(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0099440
(43) 공개일자 2024년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/488 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/488 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7018908
(22) 출원일자(국제) 2022년12월22일
심사청구일자 2024년06월05일
(85) 번역문제출일자 2024년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047475
(87) 국제공개번호 WO 2023/120674
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-208533 2021년12월22일 일본(JP)

(71) 출원인
쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키가이샤
일본 오까야마껭 구라시끼시 사까즈 1621
(72) 발명자
나카노 기리히로
일본 아이치켕 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30 0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키가이샤 나이
가시키 노부스케
일본 아이치켕 미요시시 미요시쵸 히가시야마 30 0반치 쿠라레 노리타케 덴탈 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

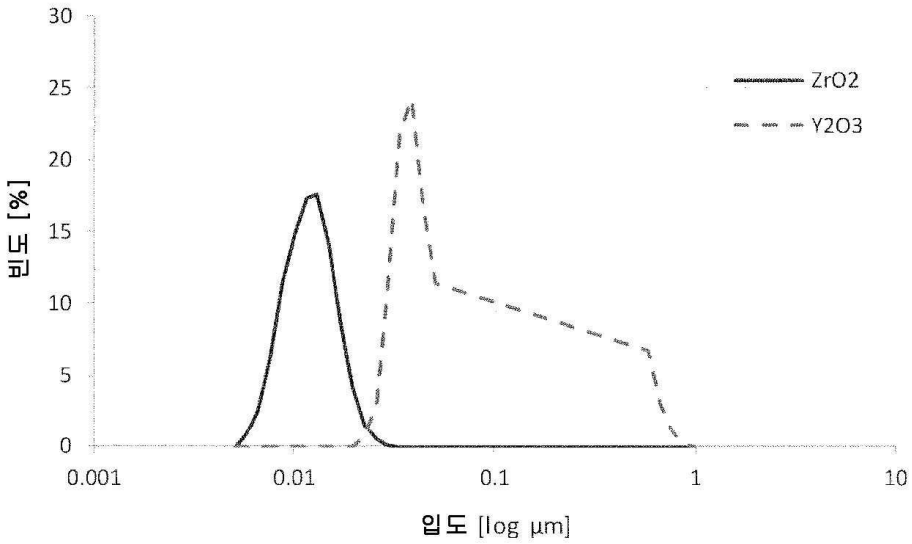
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **지르코니아 조성물, 지르코니아 가소체 및 지르코니아 소결체 그리고 이것들의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 소결체가 투광성이 우수하고, 또한 소결체의 오팔성을 억제할 수 있는 지르코니아 조성물, 그것을 사용한 지르코니아 가소체, 및 지르코니아 소결체 그리고 이것들을 간편하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공한다. 본 발명은, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하고, 상기 지르코니아의 평균 입자경 (r1) 이 1 ~ 60 ㎚, 또한 상기 안정화제의 평균 입자경 (r2) 가 1 ~ 60 ㎚ 이고, CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 0.05° ~ 1.0° 인, 지르코니아 조성물에 관한 것이다. 그 지르코니아 조성물을 사용함으로써, 지르코니아 소결체의 구조의 규칙성을 저하시키고, 파장 선택적인 반사 및/또는 투과를 억제하며, 오팔성을 억제할 수 있기 때문에, 소결체가 투광성이 우수하고, 또한 저오팔성을 갖는 지르코니아 소결체가 얻어진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 2235/3225 (2013.01)
C04B 2235/3246 (2013.01)
C04B 2235/78 (2013.01)
C04B 2235/9646 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하고,

상기 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1) 이 1 ~ 60 ㎚ 이며, 또한 상기 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 가 1 ~ 60 ㎚ 이고,

CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 0.05° ~ 1.0° 인, 지르코니아 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 안정화제의 함유율이 상기 지르코니아와 안정화제의 합계 ㏖ 에 대하여 2 ~ 9 ㏖% 인, 지르코니아 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 안정화제가 이트리아인, 지르코니아 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 지르코니아 입자가 단사정계를 함유하는, 지르코니아 조성물.

청구항 5

지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고,

상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되지 않고, 하기 수식 (1) 로 나타내는 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 이고, 안정화제에서 유래하는 입자에 있어서의 안정화제의 국소적인 존재량이 10 ~ 90 ㏖% 인, 지르코니아 가소체.

$$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \qquad (1)$$

(식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 를 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 30° 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 안정화제의 함유율이 상기 지르코니아와 안정화제의 합계 ㏖ 에 대하여 2 ~ 9 ㏖% 인, 지르코니아 가소체.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 안정화제가 이트리아인, 지르코니아 가소체.

청구항 8

제 5 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 ㎜ 의 소결체에 있어서, 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값이 15 미만인, 지르코니아 가소체.

$$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^*_{\text{투과}} - a^*_{\text{반사}}\right)^2 + \left(b^*_{\text{투과}} - b^*_{\text{반사}}\right)^2} \quad (2)$$

(식 중, $a^*_{\text{투과}}$ 및 $b^*_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^*_{\text{반사}}$ 및 $b^*_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

청구항 9

제 5 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 소결체에 있어서, 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 가지며, 또한 입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자를 3 ~ 15 % 함유하는, 지르코니아 가소체.

청구항 10

제 5 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 ㎜ 의 소결체에 있어서의 ΔL*(W-B) 가 5 이상인, 지르코니아 가소체.

청구항 11

제 5 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

1300 ℃ 에서 120 분 소결하여 제조된 제 1 소결체의 제 1 투광성 ΔL_1*(W-B) 와, 1300 ℃ 에서 10 분 소결하여 제조된 제 2 소결체의 제 2 투광성 ΔL_2*(W-B) 가, 하기 수식 (3) 의 관계를 만족하는, 지르코니아 가소체.

$$\Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geqq 0.85 \quad (3)$$

청구항 12

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 지르코니아 조성물을 사용하는, 지르코니아 가소체의 제조 방법.

청구항 13

지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고,

상기 안정화제의 함유율이, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 이고, 두께 1.2 ㎜ 의 소결체에 있어서의 ΔL*(W-B) 가 5 이상이고, 또한 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값이 15 미만인, 지르코니아 소결체.

$$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^*_{\text{투과}} - a^*_{\text{반사}}\right)^2 + \left(b^*_{\text{투과}} - b^*_{\text{반사}}\right)^2} \quad (2)$$

(식 중, $a^*_{\text{투과}}$ 및 $b^*_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^*_{\text{반사}}$ 및 $b^*_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 안정화제가 이트리아인, 지르코니아 소결체.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 nm 이상 100 nm 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 가지며, 또한 입자경이 100 nm 를 초과하는 입자를 3 ~ 15 % 함유하는, 지르코니아 소결체.

청구항 16

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 지르코니아 조성물, 또는 제 5 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 지르코니아 가소체를 사용하는, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

900 ~ 1400 ℃ 에서 소결하는 공정을 포함하는, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 고투광성과 저오팔성 (low opal properties) 을 양립한 지르코니아 (산화지르코늄 (IV) ; ZrO_2) 소결체, 및 소결체를 얻기 위한 가소체, 및 조성물과, 그것들의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 심미성 면에서 종래의 은치아 등의 금속제 치과용 보철물 대신에, 이트리아를 함유하는 지르코니아 소결체가, 치과용 보철물 등의 치과 재료의 용도에 사용되고 있다. 이들 치과용 보철물은, 대부분의 경우, 지르코니아 조성물의 입자나 그것을 함유하는 슬러리 등을 성형하여 원반상, 각기둥상 등의 원하는 형상을 갖는 지르코니아 성형체로 하고, 이어서 이것을 가소하여 가소체 (밀 블랭크) 로 하고, 이것을 목적으로 하는 치과용 보철물의 형상으로 절삭 (밀링) 한 후에, 추가로 소결함으로써 제조되고 있다.

[0003] 지금까지 지르코니아 소결체의 결정 입경을 작고 균일하게 함으로써 직선광 투과율이 향상되는 것이 확인되었다 (예를 들어, 특허문헌 1 등을 참조). 지르코니아 소결체의 결정 입경을 작고 균일하게 하기 위해서는, 열간정수압 프레스 (HIP) 처리를 필요로 한다. 그러나, HIP 처리에 사용되는 HIP 장치는 고압 가스 제조 기기로 분류되는 특수한 장치이기 때문에, 간편하게 직선광 투과율이 높은 지르코니아 소결체가 얻어진다고는 말하기 어렵다.

[0004] 그래서, HIP 장치를 사용하지 않고, 기계적 강도와 투광성이 모두 우수한 지르코니아 소결체, 이와 같은 지르코니아 소결체가 얻어지는 지르코니아 성형체, 및 지르코니아 가소체도 제안되어 있다 (특허문헌 2, 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2008-214168호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2020/179876호

(특허문헌 0003) 국제 공개 제2020/179877호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 본 발명자들이 검토한 바, 특허문헌 2, 3 과 같이 평균 입자경 (평균 1 차 입자경) 이 100 nm 미만 등

인 나노 입자 (예를 들어, 평균 1 차 입자경이 100 nm 미만인 지르코니아) 를 사용한 경우, 단순히 결정 조직을 작게 유지하면, 그 균일 구조에서 유래하여 특정 파장을 선택적으로 반사 또는 투과하여 색을 나타낸 것처럼 보이는, 이른바 구조 색이 발생한다 (이하, 이 특징을 「오팔성」으로 표기한다) 와 같은 문제가 발생하는 것을 알 수 있었다. 그 때문에, 나노 입자를 사용하는 것에서 기인하여, 천연 치아의 색조에 가까운 외관을 갖는 것이 어려워졌다.

[0007] 그래서, 본 발명에서는, 소결체가 투광성이 우수하고, 또한 소결체의 오팔성을 억제할 수 있는 지르코니아 조성물, 그것을 사용한 지르코니아 가소체, 및 지르코니아 소결체 그리고 이것들을 간편하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하고, 상기 지르코니아의 평균 입자경 (r1) 이 1 ~ 60 nm 이며, 또한 안정화제의 평균 입자경 (r2) 가 1 ~ 60 nm 이고, CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 0.05° ~ 1.0° 인, 지르코니아 조성물을 소결시킴으로써, 지르코니아 소결체의 구조 규칙성을 저하시키고, 파장 선택적인 반사 및/또는 투과를 억제하며, 고투광성 및 저오팔성을 양립한 지르코니아 소결체가 얻어지는 것을 알아내고, 추가로 검토를 거듭하여 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 즉, 본 발명은, 이하의 발명에 관한 것이다.

[0010] [1] 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하고,

[0011] 상기 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1) 이 1 ~ 60 nm 이며, 또한 상기 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 가 1 ~ 60 nm 이고,

[0012] CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 0.05° ~ 1.0° 인, 지르코니아 조성물.

[0013] [2] 상기 안정화제의 함유율이 상기 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 인, [1] 에 기재된 지르코니아 조성물.

[0014] [3] 상기 안정화제가 이트리아인, [1] 또는 [2] 에 기재된 지르코니아 조성물.

[0015] [4] 상기 지르코니아 입자가 단사정계를 함유하는, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 조성물.

[0016] [5] 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고,

[0017] 상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용 (固溶) 되지 않고, 하기 수식 (1) 로 나타내는 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 이고, 안정화제에서 유래하는 입자에 있어서의 안정화제의 국소적인 존재량이 10 ~ 90 mol% 인, 지르코니아 가소체.

[0018] $$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0019] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 를 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 30° 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

[0020] [6] 상기 안정화제의 함유율이 상기 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 인, [5] 에 기재된 지르코니아 가소체.

[0021] [7] 상기 안정화제가 이트리아인, [5] 또는 [6] 에 기재된 지르코니아 가소체.

[0022] [8] 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서, 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값이 15 미만인, [5] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 가소체.

수학식 1

[0023] $$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^*_{\text{투과}} - a^*_{\text{반사}}\right)^2 + \left(b^*_{\text{투과}} - b^*_{\text{반사}}\right)^2} \quad (2)$$

[0024] (식 중, $a^*_{\text{투과}}$ 및 $b^*_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^*_{\text{반사}}$ 및 $b^*_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

[0025] [9] 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 소결체에 있어서, 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 nm 이상 100 nm 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 가지며, 또한 입자경이 100 nm 를 초과하는 입자를 3 ~ 15 % 함유하는, [5] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 가소체.

[0026] [10] 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서의 ΔL*(W-B) 가 5 이상인, [5] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 가소체.

[0027] [11] 1300 ℃ 에서 120 분 소결하여 제조된 제 1 소결체의 제 1 투광성 ΔL_1*(W-B) 와, 1300 ℃ 에서 10 분 소결하여 제조된 제 2 소결체의 제 2 투광성 ΔL_2*(W-B) 가, 하기 수식 (3) 의 관계를 만족하는, [5] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 가소체.

[0028] $$\Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geqq 0.85 \quad (3)$$

[0029] [12] [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 조성물을 사용하는, 지르코니아 가소체의 제조 방법.

[0030] [13] 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고,

[0031] 상기 안정화제의 함유율이, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 이고, 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서의 ΔL*(W-B) 가 5 이상이고, 또한 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값이 15 미만인, 지르코니아 소결체.

수학식 2

[0032] $$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^*_{\text{투과}} - a^*_{\text{반사}}\right)^2 + \left(b^*_{\text{투과}} - b^*_{\text{반사}}\right)^2} \quad (2)$$

[0033] (식 중, $a^*_{\text{투과}}$ 및 $b^*_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^*_{\text{반사}}$ 및 $b^*_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

[0034] [14] 상기 안정화제가 이트리아인, [13] 에 기재된 지르코니아 소결체.

[0035] [15] 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 nm 이상 100 nm 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 가지며, 또한 입자경이 100 nm 를 초과하는 입자를 3 ~ 15 % 함유하는, [13] 또는 [14] 에 기재된 지르코니아 소결체.

[0036] [16] [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 조성물, 또는 [5] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 지르코니아 가소체를 사용하는, 지르코니아 소결체의 제조 방법.

[0037] [17] 900 ~ 1400 ℃ 에서 소결하는 공정을 포함하는, [16] 에 기재된 지르코니아 소결체의 제조 방법.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따르면, 소결체가 투광성이 우수하고, 또한 소결체의 오팔성을 억제할 수 있는 지르코니아 조성물, 그것을 사용한 지르코니아 가소체, 및 지르코니아 소결체 그리고 이것들을 간편하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0039] 본 발명에 따르면, 오팔성을 억제할 수 있고, 또한 투광성이 우수하기 때문에, 천연 치아의 색조에 보다 가까운 외관을 가질 수 있는 지르코니아 소결체를 제공할 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에 따르면, 이와 같은 지르코니아 소결체를 부여할 수 있는 지르코니아 가소체 및 지르코니아 소결체를 간편하게 제조할 수 있는 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1 은, 실시예 1 에 관련된 지르코니아 조성물의 입경 차트이다.

도 2 는, 실시예 1 에 관련된 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제의 XRD (X-Ray Diffraction) 차트이다.

도 3 은, 실시예 1 에 관련된 지르코니아 가소체의 결정 조직의 조성 분포 (SEM-EDX) 이다.

도 4 는, 비교예 2 에 관련된 지르코니아 가소체의 결정 조직의 조성 분포 (SEM-EDX) 이다.

도 5 는, 실시예 1 및 비교예 2 에 관련된 지르코니아 소결체의 입경 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 본 발명은, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하고, 상기 지르코니아의 평균 입자경 (r1) 이 1 ~ 60 nm 이며, 또한 상기 안정화제의 평균 입자경 (r2) 가 1 ~ 60 nm 이고, CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 0.05° ~ 1.0° 인, 지르코니아 조성물을 포함한다. 그 지르코니아 조성물을 사용함으로써, 저오팔성이며, 또한 투광성이 우수한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다. 또, 본 발명의 지르코니아 조성물을 사용하여 얻어지는 지르코니아 소결체는, 단시간의 소결에 있어서도 투광성이 우수하다.

[0043] 또, 본 발명은, 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되지 않고, 하기 수식 (1) 로 나타내는 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 이고, 안정화제의 국소적인 존재량이 10 ~ 90 mol% 인, 지르코니아 가소체를 포함한다. 그 지르코니아 가소체를 사용함으로써, 투광성이 우수하고, 또한 오팔성이 억제된 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다.

[0044] $$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0045] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 를 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 30° 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

[0046] 이하, 먼저 지르코니아 조성물에 대해서 설명한다.

[0047] [지르코니아 조성물]

[0048] 본 발명의 지르코니아 조성물은, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유한다.

[0049] 지르코니아 입자와 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자는, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 (이하, 「안정화제」라고도 한다.) 의 적어도 일부가 지르코니아에 고용되지 않다는 등의 원하는 특성을 갖는다는 점에서, 따로 따로 준비해서 사용하는 것이 바람직하다. 또, 지르코니아 조성물을 사용하여 얻어지는 소결체에 있어서의 오팔성을 억제한다는 점, 지르코니아 조성물을 사용한 지르코니아 가소체를 단시간에 소결한 경우에도 우수한 투광성을 갖는다는 점에서, 지르코니아 입자는 단사정계를 함유하는 것이 바람직하다.

[0050] 각 입자를 따로 따로 준비해서 사용함으로써, 지르코니아 조성물, 지르코니아 가소체 또는 지르코니아 소결체를 제조하는 공정에 있어서, 다른 제조 공정에 있어서의 기술적 특징과 조합했을 때에 지르코니아 조성물에 있어서의 결정성을 충분히 높일 수 있고, 안정화제가 지르코니아에 고용되어 상전이를 개시하는 것이 안정화제의 주변이 되어, 소결 후의 결정 구조에 있어서, 균일하게 작은 입자로 이루어지는 구조를 취하기 어려워진다. 이에 따라, 지르코니아 소결체의 구조의 규칙성을 저하시키고, 파장 선택적인 반사 및/또는 투과를 억제하며, 고투광성 및 저오팔성을 양립한 지르코니아 소결체가 얻어지는 것으로 추정된다.

