(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0105304
(43) 공개일자 2008년12월04일

(51) Int. Cl.
C23C 14/35 (2006.01) *C22C 1/02* (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0052719
(22) 출원일자 2007년05월30일
심사청구일자 2007년05월30일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375, 조선대학교 산학기획팀
(72) 발명자
최한철
광주광역시 동구 운림동 654번지 라인아파트 203동 1401호
박수정
전남 나주시 남평읍 수원리 209-1
(74) 대리인
김신곤

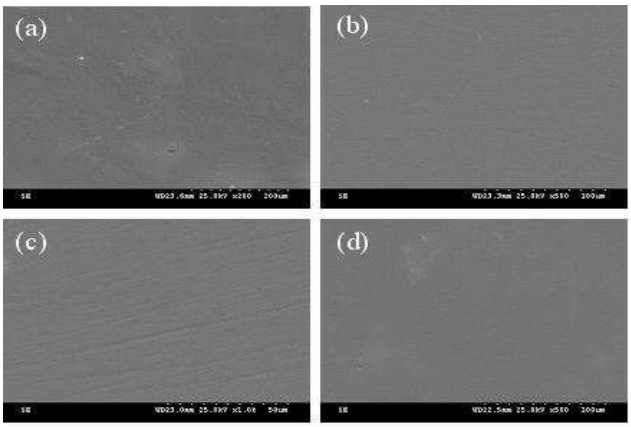
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법

(57) 요 약

본 발명은 Ti, Nb, Ta 분말을 세척하고, 상기 세척된 분말은 500℃의 수소가스 분위기에서 30분 동안 환원처리하여 산화물들을 제거하는 단계와, 상기 세척된 분말들을 칭량하는 단계와, 균일한 Ti합금이 되도록 진공아크로를 이용하여 5회 반복 용융하여 균질한 합금을 얻는 단계와, 상기 Ti합금을 로에 넣고 Ar가스분위기에서 균질화처리 온도를 1000℃, 처리시간을 24시간으로 열처리하는 단계와, 상기 Ti합금을 RF-마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN을 코팅하는 단계로 이루어진 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법을 제공하기 위한 것으로, 본 발명은 내식성과 생체적합성이 매우 우수한 치과용 임플란트 재료를 제공할 수 있는 효과를 갖는 매우 유용한 발명인 것이다.

대 표 도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

Ti, Nb, Ta 분말을 세척하고, 상기 세척된 분말은 500℃의 수소가스 분위기에서 30분 동안 환원처리하여 산화물들을 제거하는 단계와, 상기 세척된 분말들을 칭량하는 단계와, 균일한 Ti합금이 되도록 진공아크로를 이용하여 5회 반복 용융하여 균질한 합금을 얻는 단계와, 상기 Ti합금을 로에 넣고 Ar가스분위기에서 균질화처리온도를 1000℃, 처리시간을 24시간으로 열처리하는 단계와, 상기 Ti합금을 RF-마그네트론 스퍼터를 이용하여 TiN을 코팅하는 단계로 이루어짐을 특징으로 하는 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명은 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전기화학적 생체안정성 개선을 위한 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법에 관한 것이다.

<8> 금속재료를 생체용으로 사용되기 위해서는 독성이나 발암성이 없고 부작용이나 인체 거부반응이 없는 생체적합성(biocompatibility)이 우수해야 하고 인장강도, 탄성률, 내마모성, 피로강도 등 기계적 성질이 양호해야 하며 인체 내의 혹독한 부식 환경을 견딜 수 있는 강력한 내부식성을 갖추어야 한다. 이러한 요건들을 고려할 때, 적당한 생체용 금속재료는 스테인리스 강과 코발트계 합금 및 Ti와 그 합금계 등이 있다. 그중에서도 Ti와 그 합금은 경량이면서 우수한 생체친화성과 내식성, 피로 특성 및 비강도를 가지고 있어 치과용 임플란트를 비롯하여 각종 생체재료로 많이 이용되어 왔다. 현재 생체용 금속 재료로 많이 사용되고 있는 재료는 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금 등이 있다. CP-Ti는 표면에 TiO2 산화막이 형성되어 금속 이온이 용출되지 않아 우수한 내식성을 지녔으며 응력부식균열을 거의 일으키지 않는다는 장점이 가졌다. 하지만, 임플란트로 사용될 경우 마모가 심하고 강도가 낮아 파손되는 등 기계적인 성질이 부족하다는 문제점을 가지고 있다.

