



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년05월08일  
(11) 등록번호 10-1975548  
(24) 등록일자 2019년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03B 27/012 (2006.01) A61K 6/027 (2006.01)  
A61K 6/033 (2006.01) C03B 32/02 (2006.01)  
C03C 3/085 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C03B 27/012 (2013.01)  
A61K 6/0273 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0028705  
(22) 출원일자 2017년03월07일  
심사청구일자 2017년03월07일  
(65) 공개번호 10-2018-0102711  
(43) 공개일자 2018년09월18일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020120073710 A\*  
KR1020150018812 A\*  
KR1020060010719 A  
JP2000086289 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 하스  
강원도 강릉시 과학단지로 77-14 (대전동)

(72) 발명자  
김용수  
강원도 강릉시 화부산로99번길 12, 롯데캐슬아파트 102동 1203호  
전현준  
부산시 연제구 범원북로 34, 현대홈타운 105동 1401호  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인(유한) 해담, 박재완

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이영화

(54) 발명의 명칭 열처리 온도의 변화로 가공성 또는 투광성 조절이 가능한 결정화 유리 제조 방법

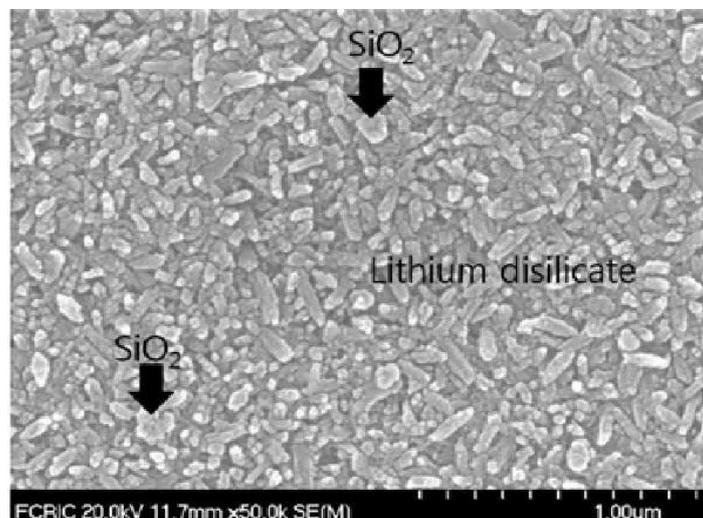
**(57) 요약**

본 발명은 실리케이트를 주성분으로 하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 1차 열처리 또는 2차 열처리를 이용하여 결정의 크기에 따른 가공성 또는 투광성 조절이 가능한 결정화 유리 제조 방법에 관한 것이다.

이를 위해 본 발명의 실리카 결정상을 포함하는 결정화 유리 제조 방법은 유리 조성물을 400 내지 850℃에서 1차 열처리를 수행하며, 1차 열처리에 의해 5 내지 2000nm의 리튬 디실리케이트 결정상과 실리카 결정상이 생성됨을 특징으로 한다.

이를 위해 본 발명의 실리카 결정상을 포함하는 결정화 유리 제조 방법은 1차 열처리 이후에 780 내지 880℃에서 2차 열처리를 수행하며, 2차 열처리의 온도에 의해 투광성이 조절됨을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*A61K 6/0276* (2013.01)

*A61K 6/033* (2013.01)

*C03B 32/02* (2013.01)

*C03C 3/085* (2013.01)

*C03C 3/097* (2013.01)

(72) 발명자

**임형봉**

안산시 상록구 건건8길 10, 107동 2906호 (건건동, 건건E-편한세상아파트)

**오경식**

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 100, 송도 더샵그린위크 3차 1803동 603호

**김성민**

경기도 용인시 기흥구 보정로 30 122동 1601호 (보정동, 동아솔래시티)

**홍영표**

강원도 강릉시 범일로 645, 104동 1104호(내곡동 현대아파트)

**김준형**

경기도 안성시 공도읍 공도5로 40304동 2002호 (안성공도급호어울림)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

SiO<sub>2</sub> 60~83중량%, Li<sub>2</sub>O 10~15중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2~6중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~5중량%, 유리의 연화점을 증가시키는 SrO 0.1~3중량%, ZnO 0.1~2중량%, 조색제(colorant) 1~5중량%, 및 유리의 열팽창 계수를 증가시키는 알칼리 금속 산화물인 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 2.5~6중량%를 포함하는 유리 조성물을 400℃ 내지 850℃에서 1차 열처리를 수행하는 단계;

