依 頼 論 文

セラミックス接着の科学

松村 英雄

Science of Ceramics Bonding

Matsumura Hideo

歯科補綴学的意義

セラミックス歯冠修復においては接着の成否が臨床成績に大きく影響を及ぼすものと考えられる。本稿は焼成陶材を中心に、機械的維持のための表面処理法、接着機能性化合物の応用、臨床成績等に関する研究成果を紹介している。

抄 録

セラミックス修復における接着の基本操作、機械的維持のための表面処理、接着に寄与する化合物、装着材料の所要性質、セラミックス修復の臨床成績などについて解説した。焼成陶材の接着においてはフッ化水素酸によるエッチングが有効であり、表面処理剤としてシランカップリング剤を酸性モノマーで活性化させる材料が開発されたことなどを示した。セラミックス修復の臨床成績に関する報告は装着後の破折防止に留意すべきことなどを示唆している。

和文キーワード

接着剤, ボンディング剤, セラミックス, 装着材料, 陶材

I. はじめに

セラミックスは歯冠色再現性や生体適合性に優れた材料であるが、脆性であるため用途が限られていた。しかし近年強度の高いセラミックスが相次いで開発され、接着技術も進歩していることから、歯冠修復への適用は拡大されている。修復物を患者の顎口腔系の状態と適合させつつ長期間機能させるためには診断、処置、技工、装着後管理など多くの要素を考慮する必要があるが、なかでも装着に際しての被着体表面処理と接着システムの選択は臨床成績に影響を与えるものと考えられる。本稿では、セラミックス接着技術の最近の展開とその理論的背景について紹介する。

II. セラミックス修復における接着の基本操作

セメント合着は装着材料によって歯質と補綴装置の間隙を封鎖し、主として機械的維持力によって装置が保持されているが、接着は接着剤を用いて両者を貼り合わせて脱離を防止している。接着剤の機能を発揮さ

せるためには、接着の対象である被着体に応じた前処理が必要であり、これによって接着を阻害する因子が取り除かれ、表面は接着に有利な状態となる。耐火模型上で製作されたポーセレンラミネートベニアの装着操作¹⁾の一例を図 1～11 に示す。サンドブラストは、耐火模型材の除去を目的とするものである。試適は形態、色調、適合を確認するために行われるが、装着材料と同じシェードで硬化能力のない試適専用材料を介在させることもある。この材料を介在させた場合は、メタノールやアセトンで超音波洗浄を行って材料を除去する。現在ではオパークとボディ色を兼ねた陶材（マスキングデンチン、オペーシャスデンチンなど）で色調をあらかじめ調整しておくことが多い。

これより後が接着のための表面処理であり、焼成陶材の場合は技工室においてフッ化水素酸ゲルを用いて 60 秒程度処理後（図 4）、水洗（図 5）、超音波洗浄（図 6）を行う。エッチング後、修復物は十分乾燥してから診療室に戻される。診療室ではシラン処理（図 7）を行い、装着の前準備を完了する。一方、装着のための歯質側前処理は、エナメル質のリン酸エッチングを基本とする。修復物の辺縁部にあたる歯質がすべ

図 1 A typical bonding procedure for sintered porcelain restorations
焼成陶材製歯冠修復物の接着操作例

図 2 Pre-operative view of porcelain laminate veneer restorations
ポーセレンラミネートベニア装着予定患者の術前所見

図 3 Minimally reduced maxillary incisors
形成を必要最小限とした上顎4前歯

てエナメル質である場合、一部に象牙質が露出していてもリン酸によるトータルエッチングで対応できる。辺縁部を含め、象牙質が多く露出している症例では象牙質接着用プライマー、ボンディング剤を使用する(図8)。

次いでコンポジット系で光—化学重合型の装着材料を練和し、所定の位置に慎重に装着する。光線を照射する前に余剰レジン除去しておく(図9)。この後光線照射を行うが、セラミックス修復物の装着においては重合率を考慮してメーカー指示の2倍程度の照射を行うことが望ましい(図10)。照射後、あらためて修復物と歯質を点検し、セメントライン付近は研磨用器材を用いて滑沢にする。

図 4 Etching the sintered porcelain veneer (Lamina and Unibond Vintage, Shofu) with 5% hydrofluoric acid gel (Hydrofluoric Acid Gel, GC)
焼成されたポーセレンベニア(ラミナとユニボンドヴィンテージ, 松風)の5% フッ化水素酸ゲル(フッ酸ジェル, ジーシー)でのエッチング

