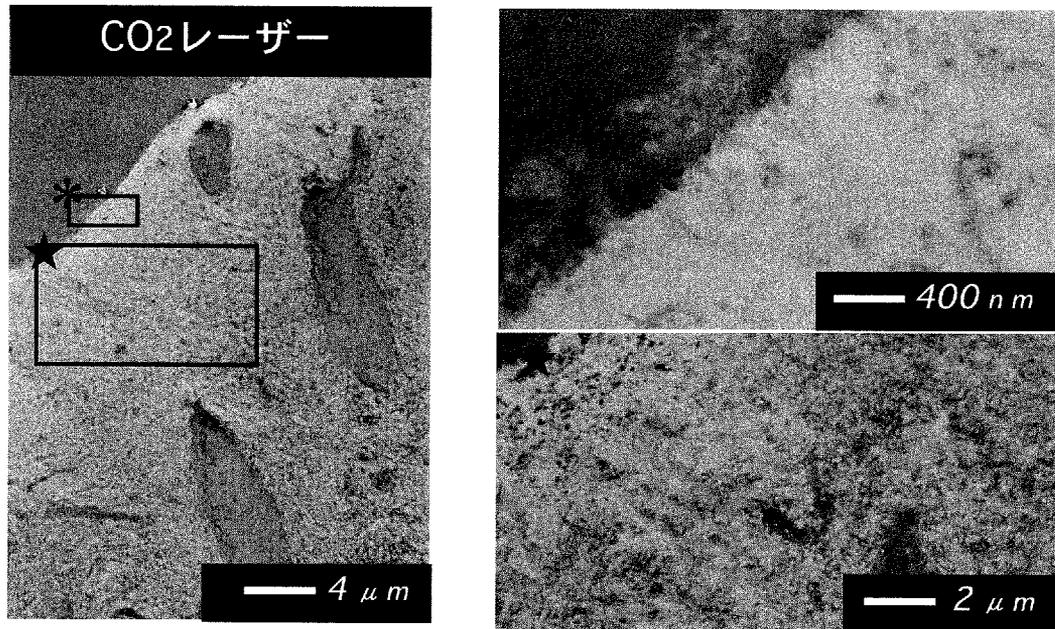


図 18 CO₂レーザー照射後の象牙質表層のTEM像（脱灰）
概形不明瞭でかつ横紋構造の消失したコラーゲン線維が象牙質表層に認められたが（*），その下層の正常象牙質との境界は不明瞭で移行的である（★）。

