

## Resin bonding to zirconia restoration : Is that essential, reliable ?

임범순, 허수복

서울대학교 치의학전문대학원 치과생체재료과학교실

치과용 수복물은 치아의 손상된 기능 회복 뿐 아니라 적절한 심미성을 재현할 수 있어야 한다. 특히 심미성에 대한 관심이 증가하면서 전치부 뿐 아니라 강한 응력을 받는 구치부에도 치과용 합금 보다는 심미성이 우수한 세라믹을 적용하려는 추세로 고-강도 세라믹인 지르코니아의 응용 범위가 크게 증가하고 있다. 최근 Cercon (DeguDent, Germany), LAVA (3M ESPE, USA) 및 Procera AllZirkon (Nobel Biocare, Germany) 등과 같은 치과용 지르코니아 시스템들이 소개되고 있지만, 이러한 지르코니아 시스템을 치과용 수복물로 적용할 때 안정적인 내구성 유지를 위하여 적절한 결합력은 필수적이다.<sup>1)</sup> 따라서 새로운 치과용 세라믹의 개발과 함께 신소재 세라믹의 접착강도를 향상시킬 수 있는 다양한 방법들이 소개되고 있다.<sup>2)</sup>

임상에 적용한 치과용 세라믹 수복물의 성공은 수복물과 치질의 결합을 형성시키는 접착 술식에 영향을 받는다. 현재까지 임상에서 사용하고 있는 합착용 시멘트는 인산아연 시멘트, 폴리카복실레이트 시멘트, 글라스아이오노머 시멘트, 레진강화형 글라스아이오노머 시멘트 및 레진 시멘트 등 5 가지로 분류하고 있다.<sup>3)</sup> 합착용 시멘트에 관하여 광범위하게 연구가 진행되었지만, 적절한 합착용 시멘트의 선택 기준은 아직 명확하지 않은 실정이다. 대부분의 경우 우선 합착용 시멘트의 장·단점을 고려하고, 접착할 수복물의 디자인 (단순 유지 또는 접착), 수분 조절 및 수복물의 재질 등을 분석하여 그 상황에 가장 적절한 시멘트 선택을 추천하고 있다. 치질 (tooth structure)과의 강한 결합은 치과용 세라믹 수복물의 유지력과 변연 적합도를 향상시킬 수 있어서 임상 성공에 매우 중요하다.<sup>4,5)</sup> 지르코니아 수복물도 안정적인 접착력 유지가 수복물 내구성에 큰 영향을 줄 수 있는데, 다른 치과용 세라믹과 비교하여 지르코니아의 낮은 접착력은 해결하여야 할 중요한 문제점으로 지적되고 있다. 초기에는 인산아연 시멘트나 글라스아이오노머 시멘트로 지르코니아 수복물을 합착시켜 사용하였지만, 최근에는 변연 봉쇄능과 유지력이 우수하고 파절 저항성을 증가시킬 수 있는 레진 시멘트가 적용되고 있다.<sup>6)</sup>

지르코니아의 접착강도는 피착제 (adherent)의 표면 거칠기와 피착제에 대한 접착제의 적심성 (wettability) 등과 같은 다양한 요소에 영향을 받을 수 있다. 상용중인 지르코니아 제품들은 제조공정에 따라 지르코니아 표면에 독특한 음각이 형성될 수 있기 때문에 각 제품에 따라 또는 표면 처리법에 따라 접착력에 큰 차이가 있을 수 있으며, 다양한 레진 시멘트 중에서는 지르코니아에 대한 적심성이 우수한 시멘트가 지르코니아와의 결합력도 우수하다고 한다.<sup>7)</sup> 따라

서 본 종설에서는 현재 수준에서 레진 접착을 위한 치과용 지르코니아의 표면처리 방법, 프라이머 종류 및 레진 시멘트 성분 등이 지르코니아와의 결합력에 주는 영향에 관하여 정리해 보고자 하였다.

## ○ 레진 시멘트 (resin cements)

치과용 레진 시멘트는 중합기전에 따라 광중합형 (light-cured), 화학중합형 (chemical-cured) 및 이중중합형 (dual-cured)으로 분류되고 있지만, 레진 시멘트의 접착 특성 등을 적절히 반영하지 못하여 최근에는 전부-부식형 (total-etch), 자가-부식형 (self-etching) 및 자가-접착형 (self-adhesive)으로 재분류하고 있다.<sup>8)</sup>

첫째, 전부-부식형 레진 시멘트는 인산-부식제로 치질을 산-처리한 후 접착용 레진을 도포하여 가장 우수한 치질-시멘트 결합력을 제공할 수 있지만, 다양한 재료로 제작한 수복물/보철물을 치질에 접착시킬 경우 여러 단계가 필요한 번거로운 문제가 제기되고 있다. 특히, 접착 술식에서 복잡한 다단계 과정은 결과적으로 접착 효율성을 감소시킬 수도 있다. 현재 상용되고 있는 전부-부식형 레진 시멘트는 RelyX ARC (3M ESPE, USA), Variolink II (Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein), Choice 2 (Bisco, USA), Calibra (Dentsply Caulk, USA) 및 Nexus (Kerr, USA) 등이 있으며, 제품에 따라 광중합형 또는 이중중합형 등 다양한 형태로 출시되고 있다.

둘째, 자가-부식형 레진 시멘트로 상용되고 있는 제품으로는 Panavia (Kuraray Medical, Japan)와 Multilink Automix (Ivoclar-Vivadent) 등이 있다. 치질에 자가-부식형 프라이머를 도포한 다음 그 위에 혼합한 레진 시멘트를 적용하는 방식으로 사용하고 있으며, 치질과의 결합력은 전부-부식형 레진 시멘트와 유사하게 높은 값을 보인다고 한다.

셋째, 가장 최근에는 치질에 접착하기 위하여 산-부식제, 프라이머 및 접착 레진이 필요하지 않는 자가-접착 이중중합형 레진 시멘트가 소개되었다. 자가-접착형 레진 시멘트의 접착강도는 제품마다 큰 차이를 보이며, 일반적으로 전부-부식형 레진 시멘트 보다 낮은 접착강도를 보이는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 현재 상용중인 제품으로는 RelyX Unicem (3M ESPE), BisCem (Bisco), Smart Cem 2 (Dentsply Caulk), Maxcem Elite (Kerr, USA), Speed-CEM (Ivoclar-Vivadent) 및 RelyX Unicem 2 Automix (3M ESPE) 등이 있다.