図 5 Rinsing with tap water
水道水で水洗

III. 機械的維持のための表面処理

図1に示した流れ図において、サンドブラストは陶材から模型材を除去することを目的としており、通常弱い圧力で行われる。したがって、レジンの機械的維持にはそれほど寄与しない。その根拠として、1) 弱い圧(0.1~0.2 MPa)で行われるため、表面を荒らすことが難しい、2) 逆に強い圧で行うと陶材が削合される、3) 非接着性レジンを用いた接着試験において、サンドブラスト処理面は接着耐久性に乏しい²⁾、などがあげられる。したがって、機械的維持の増強を

図 6 Ultrasonic cleaning in a plastic cup with methanol
プラスチック製容器を使用し、メタノール中で超音波洗浄

図 7 Application of a three-liquid bonding agent with a silane coupler (Clearfil Porcelain Bond, Kuraray)
シランカップリング剤を含む 3 液性ボンディング剤 (クリアフィルポーセレンボンド, クラレ) の塗布

目的とする陶材へのサンドブラストは避けるべきと思われる。

静的に行える表面処理で機械的維持に有効なものとして酸によるエッチングがある^{3,4)}。図 12~17 は、走査型電子顕微鏡で観察した焼成陶材の二次電子像である。グレーズ面 (図 12)、研削面 (図 13) は平坦であり機械的維持力は期待できない。リン酸処理はごくわずかにエッチング効果があるが、平滑面が多く残されている (図 14)。リン酸酸性フッ化ナトリウム (APF) 溶液は、エッチング効果が認められるものの (図 15)、表面を粗糙にするには 10 分以上の処理時間を必要とする。

一方、フッ化水素酸 (HF) は現在焼成陶材のエッチング液として広く用いられている (図 16)。初期の文献では 10% HF 溶液で 15 分間³⁾、あるいは HF と

図 8 Application of an enamel bonding agent (Clearfil New Bond, Kuraray) after phosphoric acid etching
エナメル質のリン酸エッチング後、ボンディング剤 (クリアフィルニューボンド, クラレ) を塗布

図 9 Seating the veneer with a dual-activated luting agent (Claparl DC, Kuraray)
光一化学重合型装着材料 (クラパール DC, クラレ) で装着

硫酸の混合物である Stripit (米国の数社) と称する液で 20 分処理する⁴⁾と報告された。しかしその後濃度、処理時間などが検討されたためか、最近では HF 濃度 10% 以下のものが多くなり、処理時間も短縮されている^{5~11)}。市販されている 5% HF ゲルを用い、処理時間を変えてエッチング面を観察し、接着強さを測定した報告がある。焼成陶材であれば 60 秒程度¹⁰⁾、切削加工用既製陶材ブロックであれば 60~120 秒⁹⁾の処理時間で上限に近い接着強さが得られる (図 18)。なお、HF は医薬用外毒物であるため、1) 技工室で十分換気を行いながら処理すること、2) 処理後は流水下の洗浄のみならず、プラスチック製容器で超音波洗浄を行うこと、3) 使用前後は施錠して保管し、使用状況を記録しておくこと、などほかの毒物に準じ

図 10 Light-exposure with a hand-held curing unit
光線照射器による光照射

図 11 Restored maxillary incisors
修復された上顎前歯

た取扱いが必要である。

そのほか、エッチング効果を示す化合物としてはフッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) がある。これは、キャストブルセラミックス (Dicor, Dentsply) の処理剤として報告されたものであり¹²⁾、焼成陶材の処理にも使用できる。しかし、エッチング面の所見 (図 17) や接着強さの測定結果 (図 19) などから判断すると、HF による処理の効果を上回るまでには至っていない²⁾。

エッチング後の水洗に引き続いて行われる超音波洗浄³⁾ (図 6) は酸の除去ばかりでなく、表面に沈着した無機質の除去にも有効である¹³⁾。沈着物が残ると接着に悪影響を与える可能性もあるので¹³⁾、超音波洗浄はエッチングの流れのなかに組み入れる必要がある。図 20～21 は、キャストブルセラミックス (Dicor) を専用のエッチング剤で処理し、水洗後、超音波洗浄

