

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 11월 2일 (02.11.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/210960 A1

(51) 국제특허분류:

A61C 8/00 (2006.01) A61C 13/083 (2006.01)
H05H 1/46 (2006.01) A61C 5/70 (2017.01)
A61C 13/02 (2006.01) A61C 7/14 (2006.01)
A61K 6/818 (2020.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/003321

(22) 국제출원일: 2023년 3월 10일 (10.03.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0052963 2022년 4월 28일 (28.04.2022) KR

(71) 출원인: 아주대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY
INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 16499 경기도 수원시 영통구
월드컵로 206, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김희경 (KIM, Hee-Kyung); 05698 서울특별시
송파구 송파대로 345, 305동 2905호, Seoul (KR). 김철호
(KIM, Chul-Ho); 06279 서울특별시 강남구 삼성로57길
45, 201동 101호, Seoul (KR). 강성운 (KANG, Sung Un);
16399 경기도 수원시 권선구 금호로 14-8, B동 610호,
Gyeonggi-do (KR). 김승주 (KIM, Seung-Joo); 16496

경기도 수원시 팔달구 권광로364번길 7-2, 9동 401호,
Gyeonggi-do (KR). 김유권 (KIM, Yu-Kwon); 04973
서울특별시 광진구 아차산로70길 61, 502동 1204호,
Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이룸리온 (ERUUM & LEEON
INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 06575
서울특별시 서초구 사평대로 108, 3층 (반포동), Seoul
(KR).

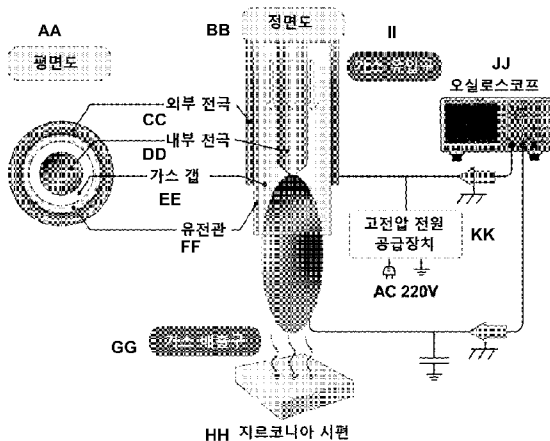
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: ZIRCONIA SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 발명의 명칭: 지르코니아 표면 처리방법

[도7]



AA ... Top view
BB ... Front view
CC ... Outer electrode
DD ... Inner electrode
EE ... Gas gap
FF ... Dielectric tube
GG ... Gas outlet
HH ... Zirconia specimen
II ... Gas Inlet
JJ ... Oscilloscope
KK ... High voltage power supply

(57) Abstract: The present invention pertains to a method for treating the surface of 1-5 mol% (preferably, 3 mol%) yttria stabilized zirconia (1-5 mol% (3 mol%) yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal; 3Y-TZP), which is suitable for dental use, with plasma composed of nitrogen and argon mixed gas (N₂/Ar). 3Y-TZP treated by the method has excellent antibacterial properties, osseointegration ability, and adhesive performance, and thus has the advantage of being applicable to dental implants etc.

(57) 요약서: 본 발명은 치과용으로 적합한 1 내지 5mol% (바람직하게는, 3 mol%) 의 이트리아로 안정화된 지르코니아(1-5 mol%(3 mol%) yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal; 3Y-TZP) 의 표면에 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar) 로 이루어진 플라즈마를 처리하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법으로 처리한 3Y-TZP 는 항균 특성, 골유착 능력 및 접착 성능이 매우 우수하여 치과용 임플라트 등에 활용될 수 있다는 장점이 있다.

[다음 쪽 계속]

TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 지르코니아 표면 처리방법

기술분야

- [1] 본 발명은 지르코니아 표면 처리방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 1 내지 5 mol%(바람직하게는, 3 mol%)의 이트리아로 안정화된 지르코니아(1 내지 5 mol%(3 mol%) yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal; 3Y-TZP)의 표면에 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리하는 방법, 상기 방법으로 표면 처리되어 생물학적 활성이 향상된 3Y-TZP 및 상기 3Y-TZP를 포함하는 치과용 조성물에 관한 것이다.
- [2] 한편, 본 출원은 하기 국가연구개발사업에 의해 지원받았다.
- [3] [이 발명을 지원한 국가연구개발사업]
- [4] [과제고유번호] 1711144980
- [5] [과제번호] 2019R1F1A1062112
- [6] [부처명] 과학기술정보통신부
- [7] [과제관리(전문)기관명] 한국연구재단
- [8] [연구사업명] 이공분야기초연구-기본연구
- [9] [연구과제명] 치과용 신소재 고투명도 입방정상 지르코니아의 기능 향상을 위한 표면처리 기술 개발
- [10] [과제수행기관명] 아주대학교의료원
- [11] [연구기간] 2019.06.01 ~ 2022.08.31
- [12]
- [13] [과제고유번호] 1465034377
- [14] [과제번호] HR21C1003 (HR21C1003010021)
- [15] [부처명] 보건복지부
- [16] [과제관리(전문)기관명] 보건복지부 (한국보건산업진흥원)
- [17] [연구사업명] 연구중심병원육성(R&D)
- [18] [연구과제명] 5차 산업혁명 초개인화 H·I 미래기술 기반, 콰트로 상생 플랫폼 구축 (맞춤형 Healing 혁신 H·I(Human Interface) 조기 기술사업화 플랫폼 구축)
- [19] [과제수행기관명] 아주대학교의료원
- [20] [연구기간] 2021.07.01 ~ 2029.12.31
- [21]
- [22] [과제고유번호] 1711144175
- [23] [과제번호] 2018R1A2B3009008
- [24] [부처명] 과학기술정보통신부
- [25] [과제관리(전문)기관명] 한국연구재단
- [26] [연구사업명] 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

- [27] [연구과제명] 난치성 두경부암에서 single-cell transcriptome 기반 종양 내 비균질성과 종양미세환경분석을 통한 치료저항성 암 극복 정밀제어 치료전략 개발
- [28] [과제수행기관명] 아주대학교
- [29] [연구기간] 2018.03.01 ~ 2023.02.28
- [30]
- [31] [과제고유번호] 1345334585
- [32] [과제번호] NRF-2021R1A6A1A10044950
- [33] [부처명] 교육부
- [34] [과제관리(전문)기관명] 한국연구재단
- [35] [연구사업명] 이공학학술연구기반구축-자율운영중점연구소지원
- [36] [연구과제명] 기초과학연구소
- [37] [과제수행기관명] 아주대학교
- [38] [연구기간] 2021.06.01 ~ 2030.05.31
- [39]
- [40] [과제고유번호] 1711172489
- [41] [과제번호] 2022R1F1A1067929
- [42] [부처명] 과학기술정보통신부
- [43] [과제관리(전문)기관명] 한국연구재단
- [44] [연구사업명] 이공분야기초연구-기본연구
- [45] [연구과제명] 플라즈마 이온질화 공법을 통한 치과용 고투명도 지르코니아의 기능향상 핵심기술개발
- [46] [과제수행기관명] 아주대학교의료원
- [47] [연구기간] 2022.06. 01 ~ 2025. 02. 28
- [48]
- [49] [과제번호] 2023R1A2C3002835
- [50] [부처명] 과학기술정보통신부
- [51] [과제관리(전문)기관명] 과학기술정보통신부
- [52] [연구사업명] 중견연구자지원사업
- [53] [연구과제명] 난치성 두경부암에서 전사체 프로파일링 기반 암과 암미세환경대사 이질성을 제어하는 기전 발굴 및 환자-맞춤형 항체치료제 개발
- [54] [과제수행기관명] 아주대학교의료원
- [55] [연구기간] 2023.03.01 ~ 2028.02.29
- [56]

배경기술

- [57] 생체 재료는 표면을 개질하는 전략을 통해 기질의 표면 에너지, 생체 적합성 및 접착 강도를 조절하여 생물학적 상호 작용을 조정할 수 있다. 플라즈마 변형은 들뜬 기체 분자의 물리적 충돌이나 화학 반응에 의한 고에너지 이온 충격을

통해 생체 재료의 표면의 특성들을 개질하는 하나의 방법이다. 대기압 글로 방전(atmospheric-pressure glow discharge, APGD) 플라즈마, 특히 저온 대기 플라즈마(cold atmospheric plasma, CAP)는 최근 표면 처리, 필름 증착, 정수를 위한 오존 생산, 생물의학적 오염 제거, 상처 치유, 근육 재생, 항암 치료와 같은 다양한 산업 및 의료 응용 분야에서 많은 관심을 끌고 있다. 비열 플라즈마(non-thermal plasma; NTP)라고도 불리는 CAP는 열역학적 평형 상태가 아닌 부분적으로 이온화된 기체로 구성된다. CAP는 생물학적 시스템(biological system)에서 화학 작용으로 많은 양의 활성 산소(reactive oxygen) 및 질소 종(RONS)을 발생시킨다. 일반적인 CAP 공급원(source) 중 하나는 방전 갭에 절연(유전체) 재료가 있는 자체 펄스(self-pulsing) 플라즈마 작동을 담당하는 유전체 장벽 방전(dielectric-barrier discharge; DBD)이다. DBD 시스템은 kHz 범위의 고전압 AC 소스(1 ~ 100 kVrms)를 필요로 한다.