상기 1차 열처리 이후에 780℃ 내지 880℃에서 2차 열처리를 수행하는 단계를 포함하며,

상기 1차 열처리에 의해 5nm 내지 2000nm의 나노 크기의 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상이 생성되며,

상기 2차 열처리 온도에 의해 투광성이 조절됨을 특징으로 하는 실리카 결정상을 포함하는 치아용 결정화 유리 제조 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 유리 조성물을 480℃ 내지 800℃에서 1차 열처리를 수행하며,

상기 1차 열처리에 의해 30nm 내지 500nm의 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상이 생성됨을 특징으로 하는 실리카 결정상을 포함하는 치아용 결정화 유리 제조 방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 2차 열처리에 의해 상기 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상의 크기는 0.3μm 내지 5.5μm임을 특징으로 하는 실리카 결정상을 포함하는 치아용 결정화 유리 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 2차 열처리에 의해 상기 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상의 제1 반투명도(high translucency)는 780℃~820℃, 제2 반투명도(medium translucency)는 821℃~840℃, 제3 반투명도(low translucency)는 841℃~860℃ 및 제1 투명도(medium opacity)는 861℃~880℃이며, 유지 시간은 1분 내지 2시간이며,

제1 반투명도를 갖는 결정화 유리는 인레이 또는 온레이 제작에 사용되며, 제2 반투명도를 갖는 결정화 유리는 착색 용도로 사용되며, 제3 반투명도를 갖는 결정화 유리는 구치 크라운(posterior crown) 용도로 사용되며, 제1 투명도를 갖는 결정화 유리는 변색된 지대치 위의 프레임워크(framework on discoloured preparations) 용도로 사용됨을 특징으로 하는 실리카 결정상을 포함하는 치아용 결정화 유리 제조 방법.

**청구항 7**

제 6항에 있어서, 상기 2차 열처리에 의해 상기 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상의 광 투과율은 550nm에서 55% 내지 27%임을 특징으로 하는 실리카 결정상을 포함하는 치아용 결정화 유리 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 실리케이트를 주성분으로 하는 리튬 디실리케이트 결정화 유리 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 1차 열처리 또는 2차 열처리를 이용하여 결정의 크기, 투광성 및 가공성 조절이 가능한 결정화 유리 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 경제가 발전하고 국민소득이 향상되면서 외모에 대한 관심이 높아지며, 이러한 관심에 부응하여 치과 보철물의 심미성에 대한 관심 역시 높아지고 있다. 이에 따라 심미감을 갖는 많은 종류의 치과 보철 수복재가 소개되고 있으며, 그 중에서도 금속을 사용하지 않는 비금속 크라운 재료가 다양하게 개발되고 있는 상황이다.

[0003] 크라운 재료는 손상된 치아의 상아질과 법랑질에 해당하는 부분을 수복하는 보철재료를 의미하며, 적용 부위에 따라 인레이, 온레이, 비니어, 크라운 등으로 구분할 수 있다. 크라운 재료가 수복되는 위치는 치아의 겉 표면이기 때문에 심미적 특성이 크게 요구되고, 대합치와의 마모나 칩핑(chipping)등 파절 때문에 높은 강도가 요구된다. 기존에 크라운 재료로 사용되는 소재는 루사이트 결정화 유리(leucite glass-ceramics), 강화 포세린또는 불화아파타이트(fluorapatite,  $Ca_5(PO_4)_3F$ ) 결정화 유리가 있으며, 이들은 우수한 심미적 특성이 있지만 강도가 80~120 MPa로 낮아 파절 가능성이 높다는 단점이 있다. 이에 따라 현재 다양한 소재의 고강도 크라운 소재를 개발하려는 연구가 진행 중이다.

[0004] 리튬실리케이트 결정화 유리는 1973년 Marcus P. Borom과 Anna M. Turkalo(The Pacific Coast Regional Meeting, The American Ceramic Society, San Francisco, CA, October 31, 1973 (Glass division, No.3-G-73P))에 의해서 소개되었다.