[0051] 본 발명의 조성물에 함유되는 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1), 및 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 는, 모두 60 nm 이하이고, 50 nm 이하가 바람직하고, 40 nm 이하가 보다 바람직하고, 35 nm 이하가 더욱 바람직하다. r1 및 r2 가 60 nm 이하임으로써, 소결 후의 결정 조직이 작아져 투광성이 향상된다. 또, r1 및 r2 는, 모두 1 nm 이상이고, 2 nm 이상이 바람직하고, 5 nm 이상이 보다 바람직하고, 10 nm 이상이 더욱 바람직하다. r1 및 r2 가 1 nm 이상임으로써 1 차 입자의 응집이 억제된다.

이것들 중 어느 값의 조합에 의한 범위로 해도 된다. 예를 들어, r1 및 r2 는, 모두 1 ~ 60 nm 이지만, 바람직하게는 2 ~ 50 nm 이고, 보다 바람직하게는 5 ~ 40 nm 이고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 35 nm 이다. r1 및 r2 는, 평균 1 차 입자경이고, 상기 범위를 만족하는 한, 동일해도 되고 상이해도 된다. 상기 평균 1 차 입자경은, 분쇄 후에 측정할 수 있다. 평균 1 차 입자경의 측정 방법은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 높은 배율의 전자 현미경으로 관찰하는 방법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 후기하는 실시예에 기재된 방법을 들 수 있다.

[0052] 어느 실시형태에서는, r2 가 작고, 또한 r1 이 클수록 오팔성이 저하된다는 점에서 바람직하다. 특히, 비율 (r2/r1) 이 0.5 미만인 경우, 오팔성이 저하되는 경향이 있기 때문에, r2 가 작고, 또한 r1 이 큰 것이 바람직하다.

[0053] 한편, r1 과 r2 가 가까운 값인 실시형태에 있어서도, 안정화제의 함유율이 적은 경우, 지르코니아 조성물 중의 안정화제의 존재 빈도가 낮아지고, 결정 조직이 불균일화되어 오팔성을 저하시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0054] r1 과 r2 가 가까운 값인 실시형태란, 예를 들어, 비율 (r2/r1) 이 0.5 ~ 2이고, 안정화제의 함유율이 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2.0 ~ 6.0 mol% 인, 지르코니아 조성물을 들 수 있다. 상기 실시형태에 있어서, 비율 (r2/r1) 은, 0.55 ~ 1.5 여도 된다. 또, 상기 실시형태에 있어서, 안정화제의 함유율은, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2.0 ~ 5.5 mol% 여도 된다.

[0055] 본 발명의 지르코니아 조성물에 함유되는 안정화제 입자의 입자경 분포의 피크의 형상은, 이봉성 피크 (2 개의 피크), 1 개의 피크를 가지며, 또한 숄더부를 갖는 테일링 피크 (예를 들어, 입자경이 작은 측에 피크를 가지며, 입자경이 큰 측에 숄더부를 갖는 테일링 피크), 또는 1 개의 피크를 가지며, 또한 숄더부를 갖는 리딩 피크 (예를 들어, 입자경이 큰 측에 피크를 가지며, 입자경이 작은 측에 숄더부를 갖는 리딩 피크) 가 바람직하다. 또, 상기 평균 입자경 (r2) 의 범위를 만족하는 범위 내에서, 입경이 큰 안정화제일수록 안정화제와 지르코니아가 완전하게 고용되지 않고, 오팔성이 저하된다는 점에서 바람직하다. 안정화제 입자의 입자경 분포는, 후기하는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.

[0056] 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1) 과 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 의 비율 (r2/r1) 은, 오팔성을 억제하는 결정 구조로 하는 관점에서, 0.1 ~ 10 이 바람직하고, 0.2 ~ 6 이 보다 바람직하다. 비율 (r2/r1) 을 0.1 이상으로 함으로써, 지르코니아 입자에 안정화제가 고용되면서 입자 성장하는 범위를 제한할 수 있고, 오팔성을 갖기 어려운 소결체의 결정 입경으로 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 비율 (r2/r1) 을 10 이하로 함으로써, 안정화제가 편재되는 것을 회피하고, 국소적인 입자 성장으로 인한 투광성 ($\Delta L^*(W-B)$) 의 저하를 억제할 수 있으므로 바람직하다.

[0057] 소결이 거의 균일하게 진행되어, 소결 후의 조직이 균일해져 오팔성이 발생하는 것을 방지한다는 점에서, 본 발명의 지르코니아 조성물에 있어서, 상기 안정화제는 지르코니아에 완전하게는 고용되지 않는 것이 바람직하다.

안정화제가 지르코니아에 완전하게는 고용되지 않는다 함은, 안정화제의 적어도 일부가 지르코니아에 고용되지 않는 것을 의미한다. 안정화제의 적어도 일부가 지르코니아에 고용되지 않는 것은, 예를 들어, 지르코니아 조성물을 사용하여 얻어진 CuKα 선에 의한 X 선 회절 (XRD ; X-Ray Diffraction) 패턴에 의해 확인할 수 있다. 지르코니아 조성물의 XRD 패턴에 있어서, 안정화제에서 유래하는 피크가 확인되는 경우, 지르코니아 조성물 중에 있어서 지르코니아에 고용되지 않은 안정화제가 존재하고 있다고 할 수 있다.

[0058] 또, XRD 패턴에 있어서의 안정화제에서 유래하는 피크는, 오팔성을 낮추면서, 소결체의 투광성이 향상되는 결정 조직으로 하는 관점에서, 그 반치폭이 1.0° 이하이고, 0.8° 이하가 바람직하고, 0.6° 이하가 보다 바람직하다.

또, 안정화제의 조성 분포의 관점에서, 반치폭이 0.05° 이상이고, 0.1° 이상이 바람직하고, 0.2° 이상이 보다 바람직하다. 0.05° ~ 1.0° 의 범위 내인 한, 이것들 중 어느 값의 조합에 의한 범위로 해도 된다. 반치폭은, 예를 들어 0.1° ~ 0.8° 가 바람직하고, 0.2° ~ 0.6° 가 보다 바람직하다.

[0059] 상기 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1) 의 범위, 상기 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 의 범위, 및 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭 0.05° ~ 1.0° 을 조합함으로써, 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 을

50 % 이상 98 % 이하로 할 수 있고, 지르코니아 소결체의 ΔL*(W-B) 를 5 이상, 또한 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값을 15 미만으로 할 수 있다.

[0060] 반치폭을 상기 범위로 함으로써, 지르코니아 조성물을 사용한 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 인 경우에, 안정화제에서 유래하는 입자에 있어서의 안정화제의 국소적인 존재량을 원하는 범위로 조정하고, 그 지르코니아 가소체를 소결한 후의 지르코니아 소결체에 있어서, 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값을 15 미만으로 할 수 있다.

[0061] 여기서, 본 명세서에 있어서의 반치폭이란, CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 패턴에 있어서의 안정화제에서 유래하는 피크 강도의 절반의 위치에서의 피크의 폭(단위 : °) 으로 한다. 반치폭의 측정 조건으로서는, 예를 들어 후기하는 실시예에 기재된 측정 조건을 사용할 수 있다.

[0062] 본 발명의 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제의 함유율은, 지르코니아(산화지르코늄 (IV) ; ZrO_2) 와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 mol% 이상인 것이 바람직하고, 3 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 mol% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 2 mol% 이상인 경우, 소결체가 내포하는 결정형에 입방정계가 많아져 투광성이 향상된다는 점에서 바람직하다.

[0063] 또, 상기 안정화제의 함유율은, 9 mol% 이하인 것이 바람직하고, 8.5 mol% 이하인 것이 보다 바람직하고, 8 mol% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 9 mol% 이하인 경우, 내포하는 결정계에 있어서의 입방정계의 비율이 지나치게 많지 않고, 입자 성장을 억제하기 쉽고, 결정 조직이 지나치게 커지지 않으며, 투광성의 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0064] 상기 안정화제의 함유율은, 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 예를 들어, 상기 안정화제의 함유율은, 2 ~ 9 mol% 가 바람직하고, 3 ~ 8 mol% 가 보다 바람직하다.

[0065] 상기 안정화제는, 부분 안정화 지르코니아를 형성할 수 있는 것이 바람직하다. 그 안정화제로서는, 예를 들어, 산화칼슘 (CaO), 산화마그네슘 (MgO), 이트리아 (Y_2O_3), 산화세륨 (CeO_2), 산화스칸듐 (Sc_2O_3), 산화니오브 (Nb_2O_5), 산화란탄 (La_2O_3), 산화에르븀 (Er_2O_3), 산화프라세오디뮴 (Pr_6O_{11}, Pr_2O_3), 산화사마륨 (Sm_2O_3), 산화유로퓸 (Eu_2O_3) 및 산화툴륨 (Tm_2O_3) 등의 산화물을 들 수 있으며, 상기한 소정의 반치폭 등의 구성과 조합하여, 단시간의 소결에 있어서도 소결체가 투광성이 우수하다는 점에서, 이트리아가 바람직하다.

[0066] 상기 조성물 전체에 있어서의 안정화제의 함유율은, 일반적인 분석 방법에 의해 정량할 수 있다. 예를 들어, 유도 결합 플라즈마 (ICP) 발광 분광 분석, 형광 X 선 분석 (XRF), 주사형 전자 현미경에 부수된 에너지 분산형 또는 파장 분산형의 X 선 분석 (SEM-EDX 또는 SEM-WDX) 등을 들 수 있다.

[0067] 본 발명의 지르코니아 조성물은, 필요에 따라 착색제 (안료, 복합 안료 및 형광제를 포함한다), 알루미나 (Al_2O_3), 산화티탄 (TiO_2), 실리카 (SiO_2) 등의 첨가제 (상기 안정화제를 제외한다) 를 포함할 수 있다. 이들 성분은 1 종 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0068] 상기 안료로서는, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, Sn, Sb, Bi, Ce, Sm, Eu, Gd, 및 Er 의 군에서 선택되는 적어도 1 개의 원소의 산화물을 들 수 있다.

[0069] 상기 복합 안료로서는, 예를 들어 $(Zr,V)O_2$, $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, $(Ni,Co,Fe)(Fe,Cr)_2O_4 \cdot ZrSiO_4$, $(Co,Zn)Al_2O_4$ 등을 들 수 있다.

[0070] 본 발명의 지르코니아 조성물은, 형광제를 함유하고 있어도 된다. 지르코니아 조성물이 형광제를 함유함으로써, 지르코니아 소결체가 형광성을 갖는다. 형광제의 종류에 특별히 제한은 없으며, 어느 파장의 광으로 형광을 발할 수 있는 것 중 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 이와 같은 형광제로서는 금속 원소를 함유하는 것을 들 수 있다. 당해 금속 원소로서는, 예를 들어 Ga, Bi, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm 등을 들 수 있다. 형광제는 이들 금속 원소 중 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 함유하고 있어도 된다. 이들 금속 원소 중에서도, Ga, Bi, Eu, Gd, Tm 이 바람직하고, Bi, Eu 가 보다 바람직하다.
형광제로서는, 예를 들어 상기 금속 원소의 산화물, 수산화물, 아세트산염, 질산염 등을 들 수 있다.

[0071] 또, 형광제는, Y_2SiO_5 : Ce, Y_2SiO_5 : Tb, $(Y,Gd,Eu)BO_3$, Y_2O_3 : Eu, YAG : Ce, $ZnGa_2O_4$: Zn, $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu 등이어도 된다.

[0072] 지르코니아 조성물에 있어서의 형광제의 함유율에 특별히 제한은 없으며, 형광제의 종류 또는 지르코니아 소결체의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 치과용 보철물로서 바람직하게 사용할 수 있다는 등의 관점에서, 지르코니아 조성물에 함유되는 지르코니아 100 질량% 에 대하여, 형광제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 0.001 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.005 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 형광제의 함유율은, 형광제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 함유율이 상기 하한 이상임으로써, 인간의 천연 치아와 비교해도 형광성이 떨어지지 않고, 또한 당해 함유율이 상기 상한 이하임으로써, 투광성 및 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있다.

[0073] 본 발명의 지르코니아 조성물은 바인더를 함유해도 된다. 바인더로서는, 예를 들어, 폴리비닐알코올, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴계 바인더, 왁스계 바인더, 폴리비닐부티랄, 폴리메타크릴산메틸, 에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 본 발명의 지르코니아 조성물에 있어서의 바인더의 함유율은, 투광성을 향상시키기 위해서, 지르코니아 100 질량% 에 대하여 10 질량% 이하가 바람직하고, 5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 3 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0074] [지르코니아 조성물의 제조 방법]

[0075] 본 발명의 지르코니아 조성물은, 지르코니아 입자를 제조하는 공정, 안정화제 입자를 제조하는 공정, 및 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 제조하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 이하에 있어서, 지르코니아 입자의 양이 안정화제 입자의 양에 비해서 충분히 많다는 점에서, 지르코니아 입자와 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하는 입자를 「지르코니아계 입자」라고 칭한다.

[0076] · 지르코니아 입자 및 안정화제 입자의 제조 방법

[0077] 본 발명의 지르코니아 조성물에 함유되는 지르코니아 입자의 조제 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 거친 입자를 분쇄 내지 해쇄하여 미분화하는 브레이크다운 프로세스, 원자 내지 이온으로부터 핵 형성 및 성장 과정에 의해 합성하는 빌딩업 프로세스 등을 채용할 수 있다. 이하에, 지르코니아 입자의 조제 방법에 대해서 예로 들어 설명한다. 지르코니아 입자의 조제 방법은, 특별히 기재되는 경우를 제외하고, 안정화제 입자의 조제 방법에 대해서도 동일하게 사용할 수 있다.

[0078] 브레이크다운 프로세스는, 예를 들어 볼 밀이나 비드 밀 등으로 분쇄함으로써 수행할 수 있다. 브레이크다운 프로세스는, 지르코니아 입자의 제조 방법으로서 사용할 수 있다. 한편, 안정화제 입자의 제조 방법으로는, 이트리아의 결정성을 높이고, 안정화제 유래의 피크의 반치폭을 원하는 범위로 조정하기 쉽다는 점에서, 브레이크다운 프로세스가 바람직하다. 브레이크다운 프로세스에서는, 안정화제 입자를 분쇄하여, 원하는 평균 입자경의 입자를 얻을 수 있다. 분쇄에는, 미소 사이즈의 분쇄 미디어를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 100 ㎛ 이하의 분쇄 미디어를 사용하는 것이 바람직하다.

[0079] 또, 원하는 $\Delta L^{*}(W-B)$ 를 얻기 위해서, r1 및 r2 를 조정하는 관점에서, 거친 입자를 분쇄 후, 얻어진 지르코니아 입자를 분급하는 것이 바람직하다. 분급에는, 공지된 방법 및 장치를 사용할 수 있다. 공지된 방법으로는, 예를 들어, 입경에 의존한 분산성에서 기인하는 침강 속도의 차이를 이용하여 물체질 (water-sieving)(물거름) 해도 되고, 그것을, 원심 분리기를 사용하여 침강을 가속해도 된다. 공지된 장치로서는, 예를 들어, 다공질막 (100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터 등), 분급 장치 (습식 분급 장치, 건식 분급 장치) 등을 들 수 있다.

[0080] 특히, 안정화제 입자의 제조 방법으로는, 지르코니아 조성물의 결정성을 높이기 쉽고, XRD 패턴에 있어서의 안정화제 유래의 피크의 반치폭을 본 발명의 원하는 범위로 조정하기 쉽다는 점에서, 고체의 안정화제 (예를 들어, 이트리아) 를 원료로 사용하는 것이 바람직하다.

[0081] 한편, 빌딩업 프로세스로서는, 예를 들어, 증기압이 높은 금속 이온의 산소산염 또는 유기 금속 화합물을 기화시키면서 열 분해시켜 산화물을 석출시키는 기상 열 분해법 ; 증기압이 높은 금속 화합물의 기체와 반응 가스의 기상 화학 반응에 의해 합성을 실시하는 기상 반응법 ; 원료를 가열하여 기화시키고, 소정 압력의 불활성 가스 중에서 급랭시킴으로써 증기를 미립자상으로 응축시키는 증발 농축법 ; 용액을 작은 액적으로서 냉각 고화시켜 분말로 하는 용액법 ; 용매를 증발시켜 액중 농도를 높이고 과포화 상태로 하여 석출시키는 용매 증발법 ; 침전제와의 반응이나 가수 분해에 의해 용질 농도를 과포화 상태로 하고, 핵 생성-성장 과정을 거쳐 산화물이나 수산화물 등의 난용성 화합물을 석출시키는 침전법 등을 들 수 있다.

[0082] 침전법은 또한, 화학 반응에 의해 침전제를 용액 내에서 생성시켜, 침전제 농도의 국소적 불균일을 없애는 균일 침전법 ; 액 중에 공존하는 복수의 금속 이온을 침전제의 첨가에 의해 동시에 침전시키는 공침법 ; 금속염 용액, 금속 알콕사이드 등의 알코올 용액으로부터 가수 분해에 의해 산화물 또는 수산화물을 얻는 가수 분해법 ; 고온 고압의 유체로부터 산화물 또는 수산화물을 얻는 솔보써멀 합성법 등으로 세별되고, 솔보써멀 합성법은, 물을 용매로서 사용하는 수열 합성법, 물이나 이산화탄소 등의 초임계 유체를 용매로서 사용하는 초임계 합성법 등으로 더욱 세별된다.

[0083] 또, 본 발명에서는, 지르코니아 입자 및 안정화제 입자에 대해서, 각각의 입자가 원하는 평균 입자경 (r1 및 r2) 를 갖는다는 점에서, 지르코니아와 안정화제를 사용한 공침법을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0084] 또한, 안정화제 입자 (예를 들어, 이트리아 입자) 는, 지르코니아 조성물의 결정성을 높인다는 점에서, 액상에서 제조하지 않는 것이 바람직하다. 안정화제 입자를 액상에서 제조한 경우, 결정성을 충분히 높일 수 없고, XRD 패턴에 있어서의 안정화제 유래의 피크의 반치폭을 본 발명의 원하는 범위로 할 수 없게 된다.

[0085] 어느 빌딩업 프로세스에 대해서도, 보다 미세한 지르코니아 입자를 얻기 위해서 석출 속도를 빠르게 하는 것이 바람직하다. 또, 원하는 $\Delta L^{*}(W-B)$ 및 직선광 투과율이 얻어진다는 점에서, 얻어진 지르코니아 입자를 분급하는 것이 바람직하다. 분급에는, 공지된 방법 및 장치를 사용할 수 있다. 공지된 장치로서는, 예를 들어 다공질막 (100 ㎚ 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터 등), 분급 장치 (습식 분급 장치, 건식 분급 장치) 등을 들 수 있다.

