



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월23일
(11) 등록번호 10-1289122
(24) 등록일자 2013년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61F 2/28 (2006.01) A61C 8/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0024801

(22) 출원일자 2008년03월18일

심사청구일자 2011년01월05일

(65) 공개번호 10-2009-0099670

(43) 공개일자 2009년09월23일

(56) 선행기술조사문헌

KR100487119 B1

US20020004060 A1

US20080031765 A1

(73) 특허권자

한국보건산업진흥원

충청북도 청원군 오송읍 오송생명2로 187

유엔아이 주식회사

경기도 의정부시 산단로76번길 20 (용현동)

(72) 발명자

석현광

서울특별시 도봉구 시루봉로17가길 7, 삼성래미안
아파트 108동 10 (방학동, 1호)

양석조

대구광역시 달서구 월서로 51, 포스코 더 샵 107
동 1501호 (진천동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양, 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 손연미

(54) 발명의 명칭 생체분해성 마그네슘계 합금으로 다공성 구조체의 기공이충진된 복합재 임플란트 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생체분해성 마그네슘계 합금으로 다공성 구조체의 기공이 충진된 복합재 임플란트 및 이의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 복합재 임플란트는 금속, 세라믹, 또는 고분자로 제조된 다공성 구조체의 기공에 생체 분해성 마그네슘계 합금을 충진시키는 방법에 의해 제조되며, 기공에 충진된 마그네슘계 합금이 다공성 금속, 세라믹 및 고분자 구조체의 강도를 증가시키므로 기계적 특성이 향상된다. 또한, 함침된 마그네슘계 합금이 생체 내에서 분해되면서 골형성 속도를 증가시키는 효과를 기대할 수 있으므로 기존 다공성 소재에 비해 강도가 우수하고, 골조직과의 계면력이 우수하여 보다 빠른 골조직 형성을 기대할 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

김유찬

서울특별시 강북구 솔샘로 174, SK아파트 142동
1104호 (미아동)

구자교

서울시 노원구 중계2동 505 경남아파트 6동 707호

특허청구의 범위

청구항 1

생체분해성 마그네슘계 합금으로 다공성 구조체의 기공이 충전된 복합재 임플란트로서,

상기 생체분해성 마그네슘계 합금은 일반식 $Mg_aCa_bX_c$ (a , b 및 c 는 각 성분의 몰비로서, $0.5 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$ 이고, X 는 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 규소(Si), 인(P), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 세레늄(Se) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것임)으로 표시되는 것인 복합재 임플란트.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 구조체는 타이타늄 또는 타이타늄 합금, 코발트-크롬합금 및 스테인레스로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제조된 것인 복합재 임플란트.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 구조체는 칼슘 포스페이트(Calcium Phosphate), 알루미늄, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 세라믹으로 제조된 것인 복합재 임플란트.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 구조체는 폴리에틸렌, 폴리유산(poly-lactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA로 이루어진 군에서 선택되는 고분자로 제조된 것인 복합재 임플란트.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 구조체는 기공율이 5-95% 범위인 것인 복합재 임플란트.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 생체분해성 마그네슘계 합금이 다공성 구조체 기공의 전체 또는 위치별로 충전율이 다르게 충전된 것인 복합재 임플란트.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 임플란트는 정형외과용, 치과용, 성형외과용 또는 혈관용인 것인 복합재 임플란트.

청구항 10

a) 다공성 구조체를 준비하는 단계 및 b) 상기 다공성 구조체의 기공을 생체분해성 마그네슘계 합금으로 충전시켜 복합재를 형성하는 단계를 포함하는 복합재 임플란트의 제조방법으로서,

상기 생체분해성 마그네슘계 합금은 일반식 $Mg_aCa_bX_c$ (a , b 및 c 는 각 성분의 몰비로서, $0.5 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$ 이고, X 는 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 규소(Si), 인(P), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 세레늄(Se) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것임)으로 표시되는 것인 복합재 임플란트의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 마그네슘계 합금으로 기공이 충전된 복합재를 열처리, 가공 및 성형하는 단계를 추가

로 포함하는 것인 복합재 임플란트의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 10에 있어서, 상기 다공성 구조체는 타이타늄 또는 타이타늄 합금, 코발트-크롬합금 및 스테인레스로 이루어진 군에서 선택되는 금속으로 제조된 것인 복합재 임플란트의 제조방법.