図 12 Glazed porcelain (VMK 68 enamel, Vita)
焼成陶材 (VMK 68 enamel, Vita) のグレース面

図 13 Sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita)
ground with #1,000 abrasive paper
焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita) の
#1,000 研磨紙による研削面

を行わなかった場合 (図 20) と行った場合 (図 21) の比較である。前者には水洗で除去されなかった結晶性の沈着物が付着しているが、後者には残っていない。なお、超音波洗浄においてはアンダーカットに水分が残らないように、水ではなく揮発性の高いアセトンかメタノールを使用し、修復物辺縁の微小破折防止

図 14 Sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita) treated with 40% phosphoric acid gel (K-Etchant, Kuraray) for 60 s
焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita) のリン酸ゲル (K-エッチャント, クラレ, 40% H_3PO_4 , 60 秒) 処理面

図 16 Sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita) treated with 5% hydrofluoric acid gel (Hydrofluoric Acid Gel, GC) for 60 s
焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita) のフッ化水素酸ゲル (フッ酸ジェル, ジーシー, 5% HF, 60 秒) 処理面

図 15 Sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita) treated with acidulated phosphate fluoride (APF) gel (Fluorident Gel, Premier Dental Products) for 60 s
焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita) のリン酸酸性フッ化ナトリウム溶液 (Fluorident Gel, Premier Dental Products, 60 秒) 処理面

図 17 Sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita) treated with 10% ammonium hydrogen fluoride gel (Dicor Etching Gel, Dentsply) for 60 s
焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita) のフッ化水素アンモニウムゲル (Dicor Etching Gel, Dentsply, 10% NH_4HF_2 , 60 秒) 処理面

図 18 Relation between etching time period and bond strength to a prefabricated porcelain block (5% HF, GC; Cerec 2 Vitablocs Mark II porcelain, Vita; and Claparl DC luting composite, Kuraray)⁹⁾
 陶材のエッチング時間 (5% HF) と接着強さの関係⁹⁾。陶材は既製ブロック (Cerec 2 Vitablocs Mark II porcelain, Vita), 装着材料はクラパール DC (クラレ)

図 19 Relation between etchant variation and bond strength to a sintered porcelain (VMK 68 dentin, Vita; and a non-adhesive acrylic resin; GRD, ground; AAA, alumina blasted; AHB, Dicor Etching Gel; APF, Fluorident; HFA, 5% HF; PHA, phosphoric acid; SHF, Stripit)²⁾
 エッチング剤の種類と陶材の接着強さの関係。陶材は焼成陶材 (VMK 68 dentin, Vita), 装着材料は機能性モノマーを含まないアクリルレジン (GRD, 研削面; AAA, アルミナブラスト; AHB, Dicor Etching Gel; APF, Fluorident; HFA, 5% HF; PHA, リン酸; SHF, Stripit)²⁾

のため、プラスチック容器を使用する。

ユニクリーン (13% HF-15% 硫酸, 松風) や Stripit (6.25% HF, Dental Technology Systems ほか) は、金属に焼付いた陶材の溶解剤, あるいは陶材焼付用合金の表面処理剤として市販されている。これらは陶材のエッチング効果は優れているが、流動性が高いため処理面以外の部位に流出することがある。エッチング専用のゲルは適度な表面張力をもつため被着面以外の部位に流れにくい。

IV. 陶材の接着に寄与する化合物

接着を促進する化合物は機能性モノマーとしてプライマー、ボンディング剤、装着材料などに少量添加されている。最近、歯質、セラミックスが強力に接着できるようになったのは各種モノマーや重合開始剤が開発されたことによる。接着機能性モノマーは、通常図 22 に示すように 3 つの部分で構成されている。接着する部分である機能性官能基は、被着体と結合して接着機能を発現する部分で、被着体の組成によって適合する官能基の種類が異なっている。図 22 では、2 個のカルボン酸が例として示されている。一般的には官能基が酸である場合はエナメル質、非貴金属、金属酸

化物に、シランである場合 (図 23) はケイ素を含むセラミックスの接着に有効である。重合性官能基は二重結合をもつビニル基、メタクリロイル基などで、接着剤本体であるレジンや装着材料の内部で硬化反応を起こす部分である。したがって、この部分が欠けても接着は成立しない。さらに、中間部は疎水性で口腔内において接着性官能基と被着体の界面に水分が侵入するのを阻止する機能をもつ。以上 3 ブロック、特に末端の親水基と中間の疎水性中間部のバランスによって接着耐久性が規制されると考えられている。