<9> 특히 α + β 혼합상을 가지고 있는 Ti-6Al-4V 합금은 CP-Ti와 다르게 높은 강도를 지녀 임플란트, 골고정판, 조임쇠(clamp) 등에 주로 많이 사용된다. 그러나 합금에 첨가된 V원소의 세포독성이 문제가 되고 있다.

<10> 따라서 이를 개선하기 위한 연구가 많이 이루어지게 되었다. V원소 대신에 다른 원소를 첨가하여 생체적합성, 기계적 성질, 내식성 및 마모저항이 우수하고 금속 독성의 제거를 목적으로 Ti-6Al-7Nb 및 Ti-5Al-2.5Fe 합금을 개발하였다. 그러나 골 섬유조직의 분해와 신경계에 이상을 유발할 수 있는 Al을 여전히 함유하고 있다. 또한 Al은 알츠하이머병을 유발시키고 는 원인이 된다고 알려져 있다. 뿐만 아니라, 1990년대 이후에 새롭게 보고된 바에 의하면 기존에 개발되었던 Ti합금에서 뼈와 인공관절의 탄성계수의 큰 차이로 인하여 응력차폐(stress shielding)효과가 발생한다고 하여 생체역학(biomechanics)적인 측면에서도 문제점을 제기하였다. 응력차폐현상은 10~40 GPa의 낮은 탄성계수를 가지는 뼈와 100~230 GPa의 높은 탄성계수를 가지는 임플란트에 의해서 비롯되며 응력차폐현상이 발생될 경우 골섬유의 밀도를 저하시켜 인공관절과 뼈의 결합을 느슨하게 만들어 결국 인공관절의 수명을 단축시키는 결과를 초래한다.

<11> 일반적으로 Ti합금이 대기중에 노출되면 대기중의 O_2와 결합하여 합금의 표면에 안정한 TiO_2산화막이 생성되어 내식성을 향상시킨다. 그러나 Ti합금의 표면에 생성된 TiO_2산화막은 두께가 얇고 가끔씩 파괴되는 경향이 있다. 이로 인해 표면 강도와 마모 저항이 감소되며 내식성에 영향을 미치고 결국 생체재료로서의 기능을 상실하는 경우가 발생하기도 한다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 합금의 표면에 개질처리를 함으로써 이온의 용출을 억제함과 동시에 생체안정성을 개선할 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 본 발명은 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여 탄성계수를 뼈와 비슷하게 감소시킬 수 있는 Ti-30Ta합금을 기본으로 여기에 β상을 안정화하는 Nb원소를 첨가하여 임플란트의 강도를 증가시키고 탄성계수는 감소시키는 합금을 제조한 다음 상기 합금에 TiN(질화티타늄)을 코팅함으로써 전기화학적 생체안정성을 부여하는 하는 방법

을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<13> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명 치과 임플란트용 합금의 질화티타늄 코팅방법은 다음과 같다.

<14> 먼저 Ti, Nb, Ta 분말을 세척하고, 상기 세척된 분말은 500℃의 수소가스 분위기에서 30분 동안 환원처리하여 산화물들을 제거하는 단계와, 상기 세척된 분말들을 칭량하는 단계와, 균일한 Ti합금이 되도록 진공아크로를 이용하여 5회 반복 용융하여 균질한 합금을 얻는 단계와, 상기 Ti합금을 로에 넣고 Ar가스분위기에서 균질화처리 온도를 1000℃, 처리시간을 24시간으로 열처리하는 단계와, 상기 Ti합금을 RF-마그네트론 스퍼터(magnetron sputter)를 이용하여 TiN을 코팅하는 단계로 이루어진다.