청구항 15

청구항 10에 있어서, 상기 다공성 구조체는 칼슘 포스페이트(Calcium Phosphate), 알루미늄, 지르코니아 및 마그네시아로 이루어진 군에서 선택되는 세라믹으로 제조된 것인 복합재 임플란트의 제조방법.

청구항 16

청구항 10에 있어서, 상기 다공성 구조체는 폴리에틸렌, 폴리유산(polylactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA로 이루어진 군에서 선택되는 고분자로 제조된 것인 복합재 임플란트의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 구조체에 생분해성 합금이 충전된 복합재 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 생체분해성으로서 생체분해속도가 용이하게 제어될 수 있고, 강도 및 골조직과의 계면력이 우수하며, 골형성 속도를 향상시키는 마그네슘 또는 마그네슘계 합금으로 기공이 충전된 복합재 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 의료적 치료를 목적으로 사용되는 임플란트의 대표적 재료로는 금속, 세라믹 및 고분자 등이 있다. 금속성 임플란트의 경우 기계적 성질 및 가공성이 우수하지만 응력차폐현상(stress shielding), 이미지 왜곡(image degradation) 및 임플란트 이동(implant migration) 등의 단점이 있다. 세라믹성 임플란트의 경우 생체적합성은 상대적으로 우수하지만 외부 충격에 쉽게 파손되며, 가공이 어려운 단점이 있고, 고분자 임플란트의 경우 상대적으로 강도가 약한 단점이 있다.

[0003] 한편, 최근에는 인체 삽입시 골조직 형성을 가속시키고, 영률을 낮춰 응력 차폐 현상을 방지한 다공성 임플란트가 개발되고 있다. 그러나, 이러한 다공성 임플란트는 기계적 강도가 낮아 외부 충격에 약한 단점이 있다.

[0004] 또한, 인체 시술 후 소기의 목적을 달성한 후 임플란트를 제거하는 시술 과정이 필요없는 생체분해성 임플란트에 대한 연구개발이 제기되었다. 이러한 생체분해성 재료의 의학적 적용은 1960년대 중반부터 폴리유산(polylactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA 등의 고분자를 위주로 이미 연구되기 시작하였다. 그러나, 전술한 생체분해성 고분자들은 낮은 기계적 강도, 분해시의 산 발생 문제 및 생체분해속도 제어의 어려움 등으로 인해 그 응용이 제한되어 있었고, 특히 기계적 강도가 낮은 고분자 특성으로 인하여 강한 하중을 받는 정형외과 분야나 치과 분야 임플란트에의 적용은 힘들었다.

[0005] 상기와 같은 생체분해성 고분자의 단점을 극복하기 위하여 몇 가지 생체분해성 재료가 연구되는데, 대표적인 것으로서는 트리-칼슘-포스페이트(tri-calcium phosphate, TCP)와 같은 세라믹이나, 생체분해성 고분자와 생체분해성 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HA)의 복합재료 등이 있다. 하지만, 이러한 재료의 기계적 특성이

생체분해성 고분자에 비해 두드러지게 달라진 것이 없으며, 특히 세라믹 재료의 취약한 내충격성은 생체재료로서 치명적인 단점으로 제기되었다. 또한, 생체분해 속도 제어가 어려워 실효성에 의문이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명에서는 기존 다공성 임플란트의 낮은 기계적 강도, 내충격성을 보완하고, 골형성 속도를 향상시키며, 시술 후 일정 시간이 경과하면 기공을 충전하고 있는 생분해성 금속 소재가 소멸되어 골조직으로 대체되는, 생분해성 골형성 유도 합금으로 기공이 충전된 복합재 임플란트에 의해 기존의 금속 임플란트, 생분해성 고분자 임플란트, 다공성 임플란트 및 고분자-HA 복합재 임플란트가 갖고 있는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하고자 한다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 생체분해성 마그네슘계 합금으로 다공성 구조체의 기공이 충전된 복합재 임플란트를 제공한다.