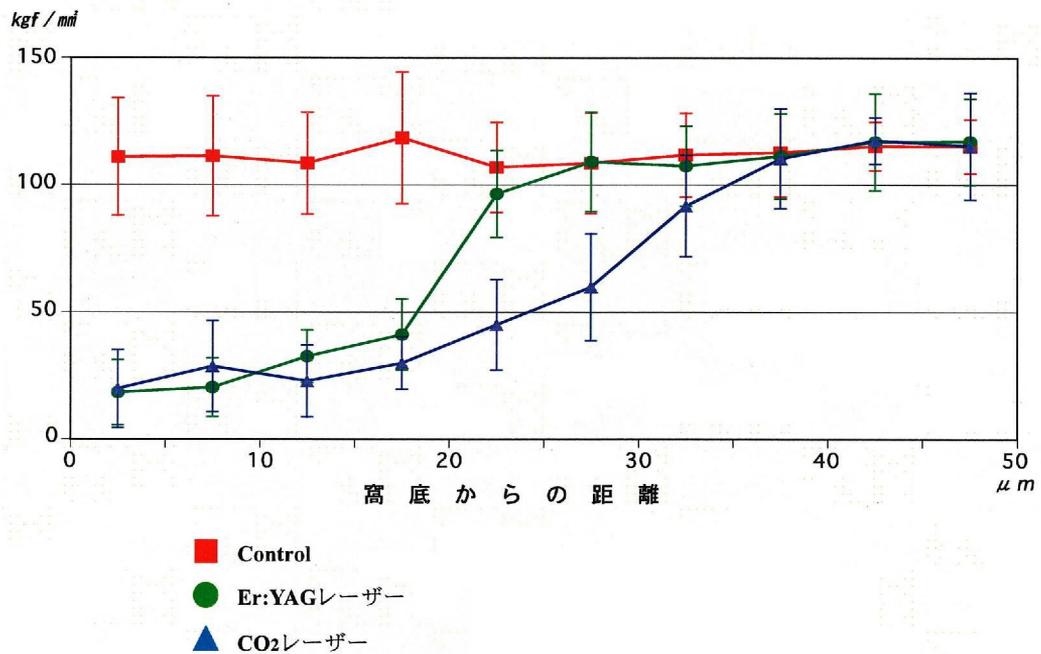


図 19 各種レーザー照射後の象牙質表層の Dynamic 硬さ

Er:YAG レーザー処理象牙質においては、照射面直下から表層約 20 μm までダイナミック硬さの断続的な低下が認められた。一方、CO₂ レーザー処理象牙質においては、表層約 30 μm までダイナミック硬さの連続的な低下が認められた。