[0086] 빌딩업 프로세스에 있어서의 지르코늄원 (源) 으로서는, 예를 들어, 질산염, 아세트산염, 염화물, 알콕사이드 등을 사용할 수 있다. 지르코늄원으로서는, 구체적으로는 옥시염화지르코늄, 아세트산지르코늄, 질산지르코닐 등을 들 수 있다.

[0087] 지르코니아 입자는, 빌딩업 프로세스 등의 방법으로 제조된 경우에 지르코니아 입자의 평균 입자경이 원하는 범위에 있는 한, 건조 처리를 실시하지 않고, 지르코니아 입자를 함유하는 슬러리의 형태로 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 제조하는 공정에 사용해도 된다. 상기 지르코니아 입자를 함유하는 슬러리의 조제 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 상기한 브레이크다운 프로세스나 빌딩업 프로세스를 거쳐 얻어지는 것이어도 되고, 시판되는 것이어도 된다.

[0088] 본 발명의 지르코니아 조성물의 제조 방법은, 예를 들어, 분쇄 공정을 거침으로써, 평균 입자경 (r1 및 r2) 를 제어할 수 있다. 지르코니아와 안정화제를 개별적으로 분쇄하여, 원하는 평균 입자경 (r1 및 r2) 를 갖는 지르코니아 입자 및 안정화제 입자로 해도 된다. 동시에 분쇄하는 경우, 분쇄의 에너지에 의해 안정화제의 고용이 진행되는 경우도 있기 때문에, 혼합 및 분쇄의 횟수가 적은 제조 방법일수록 바람직하다. 분쇄의 방법에 특별히 한정은 없지만, 볼 밀, 비드 밀 등의 미디어 분쇄, 습식 JET 또는 건식 JET 분쇄 등의 미디어리스 분쇄여도 된다.

[0089] 상기와 같이 지르코니아 입자 및 안정화제 입자에 대해서, 각각의 입자가 원하는 평균 입자경 (r1 및 r2) 를 갖도록, 제조 방법의 차이에 따라 분급, 분쇄 등에 의해 제어할 수 있다.

[0090] 분쇄 공정에 있어서, 분쇄 효율을 높이고, 고용을 억제하기 위해서, 첨가제를 추가해도 된다. 첨가제에는 분산제, 유화제, 소포제, 가소제 등을 들 수 있다.

[0091] 분산제로서는, 예를 들어, 폴리카르복실산암모늄 (시트르산삼암모늄 등), 폴리아크릴산암모늄, 아크릴 공중합체 수지, 아크릴산에스테르 공중합체, 폴리아크릴산, 벤토나이트, 카르복시메틸셀룰로오스, 아니온계 계면 활성제 (예를 들어, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르인산에스테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르인산에스테르 등등), 비이온계 계면 활성제, 올레인글리세리드, 아민계 계면 활성제, 올리고당 알코올 등을 들 수 있다.

[0092] 유화제로서는, 예를 들어, 알킬에테르, 페닐에테르, 소르비탄 유도체, 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0093] 소포제로서는, 예를 들어, 알코올, 폴리에테르, 폴리에틸렌글리콜, 실리콘, 왁스 등을 들 수 있다.

[0094] 가소제로서는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 글리세린, 프로필렌글리콜, 디부틸프탈산 등을 들 수 있다.

[0095] · 지르코니아계 입자를 함유하는 분말의 제조 방법

[0096] 지르코니아계 입자를 함유하는 분말 (혼합 분말) 은, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 혼합함으로써 얻어진다. 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안

정화제 입자를 혼합하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 습식 혼합, 건식 혼합 등을 들 수 있다. 상기한 바와 같이, 지르코니아 입자는, 지르코니아 입자를 함유하는 슬러리의 형태여도 되고, 안정화제 입자는, 안정화제 입자를 함유하는 슬러리의 형태여도 된다. 그래서, 어느 실시형태로서는, 지르코니아 입자를 함유하는 슬러리와, 안정화제 입자를 함유하는 슬러리를 혼합하여, 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 얻은 후, 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 건조시킴으로써 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 얻는 방법 ; 지르코니아 입자 (분말) 와, 안정화제 입자를 함유하는 슬러리를 혼합하여, 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 얻은 후, 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 건조시킴으로써 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0097] 지르코니아계 입자를 함유하는 분말의 조제 방법에 특별히 제한은 없으며, 보다 균일하고 물성이 우수한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 지르코니아계 입자를 함유하는 분말은, 상기한 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 건조시킴으로써 얻는 것이 바람직하다. 여기서 건조에 제공되는 당해 슬러리는, 형광제 및/또는 착색제 및/또는 투광성 조정제를 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0098] 당해 건조의 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 분무 건조 (스프레이 드라이), 초임계 건조, 동결 건조, 열풍 건조, 감압 건조 등을 채용할 수 있다. 이 중, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 분무 건조, 초임계 건조 및 동결 건조 중 어느 것이 바람직하고, 분무 건조 및 초임계 건조 중 어느 것이 보다 바람직하고, 분무 건조가 더욱 바람직하다.

[0099] 건조에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리는, 분산매가 물인 슬러리여도 되지만, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 유기 용제 등, 물 이외의 분산매의 슬러리인 것이 바람직하다.

[0100] 유기 용제로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-2-프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 글리세린 등의 알코올 ; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 ; 테트라하이드로푸란, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 1,4-디옥산, 디메톡시에탄 등의 에테르 (프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (통칭 「PGMEA」) 등의 변성 에테르류 (바람직하게는 에테르 변성 에테르류 및/또는 에스테르 변성 에테르류, 보다 바람직하게는 에테르 변성 알킬렌글리콜류 및/또는 에스테르 변성 알킬렌글리콜류) 를 포함한다) ; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르 ; 헥산, 톨루엔 등의 탄화수소 ; 클로로포름, 사염화탄소 등의 할로겐화 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 생체에 대한 안전성과 제거 용이성의 쌍방을 감안하면, 유기 용제는 수용성 유기 용제인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 에탄올, 2-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 2-에톡시에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)에탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 아세톤, 테트라하이드로푸란이 보다 바람직하다.

[0101] 또한 특히 분무 건조를 채용하는 경우에 있어서, 건조에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리의 분산매가, 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력이 50 mN/m 이하인 액체를 포함하는 경우, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다. 이와 같은 관점에서, 상기 액체의 표면 장력은, 40 mN/m 이하인 것이 바람직하고, 30 mN/m 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력은, 예를 들어, Handbook of Chemistry and phisics 에 기재된 값을 사용할 수 있으며, 이것에 기재가 없는 액체에 대해서는, 국제 공개공보 제2014/126034호에 기재된 값을 사용할 수 있다. 이것들 중 어느 것에도 기재가 없는 액체에 대해서는, 공지된 측정 방법에 의해 구할 수 있으며, 예를 들어 행잉 휠법, Wilhelmy 법 등으로 측정할 수 있다. 25 ℃ 에 있어서의 표면 장력은, 쿄와 계면 과학 주식회사 제조의 자동 표면 장력계 「CBVP-Z」, 또는 KSV INSTRUMENTS LTD 사 제조의 「SIGMA702」를 사용하여 측정하는 것이 바람직하다.

[0103] 상기 액체로서는 상기 표면 장력을 갖는 유기 용제를 사용할 수 있다. 당해 유기 용제로서는, 상기한 것 중 상기 표면 장력을 갖는 것을 사용할 수 있지만, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 메탄올, 에탄올, 2-메톡시에탄올, 1,4-디옥산, 2-에톡시에탄올 및 2-(2-에톡시에톡시)에탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하고, 메탄올, 에탄올, 2-에톡시에탄올 및 2-(2-에톡시에톡시)에탄올로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 보다 바람직하다.

[0104] 분산매에 있어서의 상기 액체의 함유율은, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람

직하고, 95 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 99 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0105] 물 이외의 분산매의 슬러리는, 분산매가 물인 슬러리 (이하, 「물 슬러리」라고도 칭한다.) 에 대해 분산매를 치환함으로써 얻을 수 있다. 분산매의 치환 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 분산매가 물인 슬러리에 물 이외의 분산매 (유기 용제 등) 를 첨가한 후, 물을 증류 제거하는 방법을 채용할 수 있다. 물의 증류 제거에 있어서는, 물 이외의 분산매의 일부 또는 전부가 모두 증류 제거되어도 된다. 당해 물 이외의 분산매의 첨가 및 물의 증류 제거는 복수 회 반복해도 된다. 또, 분산매가 물인 슬러리에 물 이외의 분산매를 첨가한 후, 분산질을 침전시키는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 분산매가 물인 슬러리에 대해 분산매를 특정한 유기 용제로 치환한 후, 추가로 다른 유기 용제로 치환해도 된다.

[0106] 또한, 형광제는, 분산매를 치환한 후에 첨가해도 되지만, 보다 균일하고 물성이 우수한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 분산매를 치환하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 마찬가지로, 슬러리에 착색제 및/또는 투광성 조정제를 함유시키는 경우에는, 분산매를 치환한 후에 첨가해도 되지만, 보다 균일하고 물성이 우수한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 분산매를 치환하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0107] 건조에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리는, 환류 처리, 수열 처리 등의 열이나 압력에 의한 분산 처리가 실시된 것이어도 된다. 또, 건조 공정에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리는, 롤 밀, 콜로이드 밀, 고압 분사식 분산기, 초음파 분산기, 진동 밀, 유성 밀, 비드 밀 등에 의한 기계적 분산 처리가 실시된 것이어도 된다. 상기 각 처리는, 1 개만을 채용해도 되고, 2 종 이상을 채용해도 된다.

[0108] 건조에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리는, 바인더, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 다른 성분 (특히 바인더, 분산제, 소포제 등) 을 함유함으로써, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있는 경우가 있다.

[0109] 분산제, 유화제 및 소포제로서는, 상기한 지르코니아 입자의 제조 방법의 분쇄 공정에 있어서의 첨가제에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0110] pH 조정제로서는, 예를 들어, 암모니아, 암모늄염 (수산화테트라메틸암모늄 등의 수산화암모늄을 포함한다), 알칼리 금속염, 알칼리 토금속염 등을 들 수 있다.

[0111] 윤활제로서는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬레이트에테르, 왁스 등을 들 수 있다.

[0112] 건조에 제공되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리에 있어서의 수분량은, 건조 시에 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 3 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 수분량은, 칼피셔 수분량계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0113] 상기 각 건조 방법에 있어서의 건조 조건에 특별히 제한은 없으며, 공지된 건조 조건을 적절히 채용할 수 있다. 또한, 분산매로서 유기 용제를 사용하는 경우에는, 건조 시의 폭발 리스크를 낮추기 위해서, 불연성 기체의 존재 하에 건조를 실시하는 것이 바람직하고, 질소의 존재 하에 건조를 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[0114] 초임계 건조시키는 경우에 있어서의 초임계 유체에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 물, 이산화탄소 등을 사용할 수 있지만, 입자끼리의 응집을 억제할 수 있고, 보다 치밀한 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다는 점 등에서, 초임계 유체는 이산화탄소인 것이 바람직하다.

[0115] 상기와 같이 하여 얻어진 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을, 지르코니아 입자와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제 입자를 함유하는 지르코니아 조성물로서 사용할 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 지르코니아 조성물은 성형 공정을 거쳐, 성형체로 해도 된다.

[0116] 성형체는, 지르코니아계 입자를 함유하는 분말에 외력을 가하여 성형된 것으로, 소성 전의 것이기 때문에, 네킹 (고착) 되어 있지 않은 것을 의미한다.

[0117] 당해 성형 공정의 종류에 특별히 제한은 없지만, 본 발명의 지르코니아 성형체, 나아가서는 본 발명의 지르코니아 가소체 및 지르코니아 소결체를 용이하게 얻을 수 있다는 점 등에서, 당해 성형 공정은,

[0118] (i) 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 슬립 캐스팅하는 공정 ;

[0119] (ii) 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 겔 캐스팅하는 공정 ;

[0120] (iii) 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 프레스 성형하는 공정 ;

[0121] (iv) 지르코니아계 입자 및 수지를 함유하는 조성물을 성형하는 공정 ; 및

[0122] (v) 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물을 중합시키는 공정 ;

[0123] 중 적어도 어느 것인 것이 바람직하고, 지르코니아계 입자와 폴리올과 바인더를 성형하여 지르코니아 성형체를 얻는 성형 공정을 갖는 방법인 것이 바람직하다.

[0124] (i) 슬립 캐스팅

[0125] 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 슬립 캐스팅하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 슬립 캐스팅의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 형 (型) 에 흘려 넣은 후에 건조시키는 방법을 채용할 수 있다.

[0126] 사용되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리에 있어서의 분산매의 함유율은, 슬러리의 형으로의 흘려 넣기가 용이함과 함께, 건조에 다대한 시간이 걸리는 것을 방지할 수 있고, 형의 사용 횟수도 증가시킬 수 있다는 점 등에서, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0127] 슬러리의 형으로의 흘려 넣기는 상압 하에 실시해도 되지만, 가압 조건 하에서 실시하는 것이 생산 효율의 관점에서 바람직하다. 슬립 캐스팅에 사용되는 형의 종류에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 석고, 수지, 세라믹스 등으로 이루어지는 다공질형 등을 사용할 수 있다. 수지나 세라믹스로 이루어지는 다공질형은 내구성 면에서 우수하다.

[0128] 슬립 캐스팅에 사용되는 상기 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리는, 상기한 바와 같은 바인더, 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0129] (ii) 겔 캐스팅

[0130] 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리를 겔 캐스팅하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 겔 캐스팅의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 지르코니아 입자 및 형광제를 함유하는 슬러리를 형 내에서 겔화시키거나 하여 부형된 습윤체를 얻은 후에, 이것을 건조시키는 방법을 채용할 수 있다.

[0131] 사용되는 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리에 있어서의 분산매의 함유율은, 건조에 다대한 시간이 걸리는 것을 방지할 수 있고, 건조 시에 있어서의 크랙의 발생도 억제할 수 있는 점 등에서, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0132] 상기 겔화는, 예를 들어, 겔화제의 첨가에 의해 실시해도 되고, 중합성 단량체를 첨가 후에 이것을 중합시킴으로써 실시해도 된다. 사용되는 형의 종류에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 석고, 수지, 세라믹스 등으로 이루어지는 다공질 형이나, 금속, 수지 등으로 이루어지는 무공질 형 등을 사용할 수 있다.

[0133] 겔화제의 종류에 제한은 없으며, 예를 들어 수용성 겔화제를 사용할 수 있고, 구체적으로는, 아가로오스, 젤라틴 등을 바람직하게 사용할 수 있다. 겔화제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 겔화제의 사용량은, 소결 시의 크랙의 발생을 억제하는 등의 관점에서, 겔화제가 배합된 후의 슬러리의 질량에 기초하여 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0134] 또한 중합성 단량체의 종류에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 10-하이드록시데실(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 에리트리톨모노(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다. 중합성 단량체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0135] 중합성 단량체의 사용량은, 소결 시의 크랙의 발생을 억제하는 등의 관점에서, 중합성 단량체가 배합된 후의 슬러리의 질량에 기초하여 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1 질량%

이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0136] 중합성 단량체의 중합에 의해 겔화를 실시하는 경우에 있어서, 당해 중합은 중합 개시제를 사용하여 실시하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 종류에 특별히 제한은 없지만, 광 중합 개시제가 특히 바람직하다. 광 중합 개시제로서는, 일반 공업계에서 사용되고 있는 광 중합 개시제에서 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 그 중에서도 치과 용도에 사용되고 있는 광 중합 개시제가 바람직하다.

[0137] 구체적인 광 중합 개시제로서는, 예를 들어, (비스)아실포스핀옥사이드류 (염을 포함한다), 티오크산톤류 (제4급 암모늄염 등의 염을 포함한다), 케탈류, α-디케톤류, 쿠마린류, 안트라퀴논류, 벤조인알킬에테르 화합물류, α-아미노케톤계 화합물 등을 들 수 있다. 광 중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 이들 광 중합 개시제 중에서도, (비스)아실포스핀옥사이드류 및 α-디케톤류로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 자외 영역 (근자외 영역을 포함한다) 및 가시광 영역의 쌍방에서 중합 (겔화) 을 실시할 수 있으며, 특히, Ar 레이저, He-Cd 레이저 등의 레이저 ; 할로겐 램프, 크세논 램프, 메탈 할라이드 램프, 발광 다이오드 (LED), 수은등, 형광등 등의 조명 등 중 어느 광원을 사용해도 충분히 중합 (겔화) 을 실시할 수 있다.

[0138] 상기 (비스)아실포스핀옥사이드류 중, 아실포스핀옥사이드류로서는, 예를 들어, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드 (통칭「TPO」), 2,6-디메톡시벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디클로로벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일메톡시페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀옥사이드, 2,3,5,6-테트라메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 벤조일디(2,6-디메틸페닐)포스포네이트, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀옥사이드의 나트륨염, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드의 칼륨염, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드의 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0139] 상기 (비스)아실포스핀옥사이드류 중, 비스아실포스핀옥사이드류로서는, 예를 들어, 비스(2,6-디클로로벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-4-프로필페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디클로로벤조일)-1-나프틸포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,5-디메틸페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 비스(2,3,6-트리메틸벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드 등을 들 수 있다. 또한, 일본 공개특허공보 2000-159621호에 기재되어 있는 화합물 등을 사용할 수도 있다.

[0140] 이들 (비스)아실포스핀옥사이드류 중에서도, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일메톡시페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀옥사이드의 나트륨염이 바람직하다.

[0141] α-디케톤류로서는, 예를 들어, 디아세틸, 벤질, 캄퍼퀴논, 2,3-펜타디온, 2,3-옥타디온, 9,10-페난트렌퀴논, 4,4'-옥시벤질, 아세나프텐퀴논 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도, 특히 가시광 영역의 광원을 사용하는 경우 등에 있어서 캄퍼퀴논이 바람직하다.