## ○ 자가-접착형 레진 시멘트 (self-adhesive resin cements)

자가-접착형 레진 시멘트는 재래형 시멘트 (인산아연 시멘트, 폴리카복실레이트 시멘트 및 글라스아이오노머 시멘트)와 레진 시멘트의 문제점을 개선하고, 접착 술식 단순화를 위한 단일품으로 구성된 제품으로 약 10년 전에 처음으로 소개되었다.<sup>9)</sup> 기존의 치과용 레진 시멘트와 자가-부식형 프라이머의 화학적 특성을 융합하여 개발된 자가-접착형 레진 시멘트는 치질 표면을 전처리하지 않고 혼합한 시멘트를 치면에 바로 적용하는 아주 단순한 술식을 적용하여 인산아연 시멘트나 폴리카복실레이트 시멘트와 유사하게 1회 적용법이 가능하다. 또한, 제조사는 치질의 도말층 (smear layer)이 제거되지 않아 시술 후 민감성이 거의 없는 장점도 있다고 하였다. 인산아연 시멘트, 폴리카복실레이트 시멘트 및 레진 시멘트와 달리 자가-접착형 레진 시멘트는 수분 저항성이 우수하며, 글라스아이오노머 시멘트와 대등한 불소 이온 유출이 가능한 장점이 있다. 또한 자가-접착형 레진 시멘트는 심미성, 기계적 특성, 체적 안정성 및 미세기계적 유지력 등이 레진 시멘트와 유사한 특성이 있다고 하였다. 이와 같이 재래형 시멘트와 레진 시멘트의 융합된 특성을 가진 자가-접착형 레진 시멘트는 다양한 임상 술식에 적용이 가능할 것으로 보인다.

자가-접착형 레진 시멘트는 비교적 최근에 개발되었기 때문에 화학 조성은 지속적으로 개선되고 있으며, 화학 구조와 접착 특성에 관한 전반적인 정보와 임상 적용 결과에 관한 정보는 아직 많지 않은 실정이다 (Table 1). 전부-부식형 레진 시멘트는 산-부식, 프라이밍 및 접착 등 다단계 술식이 필요하여 각 단계에서 오염될 가능성이 더 많아질 수 있지만, 자가-접착형 레진 시멘트는 접착과정을 단순화시켜 시술 시간을 단축시킬 수 있을 뿐 아니라 오염 가능성을 최소화할 수 있는 장점을 갖고 있다. 접착 술식에서 필요한 단계를 감소시키면 접착 과정 중 오염 위험성은 적어지고, 오염된 전부-부식형 레진 시멘트 경우 보다 우수한 결합력을 얻을 수 있다. 접착강도는 제품에 따라 차이가 있을 수 있지

표 1. 상용중인 자가-접착형 레진 시멘트

제품명	제조사	포함된 접착성 레진 모노머
RelyX Unicem	3M ESPE, USA	methacrylated phosphoric ester monomer
Clearfil SA Cement	Kuraray, Japan	MDP (10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate)
Speed Cem	Ivoclar-Vivadent Liechtenstein	methacrylated phosphoric ester monomer
GCem	GC, Japan	4-META (4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride)
Breeze	Pentron, USA	4-META (4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride)
Maxcem Elite	Kerr, USA	- (methacrylate ester monomer)
BisCem	Bisco, USA	- bis(hydroxyethyl methacrylate) phosphate
U-Cem (시판 예정)	Vericom, Korea	4-META (4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride)

만, 일반적으로 전부-부식형 레진 시멘트가 가장 우수하고, 자가-부식형 레진 시멘트가 중간 정도를 보이며, 자가-접착형 레진 시멘트는 자가-부식형의 경우와 거의 유사한 정도의 결합력을 보이는 것으로 알려져 있다. 특히, 자가-부식형 레진시멘트는 레진-강화형 글라스아이오노머 시멘트 보다 우수한 결합력과 심미성을 제공하여 특히 고강도 전부-세라믹 수복물에 유용하게 적용할 수 있다. Abo-Hamar 등은 상아질과 법랑질에 대한 RelyX Unicem의 전단결합강도를 전부-부식형 시멘트 (Syntac/Variolink II), 자가-부식형 시멘트 (Panavia F2.0) 및 글라스아이오노머 시멘트 (Ketac-Cem, 3M ESPE) 등과 비교하였는데, RelyX Unicem이 다른 레진 시멘트 보다는 법랑질 또는 상아질과의 결합력이 낮았지만 글라스아이오노머 시멘트보다는 높은 결합력을 보였다고 하였다.<sup>10)</sup>

전부-세라믹 수복물을 적용하기 위하여는 금속 수복물의 경우 보다 교합부 치질을 더 많이 삭제하여야 하므로 유지력이 감소될 수 있는데, 결합력이 우수한 자가-접착형 레진 시멘트로 접착하면 유지력을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 술식을 단순화시킬 수 있다. 상아질에 대한 적절한 결합력과 사용의 편의성 때문에 자가-접착형 레진 시멘트는 치과 진료에 큰 영향을 주고 있다고 한다. 대부분의 치과용 시멘트는 과도한 습윤 상태 또는 건조 상태에 민감하게 영향을 받아 접착력이 감소될 수 있지만, 자가-접착형 레진 시멘트는 수분 민감도가 낮아 상아질 접착에 가장 효과적으로 적용될 수 있는데, 법랑질 보다 상아질에 더 효과적으로 접착한다는 연구 보고가 있다. 또한 법랑질에 적용할 경우에는 산-부식처리하고 접착용 레진을 도포하는 작업을 병행하면 접착력을 크게 향상시킬 수 있다고 하였지만, 상아질에 적용할 경우에는 인산으로 처리하고 접착용 레진을 도포하면 접착력이 감소된다고 하였다.

자가-접착형 레진 시멘트는 일반적인 필러 (filler)와 치질의 수산화인회석과 결합할 수 있는 다기능 인산계 메타크릴레이트 또는 산성 모노머를 포함한 유기물 기질 (matrix)로 구성되어 있다. 자가-부식형 레진 시멘트와 유사하게 자가-접착형 레진 시멘트에 함유된 인산화된 메타크릴레이트는 수분 또는 치아 표면의 수분과 접촉하면 시멘트의 pH를 낮추는 작용으로 법랑질 보다는 상아질을 더 쉽게 산-부식 효과를 주게 되어 상아질에 대한 결합력이 법랑질 보다 높게 얻을 수 있게 된다. 산-부식이 진행됨에 따라 시멘트가 산-부식된 치질 표면에 침투되고, 침투된 시멘트가 중합되면 미세기계적 결합을 형성할 수 있게 된다. 비록 자가-접착형 레진 시멘트 중 일부는 장기간 산성이 유지되는 경우도 있지만, Unicem 등과 같은 시멘트는 중합이 진행되면서 중화되어 pH가 증가되어 낮은 pH에 의한 문제는 없다고 한다. 시멘트 경화 중에 형성된 수분은 시멘트의 초기 친수성을 유도하고 산성의 pH를 중화시키는 역할을 하며, 일부 자가-접착형 레진 시멘트에서는 불소 이온 유출이 가능한 필러가 산성의 모노머와 반응하여 불소이온을 유출하기도 한다고 한다. 경화 중에 생성된 수분은 모두 소비되어 최종적으로는 용해도가 낮고, 팽창이 적으며 장기간 안정성을 유지할 수 있는 소수성 기질이 형성된다고 한다. 또한 일부 자가-접착형 레진 시멘트는 미세기계적 결합력 뿐 아니라 치질의 칼슘이온과 화학 결합을 형성할 수 있다고 한다. 처음 소개된 자가-접착형 레진 시멘트인 RelyX Unicem의 경우는 실험실 실험과 임상 시험이 상당한 진행되었지만, 다른 제품의 경우에는 그에 대한 연구 단계가 아직 시작 단계에 있

는 상황이다.