セラミックス接着に用いられるシラン処理剤は、米国で開発された一連の化合物であるが、歯科材料としてはコンポジットレジンのケイ素酸化物フィラーとマトリックスレジンを結合するためのカップリング剤として用いられた¹⁴⁾。その後、メタクリル系のシラン処理剤 (図 23) を陶材や陶歯の接着に応用する研究が行われた^{15,16)}。

在来型シランは接着性を発現させるために加熱、または酸で末端のメトキシ基 (図 23 の $-OCH_3$) を切断

図 20 Etched castable ceramic material (Dicor, Dentsply) without subsequent ultrasonic cleaning. Precipitates can be seen (Dicor, after ceraming etched with the Dicor Etching Gel agent for 60 s)

キャストابلセラミックス (Dicor, Dentsply) のエッチング面で、水洗後に超音波洗浄を行っていない試料。表面に沈着物が観察される (セラミシング後に Dicor Etching Gel で 60 秒処理)

図 22 Structural formula of an adhesive functional monomer (polymerizable group, spacing part, and functional group)
 接着機能性モノマーの基本構造例 (重合性官能基, 中間部, 機能性官能基)

し、ケイ素酸化物との間に縮合反応 (condensation) を起こすことによってシロキサン結合が形成され、これをもって接着が完了するとされている (図 24)。この反応はカップリングとも呼ばれている。陶歯と床用レジンとの接着など、一部の症例では反応に際して加熱が有効であることが知られていた。しかしボ

図 21 Etched castable ceramic material (Dicor, Dentsply) ultrasonically cleaned after rinsing (Dicor, after ceraming etched with the Dicor Etching Gel agent for 60 s)

キャストابلセラミックス (Dicor, Dentsply) のエッチング面で、水洗後超音波洗浄を行った試料 (セラミシング後に Dicor Etching Gel で 60 秒処理)

図 23 Structural formula of a silane coupler (3-trimethoxysilylpropyl methacrylate) and silicon oxide

シランカップリング剤の一種、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、およびケイ素酸化物の構造

ンディング剤として使用する場合、常温、光、あるいは光—化学重合の条件下でシランが活性化される必要がある。かつてシランは酢酸水溶液などで活性化され、ボンディング剤とは別途のプライマーとして使用

図 24 Condensation between silane coupler and silicon oxide
シランカップリング剤とケイ素酸化物の縮合反応

されたが¹⁶⁾、非水溶媒としてヘキサンも利用された¹⁷⁾。その後 1984 年には、カルボン酸誘導体（無水トリメリト酸 4-メタクリロイルオキシエチル、4-META）をシランと併用する系が報告され¹⁸⁾、陶材への接着性能を高めると同時に、歯質への接着も可能にした。しかし、このシステムは 1 液性であるため保存安定性に課題を残した。次に非水溶媒、2 液性（塩化第二鉄エタノール溶液とシランのメタクリル酸メチル（MMA）溶液）で、トリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）重合開始型レジンと併用するとセラミックスの接着に有効なプライマーが報告された^{19,20)}。さらに、塩化第二鉄を 4-META に置き換えた 2 液性（4-META の MMA 溶液とシランの MMA 溶液）プライマーも陶材の接着に大きく寄与することが明らかになった^{21,22)}。このことによって、「酸性の歯質接着性モノマーをシラン活性化の触媒として利用する」という新しい概念のセラミックス接着システムが実用化された。

現在では、酸性接着性モノマーを保有する企業が 2 液または 3 液性で、接着性能と保存安定性に優れたセラミックス用プライマー、ボンディング剤を上市しており（ポーセレンライナー M、サンメディカル；クリアフィルポーセレンボンドとクラパールボンディングエージェント、クラレ）、これらがセラミックスの接着に有効であることが報告されている^{8,23~27)}。図 25、26 は、酸性モノマーがシランの接着促進効果と耐久性の向上に有効であることを示す実験結果である^{28,29)}。なお、4-META モノマーは中性であるが、

図 25 Improved bonding to the Cerec II porcelain with the combination of a silane coupler and a phosphate monomer (groups 3, 4, 7, and 9)²⁸⁾
シランとリン酸エステル併用で Cerec II 用陶材への接着強さが向上したことを示す実験結果 (3, 4, 7, 9 は併用したグループ)²⁸⁾

