

이온보조반응법으로 처리한 알루미나 코아의 인장결합강도에 관한 연구

경희대학교 치과대학 치과보철학교실, 한국과학기술원 박막기술연구센터*

김형섭 · 우이형 · 권극록 · 최부병 · 최원국*

I. 서 론

치아가 상실된 경우 과거에는 단순히 저작과 발음 기능의 회복과 같은 기능적인 측면이 주된 관심사였지만, 최근에는 그러한 기능적인 회복만이 아니라 심미적인 측면에서도 만족할 만한 결과를 요구하고 있다. 이런 환자들의 요구와 재료 및 치료 술식의 발달로 금속 수복물보다는 금속-도재 수복물이나 금속 사용이 배제된 도재 수복물의 사용이 증가하고 있다. 하지만, 금속-도재 수복물의 경우에는 도재 소성 과정을 거치는 동안 금속하부 구조의 변형 및 이에 따른 적합성 문제, 금속의 불투과성에 의한 변연 치은부의 비심미성 및 금속으로 인한 과민반응이 일어날 수 있는 가능성 등이 문제점으로 지적되고 있다¹⁻⁹.

장석계의 치과용 도재는 심미성이 좋지만, 강도가 약하여 미세균열의 발생과 파절의 위험성이 높아서 완전 도재관으로는 부적합하다. 이러한 장석계 도재의 단점을 보완하고 도재 내면에 생긴 미세균열의 전파를 막기 위해 알루미나, mica, 백류석 등을 이용한 새로운 고강도 도재들이 개발되어 사용되고 있다⁶⁻⁹.

In-Ceram은 slip-casting 방식으로 형성된 알루미나 다공성 구조에 유리를 침투시켜 결정화함으로써 강도를 증가시킨 재료로 알루미나만을 1차 소결한 후 형태를 수정하고 열팽창률이 비슷한 저온 용융 유리를 다공성인 알루미나 소결체 내부에 모세관 현상을 이용하여 침투시킴으로써 매우 치밀한 구조를 형성시켜 446MPa 이상의 굴곡 강도를 갖는다¹⁰. 이러한 높은 파절강도로 인해 전치, 구치부의 단일

치관 수복시 코아재료로 사용되는 범위를 넘어서 전치부 고정성 국소의치의 코아나 resin-bonded bridge의 코아로도 사용되고 있다¹¹⁻¹⁵.

도재를 치질과 접착시키는 방법으로 최근에는 레진시멘트를 많이 사용하고 있으며, 특히 In-Ceram 코아로 만든 resin-bonded bridge의 경우에는 인산아연시멘트나 글라스아이오노머 시멘트보다는 레진시멘트의 사용이 추천된다^{15,16}. 일반적인 장석계 치과 도재는 SiO₂ 성분이 화학조성 비율의 50~60%를 차지하고 산화알루미늄(Al₂O₃)성분이 15~20%를 차지하는데 비해 In-Ceram 코아는 산화알루미늄이 반대로 약 85%를 차지하고 있으며 유리 성분이 적다¹⁷. 장석 도재에서는 불산에 의한 산부식으로 표면을 거칠게 만들어서 기계적인 요철구조로 접착력을 증가시키며 산부식으로 거칠어진 표면에 실란을 도포하여 도재와 레진간의 화학적 결합이 생기도록 하여 접착력을 증가시킨다¹⁸.

그러나 In-Ceram은 알루미나가 전체의 85% 이상을 차지하고 있으며 알루미나 성분은 불산에 의해 산부식이 어렵다고 알려져 있고 규소 성분이 적기 때문에 실란 처리에 의해 복합레진과 만족할 만한 결합력을 얻을 수 없다¹⁹.

이와 같이 In-Ceram과 레진시멘트간의 결합력이 약하므로 이를 증진시키기 위한 여러 연구들이 시도되었으며^{20,21}, Kern 등¹⁶은 임상 관찰 결과, 본래 금속의 접착력을 증가시키기 위해 개발된 silica coating 처리와 실란으로 내면처리를 하고 MDP(10-Metacryloyloxydecyl dehydrogen phosphate) 계열

의 접착성 레진시멘트를 이용하여 접착한 결과 양호한 결과를 얻었다고 하였다.

다양한 물리적, 화학적 표면처리법을 이용하여 금속, 고분자 화합물, 도재의 표면 성질을 바꾸거나 개선시키기 위한 시도들이 있어 왔다²²⁾. 이중 이온빔을 이용한 방법은 재료 표면을 sputtering하거나, 박막을 입히고 결정을 자라게 하고 재료 표면의 성질을 바꾸게 하는 등의 기술을 이용하여 반도체 산업을 비롯한 여러 가지 응용 과학 분야에 이용되고 있으며 여러 가지 생체재료의 표면 구조를 바꾸는데도 이용되고 있다. 이온빔을 이용하여 표면을 처리하는 방법들 중 이온보조반응법(Ion Assisted Reaction)은 1keV 정도의 비교적 낮은 에너지를 갖는 이온빔을 이용하여 표면을 처리하여 개질시키는 방법으로 고분자, 금속, 도재 등의 재료 표면을 처리하여 친수성이 증가되거나 다른 물질과의 접착력이 증가되는 등의 연구 결과들이 있었다²³⁻³⁰⁾.

이에 본 연구는 이온보조반응법이 In-Ceram 알루미늄 코아와 접착성 레진시멘트간의 접착력을 향상시킬 수 있는지에 대해 알아보기 위하여 이온보조반응법으로 표면처리한 In-Ceram 알루미늄 코아의 표면성상의 변화에 대하여 접촉각(Contact angle) 측정, 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscopy) 관찰, AFM(Atomic Force Microscope)관찰, XPS(X-ray Photoelectron Microscopy)분석을 시행하였으며, MDP(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) 계열의 접착성 레진시멘트로 접착시킨 후 인장결합강도를 측정한 결과 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구 재료

본 실험의 시편으로 사용한 알루미늄 코아 재료는 In-Ceram Alumina(VITA Zahnfabrik GmbH, Germany)로 제작하였으며, 접착을 위한 레진시멘트로는 Panavia 21(Kuraray Co., Japan)을 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 시편 제작

가) In-Ceram 알루미늄 시편 제작용 복제주형 제작
일정한 크기와 모양을 가진 알루미늄 코아 제작을 위해 내경 6mm, 높이 6mm와 외경 12mm, 높이 3mm의 모자모양으로 절삭가공된 금속 시편을 제작하였다(Fig. 1-A). 제작된 금속 시편을 부가중합형 실리콘 인상재인 Deguform®(Degussa AG, Germany)을 제조회사의 지시대로 혼합하여 In-Ceram 시편 제작용 복제주형을 만들었다.

나) In-Ceram 알루미늄 시편 제작

제조회사의 지시대로 알루미늄 분말 38g, 증류액 1 앰플, 첨가제 1방울을 비이커에 담은 후 Vitasonic II (VITA Zahnfabrik, GmbH, Germany)에서 혼합하여 슬립을 만든 후 복제주형에 부어 소결전 시편을 만든 후(Fig. 1-B), 균일한 표면을 얻기 위해 연마용 positioner에 소결전 시편을 위치시켜 #1000번 silicon carbide abrasive paper(Diamond Co., Korea)로 균일하게 연마하였다. 연마된 시편을 Inceramat 도재로(VITA Zahnfabrik, GmbH, Germany)에서 제조사의 지시대로 6시간 동안 20℃에서 120℃까지 증온시키고, 120℃에서 1,120℃까지 분당 10℃씩 증온시킨 후 2시간 동안 계류시켰다. 유리 침투를 위해 증류수와 유리 분말을 물계 혼합하여 소결전 시편에 도포한 후 백금박위에 올려 놓고 Inceramat 도재로에서 30분간 1,100℃까지 올린 후 6시간 동안 계류시켰다. 실온까지 식힌 후 다이아몬드 디스크로 여분의 유리성분을 제거하고



Fig. 1. Specimen fabrication procedure.

A. Machine-milled metal specimen

B. Pre-sintered specimen

C. Finally fabricated specimen

50 μ m의 Al₂O₃로 sandblasting하여 최종 시편을 제작하였다(Fig. 1-C).

2) 표면처리

인장결합강도의 비교 측정을 위해 알루미늄 코아의 표면처리 방법에 따라 다음과 같이 대조군과 실험군으로 분류하였다(Table 1).

가) 대조군(SD Group)

125 μ m 크기의 Al₂O₃(Renfert GmbH, Germany)로 4기압 하에서 10mm의 거리를 두고 14초간 sandblasting한 균을 대조군으로 하였다.

나) Silane 처리군(SL Group)

Silane 처리군은 125 μ m 크기의 Al₂O₃(Renfert GmbH, Germany)로 4기압 하에서 10mm의 거리를 두고 14초간 sandblasting한 후 실란(IMPERVA Porcelain Primer, Shofu Inc., Japan)을 도포하고 30초 후 압축공기로 건조하였다.

다) Siloc 처리군(SC Group)

Siloc 처리군은 125 μ m의 Al₂O₃(Renfert GmbH, Germany)로 4기압 하에서 10mm의 거리를 두고 14초간 sandblasting한 후 붓으로 여분의 Al₂O₃ 입자를 청소하였다. Siloc Pre를 붓으로 도포하고 2분간 공기 중에서 건조시켰으며 Siloc tray에 시편을 넣고 Siloc unit에서 2번 프로그램을 작동시켰다. 4분 정도 공기 중에서 냉각시키고 Siloc bond를 붓으로 균일하게 도포하여 처리하였다.

라) IAR 처리군 (IAR Group)

125 μ m의 Al₂O₃(Renfert GmbH, Germany)로 4기압 하에서 10mm의 거리를 두고 14초간 sandblasting후 이온보조반응법에 의해 처리한 균으로 처리 장치의 개략도는 Fig. 2에 나와 있다. 진공 chamber의 base pressure는 1 \times 10⁻⁵ Torr이며 가스 주입시의 working pressure는 1 \times 10⁻⁴ Torr였다. 시편의 표면에 조사되는 아르곤가스나 산소가스를 이온화시키기 위해 5cm 지름의 cold hollow cathode 이온원(ion source)를 사용하였다. 이온화된 가스이온은 500에서 1500V로 가속시켰다. 이온의 양은 고정된 가속전압, 방전전압, 방전전류 하에서 노출시간에 따라 변

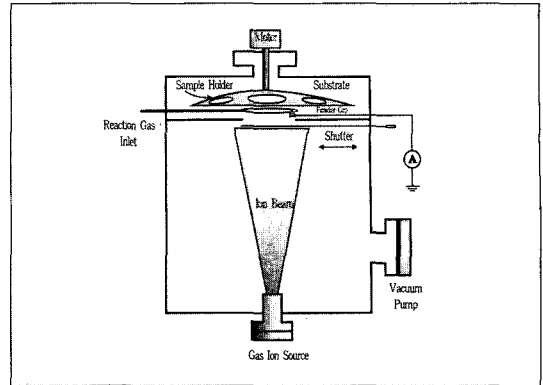


Fig. 2. Schematic representation of Ion Assisted Reaction apparatus.