[0142] 겔 캐스팅에 사용되는 상기 지르코니아계 입자를 함유하는 슬러리에 대해서도, 슬립 캐스팅에 사용되는 슬러리와 마찬가지로, 상기한 바와 같은 바인더, 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0143] 부형된 습윤체를 건조시킬 때의 건조 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 자연 건조, 열풍 건조, 진공 건조, 유전 가열 건조, 유도 가열 건조, 항온 항습 건조 등을 들 수 있다. 이것들은 1 종만 채용해도 되고, 2 종 이상을 채용해도 된다. 이것들 중에서도 건조 시에 있어서의 크랙의 발생을 억제할 수 있는 점 등에서, 자연 건조, 유전 가열 건조, 유도 가열 건조, 항온 항습 건조가 바람직하다.

[0144] (iii) 프레스 성형

[0145] 지르코니아계 입자를 함유하는 분말을 프레스 성형하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 프레스 성형의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 공지된 프레스 성형기를 사용하여 실시할 수 있다. 프레스 성형의 구체적인 방법으로는, 예를 들어 1 축 프레스 등을 들 수 있다. 또, 얻어지는 지르코니아 성형체의 밀도를 높이기 위해, 1 축 프레스한 후에 냉간 등방압 가압 (CIP) 처리를 추가로 실시하는 것이 바람직하다.

[0146] 프레스 성형에 사용되는 상기 지르코니아계 입자를 함유하는 분말은, 상기한 바와 같은 바인더, 가소제,

분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다. 이들 성분은 분말을 조제할 때에 배합되어도 된다.

[0147] (iv) 수지를 함유하는 조성물의 성형

[0148] 지르코니아계 입자 및 수지를 함유하는 조성물을 성형하는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 당해 조성물을 성형하기 위한 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 사출 성형, 주형 성형, 압출 성형 등을 채용할 수 있다. 또, 당해 조성물을 열 용해법 (FDM) 으로 조형하는 방법, 잉크젯법, 분말/바인더 적층법 등의 적층 조형법 (3D 프린팅 등) 을 채용해도 된다. 이들 성형 방법 중에서도, 사출 성형 및 주형 성형이 바람직하고, 사출 성형이 보다 바람직하다.

[0149] 상기 수지의 종류에 특별히 제한은 없으며 바인더로서 기능하는 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 당해 수지의 구체예로서는, 예를 들어, 파라핀 왁스, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌아세트산비닐 공중합체, 폴리스티렌, 어택틱 폴리프로필렌, 메타크릴 수지, 스테아르산 등의 지방산 등을 들 수 있다. 이들 수지는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

[0150] 상기 지르코니아계 입자 및 수지를 함유하는 조성물은, 상기한 바와 같은 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0151] (v) 중합성 단량체를 함유하는 조성물의 중합

[0152] 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물을 중합시킴으로써, 당해 조성물 중의 중합성 단량체가 중합되어 조성물을 경화시킬 수 있다. 당해 중합시키는 공정을 갖는 방법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서, 그 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, (a) 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물을 형 내에서 중합시키는 방법 ; (b) 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물을 사용하는 광 조형 (스테레오 리소그래피 ; SLA) 법 등을 채용할 수 있다. 이것들 중에서도, (b) 의 광 조형법이 바람직하다. 광 조형법에 따르면, 최종적으로 얻어지는 지르코니아 소결체에 있어서의 원하는 형상에 대응한 형상을 지르코니아 성형체의 제조 시점에서 부여할 수 있다. 그래서, 특히 본 발명의 지르코니아 소결체를 치과용 보철물 등의 치과 재료로서 사용하는 경우 등에 있어서, 당해 광 조형법이 바람직한 경우가 있다.

[0153] 상기 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물에 있어서의 중합성 단량체의 종류에 특별히 제한은 없으며, 단관능성의 (메트)아크릴레이트, 단관능성의 (메트)아크릴아미드 등의 단관능성의 중합성 단량체, 및 2 관능성의 방향족 화합물, 2 관능성의 지방족 화합물, 3 관능성 이상의 화합물 등의 다관능성의 중합성 단량체 중 어느 것이어도 된다. 중합성 단량체는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 사용해도 된다. 이것들 중에서도, 특히 광 조형법을 채용하는 경우 등에 있어서, 다관능성의 중합성 단량체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0154] 단관능성의 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 6-하이드록시헥실(메트)아크릴레이트, 10-하이드록시데실(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 에리트리톨모노(메트)아크릴레이트 등의 수산기를 갖는 (메트)아크릴레이트 ; 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트, 이소프로필(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, sec-부틸(메트)아크릴레이트, t-부틸(메트)아크릴레이트, 이소부틸(메트)아크릴레이트, n-헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트, 세틸(메트)아크릴레이트, 스테아릴(메트)아크릴레이트 등의 알킬(메트)아크릴레이트 ; 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 이소보르닐(메트)아크릴레이트 등의 지환식 (메트)아크릴레이트 ; 벤질(메트)아크릴레이트, 페닐(메트)아크릴레이트 등의 방향족기 함유 (메트)아크릴레이트 ; 2,3-디브로모프로필(메트)아크릴레이트, 3-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 11-(메트)아크릴로일옥시운데실트리메톡시실란 등의 관능기를 갖는 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0155] 단관능성의 (메트)아크릴아미드로서는, 예를 들어, (메트)아크릴아미드, N-(메트)아크릴로일모르폴린, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디-n-프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디-n-부틸(메트)아크릴아미드, N,N-디-n-헥실(메트)아크릴아미드, N,N-디-n-옥틸(메트)아크릴아미드, N,N-디-2-에틸헥실(메트)아크릴아미드, N-하이드록시에틸(메트)아크릴아미드, N,N-비스(2-하이드록시에틸)(메트)아크릴아미드 등을 들 수 있다.

[0156] 이들 단관능성의 중합성 단량체 중에서도, 중합성이 우수하다는 점에서, (메트)아크릴아미드가 바람직하고, N-

(메트)아크릴로일모르폴린, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, N,N-디에틸(메트)아크릴아미드가 보다 바람직하다.

[0157] 2 관능성의 방향족 화합물로서는, 예를 들어, 2,2-비스((메트)아크릴로일옥시페닐)프로판, 2,2-비스[4-(3-아크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐]프로판 (통칭「Bis-GMA」), 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시테트라에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시펜타에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시디프로폭시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시에톡시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시디에톡시페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2-(4-(메트)아크릴로일옥시디프로폭시페닐)-2-(4-(메트)아크릴로일옥시트리에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시프로폭시페닐)프로판, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시이소프로폭시페닐)프로판, 1,4-비스(2-(메트)아크릴로일옥시에틸)피로멜리테이트 등의 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 중합성 및 얻어지는 지르코니아 성형체의 기계적 강도가 우수하다는 점에서, Bis-GMA, 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판이 바람직하다. 2,2-비스(4-(메트)아크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판 중에서도, 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시폴리에톡시페닐)프로판 (에톡시기의 평균 부가 몰수 : 2.6, 통칭「D-2.6E」) 이 바람직하다.

[0158] 2 관능성의 지방족 화합물로서는, 예를 들어, 글리세롤디(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 2-에틸-1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메트)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메트)아크릴레이트, 1,2-비스(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로폭시)에탄, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌비스(2-카르바모일옥시에틸)디메타크릴레이트 (통칭「UDMA」) 등의 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 중합성 및 얻어지는 지르코니아 성형체의 기계적 강도가 우수하다는 점에서, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (통칭 「TEGDMA」), 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌비스(2-카르바모일옥시에틸)디메타크릴레이트가 바람직하다.

[0159] 3 관능성 이상의 화합물로서는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메트)아크릴레이트, 트리메틸올메탄트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, N,N-(2,2,4-트리메틸헥사메틸렌)비스[2-(아미노카르복시)프로판-1,3-디올]테트라(메트)아크릴레이트, 1,7-디아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라(메트)아크릴로일옥시메틸-4-옥사헵탄 등의 (메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 이것들 중에서도, 중합성 및 얻어지는 지르코니아 성형체의 기계적 강도가 우수하다는 점에서, N,N-(2,2,4-트리메틸헥사메틸렌)비스[2-(아미노카르복시)프로판-1,3-디올]테트라메타크릴레이트, 1,7-디아크릴로일옥시-2,2,6,6-테트라아크릴로일옥시메틸-4-옥사헵탄이 바람직하다.

[0160] 상기 (a) 및 (b) 중 어느 방법에 있어서도, 조성물의 중합은 중합 개시제를 사용하여 실시하는 것이 바람직하고, 당해 조성물은 중합 개시제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 종류에 특별히 제한은 없지만, 광 중합 개시제가 특히 바람직하다. 광 중합 개시제로서는, 일반 공업계에서 사용되고 있는 광 중합 개시제에서 적절히 선택하여 사용할 수 있고, 그 중에서도 치과 용도에 사용되고 있는 광 중합 개시제가 바람직하다. 광 중합 개시제의 구체예는, 겔 캐스팅의 설명에 있어서 상기한 것과 동일하며, 여기서는 중복되는 설명을 생략한다.

[0161] 상기 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물은, 상기한 바와 같은 가소제, 분산제, 유화제, 소포제, pH 조정제, 윤활제 등의 다른 성분 중 1 종 또는 2 종 이상을 추가로 함유하고 있어도 된다.

[0162] 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물을 사용하는 광 조형법에 의해 지르코니아 성형체를 제조하는 경우에 있어서 광 조형법의 구체적인 방법에 특별히 제한은 없으며, 공지된 방법을 적절히 채용하여 광 조형할 수 있다. 예를 들어, 광 조형 장치를 사용하며, 액상의 조성물을 자외선, 레이저 등으로 광 중합시킴으로써 원하는 형상을 갖는 각 층을 순차적으로 형성해 가는 것에 의해 목적으로 하는 지르코니아 성형체를 얻는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0163] 광 조형법에 의해 지르코니아 성형체를 얻는 경우, 지르코니아계 입자 및 중합성 단량체를 함유하는 조성물에 있어서의 지르코니아계 입자의 함유율은, 이후의 소결성의 관점 등에서는 가능한 한 많은 쪽이 바람직하다.

당해 조성물에 있어서의 지르코니아 입자의 함유율은, 구체적으로는, 20 질량% 이상인 것이 바람직하고, 30 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 40 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 50 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 한편으로, 광 조형법에서는, 그 적층 성형의 원리로부터 당해 조성물의 점도가 어느 일정한 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 그래서, 상기 조성물에 있어서의 지르코니아계 입자의 함유율은, 90 질량% 이하인 것이 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 당해 조성물의 점도의 조정은, 용기의 하측에서부터 그 용기의 바닥면을 통하여 광을 조사함으로써 층을 경화시켜 지르코니아 성형체를 1 층씩 순차적으로 형성해 가는 규제 액면법을 실시하는 경우에, 경화된 층을 1 층분만큼 상승시키고, 당해 경화된 층의 하면과 용기의 바닥면의 사이에 다음 층을 형성하기 위한 조성물을 원활하게 유입시키기 위해서 특히 중요해지는 경우가 있다.

[0164] 상기 조성물의 구체적인 점도로서는, 25 ℃ 에서의 점도로서 20,000 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 10,000 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하고, 5,000 mPa·s 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 점도로서는, 100 mPa·s 이상인 것이 바람직하다. 당해 조성물에 있어서, 지르코니아 입자의 함유율이 높을수록 점도가 상승하는 경향이 있기 때문에, 사용할 광 조형 장치의 성능 등에 맞춰서, 광 조형할 때의 속도와 얻어지는 지르코니아 성형체의 정밀도의 밸런스 등도 감안하면서, 상기 조성물에 있어서의 지르코니아 입자의 함유율과 점도의 밸런스를 적절히 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 당해 점도는, E 형 점도계를 사용하여 측정할 수 있다.

[0165] 본 발명의 지르코니아 성형체의 제조 방법에 있어서, 지르코니아 성형체의 밀도를 더욱 향상시키기 위해, 지르코니아 성형체에 가습 처리를 실시한 후, CIP 처리를 실시해도 된다. 프레스 성형을 실시하는 경우에는 프레스 성형 전의 지르코니아 입자를 함유하는 분말에 가습 처리를 실시한 후, 프레스 성형을 실시해도 된다. 가습 처리의 방법은 공지된 방법을 아무런 제한 없이 사용할 수 있으며, 분무기 등으로 물을 뿌리는 것이나, 항습기 또는 항온 항습기를 사용하여 처리해도 된다. 가습 처리에 의한 수분 증가량은, 함유되는 지르코니아 입자의 입자경, 안정화제 입자의 입자경 등에 따라 다르기도 하지만, 습윤 전 분말 (가습 처리 전 분말) 및 성형체의 질량에 대하여 2 질량% 를 초과하는 것이 바람직하고, 3 질량% 를 초과하는 것이 보다 바람직하고, 4 질량% 를 초과하는 것이 더욱 바람직하고, 5 질량% 를 초과하는 것이 특히 바람직하고, 또한, 15 질량% 이하인 것이 바람직하고, 13 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 11 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 가습 처리에 의한 수분 증가량은, 습윤 분말 (가습 처리 후 분말) 및 성형체의 질량으로부터 습윤 전 분말 및 성형체의 질량을 공제한 값을, 습윤 전 분말 및 성형체의 질량으로 나눔으로써 백분율로 구할 수 있다.

[0166] [지르코니아 가소체]

[0167] 본 발명의 다른 실시형태로서는, 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되지 않고, 하기 수식 (1) 로 나타내는 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 이고, 안정화제의 국소적인 존재량이 10 ~ 90 mol% 인 지르코니아 가소체를 들 수 있다.

[0168] $$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \quad (1)$$

[0169] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 를 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ = 30° 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

[0170] 그 지르코니아 가소체를 사용함으로써, 단시간의 소결에 있어서도 투광성이 우수하고, 또한 오팔성이 억제된 지르코니아 소결체를 얻을 수 있다.

[0171] 지르코니아 가소체는, 지르코니아 소결체의 전구체 (중간 제품) 가 될 수 있는 것이다. 본 명세서에 있어서, 지르코니아 가소체란, 지르코니아 입자끼리가 네킹 (고착) 되어, 완전하게는 소결되지 않은 상태의 것을 의미한다. 지르코니아 가소체의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 블록상, 원반상 등을 들 수 있다.

[0172] 또, 지르코니아 가소체에는, 성형 가공한 것도 포함된다.

[0173] 지르코니아 가소체는, 예를 들어, 가소된 지르코니아 디스크를 CAD/CAM (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing) 시스템에서 가공한 치과용 제품 (예를 들어 치관 (齒冠) 형상의 보철물) 의 소결 전의 전구체도 포함한다.

[0174] 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서, 단사정률 f_m 은, 지르코니아 중에 존재하는 결정계 (단사정계, 정방정계

및 입방정계) 의 총량에 대한 식 (1) 에 의해 산출되는 지르코니아 중의 단사정계의 비율을 의미한다.

[0175] 단사정률 f_m 은, 예를 들어, CuKα 선에 의한 분말 X 선 회절 (XRD ; X-Ray Diffraction) 패턴의 피크에 기초하여 상기 식 (1) 로부터 산출할 수 있다.

[0176] 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서, 단사정률 f_m 은, 단사정계, 정방정계 및 입방정계의 총량에 대하여 50 % 이상이고, 55 % 이상이 바람직하고, 60 % 이상이 보다 바람직하고, 65 % 이상이 더욱 바람직하다. 또, 단사정률 f_m 은, 소결 후의 소결체에 있어서의 오팔성을 억제하기 쉽다는 관점에서, 98 % 이하이고, 94 % 이하가 바람직하고, 91 % 이하가 보다 바람직하고, 87 % 이하가 더욱 바람직하다. 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 예를 들어, 50 ~ 98 % 가 바람직하고, 55 ~ 94 % 가 보다 바람직하고, 60 ~ 91 % 가 더욱 바람직하고, 65 ~ 87 % 가 가장 바람직하다. 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 은, 수축 온도의 고온화 및 소결 시간의 단축화 (단시간의 소결에 있어서도 투광성이 우수한 점) 에도 기여하고 있는 것으로 생각된다.

[0177] 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 은, 빌딩업 프로세스에 의해 조정해도 되고, 목적으로 하는 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 이 되도록 결정계가 단사정계인 지르코니아 입자 (분말) 를 소정량 배합한 지르코니아 조성물을 사용하는 것으로도 조정할 수 있다.

[0178] 지르코니아 가소체의 XRD 패턴에 있어서, 안정화제에서 유래하는 피크가 확인된 경우에는, 지르코니아 가소체 중에 있어서 지르코니아에 고용되지 않은 안정화제가 존재하고 있게 된다. 안정화제의 전체량이 고용된 경우에는, 기본적으로 XRD 패턴에 있어서 안정화제에서 유래하는 피크는 확인되지 않는다. 다만, 안정화제의 결정 상태 등의 조건에 따라서는, XRD 패턴에 안정화제의 피크가 존재하지 않는 경우이더라도, 안정화제가 지르코니아에 고용되지 않는 경우도 있을 수 있다. 지르코니아의 주된 결정계가 정방정계 및/또는 입방정계이고, XRD 패턴에 안정화제의 피크가 존재하지 않는 경우에는, 안정화제의 대부분, 기본적으로 전부는 지르코니아에 고용되어 있는 것으로 생각된다. 「주된 결정계가 정방정계 및/또는 입방정계이다」 함은, 지르코니아 중에 존재하는 결정계 (단사정계, 정방정계 및 입방정계) 의 총량에 대하여 정방정계 및/또는 입방정계의 비율이 50 % 이상인 것을 의미한다. 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서는, 그 안정화제의 전부가 지르코니아에 고용되어 있지 않아도 된다.

[0179] 또, 본 명세서에 있어서, 「안정화제가 고용된다」 함은, 예를 들어, 안정화제에 함유되는 원소 (원자) 가 지르코니아에 고용되는 것을 말한다.

[0180] 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서의 안정화제에 대해서는, 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제와 동일한 것을 들 수 있고, 단사정률 f_m 등의 구성과 조합하여, 통상적인 소결에 있어서도 단시간의 소결에 있어서도 지르코니아 소결체가 투광성이 우수하다는 점에서, 이트리아가 바람직하다. 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서의 안정화제의 함유율은, 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제와 동일하고, 예를 들어, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 가 바람직하고, 3 ~ 8 mol% 가 보다 바람직하다.