- [58] 1 내지 5 mol%(약 3 mol%)의 이트리아로 안정화된 지르코니아(3Y-TZP) 세라믹은 우수한 생체 적합성, 충분한 기계적 강도 및 높은 심미성으로 인해 가공 크라운(fabricating crown) 및 브릿지 수복물(bridge restoration), 치과 임플란트, 치열 교정용 브래킷 및 근관 포스트 제작을 위한 치과 응용 분야에서 널리 사용되고 있다. 그러나, 지르코니아는 반응성이 낮고 화학적으로 불활성인 표면을 가지고 있어 레진 시멘트와의 안정적인 결합, 세포 접착 또는 골유착이 제한된다. 기계적 표면 처리는 미세 기계적 보존(micromechanical retention)을 통해 레진 시멘트와 지르코니아의 결합 강도를 높이는 경향이 있지만, 균열 및 표면 손상이 유도되어 지르코니아의 파괴 저항성(fracture resistance)을 악화시킬 수 있다. 이러한 기계적 표면 처리에 대한 대안으로 플라즈마를 표면에 처리하는 방법이 고려되고 있다. 플라즈마 표면 처리는 지르코니아 표면에 극성 그룹을 생성하여 재료의 표면에너지를 높이도록 수행된다. 플라즈마 표면 처리가 표면 형태를 변경하지 않고 3Y-TZP의 표면 친수성을 증가시키는 것으로 밝혀졌지만, 여러 연구에 따르면 플라즈마 처리가 지르코니아와 복합 레진(composite resin) 사이의 관련 전단 결합 강도(shear bond strength; SBS)를 유의하게 향상시키지 못했다. 반대로, 플라즈마에서 생성된 산소 라디칼은 주로 표면의 유기 오염 물질을 제거할 수 있고, 지르코니아 주변에서 잠재적인 항균 효능을 나타낼 수 있다.

- [59] 그럼에도 불구하고, 다양한 적용 분야에서 플라즈마 성능은 실험 매개변수에 따라 크게 달라진다. 가스 종류는 플라즈마 성능에서 중요한 플라즈마 특성 중 하나이다. 헬륨(He) 또는 아르곤(Ar)과 같은 희가스는 일반적으로 낮은 절연파괴 전압(breakdown voltage) 때문에 CAP 방전을 유발하는 데 사용된다. 그러나, 강력한 이온 충격에도 불구하고 아르곤의 불활성 특성으로 인해 아르곤 가스 플라즈마를 가진 미생물에서 화학 반응이 발견되지 않았다고 보고된 바가 있다. 대조적으로, 산소, 질소 또는 공기와 같은 일부 활성 가스(reactive gas)는 절연파괴 전압 및 낮은 온도에서 O₃, OH, H₂O₂, NO 및 OH 라디칼과 같은 화학적 활성 종의 생성을 위해 희가스와 소량으로 혼합될 수 있다. 혼합 가스에서 생성된 플라즈마에서

들뜬 상태의 희가스는 충돌을 통한 에너지 전달(Penning ionization)에 의해 활성화 가스를 이온화하여 방전 특성을 변화시킬 수 있다.

[60] 지르코니아 표면 전기화학의 변화는 지르코니아 임플란트의 결합 효율 또는 골 유착을 증가시킨다. 플라즈마 처리 시 지르코니아 표면의 반응성을 향상시키기 위해 전기전도도와 정량적 이온 농도를 조사하였다. 최근 탄소와 질소 플라즈마 이온 주입기술에 의해 지르코니아 표면에 새로운 작용기가 생성되어 3Y-TZP의 생체 활성화 및 세포 적합성을 향상된 점이 보고된 바 있다. 그러나, 표면에서 화학 반응의 동역학을 담당하는 기체 조성의 역할 관점에서 플라즈마-지르코니아 상호 작용에 대한 보고는 아직 없다.

[61] 이에, 본 발명자들은 3Y-TZP의 물리화학적 표면 변형에 대한 플라즈마 조성의 영향을 확인하기 위해 예의 노력한 결과, He/O₂ 혼합 가스, N₂/Ar 혼합 가스, N₂ 가스 또는 Ar 가스로 이루어진 플라즈마 처리한 지르코니아 시료들의 접촉각, X선 광전자 분광법(XPS), X선 회절(XRD) 및 리트벨트 분석, 공초점 레이저 주사 현미경(CLSM) 및 주사 전자 현미경(SEM)과 같은 방법을 통해 표면 에너지, 표면 화학, 상 구성 및 형태와 같은 3Y-TZP 표면 특성들의 변화를 확인하고, 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아 시료의 생물학적 활성화가 크게 향상된다는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[62] 본 발명의 목적은 지르코니아 표면 처리방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[63] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 다음 단계를 포함하는 치과용 지르코니아 표면 처리방법을 제공한다.

[64] (a) 1 내지 5 mol%(바람직하게는, 3 mol%)의 이트리아(yttria)로 안정화된 지르코니아(zirconia)를 준비하는 단계; 및

[65] (b) 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar)로 이루어진 플라즈마를 발생시켜 상기 지르코니아에 조사하는 단계.

[66] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 단계에서 플라즈마는 질소 및 아르곤 가스를 0.3:9.7~ 1.5:8.5의 성분비로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[67] 본 발명은 또한, 상기 방법으로 표면 처리된 치과용 지르코니아를 제공한다.

[68] 본 발명은 또한, 상기 지르코니아를 유효성분으로 포함하는 치과용 재료를 제공한다.

[69] 본 발명에 있어서, 상기 치과용 재료는 임플란트, 크라운, 인레이, 포스트 및 교정용 브라켓으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 치과용 물품을 제조하는데 사용되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [70] 본 발명의 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아(3Y-TZP)는 표면 형태(topography)의 변화 없이 접촉각이 유의하게 감소하고, 표면 에너지가 증가하였으며, 표면 에너지의 극성 성분 값이 가장 높게 나타난다. 또한, 표면 산소(O) 함량이 증가하고, 표면 탄소(C) 함량이 감소하여 지르코니아 표면의 친수성이 효과적으로 증가한다. 나아가, 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 경우 질소 작용기들을 제어하여 3Y-TZP의 항균 특성, 골유착 능력 및 접착 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [71] 도 1A는 물과 디오도메탄(diiodomethane)의 접촉각에 관한 것이다. 상자 도형(box plot)은 데이터 세트의 평균(검정색 수평 실선), 중앙값(수평 파선), 사분위수 범위(box) 및 총 범위(whiskers)를 나타낸다. 도 1B는 각 플라즈마 처리된 지르코니아 시료(zirconia dspecimen)의 총 표면 자유 에너지(γ^{total}), 분산 성분(γ^d) 및 극성 성분(γ^p)의 값을 나타낸다. 동일한 문자는 플라즈마 종류 간에 해당 값이 유의한 차이가 없음을 나타낸다($p > 0.05$). 오차 막대는 표준 편차를 나타낸다.
- [72] 도 2A는 탄소(C 1s) XPS 스펙트럼(X-ray diffraction)에 관한 것이다. 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아에 비해 N_2/Ar 를 처리한 지르코니아에서 탄소 함량은 현저하게 감소하였다. 도 2B는 질소(N 1s) XPS 스펙트럼에 관한 것이다. N_2/Ar 를 처리한 지르코니아에서 질산염(NO_3^-) 종의 존재와 관련이 있는 새로운 성분은 406.5 eV의 결합 에너지를 나타낸다는 것을 확인하였다. 도 2C는 산소(O 1s) XPS 스펙트럼에 관한 것이다. 도 2D는 O 1s XPS 스펙트럼에서 산성 수산기 OH(a) 및 염기성 수산기 OH(b)의 백분율 면적에 관한 것이다. 도 2E는 지르코니아(Zr 3d) XPS 스펙트럼에 관한 것이다. 도 2F는 서로 다른 종류의 가스를 포함하는 플라즈마를 처리한 지르코니아의 최외각 표면에 대한 Y 3d XPS 스펙트럼에 관한 것이다.
- [73] 도 3A는 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아에서 검출된 각 원소에 대한 원자 백분율(at%)에 관한 것이다. 도 3B는 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아의 질소(N) 농도, 도 3C는 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아의 탄소/산소 비율에 관한 것이다.
- [74] 도 4는 $2\theta = 33-37^\circ$ (도 4A), $2\theta = 58-62^\circ$ (도 4B) 범위에서 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아 시료들의 XRD 스펙트럼에 관한 것이다. 또한, 도 4C는 XRD 스펙트럼으로부터 계산된 정방정계 상의 $4 \sin\theta$ 에 대한 $\beta \cos\theta$ 의 Williamson-Hall(W-H) plot에 관한 것이다.
- [75] 도 5는 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아 시료들의 공초점 레이저 스캐닝 현미경(왼쪽)과 30,000X 배율의 주사 전자 현미경 이미지(오른쪽)로 얻은 대표적인 3차원 이미지이다.