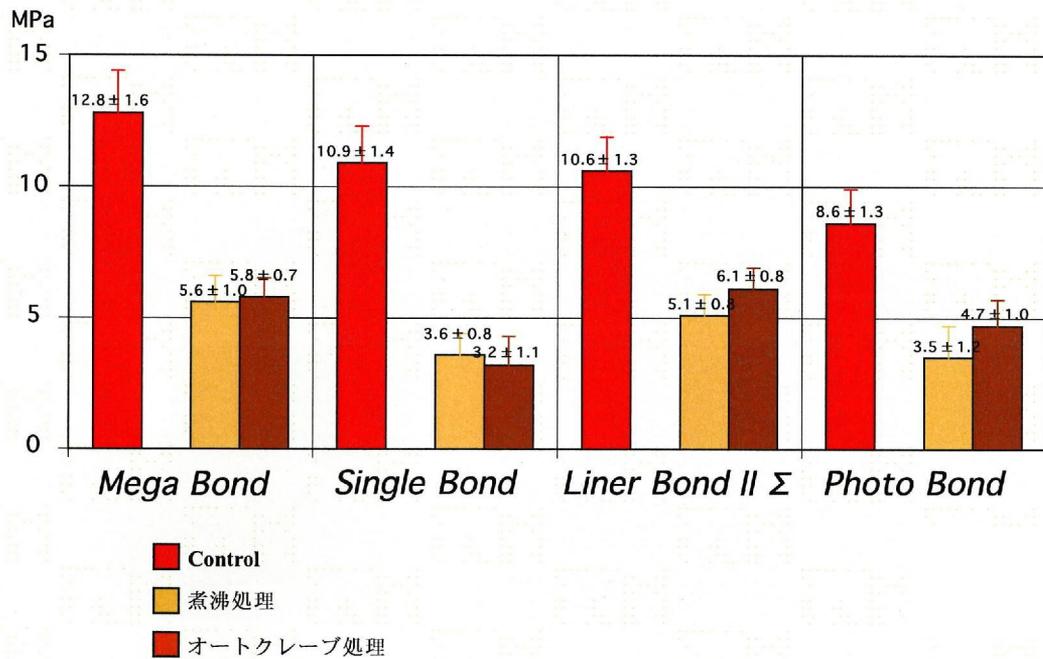


図 20 熱処理を施した象牙質面に対する各種レジン系修復材料の初期接着強さ

煮沸あるいはオートクレーブ処理された象牙質面におけるレジンの初期接着強さは、いずれの材料においても有意に低下した(P<0.01)。

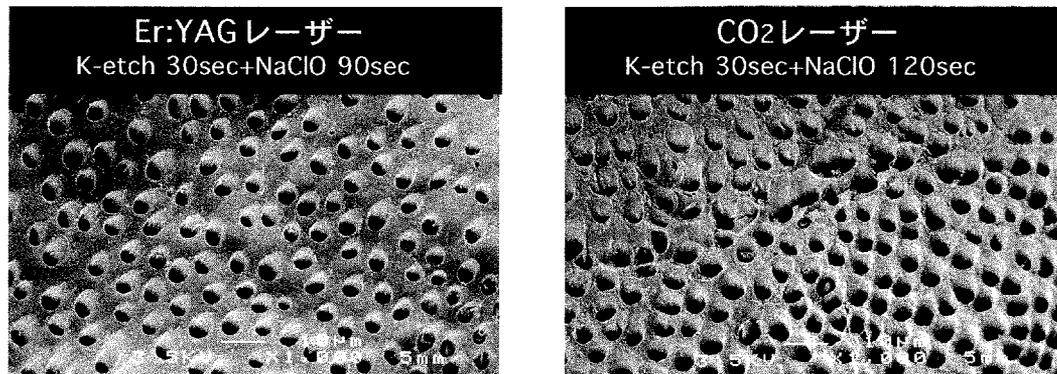


図 21 K-etch+NaClO 処理後の各種レーザー処理象牙質表面の SEM 像
K-etch (37%リン酸水溶液) を 30 秒間処理後 NaClO (10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液) を 90 秒間 (Er:YAG レーザー処理象牙質) あるいは 120 秒間 (CO₂ レーザー処理象牙質) 処理することにより, 各種レーザー処理象牙質表面に形成された構造欠陥は除去され, 当該面は平坦で象牙細管の開口が明瞭に認められる。

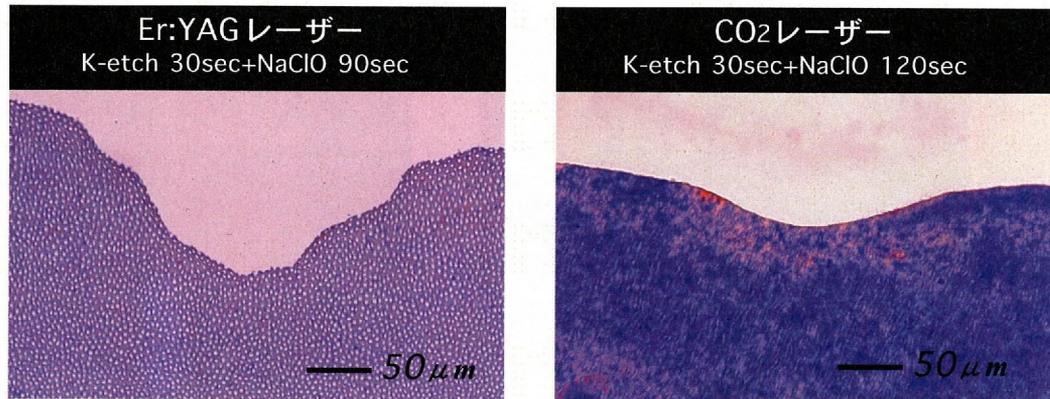


図 22 K-etch+NaClO 処理後の各種レーザー処理象牙質の
Masson's Trichrome 染色切片の LM 像

K-etch (37%リン酸水溶液) を 30 秒間処理後 NaClO (10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液) を 90 秒間 (Er:YAG レーザー処理象牙質) あるいは 120 秒間 (CO₂ レーザー処理象牙質) 処理することにより, コラーゲン線維の変性した層は除去され, 象牙質表層に赤染層は認められない。