[0005]  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-Li_2O-K_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 계 유리를 이용해 다양한 결정핵 형성과 성장 열처리 조건별로 결정상과 강도에 대해서 연구하였다. 저온의 리튬 메타실리케이트로부터 고온의 리튬 디실리케이트 결정상을 나타낼 때 30~35 Kpsc(kilogram per square centimeter;  $Kg/cm^2$ )의 강도를 보였고, 이는 기지유리, 모유리,  $Li_2SiO_5$ ,  $Li_2SiO_3$  상들의 열팽창계수 차이에 기인한 잔류응력 때문이었다.

[0006] 리튬 디실리케이트 결정을 포함한 유리를 이용하여 인공치아를 제작하는 소재 및 방법(monolithic dental crown)은 이미 여러 특허에 공지되어 있다. 하지만 공지된 기술들은 결정상의 크기가 조대하여 바로 기계 가공이 힘들고, 가공을 위해서는 1차로 리튬 메타실리케이트 결정상(machinable crystalline)을 형성하여 가공을 한 후, 2차로 열처리를 실시하여 고강도의 리튬 디실리케이트 결정상을 형성시키는 방법으로, 열처리 공정에 따른 수축으로 치수의 정확성이 떨어지고 열처리 공정이 추가된다는 번거로움이 있다. 일반적으로 CAD/CAM 가공은 병원에서 직접 가공하여 환자에게 최대한 빠르게 시작해야 하므로(one-day appointment) 열처리 공정에 따른 시간 지연은 환자 및 사용자에게 경제적인 어려움을 부가시킨다.

[0007] 또한 기존의 리튬 디실리케이트 결정화 유리 소재는 조대한 결정상으로 인해 자연치와 유사한 높은 광투과율이나 유백성(opalescence)을 구현하는데 한계가 있다.

[0008] 특히, 기존의 리튬 디실리케이트 결정화 유리 소재는 가공을 위해 1차로 가공성이 좋은 리튬 메타실리케이트(lithium metasilicate) 결정화 유리를 만들고, 가공 후 2차 결정화 열처리를 통해 리튬 디실리케이트를 형성시켜 강도를 증진 시키고, 이때 결정상의 크기가 약 3  $\mu m$  이상으로 이 상태에서는 가공성이 현저히 떨어지고 오직 강도적인 부분만 구현할 수 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) EP 1534169B

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명이 해결하려는 과제는 1차 열처리 온도 변화로 결정크기(나노크기)를 조절하여 가공성이 우수한 리튬 디실리케이트 결정상과 실리케이트 결정상 및 실리카 결정상을 포함한 결정화 유리 제조 방법을 제안함에 있다.

[0011] 본 발명이 해결하려는 다른 과제는 나노 결정상을 갖는 리튬 디실리케이트 결정상과 실리케이트 결정상 및 실리카 결정상의 크기를 조절하여 투광성 조절이 가능한 결정화 유리 제조 방법을 제안함에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 이를 위해 본 발명의 유리 조성물은 SiO<sub>2</sub> 60~83중량%, Li<sub>2</sub>O 10~15중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2~6중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~5중량%, 유리의 연화점을 증가시키는 SrO 0.1~3중량%, ZnO 0.1~2중량%, 조색제(colorant) 1~5중량%; 및 유리의 열팽창 계수를 증가시키는 알칼리 및 알칼리토 혼합물(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 2.5~6중량%를 포함한다.

[0013] 이를 위해 본 발명의 실리카 결정상을 포함하는 결정화 유리 제조 방법은 유리 조성물을 400 내지 850℃에서 1차 열처리를 수행하며, 1차 열처리에 의해 5 내지 2000nm의 리튬 디실리케이트 결정상과 실리카 결정상이 생성됨을 특징으로 한다.

[0014] 이를 위해 본 발명의 실리카 결정상을 포함하는 결정화 유리 제조 방법은 1차 열처리 이후에 780 내지 880℃에서 2차 열처리를 수행하며, 2차 열처리의 온도에 의해 투광성이 조절됨을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명에서 제안하는 유리를 1 열처리 또는 2차 열처리를 통해 가공성과 투광성을 다양하게 조절할 수 있다. 일반적으로 결정화 유리 내의 결정 크기는 온도에 따라 조절될 수 있으며, 본 발명은 1차 열처리를 통해 리튬 디실리케이트 결정상과 실리카 결정상이 생성되며, 특히 1차 열처리를 통해 생성되는 결정상은 가공 절삭력을 높이기 위해 480 내지 800℃에서 이루어지며, 이 때 생성되는 결정상의 크기는 30 내지 500nm가 된다.

