

의료용 폴리머 소재를 활용한 3D 프린팅 인공치아용 사면체 비정질 카본 코팅 기술 연구

장영준¹ · 김종국¹ · 신창희² · 유성미^{3*}

¹한국재료연구원 극한소재연구소 극한환경코팅연구실 책임연구원
²제이머티리얼즈 부설연구소 상무, ³광주보건대학교 간호학과 교수

A Study on the Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) Coating on Medical Polymer Materials for 3D Printing Artificial Teeth

Young-Jun Jang¹, Jongkuk Kim¹, Chang-Hee Shin² and Sung-Mi Yu^{3*}

¹Principal researcher, Korea Institute of Materials Science (KIMS), Korea

²Director, Affiliated Research Institute, J Materials Co., Ltd, Korea

³Professor, Dept. of Nursing, GwangJu Health University, Korea

(Received December 5, 2022 ; Revised December 18, 2022 ; Accepted December 19, 2022)

Abstract – This research presents tetrahedral amorphous (ta-C) coating on the artificial tooth for improving the durability and functionality (esthetics, foreign body of tooth) by filtered cathodic vacuum arc (FCVA). A differentiated coating method is required for a ta-C coating on polymer owing to the low melting point of the polymer, inter-facial adhesion, low friction, and non-conductivity. Herein, ta-C coating is applied below 50°C, and the potential difference of the carbon plasma drawn to the substrate was controlled by applying a positive duct bias voltage without using a substrate bias voltage. Consequently, the ta-C coating with a thickness of 70nm using the duct bias condition of 20V with the highest plasma intensity satisfies the esthetics of the artificial tooth and had a 5B level of inter-facial adhesion. In addition, the composite hardness of ta-C/polymer is 380 MPa, and correlations with esthetics, sp³ bonding, and mechanical properties. The friction coefficient (CoF) of the ta-C coating in a water-lubricated environment is 0.07, showing a six-fold reduction in CoF compared with that of a polymer.



© Korean Tribology Society 2022. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License(CC BY, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction of the work in any medium, provided the original authors and source are properly cited.

Keywords – 3D Printing(3D 프린팅), Medical polymer resin(의료용 폴리머 레진), Artificial teeth(인공치아), ta-C(사면체 비정질 카본), Composite hardness(복합 경도)

1. 서 론

컴퓨터를 사용한 설계 및 생산 (Computer-Aided Design, CAD)/(Computer-Aided Manufacturing, CAM) 분야의

고속 성장과 높은 컴퓨터 단층촬영 (Computed Tomography, CT) 보급에 따라 인공치아 부품에 대한 치과 산업은 연 4.7%의 지속적 안정 성장세로 대형화되고 있으며 이와 관련하여 치과기공소의 분포 밀도는 아시아에서 대한민국이 가장 높은 수준으로 보고된다[1].

흔히, 인공치아는 손상된 치아를 대신하는 보철물로서 임플란트 (Implant) 라고도 하며 특수 소재 (지르코니아계 산화물, ZrO₂)로 만들어진 인공치아를 상실된 치아 부

*Corresponding author: Sung-Mi Yu

Tel: +82-62-958-7681, Fax:+82-62-958-7689

E-mail: Yusm@ghu.ac.kr

<https://orcid.org/0000-0001-8240-0726>

위의 잇몸 뼈에 수복하는 치료 방법으로 자기 치아와 가장 유사한 기능을 하도록 만들어진 것이다.

현재의 인공치아 제조기술은 기존의 아날로그 방식으로 제작된 ZrO_2 소재가 흔히 사용되나 강도가 1000 MPa로 높아 시술 후 상대 재료로 작용하는 자연치아의 손상 문제 가능성과 제작 방식에 있어 다품종 소량 생산 이므로 제작 기간이 최대 10일 이상이 소요되는 불편함이 있다. 따라서, 최근의 국내 의료산업은 첨단화 및 디지털화를 키워드로 구강 스캐너의 사용률을 높이고 의료용 3D 프린터 및 대한민국 식품의약품안전처로부터 허가된 폴리머 소재를 사용하여 제작하는 급변화 추세를 거치고 있다.

특히, 의료분야에서의 3D 프린팅 산업은 다품종 소량 생산과 개인 맞춤형 제작이 가능하므로 저임금 노동비 우위를 가진 전통적 방식과 대비하여 차별화된 생산, 유통, 소비 방식을 창출하고 있다.

