(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0128870
(43) 공개일자 2010년12월08일

(51) Int. Cl.
A61L 27/32 (2006.01) *A61C 8/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0047525
(22) 출원일자 2009년05월29일
심사청구일자 2009년05월29일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전 유성구 장동 171번지
(72) 발명자
박동수
서울시 강남구 대치1동 청실APT 12동 207호
한병동
경남 창원시 가음정동 13-3 한국재료연구소아파트 406호
(74) 대리인
이원희

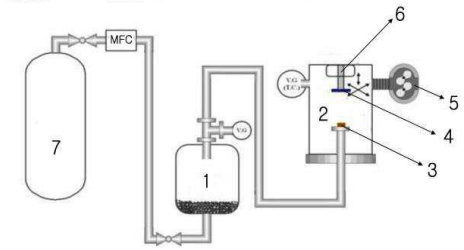
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 에어로졸 증착법을 이용한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층

(57) 요 약

본 발명은 에어로졸 증착법을 이용한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 수산화아파타이트 원료분말을 열처리하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 열처리된 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식밀링하여 복합분말을 제조하는 단계(단계 2); 및 상기 단계 2에서 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 에어로졸 증착법으로 기판 위에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말은 단순한 건식 혼합으로 제조할 수 있고, 상기 복합분말을 에어로졸 증착법으로 상온에서 기판 위에 코팅하여 치밀하고 밀착력이 우수하며 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제공하므로, 의료용 임플란트에 유용하게 이용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PFT1290
부처명 지식경제부
연구관리전문기관
연구사업명 차세대소재성형기술개발사업
연구과제명 에어로졸 데포지션에 의한 복잡형상 의료산업 부품 기능성 코팅 양산기술(2/4)
기여율
주관기관 재료연구소
연구기간 2008년 07월 01일 ~ 2009년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

수산화아파타이트 원료분말을 열처리하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 열처리된 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식밀링하여 복합분말을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 에어로졸 증착법으로 기판 위에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 키토산 분말의 함량은 수산화아파타이트에 대하여 20 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 에어로졸 증착법은 수산화아파타이트-키토산 복합분말이 비산되도록 하여 반송가스를 투입하는 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 기판은 마그네슘, 티타늄, 마그네슘 합금 또는 티타늄 합금인 것을 특징으로 하는 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법.

청구항 5

제1항의 제조방법에 의해 제조되는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층.

청구항 6

의료용 임플란트의 표면에 코팅시켜 사용되는 생체활성이 향상된 제5항의 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 에어로졸 증착법을 이용한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법 및 이에 의해 제조되는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제공한다.

배 경 기 술

[0002] 티타늄 혹은 티타늄 합금은 지난 수십 년 동안 치과 및 정형외과용 임플란트로 사용되고 있는 대표적인 생체용 금속재료이지만 티타늄 자체는 생체활성이 없기 때문에 골 생성기간이 길고 주변 골조직과의 결합력이 약한 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속 임플란트 표면을 처리하여 주변 골조직과의 반응 및 결합력을

향상시키기 위한 연구들이 이루어지고 있으며, 특히 생체 활성과 생체 적합성이 우수한 수산화아파타이트[HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]와 같은 인산칼슘계 세라믹스를 금속 임플란트 표면에 코팅된 형태로 사용할 경우, 세라믹스의 우수한 생체 특성과 금속의 탁월한 기계적 물성을 동시에 얻을 수 있다는 장점을 가진다.

[0003] 수산화아파타이트는 칼슘 포스페이트계 세라믹으로 인체의 뼈를 구성하는 주성분이며 골 전도성, 생체 활성, 생체 친화성, 단백질 흡착성, 중금속 흡착성, 항균성 등이 우수하여 정형외과나 치의학 분야의 골 대체제뿐만 아니라 정수기용 필터소재로 사용되고 있으나, 연성이 없고 부서지기 쉬워 특정한 모양으로 성형가공이 어려운 문제가 있다.