[0016] 또한, 최종 인공 보철물이 완성될 때 임상에서는 다양한 투광성 제품이 요구되는데, 본 발명은 2차 열처리를 통해 55~27%의 투과율(550nm 파장에서)을 갖는 제품을 제안한다.

[0017] 이와 같이 본 발명은 1차 열처리 조건과 2차 열처리 조건을 통해 임상에서 실제 사용 가능하도록 우수한 가공성과 투광성이 조절되는 결정화 유리 제조 방법을 제안하고 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도 1은 출발원료를 1차 열처리한 상태에서 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 도면이다.

도 2는 출발원료의 1차 열처리한 상태에서 결정상을 X-선 회절분석으로 측정된 도면이다.

도 3은 1차 열처리 온도에 따른 리튬 디실리케이트 결정상 크기와 가공저항성(절삭력)을 측정된 결과이다.

도 4는 2차 열처리 온도에 따른 광투과 스펙트럼 결과 데이터이다.

도 5는 2차 열처리 온도에 따른 리튬 디실리케이트 결정상 크기와 광투과율을 측정된 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 전술한, 그리고 추가적인 본 발명의 양상들은 첨부된 도면을 참조하여 설명되는 바람직한 실시 예들을 통하여 더욱 명백해질 것이다. 이하에서는 본 발명의 이러한 실시 예를 통해 당업자가 용이하게 이해하고 재현할 수 있도록 상세히 설명하기로 한다.

[0020] 본 발명은 열처리 온도로 결정의 크기 조절이 가능한 유리 소재와 치과용 결정화 유리 제조 방법에 관한

것이다. 치과용 소재는 반투명한 심미성과 가공 성형성이 있어야만 응용이 가능한데, 본 발명에서는 열처리 온도에 따라 결정의 크기, 분포 조절이 가능한 유리 조성을 개발함으로써 치과용 소재에서 요구되는 심미성, 가공 성형성을 해결하고자 한다.