그러나, 3D 프린터를 활용하여 인공치아를 제작하면 사용하는 폴리머 레진 (Polymer resin)의 소재 특성상 경도가 최대 120 MPa 이하로 내구성 측면에서 취약한 문제가 있다[2]. 이러한 문제해결을 위해 경도 증진을 위한 Bulk 소재 (폴리머 레진) 및 사면체 비정질 카본 코팅에 (tetrahedral amorphous carbon, ta-C) 대한 적용 가능성이 검토되고 있다.

일반적으로 ta-C 코팅은 자장여과아크플라즈마 (Filtered Cathodic Vacuum Arc, FCVA) 방법을 활용하여 80°C 이하의 낮은 온도에서 증착 할 수 있다. 특히, 덕트 바이어스 전압 (Duct bias voltage) 인가를 통해 기관 전압 가속이 어려운 부도체 소재에 넓은 범위의 기계적 물성 제어가 가능한 코팅 방법이 되므로 사용할 수 있는 해결 기술로 판단된다[3-5]. 또한, ta-C 코팅은 sp^3 phase가 높아 두께 증가에 따른 광학 특성이 변하므로 다양한 색상을 구현할 수 있어 인공치아상 코팅 시 치아 색조 가이드 (ISO 22598:2020)에 대한 기준 충족이 가능하다[6].

따라서, 본 논문에서는 인체 사용이 가능하고 인공치아의 내구성 증진이 가능한 ta-C 코팅의 적용가능성을 검토하고자 기계적 물성 (복합 경도) 및 심미성 (색상 및 투명도)을 고려한 환자 맞춤형 트라이블로지 코팅 공정 연구에 관해 기술하였다.

2. 연구방법 및 내용

2-1. 의료용 폴리머 소재 상 ta-C 코팅 공정 검토

서론에서 언급한 것처럼 ZrO_2 는 현재까지 인공치아용 소재로 널리 사용 중이나 경도가 높아 치아 손상과 시간

Table 1. Review of the applicability of ta-C coating

Considerations	Availability
(1) Coating process below 80°C www.nextdent.com	YES
(2) Control of mechanical properties of non-conductive materials	YES
(3) Control of optical properties at visible light region (wave-length 380 ~ 750 nm)	YES
(4) Control of esthetic properties	YES

에 따른 변색 (회색 색상) 문제가 있다.

따라서, 폴리머 소재를 활용한 인공치아에 ta-C 코팅을 적용하기 위해 Table 1과 같이 적용 기능성에 대한 사전 검토가 수행되었다(1). 폴리머 소재의 녹는점은 (Melting point) 약 100°C로 코팅 공정은 상온 환경에서 수행되어야 한다(2). 부도체 소재를 모재로 사용할 때 음의 바이어스 전압 (Negative substrate bias voltage)을 인가할 수 없으므로 다른 방식으로 코팅 막의 기계적 물성 제어가 가능해야한다(3,4). 인공치아의 심미성과 관련하여 내구성을 가지면서 색상 구현이 가능해야 하는 필요조건이 핵심 요구사항으로 구분되었으며 ta-C 코팅은 이를 만족하였다.

Fig. 1에 인공치아 색상분류 가이드와 ta-C 코팅 막 두께 증가에 따른 색상변화표를 나타내었다. 이를 통해, ta-C 적용 시 최대 두께는 200 nm 이하의 박막 코팅으로 적용되어야 하는 것을 알 수 있다. 아울러, 심미성을 위한 미세 두께 조정과 광택 발현을 위해 코팅 후 산소 (O_2) 플라즈마 (Plasma)를 활용한 etching 공정으로 미소 두께 조정에 따른 색상 맞춤이 필요한 것을 확인하였다.

2-2. ta-C 박막 코팅

두께 200 nm 이하의 ta-C 박막 코팅은 기계적 필터가

인공치아 색상 분류표 : 요구 색상 (A1 ~ A4 grade)



DLC 박막 코팅 적용 시 두께에 따른 색상 분류

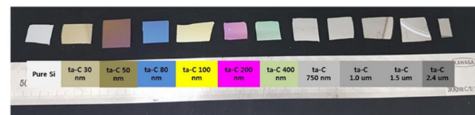


Fig. 1. Artificial teeth color guide and various colors of ta-C as a function of coating thickness.