## ○ 지르코니아 접착 (zirconia bonding)

치과용 수복물을 접착할 때 효과적인 미세기계적 유지력을 얻는 것은 매우 중요하다. 거친 표면에 침투된 레진이 중합되어 형성한 미세기계적 유지력은 레진-세라믹 시스템에서 가장 중요한 접착기전이 될 수 있다.<sup>11)</sup> 미세기계적 유지력을 얻을 수 있는 세라믹 표면을 형성하기 위하여 다양한 방법이 적용되고 있는데, 치과용 세라믹은 미세구조, 성분 및 강도 등에 큰 차이가 있어 표면처리법에 따라 다양한 유지력을 얻을 수 있다.

실리카를 다량 함유하고 있는 장석 (feldspathic), leucite-reinforced 및 lithium disilicate 등과 같은 세라믹 수복물은 불산 (hydrofluoric acid)으로 산-부식 처리하면 표면적과 표면에너지가 증가되고 적심성이 향상되어 수복물의 결합력을 증가시킬 수 있다. 그러나, 실리카를 함유하지 않은 알루미늄과 지르코니아 같은 고강도 세라믹에서는 불산의 산-부식 효과를 전혀 기대할 수 없을 뿐 아니라, 불활성 특성이 있는 지르코니아 표면에 적절한 접착력을 얻기는 어려운 문제가 있다.<sup>12)</sup> 따라서 최근까지 지르코니아 수복물의 접착력을 개선하기 위하여 지르코니아 표면을 처리하는 다양한 방법과 지르코니아와 화학 결합할 수 있도록 특별 기능을 함유한 레진 시멘트를 적용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>13-15)</sup>

지르코니아에 대한 레진 시멘트의 접착력은 표면 거칠기에 의한 미세기계적 유지력과 세라믹 표면 활성화에 의한 화학결합에 영향을 받는다.<sup>16)</sup> 치과용 세라믹 표면을 거칠게 하는 방법으로는 (1) 연삭 (grinding), (2) 다이아몬드 회전기구등에 의한 연마 (abrasion), (3) 샌드블라스팅 (sandblasting) (4) 산-부식 (acid-etching with HF) 및 (5) 이러한 방법의 다양한 조합 등이 있는데 지르코니아의 경우 알루미늄 입자를 이용한 샌드블라스팅 처리 또는 Rocatec처리를 주로 이용하고 있다.

Behr 등은 지르코니아 표면을 샌드블라스팅 처리 또는 Rocatec 처리한 다음 Calibra (Dentsply), Maxcem (Kerr), Multilink (Ivoclar-Vivadent), Panavia F 2.0 (Kuraray), RelyX Unicem (3M ESPE) 및 Variolink II (Ivoclar-Vivadent) 등의 레진 시멘트로 코발트-크롬 합금 블럭을 접착시킨 후 시효처리 (90 일 수중 보관, 12,000회 열순환처리)하여 인장 접착강도를 측정한 결과 대부분의 레진 시멘트에서 적절한 접착력이 장기간 유지되지 못하는 것으로 관찰되어 지르코니아 수복물을 특수 기능을 포함하는 레진 시멘트로 접착하여도 강력한 접착력은 기대할 수 없다고 하였다.<sup>17)</sup> 일반적으로 지르코니아는 불포화 결합, 표면전하 및 수분흡착 등으로 형성된 공유결합을 위한 고유의 수산화기가 충분하지 않아 화학 결합이 어려운 문제가 있으며, 결과적으로 다양한 표면 활성화 방법이 제시되었다.<sup>14)</sup>

## ○ 샌드블라스팅 처리 (sandblasting 처리)

기계적 표면처리법인 샌드블라스팅 처리는 레진 시멘트와 접착을 위한 지르코니아의 표면적과 표면 에너지를 증가시켜 미세기계적 유지력을 향상시킬 수 있으며, 표면장력을 감소시켜 실레인 또는 레진 시멘트의 적심성을 최대화시킬 수 있다. 샌드블라스팅 처리는 치과용 세라믹의 우수한 접착력을 얻기 위한 필수 과정으로 사용하고 있지만, 샌드블라스팅 과정에서 수복물의 형태가 변형, 변연 부위 손상 및 표면 결합 생성 등과 문제가 제기되기도 하였다.<sup>18)</sup> 그러나 알루미늄 또는 지르코니아와 같은 고-강도 세라믹은 재료의 강도가 너무 높아서 오히려 샌드블라스팅 처리 효과가 충분하지 않을 수 있다는 우려도 제기되었다.<sup>19)</sup> 지르코니아는 표면경도가 높기 때문에 샌드블라스팅 처리로 표면에 적절한 홈을 형성하거나 미세한 유지력을 얻기는 어렵다. 즉, 샌드블라스팅 처리 후에도 지르코니아 표면에는 약간의 undercut만 형성되고 표면 거칠기도 mm 수준으로 크게 증가하지 않았다고 한다.<sup>20)</sup> 치과용 합금을 대상으로 한 유사한 연구에서 금속의 표면경도와 샌드블라스팅 처리 효과가 반비례한다는 연구결과로,<sup>21)</sup> 입자 크기가 큰 알루미늄으로 샌드블라스팅 처리하면 표면 거칠기를 증가시킬 수 있으며 미세기계적 유지력도 증가시킬 것으로 추정하였다.

샌드블라스팅 처리하면 지르코니아의 접착면적을 다소 증가시킬 수 있을 뿐 아니라 표면의 오염물질을 제거할 수

있는데, 지르코니아 표면의 물리·화학적 변화를 유도하여 표면에너지와 적심성을 변화시켜 접착력에도 영향을 줄 수 있다. 그러나 샌드블라스팅 처리과정에서 세라믹 제조 공정 도중에 막힌 세라믹 표면 아래의 미세한 기공들이 노출될 수도 있고,<sup>22)</sup> 세라믹 표면에 미세균열을 형성하여 세라믹의 파괴강도를 감소시킬 수 있다는 연구 결과도 있다.<sup>18)</sup> 따라서 세라믹의 물성을 약화시킬 수 있는 가능성 때문에 샌드블라스팅 처리 여부에 대한 논란이 제기되기도 하였다. Kern 등은 샌드블라스팅 압력을 낮추면 지르코니아 표면에 결합 생성 가능성을 최소화할 수 있고,<sup>23)</sup> 샌드블라스팅 처리로 형성된 세라믹 표면의 미세한 결합은 적용한 레진 시멘트로 적절하게 치유하여 세라믹의 물성 약화에 대한 우려는 하지 않아도 된다고 한다.<sup>24)</sup> 또한 샌드블라스팅 처리가 지르코니아 세라믹 표면에 미세균열을 생성하여 굴곡강도를 감소시킬 수 있다는 연구가 있으나, 또 다른 연구에서는 샌드블라스팅 처리가 지르코니아 세라믹을 강화시킬 수 있다는 상반된 연구 결과도 있다.<sup>25,26)</sup>