<15> 도 1은 Nb함량에 따른 Ti-30Ta합금의 조직변화사진으로 Ti-30Ta합금은 주로 침상의 조직(needle-like 또는 acicular)을 가지며 Nb의 함량이 증가함에 따라 점점 lamellar 조직으로 변화되었다. 이는 Nb가 증가됨으로써 β 구조를 갖는 조직으로 변화되어 내식성이 크게 증가되는 효과를 얻을 수 있음을 보이기 위한 것이다.

<16> 도 2는 Nb함량에 따른 코팅하지 않은 Ti-30Ta합금의 전기화학적 시험결과로 Ti-30Ta합금에 Nb를 첨가함에 따라 동전위 분극곡선에서 부동태전류밀도가 감소하여 내식성이 크게 증가하여 나타남을 보이기 위한 것이다. TiN을 코팅하면 도 5와 같이 전기화학적 안정성이 크게 증가한다. 다음 표 3에 그 결과를 요약하였으며 분극저항값이 코팅한 경우가 크게 나타나 생체안정성이 우수하게 나타났다.

표 3

<17>

Non coated	Ti-30Ta-3Nb	Ti-30Ta-7Nb	Ti-30Ta-10Nb	Ti-30Ta-15Nb
R_p (Ωcm²)	8.08×10^{3}	1.0×10^{6}	1.1×10^{6}	2.01×10^{6}
E_{corr} (mV)	-410	-860	-1030	-580
I_{corr} (A/Cm²)	3.482×10^{-6}	4.673×10^{-6}	5.339×10^{-6}	1.554×10^{-6}
I_{300mV} (A/Cm²)	8.028×10^{-5}	7.1×10^{-6}	1.668×10^{-6}	5.44×10^{-7}
TiN coated	**Ti-30Ta-3Nb**	**Ti-30Ta-7Nb**	**Ti-30Ta-10Nb**	**Ti-30Ta-15Nb**
R_p (Ωcm²)	7.76×10^{5}	2.27×10^{6}	5.24×10^{6}	2.0×10^{6}
E_{corr} (mV)	-790	-680	-930	-1190
I_{corr} (A/Cm²)	2.141×10^{-6}	2.434×10^{-6}	2.350×10^{-6}	1.345×10^{-6}
I_{300mV} (A/Cm²)	6.672×10^{-6}	5.632×10^{-6}	5.216×10^{-6}	2.462×10^{-6}

<18> 도 4는 Nb함량에 따른 Ti-30Ta합금의 TiN코팅표면 사진으로 Ti-30Ta합금에 Nb를 첨가한 표면에 TiN을 코팅하면 표면이 균일 하게 되어 전기화학적인 생체안정성이 개선된다. 도 6에서 약 615nm두께의 코팅이 이루어지면 표면에서 성분분석 결과 Ti와 N이 검출됨을 보이기 위한 것이다.

<19> 이하 본 발명을 실시예 의해 보다 더 상세히 설명하면 다음과 같다.

<20> 실시예

<21> 먼저 시편의 재료로 사용할 Ti, Nb, Ta분말 준비하고, 이를 아세톤이나 에탄올을 사용하여 Ti, Nb, Ta 분말을 세척한다. 세척된 분말은 500℃의 수소가스 분위기에서 30분 동안 환원처리하여 제조과정에서 형성된 산화물들을 모두 제거하였다. 세척된 Ti 분말을 이온수로 수세(water cleaning)한 다음 알코올로 마무리 세척하여 건조한다. 진공아크로를 이용하여 Ti, Ta, Nb를 칭량하여 Ti-30wt%Ta-3wt%Nb, Ti-30wt%Ta-7wt%Nb, Ti-30wt%Ta-10wt%Nb, Ti-30wt%Ta-15wt%Nb합금을 제조하기 위한 분말을 준비하였다.