화시켰고 발생된 이온 양은 이온원으로부터 50cm 떨어진 Faraday cup으로 측정하였다. 이온이 조사된 표면과 반응하는 산소 가스는 시편으로부터 4scm(standard cc per minute)의 유량으로 Mass Flow Controller(MFC, Sierra Instrument, Inc., USA)를 이용하여 공급하였다. 이온빔의 에너지는 1keV로 고정하였다. 조사되는 이온과 흘려주는 산소의 유무에 따라 3군으로 분류하였다.

- ① 아르곤/산소 처리군(IAR I Group) : 아르곤 이온빔을 1 \times 10¹⁶/cm²의 이온선량으로 조사하고 표면에 산소 가스를 4scm으로 흘려주었다.
- ② 산소/산소 처리군(IAR II Group) : 산소 이온빔을 1 \times 10¹⁶/cm²의 이온선량으로 조사하고 산소 가스를 4scm으로 흘려주어 산소분위기를 만들어 주었다.
- ③ 산소 이온 처리군(IAR III Group) : 산소 이온빔만 1 \times 10¹⁶/cm²의 이온선량으로 직접 조사하였다.

3) 표면변화 분석

알루미늄 코아의 표면처리에 따른 변화를 알아보기 위해 표면처리 전후의 시편을 다음의 방법으로 각각 분석하였다.

가) 접촉각 측정

이온보조반응법으로 처리된 시편의 접촉각 변화를 측정하기 위해 시편 5개씩을 이온보조반응법 처리 전 · 후에 0.025ml의 증류수를 떨어뜨린 후 Contact Angle Meter(Tantac, Model CAM_Micro,

Table 1. Surface treatment methods used in this study

Group	Treatment method
SD(Control)	sandblasting
SL	sandblasting + silane treatment
SC	sandblasting + Siloc treatment
IAR I	sandblasting + ion assisted reaction with argon ion and oxygen gas
IAR II	sandblasting + ion assisted reaction with oxygen ion and oxygen gas
IAR III	sandblasting + ion assisted reaction with oxygen ion

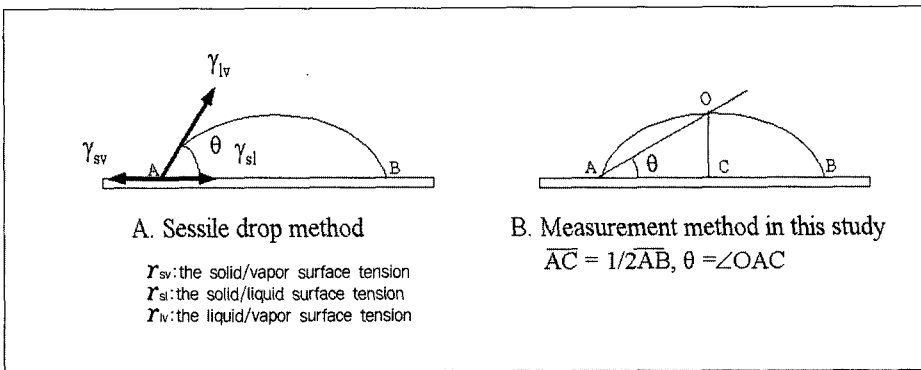


Fig. 3. Contact angle measurement method.

Illinois, U.S.A.)를 이용하여 측정하였다.

측정방법은 Fig. 3-A와 같이 증류수가 시편의 표
면에서 이루는 접선과 표면이 이루는 각을 측정하지
않고, Fig. 3-B와 같이 선분 AB의 중점 C에서의 수
직선이 증류수의 표면과 만나는 점 O와 이루는
 $\angle OAB$ 를 측정하였다

나) 주사전자현미경 분석

유리가 침투된 In-Ceram 알루미늄 시편 1개와
각 군당 1개씩의 시편을 금증착(IB-3 ION coater,
Elko Co., Japan)한 후 주사전자현미경(S-2300,
Hitachi, Ltd., Japan)을 이용하여 가속 전압 20Kvp
로 시편의 표층을 관찰하였다.

다) AFM(Atomic Force Microscope) 분석

AutoProbe CP(Park Scientific Instruments
Co., U.S.A.)를 이용하여 각 군당 1개씩의 시편을
측정하였다. AFM 관찰을 위하여 5 μ m scanner와
cantilever에 0.5-0.01N/m의 폭넓은 force con-

stants를 갖는 silicon nitride(Si₃N₄) tip을 사용하였
으며 contact mode와 constant height mode에서 관
찰하였다.

라) XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)
분석

이온보조반응법 처리 후 시편 표면의 화학적 변화
를 관찰하기 위해 XPS(Model 2803-S, Surface
Science Instrument Co., U.S.A.) 분석을 시행하였
다. 우선 처리 전 시편을 wide scan을 하여 원소의
종류에 대해 분석을 하였고, 이온보조반응법 처리
후 Al 2p, O 1s, Si 2p, La 4d의 core-level spectra
를 분석하였다. XPS의 분석은 0.48eV의 분해능을
가지는 concentric hemispherical analyzer를 이용
하였고, X-선원으로는 단파장의 Al, K α -1486.6eV를
사용하여 2×10^{-10} 의 초진공 하에서 수행하였다.

4) 인장결합강도 실험

인장결합강도 실험을 위한 접착성 레진시멘트는

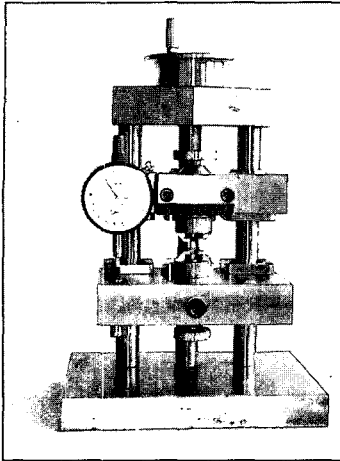


Fig. 4. A Specially-designed apparatus for cementation with uniform film thickness.

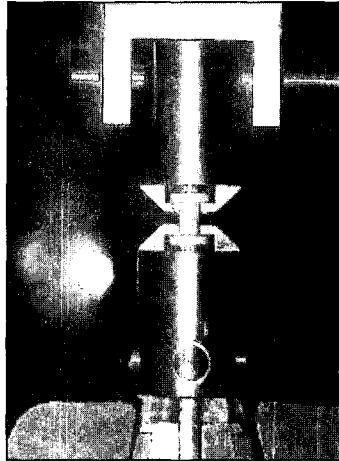


Fig. 5. Jig for applying axial tensile force to specimen.

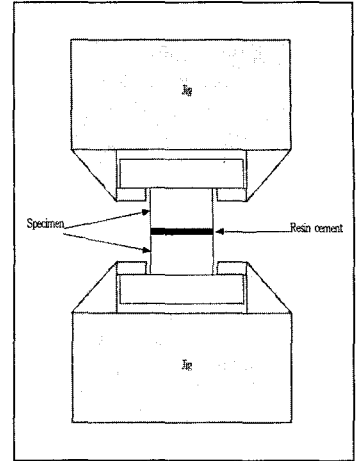


Fig. 6. Schematic diagram of specimen for testing tensile bond strength.

Table 2. Contact angle before and after IAR treatment

	IAR I	IAR II	IAR III
Before-treatment	44.8°	52.4°	48.4°
After-treatment	40.4°	10.8°	20.4°

Panavia 21 (Kuraray Co., Japan)을 사용하였으며, 접착된 시멘트의 두께를 일정하게 하기 위해 1 μ m까지 측정이 가능한 다이얼 게이지(Mitutoyo, Japan)가 부착된 장치를 제작하여 그 두께가 80 μ m가 되도록 접착하였다(Fig. 4). 여분의 시멘트를 제거한 후 Oxyguard (Kuraray Co., Japan)를 도포하여 산소와 격리시켰으며 10분간 유지시켰다. 각 군당 접착된 인장결합강도 측정용 시편의 수는 각 실험군 당 10쌍씩 총 60쌍이었으며, 37 \pm 1 $^{\circ}$ C가 유지되는 항온 수조에서 24시간 보관한 후 접착면에 수직 인장하중이 가해지도록 제작된 지그에 시편을 위치시키고 만능인장시험기(Model 1127, Instron Ltd., Co., U.S.A.)를 이용하여 0.5mm/min의 cross head speed로 인장결합강도를 측정하였다(Fig. 5, 6). 측정된 값을 MPa로 환산하였다.

통계분석은 윈도우즈용 SPSS 8.0 통계프로그램으로 처리하였으며, One-way ANOVA로 분석한 후 사후 검정처리로 Duncan's multiple range test를

시행하였다.

인장결합강도 실험 후 각 시편의 파단면을 stereoscope(SZ-PT B1, Olympus, Japan)로 알루미늄 코아와 레진시멘트 간에 생긴 파절양상을 확인하였다. 각 파단면 양상 중 전형적인 것을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

III. 연구성적

1. 표면 변화 분석

1) 접촉각 분석

아르곤 이온을 조사하고 산소 가스를 불어넣은 IAR I 군은 접촉각이 평균 4.4 $^{\circ}$, 산소 이온빔만 조사한 IAR III 군은 평균 28 $^{\circ}$ 가 감소하였으며, 산소 이온 조사와 산소 가스를 주입한 IAR II 군이 처리 전에는 52.4 $^{\circ}$ 에서 처리 후에는 10.8 $^{\circ}$ 로 평균 41.6 $^{\circ}$ 가 감소하여 알루미늄 표면에 친수성기가 가장 많이 형

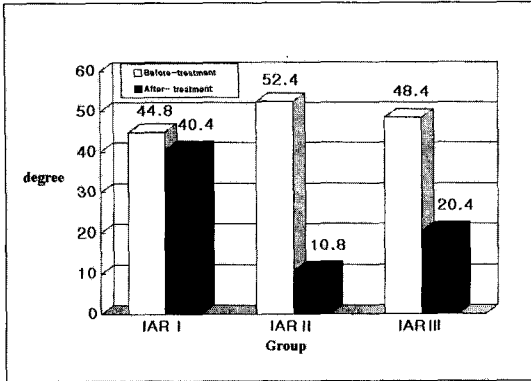


Fig. 7. The change of contact angle after IAR treatment.