[0004] 한편, 키토산은 주로 해양에서 서식하는 갑각류의 껍질로부터 얻은 키틴의 탈아세틸화 반응에 의해 얻어지는 생체 고분자로서 생체 적합성, 생분해성, 무독성 등의 생체 재료로 사용되기 위한 우수한 특성이 있어 인공 피부 재료, 약물 전달체, 유전자 전달체 등 다양한 분야에서 광범위한 응용이 이루어지고 있다.

[0005] 상기 이유로 최근에는 수산화아파타이트의 생체 적합성을 향상시키기 위해 수산화아파타이트와 키토산의 복합분말 코팅층 제조에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 키토산은 생체 내에서의 용해 속도, 골세포 부착정도 등이 수산화아파타이트와 달라서 수산화아파타이트, 키토산 각각의 분율을 조절함으로써 최적의 생체 특성이 있는 복합분말 코팅층의 제조가 가능하다는 장점이 있다. 대한민국 등록특허 제500534호에는 수산화아파타이트 나노입자를 함유하는 키토산 복합체에 폴리카르복시산을 배합한 혼합물로 키토산 필름을 성형한 후 무수초산 함유 메탄올로 처리하여 키틴 필름을 제조하는 공정으로 수산화아파타이트/키토산 복합체의 방사에 의해 제조되는 생체친화성 수산화아파타이트/키토산 복합 섬유 및 이의 제조방법이 기재되어 있다. 또한, 대한민국 등록특허 제482439호는 키토산과 수산화아파타이트를 이용한 생체친화성 필름의 제조방법에 관한 것으로, 수산화아파타이트/키토산 복합체에 폴리카르복시산을 배합한 혼합물을 습식방사법을 이용하여 생체친화성 수산화아파타이트/키토산 복합 섬유를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

[0006] 한편, 종래의 수산화아파타이트와 같은 생체 활성 세라믹스를 티타늄과 같은 금속 재료 표면에 코팅하기 위해서는 다양한 방법들이 사용돼 왔다. 현재 가장 널리 알려져 있는 생체 활성 세라믹 코팅 방법에는 플라즈마 스프레이 코팅법이 있으나 10,000도 이상의 고온이 필요하기 때문에 고온에 취약한 고분자와 같은 물질과 생체 활성 세라믹스의 복합 코팅이 불가능하며, 키토산과 같은 고분자 물질을 복합코팅하기 위해서는 반드시 저온에서 코팅이 가능한 방법을 사용해야만 한다. 현재 수산화아파티이트와 키토산의 복합코팅을 위해 주로 사용되는 방법은 전기영동증착법(Electrophoretic deposition)이다. 전기영동증착법은 전기영동현상을 이용하여 콜로이드 용액으로부터 원하는 조성의 코팅층을 기판 위에 형성하는 방법이지만, 증착속도가 느리고 코팅층과 기판과의 밀착력이 약하며, 치밀하고 건전한 코팅층 형성을 위해서는 고온에서의 후열처리가 반드시 필요하다. 전기영동증착법을 이용한 예로, 티타늄 기판 위에 키토산/수산화아파타이트 복합 코팅층을 증착하는 방법(J Biomed Mater. Res. 66A (2003) 411-416)과 스테인레스 스틸 기판 위에 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층을 증착하는 방법(Materials Characterization 58 (2007) 339-348)이 있다. 그러나, 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 제조시에는 키토산의 변질을 막기 위해 전기영동증착 후, 열처리를 실시할 수 없기 때문에 일반적인 전기영동증착법으로 제조된 코팅층보다 밀착력이 약하고, 코팅층의 건전성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층의 제조방법을 연구하던 중, 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식 혼합하여 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 제조하고, 에어로졸 증착법을 이용하여 밀착력이 우수하고 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 에어로졸 증착법을 이용한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 제공하는

데 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 수산화아파타이트 원료분말을 열처리하는 단계(단계 1);

[0011] 상기 단계 1에서 열처리된 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식밀링하여 복합분말을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0012] 상기 단계 2에서 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 에어로졸 증착법으로 기판 위에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제공한다.