45° 방식의 굽힘 각도를 갖는 FCVA 방법을 사용하였으며 실험 조건은 Table 2에 요약하였다. 특히, 부도체인 폴리머 모체에 코팅이 되어야 하므로 기관 바이어스 전압은 사용할 수 없어 양의 덕트 바이어스 전압 인가 (6, 10, 15 및 20 V)를 통해 탄소 플라즈마의 수송량 제어로 기계적 물성을 변화하고자 하였다.

FCVA 코팅 중 덕트 바이어스 함수를 활용할 경우, ta-C 코팅 중 모재로 인출되는 탄소 플라즈마의 전위차 (Carbon plasma potential)를 용이하게 제어할 수 있으므로 코팅 막의 기계적 물성 제어가 용이한 방법으로 보고된다[7].

Fig. 2에 도시한 것과 같이, 전자기장 세기 제어에 따라 인출되는 플라즈마 양이 증가하므로 효과적인 코팅 막의 기계적 물성 제어가 가능하다. 따라서, 본 실험에서는 광경화 방식 (Digital light processing, DLP)의 3D 프린팅 폴리머 모체에 덕트 바이어스 전압에 따른 ta-C

Table 2. Thin ta-C coatings by FCVA system

Experimental conditions	Value
Ultimate pressure (Pa)	2×10^{-3}
Working pressure (Pa)	$2 \times 10^{-2-3}$
Arc current	35 A
Substrate bias voltage (-V)	-
Duct bias voltage (+V)	6, 10, 15, 20

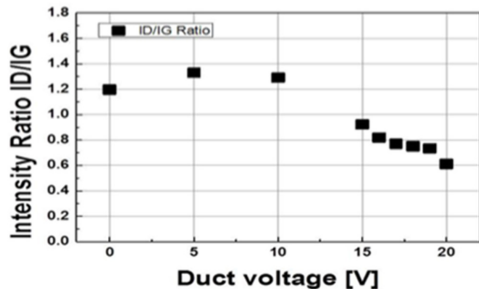
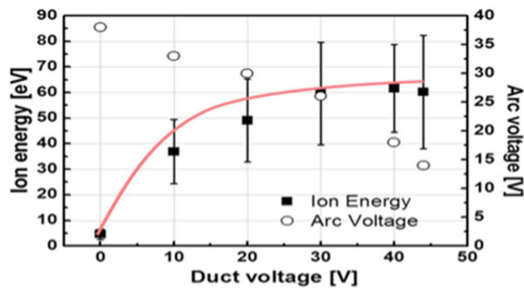


Fig. 2. The relationship between ion energy and duct bias voltage.



Fig. 3. Nano-indentation test of ta-C coating on polymer substrate.

박막을 두께 별로 제작하여 성능을 검토하였다. 이때 모재용 폴리머 레진은 Next Dent사 (Netherlands)의 C&B (A3.5 shade)를 활용하였다.

2-3. ta-C 박막 코팅 분석

ta-C 코팅 막 특성은 계면 밀착력 시험 (Peel-off test, ASTM D3359[8]과 나노 압입시험법 (수직하중 467 μN, 압입 깊이 0.53 μm 및 포아송 비 0.3)을 활용하여 복합 경도를 측정하였다.

이때, 코팅 막의 두께가 너무 얇아 압입 깊이에 대한 정밀 제어가 불가하여 모든 측정 조건은 고정하고 모재/코팅 시스템으로부터 측정되는 시편의 상대 비교 결과로 경도 변화를 확인 하였다 (Fig. 3). 또한, 기계부품 또는 요소부품에는 모재나 코팅재 각각에 대한 경도가 아니라 코팅된 모재에 대한 복합 경도 (Composite hardness)가 실질적으로 요구되므로 나노 압입시험결과에 대한 상대 분석을 실시하였다[9].

코팅 막 두께 측정은 공초점 현미경 (3D Laser confocal microscopy, LEXT, Olympus)을 활용하고 코팅 막 두께의 절대값을 10 point씩 측정하여 평균하였으며 오차범위는 ± 5 nm로 하였다. 아울러, 코팅 막의 두께별 심미성 판단을 위해 디지털 shade 가이드 (VITA Easy shade V, Korea)를 사용하였으며 한국인의 치아 색에 가장 일반적으로 사용되고 있는 A1~A4 grade의 부합 여부를 심사기준으로 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 덕트 (Duct) 바이어스 전압에 따른 ta-C 코팅의 심미성 (색상 및 광택) 변화

Fig. 4에 덕트 바이어스 전압에 따른 ta-C 코팅 막의 두께 변화 별 색상표를 함께 도시하였다. 코팅 두께가 100 nm 이상 될 때 Fig. 1에 도시한 것과 같이 보라색으로 변화되므로 색상의 관찰 기준은 20~100 nm 두께 범위로 하였다.