## ○ Tribochemical 실리카 코팅 처리

치과용 재료에 다양한 방법으로 실리카 코팅과 실레인을 적용할 수 있다. 1989년 치과용 합금에 대한 레진의 결합력을 향상시키기 위하여 실리카 코팅 장치인 Rocatec system (3M ESPE, Germany)이 소개되었다. 로카텍 시스템은 합금이나 세라믹 표면을 실리카 코팅된 알루미늄 (110  $\mu\text{m}$ )로 샌드블라스팅 처리하여 표면에 tribochemical 실리카 층을 형성하는 장치로 치과용 수복물/보철물 접착을 광범위하게 사용되고 있다. CoJet 시스템 (3M ESPE, Germany)는 구강내에서 치과용 수복물/보철물을 처리할 수 있도록 개발되었으며, 크기가 작은 30  $\mu\text{m}$  입자로 tribochemical 실리카 코팅 처리할 수 있는 장치이다.<sup>13,27-29)</sup> 세라믹 표면에 실리카 코팅 처리로 형성된 실리카 층은 세라믹이 실레인 계면 결합제와 반응할 수 있도록 도움을 주고, 레진 시멘트와 화학 결합을 하여 세라믹-레진 결합을 향상시키는 역할을 한다. 따라서 세라믹 표면을 tribochemical 실리카 코팅 처리하면 샌드블라스팅에 의한 미세기계적 유지력과 표면의 실리카 입자에 의한 화학 결합을 함께 얻을 수 있어 우수한 결합력을 유지하게 된다.<sup>13)</sup>

샌드블라스팅 처리에는 일반적으로 50  $\mu\text{m}$  알루미늄을 사용하고 있는데, Rocatec 시스템에서는 처리 효과를 증가시키기 위하여 110  $\mu\text{m}$  알루미늄으로 샌드블라스팅 처리한 다음 실리카로 코팅된 110  $\mu\text{m}$  알루미늄으로 2 차 처리를 시행하고 있다. 그러나 Özcan 등은 110  $\mu\text{m}$  알루미늄 입자로 샌드블라스팅 처리한 지르코니아의 전단결합강도는 50  $\mu\text{m}$  알루미늄으로 샌드블라스팅 처리한 경우 보다 유의하게 높지 않았으며, 110  $\mu\text{m}$  입자로 샌드블라스팅 처리로 더 높은 미세기계적 유지력을 얻지 못하였다고 하였다.<sup>30)</sup> 그 이유는 큰 입자로 샌드블라스팅 처리하여 얻은 지르코니아 표면에 대한 실레인 계면 결합제의 낮은 적심성에 의한 것으로 추정하여 미세기계적 유지력 보다는 화학적 결합력이 더 큰 영향을 주는 것으로 예측할 수 있다고 하였다. 실리카를 함유하지 않은 고강도 세라믹 수복물 경우는 레진 시멘트 적용 전에 실리카가 코팅된 30  $\mu\text{m}$  (Cojet Sand) 또는 110  $\mu\text{m}$  (Rocatec Soft) 알루미늄 입자로 실리카 코팅처리하면 연삭처리 (grinding), 연마처리 (abrasion) 또는 표면을 처리하지 않은 경우 보다 높은 결합력을 얻을 수 있다고 알려져 있다.

Tribochemical 실리카 코팅 처리시 사용한 공기 압력도 결합력에 큰 영향을 줄 수 있다.<sup>31)</sup> 공기압이 너무 낮을 경우 샌드블라스팅과 실리카 코팅 효과를 거의 기대할 수 없으며, 과도하게 높을 경우 세라믹 수복물 표면에 손상을 줄 수도 있다. 지르코니아의 경우 다른 치과용 세라믹 보다 표면 경도 (13 GPa)와 밀도 (6.06 g/cm<sup>3</sup>)가 높기 때문에 tribochemical 실리카 코팅 처리시 실리카 변형 알루미늄의 침투 효과가 충분하지 못할 수 있다.<sup>7,19,32)</sup> 또한 지르코니아에 대한 실리카 입자들의 결합력이 다른 치과용 세라믹에서 보다 낮을 수 있기 때문에 tribochemical 실리카 코팅 효과가 다소 적을 수 있다는 연구 결과도 보고되었다.<sup>33)</sup> Tanaka 등은 지르코니아의 기계적 강도가 높기 때문에 tribochemical 실리카 코팅 처리한 지르코니아의 표면 거칠기가 크지 않다고 하였다.<sup>15)</sup> 실리카 코팅처리한 세라믹의 평균 표면 거칠기는 표면에서의 실리카 농도와 비례하므로 tribochemical 실리카 코팅 효과는 세라믹의 기계적 강도에 영향을 받게 된다. 티타늄 합금 보다 강도와 표면경도가 높은 지르코니아의 경우는 실리카 코팅처리 후 상대적인 실리카 농도가 매우 낮아 tribochemical 실리카 코팅 효과가 충분하지 않을 수 있다. Matinlinna 등은 실리카 코팅한 지르코니아 표면을 EDXA 분석한 결과 Si 함량은 11.2 at%로 낮은 값을 보였다고 하였는데, 지르코니아 표면이 단단하

여 코팅 효과가 적은 것으로 추정하였다.<sup>32)</sup> 표면에 존재하는 실리카는 내구성 있는 siloxane 결합의 필수조건이며, 세라믹 표면의 화학 성분을 고려하면 레진-세라믹 계면의  $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$  결합보다 가수분해에 더 안정적인  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  결합이 형성된다고 한다.<sup>33)</sup> 지르코니아의 경우 실리카 코팅하여도 표면의 지르코늄이 75.2 at% 가량 확인되어 표면에서  $\equiv\text{Zr-O-Si}\equiv$  결합이 형성되어 열순환 처리에 대한 안정성이 감소될 수 있다. 그러나, 비록 지르코니아 세라믹에 대한 tribochemical 실리카 코팅 효과가 불충분하였어도 실리카 코팅한 지르코니아와 레진 시멘트와의 화학 결합력은 열순환 처리 후에도 안정성을 보였다고 하였다. 고순도 알루미늄과 지르코니아를 tribochemical 실리카 코팅처리 후 실레인을 도포하고 접착한 경우 결합력이 향상되었다고 하지만,<sup>32,34)</sup> 초기의 높은 결합력은 불안정하여 물에 장기간 보관하거나 열-순환 처리하면 급격히 감소된다는 연구 결과도 보고되어,<sup>33,35)</sup> 실리카 코팅처리 효과가 임상에서도 장기간 유지될 수 있는지는 확실하지 않은 상황이다.

Oyagüe 등은 샌드블라스팅 처리한 경우와 tribochemical 실리카 코팅 처리한 경우 전단결합강도는 유의한 차이가 없었다고 하였다.<sup>36)</sup> 2 가지 표면처리법에 의한 지르코니아의 평균 표면거칠기가 유사하였고, 건조 조건에서는 화학결합력도 유사한 안정성을 보였기 때문이라고 하였다. 그러나 열-순환 처리후에는 샌드블라스팅 처리한 경우의 전단결합강도는 유의하게 감소하였고, 실리카코팅 처리한 경우는 유의한 결합강도의 변화는 관찰되지 않았다. 이 결과로 지르코니아 표면과 MDP 함유 레진 시멘트와의 화학 결합은 열 또는 가수분해되는 환경에서는 안정되지 못함을 알 수 있다. 지르코니아와 레진 시멘트와의 향상된 결합력을 얻기 위한 일관성 있는 지르코니아 표면처리법은 아직 제시되고 있지 않으며, 어떤 레진 시멘트 제조사에서는 지르코니아 표면의 추가 처리를 추천하지 않고 있다.