- [0021] 본 발명에서 제안하는 치아용 고강도 결정화 유리는 실리카 결정상과 리튬 디실리케이트(lithium disilicate) 결정, 유리질을 포함하며, 전체적으로 치아와 매우 유사한 색상을 나타내므로 심미성이 높아 치과용 재료로 사용하기에 적합하다.
- [0022] 심미성 특히 투광성은 치밀한 벌크체에서 이중 결정상의 굴절률(refractive index) 차이에 의한 빛의 산란정도가 크게 영향을 미친다. 실리카 결정상의 굴절률은 1.48로 그 함유량이 증가할수록 모유리 또는 리튬 디실리케이트 결정상과의 계면이 증가하므로 빛의 산란이 심해져 투과율이 낮아진다. 따라서 치과용의 사용가능한 투광성을 나타내기 위해서는 적절한 양의 실리카 결정상만을 유리 내에 형성시켜 다양한 투광성을 지닌 보철소재 제조가 가능하다.
- [0023] 기존의 리튬 디실리케이트(lithium disilicate) 결정화 유리는 1차적으로 강도가 220MPa 이하로 낮은 리튬 메타실리케이트(lithium metasilicate) 결정화 유리를 형성시킨 후 가공을 하고, 2차 결정화 열처리를 통해 강도를 약 350 MPa 정도로 증가시키는 방법으로 인공보철을 제작하였다. 이 때 이들의 투광성은 이미 블록상에서 조성 등으로 결정되었기 때문에 요구되는 투광성의 수만큼 다양한 제품과 수량이 필요하고, 구현 가능한 투광성의 수도 제한적일 수 밖에 없다.
- [0024] 본 발명은 나노 크기의 리튬 디실리케이트 결정상과 실리카 결정상을 형성시킴으로써 기존의 리튬 메타실리케이트 결정상이 아닌 리튬 디실리케이트 상태에서 가공이 가능한 소재를 제안하며 동시에 결정화 온도에 따라 가공성과 투과율이 조절될 수 있다. 따라서, 하나의 제품으로도 온도를 달리하는 원하는 투과율을 갖는 제품을 제작할 수 있고, 또한 다양한 투광성을 갖는 제품을 제작할 수 있는 장점이 있다. 그리고 2차 열처리 후 성장한 결정으로 인해 기계적 물성도 증가되고, 특히 490 MPa 이상의 이축굴곡강도를 나타낸다.
- [0025] 이는 다양한 투광성을 원하는 고객의 니즈에 부합될 수 있고, 물성 또한 기존의 제품에 비해 향상된 것이다.
- [0026] 본 발명의 실리카 결정상을 함유하는 유리는 SiO<sub>2</sub> 60~83중량%, Li<sub>2</sub>O 10~15중량%, 핵 형성제 역할을 하는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2~6중량%, 유리전이온도와 연화점을 증가시키며, 유리의 화학적 내구성을 증진시키는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1~5중량%, 유리의 연화점을 증가시키는 SrO 0.1~3중량%, ZnO 0.1~2중량%, 조색제(colorant) 1~5중량%를 포함하며, 이외에도 유리의 열팽창 계수를 증가시키는 알칼리 금속 산화물인 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O 2.5~6중량%를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 치아용 고강도 결정화 유리는 치아와 동일 또는 유사한 색상을 부여하기 위해 상술한 바와 같이 조색제 1~5중량%를 더 포함할 수 있다. 조색제는 치아와 동일 또는 유사한 색상 및 형광성을 부여하기 위한 것으로, 적색 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 노란색을 나타내는 세리아(CeO<sub>2</sub>), 오렌지색을 나타내는 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 흑색을 나타내는 삼산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 예컨대, 적색 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 세리아(CeO<sub>2</sub>) 또는 오산화바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)은 출발원료와 함께 첨가되어 용융이 이루어지면 치아의 색상과 유사한 연한 노란색(yellow)을 띠게 되며, 산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)은 백색을 띠어 치아의 색상과 매우 유사한 색상을 부여하게 된다.
- [0028] 상술한 출발원료들을 칭량하여 혼합하고, 이때 Li<sub>2</sub>O 대신에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가할 수도 있으며, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 탄소(C) 성분인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 유리의 용융 공정에서 가스로 배출되어 빠져나가게 된다. 또한, 알칼리 산화물에서 K<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O 대신에 각각 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가할 수도 있으며, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 탄소(C) 성분인 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 유리의 용융 공정에서 가스로 배출되어 빠져나가게 된다.
- [0029] 혼합은 건식 혼합 공정을 이용하며, 건식 혼합 공정으로는 볼 밀링(ball milling) 공정 등을 사용할 수 있다. 볼 밀링 공정에 대해 구체적으로 살펴보면, 출발원료를 볼 밀링기(ball milling machine)에 장입하고, 볼 밀링기를 일정 속도로 회전시켜 출발원료를 기계적으로 분쇄하고 균일하게 혼합한다. 볼 밀링기에 사용되는 볼은 지르코니아 또는 알루미늄과 같은 세라믹 재질로 이루어진 볼을 사용할 수 있으며, 볼의 크기는 모두 동일하거나 적어도 2가지 이상의 크기를 갖는 볼을 사용할 수 있다. 목표하는 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기, 밀링 시간, 볼 밀링기의 분당 회전속도 등을 조절한다. 일 예로, 입자의 크기를 고려하여 볼의 크기는 1mm~30mm 정도의 범위로 설정하고, 볼 밀링기의 회전속도는 50~500rpm 정도의 범위로 설정할 수 있다. 볼 밀링은 목표하는 입자

의 크기 등을 고려하여 1~48 시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 볼 밀링에 의해 출발원료는 미세한 크기의 입자로 분쇄되고, 균일한 입자 크기를 가지며 동시에 균일하게 혼합되게 된다.