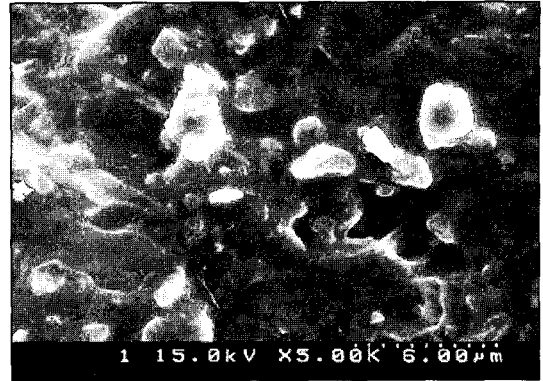


Fig. 8. SEM image of In-Ceram alumina core after glass infiltration ($\times 15,000$).

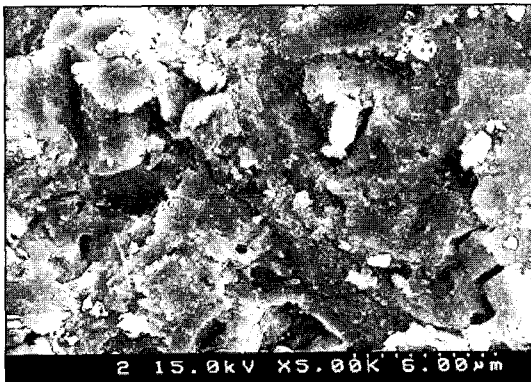


Fig. 9. SEM image of SD group ($\times 15,000$).

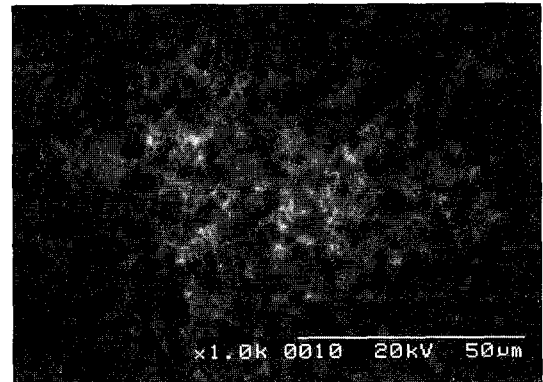


Fig. 10. SEM image of SL group ($\times 1,000$).

성되었다는 것을 보여주고 있다(Table 2, Fig. 7).

2) 주사전자현미경 분석

유리 침투된 후의 In-Ceram은 알루미늄의 다공성 구조에 유리성분이 녹아 들어가 엉겨있는 듯한 양상을 보였다(Fig. 8).

대조군 : sandblasting에 의해 유리성분이 떨어져 나가 생긴 요철구조가 보이고 있었다(Fig. 9).

Silane 처리군 : 실란이 유기성분이라 주사전자현미경 소견에서는 다른 군에 비하여 명확하게 나타나지 않았다(Fig. 10).

Silox 처리군 : 수 μm 의 알갱이 모양의 레진이 표면에 퍼져있는 양상을 보이고 있었다(Fig. 11).

IAR 처리군 : IAR 처리군 모두에서 sandblasting만 한 대조군에서 보이는 양상과 같았다(Fig. 12,

13, 14).

3) AFM(Atomic Force Microscope) 분석

대조군 : 침투가 뾰족한 거친 느낌의 요철구조 모양을 보이고 있었다(Fig. 15).

Silane 처리군 : 대조군에서의 뾰족한 요철 구조가 끝이 둥글고 무딘 형태의 요철구조를 나타내고 있었다(Fig. 16).

Silox 처리군 : 균일하고 미세한 알갱이가 깔려있는 양상을 보이고 있었다(Fig. 17).

IAR 처리군 : IAR 처리군 모두에서 요철 구조가 대조군과 같은 양상을 보였으며 IAR I군의 상이 Fig. 18에 나와 있다.

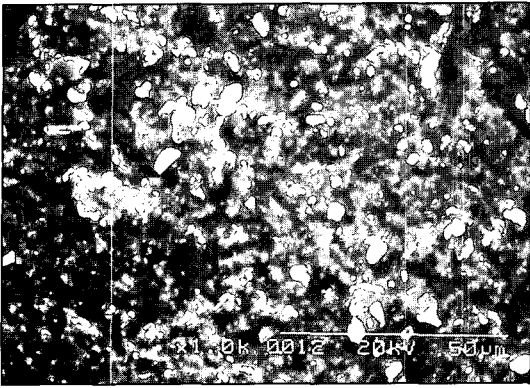


Fig. 11. SEM image of SC group($\times 1,000$).

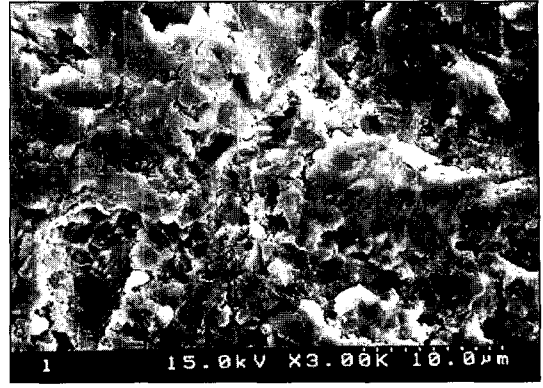


Fig. 12. SEM image of IAR I group($\times 15,000$).

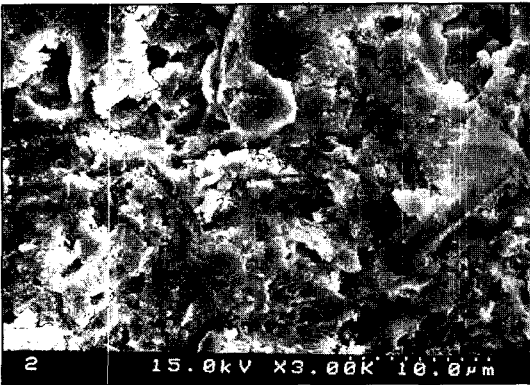


Fig. 13. SEM image of IAR II group($\times 15,000$).

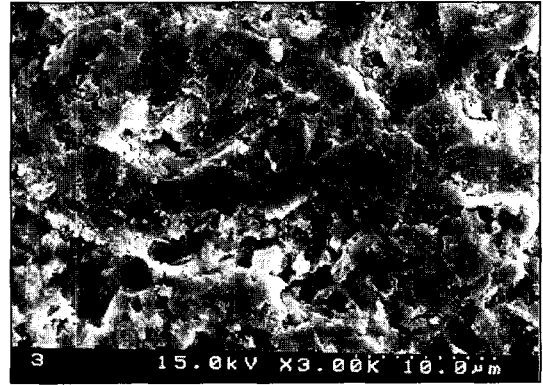


Fig. 14. SEM image of IAR III group($\times 15,000$).

4) XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석

In-Ceram 알루미늄 코어의 wide scan시, Al, O, Si, La 등의 원소가 존재함을 확인하였다(Fig. 19).

Al 2p의 core level spectra 분석시, Al 2p의 반폭치(full width at half maximum)가 처리 전에는 1.58eV였으며, 이온보조반응법 처리 후 IAR I 군은 2.52eV, IAR II 군은 2.61eV, IAR III 군은 2.45eV로 처리 후 결합에너지의 폭이 넓어졌음을 알 수 있었다(Fig. 20).

O 1s의 core level spectra 분석시, 반폭치가 처리 전에는 2.29eV였고, 처리 후 IAR I 군은 3.14eV, IAR II 군은 3.4eV, IAR III 군은 2.96eV로 처리 후 결합에너지의 폭이 넓어졌음을 알 수 있었다(Fig. 21).

Si 2p와 La 4d의 core level spectra 분석시, Si 2p의 반폭치가 처리 전에는 3.28eV였고, 처리 후 IAR

I 군은 4.24eV, IAR II 군은 3.86eV, IAR III 군은 3.6eV였으며, La 4d에서는 처리 전이 1.62eV였고, IAR I 군은 3.44eV, IAR II 군은 3.48eV, IAR III 군은 4.34eV로 처리 후 결합에너지의 폭이 넓어졌음을 알 수 있었다(Fig. 22).

2. 인장결합강도 실험

인장결합강도 실험 결과 sandblasting만 한 대조군이 22.97 ± 9.09 MPa로 가장 낮게 나타났으며, silane 처리군이 38.86 ± 5.86 MPa, Siloc 처리군이 44.95 ± 7.45 MPa이었다. IAR 처리군에서는 인장결합강도 측정 도중 파절된 시편이 IAR I 군이 2개, IAR II 군이 1개, IAR III 군이 2개였으며 파절된 시편은 파절시의 수치를 이용하였다. IAR I 군이 39.65 ± 9.29 MPa, IAR II 군이 41.20 ± 7.53 MPa이었으며,

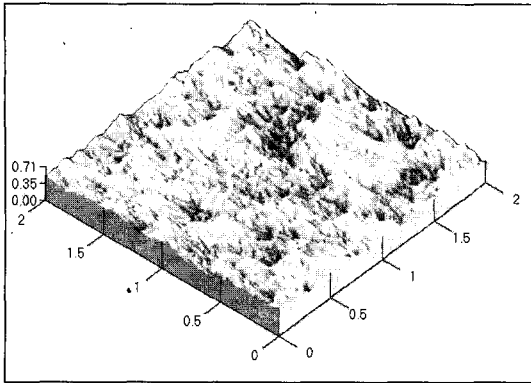


Fig. 15. AFM image of SD group.

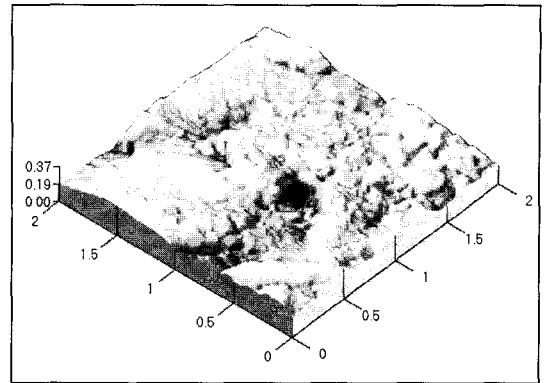


Fig. 16. AFM image of SL group.

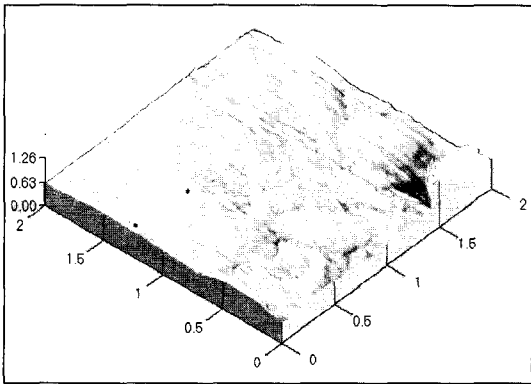


Fig. 17. AFM image of SC group.