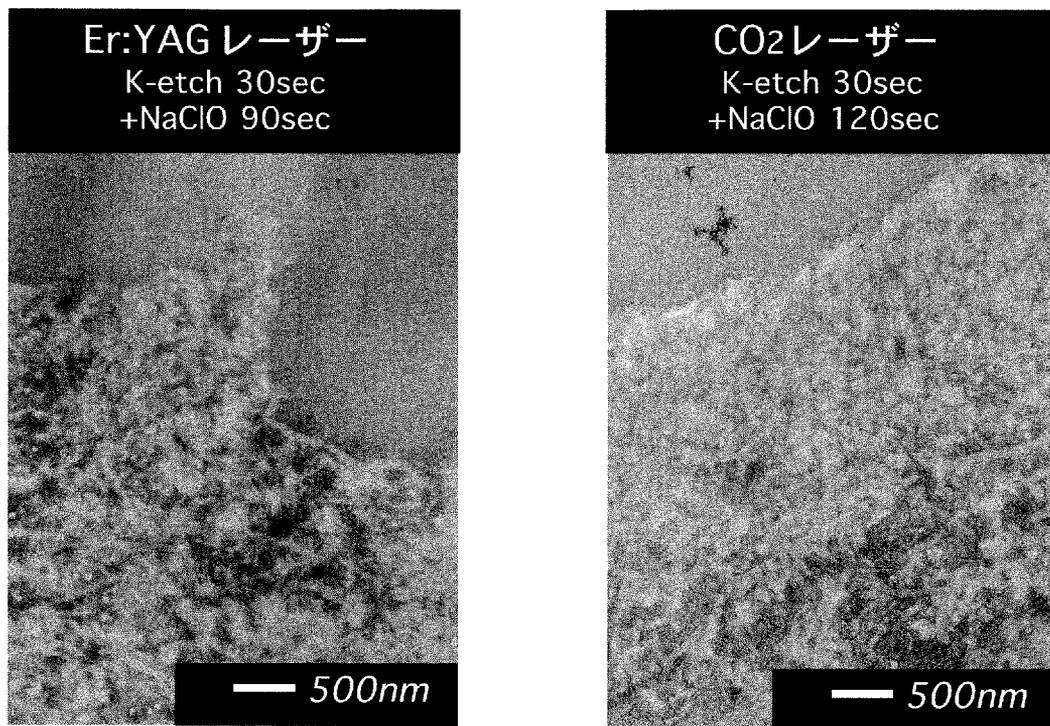


図 23 K-etch+NaClO 処理後の各種レーザー処理象牙質の TEM 像 (脱灰)
K-etch (37%リン酸水溶液) を 30 秒間処理後 NaClO (10%次亜塩素酸ナトリウム水溶液) を 90 秒間 (Er:YAG レーザー処理象牙質) あるいは 120 秒間 (CO₂ レーザー処理象牙質) 処理することにより, 象牙質表層には概形明瞭な横紋構造を有するコラーゲン線維が観察されるようになった。

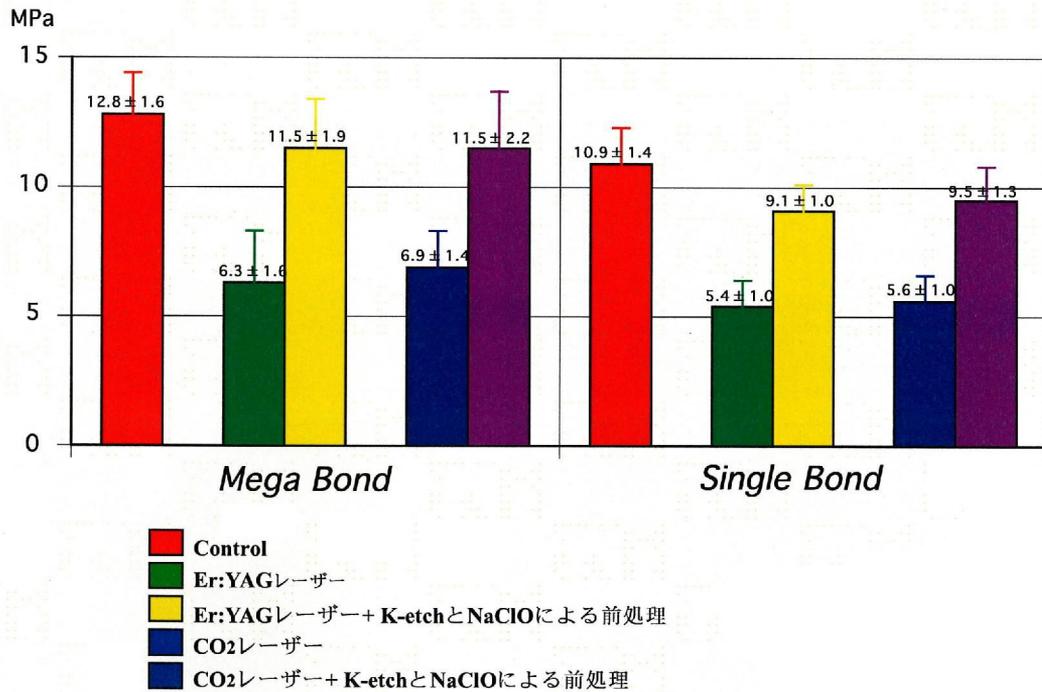


図 24 K-etch + NaClO 処理されたレーザー処理象牙質面に対する
各種レジン系修復材料の初期接着強さ

いずれのレーザー処理象牙質においても、レジンの初期接着強さは材料を問わずコントロールに比し有意に低い値を示したが、K-etch ならびに NaClO による歯面処理を接着操作の前に施すと有意に高い値を示し、コントロールと同程度まで回復した ($P < 0.01$)。n=13