- [0030] 혼합된 출발원료를 용융로에 담고, 출발원료가 담긴 용융로를 가열하여 출발원료를 용융한다. 여기서, 용융이란 출발원료가 고체 상태가 아닌 액체 상태의 점성을 갖는 물질 상태로 변화되는 것을 의미한다. 용융로는 고융점을 가지면서 강도가 크고 용융물이 달라붙는 현상을 억제하기 위하여 접촉각이 낮은 물질로 이루어지는 것이 바람직하며, 이를 위해 백금(Pt), DLC(diamond-like-carbon), 샤모트(chamotte)와 같은 물질로 이루어지거나 백금(Pt) 또는 DLC(diamond-like-carbon)와 같은 물질로 표면이 코팅된 용융로인 것이 바람직하다.
- [0031] 용융은 1400~2000℃에서 상압으로 1~12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 용융 온도가 1400℃ 미만인 경우에는 출발원료가 미처 용융되지 않을 수 있으며, 상기 용융 온도가 2000℃를 초과하는 경우에는 과도한 에너지의 소모가 필요하여 경제적이지 못하므로 상술한 범위의 온도에서 용융하는 것이 바람직하다. 또한, 용융 시간이 너무 짧은 경우에는 출발원료가 충분하게 용융되지 않을 수 있고, 용융 시간이 너무 긴 경우에는 과도한 에너지의 소모가 필요하여 경제적이지 못하다. 용융로의 승온 속도는 5~50℃/min 정도인 것이 바람직하는데, 용융로의 승온 속도가 너무 느린 경우에는 시간이 오래 걸려 생산성이 떨어지고 용융로의 승온 속도가 너무 빠른 경우에는 급격한 온도 상승으로 인해 출발원료의 휘발량이 많아져서 결정화 유리의 물성이 좋지 않을 수 있으므로 상술한 범위의 승온 속도로 용융로의 온도를 올리는 것이 바람직하다. 용융은 산소(O<sub>2</sub>), 공기(air)와 같은 산화 분위기에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0032] 용융물을 원하는 형태 및 크기의 치아용 결정화 유리를 얻기 위하여 정해진 성형몰드에 붓는다. 성형몰드는 고융점을 가지면서 강도가 크고 유리 용융물이 달라붙는 현상을 억제하기 위하여 접촉각이 낮은 물질로 이루어진 것이 바람직하며, 이를 위해 흑연(graphite), 카본(carbon)과 같은 물질로 이루어지며, 열충격을 방지하기 위해 200~300℃로 예열을 하고 용융물을 성형몰드에 붓는 것이 바람직하다.
- [0033] 성형몰드에 담긴 용융물이 냉각되어 60~100℃가 되면 결정화 열처리 소성로로 옮겨 유리를 핵형성 및 결정 성장시켜 결정화 유리로 제조된다. 본 발명에서 제안하는 유리를 1, 2차 열처리를 통해 각각의 가공성과 투광성을 다양하게 조절할 수 있는 방법은 결정화 유리 내의 결정 크기가 온도에 따라 조절될 수 있기 때문이다. 1차 열처리 후 생성되는 결정상은 리튬 디실리케이트 결정상과 실리카 결정상을 포함하며, 400~850℃의 온도범위에서 각각 5~2000nm의 결정상이 생성된다. 이 중 가공 절삭력이 가능한 범위는 480~800℃의 온도범위에 해당하는 30~500nm의 결정상(리튬 디실리케이트, 실리카)을 가질 때이다.
- [0034] 2차 열처리를 통해 최종 인공보철물이 완성될 때 임상에서는 다양한 투광성을 갖는 제품이 필요하며, 일반적으로 이 때 광투과율은 20~55%(550nm 파장)에 해당한다. 780~900℃에서 2차 열처리를 했을 때 광투과율은 55~18%(550nm 파장)을 보였으며, 880℃ 이후에서는 광투과율이 감소하여 임상에 적용 가능한 광투과율이 나오는 온도구간은 780℃~880℃로 분석되었으며, 이때 결정상(리튬 디실리케이트 결정상 또는 실리카 결정상)의 크기는 0.3~5.5μm에 해당하며, 광투과율은 55~18%(550nm 파장)이다.
- [0035] 따라서 본 발명에서는 1, 2차 열처리를 통해 각각 임상에서 실제 사용 가능한 가공성과 투광성이 조절되는 유리 제조방법과 열처리 조건에 대해서 제안한다.
- [0036] 도 1은 출발원료를 1차 열처리한 상태에서 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 도면이며, 특히 1차 열처리 온도는 750℃이다. 도 1에 의하면, 750℃에서 열처리를 하였을 경우, 침상형의 약 100 내지 2000nm 크기의 리튬 디실리케이트와 유사한 크기의 구형의 SiO<sub>2</sub>의 결정상이 존재하는 것을 알 수 있다. 즉, 일반적인 출발원료를 1차 열처리를 하는 경우, 구형의 SiO<sub>2</sub>의 결정상이 존재하지 않는 반면, 본 발명에서 제안하는 출발원료를 1차 열처리한 경우에는 구형의 SiO<sub>2</sub>의 결정상이 존재함을 알 수 있다.
- [0037] 도 2는 출발원료의 1차 열처리한 상태에서 결정상을 X-선 회절분석으로 측정한 도면이며, 특히 1차 열처리 온도는 750℃이다. 도 2에 의하면, X-선 회절 분석을 통해 도 1에서 나타나는 결정이 각각 리튬 디실리케이트와 SiO<sub>2</sub>의 결정이라는 것을 알 수 있다.
- [0038] 도 3은 1차 열처리 온도에 따른 리튬 디실리케이트 결정상 크기와 가공저항성(절삭력)을 측정한 결과이다. 도 3에 의하면, 흑색 그래프는 리튬 디실리케이트 결정상의 크기이며, 적색의 그래프는 절삭력을 나타낸다. 그래프에 의하면, 결정상의 크기가 클수록 절삭력이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 절삭력이 증가하게 되면 절삭용 버에 높은 하중이 가해지며, 이로 인해 가공성은 떨어지게 된다. 따라서 본 발명은 480~800℃의 온도범위에 해