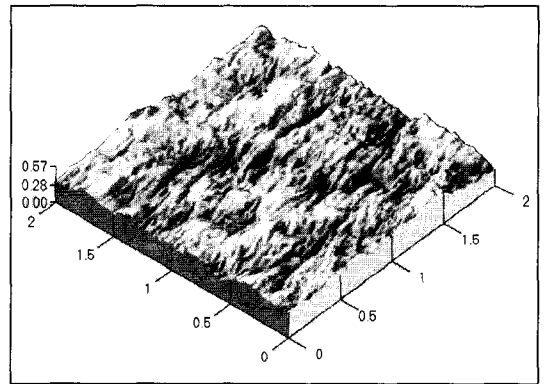


Fig. 18. AFM image of IAR I group.

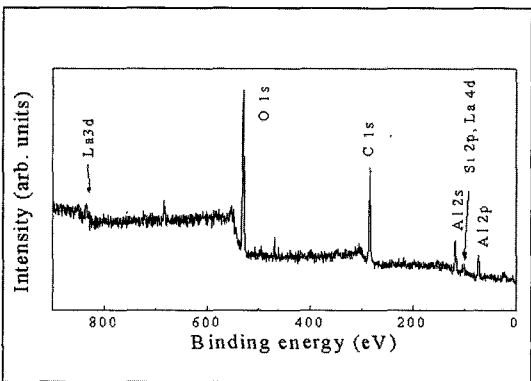


Fig. 19. XPS wide scan spectra of In-Ceram alumina core.

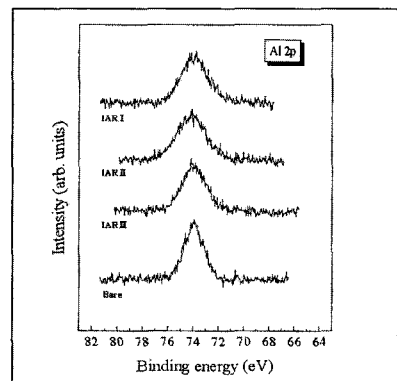


Fig. 20. XPS narrow scan spectra of Al 2p.

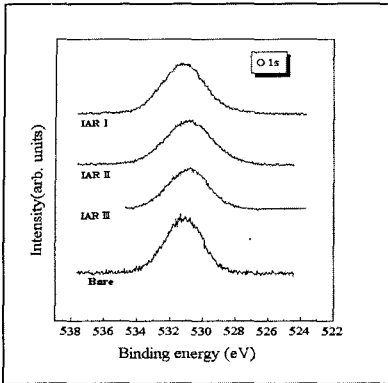


Fig. 21. XPS narrow scan spectra of O 1s.

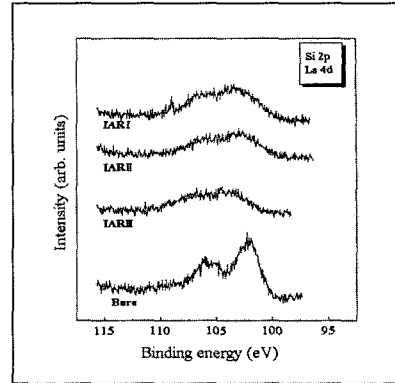


Fig. 22. XPS narrow scan spectra of Si 2p, La 4d.

Table 3. Tensile bond strength(MPa) of differently treated In-Ceram alumina core (MPa)

Group	N	Mean	S.D.	Duncan's grouping*
SD	10	22.97	9.09	A
SL	10	38.86	5.86	B
SC	10	44.95	7.45	B
IAR I	10(2#)	40.96	8.87	B
IAR II	10(1#)	41.20	7.53	B
IAR III	10(2#)	44.25	10.24	B

* : same letters are not significantly different at $p=0.05$.

: During testing of tensile bond strength, the specimens were broken.

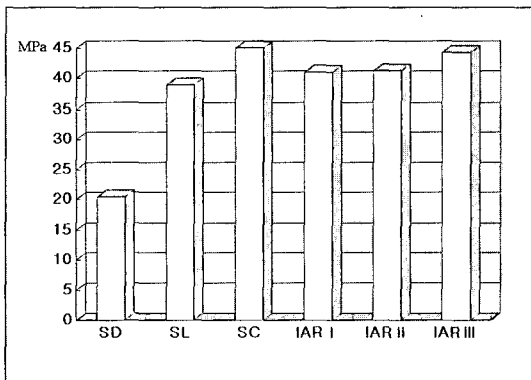


Fig. 23. Tensile bond strength(MPa) of differently treated In-Ceram alumina core.

IAR III 군이 44.25 ± 10.24 MPa로 측정되었다(Table 3, Fig. 23).

99.5%의 신뢰도로 one-way ANOVA 분석과 Duncan's multiple range test를 행한 결과 sand-blasting 처리한 대조군을 제외하고는 통계적으로 유의차가 없었다($P>0.05$). Siloc 처리군이 인장결합 강도가 가장 높게 나왔지만, silane 처리군과 이온보조반응법 처리군과 통계적으로 유의차가 없었다($P>0.05$).

각 군의 인장결합강도 측정 후 생긴 파절 양상은 대조군과 실험군 모두 알루미늄 표면과 레진시멘트 간의 접착성(adhesive) 파절양상은 나타나지 않았고, 레진시멘트 내에서의 응집성(cohesive) 파절양상과 응집성 파절양상과 접착성 파절양상이 혼재된 복합

Table 4. Failure mode after tensile bond strength test

(MPa)

Group	N	Adhesive failure	Cohesive failure	Complex failure
SD	10	-	3	7
SL	10	-	4	6
SC	10	-	5	5
IAR I	10(2#)	-	4	4
IAR II	10(1#)	-	6	3
IAR III	10(2#)	-	3	5

: During testing of tensile bond strength, the specimen were broken.



Fig. 24. Cohesive failure mode in SD group ($\times 150$).

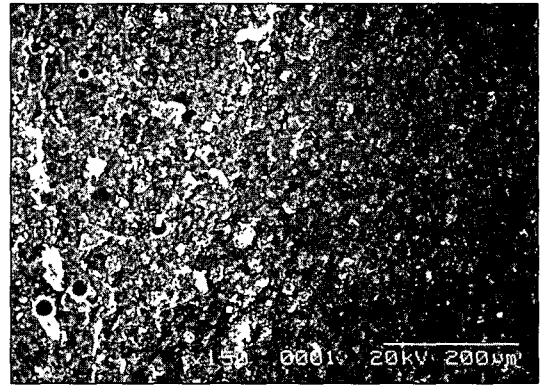


Fig. 25. Complex failure mode in IAR II group ($\times 150$).

성(complex) 파절양상이 나타났으며(Table 4), 주사 전자현미경 관찰시 응집성 파절양상은 표면에 레진 시멘트의 입자들이 엉겨 있는 양상을 보였으며 복합성 파절양상은 앞서의 응집성 파절양상과 알루미늄아 표면에 레진시멘트의 잔사들이 남아 있는 양상을 모두 볼 수 있었다(Fig. 24, 25).

IV. 총괄 및 고안

McLean과 Hughes가 알루미늄을 50%이상 함유한 aluminous jacket crown을 소개하였지만³¹⁾ 강도는 140MPa로 전치부의 단일치아 수복에만 한정되었으며, 이후 알루미늄을 첨가한 고강도의 개발에 대한 여러 시도들이 있었다.

Sadoun에 의해 개발된 In-Ceram은 입자크기가 0.5에서 3.5 μm 의 알루미늄으로 소성된 격자구조에 유리성분이 침투한 미세구조로 이루어져 있다. slip

casting 방법을 이용하였는데, slip이란 미세한 불용성의 입자들이 액체 속에 들어있는 현탁액 상태를 말하며 slip casting 기법이란 기포가 많은 석고 몰드 위에 현탁액을 올려 놓으면 액체는 모세관 현상에 의해 석고 속으로 빨려 들어가고 현탁액 속의 입자들만 모양을 이루게 되는 기법을 말한다. 이런 slip casting 기법에 의해 형성된 알루미늄을 소결시키면 알루미늄 입자들이 서로 결합되지만 그 사이에 많은 기포들이 존재하게 된다. 이 사이에 유리를 침투시키면 고강도의 알루미늄 코아가 완성되는 것이다. 이렇게 만들어진 알루미늄 코아는 446MPa 이상의 굴곡강도를 갖기 때문에, 단일치아 뿐 아니라 완전도재로 bridge를 하기 위해서는 300MPa 이상이어야 한다는 McLean이 제기한 조건을 충족시켜 3unit bridge의 코아로도 사용이 가능하며, Maryland bridge의 코아로도 사용되는 등 광범위하게 사용되고 있다¹¹⁻¹⁵⁾.

현재 일반적으로 레진시멘트와 도재 사이에 높은 접착강도를 얻기 위해서는 도재 표면에 미세한 요철 구조를 만들어 물리적으로 접촉면적과 기계적 결합력을 증가시키는 방법과 화학적인 결합력을 얻기 위해 피착면을 처리하는 방법이 거론되고 있다. 전자에는 sandblasting법과 산처리에 의한 산부식 처리가 있으며 화학적인 결합을 얻기 위한 방법으로는 실란을 사용하여 피착면의 표면을 처리하는 것이다. 도재 표면에 불산을 작용시키면 SiO₂ 구조가 절단되면서 SiF₄를 형성하고 이 SiF₄가 용출됨에 의해 도재의 미세한 요철구조가 생성되는 것이다. 통상적인 장식제 치과 도재는 silicon dioxide(SiO₂)성분이 화학조성 비율의 50~60%를 차지하고 산화알루미늄(Al₂O₃)성분이 15~20%를 차지하는데 비해¹⁷⁾ In-Ceram 알루미늄 코어는 산화알루미늄이 약 85%를 차지하고 있으며 La₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, CaO가 유리성분을 구성하고 있다. Fish 등³²⁾에 의하면 산부식시 유리성분만 용해되어 산화알루미늄의 격자가 노출된다고 하였지만 용해되는 유리성분의 양이 미미하여 산부식에 의한 미세요철구조는 별효과가 없다고 하였다. 이는 일반적인 장식 도재에서 사용되는 산부식의 효과를 In-Ceram 알루미늄에서는 기대하기 어렵다는 것을 의미한다. sandblasting에 의한 미세요철 구조 부여에 대해서는 Kern과 Thompson³³⁾은 sandblasting에 의한 효과가 치과용 귀금속을 sandblasting한 경우와 비슷하다고 하였다. 이 실험에서도 주사전자현미경 소견에서 보면 미세한 요철구조가 형성되어 있는 모습을 볼 수 있는데 이는 sandblasting에 의해 유리부분이 떨어져 나간 것으로 생각된다.