효 과

[0014] 본 발명에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말은 단순한 건식 혼합으로 제조할 수 있고, 상기 복합분말을 에어로졸 증착법으로 상온에서 기판 위에 코팅하여 치밀하고 밀착력이 우수하며 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제공하므로, 의료용 임플란트에 유용하게 이용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 본 발명은 수산화아파타이트 원료분말을 열처리하는 단계(단계 1);

[0016] 상기 단계 1에서 열처리된 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식밀링하여 복합분말을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0017] 상기 단계 2에서 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 에어로졸 증착법으로 기판 위에 코팅하는 단계(단계 3)를 포함하는 생체활성이 향상된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 제공한다.

[0018] 이하, 본 발명에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 제조방법을 단계별로 더욱 상세히 설명한다.

[0019] 먼저, 본 발명에 따른 상기 단계 1은 수산화아파타이트 원료분말을 열처리하는 단계이다.

[0020] 상기 단계 1의 열처리온도는 1000 - 1200 ℃ 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 열처리 온도가 1000 ℃미만인 경우에는 코팅시 압분체가 형성되는 문제가 있고, 1200 ℃를 초과하는 경우에는 코팅시 코팅층이 형성되지 않고 기판이 손상되는 문제가 있다.

[0021] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 열처리된 수산화아파타이트 분말과 키토산 분말을 건식밀링하여 복합분말을 제조하는 단계이다.

[0022] 상기 단계 2에서 키토산 분말의 함량은 수산화아파타이트에 대하여 20 중량% 이하인 것이 바람직하다. 만약, 키토산 분말의 함량이 20 중량%를 초과하는 경우에는 과다한 키토산 함량으로 인해 코팅층이 형성되지 못하는 문제가 있다. 한편, 키토산 함량의 하한은 특별한 제한이 없으나 키토산 함량이 충분하지 않아 생체활성이 저하되는 것을 방지하는 관점에서 1 중량% 이상인 것이 바람직하다.

[0023] 또한, 상기 단계 2의 건식밀링은 플라스틱볼, 금속볼 등을 이용하여 0.5 - 5 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 밀링이 0.5 시간 미만인 경우에는 혼합이 완전하게 이루어지지 않아 복합분말이 제조되지 않는

문제가 있고, 5 시간을 초과하는 경우에는 과다한 밀링으로 인해 응집분말이 발생하는 문제가 있다.

[0024] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 에어로졸 증착법으로 기판 위에 코팅하는 단계이다.

[0025] 상기 단계 2의 기판은 마그네슘, 티타늄, 마그네슘 합금 및 티타늄 합금 등을 사용할 수 있다.

[0026] 상기 수산화아파타이트-키토산 복합분말의 코팅 공정은 도 1과 같은 코팅장치에 의해 수행될 수 있다. 상기 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 분말 분산통(1)에 투입하고, 증착실(2)에는 마그네슘, 티타늄, 마그네슘 합금 또는 티타늄 합금 기판(4)을 장착한다. 진공펌프(5)를 작동시켜 상기 증착실(2)의 내부 압력이 10^{-2} Torr 이하가 되도록 한다. 상기 분말 분산통(1)을 흔들어서 내부의 분말이 비산하도록 한 후, 반송가스를 투입한다. 이때, 분말 분산통(1)의 분말입자의 크기는 0.4 - 20 ㎛ 범위의 미세한 크기로 이루어져 있어 비산하도록 한 후, 반송가스를 투입하는 것이 바람직하다. 상기 반송가스를 증착실(2)까지 유입되게 하고 반송가스 투입 후의 증착실 내의 진공도는 0.1 - 10 Torr인 것이 바람직하다. 이때, 반송가스로는 산소, 질소, 헬륨, 아르곤 또는 공기 등을 사용할 수 있으며, 가스의 종류에 따른 코팅층 특성의 변화는 거의 없으므로, 생산성을 고려하여 저가의 가스를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 가스 유량은 0.1 - 50 ℓ/min의 범위인 것이 바람직하다. 투입된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 입자들은 노즐(3)을 통하여 상온의 진공분위기로 유지되는 증착실(2)내에 위치한 마그네슘, 티타늄, 마그네슘 합금 또는 티타늄 합금 기판(4) 위에 분산되게 하여 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 형성한다.