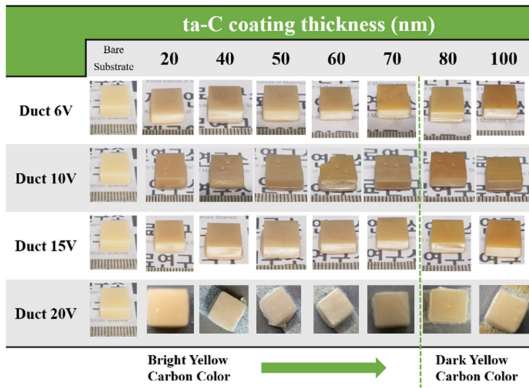


Fig. 4. Esthetics (color and gloss) behaviors according to each ta-C coating thicknesses as a function of duct bias voltages.

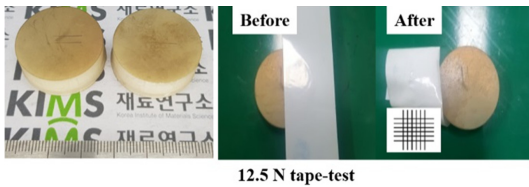


Fig. 5. Classification of adhesion test results through ASTM D3359.



Fig. 6. Measured the surface temperature using thremo-label during ta-C coating.

두께 증가에 따라 코팅 막의 색상은 연한 갈색 색상이로부터 70 nm 두께 이상에서부터 점점 진한 갈색으로 변화하였다. 또한, 덕트 바이어스 전압이 증가할수록 코팅 막의 광택이 증가하는 것이 관찰 되었는데, 이는 덕트 바이어스 전압 증가에 따라 모재로 인출되는 카본 이온에너지의 크기가 증가하여 코팅 막 내부에 sp^3 phase가 상대적으로 증가한 것으로 판단된다[4].

ta-C 코팅 막의 밀착력 시험은 12.5 N의 밀착력 테이프와 Cross hatch cutter를 활용하여 격자무늬 패턴을 생성한 후 테이프를 접착하고 이를 제거하여 코팅 막의 박리 여부로 측정하였다. 그 결과, 격자의 사각형 중 어느 것도 분리되지 않은 5 B Level의 우수한 밀착력 특성을 검증하였다.

또한, Fig. 6과 같이 비가역성 온도 라벨 (Temperature-indicating labels)로부터 ta-C 코팅은 50°C 이하의 상온 코팅공정으로 모재의 열 변형이 없어 치의료용 인공치아상 ta-C 코팅이 부합함이 확인되었다.

3-2. 덕트 (Duct) 바이어스 전압에 따른 ta-C 코팅의 복합 경도 및 마찰 특성

Fig. 7에 폴리머 소재상 ta-C 박막 코팅/폴리머의 복합 경도 측정결과를 나타내었다. 덕트 바이어스 전압이 20 V 이하인 경우, ta-C/폴리머 모재의 복합 경도의 값은 모재 경도보다는 소폭 증가하나 유의미한 결과를 보이지 않았다.

그러나, 덕트 바이어스 전압이 20 V 인가 시 ta-C 코팅 막의 복합 경도는 두께 증가에 따라 증가 후 감소 경향을 보였으며 막의 두께가 70 nm 에서 약 380 MPa로 최대를 보였다. 이러한 특징은 3.1절에서 나타난 코팅 막의 광학 특성 (광택성)과 일치하는 결과로 코팅 막 내부에 sp^3 bonding이 증가 한 것으로 생각할 수 있다.