[0181] 고용은 외부로부터의 에너지에 의해 불가역적으로 진행된다. 단사정률 f_m 은, 상기 r1 이 클수록, r2 가 작을수록, 이트리아의 함유율이 높을수록, 또는 후술하는 가소 온도가 높을수록, 고용이 진행되고, 고용에 따라 f_m 이 저하된다.

[0182] 또한, 고용은, 가소에 의한 열 에너지에 한정되지 않고, 후술하는 지르코니아 입자와 안정화제 입자를 혼합하는 공정, 각각을 동시에 해쇄하는 공정, 및/또는 건조시키는 공정에서 진행되고, 고용에 따라 단사정률 f_m 이 저하된다.

[0183] 안정화제가 고용된 지르코니아 입자만으로 제조된 지르코니아 가소체에서는, 단사정률 f_m 은 10 % 미만이 되기 때문에, 본 발명의 지르코니아 가소체로서는, 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되지 않는 것이 필요하다.

[0184] 본 발명의 지르코니아 가소체의 안정화제의 함유율은, 예를 들어, 유도 결합 플라즈마 (ICP ; Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석, 형광 X 선 분석 등에 의해 측정할 수 있다. 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서, 그 안정화제 (바람직하게는 이트리아) 의 함유율은, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여

2.0 ~ 9.0 mol% 가 바람직하고, 3.0 ~ 8.0 mol% 가 보다 바람직하다.

[0185] 안정화제의 함유율이 2.0 mol% 미만이 되면 지르코니아 소결체의 투광성이 불충분해진다는 문제가 있다. 9.0 mol% 를 초과하면, 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 이 저하되고, 결정 조직에서 기인하여 투광성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

[0186] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 안정화제가 국소적으로 산재함으로써, 소결 후의 조직의 규칙성이 적당히 저하되고, 투광성이 높으며, 오팔성이 낮은 소결체가 얻어지기 때문에 바람직하다. 본 발명에서 말하는 「국소적」이란, 직경 약 10 nm 의 원 상당의 범위를 가리킨다. 이 범위에 안정화제와 지르코니아의 양방이 존재하면, 소결 후의 결정 조직이 작게 유지되어, 투광성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0187] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 안정화제에서 유래하는 입자의 조성을 국소적으로 측정했을 때, 안정화제에서 유래하는 입자 내부에 안정화제의 산화물을 구성하는 산소 원자 이외의 원소 (예를 들어, 이트륨 원소) 가 검출된다. 예를 들어, 본 발명의 지르코니아 가소체에 함유되는 안정화제가 이트리아인 경우, 이트리아에서 유래하는 입자의 조성을 국소적으로 측정했을 때, 이트리아에서 유래하는 입자 내부에 이트륨 원소가 검출된다.

이트리아에서 유래하는 입자는, 대부분이 이트리아로 구성되기는 하지만, 이트리아 이외의 지르코니아 등도 미량 성분으로서 함유한다. 지르코니아 가소체의 조성 분포를 관측한 경우에, 안정화제에서 유래하는 입자 (바람직하게는 이트리아에서 유래하는 입자) 에 있어서의 안정화제의 산화물을 구성하는 산소 원자 이외의 원소 (예를 들어, 이트륨 원소) 의 국소적인 함유율 (존재량) 은, 10 mol% 이상이 바람직하고, 15 mol% 이상이 보다 바람직하고, 20 mol% 이상이 더욱 바람직하다. 상기 원소의 존재량이 10 mol% 보다 적은 경우, 지르코니아와 안정화제의 대부분이 고용되어 있는 상태를 나타내고, 소결 후에 소결체가 100 nm 를 초과하는 입자를 거의 함유하지 않아 (즉, 규칙적인 결정 구조가 되어), 오팔성이 높아지기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 상기 안정화제의 산화물을 구성하는 산소 원자 이외의 원소의 국소적인 함유율은 90 mol% 이하가 바람직하고, 85 mol% 이하가 보다 바람직하고, 80 mol% 이하가 더욱 바람직하다. 90 mol% 보다 많은 경우, 지르코니아와 안정화제의 고용이 거의 진행되지 않는 상태를 나타내며, 소결 중에는 안정화제 입자의 외측의 안정화제가 적은 장소가 증가하고, 확산되는 양이 증가하여 확산 거리가 길어지기 때문에, 소결 후의 결정 조직은 100 nm 를 초과하는 입자가 지나치게 증가하여, 투광성 ΔL1 및 L2 가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 상기 원소의 국소적인 함유율은, 이것들 중 어느 값의 조합에 의한 범위로 해도 된다. 예를 들어, 10 ~ 90 mol% 가 바람직하고, 15 ~ 85 mol% 가 보다 바람직하고, 20 ~ 80 mol% 가 더욱 바람직하다. 10 ~ 90 mol% 임으로써, 소결 후에 있어서 투광성이 높고, 오팔성이 낮은 지르코니아 소결체가 얻어지기 때문에 바람직하다.

[0188] 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서의, 국소적인 원소의 조성은, 예를 들어, 투과형 전자 현미경, 주사형 전자 현미경 등의 전자 현미경으로 확인할 수 있다. 전자 현미경의 공간 분해능은, 예를 들어 조성물에 사용하는 평균 1 차 입자경보다 작아지도록 조건을 결정할 수 있다. 조건으로서는, 예를 들어, 전자 현미경의 분석 모드를 점 분석 모드로 하고, 가속 전압을 낮게 설정하는 것 (예를 들어, 100 kV 이하, 10 kV 이하 등) 을 들 수 있다. 이에 따라, 전자 빔이 시료 내에 확산되는 범위가 작아지고, 원소량에 비례하는 특성 X 선이 발생하는 에어리어가 작아져, 보다 정확하게 측정할 수 있다. 또, 다른 조건으로서는, 예를 들어, 분석점은, 입자의 외주가 아니라, 입자의 무게 중심 부근을 분석하는 것을 들 수 있다. 또한, 다른 조건으로서는, 검출기에 에너지 분산형 X 선 분석 장치, 파장 분산형 X 선 분석 장치를 사용하는 것을 들 수 있다. 예를 들어, 검출기로서 파장 분산형을 사용함으로써, 더욱 정확하게 측정을 할 수 있다.

[0189] 본 발명의 지르코니아 가소체에 있어서의, 국소적인 원소의 조성은, 지르코니아에 대한 안정화제의 고용 정도가 영향 미치고, 예를 들어, 조성물에 함유되는 안정화제의 1 차 입자경이 작을수록 지르코니아에 안정화제가 고용되기 쉽고, 클수록 지르코니아가 고용되기 어렵기 때문에, 전술한 지르코니아 조성물의 입경 범위가 바람직하다. 또한, 지르코니아에 대한 안정화제의 고용은, 혼합 및 분쇄 공정, 탈지 또는 가소에서의 에너지에 의해서도 진행되며, 물질 확산이 진행되기 때문에, 적절한 제조 방법을 선택하는 것이 바람직하다.

[0190] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 오팔성에 관해서, 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서, 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값이, 치과 재료의 외관의 관점에서, 15 미만인 것이 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 7 이하가 더욱 바람직하다. 15 이상인 경우, 특정한 색으로 나타내고 있는 것처럼 보일 우려가 있다. 상기 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서의 오팔성은, 1300 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 값을 의미하는 것이어도 된다.

[0191] 오팔성은, 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조, 「CM-3610A」) 의 F11 광원을 사용하여 투과광과

반사광을 측정하고, 하기 수식 (2) 를 사용하여 산출되는 OP 값을 의미한다.

수학식 3

[0192] $$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^{*}_{\text{투과}} - a^{*}_{\text{반사}}\right)^{2} + \left(b^{*}_{\text{투과}} - b^{*}_{\text{반사}}\right)^{2}} \quad (2)$$

[0193] (식 중, $a^{*}_{\text{투과}}$ 및 $b^{*}_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^{*}_{\text{반사}}$ 및 $b^{*}_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

[0194] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의, 두께 1.2 ㎜ 의 소결체에 있어서의 ΔL*(W-B) 가, 치과 재료에 있어서의 충분한 심미성의 관점에서 5 이상이 바람직하다. 5 미만인 경우에는, 백색이 강하여, 충분한 투명감이 얻어지지 않을 우려가 있다. ΔL*(W-B) 는, 백색 배경에서의 명도 (L*) 와 흑색 배경에서의 명도 (L*) 의 차이를 의미한다. 구체적으로는, 두께 1.2 ㎜ 의 지르코니아 소결체의 백색 배경에서의 L* 값과 흑색 배경에서의 L* 값의 차이를 의미한다. L* 값은, L*a*b* 표색계 (JIS Z 8781-4 : 2013) 에 있어서의 색도 (색 공간) 의 L* 값이다. 백색 배경이란, JIS K 5600-4-1 : 1999 제4부 제1절에 기재된 은폐율 시험지의 백색부를 의미하고, 흑색 배경이란, 상기 은폐율 시험지의 흑색부를 의미한다. ΔL*(W-B) 는, 예를 들어 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조, 「CM-3610A」) 의 F11 광원을 사용하여 측정할 수 있다.

[0195] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 1300 ℃ 에서 120 분 소결하여 제조된 제 1 소결체의 제 1 투광성 ΔL_1*(W-B) 와, 1300 ℃ 에서 10 분 소결하여 제조된 제 2 소결체의 제 2 투광성 ΔL_2*(W-B) 가, 하기 수식 (3) 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이 범위임으로써, 소결체를 제조하기 위한 소결 시간을 단축시켜도, 치과 재료에 있어서의 충분한 심미성을 유지할 수 있다. 제 1 투광성 및 제 2 투광성은, 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체의 ΔL*(W-B) 의 측정」에 기재된 바와 같다.

[0196] $$\Delta L_2 * (W-B) / \Delta L_1 * (W-B) \geqq 0.85 \quad (3)$$

[0197] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 소결체에 있어서, 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 (결정 입경) 70 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 갖는 것이, 투광성 ΔL*(W-B) 를 저하시키지 않는다는 점에서 바람직하다. 어느 바람직한 실시형태로서는, 소결 후의 결정 조직의 규칙성이 떨어지고, 오팔성을 저하시킬 수 있다는 점에서, 개수 기준의 입자경 분포에 있어서의 피크가 2 개 이상인, 지르코니아 가소체를 들 수 있다. 예를 들어, 상기 소결한 후의, 개수 기준의 입자경 분포에 있어서, 2 개의 피크를 갖는 경우, 첫 번째의 피크 톱 (이하, 「제 1 피크 톱」이라고도 한다.) 이 입자경 (결정 입경) 70 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하의 범위 내에 있고, 두 번째의 피크 톱이 입자경 100 ㎚ 를 초과한 범위에 있는, 지르코니아 가소체를 들 수 있다. 개수 기준의 입자경 분포는 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체 중의 결정 입경 분포의 측정」에 기재된 방법으로 평가할 수 있다. 본 명세서에 있어서, 「결정 입경」은, 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체 중의 결정 입경 분포의 측정」에 기재된 방법으로 측정되는 1 개의 입자의 입자경을 의미한다.

[0198] 본 발명의 지르코니아 가소체는, 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 소결체에 있어서, 결정 입경의 입자경 분포 (개수 기준) 에 있어서 입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율이 3 % 이상인 것이 바람직하고, 5 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 3 % 이상으로 함으로써, OP 값을 저하시킬 수 있다. 또, 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율은, 15 % 이하인 것이 바람직하고, 12 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 15 % 보다 많은 경우, 투광성을 저하시킬 우려가 있다. 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율은, 예를 들어 3 ~ 15 % 가 바람직하고, 5 ~ 12 % 가 보다 바람직하다. 900 ~ 1400 ℃ 에서 소결한 후의 소결체에 있어서의 결정 입경의 측정 방법은 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체 중의 결정 입경 분포의 측정」에 기재된 바와 같다.

[0199] 어느 바람직한 실시형태로서는, 상기한 어느 하나의 구성 (예를 들어, 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제의 적어도 일부는 지르코니아에 고용되지 않고, 수식 (1) 로

나타내는 단사정률 f_m 이 50 ~ 98 % 이고, 안정화제에서 유래하는 입자에 있어서의 안정화제의 국소적인 존재량이 10 ~ 90 mol% 인 지르코니아 가소체) 에 추가하여, 900 ~ 1400 ℃ 에서 120 분 소결한 후의 소결체에 있어서, 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 nm 이상 100 nm 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 가지며, 또한 입자경이 100 nm 를 초과하는 입자를 3 ~ 15 % 함유하는, 지르코니아 가소체를 들 수 있다.

[0200] [지르코니아 가소체의 제조 방법]

[0201] 본 발명의 다른 실시형태로서는, 상기한 지르코니아 조성물을 사용하는, 지르코니아 가소체의 제조 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 상기한 지르코니아 조성물을, 200 ~ 900 ℃ 에서 소성 (가소) 하는 공정을 갖는, 지르코니아 가소체의 제조 방법을 들 수 있다. 지르코니아 가소체는, 예를 들어, 상기 지르코니아 조성물을, 200 ~ 900 ℃ 에서 소성 (가소) 하여 유기물을 제거하고, 원하는 양의 안정화제를 지르코니아에 고용시키고, 또한 1 차 입자가 네킹되어 얻어진다.

[0202] 본 발명의 지르코니아 가소체를 제조하는 가소 온도는, 200 ℃ 이상이 바람직하고, 300 ℃ 이상이 보다 바람직하고, 400 ℃ 이상이 더욱 바람직하다. 200 ℃ 이상으로 함으로써, 유기물을 제거할 수 있고, 그 후의 소결 공정에 있어서의 악영향을 용이하게 회피할 수 있다. 또, 900 ℃ 이하가 바람직하고, 700 ℃ 이하가 보다 바람직하고, 600 ℃ 이하가 더욱 바람직하다. 가소 온도를 900 ℃ 이하로 함으로써, 고용에 의한 단사정률 f_m 의 저하를 억제하고, 그 후의 소결 공정에 있어서 단시간에 우수한 투광성이 얻어진다. 가소 온도는, 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 가소 온도는, 예를 들어 200 ~ 900 ℃ 가 바람직하고, 300 ~ 700 ℃ 가 보다 바람직하고, 400 ~ 600 ℃ 가 더욱 바람직하다.

[0203] 본 발명의 지르코니아 가소체를 제조하는 가소 시간은, 30 분 이상이 바람직하고, 120 분 이상이 보다 바람직하다. 120 분 이상으로 함으로써, 유기물을 제거하고, 그 후의 소결 공정에 악영향을 미치지 않는다는 점에서 바람직하다. 또, 가소 시간은, 360 분 이하가 바람직하고, 240 분 이하가 보다 바람직하다. 240 분 이하로 함으로써, 고용에 의한 단사정률 f_m 의 저하, 및 안정화제의 확산 거리를 억제하고, 그 후의 소결 공정에 있어서 단시간에 우수한 투광성이 얻어진다는 점에서 바람직하다. 가소 시간은 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 가소 시간은 예를 들어 30 ~ 360 분이 바람직하고, 120 ~ 240 분이 보다 바람직하다.

[0204] [지르코니아 소결체]

[0205] 계속해서, 본 발명의 지르코니아 소결체를 설명한다.

[0206] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 상기한 지르코니아 조성물, 또는 지르코니아 가소체를 사용하여 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 예를 들어, 상기한 지르코니아 조성물, 또는 지르코니아 가소체를 소결하여 얻어진다. 지르코니아 소결체란, 완전히 소결되어 있는 상태의 것을 의미한다.

[0207] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 지르코니아와, 지르코니아의 상전이를 억제할 수 있는 안정화제를 함유하고, 상기 안정화제의 함유율이 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 이다. 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 안정화제에 대해서는, 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제와 동일한 것을 들 수 있고, 투광성이 우수하다는 점에서, 이트리아가 바람직하다. 어느 바람직한 실시형태로서는, 이트리아의 함유율이 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 인, 지르코니아 소결체를 들 수 있다. 본 발명의 지르코니아 소결체에 있어서의 안정화제 (바람직하게는 이트리아) 의 함유율은, 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제와 동일하고, 예를 들어, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대하여 2 ~ 9 mol% 가 바람직하고, 3 ~ 8 mol% 가 보다 바람직하다. 충분한 투광성이 얻어진다는 점에서, 이트리아의 함유율이 2 ~ 9 mol% 인 것이 바람직하다. 또, 이트리아의 함유율이 9 mol% 이하임으로써, 충분한 기계적 강도를 갖는다. 투광성 및 기계적 강도가 보다 우수한 지르코니아 소결체가 얻어진다는 점 등에서, 지르코니아 소결체에 있어서의 이트리아의 함유율은, 3.0 mol% 이상인 것이 바람직하고, 4.0 mol% 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 8.0 mol% 이하인 것이 바람직하고, 7.0 mol% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이트리아의 함유율은, 예를 들어, 유도 결합 플라즈마 (ICP ; Inductively Coupled Plasma) 발광 분광 분석, 형광 X 선 분석 등에 의해 측정할 수 있다.

[0208] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 두께 1.2 mm 의 소결체에 있어서의 $\Delta L^*(W-B)$ 가 5 이상이다. 5 미만인 경우에는, 백색이 강하여, 충분한 투명감이 얻어지지 않는다. 치과 재료에 있어서의 충분한 심미성의 관점에서, 5 이상이 바람직하다. 지르코니아 소결체에 있어서의 $\Delta L^*(W-B)$ 의 측정 방법은, 후기하는 실시예에 기재된 바와 같다.

[0209] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 두께 1.2 ㎜ 의 소결체에 있어서의 상기 수식 (2) 에 의해 산출되는 OP 값이 15 미만이다. 15 이상인 경우, 특정한 색으로 나타내고 있는 것처럼 보여 바람직하지 않다. 치과 재료의 외관의 관점에서, 10 이하가 바람직하고, 7 이하가 보다 바람직하다. OP 값은, 예를 들어, 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조, 「CM-3610A」) 의 F11 광원을 사용하여 투과광과 반사광을 측정하고, 상기 수식 (2) 를 사용하여 산출할 수 있다.