In-Ceram 표면을 처리하여 레진시멘트와의 결합력을 높이기 위한 시도로 Sadoun과 Asmussen²⁰⁾은 에탄올에 silica가 suspension되어 있는 adhesion-promoting suspension을 In-Ceram 표면에 도포하고 건조시킨 후 960℃에서 소결시켜 표면에 미세 요철을 만들고 실란을 도포하고 열을 가한 후 접착에너지를 측정 비교한 결과, 높은 접착에너지를 보였다고 보고했으며 In-Ceram의 표면을 처리하는 방법의 하나로 추천하였다. Wood 등²¹⁾은 Bateman etch retentive system(BERS)을 이용하여 In-Ceram Alumina와 In-Ceram Spinel 표면을 불규칙하게 만들어 레진시멘트와의 접착력을 관찰하였다. BERS의 원리는 직경 50

~300μm의 플라스틱 조각을 In-Ceram을 만들 때 표면에 넣어, 만든 후 소환시켜 표면에 미세 구조를 만드는 방법으로 굴곡강도가 감소는 하지만 Vitadur N보다는 컷으며, sandblasting한 시편과 전단결합강도를 비교시 별 차이가 없었지만 타액에 오염된 경우에는 sandblasting한 경우보다 전단결합강도가 높았다고 보고하였다. Kern과 Strub¹⁶⁾은 평균 3.8±1.6년간의 임상평가 결과 본래 금속과 레진과의 결합력을 높이기 위해 개발된 silica coating처리 후 MDP(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate) 계열의 레진시멘트로 접착시 양호한 결과를 얻었다고 하였다.

실란은 도재와 레진시멘트의 접착력에 중요한 결합제의 역할을 하며 γ-aminopropyltriethoxysilane, vinyltriethoxysilane, methylacryloxypropyltrimethoxy-silane 등이 주로 사용된다. 실란은 한쪽이 methacrylate group이며 레진과 접착하며, 다른 한 쪽은 silanol기로 도재와 접착한다. 실란은 가수분해되어 silanol기(SiOH)를 생성하여 도재의 silica와 흡착하여 물을 생성하고 siloxane(Si-O-Si)을 형성하여 접착력을 증가시킨다³⁴⁾(Fig. 26). 실란은 도재의 표면처리 방법³⁵⁾, 실란의 처리 방법³⁶⁾, 실란 처리 후 보관기간³⁷⁾, 실란 조성³⁸⁾ 등에 따라 결합강도가 다양하다고 보고하였다.

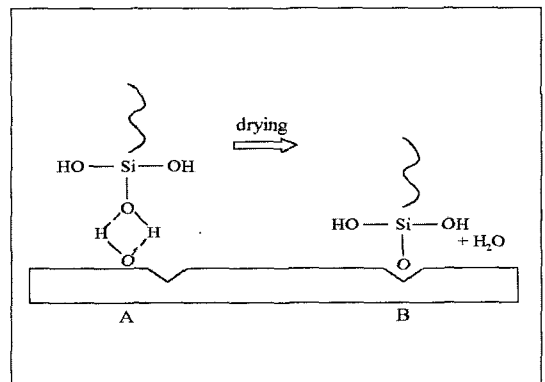


Fig. 26. Schematic representation of reaction of a silane coupling agent at a surface containing hydroxyl groups.

A) formation of a hydrogen bond

B) formation of a covalent bond with release of water

아직까지 In-Ceram 알루미늄 코아에 대해서는 실란의 효과가 그리 크지 않다고 하였는데, 대부분의 연구들은 기능성 단량체를 가진 접착성 레진시멘트가 아니라 Bis-GMA계 레진시멘트를 사용한 결과이며³⁹⁾, 이 실험에서는 MDP계열의 레진시멘트를 사용하였기 때문에 실란을 처리한 군에서도 다른 군과 비교시 인장결합강도가 높게 나온 것으로 생각된다. MDP이외에도 다른 기능성 단량체를 갖고 있는 접착성 레진시멘트에 대해 실란을 적용한 경우에 있어서의 결합강도에 대해서도 더 많은 연구가 필요하리라 생각된다.

Siloc 처리는 원래 금속과 레진과의 결합력을 증가시키기 위해 최근에 개발된 것으로 기존의 Kevloc 처리방법을 개량한 것이다. 아직까지 Siloc 처리에 대한 연구 자료가 미비하여 금속과의 결합기전, 원리에 대해 확실히 알려진 바가 없지만 기존의 Kevloc 처리방법을 통해 유추해 볼 수 있다. Kevloc 처리방법은 독일 Kulzer사에서 개발된 것으로 이전의 방법들이 주로 금속과 레진과의 결합력을 높이기 위해 금속 표면에 silicoating하여 SiOx-C 층을 만들고 여기에 실란을 처리하는 방법이었지만 Kevloc은 표면에 silicoating을 하는 대신 아크릴릭 레진을 입히는 방법이다. 표면에 입혀지는 아크릴릭 레진은 nitrogenous heterocycle-acrylonitrile system으로 acrylonitrile 층과 urethane resin층이 결합되어 있다고 알려져 있으며, Kevloc처리가 silicoating하는 방법 중의 하나인 Silicoater를 이용하는 것보다 레진과의 결합력이 높거나 비슷하다고 하였다⁴⁰⁻⁴³⁾. Kern과 Wegner⁴⁴⁾는 yttrium oxide-partially-stabilized zirconia (YPSZ) 도재를 표면 처리하는 방법 중 Kevloc 처리와 tribochemical silicoating방법인 Rocatec처리를 한 경우를 비교했는데, 그들의 연구에서 보면 Bis-GMA계 레진과의 결합력은 초기에는 Kevloc처리한 경우가 높았지만 150일간 수조에서 보관한 결과 Kevloc처리한 군은 자연적으로 떨어져 측정할 수 없었고, Rocatec으로 처리한 경우는 결합력이 많이 감소하였지만 Kevloc처리한 경우보다는 안정적인 결합을 보였다고 하였다.

비록 Kevloc처리 방법이 원래 금속과 레진과의 결합력을 증가시키기 위해 개발되었지만, Kevloc 처리방법은 hot air handpiece를 이용하여 열을 전달하여 아크릴릭 레진층을 활성화시키므로 열을 끌고루 전

달하기가 어려우며 술자의 기술에 크게 의존하기 때문에 Siloc처리방법이 개발된 것으로 생각되며, 도재와의 결합력도 증가시킬 수 있다는 가정 하에 Siloc 처리 방법을 이 연구에 사용하였으며 실험 결과 Kern과 Strub¹⁶⁾이 In-Ceram의 내면 처리 방법으로 추천한 silicoating 방법과 비교할 수는 없었지만 In-Ceram의 표면처리 방법의 하나로 사용이 가능하다고 생각된다. 하지만 Siloc처리 방법과 silicoating처리 방법에 대한 비교 연구 뿐 아니라 Siloc처리 방법 자체에 대한 연구가 앞으로 많이 필요할 것으로 생각된다.

이 실험에 사용된 접착성 레진시멘트인 Panavia 21은 인산 에스테르계 quartz-filled Bis-GMA 복합 레진이며 monomer에 기능성 단량체인 MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate)를 함유하고 있고 이러한 MDP가 피착면의 표면 산화막과의 수소결합, 피착면의 양이온과 접착체의 음이온 사이에 생기는 정전기적 상호작용을 통한 결합 및 van der Waal's force에 의한 결합이 가능하여 화학적으로도 결합한다(Fig. 27). 성분 중 충전재를 76wt% 이상 함유하고 있어 중합수축이 적고 수분 흡수성이 낮으며 또한 점도도 낮아 피착면의 미세 구조로도 깊숙히 침투가 가능하여 기계적으로도 높은 접착력을 보인다고 한다^{45,46)}. In-Ceram과의 접착에서도 Panavia 21이 임상결과와 실험실 연구에서도 다른 복합레진에 비해 더 나은 접착력을 보인 것도 이 MDP성분 때문인 것으로 보이며, In-Ceram 표면을 silicoating 한 후 실란을 처리하고 Panavia 21로 접착하는 것을 Kern과 Strub은 추천하고 있다¹⁶⁾. 따라서 이 연구에서도 In-Ceram 알루미늄 코아와의 접착성 레진시멘트로 Panavia 21을 이용하였다. 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 다른 기능성 단량체를 함유하고 있는 접착성 레진시멘트와의 결합

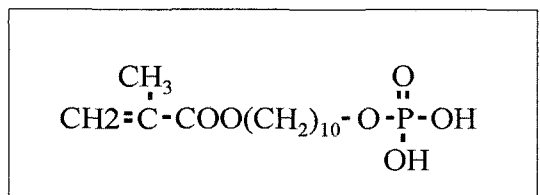


Fig. 27. 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate.

강도에 대해서도 폭넓은 연구가 필요하리라 생각된다.

적절한 레진시멘트의 두께에 대해서는 Chana 등⁴⁷⁾은 Panavia 21에서는 100 μ m의 두께일 때, Panavia Ex에서는 50 μ m일 때 인장 강도가 가장 높았다고 보고하였으며, Diaz-Arnold 등⁴⁸⁾은 80 μ m가 적절한 두께라고 보고하였다. 또한 Molin 등⁴⁹⁾은 레진시멘트의 물리적, 임상적인 성질을 고려시 50~100 μ m의 film thickness를 추천하였다. 이런 선학들의 연구를 바탕으로 인장결합강도 실험을 위해 두 In-Ceram 시편의 접착 두께를 80 μ m로 정하였다. 일정한 시멘트 두께를 얻기 위하여 1 μ m까지 측정이 가능한 다이알 게이지가 부착된 기기를 제작하여 시멘트 두께가 모든 시편에서 80 μ m로 일정하게 접착하였다. 또한 인장결합강도 실험시 접착면에 수직방향으로 인장력이 가해지도록 지그를 고안, 제작하여 사용하였다.

이온빔은 1886년 Goldstein이 낮은 가스 압력하에서 gas discharge를 연구하던 중 처음으로 발견하였으며, 이온빔이란 플라즈마 상태에 있는 입자들 중에서 인위적으로 양이온 또는 음이온 입자들의 방향을 제어하여 움직이는 상태를 말하며, 플라즈마는 기체에서 분자나 원자들이 여기(exciting)된 상태에서 국부적으로는 입자들이 양전하나 음전하를 띠고 있는 이온화된 상태이나 전체적으로 중성을 띤 상태를 말한다. Broad ion beam source는 1950년대 후반과 1960년대 초에 미국의 우주계획 중 우주선의 추진력을 얻기 위해 이온빔을 이용하기 위한 연구에서 발전되었으며, 최초의 상업적인 응용은 프랑스에서 이루어졌다. 초기에는 주로 etching이나 nonreactive 이온빔을 이용한 증착 분야에 대한 연구가 진행되었으며, 점차 화학반응을 이용하는 reactive process나 property modification 분야로 관심을 갖게 되었다⁵⁰⁾.