[0027] 상기 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 제조방법에 있어서, 상기 노즐(3)은 상기 기판(4)으로부터 약 1 - 20 ㎜의 간격으로 이격되어 있고, 상기 노즐(3)의 폭은 약 0.1 - 10 ㎜가 되도록 하고, 상기 노즐(3)의 길이는 5 - 25 ㎜가 되도록 한다.

[0028] 상기 제조방법으로 제조된 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층은 기판과의 밀착력이 우수할 뿐만 아니라, 알카라인포스타파제(ALP, 골 형성의 지표가 되는 효소) 활성 수치가 향상된다.

[0029] 본 발명에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층은 밀착력이 우수하고 생체활성이 향상되어 의료용 임플란트에 유용하게 사용할 수 있다.

[0030] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0031] <실시예 1> 수산화아파타이트-키토산 복합분말(키토산 함량 5 중량%) 및 코팅층의 제조 1

[0032] (1) 수산화아파타이트-키토산 복합분말 제조

[0033] 상업적으로 구입가능한 평균 입경이 약 12 ㎚인 수산화아파타이트 원료분말을 1050 ℃에서 2시간 동안 열처리하여 평균 입경이 약 2 ㎛인 분말을 얻었다. 상기 수산화아파타이트 분말과 상업적으로 구입가능한 키토산 분말을 5 중량% 첨가하고 플라스틱 볼로 1시간 동안 건식밀링하여 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 제조하였다.

[0034] (2) 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 제조

[0035] 수산화아파타이트-키토산 복합분말을 분말 분산통에 투입하고, 진공실에는 마그네슘 기판을 장착하였다. 진공펌프를 작동시켜 상기 진공실의 내부 압력이 10^{-2} Torr 이하가 되도록 허며, 상기 분말 분산통을 흔들어 내부의 분말이 비산하도록 하면서 반송가스를 투입하였다. 반송 가스 투입 후 진공실내의 진공도는 0.1 - 10 Torr가 되도록 하였다. 이때, 가스 유량은 30 ℓ/min을 사용하였으며, 분말 분산통에 공급된 가스는 공중에 분산된 수산화아파타이트-키토산 복합 분말 입자들을 싣고 진공실내의 노즐부까지 투입되게 하였으며, 상기 수산화아파타이트-키토산 분말 입자는 노즐을 통하여 상온의 진공분위기로 진공실내에 위치한 기판 위로 분산되어 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층을 제조하였다.

[0036] <실시예 2> 수산화아파타이트-키토산 복합분말(키토산 함량 10 중량%) 및 코팅층의 제조 2

[0037] 키토산 분말의 함량을 10 중량%로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 코팅층을 제조하였다.

[0038] <실시예 2> 수산화아파타이트-키토산 복합분말(키토산 함량 20 중량%) 및 코팅층의 제조 3

[0039] 키토산 분말의 함량을 20 중량%로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 코팅층을 제조하였다.

[0040] <비교예 1> 수산화아파타이트 코팅층의 제조

[0041] 수산화아파타이트만으로 구성된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅층을 제조하였다.

[0042] 분석

[0043] 1. 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 수산화아파타이트 분말의 상분석

[0044] 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 수산화아파타이트 분말의 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D-MAX 2200, Rigaku Co.)하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0045] 도 2를 참조하면, 키토산 함량이 5 중량%인 수산화아파타이트-키토산 복합분말, 키토산 함량이 10 중량%인 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 키토산 함량이 20 중량%인 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 수산화아파타이트 분말의 상을 분석한 결과, 상기 분말은 서로 유사한 패턴을 나타내며, 키토산 함량에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말의 상변화는 거의 나타나지 않았다.