[0210] 지르코니아 소결체는, 일반적으로 투광성이나 오팔성 등의 광학적 성질을 갖는다. 본 발명의 지르코니아 소결체는, 결정 입경에 있어서, 가시광 영역의 파장보다 작은 경우, 투광성이 향상된다. 또한, 산란이 감소하기 때문에, 직선광 투과율도 마찬가지로 향상된다. 한편으로, 단순히 가시광 영역보다 작은 결정 입경인 경우, 구조에서 유래하는 오팔성이 발생하고, 색을 나타내고 있는 것처럼 보여 외관을 저하시킨다. 본 발명의 소결체의 결정 입경이란, 지르코니아 소결체에 내재된 결정 조직의 입경이다.

[0211] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 개수 기준의 입자경 분포가 입자경 70 ㎚ 이상 100 ㎚ 이하의 범위에 적어도 1 개의 피크 톱을 갖는 것이, 투광성 ΔL*(W-B) 를 저하시키지 않는다는 점에서 바람직하다.

[0212] 어느 바람직한 실시형태로서는, 상기 범위에 있어서의 피크 톱은, 소결체의 결정 조직의 규칙성이 떨어지고, 오팔성이 저하된다는 점에서, 개수 기준의 입자경 분포에 있어서, 상기 범위에 있어서의 피크 톱이 2 개 이상인, 지르코니아 소결체를 들 수 있다. 예를 들어, 상기 범위에 있어서의 피크 톱이 2 개 (이봉성) 인, 지르코니아 소결체를 들 수 있다. 개수 기준의 입자경 분포는 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체 중의 결정 입경 분포의 측정」에 기재된 방법으로 평가할 수 있다.

[0213] 본 발명의 지르코니아 소결체의 평균 결정 입경은, ΔL*(W-B) 를 향상시킨다는 관점에서, 100 ㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0214] 본 명세서에 있어서, 「평균 결정 입경」은, 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체 중의 결정 입경 분포의 측정」에 기재된 방법으로 측정되는 개수 기준의 입자경 분포에 있어서의 산술 평균 직경을 의미한다.

[0215] 또, 오팔성을 억제하는 관점에서 결정 입경의 분포 (개수 기준의 입자경 분포) 에 있어서, 입자경 (결정 입경) 이 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율은 3 % 이상인 것이 바람직하고, 5 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 비율을 3 % 이상으로 함으로써, OP 값을 저하시킬 수 있다. 또한, 입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율은, 15 % 이하인 것이 바람직하고, 12 % 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 비율이 15 % 보다 높은 경우, 투광성을 저하시킬 우려가 있다. 이것들 중 어느 조합에 의한 범위로 해도 된다. 지르코니아 소결체의 결정 입경 분포에 대해서, 입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자의 비율은, 예를 들어 3 ~ 15 % 가 바람직하고, 5 ~ 12 % 가 보다 바람직하다.

[0216] 본 발명의 지르코니아 소결체는 형광제를 함유하고 있어도 된다. 지르코니아 소결체가 형광제를 함유함으로써 형광성을 갖는다. 형광제의 종류에 특별히 제한은 없으며, 어느 파장의 광으로 형광을 발할 수 있는 것 중 1 종 또는 2 종 이상을 사용할 수 있다. 이와 같은 형광제로서는 금속 원소를 함유하는 것을 들 수 있다. 당해 금속 원소로서는, 예를 들어, Ga, Bi, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm 등을 들 수 있다. 형광제는 이들 금속 원소 중 1 종을 단독으로 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상을 함유하고 있어도 된다. 이들 금속 원소 중에서도, 본 발명의 효과가 보다 현저하게 발휘된다는 점 등에서, Ga, Bi, Eu, Gd, Tm 이 바람직하고, Bi, Eu 가 보다 바람직하다. 본 발명의 지르코니아 소결체를 제조할 때에 사용되는 형광제로서는, 예를 들어, 상기 금속 원소의 산화물, 수산화물, 아세트산염, 질산염 등을 들 수 있다.

[0217] 또, 형광제는, Y_2SiO_5 : Ce, Y_2SiO_5 : Tb, (Y,Gd,Eu)BO_3, Y_2O_3 : Eu, YAG : Ce, $ZnGa_2O_4$: Zn, $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu 등이어도 된다.

[0218] 지르코니아 소결체에 있어서의 형광제의 함유율에 특별히 제한은 없으며, 형광제의 종류 또는 지르코니아 소결체의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 치과용 보철물로서 바람직하게 사용할 수 있다는 등의 관점에서, 지르코니아 소결체에 함유되는 지르코니아 100 질량% 에 대하여, 형광제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 0.001 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.005 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 형광제의 함유율은, 형광제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 당해 함유율이 상기 하한 이상임으로써, 인간의 천연 치아와 비교해도 형광성이 떨어지지 않고, 또한 당해 함유율이 상기 상한 이하임으로써, 투광성 및 기계적 강도의 저하를 억제할 수 있다.

[0219] 본 발명의 지르코니아 소결체는 착색제를 함유하고 있어도 된다. 지르코니아 소결체가 착색제를 함유함으로써 착색된 지르코니아 소결체가 된다. 착색제의 종류에 특별히 제한은 없으며, 세라믹스를 착색하기 위해서 일반적으로 사용되는 공지된 안료, 공지된 치과용의 액체 착색제 등을 사용할 수 있다. 착색제로서는 금속 원소를 함유하는 것 등을 들 수 있으며, 구체적으로는, 철, 바나듐, 프라세오디뮴, 에르븀, 크롬, 니켈, 망간 등의 금속 원소를 함유하는 산화물, 그것들의 복합 산화물, 또는 그것들의 염 등을 들 수 있다. 또한 시판되고 있는 착색제를 사용할 수도 있고, 예를 들어, Zirkonzahn 사 제조의 Prettau Colour Liquid 등을 사용할 수도 있다. 지르코니아 소결체는 1 종의 착색제를 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상의 착색제를 함유하고 있어도 된다.

[0220] 지르코니아 소결체에 있어서의 착색제의 함유율에 특별히 제한은 없으며, 착색제의 종류나 지르코니아 소결체의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 치과용 보철물로서 바람직하게 사용할 수 있다는 등의 관점에서, 지르코니아 소결체에 함유되는 지르코니아 100 질량% 에 대하여, 착색제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 0.001 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.005 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.01 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 착색제의 함유율은, 착색제에 함유되는 금속 원소의 산화물 환산으로 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1 질량% 이하, 나아가서는 0.05 질량% 이하여도 된다.

[0221] 본 발명에 따르면 직선광 투과율이 우수한 지르코니아 소결체가 얻어진다. 그 지르코니아 소결체에 있어서의 투광성의 조정을 위해, 본 발명의 지르코니아 소결체는 투광성 조정제를 함유하고 있어도 된다. 구체적인 투광성 조정제로서는, 예를 들어, 산화알루미늄, 산화티탄, 이산화규소, 지르콘, 리튬실리케이트, 리튬디실리케이트 등을 들 수 있다. 지르코니아 소결체는 1 종의 투광성 조정제를 함유하고 있어도 되고, 2 종 이상의 투광성 조정제를 함유하고 있어도 된다.

[0222] 지르코니아 소결체에 있어서의 투광성 조정제의 함유율에 특별히 제한은 없으며, 투광성 조정제의 종류나 지르코니아 소결체의 용도 등에 따라 적절히 조정할 수 있지만, 치과용 보철물로서 바람직하게 사용할 수 있다는 등의 관점에서, 지르코니아 소결체에 함유되는 지르코니아 100 질량% 에 대하여 0.1 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0223] [지르코니아 소결체의 제조 방법]

[0224] 본 발명의 지르코니아 소결체의 제조 방법은, 본 발명의 지르코니아 조성물 (예를 들어, 성형체) 을 사용하는 방법을 들 수 있다. 지르코니아 소결체의 제조 방법은, 그 지르코니아 조성물을 상압 하, 900 ~ 1400 ℃ 에서 소결하는 공정을 포함하는 제조 방법이 바람직하다.

[0225] 또한, 다른 실시형태로서는, 본 발명의 지르코니아 가소체를 사용하는 지르코니아 소결체의 제조 방법을 들 수 있다. 그 지르코니아 가소체를 상압 하, 900 ~ 1400 ℃ 에서 소결하는 공정을 포함하는 제조 방법이 바람직하다.

[0226] 상기 제조 방법에 의해, 기계적 강도와 투광성이 모두 우수하고, 직선광 투과율이 우수한 본 발명의 지르코니아 소결체를 용이하게 제조할 수 있다.

[0227] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 본 발명의 지르코니아 조성물을 상압 하에서 소결함으로써 제조할 수 있고, 또한, 본 발명의 지르코니아 가소체를 상압 하에서 소결함으로써 제조할 수도 있다.

[0228] 본 발명의 지르코니아 조성물 (예를 들어, 성형체) 을 소결하여 소결체를 제조하는 경우, 및 본 발명의 지르코니아 가소체를 소결하여 소결체를 제조하는 경우 모두에 있어서, 소결 가능 온도 (예를 들어, 최고 소결 온도) 는, 지르코니아 소결체에 있어서의, 투광성이 최대가 되고, 오팔성이 최소가 되는 조건이 바람직하다. 소결 가능 온도는, 상압 하, 목적으로 하는 지르코니아 소결체가 용이하게 얻어지는 등의 관점에서, 900 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 1000 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 1050 ℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 1400 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 1350 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 1300 ℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 소결 가능 온도가 상기 하한 이상임으로써, 소결을 충분히 진행시킬 수 있고, 치밀한 소결체를 용이하게 얻을 수 있다. 또, 소결 가능 온도가 상기 상한 이하임으로써, 결정 입경이 본 발명의 바람직한 범위 내에 있는 지르코니아 소결체를 용이하게 얻을 수 있고, 또한 형광제의 실활을 억제할 수 있다.

[0229] 본 발명의 지르코니아 조성물 (예를 들어, 성형체) 을 소결하여 소결체를 제조하는 경우, 및 본 발명의 지르코니아 가소체를 소결하여 소결체를 제조하는 경우 모두에 있어서, 소결 시간에 특별히 제한은 없지만, 목적으로

하는 지르코니아 소결체를 생산성 좋게 효율적으로 안정적으로 얻을 수 있다는 점 등에서, 소결 가능 온도 (예를 들어, 최고 소결 온도) 에 있어서의 유지 시간은, 120 분 미만인 것이 바람직하고, 90 분 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 분 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 분 이하인 것이 더욱더 바람직하고, 45 분 이하인 것이 특히 바람직하고, 30 분 이하인 것이 가장 바람직하다. 당해 유지 시간은 1 분 이상인 것이 바람직하고, 5 분 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 분 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0230] 본 발명의 지르코니아 조성물 (예를 들어, 성형체) 을 소결하여 소결체를 제조하는 경우, 및 본 발명의 지르코니아 가소체를 소결하여 소결체를 제조하는 경우 모두에 있어서, 제조되는 지르코니아 소결체의 투광성 및 강도를 저하시키지 않고 소결체를 제조하기 위한 소결 시간을 단축시킬 수 있다. 특히, 소결체를 제조하기 위한 최고 소결 온도에 있어서의 유지 시간을 단축시킬 수 있다 (단시간 소결). 이에 따라, 생산 효율을 높일 수 있으며, 본 발명의 지르코니아 가소체를 치과용 제품에 적용할 경우에, 치료에 사용될 치과용 제품의 치수를 결정하고, 절삭 가공하고 나서, 당해 치과용 제품으로 치료할 수 있게 될 때까지의 시간을 단축시킬 수 있어, 환자의 시간적 부담을 경감시킬 수 있다. 또한, 에너지 비용을 저감시킬 수 있다.

[0231] 소결 공정에 있어서, 소결 가능 온도 (예를 들어, 최고 소결 온도) 에 있어서의 유지 시간은, 예를 들어, 25 분 이하, 20 분 이하 또는 15 분 이하로 할 수도 있다.

[0232] 소결 공정에 있어서의 승온 속도 및 강온 속도는, 소결 공정에 필요로 하는 시간이 짧아지도록 설정하면 바람직하다. 예를 들어, 승온 속도는, 소성로의 성능에 따라 최단시간에 최고 소결 온도에 도달하도록 설정할 수 있다. 최고 소결 온도까지의 승온 속도는, 예를 들어, 10 ℃/분 이상, 50 ℃/분 이상, 100 ℃/분 이상, 120 ℃/분 이상, 150 ℃/분 이상, 또는 200 ℃/분 이상으로 할 수 있다. 강온 속도는, 소결체에 크랙 등의 결함이 발생하지 않는 속도를 설정하면 바람직하다. 예를 들어, 가열 종료 후, 소결체를 실온에서 방랭시킬 수 있다.

[0233] 본 발명에 있어서의 소결은 소결로를 사용하여 실시할 수 있다. 소결로의 종류에 특별히 제한은 없으며, 예를 들어 일반 공업계에서 사용되는 전기로 및 탈지로 등을 사용할 수 있다. 특히 치과 재료 용도에서 사용하는 경우에는, 종래의 치과용 지르코니아용 소결로 이외에도, 소결 가능 온도 (예를 들어, 최고 소결 온도) 가 비교적 낮은 치과용 포세린 퍼니스를 사용할 수도 있다.

[0234] 본 발명의 지르코니아 소결체는, 고투광성과 저오팔성을 겸비한다. 또한, 본 발명의 지르코니아 소결체는, 단시간의 소결에 있어서도, 투광성이 우수하다는 점에서, 1300 ℃ 에서 120 분 소결하여 제조된 제 1 소결체의 제 1 투광성 $\Delta L_1^*(W-B)$ 와, 1300 ℃ 에서 10 분 소결하여 제조된 제 2 소결체의 제 2 투광성 $\Delta L_2^*(W-B)$ 가, 하기 수식 (3) 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 제 1 투광성 및 제 2 투광성은, 후기하는 실시예의 「지르코니아 소결체의 ΔL*(W-B) 의 측정」에 기재된 바와 같다.

[0235] $$\Delta L_2^*(W-B) / \Delta L_1^*(W-B) \geqq 0.85 \quad (3)$$

[0236] 본 발명의 지르코니아 소결체는, HIP 처리 없이도 용이하게 제조할 수 있지만, 상기 상압 하에서의 소결 후에 HIP 처리를 실시함으로써 가일층의 투광성 및 기계적 강도의 향상이 가능하다.

[0237] [지르코니아 소결체의 용도]

[0238] 본 발명의 지르코니아 소결체의 용도에 특별히 제한은 없다.

[0239] 지르코니아 소결체는 투광성이 우수하고, 직선광 투과율이 우수하므로, 치과용 보철물 등의 치과 재료 등으로서 특히 바람직하고, 그 중에서도, 치아 경부에 사용되는 치과용 보철물뿐만 아니라, 어금니 교합면이나 앞니의 절단부에 사용되는 치과용 보철물로서도 매우 유용하다. 본 발명의 지르코니아 소결체는, 특히 앞니의 절단부에 사용되는 치과용 보철물로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0240] 실시예

[0241] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 등에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 측정 방법은 이하와 같다.

[0242] <지르코니아 조성물에 있어서의 지르코니아 및 안정화제의 평균 1 차 입자경의 측정 방법>

[0243] 지르코니아 입자, 및/또는 안정화제 입자를 투과형 전자 현미경 (TEM) 으로 사진 촬영하고, 얻어진 화상 상에서 임의의 입자 100 개에 대해서 각각의 입자의 면적으로부터 하기 식으로 원 상당 직경 (동일 면적의 진원의

직경) 을 산출하고, 100 개 입자의 원 상당 직경의 평균값을 평균 1 차 입자경으로 하였다.

[0244] $$R = 2\,(S/\pi)^{(1/2)}$$

[0245] (식 중, S 는 입자의 면적을 나타내고, R 은 입자경 (직경) 을 나타낸다.)

[0246] <지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제의 함유율 (mol%)>

[0247] 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제의 함유율 (mol%) 는, 지르코니아와 안정화제의 합계 mol 에 대한 안정화제의 함유율로 하고, 형광 X 선 분석 (XRF) 장치 (RX3000, 마츠사다 프레시젼 주식회사 제조) 를 사용하여 측정하였다.

[0248] <지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제 유래의 피크의 반치폭의 측정 방법>

[0249] 본 발명의 지르코니아 조성물에 있어서의 안정화제 유래의 피크의 반치폭은, 지르코니아 조성물을 실온에서 건조시켜 얻은 분말을 시료로 하였다. 그 시료에 대해서, 전자동 수평형 다목적 X 선 회절 장치 (SmartLab, 주식회사 리가크 제조) 및 X 선 분석 통합 소프트웨어 (SmartLab Studio II, 주식회사 리가크 제조) 를 사용하여, 이하의 조건에서 측정을 실시하고, 29° 부근의 피크에 대해서 반치폭을 구하였다.

[0250] X 선원 : Cu Kα (λ=1.54186Å)

[0251] 고니오미터 길이 : 300 mm

[0252] 광학계 : 집중법

[0253] 검출기 : 고속 1 차원 X 선 검출기 (D/teX Ultra250)

[0254] 단색화 : Kβ 필터

[0255] 관 전압 : 40 kV

[0256] 관 전류 : 30 mA

[0257] 스캔 축 : 2 Θ/Θ

[0258] 스캔 스피드 : 0.2° /분

[0259] 샘플링 스텝 : 0.01°

[0260] <지르코니아 가소체의 단사정률 f_m 의 측정>

[0261] 본 발명의 단사정률 f_m 은, 가소체에 있어서의 결정상의 해석에 의해 구하였다. 구체적으로는, X 선 회절 (XRD) 측정을 실시하고, 이하의 식에서 구하였다.

[0262] $$f_m = I_{28} / (I_{28} + I_{30}) * 100 \qquad (1)$$

[0263] (식 중, f_m 은 단사정계의 비율 (%) 를 나타내고, XRD 측정에 있어서, I_{28} 은 단사정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ=28° 부근의 피크의 면적 강도를 나타내고, I_{30} 은 정방정계 또는 입방정계의 메인 피크가 나타나는 2Θ=30° 부근의 피크의 면적 강도를 나타낸다.)

[0264] 측정에는, 각 실시예 및 비교예의 원반상의 지르코니아 가소체를 시료로서 사용하였다.