- [76] 도 6는 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아 시료들의 표면 텍스처(texture) 매개변수(Sa, Sq 및 Sv)에 관한 것이다. 동일한 문자는 Sa, Sq 및 Sv 값이 유의한 차이가 없음을 나타낸다($p > 0.05$).
- [77] 도 7은 지르코니아 시료 표면에 플라즈마를 처리하는 실험 설정의 개략도이다.
- 발명의 실시를 위한 최선의 형태**
- [78] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [79] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [80] 플라즈마 표면 처리는 지르코니아의 화학적 불활성 특성을 변경하여 임상 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명은 3 mol% 이트리아 안정화 지르코니아(3 mol% yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal; 3Y-TZP)의 물리화학적 표면 변형에 대한 플라즈마 조성의 영향을 확인하였다. He/O₂, N₂/Ar, N₂ 및 Ar의 서로 다른 4가지 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 사용하여 10mm의 적용 거리에서 60초 동안 저온 대기 플라즈마 방전을 수행하였다. 표면 자유 에너지를 정의하기 위해 정적 접촉각을 측정하였다. X선 광전자 분광법(XPS), X선 회절법(XRD), 공초점 레이저 주사 현미경(CLSM) 및 주사 전자 현미경(SEM)을 통해 원소 조성, 표면 결정도 및 표면 형태의 변화를 각각 평가하였다. 플라즈마를 처리한 모든 시료들은 물 접촉각이 현저하게 감소하였으며, 플라즈마 N₂/Ar 혼합가스를 처리한 시료에서 가장 낮은 물 접촉각(69°)을 확인하였다. 더 낮은 접촉각은 표면의 친수성이 더 높다는 것을 나타낸다. CLSM 및 SEM 분석을 통해 플라즈마를 처리한 모든 시료들에서 형태학적 변화가 나타나지 않았다는 것을 확인하였다. XPS 분석을 통해 다른 플라즈마를 처리한 시료들에 비해 플라즈마 N₂/Ar 혼합가스를 처리한 시료에서 표면의 높은 친수성의 원인이 되는 O 함량의 증가 및 표면 C 함량의 감소가 뚜렷함을 확인하였다. XRD 분석을 통해 플라즈마 N₂/Ar 혼합가스를 처리한 시료에서 산소 원자 치환으로 인한 결정 크기 및 미세 변형의 변화를 확인하였다. 즉, 플라즈마 N₂/Ar 혼합가스를 처리는 플라즈마 생성 질소 기능을 제어하여 3Y-TZP의 결합 성능과 생체 활성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.
- [81] 헬륨, 네온, 아르곤 등과 같은 화학적으로 불활성인 불활성 기체에 분자 기체를 혼합하면 플라즈마 방전 역학을 변화시켜 더 나은 생물학적 성능을 나타낼 수 있다. N₂ 플라즈마의 경우 두 N 원자 사이의 강한 삼중 결합 때문에 해리가 매우 어렵다. 한 연구에서 N₂ 플라즈마에 아르곤(Ar)을 추가하면 N₂Ar 플라즈마의 Ar 농도에 따라 Pennig 여기 및 이온화를 통해 활성 종의 생성이 향상된다는 점을 보고한 바 있으며, 다른 연구에서는 N₂와 Ar로 이루어진 플라즈마를 사용하여 준안정 질소 분자를 형성했다는 것을 보고한 바가 있다. Ar에 소량의 질소를 첨가(1 %)해도 순수한 Ar 가스에 비해 N₂Ar 플라즈마의 방전 전압이 급격히 감소한다는 것

을 보고한 연구도 있다. 본 발명에서는 10% 질소를 함유한 N_2Ar 플라즈마를 사용하였으며, 지르코니아 표면에 N_2Ar 플라즈마 혼합가스를 조사하는 동안 질소 원자는 산소 원자로 대체되어 지르코니아 표면은 더 많은 음전하를 갖는 경향이 있었다. 헬륨 플라즈마는 O_2 , N_2 또는 CF_4 와 같은 활성 가스의 추가로 안정적인 글로우 방전을 쉽게 일으킬 수 있지만 헬륨은 공기보다 훨씬 가볍기 때문에 활성 산소 종은 쉽게 대상 물질에 도달할 수 없으며, 헬륨과 달리 아르곤은 공기보다 밀도가 높기 때문에 여기된 원자 산소가 기질로 쉽게 전달될 수 있다.

- [82] 이에, 본 발명은 일관점에서 다음 단계를 포함하는 치과용 지르코니아 표면 처리방법에 관한 것이다.
- [83] (a) 1 내지 5 mol%(바람직하게는, 3 mol%)의 이트리아(yttria)로 안정화된 지르코니아(zirconia)를 준비하는 단계; 및
- [84] (b) 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 발생시켜 상기 지르코니아에 조사하는 단계.
- [85] 본 발명에 있어서, 상기 아르곤은 비활성기체이고, 대기압에서 사용이 가능하 가능하며 운영비용이 적게 드는 장점이 있다. 아르곤 가스를 질소 가스에 혼합시키면 페닝 이온화 과정을 통해 질소 분자가 질소 이온이 된다. 이는, 소량의 질소 가스의 혼합만으로도 이온화가 가능하며, 10%의 nitrogen 혼합으로 최대의 이온화 효과를 얻을 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 이온화된 질소 이온은 지르코니아 표면의 산소공극을 공격하여 지르코니아 표면의 표면 음이온화를 가속화시키며 지르코늄 옥시나이트라이드(zirconium oxynitride)를 만들어서 표면 반응성을 높여 준다. 지르코니아는 표면 불활성인 단점이 있으나, 본 발명의 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마 처리 방법을 통해 지르코니아-질화물이 표면 생성을 유도하고, 지르코니아의 이온전도성을 높여준다. 이에, 상기 방법으로 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아는 특히 치과용 재료에 최적인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [86] 본 발명에 있어서, 상기 질소 및 아르곤 가스를 0.3:9.7 ~ 1.5:8.5, 바람직하게는 0.7:9.3 ~ 1.2:8.8, 더 바람직하게는 1:9의 성분비로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [87] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 방법으로 표면 처리된 치과용 지르코니아에 관한 것이다.
- [88] 본 발명은 또다른 관점에서, 상기 지르코니아를 유효성분으로 포함하는 치과용 재료에 관한 것이다.
- [89] 지르코니아는 표면 불활성과 낮은 접착력을 가지고 있으나 본 발명의 방법으로 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리하여 지르코니아 표면을 활성화시키면 치과용 임플란트, 크라운, 인레이, 포스트, 교정용 브라켓의 재료로서의 지르코니아의 활용도를 향상시킬 수 있다.

- [90] 이에, 상기 치과용 재료는 임플란트, 크라운, 인레이, 포스트 및 교정용 브라켓으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 치과용 물품을 제조하는 데 사용되는 것을 특징으로 할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [91] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않은 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명한 것이다.
- [92] 통계 분석
- [93] 데이터의 통계적 유의성은 $\alpha = 0.05$ 에서 Tukey의 honest significant difference(HSD) 사후 검정(post hoc test)과 함께 일원 분산 분석(ANOVA)으로 평가하였다. 모든 분석은 통계 소프트웨어(IBM SPSS Statistics, v25.0, IBM Corp., Chicago, IL, USA)를 사용하여 수행하였다.
- [94]
- [95] [실시예]
- [96] [실시예 1]
- [97] 시료 준비 및 플라즈마 표면 처리
- [98] 본 발명은 1500°C에서 2시간 동안 소결된 3Y-TZP(KATANA ML, Kuraray Noritake Dental, Osaka, Japan)를 사용하였다. 총 140개의 판형 시료들(10.0 mm X 10.0 mm X 1.0 mm)을 준비하고 800 grit SiC 종이로 균일한 마무리로 연마했습니다. 20분간 초음파 세척 후, 저온 대기압 DBD 플라즈마 발생기(PR-ATO-001, ICD Co., 경기도 안성, 한국)를 이용하여 상온에서 플라즈마 방사(irradiation)하였다. 플라즈마는 60초 동안 10mm의 거리에서 시료 표면에 수직으로 처리하였다. 실험에 사용된 장치의 개략도는 도 7과 같다. 모든 시료들은 무작위로 5개 그룹(n = 28)으로 할당하였으며, 그 중 4개의 그룹은 4가지 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마(Ar, N₂, N₂/Ar 혼합물(10% 질소/90% 아르곤) 및 He/O₂ 혼합물(15% 헬륨/85% 산소))로 처리하였고, 플라즈마를 처리하지 않은 1개는 대조군으로 사용하였다. 입력 전압은 고전압 트랜스포머를 사용하여 5kV로 고정하였고, 동작 주파수는 디지털 오실로스코프(MSO4032, Tektronix, Beaverton, OR, USA)를 사용하여 25kHz로 설정하였다. 질량 유량 제어기는 분당 10 표준 리터(slm)의 일정한 가스 유량을 유지하였다.
- [99]
- [100] [실시예 2]
- [101] 플라즈마 처리에 따른 표면 접촉각 및 표면 자유 에너지 변화 확인
- [102] 시료들의 표면 습윤성(wettability)은 접촉각 측정기(Phoenix 300 Touch, S.E.O., 경기도 수원, 한국)를 사용하여 측정하였다. 접촉각은 증류수(n = 10)와 비극성 디오도메탄(diiodomethane)(n = 10)를 사용하여 상온 및 60% 상대 습도에서 sessile drop 기법으로 측정하였으며, 모든 측정은 시료들의 중심에서 수행하였다.

[103] 표면 자유 에너지는 Owens-Wendt 방정식에 따라 두 액체(증류수 및 비극성 디오도메탄)의 접촉각을 측정하여 계산하였다. 분산 성분(γ^d) 및 극성 성분(γ^p)을 포함하는 총 표면 자유 에너지(γ^{total})를 계산하였다.

