

学 位 論 文 題 名

光による金属析出法の基礎的検討

—金属歯冠修復物作製の可能性について—

学位論文内容の要旨

I 緒言

金属歯冠修復物の作製において、現在のロストワックス鋳造法に代る方法としてCAD/CAMによる作製法が研究されている。しかしこの方法は金属ブロックから切削加工によって形態を作り出すため、製作する上で時間とコストのかかることが問題点として挙げられている。そこで本研究では、それにかわる新しい金属の加工方法としてレーザー光による部分めっき法に着目し、この方法を応用した金属めっきによる三次元形状作製の可能性について基礎的検討を行った。

II 材料と方法

本研究ではめっきに対するレーザー光の作用を大きく二つに分け、光そのものの作用と熱作用による効果をそれぞれ検討した。

II-1 実験1. レーザー光の光の効果による金の部分めっき法の基礎的検討

作用電極をp型シリコン板と、ゾルーゲル法によって石英ガラス板上にコーティングして作製した二酸化チタン薄膜とし、めっき液中に作用電極を浸漬してポテンシオスタットにて定電位に保った状態で、作用電極にレーザー光を照射してその部分のみにめっきを行うことを試みた。参照電極には銀塩化銀電極を、対極には白金板を使用した。レーザー装置として、アルゴンレーザーとHe-Cdレーザーの二種類を使用した。めっき液には日本エレクトロプレイティングエンジニアーズ社製金めっき液ニュートロネクス309を使用した。

II-2 実験2. レーザー光の熱の効果による金の部分めっき法の基礎的検討

ここではレーザー光の熱作用に着目し、電解めっき中にレーザー光を電極表面に照射することにより、電極を局所的に加熱することを試みた。そして得られためっき層の厚みを測定し、レーザー光照射の影響を検討した。作用電極には厚さ0.1 mmで純度99.7%のニッケル板を使用した。この作用電極をめっき液中に浸漬しポテンシオスタットまたはガルバノスタットを用いて定電位電解あるいは定電流電解を行いながら電極表面にレーザー光を照射した。レーザー装置には長田電機工業社製YAGレーザーを使用した。めっき液には実験1と同じ金めっき液を使用した。

III 結果

III-1 実験1について

1. 作用電極をp型シリコン板とした場合

レーザー光を電極の表側から照射しても裏側から照射してもめっき層の最大厚さは1 μm 前後であり、電位を低くするほど厚くなるのがわかる。また裏側から照射すると、金の析出し始める電位が低い方にシフトする結果となった。めっきの状態を観察すると電位がより高い方がめっきの境界は明瞭である。また裏側から照射するより表側から照射した方がめっき層の境界はより明瞭であり、レーザー光を照射した部位にのみ金が析出する傾向にある。さらにレーザー光で作用電極上に図形を描くことにより、その部位にめっきによる鮮明な同じ図形を描くことができた。

2. 作用電極を二酸化チタンの薄膜とした場合

電解を行わない状態でHe-Cdレーザーを照射した場合は金の析出を認め、照射時間が増すにつれてめっき層の厚みは増加し、最大で約9 μm に達した。また表側から照射するより、裏側から照射した方がめっき層の厚みは厚くなった。ゾルーゲル法の二酸化チタンのコーティング回数は、めっき層の厚みに大きな影響を与えていない。二酸化チタンの薄膜を作用電極として定電位電解を行いHe-Cdレーザーを照射したところ、設定した2条件のどちらの電位(-300 mV及び-400 mV)においても、金の析出は生じなかった。

III-2 実験2について

1. 定電位電解めっき中におけるレーザー光照射の影響

得られためっきの状態を観察したところ、定電位電解めっき中におけるレーザー光照射において適切な電位は、 -300 mV あるいは -400 mV であった。電位を -300 mV に固定し、一定時間をおいて電極をめっき液中から取り出して、放冷しながらレーザー光照射を行った結果、めっき層の厚みは最大で約 $2\text{ }\mu\text{m}$ であり、また時間の経過と共に析出速度が鈍くなった。

2. 定電流電解めっき中におけるレーザー光照射の影響

どのような実験条件においてもめっきの初期においては、照射部位のめっき層の厚みの増加は大きかったが、時間の経過と共に増加速度が鈍り非照射部位との差が減少した。

IV 考察

IV-1 実験1について

レーザー光の作用によって、照射部位のみに金を析出させることができ、またレーザー光を走査することによって、析出部位を二次元的にコントロールすることが可能であることが判明した。使用したレーザーパワーの 10 mW では熱の作用はほとんど無視でき、この効果は純粋に光子エネルギーによるものと考えられる。しかし析出のメカニズムからも明らかなように、光子エネルギーを利用する以上、作用電極は半導体でなければならず、このメカニズムをそのまま金属の造形法として応用するのは困難と思われる。さらに金が析出するにつれて光が電極表面に到達しなくなり、めっきの厚みを増すことができないことが、光子エネルギーをエネルギー源とすることを困難にしている。この問題を解決する方法として、裏側から光を照射する方法を試みたが、厚みを増すことに関して顕著な改善はみられず、かえって他の問題を惹起する結果となった。これらのことを総合すると、最終的に金属で任意の3次元形状を自由に作り上げることが目的とするならば、光子エネルギー以外のエネルギーを利用する方法を求める方が有利と思われる。

IV-2 実験2について

めっきの厚みを厚くすることだけを考えるのであれば強制的に作用電

極に電流を送り込めば良く、このためには定電位電解よりむしろ定電流電解が適している。定電流電解中レーザー光を照射すると、めっき初期には照射部位と非照射部位の厚みの差は大であったが、時間の経過と共にその差は減少した。その理由は、電極の表面にニッケルより熱伝導度の大きい金が析出することにより、レーザー光照射部位の電極の温度が十分上昇しなくなったためと思われる。