<22> 다음 Ti-30Ta-xNb합금을 제조하기 위하여 x를 3, 7, 10, 15wt% 까지 칭량하고, 3원계 합금을 제조하여 균일한 Ti합금이 되도록 진공아크로를 이용하여 5회 반복 용융하여 균질한 합금이 이루어지도록 하였다. 제조된 Ti합금을 부식시험용, 조직관찰용으로 가공하고 주사전자현미경을 사용하여 조직분석을 하였다.

<23> 상기 제조된 Ti합금을 Ar가스분위기에서 균질화처리온도를 1000℃, 처리시간을 24시간으로 하여 균질한 합금이 이루어지도록 열처리 하였다. TiN 코팅은 RF-magnetron sputtering 장비를 사용하여 코팅하였으며 그 개략적인

구조는 도 3에 나타내었다. 즉 로타리 펌프를 사용하여 10-3 Torr까지 진공도를 유지한 후, 오일 확산 펌프를 사용하여 10-6 Torr까지 진공도를 떨어뜨렸다. 기판의 온도는 150℃로 하였으며 RF 파워는 100W로 하였고 고순도 N2와 Ar의 혼합가스의 유량을 40 sccm이 되도록 고정하여 코팅하였다. 코팅을 시행하기 전에 20분간 사전공정을 시행하여 타겟 표면의 불순물을 제거한 후 20분간 코팅을 시행하였으며 코팅의 조건은 표 2에 나타내었다.

표 2

Coating condition	TiN film
Target	Ti (99.99%)
Base Pressure	1×10^{-6} Torr
Working Pressure	1×10^{-3} Torr
Gas	N_2 (35 sccm) + Ar (5 sccm)
Operation Temperature	150℃
Pre-sputtering	20 min
Deposition Time	20 min
Power Supply	100 W

<24>

<25> 본 발명은 시편 합금의 부식 특성을 전기 화학적 방법을 통해 정량적으로 평가하기 위해 동전위시험과 교류주파수 시험을 행하였다. Hank's Solution 전해액에서 100 ㎷/min의 주사 속도로 동전위 분극시험을 실시하였으며 시험에 사용된 장비는 소프트웨어(Princeton Applied Research. USA)로 제어되는 potentiostat (EG&G, model 263, USA)을 이용하였다.

<26> 작업전극은 시편을, 보조전극은 고밀도 탄소 전극을 사용했고, 기준전극은 포화감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였다. - 1500 ㎷의 음극 전류 하에서 10분간 인위적으로 환원을 시키는 동시에 Ar 가스를 주입하여 교반함으로써 시편 표면의 불순물, 산화물 및 용존산소를 제거하였다.

<27> 동전위시험은 - 1500 ㎷에서 + 2000 ㎷의 범위에서 시험을 행하였다. 교류 임피던스 측정 실험은 동전위 분극실험과 같은 36.5 ± 1℃의 Hank's Solution 전해액에서 측정하였다. 임피던스 측정 장치는 frequency response detector (model 1025. EG & G, USA)를 사용하였으며 측정방식은 3전극 식으로 SCE (KCl)를 비교전극으로 고밀도 탄소봉은 카운터 전극에 시편은 작업전극으로 하여 측정하였다. 이를 표 3에 나타내었다.

표 1

	Potentiodynamic test	A.C. impedance
Electrolyte	Hank's Solution	Hank's Solution
Working electrode	Sample	Sample
Counter electrode	High dense carbon	High dense carbon
Reference electrode	SCE	SCE
Scan rate	1.66 mV/s	—
Temperature	36.5 ± 1℃	36.5 ± 1℃
Frequency range	—	100 ㎑ ~ 10 mHz
A.C amplitude	—	10 ㎷
Point	—	5 point/decade

<28>

<29> 이처럼 본 발명은 Ti-30wt%Ta-3wt%Nb, Ti-30wt%Ta-7wt%Nb, Ti-30wt%Ta-10wt%Nb, Ti-30wt%Ta-15wt%Nb합금에 TiN을 코팅함으로써 생체안정성이 우수한 치과용 임플란트 재료로서 활용할 수 있는 것으로 판단된다.