[0046] 2. 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 상분석

[0047] 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 상을 분석하기 위해 X-선 회절분석(XRD, D-MAX 2200, Rigaku Co.)하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0048] 도 3을 참조하면, 상기 분말 분석에서와 동일하게 키토산에 의한 XRD 피크는 관찰되지 않았으며, 키토산 함량이 증가할수록 수산화아파타이트 피크의 강도는 현저하게 약해져 수산화아파타이트-키토산 복합분말 내의 키토산 함량이 달라짐에 따라 코팅층이 형성되는 증착거동이나 코팅층의 미세조직이 변화되었음을 알 수 있다.

[0049] <실험예 1> 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 내의 키토산 함량 분석

[0050] 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 내의 키토산 함량을 분석하기 위해 하기 열중량 분석 실험(TGA)을 수행하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0051] 열중량 분석 실험은 코팅층을 기판으로부터 벗겨내어 열을 가하면서 무게 감소를 측정하는 방법으로 수행하였다.

[0052] 도 4에 나타난 바와 같이, 수산화아파타이트 코팅층의 경우에는 800 ℃까지 열을 가하더라도 무게감소가 거의 일어나지 않았으나, 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 경우에는 200 ℃부터 서서히 무게가 감소하였으며 약 500 ℃에서는 무게감소가 더이상 일어나지 않았다. 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층의 무게감소는 가열로 인해 키토산이 분해되어 나타난 것이고, 각각의 코팅층 내의 키토산 무게 분율은 각각의 수산화아파타이트-키토산 복합분말 내의 키토산 분율과 일치하여 복합분말과 복합 코팅층의 조성이 일치하는 것을 알 수 있다.

[0053] <실험예 2> 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 표면 미세조직 분석

[0054] 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 표면 미세조직을 분석하기 위해 주사전자현미경(SEM, JSM-5800, Jeol Co.)으로 관찰하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0055] 도 5를 참조하면, 키토산 함량이 증가할수록 평탄한 미세조직을 나타내며, Ra는 코팅층의 표면거칠기를 나타내는 값으로서, 키토산 함량이 증가함에 따라 Ra의 값은 점점 낮아져 복합 코팅층의 조성에 따라 표면 거칠기가 변화하였음을 알 수 있다. 또한, 상기와 같은 미세조직의 차이와 표면 거칠기의 변화로 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 내에 키토산이 존재함을 알 수 있다.

[0056] <실험예 3> 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 기판과의 밀착력 분석

[0057] 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 기판과의 밀착력을 분석하기 위해 하기 실험을 수행하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0058] 코팅층과 기판과의 밀착력은 코팅층의 장기적 안정성 측면에서 매우 중요한 인자이며, 밀착력 평가는 ISO 13779-4 규격을 기준으로 하였다. 코팅층은 직경 25 ㎜, 두께 1 ㎜인 티타늄 기판 위에 증착되었으며, 코팅층 표면과 티타늄 기판 아래 부분을 각각 고강도 열경화 에폭시 접착제(3M Scotch-Weld Epoxy Adhesive 2214, 3M Corp., MA, USA)를 사용하여 밀착력 측정용 치구에 결합한 후, 만능재료시험기(Instron series IX automated materials testing system, Instron Corp., MA, USA)를 이용한 인장 실험을 통해 코팅층 부착강도를 측정하였다.

표 1

[0059]

예	부착강도(MPa)
비교예 1	27.7 ± 1.8
실시예 1	27.5 ± 1.9
실시예 2	26.6 ± 1.8
실시예 3	24.6 ± 1.7

[0060] 표 1을 참조하면, 실시예 1인 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층, 실시예 2인 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 실시예 3인 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층은 24.6 - 27.5 MPa 범위의 부착강도를 나타내며, 수산화아파타이트 코팅층은 27.7 MPa 범위의 부착강도를 나타냄을 알 수 있다.

[0061] <실험예 4> 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 세포 증식율 분석

[0062] 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층 위에서의 세포 증식율을 평가하기 위해 하기의 실험을 수행하였다.