[0008] 상기 구조체는 금속 다공성 구조체, 세라믹 다공성 구조체 또는 고분자 다공성 구조체일 수 있다.

[0009] 상기 금속 다공성 구조체는, 일반적으로 생체재료로서 사용되는 것이라면 특별히 한정하는 것은 아니지만, 타이타늄 또는 타이타늄 합금, 코발트-크롬합금 및 스테인레스 등을 사용하는 것이 바람직하며, 분해속도가 현저히 낮은 마그네슘 합금 또한 다공성 구조체를 구성할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 세라믹 다공성 구조체는, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 칼슘 포스페이트(Calcium Phosphate), 알루미나, 지르코니아 및 마그네시아 등의 세라믹으로 제조된 것이 바람직하다.

[0011] 상기 고분자 다공성 구조체로는, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 폴리에틸렌과 같은 불활성 고분자 또는 폴리유산(poly-lactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA 등과 같이 생체 내에서 분해되는 고분자로 제조된 다공성 구조체인 것이 바람직하다. 특히, 폴리유산(poly-lactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA와 같이 생체 내에서 분해되는 고분자의 경우 생체 내에서 분해될 수 산이 발생하여 pH가 낮아지는 현상이 일어나는데, 마그네슘으로 기공이 충전된 고분자 복합재의 경우 마그네슘이 분해되면서 pH를 높이는 효과가 있으므로, 고분자와 마그네슘의 분해 속도를 제어하면 생체내에서의 pH를 임의로 조절할 수 있는 추가적인 효과도 기대할 수 있다.

[0012] 상기 금속, 세라믹 또는 고분자 다공성 구조체의 기공은 200~500 μ m의 크기인 것이 바람직하며, 기술분야의 통상적인 방법을 이용하여 사용되는 분야에 따라 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 구조체의 기공 크기는 통상적으로 골형성 시 영양분, 미네랄 및 이온의 공급을 담당하는 혈관이 기공을 통과할 수 있을 정도의 크기일 수 있다. 또한, 상기 다공성 구조체의 기공율(전체 부피 중 기공이 차지하는 체적비)은 5~95% 범위이며, 적용하고자 하는 대상의 요구 강도가 높을 경우 기공율을 낮춰 다공성 구조체의 강도를 높일 수 있다. 예를 들어, 다공성 구조체가 강도가 높은 Ta 같은 금속인 경우 또는 단순히 손실된 골의 공동(cavity)을 채우는 역할을 할 경우 기공율을 높여도 무관하다.

[0013] 다음 단계로 상기 다공성 구조체의 기공은 생체분해성 마그네슘 또는 마그네슘계 합금(이하 마그네슘계 합금으로 통칭함)으로 충전되어 복합재로 제조될 수 있다.

[0014] 상기 생체분해성 마그네슘계 합금으로는 일반식 $Mg_aCa_bX_c$ (a , b 및 c 는 각 성분의 몰비로서, $0.5 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.4$, $0 \leq c \leq 0.4$ 이고, X 는 미량 첨가 원소임)로 표시되는 것을 사용할 수 있다. 상기 X 는 당기술 분야에서 임플란트의 제조시에 첨가되는 미량 첨가 원소라면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta), 티타늄(Ti), 스트론튬(Sr), 크롬(Cr), 망간(Mn), 아연(Zn), 규소(Si), 인(P), 니켈(Ni), 철(Fe) 및 셀레늄(Se) 중에서 선택되는 1종 이상이 포함될 수 있다. 2종 이상의 미량 원소가 선택될 경우 미량 원소의 총합의 몰비가 c 이고, 그 범위는 $0 \leq c \leq 0.4$ 이다.