[104] 도 1은 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마가 처리된 지르코니아 시료들의 sessile drop 이미지(A)와 γ^{total} , γ^d , γ^p 값(B)과 함께 접촉각을 나타내며, 측정된 접촉각은 표 1과 같다. 플라즈마에 노출된 후 모든 시료들은 물 접촉각의 유의하게 감소하였고, 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 가장 낮은 값이 69° 이 측정되었다. 아르곤(Ar)을 제외한 모든 플라즈마 처리 시료들에서 디오도메탄 접촉각은 거의 일정하게 유지되었다(1A 및 표 1). 모든 시료에서 플라즈마 처리 후 전체 표면 에너지가 크게 증가했으며, 이는 주로 γ^p 값의 증가량과 일치하였고, γ^p 의 값은 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 가장 많이 증가하였다(도 1B).

[105] [표 1]

서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마가 처리된 지르코니아 시료들의 표면에서 물과 디오도메탄의 접촉각 측정 결과

Plasma group	Contact Angle($^\circ$)	
	Water	Diiodomethane
Control	98.75 ± 2.70^a	$45.66 \pm 4.30^{d,e}$
HeO_2	75.59 ± 3.38^b	44.72 ± 3.16^e
N_2Ar	69.00 ± 3.98^c	49.39 ± 3.33^d
N_2	76.86 ± 3.30^b	$47.21 \pm 4.14^{d,e}$
Ar	73.22 ± 3.00^b	39.60 ± 3.19^f

[106] 표 1에서 각 열에 동일한 위 첨자가 있는 평균은 Tukey's honest significant difference post hoc test에 따라 서로 유의한 차이가 없다 ($p > 0.05$).

[107]

[108] [실시예 3]

[109] X선 광전자 분광법(XPS)을 통한 플라즈마 처리에 따른 표면 화학 변화 확인

[110] 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마가 처리된 지르코니아 시료들의 원소 조성은 X선 광전자 분광법(XPS)(K-alpha, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)를 통해 12 kV 및 3 mA에서 단색 Al K α X선 소스(1486.6 eV)를 사용하여 분석하였다($n = 1$). 또한, 소프트웨어(Thermo Advantage v5.980, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA)를 이용하여 데이터를 수집하고 코어-레벨 스펙트럼을 분석하였다. 모든 XPS 스펙트럼은 284.6 eV에서 C 1s 피크로 조정(calibrate)하였다.

- [111] 도 2는 XPS C 1s, O 1s, N 1s, Y 3d 및 Zr 3d 코어 레벨 스펙트럼을 나타내고, 도 3은 XPS에 의해 결정된 이들 원소의 원자 백분율(at%)과 모든 시료들에서 탄소/산소 비율을 나타낸다. 모든 시료들에서 플라즈마 처리 후 지르코니아 표면의 질소 함량은 증가했지만 1-2% 범위에 불과하였다(도 3A 및 3B). 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료와 헬륨 및 산소(He/O_2) 플라즈마 혼합 가스를 처리한 시료에서 모두 산소 함량이 증가하고 탄소 함량의 감소하였으며, 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 탄소(C) 함량이 가장 크게 감소하고 산소(O) 함량이 가장 크게 증가하였다(도 3A). 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 탄소/산소 비율이 가장 낮았다. 이는, 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 높은 수준의 산소 기반 라디칼이 생성되어 표면 친수성이 가장 크게 증가한 것과 관련이 있을 것으로 판단된다(도 3C).
- [112] 다른 플라즈마를 처리한 시료와 달리 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 지르코니아 표면에 질산염(NO_3^-) 종이 형성되었다. 질산염 음이온은 반응성이 높은 질산염 라디칼($\cdot NO_3$)을 생성할 수 있으며, 질산염 라디칼은 비극성 용매로의 높은 확산성으로 인해 유기 화합물과 반응할 수 있으므로 3Y-TZP의 생체 활성 또는 결합 효율을 향상시킬 수 있다. 따라서 이것은 3Y-TZP의 생체 활성 또는 결합 효율을 향상시킬 수 있다. N 1s 광전자 영역(도 2B)은 406.5 eV의 결합 에너지에서 질산염(NO_3^-) 종의 존재와 연관이 있는 새로운 구성 요소를 보여준다. 지르코니아 표면에 질소 원자(N)가 흡착되어 질소를 함유하는 기능기들을 형성할 수 있다. 약 399.1 eV의 결합 에너지에서 나타나는 두 번째 구성 요소는 지르코니아 격자에서 질소를 확인할 수 있는 ZrO_xN_y 또는 지르코늄 산질화물(zirconium oxynitride)에서 질소의 전형적인 결합 상태와 연관이 있다. 모든 시료에서 직접적인 N_2 공급 없이 N-도핑된 산질화지르코늄 생성물(N-doped zirconium oxynitride)이 확인되었으며, 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 가장 높은 강도로 나타내었다(도 2C 및 3B). 플라즈마 처리시 주변 공기와 지르코니아 표면과의 상호 작용이 관여했을 것으로 판단된다. 지르코니아의 플라즈마 질화는 높은 정도, 심지어 3Y-TZP 보다 더 단단하고, 마모 또는 부식에 대한 높은 저항성, 높은 열적 안정성을 특징으로 하는 ZrN 구조를 생성할 수 있다. 지르코니아의 질화는 산화물을 질화물로 대체되는 것이며, 지르코늄 산질화물(oxynitride)의 격자 구조는 이상적인 입방 구조에서 약간 변형되는데, 이는 본 발명에서도 확인하였다.
- [113] 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마에 노출된 지르코니아 표면의 탄소 함량은 도 2A와 같다. 탄소 함량은 다른 플라스마 가스를 처리한 시료에 비해 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 현저하게 감소하였다. 이는 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 지르코니아 표면이 이후 공기에서 처리 시 탄소 오염에 덜 취약하다는 것을

나타낸다. XPS에서 검출된 지배적인 탄소 종은 일반적으로 표면을 소수성으로 만드는 공기 중 탄소 오염 물질과 연관이 있었다. 표면에 남아 있는 유기 화합물은 플라즈마 처리시 C-C 결합이 끊어지면서 제거되었다. 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 탄화수소의 C-C 결합은 N과 Ar 사이의 충돌 단면에 의해 끊어지거나 준안정 상태로 여기되어 표면의 친수성을 향상시킬 수 있는 새로운 작용기(C-O 및 C=O 결합 등)를 형성시킨다. 다른 플라즈마를 처리한 시료들과 달리 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료는 더 많은 양의 C-O 종들을 가지고 있다는 것을 확인하였으며, 이는 γ^p 값이 더 높다는 것과 관련이 있다. 표면 에너지의 γ^p 성분은 γ^d 에 비해 세포 상호 작용에 더 중요한 영향을 미친다. 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 관찰된 접촉각 및 γ^p 성분의 가장 눈에 띄는 변화를 고려할 때 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마가 지르코니아 시료의 생체 활성을 현저하게 향상시킬 수 있다는 것을 나타낸다.

- [114] 치과용으로 적합한 부분적으로 안정화된 지르코니아는 1 내지 5 mol%(바람직하게는 3 mol%)(5.2wt%) 이트리아(Yttria)와 같은 낮은 원자가 산화물을 첨가하여 수득할 수 있다. 산소 결손은 전하 불균형을 보상하고, 지르코니아 재료의 이온 전도도를 증가시킨다. O 1s 스펙트럼은 3가지 구성 요소(약 530.0 eV에서 ZrO_2 (OL)의 산소, 약 531.5 eV에서 산성 수산기 OH(a)의 산소 및 약 532.5 eV에서 염기성 수산기 OH(b)의 산소)로 해결할 수 있는 광범위한 특징들로 구성된다(도 2B). 표면 수산기는 공기의 수분의 시료 표면에서 해리되면서 형성될 수 있다. 따라서, 표면이 산소 결핍으로 H_2O 에 대한 흡착 부위를 제공할 때 표면 수산기의 함량이 증가할 수 있다. 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 확인된 상대적으로 높은 OL-to-OH 강도 비율은 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료보다 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 H_2O 의 해리 흡착 에너지가 상대적으로 낮다는 것을 나타내며, 이는 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 ZrO_2 의 부분 질화(partial nitridation)를 통해 표면 산화질화물(oxynitride)이 형성된 것이 원인이다(도 2B). 그러나, 모든 시료들은 염기성 수산기 OH(b)가 증가되었으며(도 2D) 이는 플라즈마를 처리하는 것이 해리성 H_2O 흡착에 대해 표면에 결합을 남긴다는 것을 의미한다. 한 연구에서는 1차 단백질이 양전하를 띤 표면에 쉽게 끌어당겨지기 때문에 OH(b)가 OH(a)보다 기질의 생체 활성을 향상시키는 데 더 중요한 역할을 할 수 있다고 보고된 바가 있다.

- [115] Zr 3d 스펙트럼(도 2E)의 XPS 스펙트럼은 181.3 eV에서 $Zr 3d_{3/2}$ 와 183.6 eV에서 $Zr 3d_{5/2}$ 의 두 가지 특징적인 성분을 분명히 보여주었고, 이는 Zr^{4+} 상태(ZrO_2)의 지르코늄에 해당할 수 있다. Y 3d 스펙트럼(도 2F)에서 Y^{3+} 상태의 산화된 이트륨(yttrium)에 대한 Y3d의 두 가지 구성요소($Y3d_{3/2}$ 및 $Y3d_{5/2}$)를 확인하였다. 질소와

아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 나타나는 뚜렷한 Y 3d는 미세 구조의 결정립 미세화(grain refinement) 결과로 볼 수 있다.