발명의 효과

<30> 본 발명은 내식성과 생체적합성이 매우 우수한 치과용 임플란트 재료를 제공할 수 있는 효과를 갖는 매우 유용한 발명인 것이다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1 - 질화티타늄이 코팅되지 않은 상태의 Ti-30Ta합금의 조직상태를 보이기 위한 사진도.

<2> 도 2 - 질화티타늄이 코팅되지 않은 상태의 Ti-30Ta합금의 전기화학적 시험 결과 그래프도.

<3> 도 3 - 본 발명 알에프 마그네트론 스퍼터링 시스템의 개략적인 구성도.

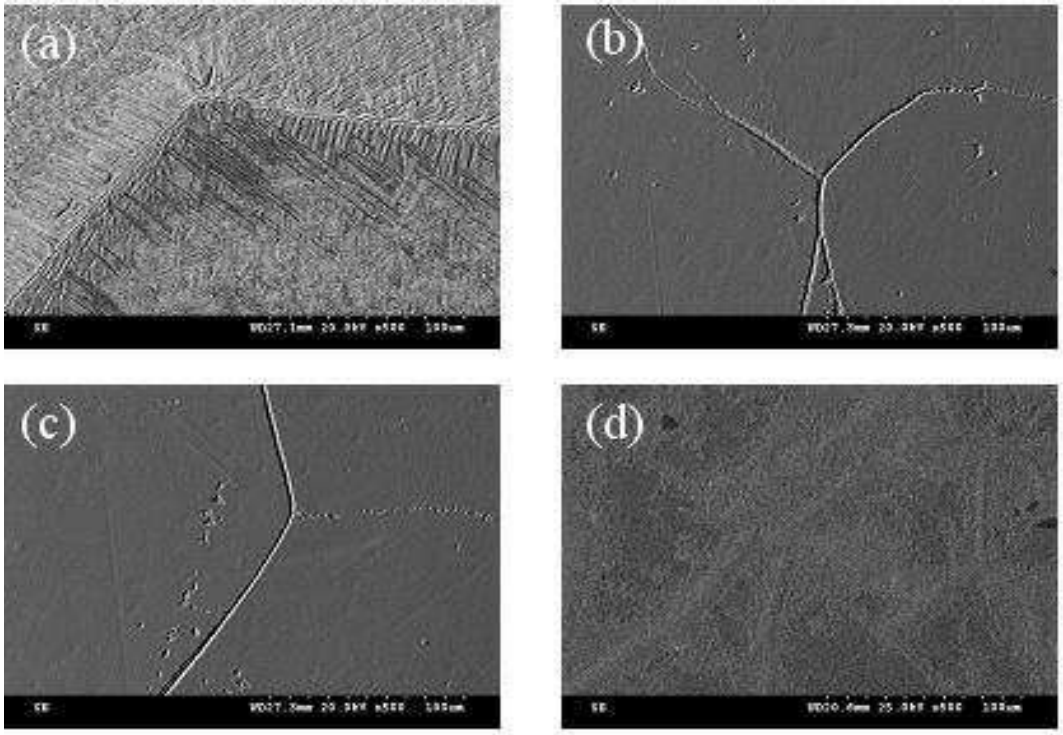
<4> 도 4 - 질화티타늄이 코팅된 상태의 Ti-30Ta합금의 조직상태를 보이기 위한 사진도.

<5> 도 5 - 질화티타늄이 코팅된 상태의 Ti-30Ta합금의 전기화학적 시험 결과 그래프도.