図 26 Improved bonding to the VMK 68 porcelain with the combination of a silane coupler and the 4-META monomer²⁹⁾
シランと 4-META の併用で焼成陶材への接着強さが向上したことを示す実験結果²⁹⁾

MMA 溶液中では微量の水分で酸性のジカルボン酸に変化することが確認されており、本稿では酸性モノマーと同じ機能をもつものとして扱った。

シランモノマー自身の耐水性を向上させる試みとして、中間部の炭化水素数を増やしたモノマーが報告された³⁰⁾。これらのモノマーは、ガラスへの接着強さ向上に有効であることが明らかになっており、量産体制が整えば、次世代のシランカップリング剤として期待

がもてる。一方、末端の反応性を高めたシランを用いて接着を強固にしようとする試みもある³¹⁾。こちらも従来のシランに比して接着強さが改善されている。

V. その他のセラミックスの接着

焼成陶材以外のセラミックスを接着する場合、どのような元素を主成分として含むかで使用できる材料も異なる。酸化アルミニウム（アルミナ、 Al_2O_3 ）を多く含む材料は、シランよりもむしろ酸性モノマーのほうが接着に有効である^{19,22,32)}。酸化ジルコニウム（ジルコニア、 ZrO_2 ）も 1) HF でのエッチングが困難である、2) リン酸エステルモノマーが有効である、など接着挙動においてはアルミナと同様の傾向を示す^{33,34)}。Dicor やその他のキャストブルセラミックスは結晶化など、強度を高くするための操作があり、これによって耐破折性は向上する。しかし、このことが接着のための表面処理、特にエッチングを困難にする傾向があり、接着面処理法、接着剤の開発などに課題を残している³⁵⁾。一方、リン酸カルシウム系結晶化ガラス（クリセラ、九州耐火煉瓦）はオペーク材を介在させることによって色調の調整と接着強さの向上を可能にしている³⁶⁾。

VI. 接着機構

末端が反応したシランの構造としては梯子状分子、籠型分子などが考えられ、処理剤の被着体表面での濃度など、多くの因子が関係するものと考えられている³⁷⁾。シランの場合はトリメトキシシランと呼ばれているように反応する部位が3カ所あるので、ほかの機能性モノマー以上に反応条件の設定が困難であるが、逆に最適条件を探究するテーマともなっている。各モノマーについては反応機構が明解であっても耐久性に乏しい材料もあれば、逆の場合もある。

接着面積については、微視的な接着面積の増加は結果的に接着強さを増すとの実験結果がある³⁸⁾。このことは、Dicor の臨床成績³⁹⁾において示されているように、可能であればエッチングを行い、機械的維持と本来の接着を併用するという考え方を支持する根拠となっている。

VII. セラミックス用装着材料の要件

セラミックス修復物を歯質に接着する場合、金属用の装着材料とはかなり異なった性質が要求される。第一に、装着材料の色が歯冠色の再現性や装着後の色調安定性に影響を及ぼすので、複数のシェードを備えた材料が必要である。

第二は、装着材料の適切な硬化挙動である。一般に過酸化ベンゾイル（BPO）—3 級アミンレドックスシステムによる常温重合型重合開始系はアミンの含有量が多いほど後の変色が強くなる。また、変色は一部の機能性モノマーの存在によっても増強される。さらに、2 ペースト型の装着材料に機能性モノマー、重合開始剤、還元剤、その他薬理効果を示す化合物を共存させると保存安定性が悪くなる。以上の観点から、セラミックス装着材料は 1) 本体に機能性モノマーを含まない、2) 保存安定性に優れる、3) 高い重合率が確実に確保できる、4) 硬化挙動が制御できる、などを基準として選択される。光—化学重合型で 2 ペーストの材料はこれらの要件をほぼ満たしている。

第三は、適度な流動性⁴⁰⁾や耐摩耗性⁴¹⁾をもつことで、ベニアとインレーの装着では要求されるフローが若干異なる。セメントラインが咬合面に露出する内側性の窩洞に限れば、摩耗との関係でマイクロフィルド型コンポジットの使用が推奨されている⁴¹⁾。