샌드블라스팅 처리 또는 실리카 코팅 처리법 외에 지르코니아에 대한 결합력을 증가시키기 위하여 다양한 혁신적인 처리 방법이 소개되었다. 가공한 지르코니아 표면에 다공성 세라믹 층을 추가로 소결시켜 레진 침투가 용이하도록 하는 방법,<sup>37)</sup> selective infiltration 처리로 산-부식이 가능한 지르코니아 표면 형성법,<sup>38)</sup> Nd:YAG 레이저로 지르코니아 표면에 미세다공체층 형성법<sup>39)</sup> 및 실레인으로 초-박막 유사-실리카층 형성법<sup>40)</sup> 등이 소개되었지만 이러한 지르코니아 표면처리법이 장기간 접착 내구성에 주는 영향에 관하여는 아직 알려진 바 없다. 따라서 임상에서 지르코니아 수복물을 약화시키거나 손상하지 않고 안정적이며 내구성 있는 접착을 유지하고자 할 경우에는 프라이머 또는 레진 시멘트의 선택이 매우 중요한 역할을 할 수 있다.

## ○ 실레인 (silane) 계면 결합제, 프라이머

세라믹 표면에 화학 결합은 세라믹의 실리카 함량과 실레인 계면결합제의 반응에 좌우된다고 한다.<sup>41)</sup> 유기-무기 혼성 화합물 계면결합제인 실레인은 이중-반응성이 있어 특성이 다른 유기재료와 무기재료의 화학 결합을 주도할 수 있으며, 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate (MPS)가 치과용 실레인으로 주로 사용되고 있다 (Table 2). 결합력 향상에 중요한 역할을 하는 실레인은 유기 기능부와 3개의 가수분해 가능 alkoxy기로 구성되어 있다.<sup>32,42)</sup> 결합력 향상제로 작용하기 위하여 실레인은 약산성의 에탄올-증류수 용액에서 가수분해되어 silanol이 형성되어야 하고, 메타크릴레이트 기인 유기 기능부에서 레진의 모노머와 결합하여 중합된다. 실레인은 피착제의 표면장력을 감소시키고 표면을 적시며 표면에너지를 증가시켜 효과적인 결합이 될 수 있도록 한다. 따라서 소수성인 레진이 실리카, 글라스 및 세라믹 등과 같은 친수성 표면에 결합할 수 있게 된다. 실레인은 실리카-함유 세라믹 표면과 레진과의 결합력 향상제로 널리 알려져 있지만, 실레인 단독으로는 화학적으로 불활성인 지르코니아에 화학적 결합력을 제공하지는 못한다. 다만 지르코니아 표면에 실리카 성분을 부여하기 위한 실리카 코팅 처리로 표면에 형성된 실리카의 수산화기와 실레인이 반응하여 siloxane network를 형성을 통해 실리카-실레인 화학 결합을 얻을 수 있다.

지르코니아의 경우에는 결합력을 향상시키기 위하여 샌드블라스팅 처리한 후 metal primer를 적용하기도 한다. Metal primer는 사용하기 용이하고 복잡하거나 고가의 장비가 필요하지 않은 장점이 있으며, 대부분 중합이 가능한 액상으로 구성되어 있다. 개발된 초기에는 파절되어 금속이 노출된 금속-세라믹 고정성 보철물의 수리에 사용되었지만,

표 2. 상용중인 치과용 실레인 계면결합제

제 품 명	제 조 사	주 요 성 분
Monobond-S	Ivoclar-Vivadent Liechtenstein	MPS (1%), ethanol (53%), DW (47%), pH 4
ESPE Sil	3M ESPE, USA	silane (% NA), ethanol (>90%)
RerlyX Ceramic Primer	3M ESPE, USA	silane (<1%), ethanol (70-80%), DW (20-30%)
Porcelain Repair	Kerr, USA	silane (15-20%), ethanol (80-85%)
Solicoup A and B	Kulzer, Germany	MPS (% NA), isopropanol (92%)
Bisco Porcelain Primer	Bisco, USA	silane with methacrylate (MPS ?), alcohol
Clearfil Porcelain Bond Activator	Kuraray, Japan	MPS (% NA), hydrophobic aromatic dimethacrylate
Bifix	Voco, Germany	MPS (% NA), alcohol, DW
Shofu Porcelain Primer	Shofu, Japan	MPS, ethanol, others

최근에는 지르코니아와 같은 고강도 세라믹의 접착에도 사용되고 있다. Lindgren 등은 지르코니아 표면을 샌드블라스팅 처리한 후 Metal Primer II (GC, Japan)와 Ceramic Primer (GC, Japan) 도포하고 RelyX Unicem 레진 시멘트 적용하여 효과를 비교하였는데, metal primer를 적용한 경우에는 180 일간 물속에서 시효처리해도 결합력은 유의하게 감소하지 않았지만, ceramic primer를 적용한 경우에는 결합력이 유의하게 감소하였다고 하였다.<sup>43)</sup> 최근에는 지르코니아 표면의 수산화기와 약한 결합을 할 수 있는 zirconate 계면결합제도 소개되었다.<sup>44)</sup> Zirconate 계면결합제를 적용한 경우 열-순환 처리전에는 전단결합강도가 다소 향상됨을 보였지만, 열-순환 처리 후에는 유의하게 감소되었다고 하였다.

실레인은 산성 모노머와 함께 있는 경우 빠르게 가수분해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 실리카 코팅 처리한 지르코니아에서 산성 MDP 단량체와 실레인을 함께 적용하면 polysiloxane network 형성이 향상될 수 있다. 즉, 일반 실레인은 지르코니아에 효과적이지 못하지만 실레인을 MDP와 혼합한 계면결합제 (Clearfil Ceramic Primer)는 표면 적심성을 개선하고 메타크릴레이트기와 교차결합을 형성하며 세라믹 표면의 수산화기와 실레인 결합을 하여 결합기전을 향상시킬 수 있다. 이러한 반응은 계면결합제로 처리된 기질의 산도에 따라 향상되고 유지될 수 있는데, 상대적으로 강한 poly-molecular층이 세라믹과 레진 시멘트의 결합에 중요한 역할을 한다고 한다.<sup>44)</sup> Atsu 등도 MDP 함유 레진 시멘트와 실레인 계면결합제의 혼합체를 적용하면 적심성이 향상되어 지르코니아에 대한 결합강도를 증가시킬 수 있다고 하였다.<sup>14)</sup>

표면 처리한 지르코니아에 실레인만 도포하는 경우 보다 phosphonic acid 모노머 또는 phosphate ester 모노머 (6-MHPA, MDP 등)를 함유한 프라이머를 도포하면 지르코니아와 레진 시멘트의 결합력 향상에 더 효과적일 수 있다고 한다. 실리카계 세라믹과 실레인의 반응과 유사하게 접착성 모노머는 지르코니아 표면의 수산화기와 화학결합 (4-META의 carboxyl group 또는 MDP/MEPS의 hydrogen group)이 가능하기 때문에 프라이머에 함유된 접착성 모노머 성분은 지르코니아와 레진 시멘트 결합의 장기간 내구성에 영향을 줄 수 있다 (Table 3).