[0063] 티타늄 기판 위에 형성된 수산화아파타이트 코팅층, 티타늄 기판 위에 형성된 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층 및 코팅되지 않은 티타늄 기판 위에 전조골세포(MC3T3-E1,preosteoblast cell, ATCC, CRL-2593)를 파종, 배양하여 세포의 증식율을 비교, 분석하였다. 상기 코팅층 위에 파종된 세포는 α-최소필수배지(α-minimum essential medium, Join Bio Innovation, Seoul, Korea)와 세포배지(Dulbecco's Modified Eagle Medium, Gibco, USA)에 10%의 우태혈청(fetal bovine serum, Gibco, USA)이 함유된 배양 배지를 사용하였으며, 세포배양기는 37 ℃에서 5%의 CO_2 조건으로 배양하였다. 세포의 증식평가는 세포독성측정(MTS assay, CellTiter 96 Aqueous One Solution kit, Promega, Madison, USA)을 5일 동안 수행하였으며, 마이크로플레이트판독기(Biorad, Model 550, USA)를 이용하여 490 ㎚ 파장에서 분석하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0064]

예	세포증식율
티타늄 기판	1.131
비교예 1	1.323
실시예 1	1.272
실시예 2	1.191
실시예 3	1.311

[0065] 표 2를 참조하면, 코팅된 시편 모두 티타늄 기판으로만 구성된 것보다 높은 세포 증식율이 나타났으며, 수산화아파타이트 코팅층과 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 모두 높은 세포 증식율을 나타내므로, 세포 증식에 적합한 시편임을 알 수 있다.

[0066] <실험예 5> 키토산 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 전조골세포(MC3T3-E1) 분화능 분석

[0067] 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층 위에서의 전조골세포(MC3T3-E1, preosteoblast cell, ATCC, CRL-2593)의 분화능 평가를 위하여 알카라인포스타파제(ALP) 활성측정을 하기의 실험으로 수행하였다.

[0068] 티타늄 기판 위에 형성된 수산화아파타이트 코팅층, 티타늄 기판 위에 형성된 수산화아파타이트-키토산 복합 코팅층 및 코팅되지 않은 티타늄 기판 위에 전조골세포(MC3T3-E1, preosteeoblast cell, ATCC, CRL-2593)를 파종, 배양하여 알카라인포스타파제(ALP) 활성평가 실험을 수행하였다. 골 세포의 분화능 평가는 초기 분화의 지표인 알카라인포스타파제(ALP) 활성측정을 배양 10일 동안 실시하였으며, 마이크로플레이트 판독기(microplate reader, Biorad, Model 550, USA)를 이용하여 405 ㎚ 파장에서 분석하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0069]

예	ALP 활성
티타늄 기판	0.343
비교예 1	0.443
실시예 1	0.467
실시예 2	0.603
실시예 3	0.597

[0070] 표 3을 참조하면, 키토산 함량이 증가함에 따라 알카라인포스타파제(ALP) 활성 수치가 향상되었으며, 키토산의 첨가로 생체활성이 향상됨을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 본 발명에 따른 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 제조를 위한 장치의 도식도이고;

[0072] 도 2는 키토산 분말 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 및 수산화아파타이트 분말의 X-선 분광분석 결과를 나타낸 그래프이고;

[0073] 도 3은 키토산 분말 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 X-선 분광분석 결과를 나타낸 그래프이고;

[0074] 도 4는 키토산 분말 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 열중량 분석 결과를 나타낸 그래프이고; 및

[0075] 도 5는 키토산 분말 함량을 달리한 수산화아파타이트-키토산 복합분말 코팅층 및 수산화아파타이트 코팅층의 표

면 미세조직을 나타낸 주사전자현미경 사진이다.