이온빔을 이용한 응용분야는 이온원의 종류, 이온빔의 에너지 정도, 이온빔의 활용 목적 등에 따라 크게 sputtering, deposition, implantation 등으로 나눌 수가 있다. sputtering은 높은 에너지를 갖는 이온이나 입자를 고체 표면에 조사하여 표면에서 원자를 떨어뜨리는 것을 말하며, deposition이란 표면에 원하는 물질을 박막 등의 형태로 입히는 것을 말하며, implantation이란 말 그대로 이온이 표면에만 입혀지는 것이 아니라 도재 내로 침투되는 것을 말한다.

이에 관한 연구로서 홍 등⁵¹⁾은 이온선 혼합법을 이용하여 도재와 귀금속, 반귀금속간의 결합력을 증가시킨 바 있다고 보고했으며, 정 등⁵²⁾은 이온선 혼합법으로 처리한 금/도재, 인디움/도재, 주석/도재 간의 결합력 비교시 금/도재 간의 결합력이 증가하였다고 보고하였다. McCrory 등⁵³⁾은 magnetron sputtering기법을 이용하여 주석이온을 고 알루미늄나 치과용 도재에 증착시켜 인장결합강도가 증가하였다고 보고하였다. Jansen 등⁵⁴⁾은 임플란트 표면에 인산칼슘을 코팅하는데 radiofrequent magnetron sputtering을 이용하여 Ca/P 비가 EDAX(Energy-dispersive Xray Analysis) 분석결과 1.9에서 2.5로 변화시켰다고 보고하였다. Yamashita 등⁵⁵⁾은 CO₂/Ar의 혼합가스를 이용하여 반응성 rf-magnetron sputtering 방법으로 알루미늄나 도재에 골양상의 apatite를 코팅하였으며 타이타늄과 스테인레스 스틸같은 금속에도 이 방법을 적용시키는 방법을 개발 중이라고 하였다. 최 등⁵⁶⁾은 Ar과 반응성 기체인 질소의 혼합기체를 이용한 혼합빔을 이용하여 니켈-크롬-베릴륨 합금에 TiN을 증착 도포한 결과 마모저항성과 부식저항성이 증가하였다고 보고하였다. Pignato 등⁵⁷⁾은 polyethersulphones과 polyurethane에 35keV의 Ar 이온빔을 조사한 후의 변화를 접촉각 분석과 XPS 분석 등을 통해 연구했으며 세포의 접착력이 증가하였다고 보고하였다.

표면의 성질을 바꾸거나 개선하는데는 일반적으로 두 가지 방법으로 분류할 수 있다²²⁾ 첫째, 기존 표면의 원자, 분자, 화합물을 화학적 물리적으로 바꾸는 방법(treatment, etching, chemical modification) 둘째, 구성 성분이 다른 물질로 기존의 표면위를 코팅하는 방법(coating, grafting, thin deposition). 이중 이온보조반응법은 첫 번째의 경우에 해당한다고 할 수 있다.

이 실험에서 사용한 이온보조반응법은 1keV의 비교적 낮은 에너지를 가진 이온을 표면에 조사하여 표면을 개질시키는 방법으로 높은 에너지를 갖는 이온빔을 이용한 방법들과는 달리 표면의 손상없이 고분자나 금속 등의 표면에 고기능성층을 형성하거나 내부식성이 향상되는 등의 연구 성과들이 있어 왔다.

이온보조반응법은 특히 고분자 표면의 개질에 탁월한 효과를 보여주어 소수성의 표면이 친수성으로

개질되거나 이중 물질간의 접착력이 증가되었다고 보고되었다. 이온보조반응법에 의해 고분자 표면이 개질되는 원리는 2단계 모델로 설명되며 1단계에서는 에너지를 가진 이온이 고분자 표면에 조사되면 고분자의 연결고리가 불안정한 상태로 되고 2단계로 이 불안정한 상태의 고분자 분자들이 흘러 넣어준 반응성 가스와 결합하여 친수성 작용기가 생성된다고 설명된다²³⁻³⁰⁾(Fig. 28).

이온보조반응법의 연구결과들로는 고 등²⁹⁾은 이온보조반응법으로 polytetrafluoroethylene을 처리시 표면 성상이 활택한 면에서 협곡양상의 거친표면으로 변했으며 Al과 Cu film과의 접착력이 증가하였으며 이온보조반응법으로 처리한 두 개의 polytetrafluoroethylene 면을접착재(crystal bond, Buehler, Thermoplastic cement No. 40-8100)로 접착하고 인장결합강도를 측정한 결과 처리하기 전보다 평균 3.7배가 증가하였다고 보고하였다. 박 등³⁰⁾은 PM-MA에 산소조건 하에서 1keV의 아르곤 이온으로 처리한 결과 표면에 친수성기가 증가하여 동적접촉각이 감소하였으며, 생체적합성을 평가하기 위해 혈소판 박테리아, 혈장단백질 점착실험을 한 결과 혈소판 및 박테리아의 점착수가 감소하였다고 보고하였다. 이러한 결과로부터 의료용 기구 및 생체 이식물에 대한 응용가능성을 확인하였다. 석 등²⁵⁾은 polyethylene에 적용하여 친수성과 표면에너지를 측정하기 위해 접촉각을 측정한 결과 접촉각이 산소 이온빔만으로 조사시는 95도에서 최대 62도까지, 그리고 산소분위기에서 아르곤 이온빔을 조사시는 물과의 접촉각이 최대 28도까지 감소하였다고 보고하였다.

이와 같은 친수성의 증가는 XPS 분석 결과 polyethylene 표면에 C-O 또는 C=O와 관련된 결합이 증가한 결과라고 하였다.

이온보조반응법이 초기에는 고분자재료들의 표면을 개질시키는데 초점이 맞춰져 있었으며, 많은 연구 성과들이 있었다. 이런 연구 성과들을 바탕으로 금속과 도재 표면까지 그 범위가 확장되고 있다.

고체 표면에 액체를 떨어뜨리면 고체 표면의 표면 에너지에 따라 다양한 모습을 띠게 되며 고체와 액체의 표면사이에서 이루는 접촉각을 측정함으로써 액체가 고체상에서 퍼지는 정도를 나타내는 젖음성(wettability)의 정도를 나타낸다^{22,34,58-59)}. Fig. 3의 A는 고체와 액체사이에서의 에너지 균형을 나타낸 것으로 이들간에 다음의 관계식이 성립한다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv}\cos\theta$$

여기서 접촉각 θ 가 영이면 완전한 젖음이 일어나고, 작은 값을 가질 때 고체면에 쉽게 젖게 되지만, 90도보다 커지면 젖음 상태로 되기 어렵다.

일반적으로 이러한 접촉각을 측정하는 방법은 Sessile drop method, Captive air bubble method, Capillary rise method, Wihelmy plate method 등 다양하게 있지만, 이 연구에서는 액체와 고체 표면 사이의 접선을 이용하여 측정하는 방법(Fig. 3-A)대신 고체 표면에 떨어진 액체에 빛을 쏘여 비춰진 그림자의 수평면 상에서 액체 전체 길이의 1/2이 되는 점(C점)을 찾고 여기서 그은 수직선이 액체의 외곽선과 만나는 점(O점)과 이루는 각($\angle OAC$)를 측정하여 접촉각으로 정의하였다(Fig. 3-B). 이 방법은 업

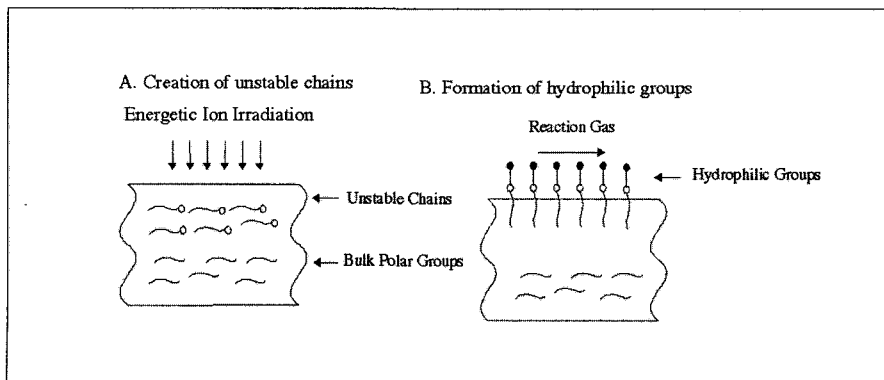


Fig. 28. Schematic representation of 2-step model of Ion-assisted reaction.

밀한 의미의 액체가 고체 표면에서 에너지 균형이 일어날 때 생기는 접촉각이 아니지만, 젖음성에 대한 일반적인 경향은 나타난다고 할 수 있으며 앞서 언급한 방법들에 비해 비교적 쉽게 측정이 가능하다. 접촉각은 측정자의 숙련도에 영향을 받을 수 있고 표면의 거칠기에 영향을 받을 수 있으며 액체 표면을 용해시키거나 표면 내로 흡수될 수도 있는 등의 단점이 있지만 표면 특성을 연구하는 다른 방법에 비해 훨씬 저렴하기 때문에 일차적으로 생체 재료의 표면 특성 연구에 이용된다.

이온보조반응법과 접촉각과의 관계를 보면 고분자 재료에 관련된 연구가 많으며 박 등³⁰⁾은 PMMA에 산소조건하에서 1keV의 아르곤 이온으로 처리한 결과 동적접촉각이 감소하였다고 보고하였으며, 치과보철학 영역에서 접촉각을 이용한 연구들은 주로 인상용 재료와 관련된 것들이 많으며, 인상재에 석고 등으로 모형을 만들 때 인상재가 접촉각이 크면 표면에 기포가 생길 가능성이 많다고 하였다^{60,61)}.

이 연구에서 산소분위기에서 아르곤 가스를 조사한 IAR I 군이 접촉각의 변화가 가장 적었으며, 산소분위기에서 산소이온을 조사한 IAR II 군이 가장 접촉각의 변화가 컸다. 이런 접촉각의 감소는 알루미늄이나 코아 표면의 표면에너지가 증가하였고 친수성을 띤 작용기가 증가하였다는 것을 의미하지만 IAR 군 간의 인장결합강도의 차이가 통계적으로 유의차가 없는 것으로 보아 이러한 변화가 접착성 레진과의 인장결합강도의 차이를 전적으로 설명해 주지는 않는다고 생각된다.