VIII. セラミックス接着研究の方法論

セラミックスの接着試験を行うと被着体破壊、すなわち接着界面以外の部位で破折することが多々ある。このような試料は接着が強固である証拠でもあるが、接着強さを測定したのか被着体の強度を測定したのか区別することはできない⁴²⁾。そのため耐久試験の実施が必要となる。わが国でよく行われる熱サイクル試験は接着耐久性を判定する方法として広く採用されているが、セラミックスは金属に比して熱伝導性に劣る。したがって、温度差の負荷効果は金属に対するよりも低いものと想定して実験条件を設定する必要がある。さらに、シラン処理剤は反応が長期にわたって進行する可能性もあり、単純な長期水中浸漬試験では、1 週間後よりも 1 年後のほうが高い接着強さを示す場合な

ども報告されている⁴³⁾。今後、口腔内に装着されたセラミックスに可及的に近い条件で行える試験方法の確立が望まれる。

IX. セラミックス修復の臨床成績

セラミックス修復の臨床成績は、コンポジット修復の評価法を改変したものなどを利用して、視診、触診を中心に評価される。結果は現在までに多数報告されているが、一部を紹介すると以下のようになる。

キャストブルセラミックス (OCC, オリンパス) の臨床成績をもとに、Kaplan-Meier 法を用いて成功率を求めたところ、粉液型の接着剤を使用した場合は2年後で90.2%であった⁴⁴⁾。同じ材料の破折に関する調査では、破折が発生するまでの平均期間は27.9カ月であった⁴⁵⁾。一方、クリセラは約5年の経過観察期間において、破折率が3.2%であった (n=470)⁴⁶⁾。

クラウンを主体としたセラミックス修復 (In-Ceram, Vita, n=61) の経過は、約5年後において機能率約91.8%であった⁴⁷⁾。ラミネートベニアについては、複数のシステム (n=202) を6カ月～3年2カ月間観察した結果、脱離、破折は3%であった⁴⁸⁾。耐火模型上で製作されたポーセレンラミネートベニア (ラミナとユニボンドヴィンテージ, 松風, n=80) の成功率は、約3年経過後において94%であった⁴⁹⁾。咬合面に接着されたポーセレンアンレーの臨床成績 (n=154) は良好で、平均経過観察期間6.8年において、2例に微小破折が認められたが、すべての症例は臨床的に許容範囲内 (評価AまたはB) と判定された⁵⁰⁾。どの報告も装着後の破折防止に留意すべきことを示唆しており、このことは装着後の咬合状態の管理にも関連すると思われる。

X. おわりに

セラミックスによる修復補綴処置に関し、焼成陶材の接着技術を中心に現在までの研究成果を紹介した。歯冠色修復は補綴臨床疫学、インプラント、審美補綴、咬合、新しい生体材料、新しい技術など、本学会が推進する複数の研究分野を基盤としている。今後、基礎と臨床の連繫によって、さらに優れた歯冠補綴法

が開発されることを期待したい。

本稿執筆の機会を与えていただきました日本補綴歯科学会編集委員会に謝意を表します。

文 献

- 1) 松村英雄, 熱田 充. 歯冠色修復における接着技術. 増原英一編著, 歯科用接着性レジンと新臨床の展開 181-194, 東京: クインテッセンス出版, 2001.
- 2) Kato H, Matsumura H, Atsuta M. Effect of etching and sandblasting on bond strength to sintered porcelain of unfilled resin. J Oral Rehabil 27: 103-110, 2000.
- 3) Horn HR. Porcelain laminate veneers bonded to etched enamel. Dent Clin North Am 27: 671-684, 1983.
- 4) Calamia JR, Simonsen RJ. Effect of coupling agents on bond strength of etched porcelain. J Dent Res 63: 179, # 79, 1984.
- 5) Wolf DM, Powers JM, O'Keefe KL. Bond strength of composite to porcelain treated with new porcelain repair agents. Dent Mater 8: 158-161, 1992.
- 6) Hayakawa T, Horie K, Aida M et al. The influence of surface conditions and silane agents on the bond of resin to dental porcelain. Dent Mater 8: 238-240, 1992.
- 7) Suliman AHA, Swift EJ Jr, Perdigao J. Effects of surface treatment and bonding agents on bond strength of composite resin to porcelain. J Prosthet Dent 70: 118-120, 1993.
- 8) Aida M, Hayakawa T, Mizukawa K. Adhesion of composite to porcelain with various surface conditions. J Prosthet Dent 73: 464-470, 1995.
- 9) Chen JH, Matsumura H, Atsuta M. Effect of different etching periods on the bond strength of a composite resin to a machinable porcelain. J Dent 28: 53-58, 1998.
- 10) Chen JH, Matsumura H, Atsuta M. Effect of etchant, etching period, and silane priming on bond strength to porcelain of composite resin. Oper Dent 23: 250-257, 1998.
- 11) Jardel V, Degrange M, Picard B et al. Correlation of topography to bond strength of etched ceramic. Int J Prosthodont 12: 59-64, 1999.
- 12) Bailey LF, Bennett RJ. DICOR surface treatments for enhanced bonding. J Dent Res 67: 925-931, 1988.
- 13) Canay S, Hersek N, Ertan A. Effect of different acid treatments on a porcelain surface. J Oral Rehabil 28: 95-101, 2001.
- 14) Bowen RL, Rodriguez MS. Tensile strength and

- modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials. *J Am Dent Assoc* 64 : 378-387, 1962.
- 15) 増原英一, 平沢 忠, 石井正敏. メタクリル樹脂と陶材の接着について. *歯理工誌* 7(12) : 26-31, 1966.
- 16) Paffenbarger GC, Sweeney WT, Bowen RL. Bonding porcelain teeth to acrylic resin denture bases. *J Am Dent Assoc* 74 : 1018-1023, 1967.
- 17) Semmelman JO, Kulp PR. Silane bonding porcelain teeth to acrylic. *J Am Dent Assoc* 76 : 69-73, 1968.
- 18) 中村光夫, 阿部義人, 中林宣男. 歯質・歯科用合金・ポーセレンに接着するボンディングライナーの試作—TMPT フィラー/MMA 系レジンセメントへの応用—. *歯材器* 3 : 250-255, 1984.
- 19) Matsumura H, Nakamura M, Nakabayashi N et al. Effect of a silane coupling agent and ferric chloride on the bonding of porcelain, quartz and alumina with 4-META/MMA-TBB resin. *Dent Mater J* 6 : 135-139, 1987.
- 20) Matsumura H, Kawahara M, Tanaka T et al. A new porcelain repair system with a silane coupler, ferric chloride and adhesive opaque resin. *J Dent Res* 68 : 813-818, 1989.
- 21) 前田眞琴, 茂木正邦, 三浦不二夫ほか. ポーセレンおよびセラミックスブラケットに対するダイレクトボンディング法の検討. *日矯歯誌* 46 : 370-379, 1987.
- 22) 松村英雄, 田中卓男, 熱田 充ほか. シランカップリング剤とカルボン酸系モノマーによる陶材, 石英, アルミナの接着. *補綴誌* 31 : 1494-1498, 1987.
- 23) 佐藤 享, 池田敦治, 宮田右京ほか. 陶材破折に対する各種リペア材の実験的評価. *接着歯学* 5 : 145-148, 1987.
- 24) Cooley RL, Tseng EY, Evans JG. Evaluation of a 4-META porcelain repair system. *J Esthet Dent* 3 : 11-13, 1991.
- 25) Kato H, Matsumura H, Tanaka T et al. Bond strength and durability of porcelain bonding systems. *J Prosthet Dent* 75 : 163-168, 1996.
- 26) Matsumura H, Kato H, Atsuta M. Shear bond strength to feldspathic porcelain of two luting cements in combination with three surface treatments. *J Prosthet Dent* 78 : 511-518, 1997.
- 27) 井手孝子, 加藤英材, 松村英雄ほか. 4 種のセラミックス接着システムの焼成陶材に対する接着耐久性. *接着歯学* 18 : 14-21, 2000.
- 28) Sato K, Matsumura H, Atsuta M. Effect of three-liquid bonding agents on bond strength to a machine milled ceramic material. *J Oral Rehabil* 26 : 570-574, 1999.
- 29) Kato H, Matsumura H, Ide T et al. Improved bonding of adhesive resin to sintered porcelain with the combination of acid-etching and a two-liquid silane conditioner. *J Oral Rehabil* 28 : 102-108, 2001.
- 30) 坂梨公彦, 西山典宏. ガラス表面処理に関する研究—鎖長の異なる ω -Methacryloxy alkyl trimethoxysilane のガラス表面処理とその処理効果—. *歯材器* 3 : 284-294, 1984.
- 31) 倉田茂昭, 山崎 升. イソシアナトおよびアルコキシシラン系ならびにジルコアルミネート系カップリング剤の処理効果. *歯材器* 6 : 679-684, 1987.
- 32) Kern M, Thompson VP. Bonding to glass infiltrated alumina ceramic : adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 73 : 240-249, 1995.
- 33) 高桑雅宣, 飯島 浩, 畑 好昭. 接着性レジンセメントのジルコニア・アルミナ複合セラミックス (3 Y 20 A) に対する接着効果. *歯学* 86 : 92-104, 1998.
- 34) Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic : adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 14 : 64-71, 1998.
- 35) Russell DA, Meiers JC. Shear bond strength of resin composite to Dicor treated with 4-META. *Int J Prosthodont* 7 : 7-12, 1994.
- 36) 末瀬一彦, 山下秀介, 安田俊治ほか. リン酸カルシウム系結晶化ガラスの接着強さに関する研究—オベーク材による影響—. *歯科審美* 6 : 12-18, 1993.
- 37) 石田初男. 複合材料界面の接着. *高分子* 35 : 348-351, 1986.
- 38) Phoenix RD, Shen C. Characterization of treated porcelain surfaces via dynamic contact angle analysis. *Int J Prosthodont* 8 : 187-194, 1995.
- 39) Malament KA, Socransky SS. Survival of Dicor glass-ceramic dental restorations over 14 years : Part I. Survival of Dicor complete coverage restorations and effect of internal surface acid etching, tooth position, gender, and age. *J Prosthet Dent* 81 : 23-32, 1999.
- 40) 篠原直幸, 高松容子, 門川明彦ほか. ラミネート・ベニア・クラウンに関する研究 第 1 報 光重合型合着材の流動特性について. *補綴誌* 38 : 184-190, 1994.
- 41) Kawai K, Isenberg BP, Leinfelder KF. Effect of gap dimension on composite resin cement wear. *Quintessence Int* 25 : 53-58, 1994.
- 42) Chadwick RG, Mason AG, Sharp W. Attempted evaluation of three porcelain repair systems—what are we really testing?. *J Oral Rehabil* 25 : 610-615, 1998.
- 43) Eames WB, Rogers LB. Porcelain repairs : Retention after one year. *Oper Dent* 4 : 75-77, 1979.
- 44) 阿部俊之, 鍋田伸郎, 山内貴司ほか. キャスタブルセラミックス (OCC) の予後調査. *補綴誌* 43 : 1003-1007, 1999.
- 45) 右近晋一, 久間一宏, 緒方稔泰ほか. 5 年に亘るキャストブルセラミックス (OCC) の破折に関する臨床的評価. *補綴誌* 41 : 495-501, 1997.

