



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0002225
(43) 공개일자 2012년01월05일

(51) Int. Cl.

C23C 16/30 (2006.01) *C23C 16/50* (2006.01)

A61L 27/06 (2006.01) *A61L 27/32* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0063000

(22) 출원일자 2010년06월30일

심사청구일자 2010년07월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 종암로 1 (안암동5가, 고려대역)

김대수

경기도 안양시 동안구 평촌대로40번길 100, 306동 601호 (호계동, 샘마을아파트)

(72) 발명자

성윤모

경기도 성남시 분당구 내정로 24, 604동 2501호 (정자동, 정든마을)

김민석

경기도 남양주시 와부읍 덕소로 230-40, 103동 1903호 (강변해태아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한양특허법인

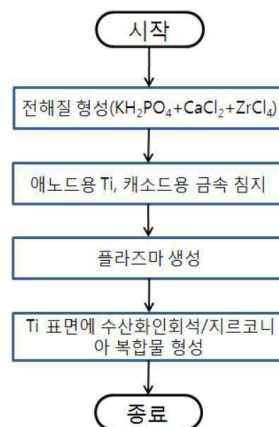
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 코팅을 이용한 바이오재료의 제조방법 및 이로 제조되는 바이오재료

(57) 요약

본 발명은 인체용 바이오재료의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 바이오재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마이크로 아크 산화 단일 공정으로, 결정성이 높고 기계적 강도가 우수한 수산화인회석/산화지르코늄 복합물층을 티타늄 금속 표면에 형성할 수 있는 바이오재료의 제조방법 및 이로 제조되는 바이오재료에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김대수

경기도 안양시 동안구 평촌대로40번길 100, 306동
601호 (호계동, 샘마을아파트)

최승일

경기도 군포시 고산로677번길 34, 1331동 801호 (산본동, 개나리아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 000280410109

부처명 중소기업청

연구관리전문기관

연구사업명 산학연공동기술개발사업

연구과제명 수산화아파타이트-지르코니아 코팅된 고성능 치과용 임플란트 개발

기여율

주관기관 중소기업청

연구기간 2009-07-01 ~ 2010-06-30

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4), 염화칼슘(CaCl_2) 및 염화지르코늄(ZrCl_4) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계;
- (b) 상기 전해조에 애노드용 티타늄 금속 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; 및
- (d) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)/산화지르코늄(ZrO_2) 복합물층을 형성하는 단계를 포함하는 바이오재료의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 티타늄 금속은 티타늄 또는 티타늄 합금인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 전해조는 스테인리스 스틸 재질로 된 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 전해질의 농도는 인산이수화포타슘에 대한 염화칼슘 및 염화지르코늄의 비가 5:1 내지 1:5가 되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 캐소드용 금속은 스테인리스 스틸인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 전류와 전압의 인가시간은 3분 내지 7분이고,
상기 전류와 전압은 각각 10A 내지 30A, 100V 내지 600V 인가되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 수산화인회석/산화지르코늄 복합물층의 두께는 1 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 의해 제조되는 바이오재료.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 바이오재료는

티타늄 금속층;

상기 티타늄 금속층 상에 형성되는 CaTiO_3 층;

상기 CaTiO_3 층 상에 형성되는 수산화인회석/산화지르코늄 복합물층을 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오재료.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 바이오 재료는 임플란트용 재료인 것을 특징으로 하는 바이오 재료.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 바이오 재료는 인공뼈용 재료인 것을 특징으로 하는 바이오 재료.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 인체용 바이오재료의 제조방법 및 그 방법에 의해 제조된 바이오재료에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마이크로 아크 산화 단일 공정으로, 결정성이 높고 기계적 강도가 우수한 수산화인회석/산화지르코늄 복합물층을 티타늄 금속 표면에 형성할 수 있는 바이오재료의 제조방법 및 이로 제조되는 바이오재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 티타늄 혹은 티타늄 합금은 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, 티타늄 금속은 공기 중에서 자연히 이산화티타늄을 형성하게 되는데, 상기 이산화티타늄은 생체와의 활성이 없는 물질(Bio-inert)로 알려져 있다. 즉, 이산화티타늄으로 인하여 티타늄 금속 자체는 임플란트와 뼈에 있어서의 강한 화학적 결합을 얻기 힘든 문제점이 있다.

