(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0078672
(43) 공개일자 2010년07월08일

(51) Int. Cl.
A61L 27/32 (2006.01) *A61L 27/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0136995
(22) 출원일자 2008년12월30일
심사청구일자 2008년12월30일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내
(72) 발명자
성윤모
경기 성남시 분당구 정자동 정든마을 한진아파트 604-2501
김민석
서울시 강동구 둔촌동 둔촌 주공아파트 427동 803호
성준우
대전광역시 대덕구 오정동 210-1
(74) 대리인
특허법인대아

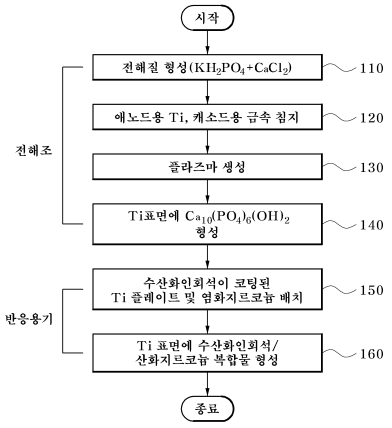
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 바이오재료 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 인체용 바이오재료

(57) 요 약

본 발명은 바이오재료 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료에 관한 것으로, 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 (a)전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4) 및 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계; (b)상기 전해조에 애노드용 티타늄 또는 티타늄 합금(이하, 티타늄 금속이라 한다) 및 상기 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 캐소드용 금속을 침지하는 단계; (c)상기 티타늄 금속 및 캐소드용 금속에 일정한 전류와 전압을 인가하여 상기 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성하는 단계; (d)상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 형성하는 단계; (e)염화지르코늄($ZrCl_4$) 및 상기 (d)단계를 통하여 표면에 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속을 반응용기 내부에 배치하는 단계; 및 (f)상기 반응용기 내부를 가열하여 일정한 가스 분위기에서 상기 염화지르코늄을 기화시켜, 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 복합물을 형성하는 단계를 구비하여 이루어진다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a)전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4) 및 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계;

(b)상기 전해조에 애노드용 티타늄 또는 티타늄 합금(이하, 티타늄 금속이라 한다) 및 상기 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 캐소드용 금속을 침지하는 단계;

(c)상기 티타늄 금속 및 캐소드용 금속에 일정한 전류와 전압을 인가하여 상기 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성하는 단계;

(d)상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 형성하는 단계;

(e)염화지르코늄($ZrCl_4$) 및 상기 (d)단계를 통하여 표면에 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속을 반응용기 내부에 배치하는 단계; 및

(f)상기 반응용기 내부를 가열하여 일정한 가스 분위기에서 상기 염화지르코늄을 기화시켜, 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 복합물을 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (d)단계는

상기 티타늄 금속과 상기 수산화인회석 사이에 $CaTiO_3$을 형성하는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 (e)단계에서

염화지르코늄은 분말 상태인 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (f)단계는

아르곤 가스(Ar) 및 산소 가스(O_2) 분위기에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 아르곤 가스 및 산소 가스는

상기 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속보다 상기 염화지르코늄에 먼저 도달하는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 (f)단계는

250~500℃의 공정온도에서 5~60분의 공정시간동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 (f)단계는

CVD(Chemical Vapor Deposition) 방법으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서 상기 캐소드용 금속은

스테인리스 스틸인 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 전해조는

스테인리스 스틸 재질로 이루어진 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 반응용기는

튜브형 퍼니스(furnace)를 이용하는 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 반응용기는

내부가 쿼츠(quartz) 재질로 이루어진 것을 특징으로 하는 바이오재료 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 기재된 바이오재료 제조방법에 의해 제조된 인체용 바이오재료.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 인체용 바이오재료는

생체활성(bio-activity) 물질로서, 테트라칼슘 포스페이트(Tetracalcium Phosphate) 및 트리칼슘 포스페이트(Tricalcium Phosphate)가 포함되지 않은 수산화인회석을 함유하는 것을 특징으로 하는 인체용 바이오재료.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 인체용 바이오재료에 포함되는 산화지르코늄은 테트라고날(Tetragonal) 상으로 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 인체용 바이오재료.

청구항 15

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 기재된 바이오재료 제조방법에 의해 제조된 임플란트용 재료.

청구항 16

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 기재된 바이오재료 제조방법에 의해 제조된 인공뼈용 재료.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 바이오재료 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 마이크로 아크 산화 공정 및 CVD 공정으로 결정성이 높고 기계적 강도가 우수한 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 티타늄 금속 표면에 형성할 수 있는 바이오재료 제조방법 및 그 방법에 의해 제조되는 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 티타늄 혹은 티타늄 합금(이하 티타늄 금속이라 한다)은 정형외과(Orthopedics)나 치과(Dentistry)의 임플란트(implants)에 자주 쓰이는 금속이다. 그 이유는 자연적으로 생기는 티타늄 산화막(TiO_2)이 임플란트 물질을 위한 좋은 기계적 강도(Mechanical Strength)를 가지고 있으며, 또한, 생체에서 안정적이기 때문이다.

[0003] 하지만, 공기 중에서 자연히 형성되는 이산화티타늄은 생체와의 활성이 없는 물질(Bio-inert)로 알려져 있다. 즉, 이러한 이산화티타늄으로 인하여 티타늄 금속 자체는 임플란트와 뼈에 있어서의 강한 화학적 결합을 얻기 힘든 문제점이 있다.

[0004] 한편으로 단점을 극복하기 위해 티타늄 금속에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 코팅하게 된다. 수산화인회석은 치조골을 구성하는 인산칼슘계열의 물질로 생체활성(bio-activity)이 우수하여 임플란트 시술시 잇몸과의 접합기간을 단축시킬 수 있어 치료효과를 높이는데 사용되고 있다.

[0005] 수산화인회석이 생체의 활성을 증가시켜주는 물질로써 잇몸의 뼈가 약한 환자를 대상으로 따로 주입하여 치료기간을 단축시킬 뿐 아니라, 최근에는 수산화인회석이 코팅된 임플란트가 출시되기 시작함으로써 임플란트 시술에 있어 없어서는 안될 보조치료제로서 자리를 잡아가고 있다.

[0006] 하지만 수산화인회석은 본질적으로 기계적 강도가 좋지 않기 때문에 강한 마찰이 요구되는 인공관절 수술에는 사용될 수 없다는 한계를 가지고 있다. 티타늄 금속에 코팅된 수산화인회석은 수술도중 마찰에 의해 손실될 수 있으며, 이는 수산화인회석의 본래의 역할을 수행할 수 없게 만든다.

[0007] 이러한 기계적 강도에 있어서의 단점들을 해결하기 위하여 최근에 시도되는 방법은 수산화인회석에 마찰에 우수하면서 생체 내에서 안정한 물질을 이용하는 것이다. 대표적인 예로는 수산화인회석/산화지르코늄, 수산화인회석/wollastonite, 수산화인회석/phologophite, 수산화인회석/mullite 복합 세라믹 등이 있다.

[0008] 이 중 수산화인회석/산화지르코늄(ZrO_2) 복합 세라믹은 최근에 가장 널리 시도되고 있는 연구이다. 그 이유는, 산화지르코늄(zirconia, 이하, 지르코니아라 한다)이 다른 강도를 향상시켜주는 물질들에 비해서 강도가 특히 우수하고 생체 내에서 매우 안정적이며 수산화인회석 내에서 지르코니아는 안정한 상을 유지할 수 있기 때문이다.

[0009] 다만, 성공적인 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 코팅을 위해서는 몇 개의 중요한 고려할 사항이 있다.

[0010] 첫째, 지르코니아가 상온에서 테트라고날(teteragonal) 상을 유지해야 한다. 지르코니아의 다른 상인 모노클리닉(monoclinic), 큐빅(cubic) 상은 상온에서 부피의 팽창에 의한 깨짐을 일으킬 수 있다.

[0011] 둘째, 지르코니아가 수산화인회석에 고르게 분포되어야 한다. 고르게 분포된 지르코니아가는 효과적으로 수산화인회석의 강도 향상에 도움을 줄 수 있다.

[0012] 셋째, 수산화인회석이 생체 내에서 쉽게 녹아나는 Tetracalcium phosphate, Tricalcium phosphate와 같은 물질로 변화하지 않아야 한다. 상기와 같은 생체 내에서 쉽게 녹아날 수 있는 물질은, 생체 내에서 불순물로 남아 생체에 위험한 영향을 줄 수 있다.

[0013] 위의 세가지 요건들을 모두 만족시키는 방법으로 주로 Spark Plasma Sintering(SPS) 방법이 이용된다. SPS 방법은 기존의 핫 프레싱(hot-pressing) 방법과 유사하지만, 핫 프레싱 방법과는 달리 스파크 디스차아지(spark discharge)를 이용하여 시편 외부에서 시편 내부에 열에너지를 가해줌으로써 상대적으로 낮은 온도와 짧은 시간에 세라믹 등의 물질을 코팅할 수 있는 방법이다.