[0015] 다만, 니켈(Ni)이 첨가되는 경우, 생체 독성 감소 및 부식 속도 제어를 위해 니켈(Ni)의 함유량은 100ppm이하인 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 50ppm이하가 적당하다. 철(Fe)이 첨가되는 경우, 철(Fe)은 마그네슘계 합금의 부식속도 증가에 매우 큰 영향을 미치고, 미량의 철(Fe)이 마그네슘(Mg)과 함께 포함되어 있더라도 철(Fe)은 마

그네슘(Mg)에 고용되지 못하고 독립된 입자로 존재하면서 마그네슘(Mg)의 부식속도를 증가시키게 되며, 마그네슘(Mg)이 생체 내에서 분해되면서 마그네슘계 합금 내부에 독립적으로 존재하는 철(Fe) 입자가 생체 내부로 유입될 수 있다. 따라서, 철(Fe)은 정밀하게 그 함량이 결정되어야 하는데, 1,000ppm이하로 제어되는 것이 좋으며, 보다 바람직하게는 500ppm이하가 적당하다.

[0016] 또한, 마그네슘(Mg)에 칼슘(Ca)을 비롯한 제 2 및 제 3의 원소가 다량으로 첨가될 경우, 합금의 강도가 증가하며 동시에 생체분해속도도 증가하므로 요구되는 강도 및 충전 금속의 소멸 속도를 고려하여 적절한 Mg합금 조성을 선정하여 다공성 구조체의 기공을 충전 할 수 있다. 한편, 특정 원소 예를 들면 Al과 Zn를 첨가할 경우 Mg합금의 내식성은 오히려 감소할 수도 있으므로 물질 및 용도에 따라 합금 조성의 함량을 선택할 수 있다.

[0017] 본 발명은 생체분해성 마그네슘계 합금으로 다공성 구조체의 기공이 충전된 복합재 임플란트의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 하나의 구현 예에 따른 임플란트의 제조방법은 타이타늄 또는 타이타늄 합금, 코발트-크롬합금 및 스테인레스 등의 금속으로 제조된 다공성 구조체, 칼슘 포스페이트(Calcium Phosphate), 알루미늄, 지르코니아 및 마그네시아 등의 세라믹으로 만들어진 다공성 구조체 또는 폴리에틸렌과 같은 불활성 고분자 또는 폴리유산(poly-lactic acids, PLA), 폴리글리콜산(polyglycolic acid, PGA), 또는 이들의 공중합체(copolymer)인 PLGA 등과 같이 생체 내에서 분해되는 고분자로 제조된 다공성 구조체를 준비하는 단계 및 상기 다공성 구조체의 기공을 생체분해성 마그네슘계 합금으로 충전시킨 복합재를 형성하는 단계를 포함한다. 또한 필요에 따라 상기 마그네슘계 합금으로 기공이 충전된 복합재를 열처리, 가공 및 성형하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

효 과

[0018] 본 발명에 따른 생체분해성 합금으로 기공이 충전된 복합재 임플란트는 기존의 다공성 임플란트가 갖는 장점, 즉, 기공을 통한 blood vessel의 형성에 따른 골형성 속도 향상, 영률 감소에 따른 응력 차폐 현상 감소 등을 기대할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 복합재 임플란트를 인체 내 삽입했을 경우, 시간이 경과하면 내부 기공을 충전하고 있는 Mg 합금이 분해되어 원래의 다공성 구조체의 기공이 다시 나타나게 되며, 이 기공을 통해 혈관이 형성되어 골형성이 가속화된다. 한편, 영률이 낮은 Mg으로 기공 내부가 충전되므로 본 발명에 따른 복합재 임플란트의 영률 또한 매우 낮아 응력차폐 현상을 감소할 수 있다. 또한, 더 나아가 기존의 다공성 임플란트의 치명적 약점인 낮은 강도 및 내충격성을 개선할 수 있다. 동시에 기공에 충전된 생체분해성 마그네슘계 합금이 시술 후 서서히 용해되면서 골형성 반응 즉 HA 형성 반응을 조장하므로 골형성 속도를 더욱 향상시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0019] 또한 생분해성 골형성 유도 합금이 충전된 복합재 임플란트는 다공성 구조체의 기공률, 함침된 마그네슘계 합금의 조성을 변화하여 강도, 함침된 금속의 분해속도 및 골형성속도를 제어할 수 있다.