- 46) 川添堯彬, 末瀬一彦, 上田直克ほか. キャスタブルガラスセラミックス・クラウン (Crys-Cera) の臨床的評価. 歯科審美 8: 62-72, 1995.
- 47) 坪田有史, 阿部菜穂, 久保卓哉ほか. Vita In-Ceram 修復の臨床評価. 補綴誌 45・105 回特別号, 99, 2001.
- 48) 宮前守寛, 赤尾 剛, 六人部慶彦ほか. ポーセレンラミネートベニア補綴の短期予後. 補綴誌 36: 504-509, 1992.
- 49) 加藤英材, 田上直美, 松村英雄ほか. 焼成陶材を応用したラミネートベニアの臨床成績. 補綴誌 45: 787, 2001.
- 50) Yatani H, Yoshida E, Minakuchi H et al. Long-term clinical evaluation of occlusal porcelain onlays. J Dent Res 80: 652, # 1001, 2001.

著者連絡先: 松村 英雄

〒852-8588 長崎県長崎市坂本 1-7-1

TEL : 095-849-7688

FAX : 095-849-7689

E-mail : hmatsu@net.nagasaki-u.ac.jp

Science of Ceramics Bonding

Matsumura Hideo

Department of Fixed Prosthodontics, Nagasaki University School of Dentistry

J Jpn Prosthodont Soc 46 : 151-164, 2002

ABSTRACT

This review describes a fundamental adhesive technique for seating ceramic restorations, surface preparations for mechanical interlocking, adhesive functional compounds, requirements for luting agents, and clinical performance of resin-bonded ceramic restorations. A number of reports demonstrate effectiveness of hydrofluoric acid etching for sintered porcelain as well as the use of acidic functional monomers as catalysts for silane coupling. Clinical reports suggest that care must be taken to avoid fracture of restorations in service.

Key words

adhesive, bonding agent, ceramics, luting agent, porcelain