[0265] <지르코니아 가소체의 조성 분포의 측정 방법>

[0266] 지르코니아 가소체의 조성 분포는, 전계 방출형 주사 전자 현미경 (FE-SEM Reglus8220, 주식회사 히타치 하이테크 제조), 및 에너지 분산형 X 선 분석 장치 (Aztec Energy X-Max50, 옥스포드·인스트루먼트사 제조) 를 사용하여, 이하의 조건에서 측정하고, 지르코니아 원소는 2.042 keV, 이트륨 원소는 1.923 keV 에서 관측되었다.
안정화제에서 유래하는 입자 10 개의 이트륨 원소의 평균값 (mol%) 를 구하였다.

[0267] 측정 배율 : 2 만배

[0268] 분석 모드 : 점 분석

[0269] 가속 전압 : 5 kV

[0270] 워킹 디스턴스 : 15 mm ± 1 mm

[0271] X 선 취출 각도 : 30 도

[0272] 데드 타임 : 7 %

[0273] 측정 시간 : 100 초

[0274] <지르코니아 소결체의 ΔL*(W-B) 의 측정>

[0275] 지르코니아 소결체의 ΔL*(W-B) 는, 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조, 「CM-3610A」) 를 사용하여 측정하였다. ΔL*(W-B) 는, 백색 배경에서의 명도 (L*) 와 흑색 배경에서의 명도 (L*) 의 차이를 의미한다. L* 값은, L*a*b* 표색계 (JIS Z 8781-4 : 2013) 에 있어서의 색도 (색 공간) 의 L* 값이다. 백색 배경이란, JIS K 5600-4-1 : 1999 제4부 제1절에 기재된 은폐율 시험지의 백색부를 의미하고, 흑색 배경이란, 상기 은폐율 시험지의 흑색부를 의미한다. 당해 측정에 있어서는, 광원은 F11 을 사용하며, 반사광을 측정함으로써 구하였다. 측정에는, 경면 연마 가공하여 얻어진 직경 16 mm, 두께 1.2 mm 의 원반상의 지르코니아 소결체를 시료로서 사용하였다.

[0276] 상기 시료의 지르코니아 소결체에 대해서는, 최고 소결 온도 1300 ℃ 에서 120 분 계류 (mooring) (120 분 소결) 하여 얻어진 지르코니아 소결체 (제 1 소결체) 와, 최고 소결 온도 1300 ℃ 에서 10 분 계류 (10 분 소결) 하여 얻어진 지르코니아 소결체 (제 2 소결체) 의 양방에 대해서 제조하고, 각각 n=3 에서 측정한 평균값을 구하였다.

[0277] 1300 ℃ 에서 120 분 소결하여 제조된 제 1 소결체의 제 1 투광성 ΔL_1*(W-B) 와, 1300 ℃ 에서 10 분 소결하여 제조된 제 2 소결체의 제 2 투광성 ΔL_2*(W-B) 를 구하고, 제 1 투광성 ΔL_1*(W-B) 와 제 2 투광성 ΔL_2*(W-B) 의 관계도 평가하였다.

[0278] 또한, 비교예 1, 2, 5 및 6 에 대해서는, 최고 소결 온도를 표 2 에 기재된 바와 같이 변경한 것 이외에는, 상기와 동일하게 하여 투광성으로서 ΔL*(W-B) 를 측정하였다.

[0279] <지르코니아 소결체의 오팔성>

[0280] 지르코니아 소결체의 오팔성의 평가에는, 상기 ΔL*(W-B) 의 측정에 사용한 직경 16 mm, 두께 1.2 mm 의 원반상의 지르코니아 소결체를 시료로서 사용하였다.

[0281] 당해 지르코니아 소결체의 오팔성은, 분광 측색계 (코니카 미놀타 재팬 주식회사 제조, 「CM-3610A」) 의 F11 광원을 사용하여, 투과광과 반사광을 측정하고, 하기 수식 (2) 를 사용하여 OP 값을 산출하였다.

수학식 4

[0282]
$$\text{OP 값} = \sqrt{\left(a^*_{\text{투과}} - a^*_{\text{반사}}\right)^2 + \left(b^*_{\text{투과}} - b^*_{\text{반사}}\right)^2} \quad (2)$$

[0283] (식 중, $a^*_{\text{투과}}$ 및 $b^*_{\text{투과}}$는, 투과광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타내고, $a^*_{\text{반사}}$ 및 $b^*_{\text{반사}}$는, 반사광에 있어서의 L*a*b* 표색계의 색 좌표를 나타낸다.)

[0284] OP 값은, 치과 재료의 외관의 관점에서, 15 미만인 것이 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하고, 7 이하가 더욱 바람직하다.

[0285] <지르코니아 소결체 중의 결정 입경의 계측 및 입자경 분포의 산출>

[0286] 하기 실시예 또는 비교예에서 얻어진 지르코니아 소결체에 있어서, 주사 전자 현미경 (상품명 「VE-9800」, 주식회사 키엔스 제조) 에서 표면의 촬상을 얻었다. 얻어진 이미지에 각 결정 입자의 입계를 기재한 후, 화상 해석에서 각 결정 입자의 결정 입경을 계측하였다. 결정 입경의 계측에는 화상 해석 소프트웨어 (상품명 「Image-Pro Plus」, 하쿠토 주식회사 제조) 를 사용하여, 포착한 SEM 이미지를 2 치화하고, 입계가 선명해지도록

휘도 범위를 조절하고, 시야 (영역) 로부터 입자를 인식시켰다. Image-Pro Plus 에서 얻어지는 결정 입경이란, 입자의 무게 중심을 통과하는 직경이고, 결정 입경은, 입자의 외형선으로부터 구해지는 무게 중심을 통과하는 외형선끼리를 잇는 선분의 길이를, 무게 중심을 중심으로 하여 2 도 간격으로 측정하여 평균화한 것이다.
각 실시예 및 비교예의 SEM 사진 이미지 (10 시야) 에 있어서, 화상 이미지에 걸리지 않은 결정 입자 전부에 대해서, 결정 입경을 계측하였다.

[0287] 얻어진 각 입자의 결정 입경과 결정의 개수의 관계를 그래프화함으로써, 입자경 분포 (개수 기준의 입자경 분포) 를 작성하였다.

[0288] 또, 각 결정 입자로부터 얻어지는 결정의 사이즈 (면적) 와 결정의 개수의 관계를 그래프화함으로써, 도 5 에 나타내는 바와 같은 결정 차트 (개수 기준의 면적 분포) 도 작성할 수 있다.

[0289] 또한, 「화상 이미지에 걸리지 않은 입자」란, SEM 사진 이미지의 화면 내에 외형선이 다 들어가지 않는 입자 (상하 좌우의 경계선 상에서 외형선이 끊어지는 입자) 를 제외한 입자를 의미한다. 화상 이미지에 걸리지 않은 입자 모든 결정 입경은, Image-Pro Plus 에 있어서 모든 경계선 상의 입자를 제외하는 옵션으로 선택하였다.

[0290] <직선광 투과율의 측정>

[0291] 지르코니아 소결체의 두께 1.0 mm 에 있어서의 직선광 투과율은, 탁도계 (닛폰 전색공업 주식회사 제조, 「Haze Meter NDH 4000」) 를 사용하여, 광원으로부터 발생된 광을 시료에 투과 및 산란시키고, 적분구를 이용하여 측정하였다. 당해 측정에 있어서는, 직선광 투과율은 ISO 13468-1 : 1996 및 JIS K 7361-1 : 1997 에 준하여 측정하고, 헤이즈는 ISO 14782-1 : 1999 및 JIS K 7136 : 2000 에 준하여 측정하고, 직선광 투과율을 측정하였다.
측정에는, 양면을 경면 연마 가공한 직경 16 mm × 두께 1.0 mm 의 원반상의 지르코니아 소결체를 시료로서 사용하였다.

[0292] [제조예 1] (평균 1 차 입자경 (r1) 이 35 nm 인 지르코니아 입자)

[0293] 0.62 몰/L 의 옥시염화지르코늄 수용액 1.0 L 와 1.9 몰/L 의 수산화나트륨 수용액 0.5 L 를 각각 준비하였다.

[0294] 침전조 내에 순수 1.0 L 를 붓고, 그리고 상기 옥시염화지르코늄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 옥시염화지르코늄을 침전시켜 슬러리를 얻었다.

[0295] 이것을 여과 및 세정한 후, 아세트산 22.2 g 을 상기 슬러리에 첨가하고, 200 ℃ 에서 2 시간 수열 처리하고, 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하여, 조대 (粗大) 입자를 제거한 지르코니아 슬러리를 얻었다. 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 35 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 지르코니아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0296] [제조예 2] (평균 1 차 입자경 (r1) 이 50 nm 인 지르코니아 입자)

[0297] 제조예 1 의 슬러리를 원심 분리관에 넣고, 3000 rpm 으로 5 분간 처리하고, 원심 분리관 내의 슬러리의 상부 절반을 제거하여 지르코니아 슬러리를 얻었다. 이 지르코니아 슬러리에 함유되는 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 50 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 지르코니아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0298] [제조예 3] (평균 1 차 입자경 (r1) 이 10 nm 인 지르코니아 입자)

[0299] 제조예 1 의 슬러리를 원심 분리관에 넣고, 3000 rpm 으로 5 분간 처리하고, 상청액을 디캔테이션에 의해 제거하여 지르코니아 슬러리를 얻었다. 이 지르코니아 슬러리에 함유되는 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 10 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 지르코니아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0300] [제조예 4] (평균 1 차 입자경 (r2) 가 20 nm 인 이트리아 입자)

[0301] 산화이트륨 3 kg 에 물 7 kg 을 첨가하여 비드 밀 분쇄하고, 산화이트륨이 분산된 물 슬러리를 얻었다. 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하여, 조대 입자를 제거한 이트리아 슬러리를 얻었다. 이 슬러리에 함유되는 이트리아 입자의 평균 1 차 입자경은 20 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 이트리아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0302] [제조예 5] (평균 1 차 입자경 (r2) 가 50 nm 인 이트리아 입자)

[0303] 제조예 4 의 슬러리를 원심 분리관에 넣고, 3000 rpm 으로 5 분간 처리하고, 원심 분리관 내의 슬러리의 상부 절반을 제거하여 이트리아 슬러리를 얻었다. 이 이트리아 슬러리에 함유되는 이트리아 입자의 평균 1 차 입자경은 50 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 이트리아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0304] [제조예 6] (평균 1 차 입자경 (r2) 가 10 nm 인 이트리아 입자)

[0305] 제조예 4 의 슬러리를 원심 분리관에 넣고, 3000 rpm 으로 5 분간 처리하고, 상청액을 디캔테이션에 의해 제거하여 이트리아 슬러리를 얻었다. 이 이트리아 슬러리에 함유되는 이트리아 입자의 평균 1 차 입자경은 10 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 이트리아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0306] [제조예 7] (평균 1 차 입자경 (r1) 이 100 nm 인 지르코니아 입자)

[0307] 지르코니아 3 kg 에 물 7 kg 을 첨가하여 비드 밀 분쇄하고, 지르코니아가 분산된 물 슬러리를 얻었다. 이 슬러리에 함유되는 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 100 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 지르코니아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0308] [제조예 8] (평균 1 차 입자경 (r2) 가 100 nm 인 이트리아 입자)

[0309] 이트리아 3 kg 에 물 7 kg 을 첨가하여 비드 밀 분쇄하고, 산화이트륨이 분산된 물 슬러리를 얻었다. 이 슬러리에 함유되는 이트리아 입자의 평균 1 차 입자경은 100 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 이트리아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0310] [제조예 9] (평균 1 차 입자경이 40 nm 인, 이트리아가 지르코니아에 고용된 입자)

[0311] 0.62 몰/L 의 옥시염화지르코늄 및 0.052 몰/L 의 염화이트륨을 함유하는 혼합 수용액 1.0 L 와 1.9 몰/L 의 수산화나트륨 수용액 0.5 L 를 각각 준비하였다.

[0312] 침전조 내에 순수 1.0 L 를 붓고, 그리고 상기 혼합 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 옥시염화지르코늄과 염화이트륨을 공침시켜 슬러리를 얻었다.

[0313] 이것을 여과 및 세정한 후, 아세트산 22.2 g 을 상기 슬러리에 첨가하고, 220 ℃ 에서 3 시간 수열 처리하고, 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하여, 조대 입자를 제거한 지르코니아 슬러리를 얻었다. 이 슬러리에 함유되는 이트리아가 고용된 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 40 nm 였다. 이것을 이배퍼레이터로 농축시켜, 20 질량% 의 이트리아가 고용된 지르코니아 입자를 함유하는 물 슬러리를 얻었다.

[0314] [제조예 10] (평균 1 차 입자경이 15 nm 인, 이트리아가 지르코니아에 고용된 입자)

[0315] 0.62 몰/L 의 옥시염화지르코늄 및 0.065 몰/L 의 염화이트륨을 함유하는 혼합 수용액 1.0 L 와 1.9 몰/L 의 수산화나트륨 수용액 0.5 L 를 각각 준비하였다.

[0316] 침전조 내에 순수 1.0 L 를 붓고, 그리고 상기 혼합 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 옥시염화지르코늄과 염화이트륨을 공침시켜 슬러리를 얻었다.

[0317] 이것을 여과 및 세정한 후, 아세트산 22.2 g 을 상기 슬러리에 첨가하고, 190 ℃ 에서 2 시간 수열 처리하고, 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하고, 고형분 농도 (지르코니아와 이트리아의 농도) 가 5.0 질량% 가 되도록 순수를 첨가하여, 조대 입자를 제거한 지르코니아 슬러리를 얻었다. 이 지르코니아 슬러리에 함유되는 지르코니아 입자의 평균 1 차 입자경은 15 nm 였다.

[0318] [실시예 1]

[0319] 제조예 3 과 제조예 5 에서 얻은 슬러리를 각각, 94.6 질량% 와 5.4 질량% 를 사용하며, 그것에 슬러리의 9 체적 배의 이소프로판올을 첨가하고, 이것들을 원심 분리관에 넣어 충분히 혼합하고, 4000 rpm 으로 10 분간 원심하였다. 백색물의 침강을 확인한 후에 상청액을 제거하고, 이것에 재차 이소프로판올을 첨가하여 충분히 혼합하고, 4000 rpm 으로 10 분간 원심하였다. 백색물의 침강을 확인한 후에 상청액을 제거하고, 이것에 메탄올을 첨가함으로써 사용한 슬러리와 동일 체적이 되도록 하고, 그리고 충분히 혼합하여 메탄올 치환 슬러리를 얻었다. 이 메탄올 치환 슬러리의 잔존 수분량은 칼피셔 수분량계를 사용하여 측정한 결과 0.08 질량% 였다.

[0320] 얻어진 슬러리에, 글리세린을 슬러리의 고형분 (지르코니아 및 이트리아) 100 질량% 에 대하여 1 질량%, 아크릴계 바인더 「KFE-124」(고오 화학 공업 주식회사 제조) 를 고형분 100 질량% 에 대하여 2 질량% 첨가하고, 40 kHz, 1 시간의 조건으로 초음파 분산함으로써, 첨가제 함유 슬러리를 얻었다.

[0321] 얻어진 첨가제 함유 슬러리는 초임계 건조 장치를 사용하여, 이하의 수순에 따라 초임계 건조시켰다. 구체적으로는 우선 첨가제 함유 슬러리를 압력 용기에 넣고, 압력 용기를 초임계 이산화탄소 추출 장치에 연결하고, 압력 누설이 없는 것을 확인하였다. 그 후, 압력 용기와 예열관을 60 ℃ 로 가온한 워터 배스에 담그고, 80 ℃ 까지 승온시킴과 함께, 25 MPa 까지 가압하고, 안정화를 위해 10 분간 정치 (靜置) 하였다. 다음으로, 이산화탄소 및 엔트레이너로서의 메탄올을 소정 조건 하 (온도 : 80 ℃, 압력 : 25 MPa, 이산화탄소의 유량 : 10 mL/분, 엔트레이너 (메탄올) 의 유량 : 1.5 mL/분) 에서 도입하고, 2 시간 경과 시점에서 메탄올 도입을 정지하고, 이산화탄소만의 도입을 계속하였다. 이산화탄소만의 도입이 2 시간 경과한 후, 이산화탄소의 송액을 정지시키고, 온도를 80 ℃ 로 유지한 채 압력을 약 20 분에 걸쳐 25 MPa 에서부터 서서히 낮춰 상압으로 되돌렸다. 압력 용기를 워터 배스에서 꺼내어 상온까지 냉각시키고, 개봉하여 처리가 완료된 시료를 회수하여, 지르코니아 입자 및 이트리아 입자를 함유하는 지르코니아 조성물을 얻었다. 지르코니아 조성물 중의 이트리아의 함유율은, 형광 X 선 분석 장치 (XRF 장치) 로 측정한 결과, 3 mol% 였다. 얻어진 지르코니아 조성물의 입자경에 관한 입자경 분포를 도 1 에 나타낸다. 또한, 얻어진 지르코니아 조성물의 이트리아의 XRD 패턴을 도 2 에 나타낸다.

[0322] 얻어진 분말을 1 축 프레스로 소정의 사이즈를 갖는 원반상으로 성형하고, 이것들을 냉간 등방압 가압 (CIP) 처리 (압력 200 MPa) 하여 밀도를 높여 지르코니아 성형체를 얻었다. 지르코니아 성형체의 사이즈는, 소결에 의한 수축, 및 연마 가공에 의한 두께의 감소를 고려하고, 상기한 각 특성의 평가에서 기재된 지르코니아 소결체의 사이즈로 가공할 수 있도록, 직경 20 mm 로 하고, 두께에 대해서는, 상이한 사이즈를 갖는 복수의 지르코니아 성형체를 제조하였다.

[0323] 이 지르코니아 성형체를 상압 하, 500 ℃ 에서 2 시간 가소하여 지르코니아 가소체를 얻었다. 얻어진 지르코니아 가소체의 결정 조직의 조성 분포 (SEM-EDX) 를 도시하는 도면을 도 3 에 나타낸다.