[0014] 하지만, SPS 방법에 의한 수산화인회석 코팅은 용융된 입자가 금속에 증착되기 때문에, 결과적으로 수산화인회석의 성분과 결정성의 제어가 어렵고, 금속 기판에 증착된 재료가 오랜 기간 후 체내에서 불안정해지는 문제점이 있다.

[0015] 또한, SPS 방법을 이용하기 위해서는 고가의 장비가 요구되고, 임플란트의 복잡한 형상에 고르게 코팅하는 것은 거의 불가능하다.

[0016] 따라서, 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속이나 수산화인회석이 포함된 복합 세라믹을 바이오재료로 이용하기 위하여, 짧은 공정시간 및 낮은 공정온도에서도 높은 결정성을 가지고, 또한 기계적 강도까지 높일 수 있으며, 오랜 기간이 경과한 후에도 체내에서 안정적이도록 하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0017] 본 발명의 하나의 목적은 열수처리(hydro-thermal treatment)없는 한번의 마이크로 아크 산화 공정으로 결정성을 향상시키면서도 두꺼운 수산화인회석 코팅층을 확보하고, 또한, 상기 생성된 수산화인회석 코팅층에 CVD 공정을 통하여 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성함으로써 수산화인회석이 본질적으로 가지고 있는 기계적 강도면에서의 문제점을 해결할 수 있는 바이오재료 제조 방법을 제공하는데 있다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 상기의 바이오재료 제조방법으로 제조된 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0019] 상기 하나의 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 (a)전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4) 및 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계; (b)상기 전해조에 애노드용 티타늄 또는 티타늄 합금(이하, 티타늄 금속이라 한다) 및 상기 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 캐소드용 금속을 침지하는 단계; (c)상기 티타늄 금속 및 캐소드용 금속에 일정한 전류와 전압을 인가하여 상기 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성하는 단계; (d)상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 형성하는 단계; (e)염화지르코늄($ZrCl_4$) 및 상기 (d)단계를 통하여 표면에 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속을 반응용기 내부에 배치하는 단계; 및 (f)상기 반응용기 내부를 가열하여 일정한 가스 분위기에서 상기 염화지르코늄을 기화시켜, 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 복합물을 형성하는 단계를 구비하여 이루어진다.

[0020] 상기 다른 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료는 상기의 바이오재료 제조방법으로 제조된다.

효 과

[0021] 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 마이크로 아크 산화법 및 CVD법을 접목하여, 짧은 공정시간 및 낮은 공정온도에서도 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성할 수 있으며, 제조된 바이오재료는 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층으로 인해 생체 내에서 티타늄 금속이 높은 결정성을 가지며, 상대적으로 두껍게 형성된 수산화인회석에 의해 우수한 활성(bio-activity)을 가지며, 동시에 기계적 강도가 우수하고 생체안정성(bio-inert)을 가지는 테트라고날 상의 지르코니아로 인해 기계적 성질이 증대되는 효과가 있다.

[0022] 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법을 이용한 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료는 고결정성이며 강도가 높고 안정상인 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹이 티타늄 금속 표면에 형성되어 있어서, 체내에서 오랜 기간이 경과한 후에도 계속 안정적일 수 있는 효과를 제공한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 바이오재료 제조방법 및 이를 이용한 인체용 바이오재료, 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법의 일실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 전해질 형성단계(S110), 전극 형성 단계(S120), 플라즈마 생성 단계(S130), 수산화인회석 형성 단계(S140), CVD 공정 준비 단계(S150) 및 수산화인회석/지르코니아 복합물 형성 단계(S160)를 구비하여 이루어진다.

[0026] 전해질 형성단계(S110)에서는 전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4) 및 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합수용액으로 미리 정해진 농도를 갖는 전해질을 형성한다. 이러한 전해질은 증류수(distilled water)에 파우더 상태의 인산이수화포타슘(KH_2PO_4)과 염화칼슘($CaCl_2$)을 녹여서 혼합수용액으로 마련할 수 있다.

[0027] 전해질은 인산이수화포타슘과 염화칼슘 중 어느 하나의 농도를 고정하고 다른 하나의 농도를 조절함으로써 그 농도를 조절할 수 있다. 하나의 예로, 인산이수화포타슘의 농도를 0.05(mol/L)로 고정하고, 염화칼슘의 농도를 0.01(mol/L) 내지 0.15(mol/L)로 조절함으로써, 전해질의 농도를 조절할 수 있다.

[0028] 전해조는 금속 재질이라면 특별한 제한이 있는 것은 아니나, 전해질이 약산성 또는 알카리성일 수 있다. 따라서, 전해조는 그 부식을 방지하기 위하여, 스테인리스 스틸 재질로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0029] 전극 형성 단계(S120)에서는 외부에서 인가되는 전압에 의하여 폐회로가 형성되도록, 양 전극인 애노드와 캐소드를 전해조에 침지시킨다. 애노드를 형성하기 위해, 마이크로 아크 산화법에 의해 산화하고자 하는 티타늄 또는 티타늄 합금(이하, 티타늄 금속이라 한다)을 침지한다. 캐소드를 형성하기 위해, 애노드인 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 금속을 침지한다. 캐소드용 금속으로 대표적으로 스테인리스 스틸을 이용할 수 있다.

[0030] 플라즈마 생성 단계(S130)에서는 티타늄 금속(애노드) 및 캐소드용 금속(캐소드)에 일정한 전류와 전압을 인가하여 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성한다.

[0031] 수산화인회석 형성 단계(S140)에서는 플라즈마 생성 단계(S130)에서 생성된 플라즈마를 이용하여 전해조 내부의 Ca^{2+}, $H_2PO_4^-$ 등의 이온물질들로 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 형성한다.

[0032] 이때, 수산화인회석이 형성되기 이전에 티타늄 금속과 상기 수산화인회석 사이에 $CaTiO_3$이 자연적으로 형성될 수 있다. 이 경우, 티타늄 금속 위에 $CaTiO_3$ 및 수산화인회석이 순차적으로 형성된 구조가 된다. 수산화인회석 및 $CaTiO_3$에 함유되는 풍부한 칼슘(Ca)은 후술할 CVD 공정에서 산화지르코늄(zirconia, 이하 지르코니아라 한다)이 형성될 때 도핑 물질로 공급되어, 준안정상인 테트라고날상의 지르코니아가 생성될 수 있게 된다.

[0033] 플라즈마 생성 단계(S130) 및 수산화인회석 형성 단계(S140)는 대략 3분 내지 7분 동안에 애노드와 캐소드에 전압과 전류를 인가하여 진행될 수 있다.

[0034] 상기의 플라즈마 생성 단계(S130) 및 수산화인회석 형성 단계(S140)는 거의 동시에 이루어지는 공정으로, 애노드와 캐소드에 인가되는 전류/전압에 의해서 티타늄 금속 상에서 수산화인회석 층이 한 번의 공정으로 형성될 수 있다. 또한 이렇게 형성되는 수산화인회석 층은 결정성이 높으면서, 두꺼운 두께로 형성될 수 있다.

[0035] 상기에서는 마이크로 아크 산화법에 의해 티타늄 금속 표면에 수산화인회석이 형성된 것을 기술하였으며, 다음

으로, 일련의 CVD 과정을 통하여 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성하는 과정을 설명하기로 한다.

[0036] CVD 공정 준비 단계(S150)에서는 CVD 방법으로 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성하기 위하여, 염화지르코늄($ZrCl_4$) 및 수산화인회석 형성 단계(S140)를 통하여 표면에 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속을 반응용기 내부에 배치한다. 여기서, 염화지르코늄의 양은 대략 1g ~ 10g의 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0037] 반응용기의 내부는 상온에서부터 적어도 1000℃까지는 반응을 일으키지 않는 쿼츠(quartz) 재질로 이루어질 수 있다. 반응용기는 CVD 공정을 진행할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 이용될 수 있으나, 도 2에 도시된 바와 같은 튜브형 퍼니스(furnace, 210)가 될 수 있다.

[0038] 도 2는 본 발명에 이용되는 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성하기 위한 CVD 장치에 대한 개략적인 도시한 것이다.

[0039] 염화지르코늄이 캐리어 가스에 의해 쉽게 수산화인회석 표면에 도달되도록, 염화지르코늄은 분말 상태로 배치되어 있는 것이 바람직하다.

[0040] 수산화인회석/지르코니아 복합물 형성 단계(S160)에서는 반응용기 내부를 가열하여 일정한 가스 분위기에서 상기 염화지르코늄($ZrCl_4$)을 기화시켜, 티타늄 금속 표면에 수산화인회석/지르코니아 복합물(composites)을 형성한다.