[0004] 상기 단점을 극복하기 위해 티타늄 금속에 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)을 코팅하게 된다. 수산화인회석은 치조골을 구성하는 인산칼슘계열의 물질로, 생체활성(bio-activity)이 우수하여 임플란트 시술시 잇몸과의 접합기반을 단축시킬 수 있어 치료효과를 높이는데 사용되고 있다.

[0005] 수산화인회석은 잇몸의 뼈가 약한 환자를 대상으로 따로 주입하여 치료기간을 단축시킬 뿐 아니라, 최근에는 수산화인회석이 코팅된 임플란트가 출시되기 시작함으로써 임플란트 시술에 있어 없어서는 안 될 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 수술 도중 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(ZrO_2), 수산화인회석/올라스토나이트(wollastonite), 수산화인회석/포로고파이트(phologophite), 수산화인회석/몰라이트(mullite) 복합 세라믹 등이 있다.

- [0008] 이 중 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹은 최근에 가장 널리 시도되고 있는 연구이다. 그 이유는, 산화지르코늄(zirconia, 지르코니아)이 다른 강도를 향상시켜주는 물질들에 비해서 강도가 특히 우수하고, 생체 내에서 매우 안정적이며, 수산화인회석 내에서 안정한 상을 유지할 수 있기 때문이다.
- [0009] 다만, 성공적인 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹 코팅을 위해서는 몇 가지 중요한 고려사항이 있다.
- [0010] 첫째, 산화지르코늄이 상온에서 테트라고날(tetragonal) 상을 유지해야 한다. 산화지르코늄의 다른 상인 모노클리닉(monoclinic), 큐빅(cubic) 상은 상온에서 부피의 팽창에 의한 깨짐을 일으킬 수 있다.
- [0011] 둘째, 산화지르코늄이 수산화인회석에 고르게 분포되어야 한다. 고르게 분포된 산화지르코늄은 수산화인회석의 강도 향상에 효과적으로 도움을 줄 수 있다.
- [0012] 셋째, 수산화인회석이 생체 내에서 쉽게 녹아나는 테트라칼슘 포스페이트(Tetracalcium phosphate), 트리칼슘 포스페이트(Tricalcium phosphate)와 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 세 가지 요건들을 모두 만족시키는 방법으로, 주로 스파크 플라즈마 신터링(Spark Plasma Sintering; SPS) 방법이 이용된다. SPS 방법은 기존의 핫 프레스링(hot-pressing) 방법과 유사하지만, 핫 프레스링 방법과는 달리 스파크 디스차이지(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, SPS 방법으로 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 안정적일도록 하는 기술이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명의 하나의 목적은 열수처리(hydro-thermal treatment) 없는 한 번의 마이크로 아크 산화 공정으로, 결정성을 향상시키면서도, 두꺼운 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹 층을 형성함으로써 수산화인회석이 본질적으로 가지고 있는 기계적 강도면에서의 문제점을 해결할 수 있는 새로운 바이오재료 제조 방법을 제공하는데 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적은 상기의 바이오재료 제조방법으로 제조된 인체용 바이오재료, 예를 들어 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 하나의 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 (a) 전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4), 염화칼슘(CaCl_2), 및 염화지르코늄(ZrCl_4) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계; (b) 상기 전해조에 애노드용 티타늄 금속 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; 및 (d) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)/산화지르코늄(ZrO_2) 복합물층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0020] 상기 다른 목적을 해결하기 위한 본 발명에 따른 바이오 재료는 상기의 제조방법으로 제조된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은, 마이크로 아크 산화법을 이용하여, 짧은 공정시간 및 낮은 공정온도에

서도 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹 층을 효과적으로 형성할 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 바이오재료는 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹 층으로 인해 생체 내에서 티타늄 금속이 높은 결정성을 갖고, 상대적으로 두껍게 형성된 수산화인회석에 의해 우수한 활성(bio-activity)을 가지며, 동시에 기계적 강도가 우수하고 생체안정성(bio-inert)을 가지는 테트라고날 상의 산화지르코늄으로 인해 기계적 성질이 증대되는 효과가 있다.