[116]

[117] [실시예 4]

[118] X선 회절(XRD) 및 리트벨트(Rietveld) 분석을 통한 플라즈마 처리에 따른 결정도 변화 확인

[119] 결정 구조 및 상 변형을 결정하기 위해 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 각 시료들로부터 하나의 시료를 추출하였다. 분말 x선 회절법(X-ray powder diffraction; XRD) 패턴은 단색 $CuK\alpha 1$ 복사(monochromatic $CuK\alpha 1$ radiation)($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하여 실온에서 DMAX-2200PC X선 회절계(Rigaku, Tokyo, Japan)에서 확인하였다. 데이터는 0.02의 step size와 4 s/step의 step time으로 20-90의 2θ 범위에서 수집하였다. 정량적 위상 분석은 Fullprof 프로그램에서 구현된 rietveld refinement 방법에 의해 수행하였다.

[120] 특히, 다음 공식을 사용하여 Williamson-Hall(W-H) 분석을 통해 플라즈마 처리에 의해 유도된 결정 크기(crystallite size) 및 격자 변형(lattice strain)의 변화를 결정하였다. 여기서, β 는 적분 너비(integral breadth) 또는 최대 반값의 전체 너비(full width at half maxima), D 는 결정 크기, K 는 형상 계수(0.9), ϵ 는 변형률이다.

[121] (식 1)

$$[122] \quad \beta_{hkl} \cos \theta = K\lambda/D + 4\epsilon \sin \theta$$

[123] 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료들에 대한 상 조성의 비율과 격자 매개변수를 계산하여 그 결과를 표 2에 나타내었다. 플라즈마 조사 전(대조군) 지르코니아 상은 주상(major phase)인 정방정상($t\text{-ZrO}_2$)과 입방상($c\text{-ZrO}_2$)이 관찰되었다. Rietveld 분석을 통해 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료 및 질소(N_2)를 처리한 시료에서 입방체 위상 함량이 감소하고 준안정 정방정계(t') 위상 함량이 증가하였다는 것을 확인하였으며, 모든 시료들에서 플라즈마 처리 후 준안정(metastable) 정방정계상($t'\text{-ZrO}_2$)의 형성을 확인하였다(최대 3wt%). 이는 플라즈마 조사 동안 지르코니아 결정 구조에서 유도된 산소 원자 변위에 기인할 수 있다.

[124]

[125] [표2]

서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마가 처리된 지르코니아 시료들의 상 조성 및 격자 매개변수에 대한 Rietveld 분석 결과

Plasma Group	Phase	Amount (wt%)	Lattice Parameters		
			a = b (Å)	c (Å)	c/a Ratio
Control	t	62(2)	3.6069(2)	5.1777(4)	1.0151
	c	38(2)	5.1382(3)	5.1382(3)	

HeO ₂	t	59(2)	3.6070(2)	5.1788(4)	1.0152
	t'	2(1)	3.625(2)	5.173(5)	1.0091
	c	39(1)	5.1383(3)	5.1383(3)	
N ₂ Ar	t	67(2)	3.6098(2)	5.1808(4)	1.0148
	t'	3(1)	3.626(2)	5.175(5)	1.0092
	c	30(1)	5.1423(3)	5.1423(3)	
N ₂	t	66(2)	3.6087(2)	5.1804(4)	1.0151
	t'	3(1)	3.626(1)	5.172(3)	1.0086
	c	31(1)	5.1407(3)	5.1407(3)	
Ar	t	60(2)	3.6075(2)	5.1779(4)	1.0149
	t'	2(1)	3.625(2)	5.173(6)	1.0091
	c	38(1)	5.1390(3)	5.1390(3)	

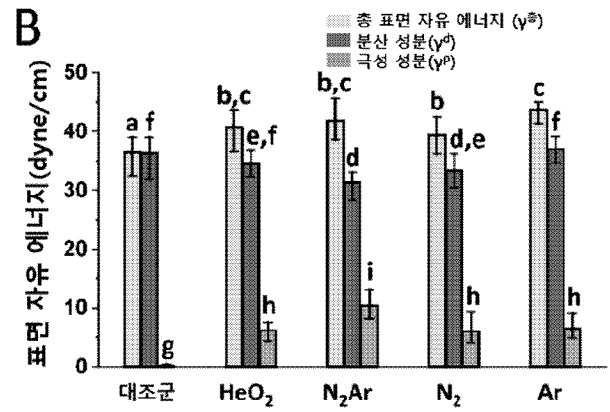
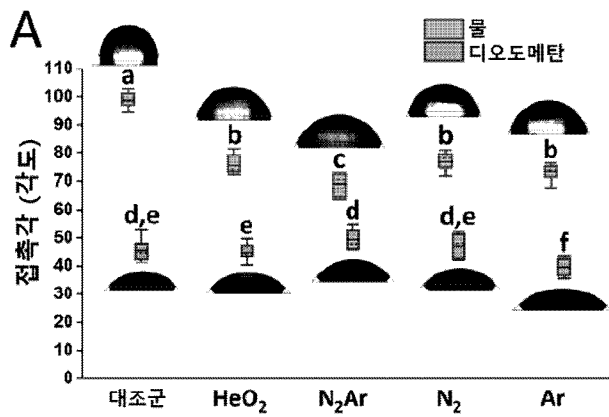
- [126] 표 2에서 t는 정방정계 지르코니아(space group P4₂/nmcS), t'는 준안정 정방정계 지르코니아(space group P4₂/nmcZ), c는 큐빅 지르코니아(space group Fm3m)을 나타낸다. 괄호 안의 값은 왼쪽 최하위 숫자의 추정 표준 편차에 해당한다. c/a 비율 = $c(\text{\AA})/\sqrt{2} a(\text{\AA})$.
- [127] 시료들의 분말 XRD 패턴과 W-H 플롯은 도 4와 같다. 감지된 모든 피크는 정방정계(tetragonal phase) 및 입방정상(cubic phase)에 해당하였고, 명백한 단사정상(monoclinic phase)은 관찰할 수 없었다. XRD 피크를 분석하면 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료에서 정방정계 피크가 약간 넓어지는 것을 확인할 수 있다(도 4A 및 B). 이로써, 결정 크기와 격자 변형의 변화에 의한 기여를 추론할 수 있었다. Scherrer 방정식으로 W-H 플롯의 기울기와 y 절편을 추정하여 변형률과 입자 크기를 비교하였다. 양의 기울기는 인장 변형률을 나타내기 때문에, 압축 변형률(a compressive strain)의 증가(development)는 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료의 평평한 기울기로부터 추정할 수 있다. 격자 수축과 질소와 아르곤 혼합가스(N₂/Ar)로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료의 압축 변형 발생으로 인한 결정 크기의 감소는 피크 확장에 기여할 수 있다. 결정 크기는 87.5 nm(대조군), 83.2(He/O₂), 65.1(N₂/Ar), 85.4(N₂) 및 85.5(Ar)으로 측정되었다. 3Y-TZP의 플라즈마 질화는 결정 변형을 통해 격자 변형을 유도하여 손상 저항을 증가시켜 기계적 특성을 향상시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다.
- [128]
- [129] [실시예 5]
- [130] 플라즈마 처리에 따른 표면 형태 변화 확인

- [131] 3차원(3-D) 표면 특성은 $256 \times 192 \mu\text{m}^2$ 면적($n = 5$)에서 50배 배율로 공초점 레이저 스캐닝 현미경(CLSM; LEXT OLS3000, Olympus, Tokyo, Japan)을 사용하여 분석하였다. 표면 질감 매개변수, 특히 산술 평균 높이 S_a ; 제곱 평균 제곱근 높이, S_q ; 최대 피트 높이 S_v 는 ISO 25,178에 따라 계산하였다. 표면 분석은 중앙의 두 곳에서 독립적으로 실시하였으며, 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료 별로 총 10회 측정하였다.
- [132] 3000, 10,000 및 30,000배 배율에서 5.0 kV의 가속 전압과 6.0 mm의 working distance(WD)에서 주사형 전자현미경(SEM; JSM-7800F Prime, JEOL, Tokyo, Japan)을 사용하여 시료들의 표면 미세구조를 평가하였다($n = 1$).
- [133] 서로 다른 종류의 가스로 이루어진 플라즈마를 처리한 시료들의 확대된 공초점 이미지와 SEM 이미지는 도 5와 같다. CLSM에서 측정된 표면 질감 매개변수(S_a , S_q , S_v)는 도 6과 같다. 형태학적 차이는 유의하지 않았고, 모든 시료들은 relevant 표면 손상 없이 큰 입방 결정과 통합된 정방 대칭을 특징으로 하는 비교적 유사한 미세구조를 나타내었다.