[0041] 이때, 수산화인회석/지르코니아 복합물 형성 단계(S160)는 아르곤 가스(Ar) 및 산소 가스(O_2) 분위기에서 이루어질 수 있다. 여기서, 아르곤 가스는 염화지르코늄 파우더가 티타늄 금속 상에 형성된 수산화인회석 표면까지 도달할 수 있도록 하는 캐리어 가스(carrier gas)의 역할을 하고, 산소 가스는 수산화인회석 표면에서 전기로(240)를 통하여 기화된 염화지르코늄 파우더를 반응시켜 지르코니아를 형성시키는 반응 가스(reactive gas)의 역할을 한다. 이때, 아르곤 가스는 대략 100~200sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 반응용기 내에 공급될 수 있고, 산소 가스는 대략 0.5~1sccm으로 공급될 수 있다.

[0042] 아르곤 가스 및 산소 가스는 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속보다 염화지르코늄에 먼저 도달하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 도 2에 도시된 바와 같이, 튜브(210) 내에서 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속(220)보다 염화지르코늄(230)이 아르곤 가스 및 산소 가스가 공급되는 곳에 상대적으로 가깝게 배치될 수 있다.

[0043] 수산화인회석/지르코니아 복합물 형성 단계(S160)는 대략 250~500℃의 공정온도에서 5~60분의 공정시간동안 이루어질 수 있다.

[0044] 도 3은 티타늄 금속 표면에서 수산화인회석 및 지르코니아가 형성되는 메카니즘을 과정을 개략적으로 도시한 것이다.

[0045] 도 3을 참조하면, 티타늄 금속 표면에 형성되는 수산화인회석층 형성의 메커니즘은 다음과 같다.

[0046] 전해질에서 $CaCl_2$, KH_2PO_4는 Ca^{2+}, Cl^-, K^+, $H_2PO_4^-$ 의 이온들을 형성한다. 도 3의 (a)에 도시된 바와 같이, 티타늄과 Ca^{2+} 이온은 다음에 반응식으로 $CaTiO_3$의 비정질층을 형성할 수 있다.

[0047] $Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4^{e-}$

[0048] $Ca^{2+} + Ti^{4+} + 3O^{2-} \rightarrow CaTiO_3$

[0049] 다음 단계로, 도 3의 (b)에 도시된 바와 같이, $H_2PO_4^-$ 이온은 H_3O^+ (H^+)이온을 형성하고 이것들은 $CaTiO_3$와 결합한다. 그 결과로 $TiO(OH)_2$층이 $CaTiO_3$로부터 형성된 Ca^{2+}와 $H_2PO_4^-$ 이온으로부터 형성된 H_3O^+(H^+) 이온의 이온교환으로부터 생겨난다.

[0050] $CaTiO_3 + 2H^+ \text{-----} > TiO(OH)_2 + Ca^{2+}$

[0051] 상기에서 형성된 $TiO(OH)_2$ 층은 다양한 Ti-OH 그룹을 형성하고, 도 3(c)에 도시된 바와 같이, 이 그룹이 전해질로부터 Ca^{2+}, PO_4^{3-} 를 끌어당겨 결정질의 수산화인회석($(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HAp)이 형성된다.

[0052] 이와 같이 본 발명에 따른 바이오재료는 양극으로 마련된 티타늄 금속층의 표면에 $CaTiO_3$코팅층과 수산화인회석층이 형성된다.

[0053] 도 3의 (d)에 도시된 테트라고날(tetragonal) 상의 지르코니아(t-ZrO_2)가 형성되는 과정은 다음과 같이 설명될 수 있다. 우선 지르코니아는 다음과 같은 과정으로 형성된다.

[0054] $ZrCl_4(s) \rightarrow Zr^{4+}(g) + 2Cl_2(g)$ (1)

[0055] $Zr^{4+}(g) + O_2(g) \rightarrow ZrO_2(s)$ (2)

[0056] 상기의 염화지르코늄 파우더는 전기로에서 공급되는 높은 열에너지로 인해 기체상태의 지르코늄 이온과 염소 가스로 분해된다. 기체상태의 지르코늄 이온은 수산화인회석이 표면에서 산소 가스와 반응하여 지르코니아를 형성한다.

[0057] 상온에서 테트라고날(tetragonal) 상의 지르코니아가 형성되는 이유는 다음과 같은 유명한 식 Kröger and Vink notation. 으로 설명 될 수 있다.

[0058] $$Ca^{2+} \xrightarrow{ZrO_2} Ca''_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x$$

[0059] 여기서 Ca''_{Zr} 는 Ca^{2+} 이온이 Zr^{4+}격자 자리(lattice site)를 대체 했다는 표시이며, 그에 따라 생기는 $V_O^{\bullet\bullet}$ (산소 vacancy)와 O_O^x (산소 격자 자리가 산소 이온으로 대체)의 형성이 표시되어 있다.

[0060] 구체적으로, 상온에서의 지르코니아의 안정상은 모노클리닉(monoclinic) 상이다. 하지만 모노클리닉 상은 필연적으로 큰 부피 팽창을 수반하여 깨지기 쉽다. 그 결과로 준 안정상인 테트라고날 상을 상온에서 안정시키기 위해 흔히 지르코니아에 이트륨(Y), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등을 도핑하게 된다. 즉, 특정 물질을 지르코니아에 도핑함으로써 준안정상인 테트라고날 상의 지르코니아가 상온에서도 안정하게 만들고 모노클리닉 상에서 야기되는 부피의 팽창에 따른 깨짐 현상을 방지하여 준다.

[0061] **실시예**

[0062] 전해질 형성 단계(S110)를 수행하기 위하여, 직경 22cm, 용적이 10리터(L)인 원통형의 스테인리스 스틸 재질 전해조를 사용하였다. 그리고 전해조에 농도가 다른 전해질을 원통형의 내부에 채웠다. 여기서 전해조에 전해질을 3L를 채웠다.

[0063] 전해질은 증류수에 파우더 상태의 인산이수화포타슘과 염화칼슘을 녹여서 혼합수용액을 마련하였으며, 전해질의 온도는 50℃로 하였다. 여기서, 인산이수화포타슘의 농도는 0.05(mol/l)로, 염화칼슘의 농도를 0.125(mol/l)로 하였다.

[0064] 전극 형성 단계(S120)를 수행하기 위하여, 전해질이 채워진 전해조에 애노드로서 10 X 40 X 1.0 mm 크기의 티타늄(Hyundai Titanium Inc. 제조)을 침지하고, 캐소드로서 스테인리스 스틸을 침지하였다. 이때, 애노드는 산화하고자 하는 티타늄의 표면 전체가 전해질에 잠기도록 침지시켰다. 전해질의 온도는 50℃로 계속 유지하였다.

[0065] 여기서, 애노드로 사용되는 티타늄 표면에 오염물질을 제거하기 위하여 전해질에 담그기 전에 실리콘카바이드 사포(#1000, grit)를 이용하여 그 표면을 문지르고, 아세톤으로 기름때를 제거한 다음에 증류수로 헹구었다.

[0066] 플라즈마 생성 단계(S130) 및 수산화인회석 형성 단계(S140)를 수행하기 위하여, 애노드와 캐소드에 5분 동안 100~500V 범위의 일정 전압 및 30~50A 범위의 일정 전류를 인가하여, 최종적으로 티타늄 금속 표면에 300~350V,

30~35A의 전압과 전류가 발생되도록 하였다. 그 결과, 플라즈마 아크 산화에 의해 산화티타늄 표면에 수산화인회석 결정이 형성되었다.

[0067] CVD 공정 준비 단계(S150)를 수행하기 위하여, 반응용기로 튜브형 퍼니스 중에서 지름이 1~2인치 정도의 쿼츠(quartz) 재질로 된 쿼츠 튜브를 이용하였으며, 아르곤 가스 및 산소 가스를 제외하고는 쿼츠 튜브 내부에 공급되는 가스가 없도록 외부와 고립시켰다.

[0068] 수산화인회석이 코팅된 티타늄 플레이트를 쿼츠 튜브 중간에 위치시키고, 아르곤 가스 및 산소 가스가 흐르는 방향을 고려하여 수산화인회석이 코팅된 티타늄의 앞 쪽에, 즉, 염화지르코늄 파우더가 아르곤 가스 및 산소 가스와 먼저 만나도록 3g의 염화지르코늄 파우더를 위치시켰다.

[0069] 이후, 염화지르코늄 파우더와 수산화인회석이 코팅된 티타늄 플레이트가 담긴 쿼츠 튜브를 전기로에 장착 시키고 전기로의 열이 공급되는 부분(hot zone)이 염화지르코늄에 놓이게 하였다.

[0070] 수산화인회석/지르코니아 복합물 형성 단계(S160)를 수행하기 위하여, 염화지르코늄 파우더를 수산화인회석이 코팅된 부분까지 날라주는 아르곤 가스 100sccm과 염화지르코늄 파우더를 수산화인회석 표면에서 반응시켜 지르코니아를 형성시키는 산소가스 0.5sccm으로 공급하였다.