[0022] 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법을 이용한 인체용 바이오재료, 예를 들어 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료는, 고결정성이고 강도가 높으며 안정성인 수산화인회석/산화지르코늄 복합 세라믹이 티타늄 금속 표면에 형성되어 있어서, 체내에서 오랜 기간이 경과한 후에도 계속 안정적일 수 있는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오재료의 제조방법을 도시한 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 바이오재료의 제조방법 및 이를 이용한 바이오재료에 관하여 상세히 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바이오재료의 제조방법을 도시한 공정도이다.

[0026] 먼저, 첫 번째 단계인 전해질 형성단계에서는, 전해조에 인산이수화포타슘, 염화칼슘 및 염화지르코늄 혼합수용액으로 미리 정해진 농도를 갖는 전해질을 형성한다. 이러한 전해질은 증류수(distilled water)에 파우더 상태의 인산이수화포타슘, 염화칼슘 및 염화지르코늄을 녹여서 혼합수용액으로 마련할 수 있다. 여기서 상기 혼합수용액의 온도는 특별히 제한되는 것은 아니나, 30 내지 80℃의 범위로 유지할 수 있다.

[0027] 상기 전해질은 인산이수화포타슘과 염화물(염화칼슘 및 염화지르코늄) 중 어느 하나의 농도를 고정하고 다른 하나의 농도를 조절함으로써 그 농도를 조절할 수 있다. 하나의 예로, 인산이수화포타슘의 농도를 0.05(mol/L)로 고정하고, 염화물의 농도를 0.01(mol/L) 내지 0.15(mol/L)로 조절함으로써, 전해질의 농도를 조절할 수 있다. 바람직하게는 상기 전해질의 농도는 인산이수화포타슘에 대한 염화물의 비가 5:1 내지 1:5가 되도록 조절한다.

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

[0029] 두 번째 단계인 전극 형성 단계에서는, 외부에서 인가되는 전압에 의하여 폐회로가 형성되도록, 양 전극인 애노드와 캐소드를 전해조에 침지시킨다.

[0030] 애노드를 형성하기 위해, 마이크로 아크 산화법에 의해 산화하고자 하는 티타늄 금속, 즉 티타늄 또는 티타늄 합금을 침지한다. 캐소드를 형성하기 위해서는, 애노드인 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 금속을 침지한다. 이 때, 캐소드용 금속은 당업계에서 통상 사용하는 금속재료로서 티타늄 금속보다 환원전위가 큰 금속이면 특별히 제한이 없으나, 바람직하게는 스테인리스 스틸을 사용할 수 있다.

[0031] 여기서 전해조 내의 혼합수용액은 계속 소정의 온도를 유지한 상태인 것이 바람직하고, 애노드로 사용되는 티타늄 금속은 침지하기 전에 표면의 오염물을 제거하는 것이 보다 바람직하다. 예를 들어, 실리콘카바이드 샌드페이퍼를 이용하여 티타늄 금속의 표면을 문지르고, 아세톤으로 기름때를 제거한 다음 증류수로 행구어 사용할 수 있다.

[0032] 세 번째 단계인 플라즈마 생성 단계에서는 티타늄 금속(애노드) 및 캐소드용 금속(캐소드)에 일정한 전류와 전압을 인가하여 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성한다.

[0033] 또한 네 번째 단계인 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 형성 단계에서는, 플라즈마 생성 단계에서 생성된 플라즈마를 이용하여 전해조 내부의 Ca^{2+} , Zr^{4+} , H_2PO_4^- 등의 이온물질들로 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2$) 복합물층을 형성한다.

[0034] 이 때, 수산화인회석이 형성되기 이전에 티타늄 금속과 상기 수산화인회석 사이에 CaTiO_3 이 자연적으로 형성될

수 있다. 이 경우, 티타늄 금속 위에 CaTiO_3 및 수산화인회석/산화지르코늄 복합물이 순차적으로 형성된 구조가 된다. 즉, 본 발명의 제조방법에 의해 제조되는 바이오재료는 티타늄 금속층; 상기 티타늄 금속층 상에 형성되는 CaTiO_3 층; 상기 CaTiO_3 층 상에 형성되는 수산화인회석/산화지르코늄 복합물층을 포함하는 구조를 가질 수 있다. 수산화인회석 및 CaTiO_3 에 함유되는 풍부한 칼슘(Ca)은 산화지르코늄이 형성될 때 도핑 물질로 공급되어, 준안정상인 테트라고날상의 산화지르코늄이 생성될 수 있게 한다.