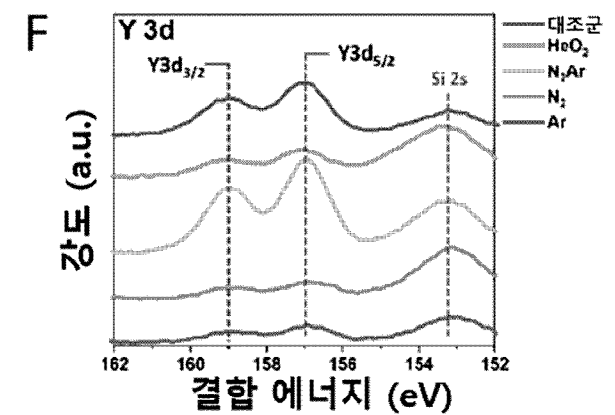
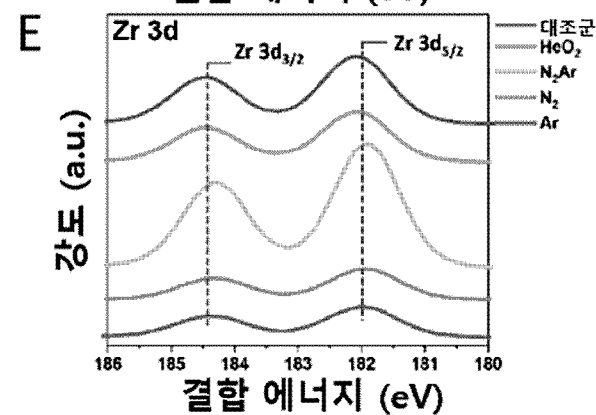
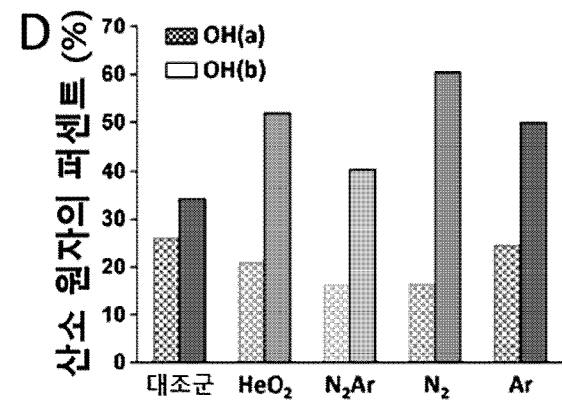
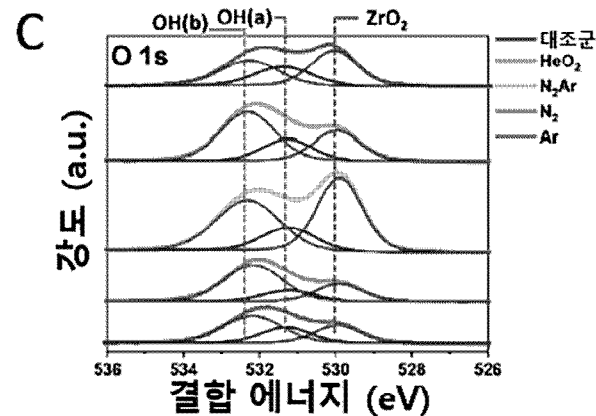
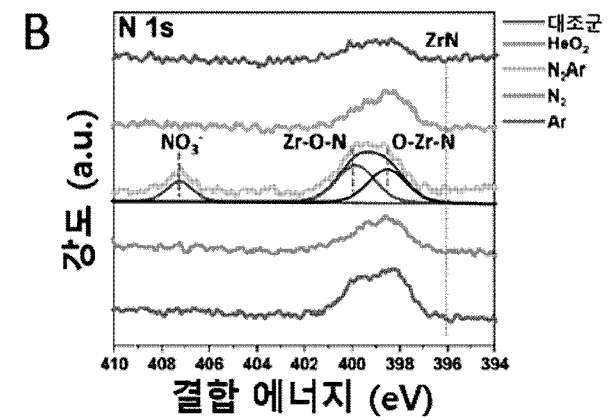
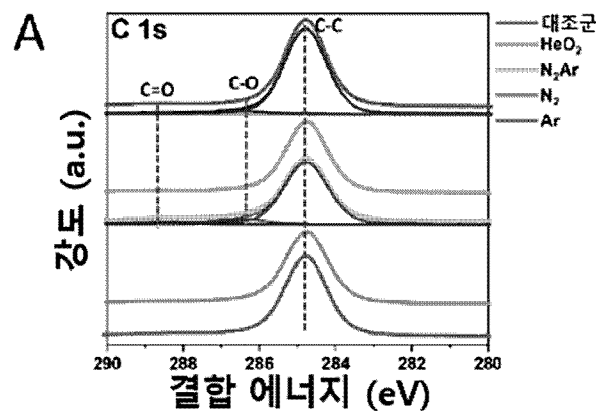
청구범위

- [청구항 1] 다음 단계를 포함하는 치과용 지르코니아 표면 처리방법:
(a) 1 내지 5 mol%의 이트리아(yttria)로 안정화된 지르코니아(zirconia)를 준비하는 단계; 및
(b) 질소와 아르곤 혼합가스(N_2/Ar)로 이루어진 플라즈마를 발생시켜 상기 지르코니아에 조사하는 단계.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 플라즈마는 질소 및 아르곤 가스를 0.3:9.7 ~ 1.5:8.5의 성분비로 포함하는 것을 특징으로 하는, 방법.
- [청구항 3] 제1 항 또는 제2 항의 방법으로 표면 처리된 치과용 지르코니아.
- [청구항 4] 제3 항의 지르코니아를 유효성분으로 포함하는 치과용 재료.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,
상기 치과용 재료는 임플란트, 크라운, 인레이, 포스트 및 교정용 브라켓으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 치과용 물품을 제조하는 데 사용되는 것을 특징으로 하는, 치과용 재료.

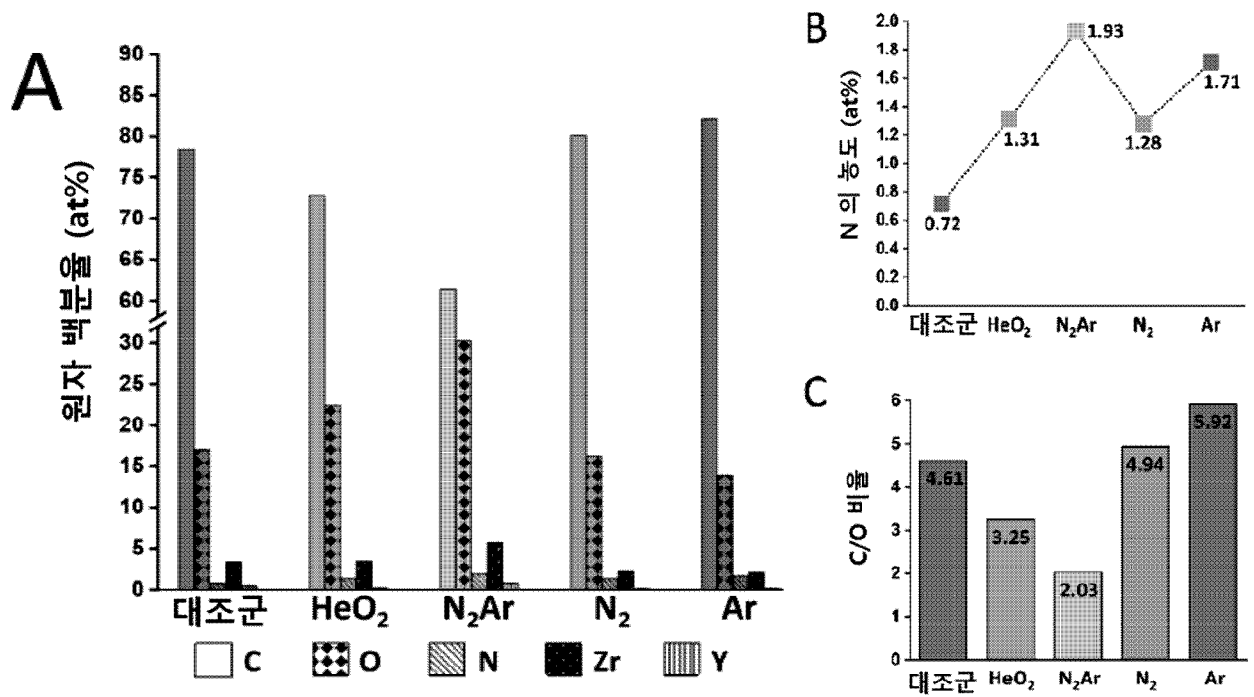
[도1]