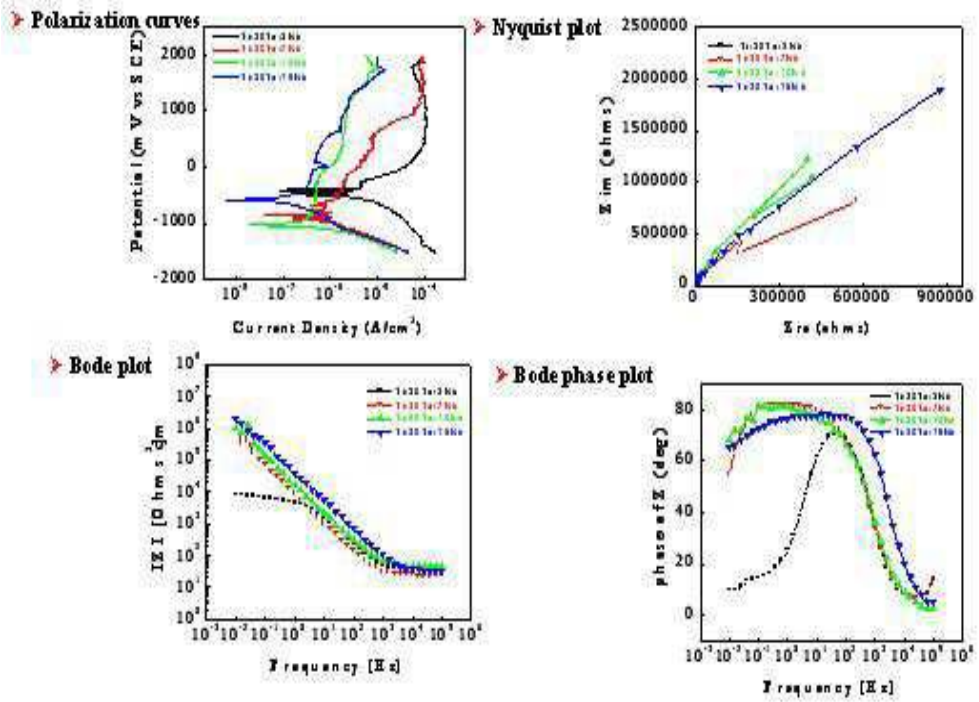
<6> 도 6 - 질화티타늄이 코팅된 상태의 Ti-30Ta합금의 두께사진과 표면성분 그래프도.

도면

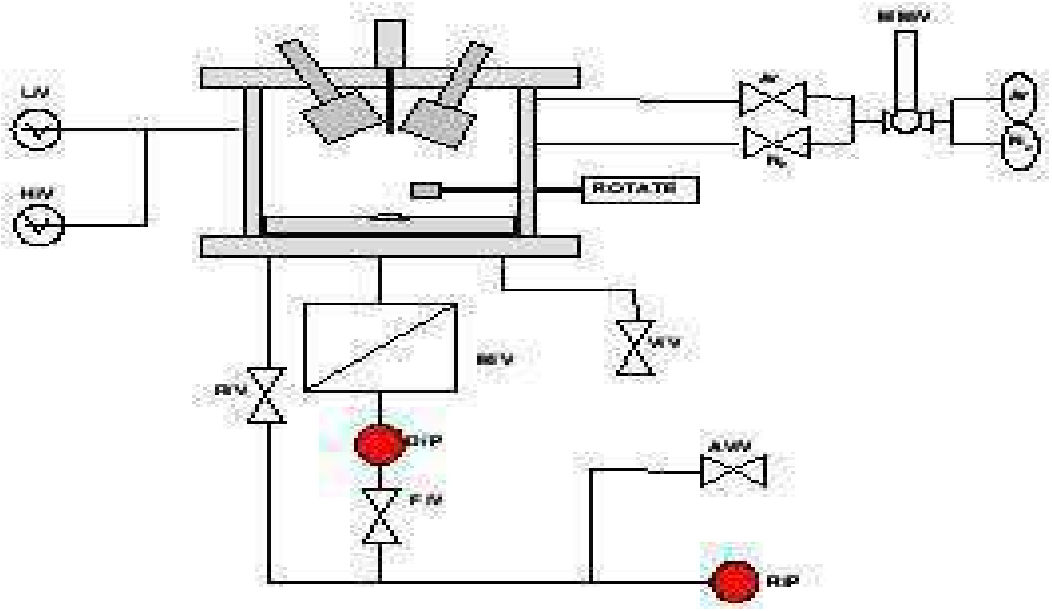
도면1


(a)
(b)
(c)
(d)