DLC (ta-C) sp^3 bonding이 증가하면 코팅 막의 광학 밴드 갭이 (Optical band gap : 2.6~3.1 eV)[10-11] 증가하여 가시광선 영역에서 투명하게 보이는 것이기 때문이다. 따라서, 인공치아용 폴리머 모재 상 ta-C 코팅 막의 적정한 두께와 FCVA 방법에서의 덕트 바이어스 전압 조건 선정이 각각 70 nm 및 20 V가 안정한 코팅 조건임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 8에 3D 프린팅된 폴리머 모재와 ta-C (Duct 20 V, 두께 70 nm)의 건식 및 습식 마찰 거동을 나타내었다. 손상된 치아를 대신하여 인공치아로 사용하기 위해서는 시

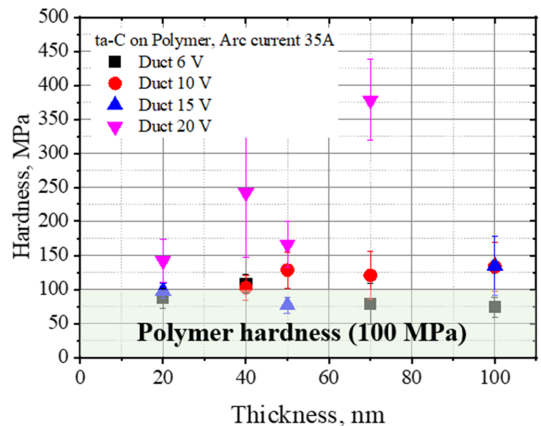


Fig. 7. Composite hardness behaviors according to each ta-C coating thicknesses as a function of duct bias voltages.

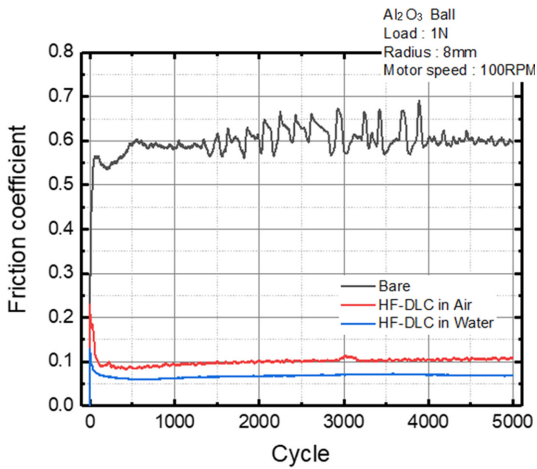


Fig. 8. CoF behaviors of polymer substrate and ta-C coating under the air and water environments.

술 후 이물감을 제거하여 불편함을 제거해주는 것이 요구된다.

따라서, 실제 치아가 음식을 씹는 과정과 유사한 경계 윤활 환경에서 회전식 마찰 시험기로부터 ta-C 코팅 막의 마찰계수를 측정하였다.

그 결과, 일반 대기 중 0.1, 물 윤활 환경 하 0.07의 안정적 저마찰 특성으로 코팅 전 소재 대비 약 1/6의 마찰 저감이 나타났다. 이는, ta-C 코팅이 인공치아에 적용될 때 이물감 제거 역할을 하는 기능성의 요소가 될 것으로 사료된다.

4. 인공치아로의 ta-C 코팅 적용

본 연구에서 개발한 인공치아용 ta-C 코팅 막의 실제 적용을 위해 교체시기가 가장 많은 임시치아 (Temporary teeth)로 모체 선정하였으며 3D 프린팅 폴리머의 경우 식품의약품안전처 2등급 소재로 선정을 하였다.

임상 실험자 (비공개)의 구강 스캐닝 및 표본작업 후 Fig. 9와 같이 환자맞춤식 구강과 치아 치수를 고려한 모재 제작을 하였다. 이후, 코팅 두께 70 nm를 갖는 ta-C 코팅으로부터 심미성 등급 (치아 색상 기준표 A1 level)을 확인하여 임시치아로 시술되었다.

본 논문에서는 ta-C의 다양한 산업 응용처 발굴을 위해 의료분야 중 인공치아에 대한 적용 현황을 서술하였다. 최근 치 의료산업에서는 “치아 미백”, “항균”에 대한 기술 요구가 대두되므로 산소 플라즈마 (O₂ plasma)를 활용한 표면처리를 통해 ta-C 코팅의 C=C bonding을 제

Design of clinical experimenter-based artificial tooth (temporary) model

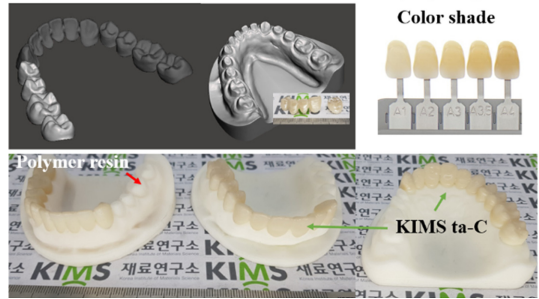


Fig. 9. Patient tailored temporary teeth with ta-C coating.