[0324] 이 지르코니아 가소체를 상압 하, 1300 ℃ 에서 2 시간 소결하여 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0325] [실시예 2]

[0326] 제조예 2 와 제조예 6 에서 얻은 슬러리를 각각, 94.6 질량% 와 5.4 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 3 mol% 였다.

[0327] [실시예 3]

[0328] 제조예 1 과 제조예 4 에서 얻은 슬러리를 각각, 92.1 질량% 와 7.9 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 4.5 mol% 였다.

[0329] [실시예 4]

[0330] 제조예 3 과 제조예 5 에서 얻은 슬러리를 각각, 86.3 질량% 와 13.7 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 8 mol% 였다.

[0331] [실시예 5]

[0332] 제조예 2 와 제조예 6 에서 얻은 슬러리를 각각, 86.3 질량% 와 13.7 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 8 mol% 였다.

[0333] [비교예 1]

[0334] 제조예 9 에서 얻은 슬러리를 사용하며, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 성형체 및 가소체를 얻었다. 슬러리 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 4 mol% 였다.

[0335] 이 가소체를 사이알론제 용기에 넣고, HIP 처리에 세팅하고, 아르곤 가스 중, 온도 1100 ℃, 압력 150 MPa 로

처리하여 실온까지 냉각시키고, 그 처리물을 공기 중, 상압 하, 온도 1000 ℃ 에서 열 처리하여 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0336] [비교예 2]

[0337] 제조예 10 에서 얻은 슬러리를 사용하며, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 성형체 및 가소체를 얻었다. 얻어진 지르코니아 가소체의 결정 조직의 조성 분포 (SEM-EDX) 를 도시하는 도면을 도 4 에 나타낸다. 슬러리 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 5 mol% 였다.

[0338] 이 지르코니아 가소체를 상압 하, 1100 ℃ 에서 2 시간 소결하여 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0339] [비교예 3]

[0340] 제조예 7 과 제조예 6 에서 얻은 슬러리를 각각, 91.2 질량% 와 8.8 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 5 mol% 였다.

[0341] [비교예 4]

[0342] 제조예 3 과 제조예 8 에서 얻은 슬러리를 각각, 91.2 질량% 와 8.8 질량% 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 지르코니아 조성물, 가소체 및 소결체를 얻었다. 조성물 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 5 mol% 였다.

[0343] [비교예 5]

[0344] 특허문헌 3 (국제 공개 제2020/179877호) 의 실시예 1 에 상당하는 것으로 하고, 비교예 5 를 이하의 방법으로 실시하였다.

[0345] 0.62 몰/L 의 옥시염화지르코늄 수용액 1.0 L 와 0.038 몰/L 의 염화이트륨 수용액 1.0 L 와 1.9 몰/L 의 수산화나트륨 수용액 0.5 L × 2 를 각각 준비하였다.

[0346] 침전조를 2 개 준비하고, 각각의 침전조 내에 순수 1.0 L 를 붓고, 그리고 일방에는 옥시염화지르코늄 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 다른 일방에는 염화이트륨 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 각각 옥시염화지르코늄과 염화이트륨을 침전시켜 슬러리를 얻었다.

[0347] 이것들을 여과 및 세정한 후, 아세트산 22.2 g 을 각각의 슬러리에 첨가하고, 200 ℃ 에서 3 시간 수열 처리하고, 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하고, 고형분 농도 (지르코니아와 이트리아 각각의 농도) 가 5.0 질량% 가 되도록 순수를 첨가하여, 조대 입자를 제거한 지르코니아 슬러리 및 이트리아 슬러리를 제조하였다. 각각의 슬러리에 함유되는 지르코니아 입자, 이트리아 입자의 평균 1 차 입자경은 각각 15 nm 이고, 100 nm 를 초과하는 입경을 갖는 입자는 확인할 수 없었다. 상기 지르코니아 슬러리 0.5 L 에 상기 이트리아 슬러리 0.5 L 를 실온에서 10 mL/분의 속도로 서서히 적하하여, 혼합 슬러리 1 L 를 얻었다. 슬러리 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 3 mol% 였다.

[0348] 당해 혼합 슬러리를 성형용 슬러리로서 석고형에 흘려 넣고, 2 주일 실온에서 방치한 후, 냉간 등방압 가압 (CIP) 처리 (압력 170 MPa) 하여 밀도를 높여 지르코니아 성형체를 얻었다. 석고형은 CIP 전의 성형체의 형상이 직경 20 mm × 두께 2.5 mm 의 원반상이 되도록 제조하였다.

[0349] 또, 석고형은, 석고 (「노리타케 덴탈 플라스터」, 쿠라레 노리타케 덴탈 주식회사 제조) 에 혼수율 50 질량% 로 물을 혼화하여 제조하였다. 이 지르코니아 성형체를 상압 하, 500 ℃ 에서 2 시간 가소하여 지르코니아 가소체를 얻었다.

[0350] 또한, 이 지르코니아 가소체를 상압 하, 1100 ℃ 에서 10 분간 소결하여 이트리아를 3 mol% 함유하는 지르코니아 소결체를 얻었다.

[0351] [비교예 6]

[0352] 특허문헌 3 (국제 공개 제2020/179877호) 의 실시예 11 에 상당하는 것으로 하고, 비교예 6 을 이하의 방법으로 실시하였다.

[0353] 0.62 몰/L 의 옥시염화지르코늄 및 0.066 몰/L 의 염화이트륨을 함유하는 혼합 수용액 1.0 L 와 1.9 몰/L 의 수산화나트륨 수용액 0.5 L 를 각각 준비하였다.

[0354] 침전조 내에 순수 1.0 L 를 붓고, 그리고 상기 혼합 수용액과 수산화나트륨 수용액을 동시에 붓고, 옥시염화지르코늄과 염화이트륨을 공침시켜 슬러리를 얻었다.

[0355] 이것을 여과 및 세정한 후, 아세트산 22.2 g 을 상기 슬러리에 첨가하고, 200 ℃ 에서 1 시간 수열 처리하고, 얻어진 슬러리를 100 nm 의 구멍 직경을 갖는 멤브레인 필터로 원심 여과하고, 고형분 농도 (지르코니아와 이트리아의 농도) 가 5.0 질량% 가 되도록 순수를 첨가하여, 조대 입자를 제거한 지르코니아 슬러리를 제조하였다.

이 지르코니아 슬러리에 함유되는 100 nm 를 초과하는 입경을 갖는 지르코니아 입자는 0.28 질량% 였다. 슬러리 중의 이트리아의 함유율은, XRF 장치로 측정한 결과, 5 mol% 였다.

[0356] 상기에서 얻어진 지르코니아 슬러리를 성형용 슬러리로서 사용한 것 이외에는 비교예 5 와 동일하게 하여, 이트리아를 5 mol% 함유하는, 지르코니아 성형체, 지르코니아 가소체 및 지르코니아 소결체를 각각 얻었다.

[0357] 각 실시예 및 비교예에 대해서, 상기한 방법으로 측정한 측정 결과를 표 1 및 표 2 에 나타낸다.

표 1

	지르코니아 조성물					지르코니아 가소체	
	지르코니아 입자의 평균 입자경 r 1 [nm]	이트리아 입자의 평균 입자경 r 2 [nm]	평균 입자경의 비율 r 2 / r 1	이트리아 함유율 [mol %]	이트리아 유래 피크의 반치폭	단사정률 f m [%]	조성 분포 이트륨 원소량 [mol%]
실시예 1	10	50	5.00	3.0	0.27	85	31.8
실시예 2	50	10	0.20	3.0	0.53	70	43.6
실시예 3	35	20	0.57	4.5	0.37	82	45.8
실시예 4	10	50	5.00	8.0	0.27	71	52.4
실시예 5	50	10	0.20	8.0	0.53	55	88.1
비교예 1	(이트리아 고용 평균 입자경 40 nm)		-	4.0	-	6	9.8
비교예 2	(이트리아 고용 평균 입자경 15 nm)		-	5.0	-	4	6.1
비교예 3	100	10	0.10	5.0	0.27	49	21.1
비교예 4	10	100	10.00	5.0	0.18	73	4.5
비교예 5	15	15	1.00	3.0	1.80	99	54.7
비교예 6	-	-	-	5.0	1.85	62	9.1

[0358]

표 2

	지르코니아 소결체							
	최고 소결 온도 [℃]	OP 값	입자경 분포의 제 1 피크톱의 위치 1) [nm]	입자경이 100 ㎚ 를 초과하는 입자 비율 [%]	직선광 투과율 [%]	⊿L1 * (W - B)	⊿L2 * (W - B)	⊿L2 * (W - B) / ⊿ L1 * (W - B)
실시예 1	1300	5.3	70.5	7	1.2	12	11	0.92
실시예 2	1300	5.0	92.8	3	1.7	15	13	0.87
실시예 3	1300	10	76.1	5	2.1	19	17	0.89
실시예 4	1300	6.9	81.1	9	1.6	16	15	0.94
실시예 5	1300	6.1	98.8	12	0.9	9	8	0.89
비교예 1	1100	18	82.2	1	5.5	12	9	0.75
비교예 2	1100	19	71.4	1	2.7	19	14	0.74
비교예 3	1300	15	75.7	2	1.7	15	12	0.80
비교예 4	1300	8.0	320.5	16	0.1	4	3	0.75
비교예 5	1100	18	71.2	1	1.7	15	11	0.73
비교예 6	1100	19	76.4	1	7.6	18	14	0.78

1) 입자경 분포는 개수 기준의 입자경 분포를 나타낸다.

[0359]

[0360] 표 2 에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 ~ 5 에서는, 구조 색의 발생을 억제할 수 있으며, 오팔성을 낮게 할 수 있고, 또한 단시간 소결에 있어서도 투광성이 우수한 것이 확인되었다. 실시예 1 ~ 5 에서는, 이트리아의 적어도 일부가 지르코니아에 고용되지 않고, 지르코니아 가소체의 결정 조직의 조성 분포에 있어서, 소정의 이트륨 원소의 국소적인 함유율 (존재량) 을 갖기 때문에, 도 3 (실시예 1) 에 나타낸 바와 같이, 부분적으로 불규칙한 결정 구조가 되어, 소결 후에 소결체가 100 ㎚ 를 초과하는 입자를 소정량 함유하기 때문에, 오팔성을 저감시킬 수 있었던 것으로 생각된다.

[0361] 한편, 비교예 1 ~ 3 및 5 ~ 6 에서는, 오팔성을 낮게 할 수 없었다.

[0362] 비교예 1 및 2 에서는, 지르코늄 원소와 이트륨 원소가 고용되어 있고, 조성 분포에 있어서의 이트륨 원소의 존재량이 적었다. 그래서, 도 4 (비교예 2) 에 나타낸 바와 같이, 소결 후에 소결체가 규칙적인 결정 구조가

되어, 소결체에는 100 nm 를 초과하는 입자가 거의 존재하지 않아, 오팔성을 낮게 할 수 없었던 것으로 생각된다.

[0363] 비교예 3 에서는, 단사정률 f_m 이 낮기 때문에, 오팔성을 낮게 할 수 없었던 것으로 생각된다.

[0364] 비교예 4 에서는, 지르코니아 조성물에 있어서의 이트리아 입자의 평균 입자경이 지나치게 커서, 통상적인 소결이어도 투광성이 우수하지 않았다.

[0365] 또, 비교예 5 에서 나타낸 바와 같이, 이트리아를 액상에서 제조하는 경우, 실시예와 달리, 지르코니아 조성물은 결정성이 낮은 것이 되어, XRD 패턴에 있어서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭을 본 발명의 원하는 범위로 할 수 없고, 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 도 본 발명의 원하는 범위로 할 수 없었다.

[0366] 또한, 비교예 6 에서 나타낸 바와 같이, 지르코니아 조성물에 사용되는 지르코니아 입자의 평균 입자경 (r1) 및 안정화제 입자의 평균 입자경 (r2) 의 범위를 원하는 범위로 하였더라도, 지르코니아 조성물에 있어서의 결정성이 낮고, XRD 패턴에 있어서의 상기 안정화제 유래의 피크의 반치폭이 본 발명의 원하는 범위가 되지 않았다.

그래서, 지르코니아 가소체에 있어서의 단사정률 f_m 을 본 발명의 원하는 범위로 할 수 있었더라도, 안정화제의 국소적인 존재량을 본 발명의 원하는 범위로 할 수 없었다.

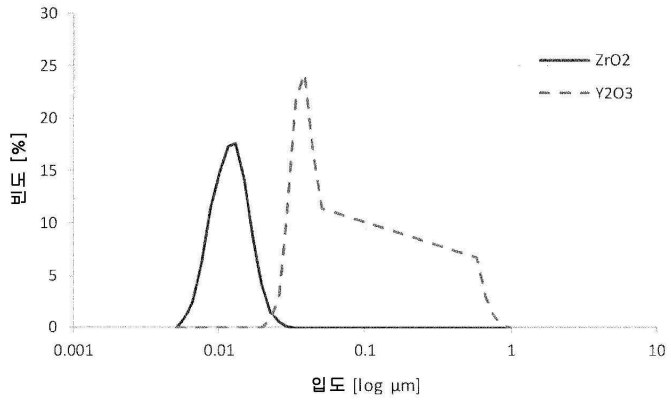
[0367] 또한, 비교예 2 와 실시예 1 에 관련된 지르코니아 소결체에 대해서, 각 결정 입자로부터 얻어지는 결정의 사이즈 (면적) 와 결정의 개수의 관계를 그래프화한 결정 차트 (개수 기준의 면적 분포) 를 도 5 에 나타낸다.

[0368] 도 5 의 비교예 2 (좌측) 와 실시예 1 (우측) 의 대비에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 에서는 입자경이 큰 입자가 비교적 많다.

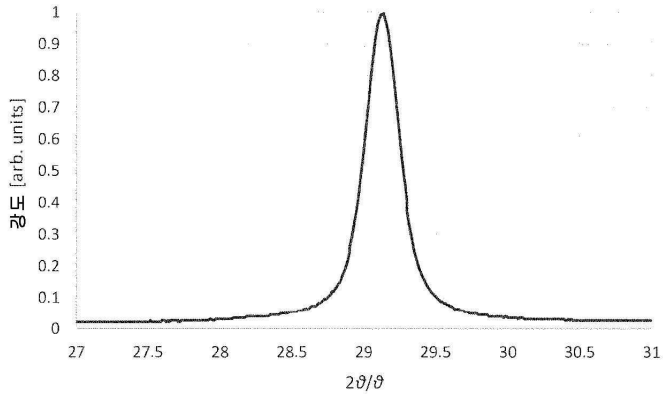
[0369] 실시예 1 에서는, 개수 기준의 입자경 분포에 있어서, 입자경이 100 nm 를 초과하는 입자의 비율 (도 5 의 「다음 등급」 상당 부분) 이 3 % 이상 15 % 이하의 범위 내였다.

도면

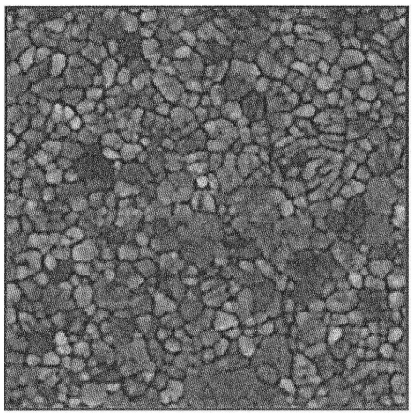
도면1



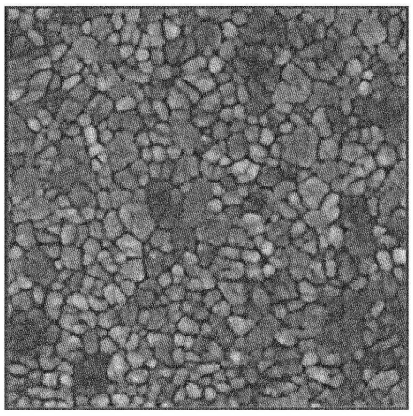
도면2


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
강도 [arb. units]
27
27.5
28
28.5
29
29.5
30
30.5
31
2θ/θ

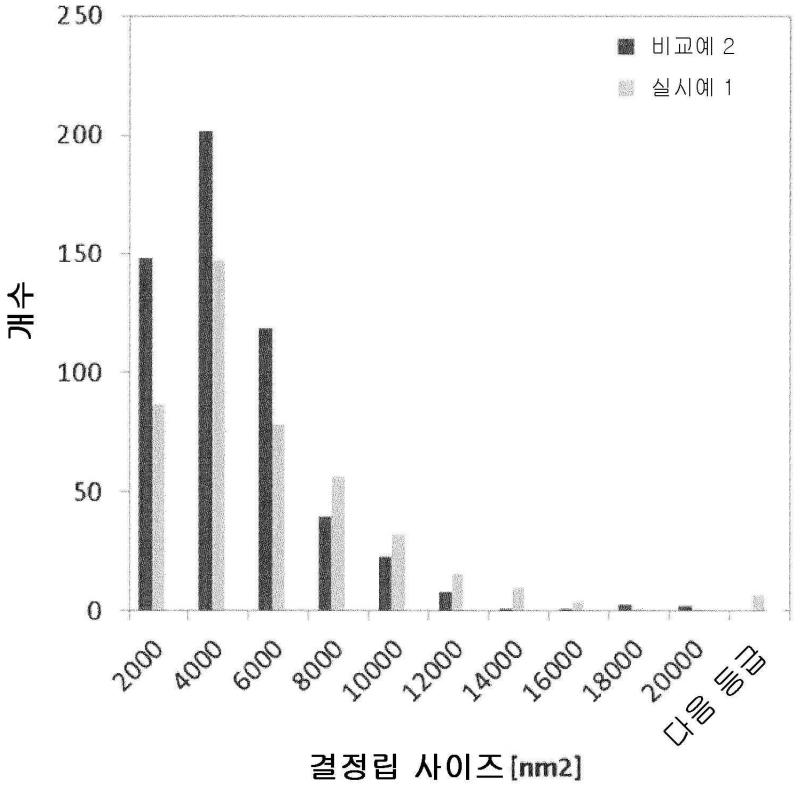
도면3



도면4



도면5


250
200
150
100
50
0
개수
비교예 2
실시예 1
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
18000
20000
다음 등급
결정립 사이즈 [nm2]