[0071] 상기의 일정한 가스유량(gas flow rate) 상황에서 16℃/min의 승온속도로 열에너지를 가해주었고, 공정 온도가 각각 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃ 및 500℃에 도달 하였을 때, 일정한 공정시간 30분 동안 수산화인회석이 코팅된 티타늄 플레이트 및 염화지르코늄 파우더로 이루어지는 샘플을 쿼츠 튜브 안에서 유지시켰다. 실험이 끝난 뒤 산소 가스의 공급을 중단하고, 아르곤 가스 분위기에서 50℃/min의 냉각속도로 상기의 샘플을 냉각시켰다.

[0072] 또한, 상기의 일정한 공정시간에서 이루어지는 것과 동일한 가스유량 및 승온속도에서, 일정한 공정온도 500℃에서 샘플을 각각 5분, 10분, 20분, 25분 및 30분 동안 각각 유지시켰다. 실험이 끝난 뒤, 냉각조건은 상기의 일정한 공정시간에서 이루어지는 것과 동일하다.

[0073] 이하, 상기의 실시예에 따라 제조된 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹의 특성에 관한 분석결과를 기술키로 한다.

[0074] **1. 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹의 상 분석**

[0075] 상기의 과정으로 각각의 조건에서 제조된 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹의 상을 분석한 결과는 도 4a 내지 도 4c에 도시된 X-선 회절 분석 그래프와 같다. 여기서, X-선 회절 분석을 통한 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹의 상의 종류와 조성은 X-선 회절분석기기(Rigaku D/MAX-2500/PC, Tokyo, Japan)를 통해서 이루어졌다.

[0076] 도 4a 및 도 4b에서 나타난 바와 같이, X-선 회절측정 결과 수산화인회석과 테트라고날 상의 지르코니아가 형성되었다는 것을 알 수 있으며, 그 상대적 피크의 크기는 공정 온도와 시간에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다. 특히 본 실험에서 주목할 것은 다른 실험에서 흔히 나타나는 생체 내에서 쉽게 녹아나는 다른 상(Tetracalcium phosphate, Tricalcium phosphate)이 높은 공정 온도에서는 나타나지 않았다는 것이다.

[0077] 도 4a는 공정온도를 500℃로 고정하고, 공정 시간을 (a)5분, (b)10분, (c)20분, (d)25분 및 (e)30분으로 변화시킨 X-선 회절분석 그래프이다.

[0078] 도 4a를 참조하면 일정한 공정온도에서 시간이 지남에 따라 테트라고날 상의 지르코니아(Z : t-Zirconia)의 피크 (zirconia (101))가 수산화인회석의 피크(H : Hydroxyapatite (112))에 비하여 증가됨을 알 수 있다. 또한, 500℃의 공정온도가 이전에 테트라고날 상의 지르코니아를 생성하기 위한 연구 결과에 비해 반 정도임에도 불구하고, 고결정의 테트라고날 상의 지르코니아가 형성되었음을 알 수 있다.

[0079] 또한, 도 4a를 참조하면, 이산화티타늄의 아나타제 상(A : Anatase (101), (004))이 나왔는데, 이는 CVD 과정 중 열에너지의 공급으로 생성된 것으로 분석된다. 상기의 아나타제 상은 체내에서 안정한 것으로 알려져 있다.

[0080] 도 4b는 공정시간을 30분으로 고정하고, 공정 온도를 (a)300℃, (b)350℃, (c)400℃, (d)450℃ 및 (e)500℃로 변화시킨 X-선 회절분석 그래프이다.

[0081] 도 4b를 참조하면, 일정한 공정시간에서 공정온도가 올라감에 따라 테트라고날 상의 지르코니아의 피크(Z : t-

zirconia (101))가 수산화인회석의 피크(H : Hydroxyapatite (112))에 비하여 증가됨을 알 수 있다. 이것은 공정온도가 올라가면서 상대적으로 두꺼운 수산화인회석/지르코니아가 형성 되면서 티타늄의 기판이 XRD 상에 낮은 intesity로 관측 된다고 볼 수 있다.

[0082] 그림 (b)에서 특히 알 수 있는 것은 티타늄의 피크(T : (002),(101))가 낮은 온도에서는 높은 강도(intesity)를 가지다가, 온도가 올라감에 따라 감소되는 것을 알 수 있다.

[0083] 도 4a의 공정시간을 변화시켜 준 경우보다, 도 4b의 공정온도를 변화시켜준 것이 피크 변화의 영향이 훨씬 크다. 이는 공정시간과 공정온도의 변화에 따른 테트라고날 상의 지르코니아의 피크(Z(101))와 수산화인회석의 피크(H(112))의 비율을 나타내는 그래프인 도 4c에 잘 나타나 있다. 도 4c를 참조하면, 공정온도를 일정하게 유지하고 공정시간을 변화시켜준 경우 Z(101)/H(112)값이 그다지 크게 변하지 않았으나, 공정시간을 일정하게 유지하고 공정온도를 변화시켜준 경우에는 Z(101)/H(112)값이 상대적으로 크게 변화하였다.

[0084] **2. 지르코니아의 상대적 함량에 따른 Micro-Vickers 경도 측정**

[0085] 도 5는 CVD 공정시간을 30분으로 고정 시킨 상태에서 CVD 공정온도를 300℃에서 500℃로 변화시키면서 실험한 결과를 나타낸다.

[0086] 각 실험 조건에서 측정장비(Micro-Vickers indentation ; Micromet Ⅱ, Microhardness Tester, Bueheler, Lake Bluff, IL, USA)를 이용하여, Micro Vickers hardness를 측정 하였다.

[0087] 도 5의 우측 세로줄은 수산화인회석의 피크 H(112)에 대한 지르코니아 피크 Z(101) 강도의 상대적인 비율을 의미하고, 그에 따른 Micro Vickers 경도(hardness)의 크기가 좌측 세로 줄에 나타나 있다. 도 5에 도시된 바와 같이, 지르코니아의 함량이 많아질수록, 즉 지르코니아 피크 강도가 상대적으로 증가할수록, Vickers 경도가 증가함을 알 수 있다.

[0088] 특히, 공정온도가 500℃에 이르렀을 때는 Vickers 경도가 약 8.0GPa에 도달하게 되는데, 이것은 순수한 수산화인회석에 비하여 강도가 약 1.7배 정도 증가한 수치이다.

[0089] **3. 수산화인회석/지르코니아 박막의 형상**

[0090] 도 6a는 (a)300℃, (b)350℃, (c)400℃, (d)450℃ 및 (e)500℃의 CVD 공정온도에서 제조된 수산화인회석/지르코니아의 표면 이미지로서, 수산화인회석/지르코니아의 표면을 1,000배 배율의 전자주사현미경(FESEM ; Hitachi S-4300, Tokyo, Japan)으로 촬상한 것이다. 이때, CVD 공정온도는 30분으로 일정하였다.

[0091] 300℃와 400℃의 상대적으로 낮은 공정온도에서는 20~40㎛의 불규칙한 마이크로 사이즈의 형상과 수개의 2~5㎛ 사이즈의 포어(pore)들을 관찰 할 수 있다.

[0092] 반면, 상대적으로 높은 450℃와 500℃의 공정온도에서는 수산화인회석/지르코니아 표면에 산호모양 같은 특정한 모양이 생기게 되는데, 이것은 높은 공정온도에 기인한 많은 양의 열에너지의 공급 때문인 것으로 분석된다. 즉, CVD 공정에 있어서 충분한 열에너지의 공급으로 결정화에 도움을 준 것으로 보인다.

[0093] 도 6b는 (a)500℃, 30분, (b)450℃, 30분, (c)500℃, 30분, (d)450℃, 20분 및 (e)400℃, 30분의 CVD 공정 조건에서 제조된 수산화인회석/지르코니아의 표면 이미지로서, 10,000배 배율의 전자주사현미경으로 촬상한 것이다.

[0094] 400℃ 이상의 높은 공정 온도 및 긴 공정시간에 따른 결정성의 증가는 고배율의 이미지에서도 확인 할 수 있는데, 도 6b의 (a), (b)에서 보듯이 높은 공정온도와 긴 공정시간으로 인해 수산화인회석의 결정성이 향상되고 그 결과로 기둥모양(columnar)의 수산화인회석이 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 100~150nm 사이즈의 지르코니아 나노파티클(nano-particle)이 수산화인회석 위에 고르게 분산되어 있음을 알 수 있다. 이러한 지르코니아의 균일한 분산으로 인해 바이오재료의 강도가 향상될 수 있다.

[0095] 또한 높은 공정온도와 긴 공정시간은 섬유(fiber) 모양의 지르코니아가 형성될 수 있으며, 이는 도 6b의 (c)에 나타나 있다. 또한, 높은 공정온도와 긴 공정시간은 지르코니아 나노로드(nano-rod) 형태를 만들기도 하는데 그 이미지가 도 6b의 (d) 및 (e)에 나타나 있다.