## ○ 특수 기능기 함유 레진 시멘트 (resin cements with functional monomers)

상용중인 레진 시멘트들은 화학성분, 필러 함량, 필러 크기 및 중합 개시 시스템 등이 상이한데 이러한 차이점들은 치과용 수복물/보철물에 대한 결합력에 큰 영향을 줄 수 있다. 레진 시멘트뿐 아니라 인산아연 시멘트 또는 글라스아이오노머 시멘트 등과 같은 재래형 시멘트도 고강도 세라믹의 합착용으로 사용될 수 있다고 하였지만 우수한 결합력은 기대할 수 없을 것으로 보인다. 현재 지르코니아 접착에 사용하는 상용 레진 시멘트들은 bisphenol A diglycidylether

표 3. 상용중인 치과용 프라이머

제 품 명	제 조 사	주 요 성 분
Clearfil Ceramic Primer	Kuraray, Japan	3-Methacryloxypropyl trimethoxy silane, MDP, ethanol
Clearfil SE Bond Primer	Kuraray, Japan	hydrophilic dimethacrylate, MDP, HEMA, di-camphorquinone, N,N-diethanol-p-toluidine (NDPT), water
Alloy Primer	Kuraray, Japan	2-HEMA, MDP, water accelerator, sodium benzene sulphinate
Epiguard Primer, ED Primer II	Kuraray, Japan	MDP containing monomer
Porcelain Liner M	Sun Medical, Japan	Liquid A: MMA, 4-META Liquid B: MMA, silane coupling agent, stabilizer
Tokuso Ceramic Primer	Tokuyama, Japan	Silane coupling agent, phosphate ester monomer, alcohol
Metaltite	Tokuyama Japan	MTU-6 (6-methacryloyloxyhexyl-2-thiouracil-5-carboxylate)
GC Ceramic Primer	GC, Japan	A-Primer: silane coupling agent, ethanol, B-Primer: UDMA, MMA, organic acid, ethanol
Metal Primer II	GC, Japan	MEPS (thiophosphoric methacrylate) based
AZ Primer	Shofu, Japan	6-MHPA (6-methacryloxyhexylphosphonoacetate), acetone
Z-Prime Plus	Bisco, USA	organophosphate monomer, carboxylic acid monomer
Metal / Zirconia Primer	Ivoclar-Vivadent, Liechtenstein	DMA, tertiary butyl alcohol, methyl isobutyl ketone, phosphonic acid acrylate, benzoyl peroxide containing primer

methacrylate (Bis-GMA), 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride (4-META) 또는 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) 모노머 등으로 구성되어 있다. 일반 Bis-GMA계 레진 시멘트는 지르코니아에 대한 결합 강도는 낮으며, 대부분 초기 파절 양상을 보인다고 한다.<sup>21)</sup> 특별한 기능성 모노머를 함유하지 않는 레진 시멘트는 화학 결합력이 부족하며, 샌드블라스팅 처리에 따른 표면 거칠기 증가는 제한적으로만 결합력을 보완할 수 있는 것으로 보인다. Bis-GMA계 레진 시멘트를 적용하였을 때 지르코니아 표면을 tribochemical 실리카 코팅 후 실레인 처리한 경우 가장 높은 결합강도를 보였으나, 열-순환 처리 후에는 접착강도는 크게 감소하였다고 한다.<sup>45)</sup> Oyagüe 등은 실리카 코팅 처리한 경우 지르코니아의 표면 조직은 약간만 변화되었다고 하였으며, 샌드블라스팅 처리하면 Bis-GMA계 레진 시멘트의 부족한 점을 다소 보완할 수 있지만, 6 개월간 물에 보관한 후 측정된 결합강도 결과는 내구성 유지에 도움을 주지 못한 것으로 나타났다.<sup>46)</sup>

Bis-GMA 또는 MDP로 구성된 레진 시멘트들은 건조 상태에서는 우수한 결합력을 보였지만, 열순환 처리 후에는 결합력이 유의하게 감소되었다고 한다.<sup>47)</sup> 지르코니아에 대한 레진 시멘트의 접착력 내구성이 불안정한 이유는 지르코니아 (96 % ZrO<sub>2</sub>)와 실레인의 화학 결합력이 부족하기 때문일 수도 있다.<sup>45)</sup> Wegner 등은 MDP 함유 시멘트가 tribochemical 실리카 코팅 보다 장기간 우수한 결합력을 유지할 수 있다고 하였으나,<sup>35)</sup> Özcan 등은 tribochemical 실리카 코팅 처리한 경우 결합력은 MDP 함유 레진 시멘트를 사용한 경우와 Bis-GMA 레진 시멘트를 사용한 경우 유의한 차이가 없었다고 하였다.<sup>48)</sup> 따라서 레진 시멘트 자체 또는 표면처리법과의 적절한 사용이 세라믹의 장기간 접착력 유지에 중요한 역할을 하는지에 관해서는 아직 확실한 결론이 없는 실정이다.<sup>16)</sup>

지르코니아 표면을 활성화시키기 위하여 phosphate acid ester 또는 phosphonic acid acrylates 모노머를 함유한 레진 시멘트가 상용화되었다. MDP 모노머는 크롬, 니켈, 알루미늄, 주석, 티타늄 및 지르코늄 등과 같은 금속 산화물과 직접 결합하는 것으로 알려져 있으나, 지르코니아의 표면을 처리하지 않거나 실레인을 도포하지 않으면 지르코니아 표면에 화학 결합이 어렵다고 한다.<sup>19)</sup> 실레인은 MDP 등과 같은 산성 모노머가 있는 경우 빠르게 가수분해되어 표면에 있는 실리카의 hydroxyl group과 반응하여 siloxane 결합을 형성하게 되지만, 상용중인 레진계 시멘트 중에서 소수



의 세라믹 프라이머와 레진 시멘트만 MDP 모노머를 함유하고 있을 뿐이다. 지르코니아의 화학 결합기전은 지르코니아와 MDP간 화학결합<sup>21)</sup> 또는 siloxane 결합 등 2 가지 결합기전이 제시되고 있다.<sup>49)</sup> 레진 시멘트에 함유된 MDP 모노머는 알루미늄 또는 지르코니아와 같은 금속산화물과 직접 결합한다는 연구 보고가 있다.<sup>50)</sup> Blatz 등은 MDP가 함유된 프라이머를 먼저 도포한 경우라면 레진 시멘트에 기능성 모노머인 MDP 함유가 필요하지 않다고 하였으며,<sup>51)</sup> 반대로 MDP 함유 레진 시멘트를 사용할 경우 전처리에 사용되는 프라이머는 MDP를 함유하지 않아도 된다고 하였다. 그러나, Akgungor 등은 함유된 MDP 모노머가 결합강도를 부가적으로 증가시키지 않으므로, 실리카 코팅한 지르코니아 표면에서의 화학 결합력은 MDP-ZrO<sub>2</sub> 결합보다는 siloxane 결합에 의한 것이라고 추정하였다.<sup>52)</sup>

Özcan 등은 지르코니아 표면을 샌드블라스팅 또는 CoJet-Sand 처리하고 계면 결합제 (MPS 또는 MPS/4-META 함유)를 도포하고 레진 시멘트 (Panavia F 2.0 또는 SuperBond)를 접착한 후 37°C 증류수에 넣고 암실에서 3개월간 보관한 다음 전단결합강도를 측정하여 비교하였다.<sup>53)</sup> 지르코니아 표면을 실리카 코팅처리하고 MPS를 도포한 경우 Panavia F 2.0와 SuperBond 모두 높은 결합강도를 보였으며, SuperBond를 적용한 경우에는 MPS 또는 MPS/4-META에 따른 결합강도의 유의한 차이는 없었으나, Panavia F 2.0를 적용한 경우에는 MPS를 도포한 실험군이 MPS/4-META를 도포한 실험군 보다 유의하게 높은 결합강도를 보였다고 하였다.