[0020] 따라서, 본 발명에 따른 임플란트는 골대체물 또는 골치료 등에의 응용에 적합하며, 정형외과용, 치과용, 성형외과용 또는 혈관용 등으로 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0022] 본 발명에 따른 임플란트는 전술한 바와 같은 효과를 가지기 때문에, 정형외과용, 치과용, 성형외과용 또는 혈관용 임플란트로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 임플란트는 척추용 인터바디 스페이스(interbody spacer), 본필러(bone filler), 본플레이트(bone plate), 본핀(bone pin), 본스크류(bone screw), 스캐폴드(scaffold) 및 인공치근 등의 임플란트로 사용될 수 있다.

[0023] 생체분해성 골형성 유도 합금으로 기공이 충전된 복합재 임플란트 제조방법을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0024] 금속 소재를 이용하여 다공성 구조체를 제조하는 방법은 매우 다양하다. 금속을 분말이나 선재(wire)로 제조한 후 용기에 담거나 100MPa 이하의 적절한 힘으로 눌러 약한 강도를 갖는 예비성형체(Green preform)로 만든 후 사용한 금속소재 용점의 2/10 내지 9/10의 온도에서 유지하여 금속 분말 또는 와이어 끼리 결합하여 기계적 강도를 갖게 만드는 방법(소결법), 또는 이의 변형된 방법으로 그라파이트와 같은 전도성 용기에 분말이나 와이어를 담거나, 예비성형체를 먼저 제조하고 이를 전도성 전극 사이에 위치한 후 고전류를 흘려 분말 또는 와이어 접촉부에서 순간적으로 열이 발생하도록 하여 소결체를 만드는 방법이 있다. 또한, 고분자와 금속 분말 또는 와이어를 혼합한 후 온도를 상승시키는 과정에서, 저온에서 고분자가 분해되어 소멸되고 보다 높은 온도에서 금속

분말 또는 와이어가 소결되어 적절한 기계적 강도를 갖는 예비성형체가 제조된다. 이 때 소결 온도, 가압력, 고분자와 금속의 혼합비 등에 따라 기공율과 소결체의 강도가 결정되며 필요에 따라 적절한 조건을 선택할 수 있다. 소결온도는 다공성 구조체 제조에 사용된 소재의 종류에 따라 달라지며, 일반적으로 다공성 구조체의 용점의 1/2 내지 9/10 정도가 바람직하다. 소결 시 압력을 가하지 않더라도 소결은 일어나지만 가압력이 높을수록 소결이 빨리 진행된다. 다만, 가압력을 높일수록 장치 비용과 금형 비용 등 추가 비용이 소요되므로 적절한 압력을 선택하는 것이 좋다.

[0025] 한편, 수용성 염과 금속분말을 혼합하여 고온 성형한 후 수용성 염을 녹여내는 방법으로 금속 다공성 구조체를 제조할 수 있다. 즉, NaNO_2 , KNO_2 , NaNO_3 , NaCl , CuCl , KNO_3 , KCl , LiCl , KNO_3 , PbCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 등과 같이 물에 녹는 수용성 염과 다공성 구조체를 형성하고자 하는 금속 분말을 혼합한 후 금속 분말 용점의 2/10 내지 9/10의 온도에서 가압하게 되면 금속 분말은 원자 이동에 의해 서로 결합되어 구조체를 형성하고, 또한 수용성 염이 내부에 포함된 복합체를 형성하게 된다. 이 복합체를 물에 담그게 되면 수용성 염만 녹아 나와 기공이 있는 금속 다공성 구조체가 제조된다. 더 나아가 금속 소재를 완전히 용융한 후 가스를 발생하는 발포제를 주입하여 금속 다공성 구조체를 제조할 수도 있다.

[0026] 또 다른 방법으로는, Ti, Co, Cr 및 Zr 등 금속 이온을 포함하는 전해액을 이용하여 다공성 고분자 표면을 금속으로 도금한 후, 온도를 올려 고분자를 제거하면 다공성 금속 구조체를 제조할 수 있다. 또 다른 방법으로 금, 백금 및 Pd 등의 귀금속으로 고분자 표면을 도금한 후 고분자를 제거하여 생체적합성이 더욱 양호한 금속 다공체를 제조할 수 있다.