[0096] **4. 수산화인회석/지르코니아 박막의 세포 배양**

[0097] 수산화인회석/지르코니아 박막의 세포배양(cell culturing)을 위하여, MG63 세포를 (Korean Cell Line Bank (KCLBTM), Seoul, Korea) 10 %의 fetal bovine serum이 보충된 MEM medium (Dulbecco Eagle's Minimum Essential Medium, Biowhittaker, Belgium)에서 배양(culturing)하였다.

[0098] 배양의 분위기는 습도가 있는 분위기(humidify atmosphere)에 5%의 CO_2가 존재하는 상태이고, 온도는 37℃로 맞추어 주었다. 배양된 세포 부유물(cell suspension)은 조심스럽게 미리 준비된 수산화인회석/지르코니아 샘플 위에 부어졌고 습도가 있으며, 5%의 CO_2가 존재하는 상태에서 3일 동안 37℃로 보관되었다.

[0099] 상기 세포배양에 사용된 기판은 순수한 티타늄(Ti), 이산화티타늄(TiO_2), CVD 처리를 하지 않은 수산화인회석 박막(HAp)과 CVD 처리를 250℃, 300℃, 350℃, 400℃, 450℃ 및 500℃ 공정온도로 각각 30분간 실시해준 수산화인회석/지르코니아 박막이다.

[0100] 상기 3일 동안 배양된 세포는 세포 활성 측정(cell viability test)을 위해 MTT(3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide, 5 mg/ml) 분석(MTT assay)을 실행하였다. 4시간의 MTT assay 분석 후, 생성된 formazan dyef를 디메틸 썰폭사이드(dimethyl sulfoxide)에 녹인 후, 540nm의 UV(spectro photometer, Beckman DU-650, Somerset, NJ)를 쬐어주었다.

[0101] 도 7은 상기 여러 기판에서 배양된 세포의 MTT assay의 결과를 막대그래프로 나타낸 것이다. 도 7을 참조하면, 순수한 티타늄(Ti), 이산화티타늄(TiO_2) 박막에 비해 CVD 공정에 의해 제조된 수산화인회석/지르코니아의 박막의 세포 활성이 1.5배 이상 증가한 것을 알 수 있다.

[0102] 순수한 수산화인회석 박막(HAp)은 티타늄(Ti), 이산화티타늄(TiO_2) 박막과 비슷한 활성을 보였다. 그 이유는 마이크로 아크 산화법에 의해 코팅된 수산화인회석 박막(HAp)은 나노사이즈의 수산화인회석 나노파티클로 구성되어 있기 때문에, 나노사이즈의 수산화인회석은 세포가 자라는데 도움을 주지만, 마이크로사이즈를 지닌 세포가 자라기에 충분한 자리를 제공하지 못한 것으로 추정된다.

[0103] 반면, CVD 공정에 의해 수산화인회석은 세포가 자랄 수 있는 자리가 확보되고, 그 결과 수산화인회석의 효과가 발현되어, 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 수산화인회석/지르코니아 박막은 다른 박막에 비해 높은 세포 활성을 지니게 된다.

[0104] 이와 같은 사실은 도 8a 및 도 8b를 통해서도 알 수 있다.

[0105] 도 8a는 (a)순수한 티타늄 (b)350℃, 30분 CVD 공정을 통한 수산화인회석/지르코니아 박막 (c)500℃, 30분 CVD 공정을 통한 수산화인회석/지르코니아 박막의 FESEM 이미지를 나타내고, 도 8b는 도 8a의 각 이미지를 확대한 것을 나타낸다.

[0106] 도 8a를 참조하면, (a)의 순수한 티타늄에 비해, (b) 또는 (c)의 수산화인회석/지르코니아 박막의 세포의 수가 월등히 많음을 알 수 있다. 또한, 도 8a의 각 이미지를 높은 배율로 확대한 이미지인 도 8b를 참조하면, 세포의 크기도 약 2배정도 커졌음을 알 수 있다. 즉, 도 8a 및 도 8b의 각 이미지를 통하여 수산화인회석/지르코니아 박막이 세포에 높은 활성을 보인다는 것을 확인 할 수 있다.

[0107] 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법으로 제조된 바이오재료는 인체용 바이오재료에 적용될 수 있다. 이 경우, 인체용 바이오재료는 수산화인회석 이외에 생체활성(bio-activity)이 높은 테트라칼슘 포스페이트(Tetracalcium Phosphate) 및 트리칼슘 포스페이트(Tricalcium Phosphate)를 함유하지 않는다. 또한, 상기의 인체용 바이오재료에 포함되는 지르코니아는 테트라고날(Tetragonal) 상으로 형성되어 있어 생체 안정성을 높일 수 있다.

[0108] 이외에도, 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 수산화인회석 층의 결정성을 향상시키고, 온도에 따라 지르코니아의 함량을 변화 시킬 수 있으므로 인공치아 삽입 등의 임플란트용 재료나 인공 고관절 등의 인공뼈용 재료에도 적용할 수 있다.

[0109] 바이오재료는 인공 고관절이나 인공치아의 삽입에 응용될 수 있는 최적의 임플란트를 생산할 수 있다.

[0110] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수

있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0111] 도 1은 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법을 개략적으로 도시한 것이다.

[0112] 도 2는 본 발명에 이용되는 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹 층을 형성하기 위한 CVD 장치에 대한 개략적인 도시한 것이다.

[0113] 도 3은 티타늄 금속 표면에서 수산화인회석 및 지르코니아가 형성되는 메카니즘을 과정을 개략적으로 도시한 것이다.

[0114] 도 4a 내지 도 4c는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 수산화인회석/지르코니아 복합 세라믹의 X-선 회절 분석 그래프를 도시한 것이다.

[0115] 도 5는 공정시간을 30분으로 고정 시킨 상태에서 공정온도를 300℃에서 500℃로 변화시키면서 실험한 결과를 나타낸다.

[0116] 도 6a는 (a)300℃, (b)350℃, (c)400℃, (d)450℃ 및 (e)500℃의 CVD 공정온도에서 제조된 수산화인회석/지르코니아의 표면 이미지를 나타낸다.

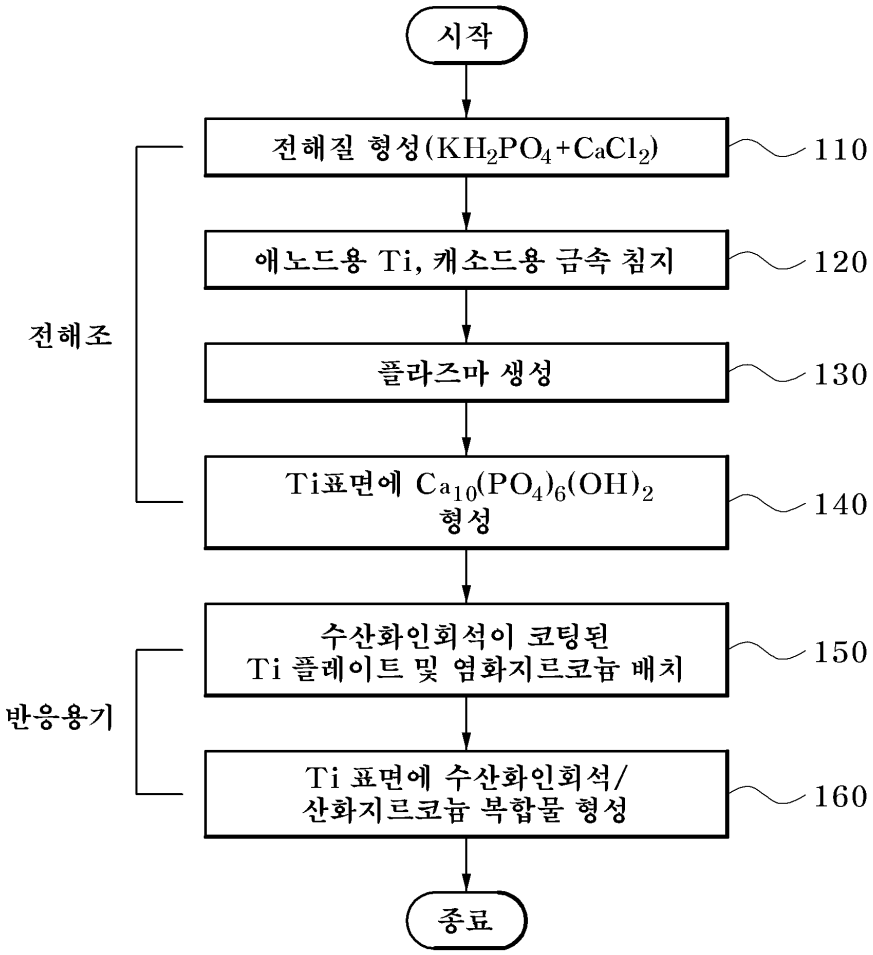
[0117] 도 6b는 (a)500℃, 30분, (b)450℃, 30분, (c)500℃, 30분, (d)450℃, 20분 및 (e)400℃, 30분의 CVD 공정 조건에서 제조된 수산화인회석/지르코니아의 표면 이미지를 나타낸다.