SuperBond는 MDP와 같은 산성 모노머를 함유하지 않고 있어도 지르코니아 표면에 도포한 실레인의 산도에 의해 강력한 분자구조인 polysiloxane을 형성이 촉진될 수 있다고 한다. Derand와 Derand는 4-META 함유 레진 시멘트 (Superbond C&B)의 결합강도가 MDP 함유 레진 시멘트 (Panavia 21) 보다 유의하게 높았다고 하였다.<sup>54)</sup> Kato 등은 4-META 효과를 연구한 결과 결합강도는 4-META 성분 보다 실레인에 더 큰 영향을 받는 것을 관찰하여 MDP 또는 4-META 등과 같은 기능성 단량체 보다는 실레인이 더 중요한 역할을 한다고 하였다.<sup>41)</sup> 그러나 Oyagüe 등은 레진과 세라믹 계면 내구성은 세라믹의 표면처리 보다 선택한 시멘트에 더 큰 영향을 받는다고 하였고,<sup>46)</sup> Oyagüe 등은 지르코니아 세라믹의 접착에 인산계 단량체 함유 레진 시멘트 사용을 추천하였으며 표면처리는 필요하지 않다고 하였다.<sup>36)</sup>

## ○ 결론

최근 사용이 크게 증가하고 있는 지르코니아 수복물/보철물에서 우수한 결합력을 얻기 위하여 지르코니아 표면을 샌드블라스팅 또는 tribochemical 실리카 코팅 처리한 다음 실레인 또는 적절한 프라이머를 도포하고 MDP나 4-META 등의 접착기능성 모노머를 함유한 레진 시멘트를 이용하는 술식이 일반적으로 추천되고 있다. 그러나 아직 다른 치과용 세라믹 보다 지르코니아에 대한 접착 내구성이 유의하게 낮다고 알려져 있다. 또한 5년간의 임상 결과 분석에서 21.7%의 이차우식과 59%에 달하는 보철물 변연의 변색을 보였다는 연구 결과는 레진 시멘트의 한계를 시사하고 있다고 할 수 있다.<sup>55,56)</sup>

보철물의 유지력(retention)은 시멘트의 접착력(adhesive strength)과 형성된 치아의 기계적 유지형태(mechanical retention form)에 의해 결정된다. 지르코니아와 레진 시멘트의 접착력에 대한 연구는 대부분 MTBS(microtensile bond strength) 또는 SBS(shear bond strength) 측정 결과로 레진 시멘트의 접착력만을 의미하며, 임상에서 크라운과 같은 full coverage restoration의 유지력과 직접 관련지어 평가하는 것은 무리가 있을 수 있다. 실제 크라운과 같은 full coverage restoration에서는 axial wall의 높이, 삭제된 축벽의 taper 등 기계적 유지형태가 더욱 중요한 역할을 한다.<sup>57)</sup> 이러한 경우 화학 결합은 필수적인 조건이 아니며 통상적인 합착으로도 충분하게 유지될 수 있다.<sup>58,59)</sup>

치과용 보철물의 유지력을 평가하기 위한 실험 방법으로는 MTBS 시험이나 SBS 시험보다는 임상상황과 유사한 Pull off test가 더욱 정확한 정보를 제공할 수 있다고 한다.<sup>60-62)</sup> 실제로 pull off test에서는 레진-강화형 글라스아이오노머 시멘트(RMGI)가 레진 시멘트와 유사하거나 더 우수한 결합력을 보였다.<sup>28,57,63)</sup> RMGI의 장기적인 효용성은 입증되었으며 CEJ 하방에 변연이 형성되고 기계적 유지형태가 적절하다면 레진 시멘트 보다는 RMGI를 추천하기도 한다.<sup>64)</sup> 또한 레진 시멘트는 중합수축에 의한 micro-gap 형성이 우려될 수 있지만, RMGI는 중합 후 흡수팽창으로 gap

형성 뿐 아니라 이차우식의 방지 효과를 기대할 수 있다. 임상적인 편의성이나 이차우식 예방 등의 관점에서는 술자의 숙련도에 민감한 레진 시멘트 보다 RMGI가 더욱 유용할 수 있다는 Al-Amleh 등의 주장은 시사하는 바가 크다.<sup>65)</sup>

임상 적용 시 지르코니아 수복물/보철물의 적절한 기계적 유지 형태가 확보된 경우에는 RMGI를 이용한 합착으로도 충분한 유지력을 얻을 수 있으나, 치관이 짧거나 테이퍼하여 유지형태가 불리한 경우에는 가능하면 화학 결합을 얻을 수 있는 레진 시멘트 적용이 효과적인 선택이라 할 수 있다.

## References

1. Denry IL, Kelly JR (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 24:299-307.
2. Amaral R, Özcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA (2008). Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. *J Biomed Mater Res:Appl Biomater* 85B:1-9.
3. Diaz-Arnold AM, Vargas MA, Haselton DR (1999). Current status of luting agents for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent* 81:135-141.
4. Parker RM (2007). Use of zirconia in restorative dentistry. *Dent Today* 26:114, 116, 118-9.
5. Kelly JR, Denry IL (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent Mater* 24:289-298.
6. Burke FJ, Flemming GI, Nathanson D, Marquis PM (2002). Are adhesive technologies needed to support ceramics? An assessment of the current evidence. *J Aesthet Dent* 2002;4:7-22.
7. Blatz MB, Sadan A, Kern M (2003). Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 89:268-274.
8. Burgess JO, Ghuman T, Cakir D (2010). Self-adhesive resin cements. *J Esthet Restor Dent* 22: 412-419.
9. Radovic I, Monticelli F, Goracci C, Vulicevic ZR, Ferrari M (2008). Self-adhesive resin cements: A literature review. *J Adhes Dent* 10:251-258.
10. Abo-Hamar SE, Hiller KA, Jung H, et al. (2005). Bond strength of a new universal self-adhesive resin luting cement to dentin and enamel. *Clin Oral Invest* 9:161-167.
11. Awliya W, Oden A, Yaman P, Dennison JB, Razzoog ME (1998). Shear bond strength of resin cement to densely sintered high-purity alumina with various surface conditions. *Acta Odontol Scand* 56:9-13.
12. Özcan M (2003). Evaluation of alternative intraoral repair techniques for fractured ceramic-fused-to-metal restorations. *J Oral Rehabil* 30:194-203.
13. Bottino MA, Valandro LF, Scotti R, Buso L (2005). Effect of surface treatments on the resin bond to zirconium-based ceramic. *Int J Prosthodont* 18:60-65.
14. Atsu SS, Kilicarslan MA, Kucukesmen HC, Aka PS (2006). Effect of zirconium-oxide ceramic surface treatments on the bond strength to adhesive resin. *J Prosthet Dent* 95:430-436.
15. Tanaka R, Fujishima A, Shibata Y, Manabe A, Miyazaki T (2008). Cooperation of phosphate monomer and silica modification on zirconia. *J Dent Res* 87: 666-670.
16. Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R (2011). Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dent Mater* 27:71-82.
17. Behr M, Proff P, Kolbeck C, Langrieger S, Kunze J, Handel G, Rosentgritt M (2011). The bond strength of the resin-to-zirconia interface using different bonding concepts. *J Mech Behav Biomed Mater* 4:2-8.
18. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP (2004). Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *J Biomed Mater Res B: Appl Biomater* 71:381-386.
19. Kern M, Wegner SM (1998). Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater* 14:64-71.
20. Derand T, Molin M, Kvam K (2005). Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces. *Dent Mater* 21:1158-1162.
21. Lüthy H, Loeffel O, Hammerle CHF (2006). Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dent Mater* 22: 195-200.