[0027] 한편, 하이드록시아파타이트(HA), 지르코니아 및 알루미나 등과 같은 세라믹을 다공성 구조체로 제조하기 위해 가장 널리 사용되는 방법은 다음과 같다. 세라믹 미분과 바인더 폴리머(고분자)를 혼합하고, 제조된 혼합물을 폴리우레탄과 같은 제거 가능한 소재로 만들어진 폼(foam)재의 골격 구조 표면에 입힌 후 건조하여 다공성 구조체를 만든 후, 온도를 높이면 결합재 고분자의 연소 온도 부근에서 고분자가 연소하여 제거되고, 온도를 더욱 높이게 되면 남은 세라믹끼리 서로 소결되어 기계적 강도가 있는 다공성 구조체가 만들어 진다.

[0028] 상기한 다공성 구조체의 제조방법을 변형하거나 조합하는 방법, 또는 이중 소재의 일부에 적용하여 내부와 외부의 기공율이 다르게 제어된 다공성 구조체를 제조할 수도 있다. 즉, 내부는 기공이 적거나 없는 고밀도이고 바깥쪽은 기공율이 높아 위치별 기공율이 다른 다공성 구조체를 제조할 수 있는 데, 이는 임플란트의 표면에서의 높은 골형성 속도를 유도하고, 전체적으로는 높은 외부 응력에 견디도록 임플란트를 제조할 경우에 사용될 수 있다.

[0029] 전술한 다공성 구조체의 제조방법은 다양한 다공성 구조체 제조방법 중의 일례일 뿐이며, 다공성 구조체 제조방법을 달리하는 것에 의해 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0030] 다음으로 제조된 다공성 구조체의 기공에 마그네슘계 합금을 충전시키는 방법에 대해 설명하고자 한다.

[0031] 가장 간단한 방법은 마그네슘 합금을 용융시킨 후 상기 다공성 구조체의 기공 내부에 함침시키는 것이다. 마그네슘 용해 방법에 대해 간략히 설명하면 다음과 같다. 마그네슘은 매우 낮은 온도(약 450℃, 첨가되는 합금 원소에 따라 다소간 변화함)에서 발화하므로 용융시 특별한 조치가 필요하다. 상업용 마그네슘계 합금의 제조 공정에서는 마그네슘계 합금에 Be를 미량(10ppm이하) 첨가하고 SF_6 , CO_2 및 dry air 혼합가스를 사용하여 용탕 표면을 덮어준다. 이와 같이 하면, 용탕 표면에 MgN_x , BeO, MgO, MgF_2 및 MgS 등으로 이루어진 치밀한 혼합 피막이 형성되어 마그네슘계 합금 용탕이 산소와 반응하는 것을 방지하게 되므로 안정적인 조업이 가능하다. 그러나, 생체 재료와 같이 불순물의 혼입에 신중을 기해야 하는 경우에는 마그네슘계 합금에 Be과 같은 산화물 형성 원소를 첨가할 수 없으므로, 마그네슘계 합금과 반응하지 않는 아르곤(Ar)과 같은 불활성 가스 분위기 또는 진공 분위기에서 마그네슘계 합금을 용융하는 것이 바람직하다. 마그네슘계 합금을 녹이기 위해서는 저항체에 전기를 가하여 열을 발생시키는 저항 가열 방식, 유도 코일에 전류를 흘려 유도 가열하는 방식, 또는 레이저나 집속 광에 의한 방법 등 다양한 방법을 이용할 수 있으나, 저항가열 방식이 가장 경제적이다. 마그네슘계 합금의 용융 시 구성원소들이 잘 섞일 수 있도록 용융 합금(이하 용탕)을 교반하는 것이 바람직하다.

[0032] 상기 방법으로 용융된 마그네슘계 합금을 다공성 구조체의 기공에 충전하는 방법으로는 마그네슘계 합금의 용융액에 상기 다공성 구조체를 침지시키는 방법, 상기 다공성 구조체를 고정시키고 마그네슘계 합금의 용융액을 흘려 기공이 충전되도록 하는 방법, 또는 상기 두 가지 방법에서 외부로부터 1기압 이상의 압력을 가하여 용융된 마그네슘이 보다 용이하게 다공성 구조체의 기공 사이로 충전되도록 하는 방법이 있다. 이 때 용융된 마그네슘이 기공을 충전시키는 동안 응고되지 않도록 다공성 구조체를 가열하거나 표면의 각종 오염 물질을 제거하여 용

용된 마그네슘이 쉽게 기공을 채우도록 유도할 수 있다.