[0118] 도 7은 여러 기판에서 배양된 세포의 MTT assay의 결과를 막대그래프로 나타낸 것이다.

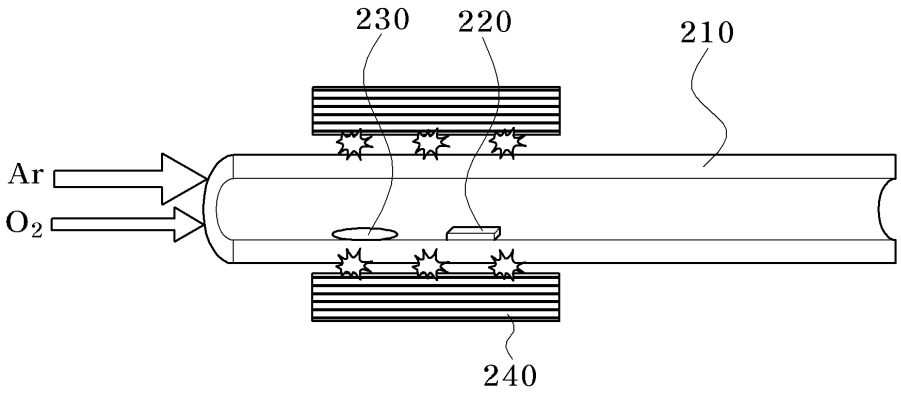
[0119] 도 8a는 (a)순수한 티타늄 (b)350℃, 30분 CVD 공정을 통한 수산화인회석/지르코니아 박막 (c)500℃, 30분 CVD 공정을 통한 수산화인회석/지르코니아 박막의 FESEM 이미지를 나타내고, 도 8b는 도 8a의 각 이미지를 확대한 것을 나타낸다.

도면

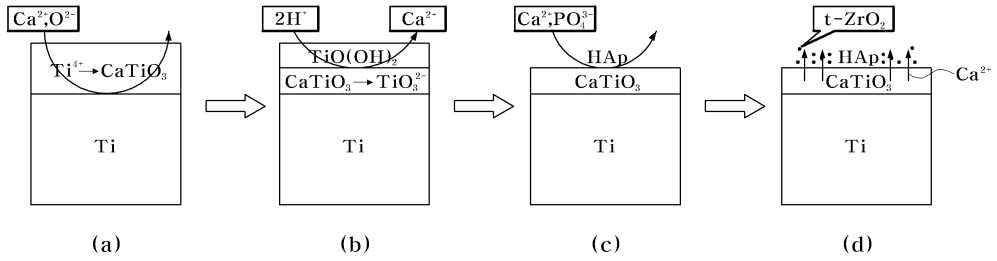
도면1


시작
전해질 형성(KH_2PO_4+$CaCl_2$)
110
애노드용 Ti, 캐소드용 금속 침지
120
전해조
플라즈마 생성
130
Ti표면에 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 형성
140
수산화인회석이 코팅된 Ti 플레이트 및 염화지르코늄 배치
150
반응용기
Ti 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 형성
160
종료

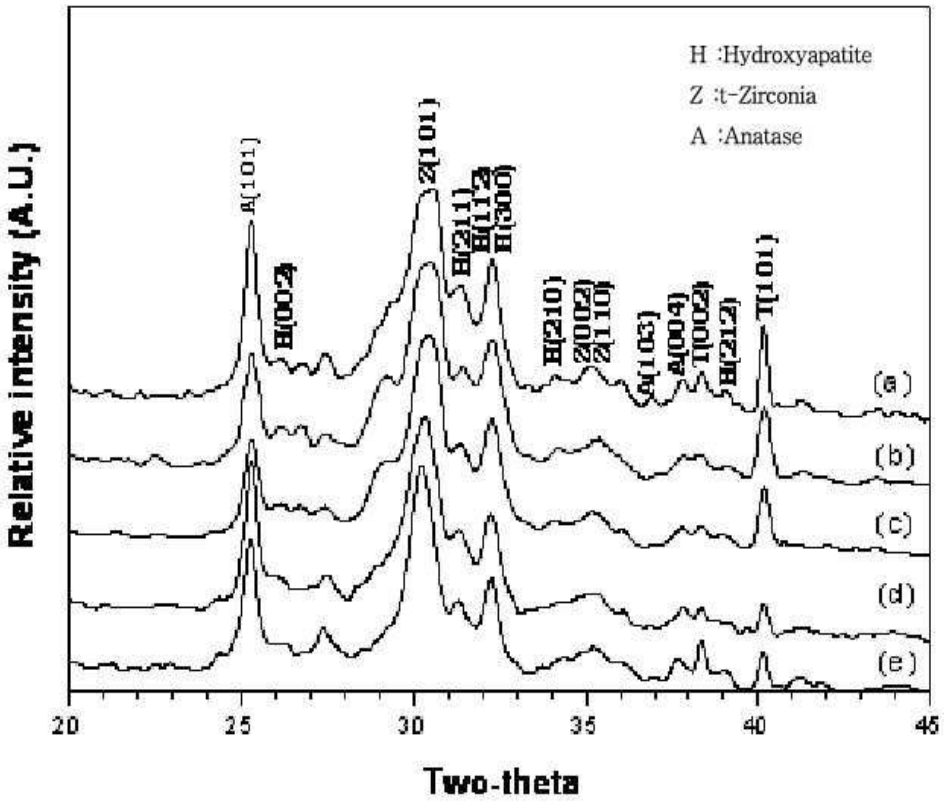
도면2


230
220
210
Ar
O_2
240

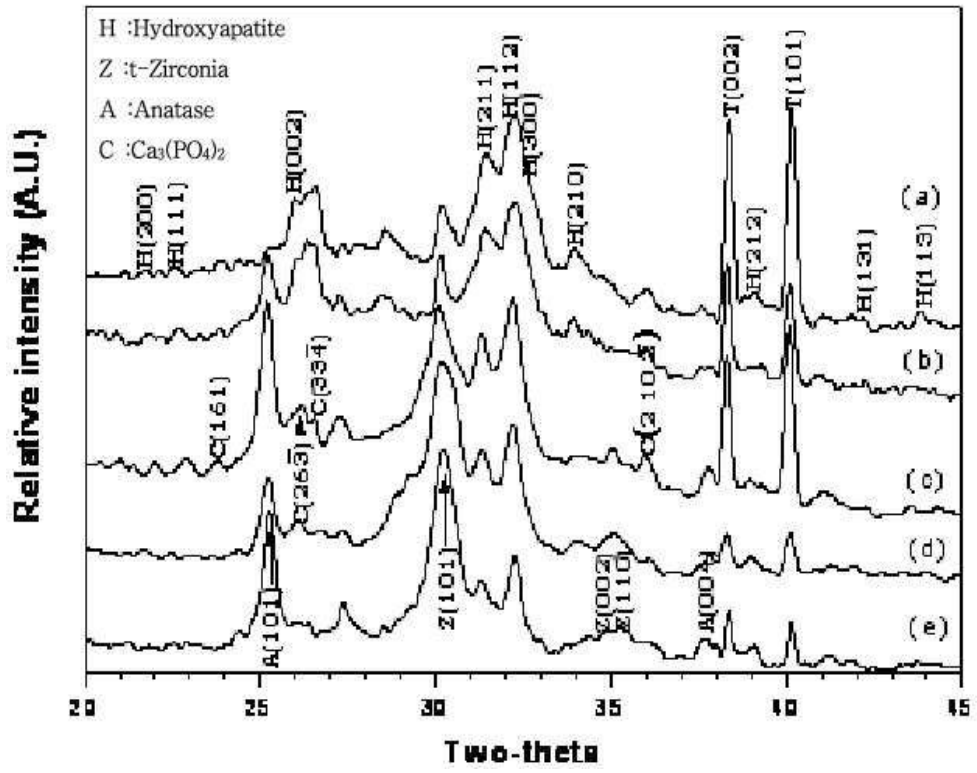
도면3


Ca2+;O2-
Ti4+→CaTiO3
Ti
2H+
Ca2+
TiO(OH)2
CaTiO3→TiO3 2-
Ti
Ca2+;PO4 3-
HAp
CaTiO3
Ti
t-ZrO2
HAp
CaTiO3
Ca2+
Ti
(a)
(b)
(c)
(d)