[0076] <도면의 중요부분에 대한 부호의 설명>

[0077] 1: 분말 분산통

[0078] 2: 증착실

[0079] 3: 노즐

[0080] 4: 기판

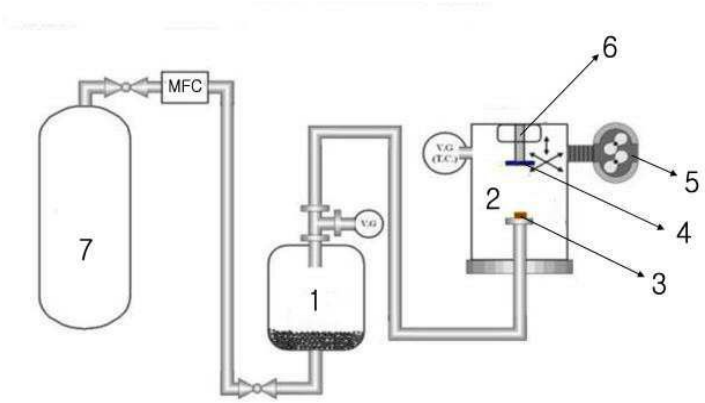
[0081] 5: 진공펌프

[0082] 6: x-y-z 스테이지

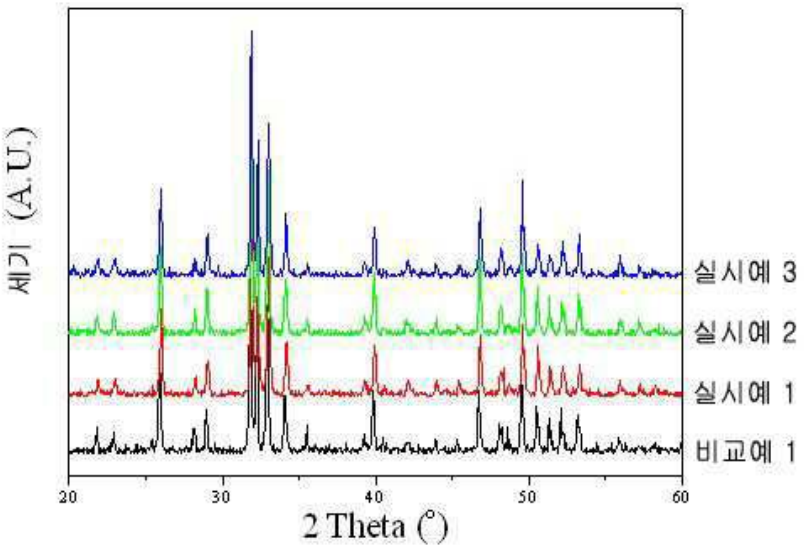
[0083] 7: 반송가스통

도면

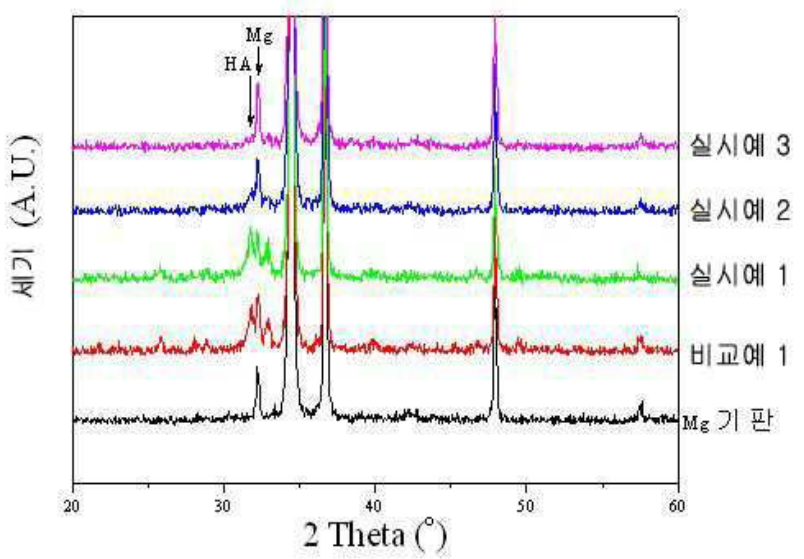
도면1



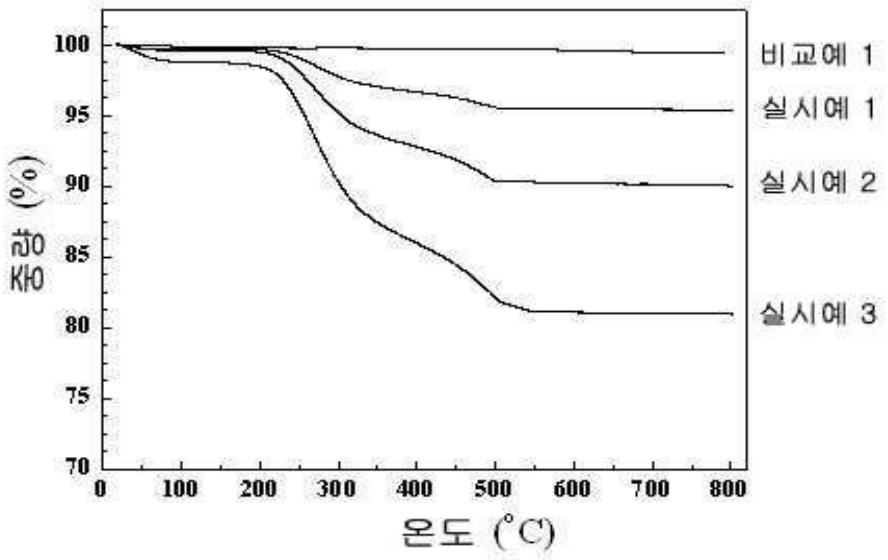
도면2


세기 (A.U.)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