22. Hummel M, Kern M (2004). Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. *Dent Mater* 20:498-508.
23. Kern M, Barloi A, Yang B (2009). Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. *J Dent Res* 88:817-822.
24. Addison O, Fleming GJ. (2004). The influence of cement lute, thermocycling and surface preparation on the strength of a porcelain laminate veneering materials. *Dent Mater* 20:286-292.
25. KosmačT, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 15:426-433.
26. KosmačT, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L (2000). Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res: Appl Biomater* 53:304-313.
27. Özcan M (2002). The use of chairside silica coating for different dental applications: a clinical report. *J Prosthet Dent* 87:469-472.
28. Ernst CP, Doz P, Cohnen U, Stender E, Willershausen B (2005). In vitro retentive strength of zirconium oxide ceramic crowns using different luting agents. *J Prosthet Dent* 93:551-558.
29. Valandro LF, Della Bona A, Antonio Bottino M, Neisser MP (2005). The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent* 93:253-259.
30. Özcan M, Nijhuis H, Valandro LF (2008b). Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J* 27:99- 104.
31. Heikkinen TT, Lassila LV, Matinlinna JP, Vallittu PK (2007). Effect of operating air pressure on tribochemical silica-coating. *Acta Odontol Scand* 65:241-248.
32. Matinlinna JP, Heikkinen T, Özcan M, Lassila LVJ, Vallittu PK (2006). Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organo-silanes. *Dent Mater* 22:824-831.
33. Amaral R, Özcan M, Bottino MA, Valandro LF (2006). Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia-reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. *Dent Mater* 22:283-290.
33. Friederich R, Kern M (2002). Resin bond strength to densely sintered alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 15:333-338.
34. Blixt M, Adamczak E, Linden LA, Oden A, Arvidson K (2000). Bonding to densely sintered alumina surfaces: effect of sandblasting and silica coating on shear bond strength of luting cements. *Int J Prosthodont* 13:221-226.
35. Wegner SM, Gerdes W, Kern M (2002). Effect of different artificial aging conditions on ceramic-composite bond strength. *Int J Prosthodont* 15:267- 272.
36. Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R (2009b). Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dent Mater* 25:392-399.
37. Phark JH, Duarte Jr S, Blatz M, Sadan A (2009). An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent* 101:29-38.
38. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ (2007). Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent* 98:379-388.
39. Spohr AM, Borges GA, Burnett LH, Mota EG, Oshima HMS (2008). Surface modification of In-Ceram Zirconia ceramic by Nd:YAG laser, rocatec system, or aluminium oxide sandblasting and its bond strength to a resin cement. *Photomedicine and Laser Surgery* 26: 203-208.
40. Piascik JR, Swift EJ, Thompson JY, Grego S, Stoner BR (2009). Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dent Mater* 25:1116-1121.
41. Kato H, Matsumura H, Ide T, Atsuta M (2001). Improved bonding of adhesive resin to sintered porcelain with the combination of acid etching and a two- liquid silane conditioner. *J Oral Rehabil* 28:102-108.
42. Debnath S, Wunder SL, McCool JI, Baran GR (2003). Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater* 19: 441-448.
43. Lindgren J, Smeds J, Sjoren G (2008). Effect of surface treatments and aging in water on bond strength to zirconia. *Oper Dent* 33:675-681.
44. Yoshida K, Tsuo Y, Atsuta M (2006). Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 77B: 28-33.
45. Özcan M, Vallittu PK (2003). Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater* 19:725-731.

46. Oyagüe RC, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M, Osorio R (2009a). Influence of surface treatments and resin cements selection on bonding to densely-sintered zirconium-oxide ceramic. *Dent Mater* 25:172-179.
47. Özcan M, Kerkdijk S, Valandro LF (2008a). Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. *Clin Oral Invest* 12:279-282.
48. Özcan M, Alkumru H, Gemalmaz D (2001). The effect of surface treatment on the shear bond strength of luting cement to a glass-infiltrated alumina ceramic. *Int J Prosthodont* 14:335-339.
49. Valandro LF, Özcan M, Bottino MC, Bottino MA, Scotti R, Bona AD (2006). Bond strength of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: The effect of surface conditioning. *J Adhes Dent* 8:175-181.
50. Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M (2007). Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater* 23:45-50.
51. Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B (2004). In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent* 91: 356-362.
52. Akgungor G, Sen D, Aydin M (2008). Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. *J Prosthet Dent* 99:388-399.
53. Özcan M, Cura C, Valandro LF (2011). Early bond strength of two resin cements to Y-TZP ceramic using MPS or MPS/4-META silanes. *Odontology* 19:62-67.
54. Derand P, Derand T (2000). Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. *Int J Prosthodont* 13:131-135.
55. Sailer I, Feher A, Filser F, Luthy H, Gauckler LJ, Scharer P, Franz Hammerle CH (2006). Prospective clinical study of zirconia posterior fixed partial dentures: 3-year follow-up. *Quinte Int* 37:685-693.
56. Sailer I, Feher A, Filser F, Luthy H, Gauckler LJ, Scharer P, Franz Hammerle CH (2007). Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont* 20:383-388.
57. Derand T, Molin M, Kleven E, Haag P, Karlsson S (2008). Bond strength of luting materials to ceramic crowns after different surface treatments *Eur J Prosthodont Restor Dent* 16:35-38.
58. Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H (2008). Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *Int J Prosthodont* 14 :231-8.
59. Pospiech P (2002). All-ceramic crowns: bonding or cementing? *Clin Oral Investig* 6:189-197.
60. el-Mowafy OM, Fenton AH, Forrester N, Milenkovic M (1996) Retention of metal ceramic crowns cemented with resin cements: effects of preparation taper and height. *J Prosthet Dent*. 76 :524-9.
61. Ernst CP, Wenzl N, Stender E, Willershausen B (1998). Retentive strengths of cast gold crowns using glass ionomer, compomer, or resin cement. *J Prosthet Dent* 79:472-476.
62. Johnson GH, Hazelton LR, Bales DJ, Lepe X (2004). The effect of a resin-based sealer on crown retention for three types of cement. *J Prosthet Dent* 91:428-435.
63. Palacios RP, Johnson GH, Phillips KM, Raigrodski AJ (2006). Retention of zirconium oxide ceramic crowns with three types of cement. *J Prosthet Dent* 96:104-114.
64. Mizrahi B (2008). The anterior all-ceramic crown: a rationale for the choice of ceramic and cement. *Br Dent J* 205:251-255.
65. Al-Amleh B, Lyons K, Swain M (2010). Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil* 37:641-652.