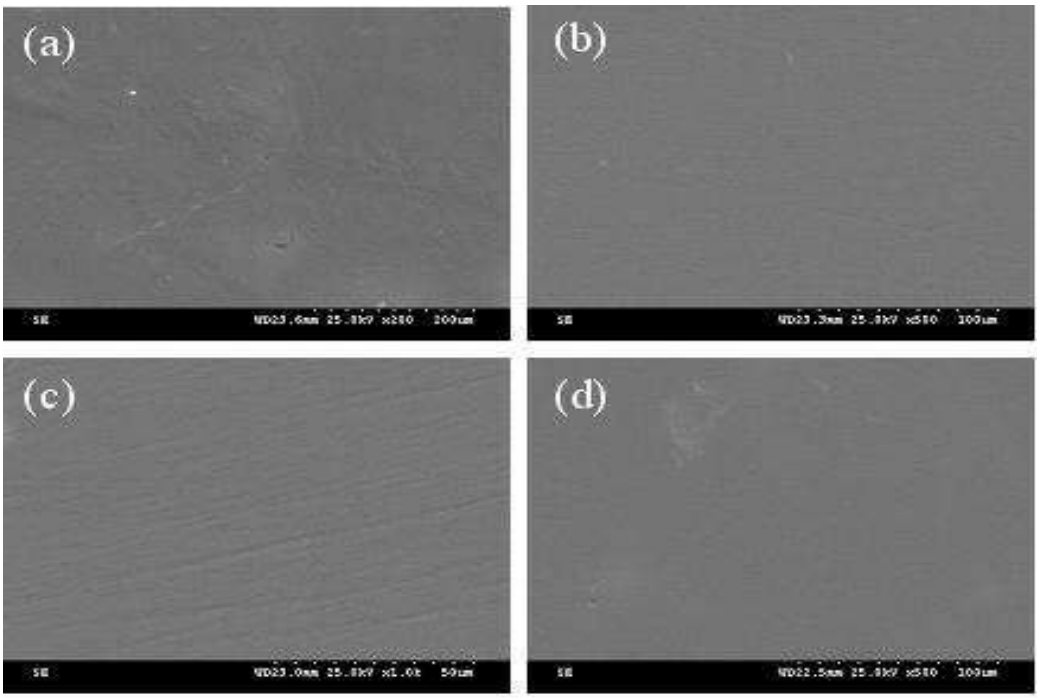
도면2


Polarization curves
Potential (mV vs SCE)
Current Density (A/cm²)
Nyquist plot
Z im (ohms)
Z re (ohms)
Bode plot
|Z| [Ohms]
Frequency [Hz]
Bode phase plot
phase of Z (deg)
Frequency [Hz]