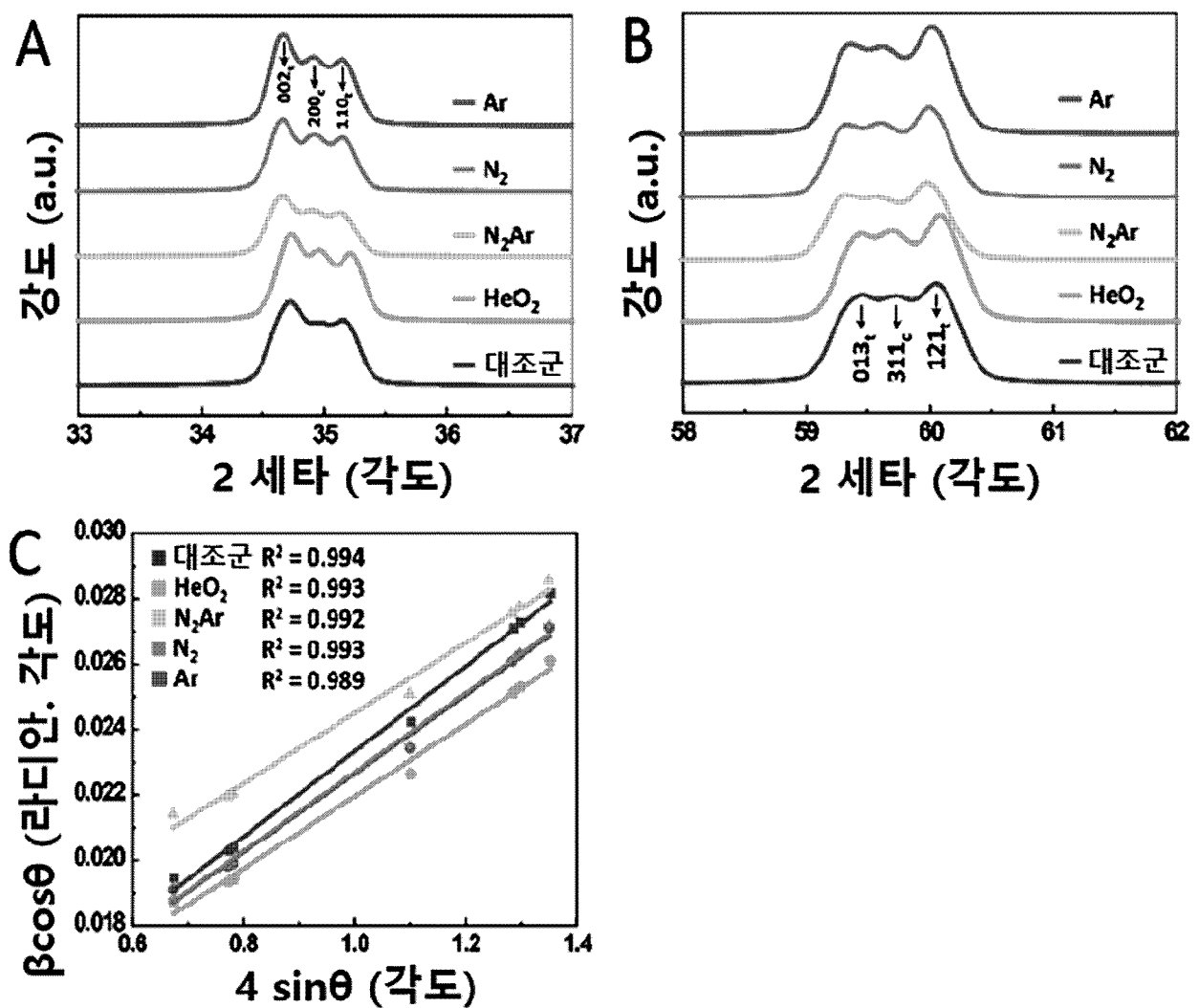
[도2]



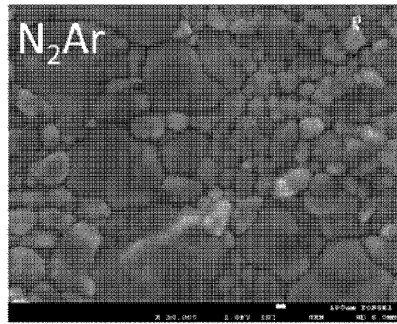
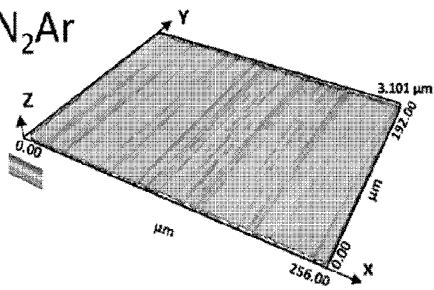
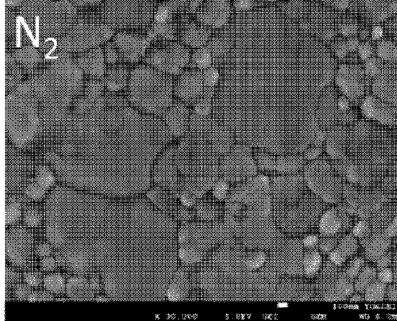
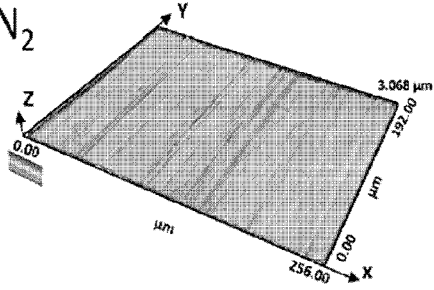
[도3]



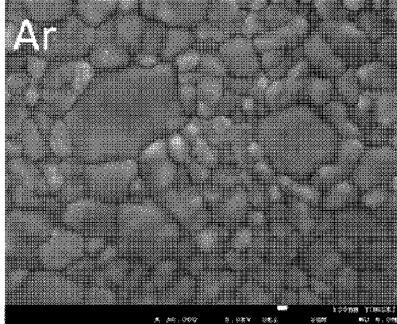
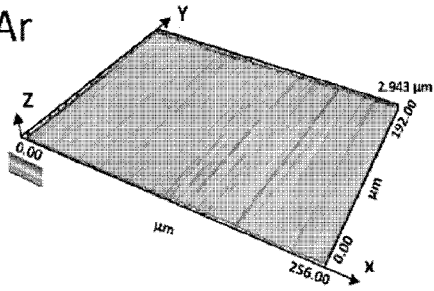
[도4]



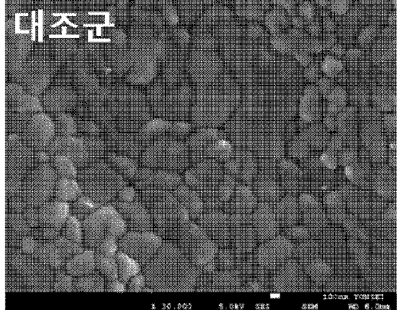
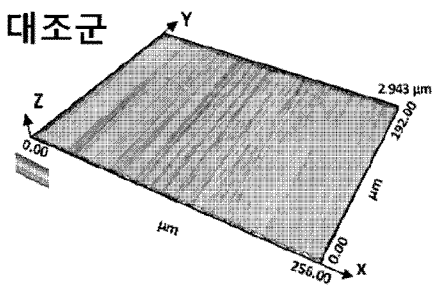
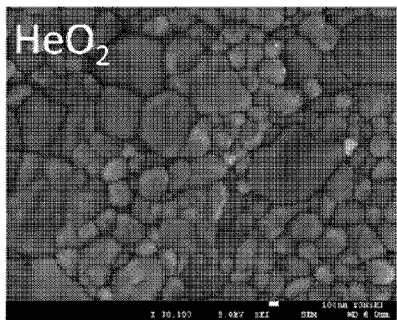
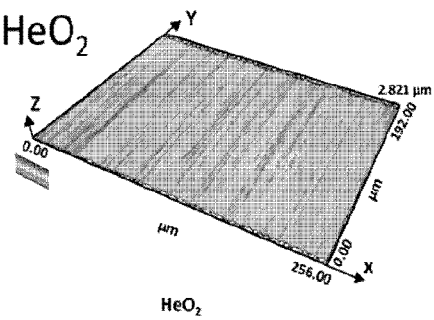
[도5]