당하는 30~500nm의 결정상이 가공성이 우수함을 알 수 있다.

[0039] 도 4는 2차 열처리 온도에 따른 광투과 스펙트럼 결과 데이터이다.

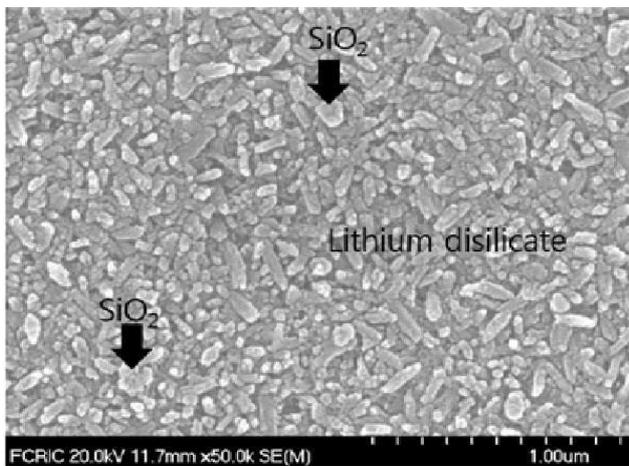
[0040] 리튬 디실리케이트 결정상 및 실리카 결정상의 high translucency(높은 반투명도: HT)는 780~820℃, medium translucency(중간 반투명도: MT)는 821~840℃, low translucency(낮은 반투명도: LT)는 841~860℃ 및 medium opacity(중간 투명도: MO)는 861~880℃이며, 유지 시간은 1분 내지 2시간이다. 도 4에 의하면, 온도가 증가할수록 투광성이 감소하면서 high translucency에서 medium opacity로 나타난다. HT를 갖는 결정화 유리는 인레이 또는 온레이 제작에 사용되며, MT를 갖는 결정화 유리는 착색 용도로 사용되며, LT를 갖는 결정화 유리는 구치 크라운(posterior crown) 용도로 사용되며, MO를 갖는 결정화 유리는 변색된 지대치 위의 프레임워크/framework on discoloured preparations) 용도로 사용된다.

[0041] 도 5는 2차 열처리 온도에 따른 리튬 디실리케이트 결정상 크기와 광투과율을 측정된 결과이다. 본 발명은 결정화 유리의 열처리 온도에 따른 투과율의 조절이 가능하다는 것을 특징으로 한다. 도 5의 경우, 흑색 그래프는 리튬 디실리케이트 결정상의 크기이며, 적색 그래프는 투과율이다. 도 5는 2차 열처리 온도가 증가를 하게 되면 결정상의 크기가 증가를 하게 되고, 결정상의 크기가 증가할수록 투과율이 감소하는 것을 표현한 그래프이다. 결정상의 크기가 커짐에 따라 빛은 투과보다는 흡수 및 반사 등의 비율이 더 높아지게 되고 이에 따라 투과율은 감소한다. 이를 통해 하나의 조성의 결정화 유리에서도 2차 열처리 온도가 변함에 따라 다양한 투과율을 나타내는 결정화 유리 제조가 가능하다는 것을 확인할 수 있다.