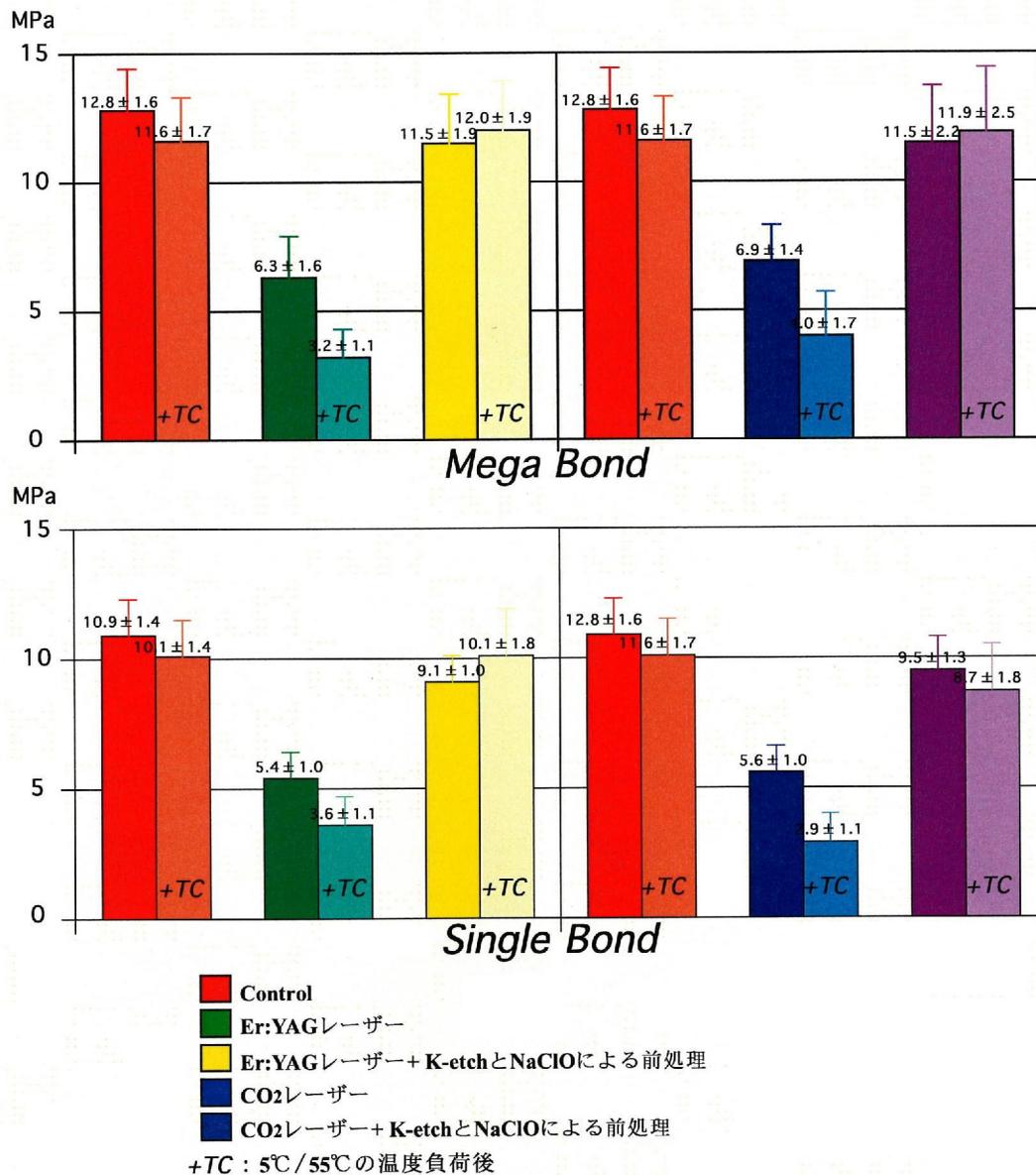


図 25 K-etch + NaClO 処理されたレーザー処理象牙質面に対する各種レジン系修復材料の温度負荷後の接着強さ

いずれのレーザー処理群においても、温度負荷を課すと接着強さは修復材料を問わず有意に低下したが、K-etch ならびに NaClO による前処理を施すことで温度負荷の有無で接着強さに有意差は認められず、コントロールと同等の接着強さを示した (P<0.01)。n=13