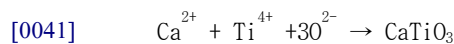
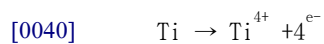
[0035] 상기의 플라즈마 생성 단계 및 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 형성 단계는 거의 동시에 이루어지는 공정으로, 애노드와 캐소드에 인가되는 전류/전압에 의해서 티타늄 금속 상에서 수산화인회석/산화지르코늄 복합물이 한 번의 공정으로 형성될 수 있다.

[0036] 또한 이렇게 형성되는 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 층은 결정성이 높으면서, 두꺼운 두께로 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 층의 두께는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 1 내지 100 μm 범위이다.

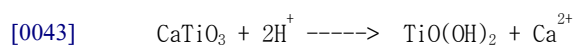
[0037] 여기서, 플라즈마 생성 단계 및 수산화인회석/산화지르코늄 복합물 형성 단계는, 특별히 이에 제한되는 것은 아니나, 대략 3분 내지 7분 동안에 애노드와 캐소드에 전류 10A 내지 30A, 전압 100V 내지 600V를 인가하여 진행될 수 있다.

[0038] 한편 티타늄 금속 표면에서 수산화인회석 및 산화지르코늄이 형성되는 메카니즘을 개략적으로 설명하면 아래와 같다.

[0039] 전해질에서 CaCl_2 , ZrCl_4 및 KH_2PO_4 는 Ca^{2+} , Zr^{4+} , Cl^- , K^+ , H_2PO_4^- 의 이온들을 형성한다. 먼저 티타늄과 Ca^{2+} 이온은 다음 반응식으로 CaTiO_3 의 비정질층을 형성할 수 있다.

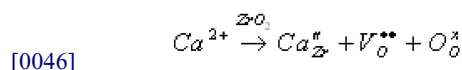


[0042] 다음 단계로, H_2PO_4^- 이온은 H_3O^+ (H^+) 이온을 형성하고 이것들은 CaTiO_3 와 결합한다. 그 결과로 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 층이 CaTiO_3 로부터 형성된 Ca^{2+} 와 H_2PO_4^- 이온으로부터 형성된 H_3O^+ (H^+) 이온의 이온교환으로부터 생겨난다.



[0044] 상기에서 형성된 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 층은 다양한 Ti-OH 그룹을 형성하고, 이 그룹이 전해질로부터 Ca^{2+} , PO_4^{3-} , Zr^{4+} 를 끌어당겨 결정질의 수산화인회석/산화지르코늄 복합물이 형성된다.

[0045] 상온에서 테트라고날(tetragonal) 상의 산화지르코늄이 형성되는 이유는 다음과 같은 유명한 식 Krand Vink notation으로 설명될 수 있다.



[0047] 여기서 Ca_{Zr}'' 는 Ca^{2+} 이온이 Zr^{4+} 격자 자리(lattice site)를 대체했다는 표시이며, 그에 따라 생기는 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ (산소 vacancy)와 O_O^x (산소 격자 자리가 산소 이온으로 대체)의 형성이 표시되어 있다.

[0048] 구체적으로, 상온에서의 산화지르코늄의 안정상은 모노클리닉(monoclinic) 상이다. 하지만 모노클리닉 상은 필연적으로 큰 부피 팽창을 수반하여 깨지기 쉽다. 그 결과로 준 안정상인 테트라고날 상을 상온에서 안정시키기 위해 흔히 산화지르코늄에이트륨(Y), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca) 등을 도핑하게 된다. 즉, 특정 물질을 산화지르코늄에 도핑함으로써 준안정상인 테트라고날 상의 산화지르코늄이 상온에서도 안정하게 만들고, 모노클리닉 상에서 야기되는 부피의 팽창에 따른 깨짐 현상을 방지하여 준다.

[0049] 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 산화지르코늄은 테트라고날(Tetragonal) 상으로 형성되어 있어 생체 안정성을 높일 수 있다.

[0050] 이외에도, 본 발명에 따른 바이오재료 제조방법은 수산화인회석 층의 결정성을 향상시키고, 온도에 따라 산화지르코늄의 함량을 변화시킬 수 있으므로, 그로부터 제조되는 바이오재료는 인공치아 삽입 등의 임플란트용 재료나 인공 고관절 등의 인공뼈용 재료에도 적용할 수 있다.

[0051] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 구현예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1