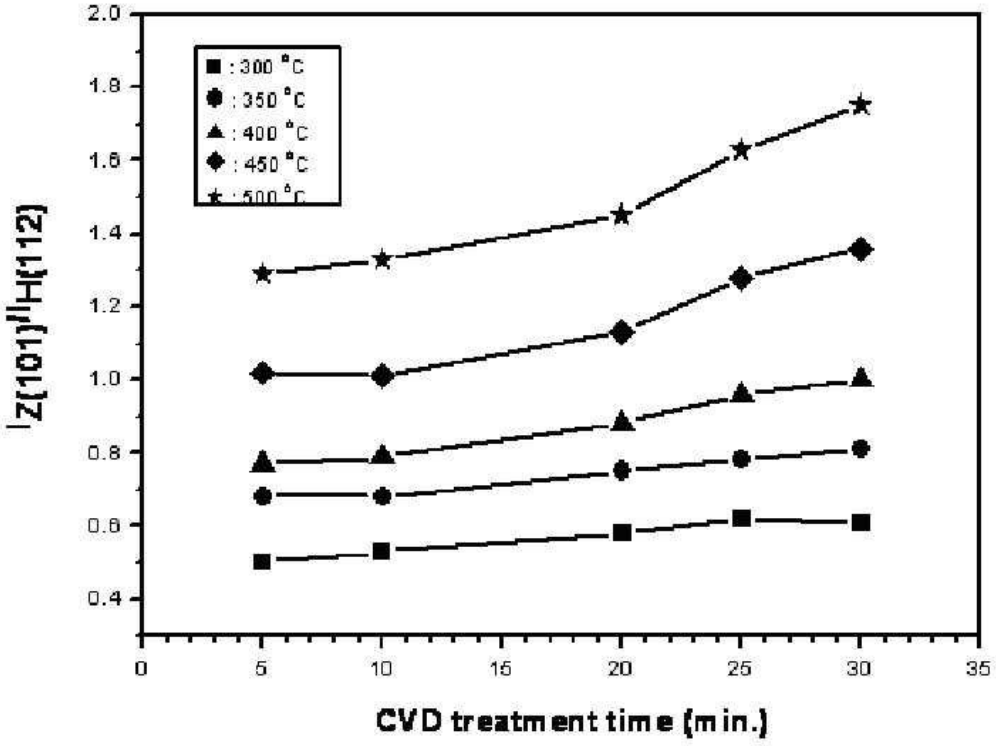
도면4a


H :Hydroxyapatite
Z :t-Zirconia
A :Anatase
Relative intensity (A.U.)
Two-theta
20
25
30
35
40
45
A(101)
H(002)
Z(101)
H(211)
H(112)
H(300)
H(210)
Z(002)
Z(110)
A(103)
A(004)
T(002)
H(212)
T(101)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

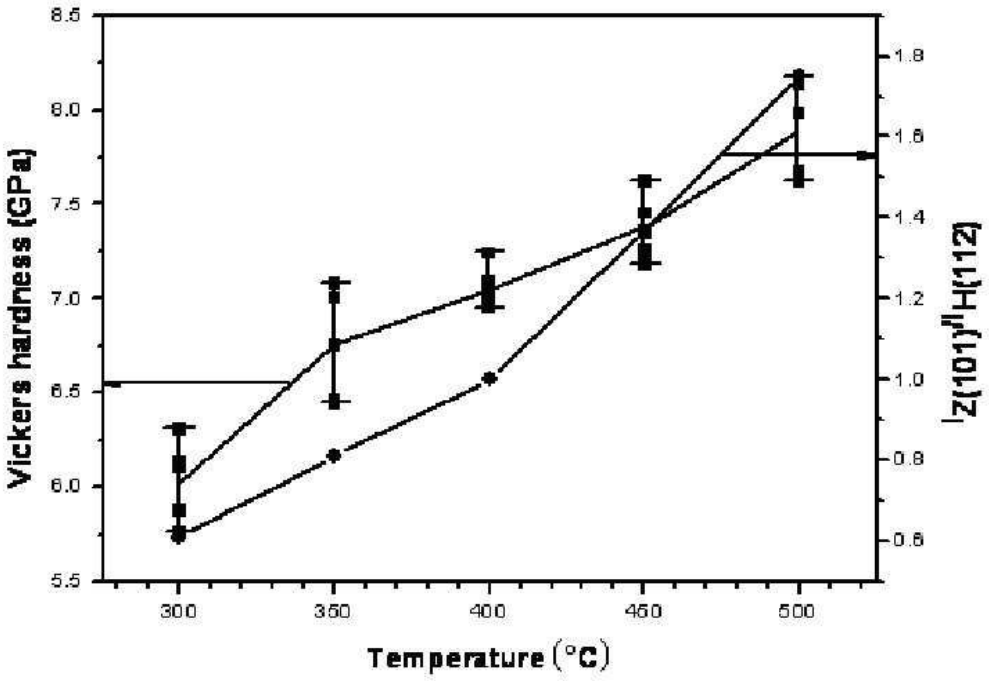
도면4b


H :Hydroxyapatite
Z :t-Zirconia
A :Anatase
C :Ca3(PO4)2
Relative intensity (A.U.)
Two-theta
H(200)
H(111)
H(002)
H(211)
H(112)
H(300)
H(210)
T(002)
T(101)
H(212)
H(131)
H(113)
C(161)
C(334)
C(263)
C(2 10 2)
A(101)
Z(101)
Z(002)
Z(110)
A(004)
(a)
(b)
(c)
(d)
(e)

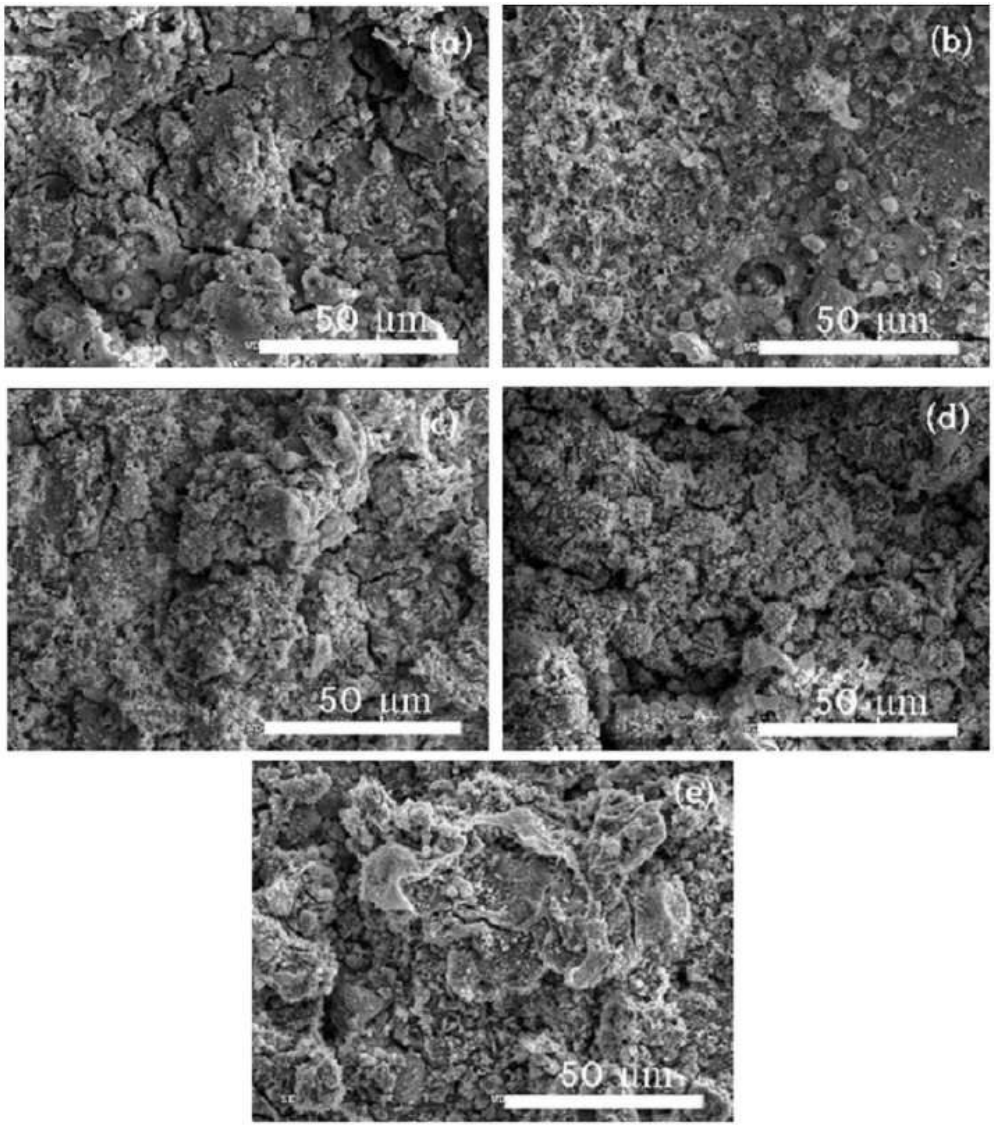
도면4c


: 300 °C
: 350 °C
: 400 °C
: 450 °C
: 500 °C
I Z(101) / I H(112)
CVD treatment time (min.)