20
30
40
50
60
2 Theta (°)

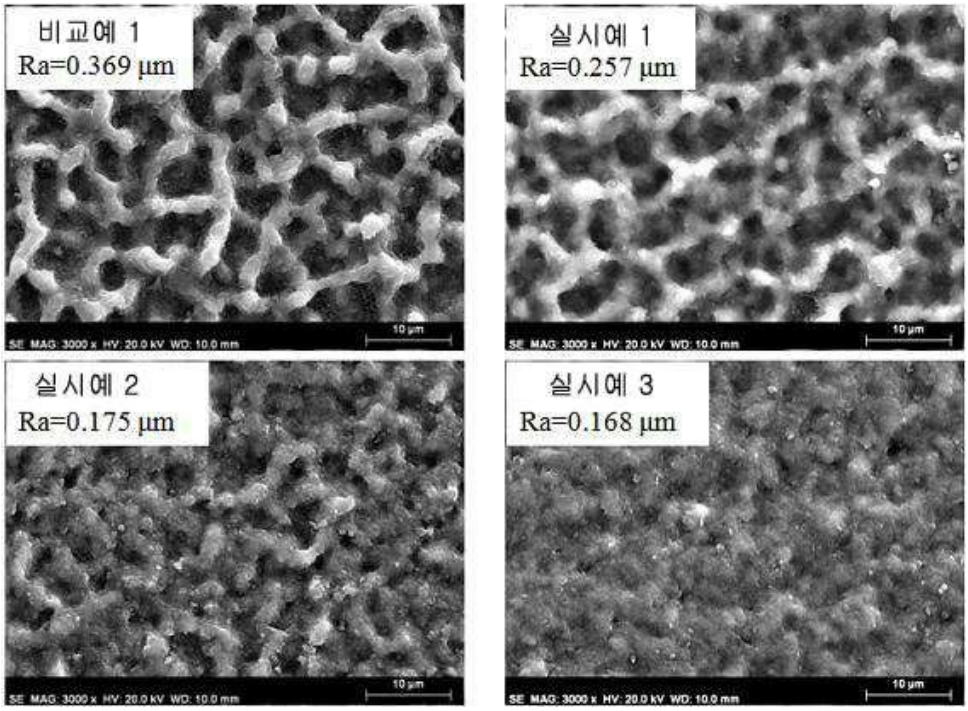
도면3


Mg
HA
세기 (A.U.)
실시예 3
실시예 2
실시예 1
비교예 1
Mg 기 판
20
30
40
50
60
2 Theta (°)

도면4


100
95
90
85
80
75
70
0
100
200
300
400
500
600
700
800
잔유 (%)
온도 (°C)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3

도면5


비교예 1
Ra=0.369 μm
실시예 1
Ra=0.257 μm
실시예 2
Ra=0.175 μm
실시예 3
Ra=0.168 μm