- [0033] 또 다른 다공성 구조체의 기공 충전법으로는 마그네슘계 합금을 고온에서, 바람직하게는 700℃ 이상에서 유지하여 기화시킨 후, 마그네슘 증기가 다공성 구조체의 기공사이를 통과하면서 기공 표면에 증착되도록 하는 방법이 있다.
- [0034] 또 다른 방법으로는 마그네슘을 포함하는 염을 액체에 용해한 후 다공성 구조체를 그 액체에 통과시키면서 다공성 구조체의 기공 표면에 흡착되도록 하는 방법이 있다.
- [0035] 상기한 바와 같은 충전 방법외에, 또 다른 변형 예로 다공성 구조체의 기공을 마그네슘계 합금으로 완전히 충전시키지 않고 일부만 충전시킬 수도 있다. 즉, 다공성 구조체에 용융Mg을 충전시킨 후 Mg이 완전히 응고하기 전에 다공성 구조체에 고압가스를 불거나 다공성 구조체를 회전시키거나 털게 되면 응고되지 않은 Mg이 다공성 구조체로부터 제거되고 일부의 Mg만 기공에 잔존하게 되어 기공의 일부에 Mg이 함침된 복합재를 제조할 수 있다. 이 경우 다공성 구조체 기공의 위치별 마그네슘계 합금 충전율이 다르게 제어될 수 있다.
- [0036] 또 다른 변형예로, 다공성 구조체의 골격 표면에만 마그네슘계 합금이 묻어 있고, 기공은 일정부분 남아있도록 제어하여 임플란트 내부에 골형성에 필요한 미세 혈관이 쉽게 형성될 수 있도록 공간을 유지함과 동시에 마그네슘에 의해 골형성이 보다 쉽게 이루어질 수 있는 추가 효과를 기대할 수 있다.
- [0037] 한편 용점이 Mg합금에 비해 낮은 고분자의 경우 다공성 구조체를 먼저 만들고, 추후에 용융된 Mg합금으로 기공을 충전시킬 경우 고분자 다공성 구조체가 제 형상을 유지할 수 없게 된다. 따라서 고분자 Mg 복합재 임플란트는 Mg합금 분말과 고분자를 부피 분율 5:95 내지 95:5의 범위에서 혼합한 후 섭씨 150 ~ 500℃로 승온하여 1기압 - 100기압의 범위로 가압하는 방법으로 복합재를 제조하는 것이 바람직하다. 상기한 조건은 고분자-Mg 복합재의 바람직한 제조 조건일 뿐이며, 상기 조건에서 벗어난 조건에서도 복합재가 성형되지 않는 것은 아니므로 제조 조건 변경에 의해 본 발명의 권리가 침해될 수 없다.
- [0038] 전술한 바와 같은 금속, 세라믹 및 고분자 다공성 구조체의 제조방법 및 다공성 구조체의 기공을 마그네슘계 합금으로 충전시키는 방법, Mg충진 고분자 복합재 제조방법은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 보호 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 이하, 실시예를 통하여 마그네슘계 합금이 충전된 복합재 임플란트 제조를 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 한정할 것을 의도하지 않는다.
- [0040] **실시예 1 : Mg금속으로 기공이 충전된 알루미늄 복합재 임플란트 제조**
- [0041] 용매로 에탄올 200ml, 바인더로는 PVB(Poly vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate) 6g, 분산제로는 Triethyl Phosphate 99.8+%, 6ml, 생체적합성 세라믹으로 알루미늄(Alumina) 50g을 혼합한 후 스테러를 이용하여 2시간 정도 섞어 준다. 상기 용액과 지르코니아 볼을 채우고 24시간 정도 볼밀링을 실시한 후 적절한 크기와 모양으로 자른 폴리 우레탄을 상기 용액에 담근 후 꺼내어 상온에서 회전시켜 상기 용액에 의해 기공이 막히는 것을 방지한다. 다음 단계로는 5분정도 대기중에서 건조시켜 폴리우레탄 폼(foam)부재에 고농축된 알루미늄이 묻도록 한다. 상기한 바와 같은 용액 내 침지 및 건조 과정을 반복하여 폴리 우레탄의 골격 구조체에 50-1000 μ m 두께의 알루미늄 혼합물 막이 형성되도록 한다. 다음 단계로는 건조된 폼(foam)재를 섭씨 60℃ 정도의 오븐에서 10분 정도 건조 시키고, 열처리를 거친다. 열처리 조건은 분당 5℃ 정도의 온도 증가로 섭씨 800℃ 도달 후 3시간(폴리우레탄 기화), 같은 온도 상승 조건으로 1000-1500℃로 도달 후(파우더에 따른 소결온도) 3시간 정도 유지하였다. 도 1은 상기와 같이 제조된 직경 3cm, 높이 4cm의 알루미늄 다공성 구조체의 외관 형상이다.
- [0042] 상기한 방법으로 제조된 알루미늄 다공성 구조체에 다음과 같은 방법으로 마그네슘을 함침시켰다. 우선 진공 챔버 내부에 설치한 저항 가열로에 순수 마그네슘을 1kg 장입하였다. 상기 가열로 아래에는 직경 3cm 통로가 있는 금속 몰드를 설치하고, 내부 통로에 상기 제조된 알루미늄 다공성 구조체를 위치시켰다. 진공 챔버 내부를 10⁻⁴ torr 이하가 되도록 진공분위기를 형성한 후 99.99%이상의 고순도 아르곤을 주입시켰다. 고순도 아르곤 분위기 하에서 마그네슘 용탕 온도가 섭씨700℃가 되도록 가열하고, 금속 몰드는 섭씨 500℃가 되도록 가열한 후 가열로에 설치된 스톱퍼(stopper)를 제거하여 용융된 마그네슘이 금속 몰드에 위치한 알루미늄 다공성 구조체로 흘러들도록 하여 마그네슘으로 기공이 충전된 알루미늄 복합재 임플란트를 제조하였다.