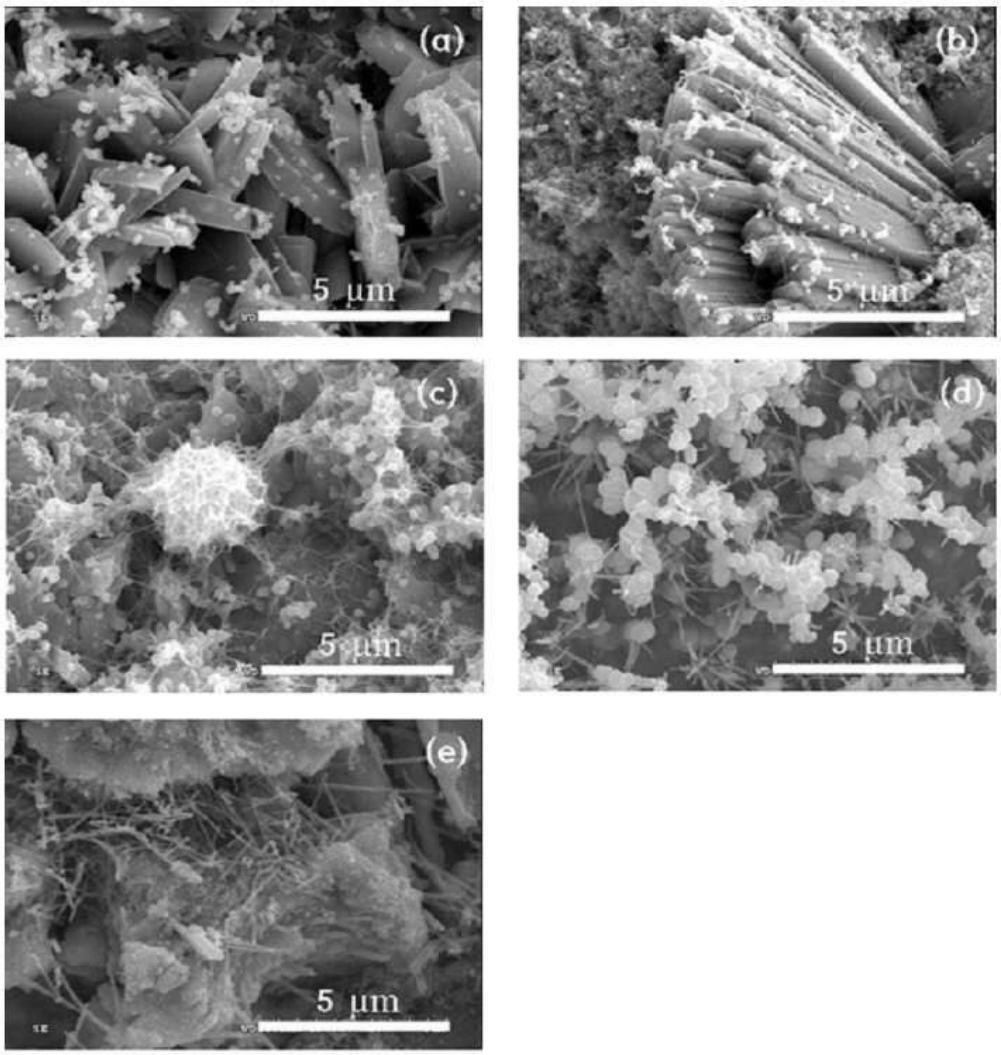
도면5


Vickers hardness (GPa)
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
300
350
400
450
500
Temperature (°C)
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
I(101)/I(112)

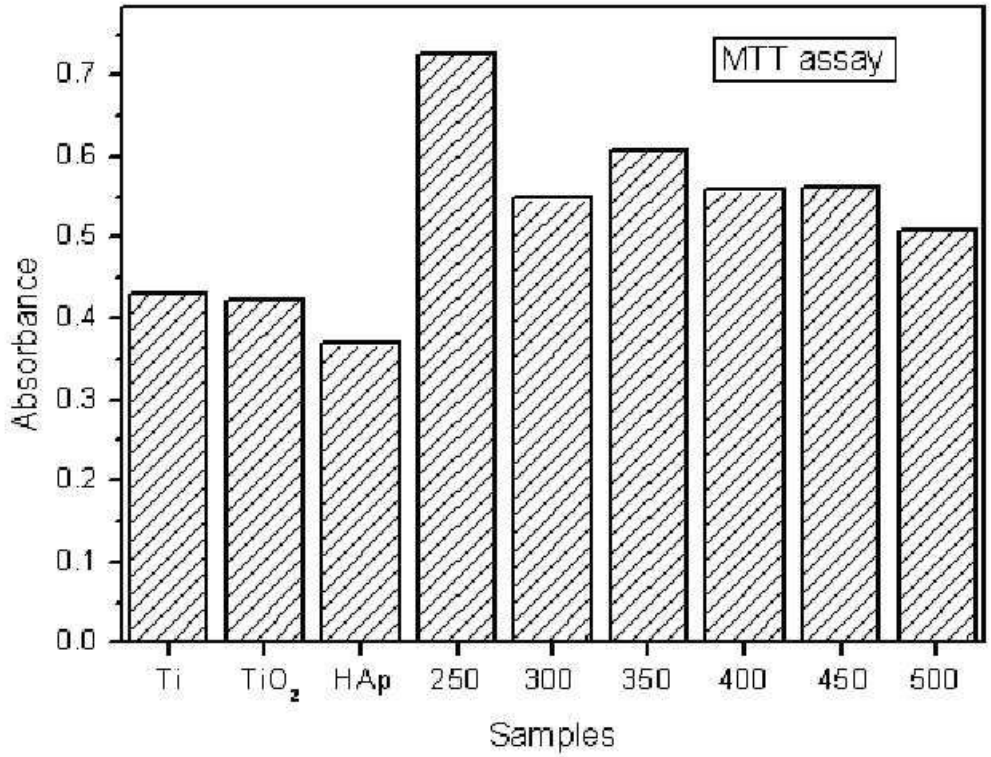
도면6a



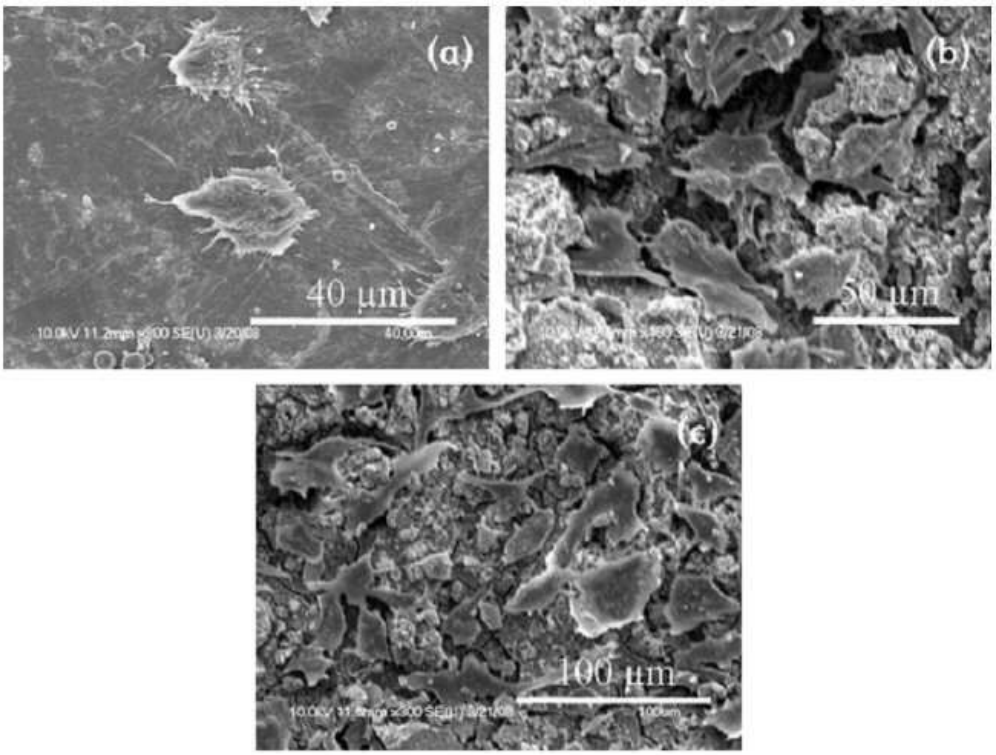
도면6b



도면7


MTT assay
Absorbance
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
Ti
TiO2
HAp
250
300
350
400
450
500
Samples

도면8a


(a)
40 μm
(b)
50 μm
(c)
100 μm

도면8b