 N_2Ar  N_2 

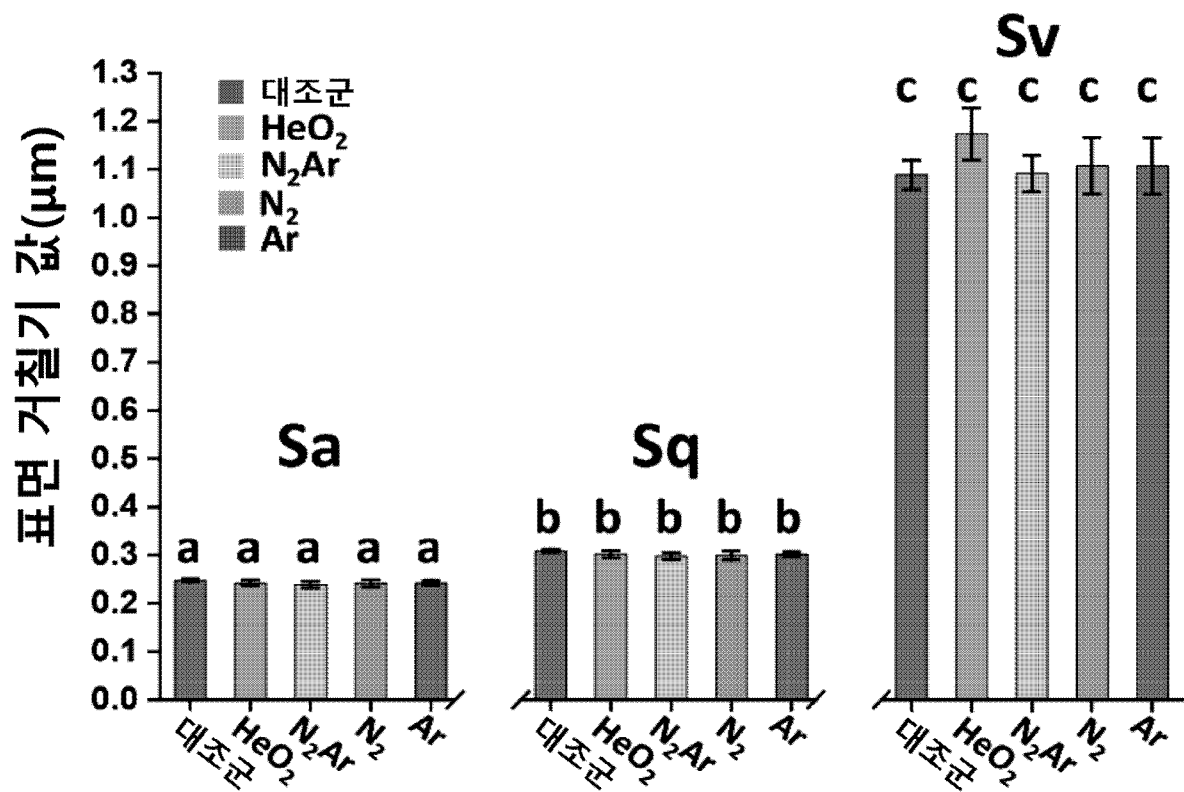
Ar



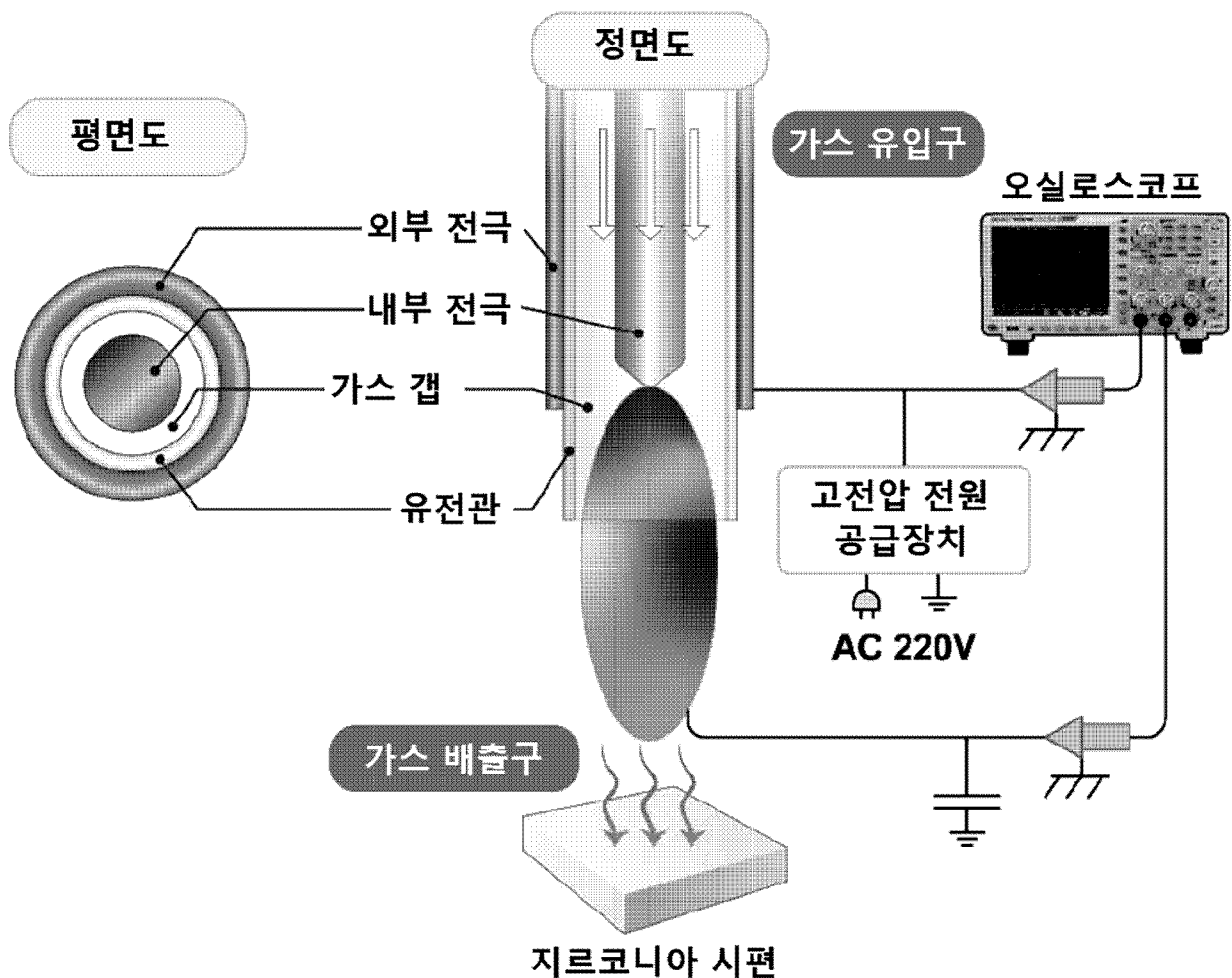
대조군

 HeO_2 

[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

A61C 8/00(2006.01)i; H05H 1/46(2006.01)i; A61C 13/02(2006.01)i; A61K 6/818(2020.01)i; A61C 13/083(2006.01)i;
A61C 5/70(2017.01)i; A61C 7/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A61C 8/00(2006.01); A61C 13/00(2006.01); B01J 19/24(2006.01); C04B 41/80(2006.01); H01L 21/02(2006.01);
H01L 21/324(2006.01); H01L 21/56(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 플라즈마(plasma), 이트리아(yttria), 지르코니아(Zirconia), 질소(nitrogen), 아르곤(argon), 표면처리(surface-treatment), 임플란트(implant)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0113259 A (SEWON HARDFACING CO., LTD. et al.) 08 October 2019 (2019-10-08) See claims 1-9.	1-5
A	KR 10-2020-0021265 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 28 February 2020 (2020-02-28) See claims 1-11.	1-5
A	KR 10-1853646 B1 (INDUSTRY FOUNDATION OF CHONNAM NATIONAL UNIVERSITY) 02 May 2018 (2018-05-02) See claim 1.	1-5
A	KR 10-2016-0139984 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 December 2016 (2016-12-07) See claims 1-20.	1-5
A	KR 10-2017-0070814 A (LAM RESEARCH CORPORATION) 22 June 2017 (2017-06-22) See claims 1-19.	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003321

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KANG, Sung-Un et al. Effect of the Plasma Gas Type on the Surface Characteristics of 3Y-TZP Ceramic. International Journal of Molecular Sciences. 2022, vol. 23, thesis no. 3007, inner pp. 1-15 (publication: 10 March 2022). See abstract, and inner pages 10 and 11. *This document is a document declaring 'exceptions to lack of novelty' by the applicant.	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/003321

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0113259	A	08 October 2019	KR	10-2085420	B1	05 March 2020
				US	10655206	B2	19 May 2020
				US	2019-0300998	A1	03 October 2019
KR	10-2020-0021265	A	28 February 2020	KR	10-2127754	B1	29 June 2020
KR	10-1853646	B1	02 May 2018	None			
KR	10-2016-0139984	A	07 December 2016	KR	10-2447682	B1	27 September 2022
				US	10090135	B2	02 October 2018
				US	2016-0351376	A1	01 December 2016
KR	10-2017-0070814	A	22 June 2017	CN	107017146	A	04 August 2017
				TW	201731132	A	01 September 2017
				TW	I752925	B	21 January 2022
				US	10422028	B2	24 September 2019
				US	2017-0159164	A1	08 June 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) A61C 8/00(2006.01)i; H05H 1/46(2006.01)i; A61C 13/02(2006.01)i; A61K 6/818(2020.01)i; A61C 13/083(2006.01)i; A61C 5/70(2017.01)i; A61C 7/14(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) A61C 8/00(2006.01); A61C 13/00(2006.01); B01J 19/24(2006.01); C04B 41/80(2006.01); H01L 21/02(2006.01); H01L 21/324(2006.01); H01L 21/56(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 플라즈마(plasma), 이트리아(yttria), 지르코니아(Zirconia), 질소(nitrogen), 아르곤(argon), 표면처리(surface-treatment), 임플란트(implant)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0113259 A ((주)세원하드페이징 등) 2019.10.08 청구항 1-9	1-5
A	KR 10-2020-0021265 A (한국생산기술연구원) 2020.02.28 청구항 1-11	1-5
A	KR 10-1853646 B1 (전남대학교 산학협력단) 2018.05.02 청구항 1	1-5
A	KR 10-2016-0139984 A (삼성전자주식회사) 2016.12.07 청구항 1-20	1-5
A	KR 10-2017-0070814 A (램 리써치 코포레이션) 2017.06.22 청구항 1-19	1-5
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년06월20일(20.06.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년06월20일(20.06.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KANG, SUNG-UN 등, Effect of the Plasma Gas Type on the Surface Characteristics of 3Y-TZP Ceramic, International Journal of Molecular Sciences, 2022년, 23권, 논문번호 3007, 내부페이지 1-15 (공개: 2022.03.10) 요약, 내부페이지 10, 11 *위 문헌은 출원인에 의해 '신규성 상실의 예외'가 선언된 문헌임	1-5

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0113259 A	2019/10/08	KR 10-2085420 B1	2020/03/05
		US 10655206 B2	2020/05/19
		US 2019-0300998 A1	2019/10/03
KR 10-2020-0021265 A	2020/02/28	KR 10-2127754 B1	2020/06/29
KR 10-1853646 B1	2018/05/02	없음	
KR 10-2016-0139984 A	2016/12/07	KR 10-2447682 B1	2022/09/27
		US 10090135 B2	2018/10/02
		US 2016-0351376 A1	2016/12/01
KR 10-2017-0070814 A	2017/06/22	CN 107017146 A	2017/08/04
		TW 201731132 A	2017/09/01
		TW I752925 B	2022/01/21
		US 10422028 B2	2019/09/24
		US 2017-0159164 A1	2017/06/08