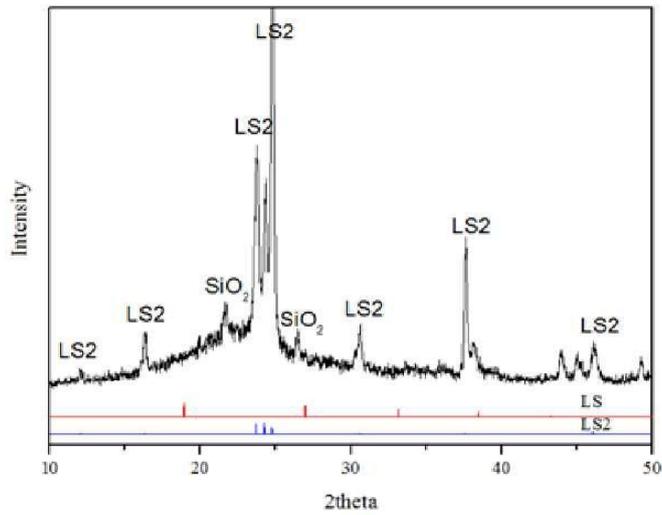
[0042] 본 발명은 도면에 도시된 일 실시 예를 참고로 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

**도면**

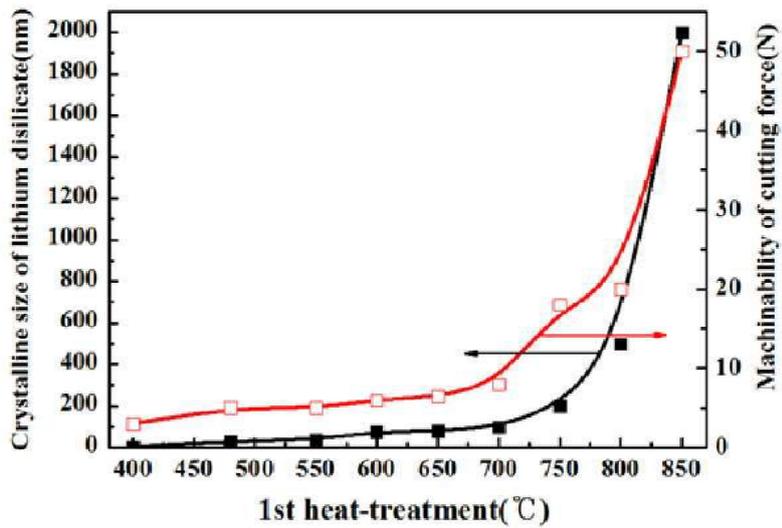
**도면1**



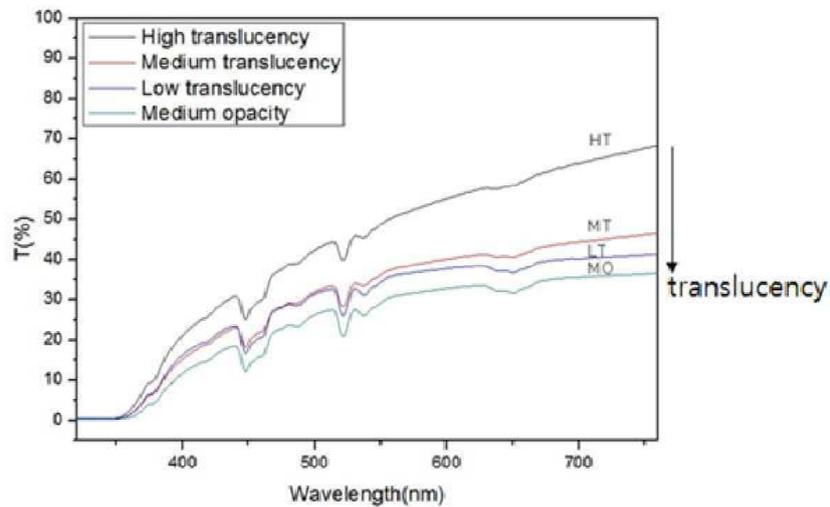
도면2



도면3



도면4



도면5