AFM 작동 원리는 record player와 비슷하며 cantilevered spring에 달려 있는 molecular needle(tip)이 시편표면위로 움직이고 tip 원자와 시편 원자간의 상호 작용에 의해 굴곡되게 되며 시편 원자개개의 작은 힘을 감지할 수 있다. 감지된 힘은 마치 record player가 바늘의 움직임으로 소리를 형상화하는 것과 같이 영상으로 형상화하기 위해 변환된다²²⁾. AFM소견에서 보면 실란 처리를 하면 실란이 알루미늄의 표면에 입혀져 표면의 미세 요철구조가 완만해지는 것을 알 수 있었으며, Siloc 처리는 표면에 작은 알갱이가 조밀하게 깔려 있는 듯한 양상을 보였다. 이온보조반응처리군은 sandblasting만 처리한 대조군과 변화가 없었는데 이는 이온보조반응 처리가 알루미늄이나 코아의 미세요철 구조를 변화시키지는

않는다는 것을 의미한다.

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)분석은 표면기술분석 중에서 화학조성과 화학 결합상태를 알 수 있는 방법으로 전자분광 화학분석법(ES-CA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)라고도 불리워진다^{22,62-64)}. XPS의 최초 개발은 1950년대에 시작되었고 1960년대부터 많은 응용 연구가 여러 분야에서 시작되었다. 특히, 최근의 고분해능을 가진 광전자 분광학은 1967년에 스웨덴의 Kai Siegbahn에 의해 개발된 이래 표면 분석의 핵심 장비로 이용되어 왔다. 기본 원리는 연성 X-선(Mg, K α -1253.6eV나 혹은 Al, K α -1486.6eV)을 시료의 표면에 조사시켜 주면 표면 근처에 위치한 원자의 내부에너지 준위에 광전효과(photoelectric effect)를 일으켜 광전자가 생성되어 표면 밖으로 이탈한다. 이 때 X-선 에너지와 내부 준위 전자의 결합에너지 및 이탈된 광전자의 운동에너지 사이에는 다음과 같은 관계식을 갖는다.

$$E_k = h\nu - E_b$$

E_k : 방출된 광전자의 운동에너지

$h\nu$: 내부준위의 결합에너지

E_b : X-선의 에너지

위 식에서 X-선의 에너지가 일정하므로, 광전자의 운동에너지를 측정하면, 그 광전자가 유래된 결합에너지를 구할 수 있다.

어떤 주어진 전자각(예를 들어서 K각)에서 전자의 결합에너지는 원자번호가 증가할수록 조직적으로 높아져서 원소마다 특정한 값을 갖는다. 따라서 전자의 결합에너지를 구하면 원소를 알아낼 수 있어서 XPS에서 광전자의 운동에너지를 측정함으로써 구성원소의 정성분석이 가능하며 광전자의 세기로부터 정량분석이 가능하다. 그리고, 한 원소에서 전자의 결합에너지가 정해진 값만을 갖는 것이 아니다. 원자들이 화학적 결합을 할 경우 외곽 전자들은 결합에 참여하게 되고 에너지 준위가 주변의 여건에 따라서 최대 10eV까지의 근소한 크기로 변화할 수 있다. 이러한 차이로 천이하는 것을 소위 "화학적 이동(chemical shift)"이라 하는데, 화학적 이동은 고체에서 전자의 구조가 주변의 화학적인 환경에 따라 변화하기 때문에 나타난다. 따라서 화학적 이동은 원자의 화학적인 결합상태를 설명할 수 있는 정보를

제공한다. 입사된 X-선은 시료 깊숙이 침투해 들어 가지만 표면 근방에서 발생한 광전자만이 원래의 고유에너지를 잃지 않은 채 고체 표면에서 이탈한다. 그렇기 때문에 XPS는 표면 상태에 아주 민감한 분석기술이라고 할 수 있다.

반폭치(FWHM: Full width at half maximum)란 peak의 최대값의 반이 되는 영역의 결합에너지 값을 의미한다. 표면 처리 전 후의 값을 비교한 결과 이온보조반응법 처리를 한 군 모두 Al 2p, O 1s, Si 2p, La 5d에서 반폭치가 증가하였는데 이는 이들 원소들간에 다른 결합들이 새로 생겼다는 것을 의미한다고 할 수 있다. 즉 이온보조반응법에 의해 표면의 원자나 분자들간에 기존의 결합들이 깨지고 이들간에 산소를 매개로 하는 새로운 결합들이 생기는 것으로 생각된다. 이 실험에서 사용된 레진시멘트 내에 존재하는 기능성 단량체인 MDP의 P와 결합하고 있는 -OH기가 O와 만나 H를 빼앗기고 이때 OH-O의 공유수소결합이 생기고 P는 PO₄의 phosphate가 되어 결합력이 증가되는 것으로 생각된다. 또 다른 가능성은 -COO(CH₂)₁₀-에서 -COO기가 H와 결합하여 -COOH가 되는 것인데 이러한 기는 매우 친수성을 띠며 다른 것과 결합을 잘할 수 있는 대표적인 기능성 기이기 때문이다. 이온보조반응처리를 한 경우에 어떤 새로운 결합들이 생겨났는지와 결합력이 증가되는 원리와 기전에 대해 명확히 구명하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하리라 생각된다.

이상의 접촉각 분석, AFM 분석, XPS 분석 등으로 볼 때 이온보조반응법에 의한 In-Ceram 알루미늄 코아의 표면 처리 방법은 알루미늄 코아의 표면에 거칠기 증가와 같은 물리적인 변화보다는 표면에 산소와 관련된 새로운 작용기가 형성되어 결합강도가 증가한 것으로 생각된다.

V. 결 론

In-Ceram 알루미늄 코아의 표면처리 방법에 따른 레진시멘트와의 접착력을 관찰하기 위하여 120개의 In-Ceram 알루미늄 코아를 제작하여 표면처리 방법에 따라 대조군(sandblasting), silane 처리군(sandblasting + silane), Siloc 처리군(sandblasting + Siloc), IAR(Ion assisted reaction) I군(IAR I: sandblasting + IAR with argon ion and oxygen

gas), IAR II군(IAR II: sandblasting + IAR with oxygen ion and oxygen gas), IAR III군(IAR III: sandblasting + IAR with oxygen ion only)으로 나누어 접촉각 분석, 주사전자현미경, AFM(Atomic Force Microscopy), XPS(X-ray Photoelectron Microscopy) 분석으로 표면변화에 대해 분석하고 접촉성 레진시멘트로 접착시킨 후 인장결합강도를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sandblasting으로만 처리한 대조군의 인장결합강도가 다른 모든 실험군보다 통계적으로 유의성있게 낮았으며, IAR 처리군의 인장결합강도는 silane 처리군 보다는 높았고, Siloc 처리군 보다는 낮았지만 통계적으로 유의차는 없었다(P(0.05).
2. 접촉각 분석 결과 이온보조반응법으로 처리시 처리군 모두에서 젖음성이 증가하였으며, 젖음성의 증가는 산소분위기에서 산소이온을 조사한 IAR III군이 가장 컸으며 산소이온만 조사한 IAR III군, 산소분위기에서 아르곤이온을 조사한 IAR I군 순이었다.
3. SEM과 AFM 분석 결과 이온보조반응법 처리는 알루미늄 코아 표면의 거칠기를 변화시키지는 못했다.
4. XPS 분석 결과 이온보조반응법으로 처리시 Al 2p, O 1s, Si 2p, La 4d에서 반폭치가 증가하였으며, 이는 알루미늄 코아 표면에서 새로운 결합이 생긴 것을 의미한다.

이상의 결과로 볼 때 이온보조반응법은 In-Ceram 알루미늄 코아 표면의 거칠기를 증가시키지는 않았지만 표면 구조의 변화에 접촉성 레진시멘트과의 접착력을 증가시킬 수 있었으며, 이온보조반응법을 다른 치과재료에서도 폭 넓게 적용시킬 수 있을 것으로 생각된다.

REFERENCE

1. Kelley JR, Rose TC: Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics, A literature review. J Prosthet Dent 1983;49:363-370.
2. Campbell SD, Pelletier LB: Thermal cycling distortion of metal ceramics, Part 1-metal collar width, J Prosthet Dent 1992; 67:603-608.

3. Campbell SD, Pelletier LB: Thermal cycling distortion of metal ceramics, Part 2-etiology. *J Prosthet Dent* 1992;68:284-289.
4. Campbell SD, Rasool F, Pelletier LB, Giordano RA: Residual stress determination in metal ceramic alloys [Abstract], *J Dent Res* 1994;73:212.
5. Wohlwend A, Strub JR, Schärer P: Metal ceramic and all-porcelain restorations: Current considerations, *Int J Prosthodont* 1989;2:13-26.
6. McLean JW, Kedge MI: High-strength ceramics, *Quintessence Int* 1987;18:97.
7. Scherrer S, Mojon P, Belsler U, Meyer JM: The Vita Hi-Ceram crown system: A clinical and laboratory investigation, *J Dent Res* 1988:[Abstract no. 812] 67:214.
8. Adair PJ, Grossman DG: The castable ceramic crown, *Int J Periodont Rest Dent* 1984;4:32-45.
9. Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Schärer P: Heat-Pressed Ceramics: Technology and strength, *Int J Prosthodont* 1992;5:9-16.
10. Seghi RR, Sorensen JA, Engelman MJ, Romanas E, Torres TJ: Flexural strength of new ceramic materials, *J Dent Res* 1990;69(special issue):299.
11. Futterknecht N, Jinoian V: A renaissance of ceramic prosthetics, *Quintessenz Zahntech* 1990;6:10.
12. Pröbster L, Diehl J: Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations, *Quintessence Int* 1992;23:25-31.
13. Pröbster L: Survival rate of In-Ceram restoration, *Int J Prosthodont* 1993;6:259-263.
14. Claus H: VITA In-Ceram, a new system for producing aluminum oxide crown and bridge substructures, *Quintessenz Zahntech* 1990;16:35-46.
15. Kern M, Knode H, Strub JR: The all-porcelain, resin-bonded bridge, *Quintessence Int* 1991;22:257-262.
16. Kern M, Strub JR: Bonding to alumina ceramic in restorative dentistry: clinical results over up to 5 years, *J Dent* 1998;26:245.
17. Claus H: The Structural bases of dental porcelain, *Dent Lab* 1980;10.
18. Edris AA, Jabr AA, Cooley RL, Barghi N: SEM evaluation of etch patterns by three etchants on three porcelains, *J Prosthet Dent* 1990;64:734-739.
19. Pape FW, Pfeiffer P, Marx R: Haftfestigkeit von ge tzttem In-Ceram an Zahnschmelz, *Zahn Welt und Rundschau* 1991;100:450-453.
20. Sadoun M, Asmussen E: Bonding of resin cements to an aluminous ceramic: A new surface treatment, *Dent Mater* 1994;10:185-189.
21. Wood DJ: Preliminary investigation of a novel retentive system for hydrofluoric acid etch-resistant dental ceramics, *J Prosthet Dent* 1997;78:275-80.
22. Ratner BD, Hoffman AS, Scheon FJ, Lemons JE: *Biomaterials Science - An introduction to materials in medicine*, Academic Press. 1996.
23. Koh SK, Choi WK, Song SK, Han SN, Jung HJ: Improving wettability of polycarbonate and adhesion with aluminium by Ar+ ion irradiation, *J Mater Res* 1995;10:2390-2394.
24. Koh SK, Choi WK, Song SK, Han SN, Jung HJ: Improving wettability of polymethylmethacrylate(PMMA) Ar+ ion irradiation in oxygen environment, *Mater Res Symp Proc* 1995;354:345-350.
25. Seok JW, Choi SC, Jang HG, Jung HG, Choi WK, Koh SK: Improving wettability of polyethylene surface by ion assisted reaction, *Journal of the Korean Vacuum Society* 1997;6:200-205.
26. Choi WK, Choi SC, Jung HJ, Koh SK:

- Ceramic surface modification by a keV ion irradiation, *Nucl Instr and Meth in Phys Res B* 1999;148:740-744.
27. Koh SK, Park SC, Kim SR, Choi WK, Jung HJ: Surface modification of polytetrafluoroethylene by Ar⁺ irradiation for improved adhesion to other materials, *J Appl Polym Sci* 1997;64:1913-1921.
 28. Choi WK, Koh SK, Jung HJ: Surface chemical reaction between polycarbonate and kilo-electron-volt energy Ar⁺ ion in oxygen environment, *J Vac Sci Technol A* 1996;14:2366-2371.
 29. Koh SK, Seok JW, Choi WK, Jung HJ: Enhancing adhesion between metals or epoxy and polytetrafluoroethylene by ion assisted reaction, *J Mater Res* 1998; 13:1363-1367.
 30. Park HD: Surface modification of polymeric biomaterials by ion beam-assisted reaction, thesis, 1998.
 31. McLean JW, Hughes H: The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides, *Br Dent J* 1965;119:251-267.
 32. Fisher J, Schmid M, Kappert HF, Strub JR: Gef geausbildung der dentalkeramischen Kernmasse In-Ceram und thermische Dehnung ihr Einzelkomponenten, *Dtsch Zahn rztl Z* 1991;46:461-463.
 33. Kern M, Thompson VP: Sandblasting and silica coating of a glass-infiltrated alumina ceramic: Volume loss, morphology, and changes in the surface composition, *J Prosthet Dent* 1994;71:453-61.
 34. Degrange M, Roulet JF: Minimally invasive restorations with bonding, Quintessence publishing co, Inc., 1997.
 35. Bailey JH: Porcelain-to-composite bond strengths using four organosilane materials, *J Prosthet Dent* 1989;61:174-177.
 36. Matsumura H, Kawahara M, Tanaka, Atsuta M: A new porcelain repair system with a silane coupler, ferric chloride and adhesive opaque composite, *J Dent Res* 1989;68:813-818.
 37. Pratt RC, Burgess JP, Schwartz RS, Smith JH: Evaluation of bond strength of six porcelain repair system, *J Prosthet Dent* 1989;62:11-13.
 38. Diaz-Arnold AM, Aquilino SA: An evaluation of the bond strengths of four organosilane materials in response to thermal stress, *J Prosthet Dent* 1989;62:257-260.
 39. Kern M, Thompson VP: Bonding to glass infiltrated alumina ceramic: Adhesive methods and their durability, *J Prosthet Dent* 1995;73:240-249.
 40. Rothfuss LG, Hokett SD, Hondrum SO, Elrod WE: Resin to metal bond strengths using two commercial systems, *J Prosthet Dent* 1998;79:270-273.
 41. Vojvodic D: Bond strength of silicated and acrylic resin bonding system to metal, *J Prosthet Dent* 1999;81:1-6.
 42. Pesun S, Mazurat RD: Bond strength of acrylic resin to cobalt-chromium alloy treated with the silicoater MD and Kevloc systems, *JCDA* 1998;64:798-802.
 43. Özen M, Pfeiffer P, Nergiz I: A brief history and current status of metal-and ceramic surface-conditioning concepts for resin bonding in dentistry, *Quintessence Int* 1998;29:713-724.
 44. Kern M, Wegner SM: Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability, *Dent Mater* 1998;4:64-71.
 45. Konobloch LA, Kerby RE, Brantley WA, Laurell KA: Shear bond strength of Rexillum III to enamel using resin composite cement, *Int J Prosthodont* 1996;9:555-562.
 46. Watanabe F, Power JM, Lorey RE: In vitro bonding of prosthodontic adhesive to dental alloys, *J Dent Res* 1988;67:479-486.
 47. Chana HS, Ibbeston RJ, Pearson GJ,

- Eder A: The influence of cement thickness on the tensile strength of two resin cements, *Int J Prosthodont* 1997;10:340-344.
48. Diaz-Arnold AM, Williams VD, Aquilino SA: The effect of film thickness on the tensile bond strength of a prosthodontic adhesive, *J Prosthet Dent* 1991;66:614-618.
 49. Molin MK, Karlsson SL, Kristiansen MS: Influence of film thickness on joint bend strength of a ceramic/resin composite joint, *Dent Mater* 1996;12:245-249.
 50. Cuomo JJ, Rossnagel SM, Kaufman HR: *Handbook of ion beam processing technology - principles, deposition, film modification and synthesis*, Noyes publications. 1989.
 51. Hong JP, Woo YH, Choi BB: An experimental study of the effects of ion beam mixing on ceramo-metal bonding, *J Korean Acad Prosthodont* 1991;29:159-179.
 52. Chung KM, Park NS, Woo YH: An experimental study on the alterations of ion-beam enhanced adhesions on a variety of ceramic-metal interfaces, *J Korean Acad Prosthodont* 1992;30:135-154.
 53. McCrory PV, Combe EC, Piddock V: Magnetron sputtered tin coatings on unbiased ceramic substrates, *Dent Mater* 1998;14:72-79.
 54. Jansen JA, Wolke JGC, Swann S, van der Waerden JPCM, de Groot K: Application of magnetron sputtering for producing ceramic coatings on implant materials, *Clin Oral Impl Res* 1993;4:28-34.
 55. Yamashita K, Yagi T, Umegaki T: Bonelike coatings onto ceramics by reactive magnetron sputtering, *J Am Ceram Soc* 1996;79:3313-3316.
 56. Choi SY, Lee SH, Chang IT, Yang JH, Chung HY: A study of ion beam assisted deposition (IBAD) of TiN on Ni-G-Be alloy for surface characteristic, *J Korean Acad Prosthodont* 1999;37:212-234.
 57. Pignato B, Conte E, Scandurra A, Marletta G: Improved cell adhesion to ion beam-irradiated polymer surfaces, *Biomaterials* 1997;18:1461-1470.
 58. Berg JC: *Wettability*, Marcel Dekker, Inc. 1993.
 59. Kim KN, Kim KH, Kim HI, Park HJ, Bae TS, Lim HN, Cho HW: *Dental Materials*, Keun Ja Press, 1995.
 60. Lorren, RA, Salter DJ, Fairhurst CW: The contact angle of die stone on impression materials, *J Prosthet Dent* 1976;36:176.
 61. Pratten, DH, Craig RG: Wettability of a hydrophilic addition silicone impression materials, *J Prosthet Dent* 1989;61:197.
 62. Kum DW: Current status of commercially available surface characterization techniques, *Bull. of the Korean Inst. of Metals* 1989;2:293-302.
 63. Lee WJ: Electron spectroscopies for surface analysis: AES and XPS, *Bull. of the Korean Inst. of Metals* 1989;2:303-314.
 64. Jo SD, Champaneria: Application of advanced XPS techniques to metals, *Bull. of the Korean Inst. of Metals* 1989;2:315-320.

Reprint request to:

Hyeong-Seob Kim

Department of prosthodontics, School of Dentistry, Kyung Hee University
1, Hoeki-Dong, Dongdaemoon-Ku, Seoul, 130-702, Korea
odontopia@hanmail.net, khs@mm.ewha.ac.kr

ABSTRACT

TENSILE BOND STRENGTH OF ALUMINA CORE TREATED BY ION ASSISTED REACTION

Hyeong-Seob Kim, Yi-Hyung Woo, Kung-Rock Kwon, Boo-Byung Choi, Won-Kook Choi*

*Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Kyung Hee University
Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology**

This study was undertaken to evaluate the tensile bond strength of In-Ceram alumina core treated by ion assisted reaction(IAR). Ion assisted reaction is a prospective surface modification technique without damage by a keV low energy ion beam irradiation in reactive gas environments or reactive ion itself. 120 In-Ceram specimens were fabricated according to manufacturer's directions and divided into six groups by surface treatment methods of In-Ceram alumina core.

SD group(control group): sandblasting

SL group: sandblasting + silane treatment

SC group: sandblasting + Siloc treatment

IAR I group: sandblasting + Ion assisted reaction with argon ion and oxygen gas

IAR II group: sandblasting + Ion assisted reaction with oxygen ion and oxygen gas

IAR III group: sandblasting + Ion assisted reaction with oxygen ion only

For measuring of tensile bond strength, pairs of specimens within a group were bonded with Panavia 21 resin cement using special device secured that the film thickness was 80 μ m. The results of tensile strength were statistically analyzed with the SPSS release version 8.0 programs.

Physical change like surface roughness of In-Ceram alumina core treated by ion assisted reaction was evaluated by Contact Angle Measurement, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy; chemical surface change was evaluated by X-ray Photoelectron Spectroscopy.

The results as follows:

1. In tensile bond strength, there were no statistically significant differences with SC group, IAR groups and SL group except control group(P<0.05).
2. Contact angle measurement showed that wettability of In-Ceram alumina core was enhanced after IAR treatment.
3. SEM and AFM showed that surface roughness of In-Ceram alumina core was not changed after IAR treatment.
4. XPS showed that IAR treatment of In-Ceram alumina core was enabled to create a new functional layer.

A keV IAR treatment of In-Ceram alumina core could enhanced tensile bond strength with resin cement. In the future, this ion assisted reaction may be used effectively in various dental materials as well as in In-Ceram to promote the bond strength to natural tooth structure.

Key words : In-Ceram, Tensile bond strength, Ion-assisted reaction, Surface modification