V 結論

1. 半導体を作用電極としレーザー光の光子エネルギーを利用して、電極の電位をコントロールすることにより、めっき層の境界が明瞭な金を析出させることができた。

2. 半導体の作用電極上にレーザー光で任意の図形を描くことにより、析出範囲が明瞭な同じ図形の二次元的めっきパターンを描くことができた。

3. ニッケル板を作用電極とし、レーザー光の熱作用によって部分めっきを行うことができ、電極の電位をコントロールすることでめっき層の境界を明瞭にすることができた。

4. レーザー光の、光子エネルギーあるいは熱エネルギーによって、めっきの領域を2次的にコントロールすることができた。このことにより、歯科用金属に対する新しい表面改質法を展開できる可能性が期待される。

5. 定電流電解時に作用電極の表面にレーザー光を照射すると、めっきの初期においては照射部位と非照射部位の間にめっき層の厚みの差が現れたが、時間が経過し厚みが増えるにつれてその差は減少する傾向が認められた。

6. 現時点では、レーザー光を用いてめっき層の厚みを部分的に変化させることはかなり困難であり、これを変化させるにはめっきの際に電極表面の電流分布を自由に変えることができるように、さらに追及する必要がある。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 内 山 洋 一
副 査 教 授 川 崎 貴 生
副 査 教 授 亘 理 文 夫
副 査 教 授 瀬 尾 真 浩

学 位 論 文 題 名

光による金属析出法の基礎的検討

－金属歯冠修復物作製の可能性について－

本研究はCAD/CAMによる歯冠補綴物の作製法の一つとして金属めっきによる三次元形状作製の可能性について基礎的検討を行ったものである。めっきをコントロールする方法としてレーザー光を用いた部分めっき法に着目し、レーザー光の作用を光そのものの作用と熱の作用によるものとの二つに分け実験を行った。

実験 1. レーザー光の光の効果による金の部分めっき法の基礎的検討

作用電極を p 型シリコン板と、ゾルーゲル法によって石英ガラス板上にコーティングして作製した二酸化チタン薄膜とし、めっき液中に作用電極を浸漬してポテンシオスタットにて定電位に保った状態で、作用電極にレーザー光を照射してその部分のみにめっきを行うことを試みた。参照電極には銀塩化銀電極を、対極には白金板を使用した。レーザー装置として、アルゴンレーザーとHe-Cdレーザーの2種類を使用した。めっき液には日本エレクトロプレイティングエンジニアーズ社製金めっき液ニュートロネクス309を使用した。

実験 2. レーザー光の熱の効果による金の部分めっき法の基礎的検討

ここではレーザー光の熱作用に着目し、電解めっき中にレーザー光を電極表面に照射することにより、電極を局所的に加熱することを試みた。そして得られためっき層の厚みを測定し、レーザー光照射の影響を検討

した。作用電極には厚さ0.1mmで純度99.7%のニッケル板を使用した。この作用電極をめっき液中に浸漬し、ポテンシostatまたはガルバノstatを用いて定電位電解あるいは定電流電解を行いながら電極表面にレーザー光を照射した。レーザー装置には長田電気工業社製YAGレーザーを使用した。めっき液には実験1と同じ金めっき液を使用した。

結果

実験1について

1.作用電極をp型シリコン版とした場合、レーザー光を作用電極の表側から照射しても裏側から照射してもめっき層の最大厚さは1 μ m前後であり、電位を低くするほど厚くなることがわかった。また、裏側から照射するより表側から照射した方がめっき層の境界はより明瞭であり、さらにレーザー光で作用電極上に図形を描くことにより、その部位にめっきによる鮮明な同じ図形を描くことができた。

2.作用電極を二酸化チタンの薄膜とした場合、電解を行わない状態でHe-Cdレーザーを照射した場合は金の析出を認め、照射時間が増すにつれてめっきの厚みは増加し、最大で約9 μ mに達した。また表側から照射するより、裏側から照射した方がめっき層の厚みは厚くなった。ゾルーゲル法の二酸化チタンのコーティング回数はめっき層の厚みに大きな影響を与えていない。

実験2について

1.定電位電解めっき中におけるレーザー光照射の影響が顕著に現れる電位は、-300mVあるいは-400mVであった。

2.定電流電解中にレーザー光を照射すると、めっきの初期においては照射部位のめっき層の厚みの増加は大きかったが、時間の経過と共に増加速度が鈍り非照射部位との差が減少した。

結論

1.半導体を作用電極とし、レーザー光の光子エネルギーを利用して、電極の電位をコントロールすることにより、めっき層の境界が明瞭な金を析出させることができ、レーザー光で任意のめっきパターンを描くことができた。

2.ニッケル板を作用電極とし、レーザー光の熱作用によって部分めっきを行うことができ、電極の電位をコントロールすることでめっき層の境界を明瞭にすることができた。

3.レーザー光によってめっきの領域を二次元的にコントロールすることができた。このことにより、歯科用金属に対する新しい表面改質法を展開できる可能性が期待される。

4.現時点では、レーザー光を用いてめっき層の厚みを部分的に変化させることはかなり困難であり、これを変化させるにはめっきの際に電極表面の電流分布を自由に変えることができる方法を、さらに追及する必要がある。

上記の研究とその結果について主査、副査が一堂に会して論文提出者に種々質問を試みた。質問についてはいずれも適切に返答がなされ、十分な準備と計画の下にこの研究がなされたものと判断された。したがって本研究は電氣的にコントローラブルな金属の造形法に道をつけたもので、今後の発展が期待できる。よって、本研究は審査員一同歯学博士の学位を授与するに値するものと認めた。