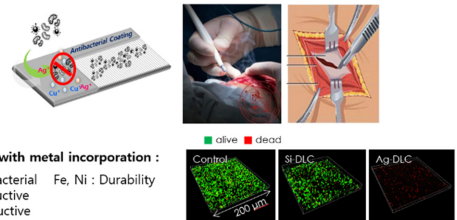


Fig. 10. Concept for antibacterial property through Ag doped ta-C coating.

거하고 C-C bonding을 상대적으로 증진 시키는 공정을 통해 치아 미백 기능성 코팅으로 개발 중이다. 또한, ta-C 코팅 중 스퍼터링 동시 방전을 이용하여 은 (Ag) 도핑을 통해 항균성, 내구성 및 심미성이 있는 인공치아와 의료 부품에 확대 적용을 위한 트라이블로지 코팅 공정이 진행되고 있다.

5. 결 론

환자맞춤형 인공치아에 ta-C 코팅 막의 적용 가능성 검토를 위한 트라이블로지 코팅공정 개발 및 적용에 대한 실험적 결과는 아래와 같다.

- (1) FCVA를 활용한 ta-C 코팅은 50°C 이하의 저온 코팅, 우수한 계면 밀착성 (5B level) 및 효과적인 두께 제어가 가능하였다.
- (2) ta-C 코팅 두께가 70 nm 일 때, 복합경도는 380 MPa로 최대치를 보였으며, 인공치아의 심미성 (A1 level) 및 광택성이 가장 우수하였다.
- (3) 이는, ta-C 코팅의 우수한 광학적 특성과 부합하며 코팅 구조내에 sp³ bonding 증가에 따른 것이다.
- (4) 또한, 물 윤활 환경 하 저마찰 특성 ($\mu = 0.07$)은 ta-C 코팅이 인공치아에 적용 시 이물감 제거에 역할을 할 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 한국재료연구원(PNK8260), 제이머티리얼즈와 공동연구로 수행된 결과입니다.

References

- [1] Analysis of industrial structure effect according to 3D printing development, Korea Electronics Association, (KTA), 2015.
- [2] Regulations on medical device items and classification by item, Characteristic evaluation item specifications of temporary crown resin dental materials. <https://www.law.go.kr>
- [3] Jang, Y. J., Kim, J. I., Lee, W. Y., Kim, J. K., "Friction properties of thick tetrahedral amorphous carbon coating with different surface defects under dry contact conditions," *Applied Surface Science*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149332>
- [4] Kang, Y. J., Kim, D. H., Ryu, H. J., Kim, J. K., Jang, Y. J., "Effects of Process Temperature on the Tribological Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon (ta-C) Coating," *Tribo. Lubr.*, Vol.35, No.6, pp.362-368, 2019, <https://doi.org/10.9725/kts.2019.35.6.362>
- [5] Jang, Y. J., Kang, Y. J., Kim G. T., Kim, J. K., "Tribology Coating Study of Thick DLC (ta-C) Film, *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 32, No.4, pp. 125-131, 2016, <https://doi.org/10.9725/kstle.2016.32.4.125>
- [6] ISO 22598:2020, "Dentistry-Colour tabs for introral tooth colour determination", 2020.
- [7] Jang, Y. J., Kim G. T., Kang, Y. J., Kim, D. S., Kim, J. K., "A study on thick coatings of tetrahedral amorphous carbon deposited by filtered cathode vacuum arc plasma", *J. Mater. Res.*, Vol.31, No.3 2016, <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.78>
- [8] ASTM Standard D3359-17:2017, "Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test", 2017.
- [9] Park, T. J., Kang, J. G., "Evaluation of Brinell Hardness of Coated Surface by Finite Element Analysis : Part 2 – Influence of Substrate and Coating Thickness, *Tribo. Lubr.*, Vol.37, No.4, pp.144-150, 2021, <https://doi.org/10.9725/kts.2021.37.4.144>
- [10] Noda, M., Shinagawa, T., Kawai, S., Umeno, M., "Microstructure and optical band gap control of DLC deposited by pulsed discharge plasma CVD", *Diamond and Related Materials*, Vol.17, 2008, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.018>
- [11] Alam, N. S., Mukherjee, N., and Ahmed, Sk. F., "Optical properties of diamond like carbon nanocomposite thin films", *AIP Conference Proceedings* 1953, 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5032865>