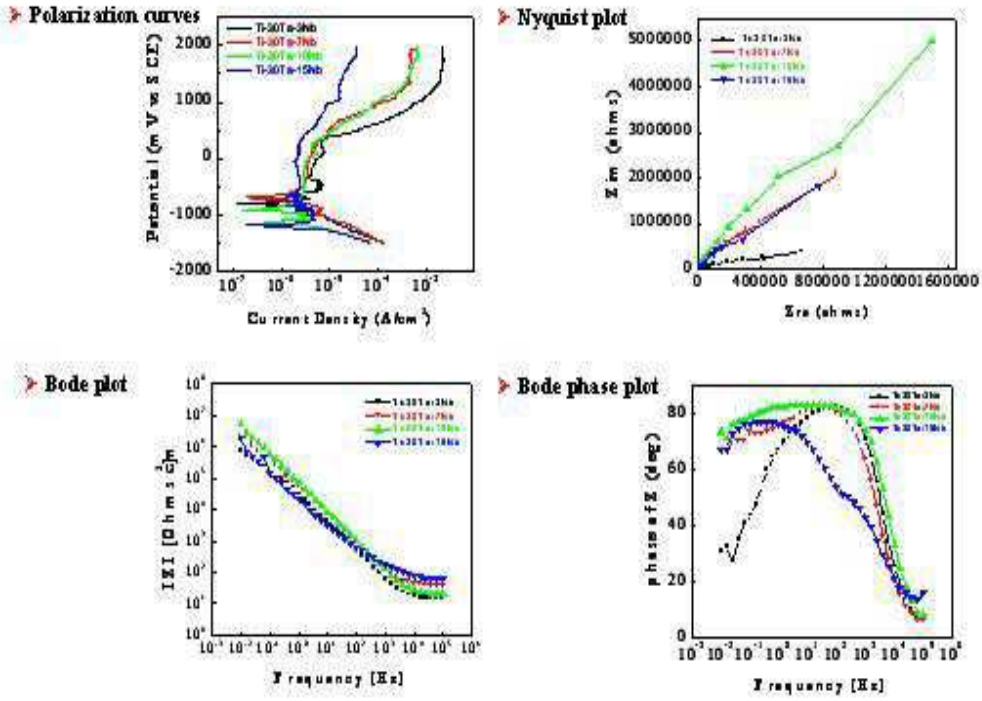
도면3



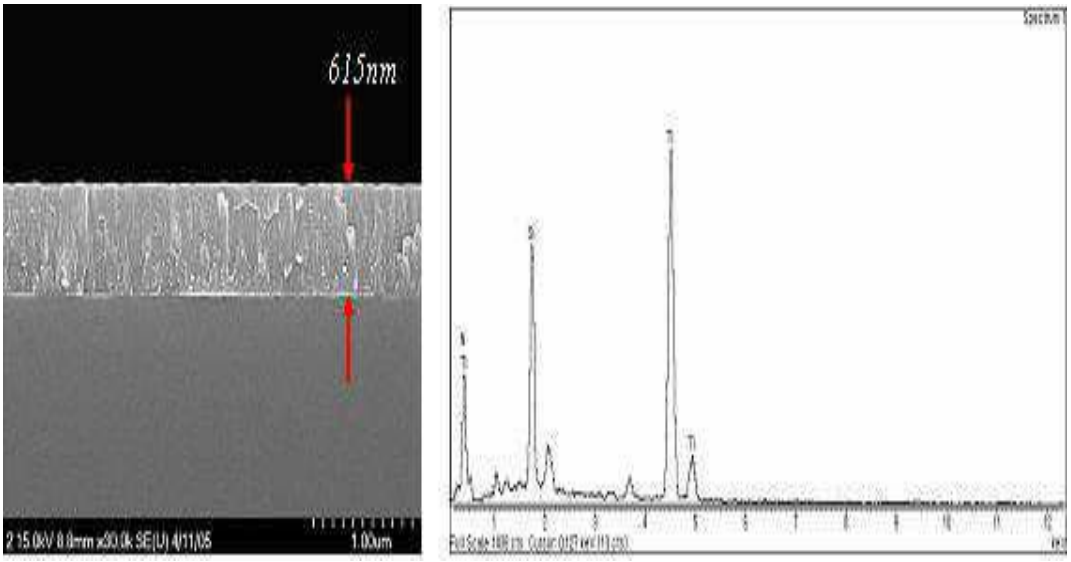
도면4



도면5


Polarization curves
Potential (mV vs SCE)
Current Density (A/cm²)
Nyquist plot
Zim (ohms)
Zre (ohms)
Bode plot
|Z| [Ohms cm²]
Frequency [Hz]
Bode phase plot
phase of Z (deg)
Frequency [Hz]

도면6


615nm