[0043] 도 2는 상기한 방법에 의해 제조된 Mg이 충전된 알루미늄 복합재 임플란트 외관형상이다. 또한, 도 3에 마그네슘이 충전된 알루미늄 복합재 임플란트의 단면을 확대하여 관찰한 사진을 나타내었다. 회색이 함침된 마그네슘 금속이며, 상대적으로 어두운 회색 부분은 알루미늄 다공성 구조체를 나타낸다.

[0044] **실시예 2 :Mg금속으로 기공이 충전된 Ti 복합재 임플란트 제조**

[0045] 직경 100-200 μm 크기의 Ti구형분말을 전도성 전극 사이에 위치한 후 450 μF capacitor에 1.0kJ, 1.5kJ의 조건으로 충전된 전압을 고진공 스위치를 사용하여 순간적으로 방전시켜 방전시 통과한 전압과 전류를 조절함으로써 빠른 시간 내에 소결(sintering)이 되도록 하는 Rotating electrode 공법으로 제조된 Ti다공성 구조체를 사용하였다.

[0046] 내경 4.0mm의 석영(quartz) 튜브 아래쪽에 구리 전극 봉을 장착하고 선별된 분말 0.7g을 주입한 후 바이브레이터를 이용하여 분말과 분말이 잘 패킹(packing) 될 수 있도록 하였으며, 위쪽의 구리 전극 봉은 자동 로딩 장치에 의해 10kg 의 하중을 가하여 분말 위쪽에 연결 시킨 후 방전이 이루어지는 챔버 내를 2×10^{-3} torr 정도의 진공으로 유지시키면서 저진공 방전을 실시하였다. 방전 시 분말을 통과한 전압과 전류는 각각 고전압 프로브(probe)와 고전류 프로브를 사용하여 실시간 측정하면서 다공체의 구조를 제어하였다.

[0047] 도 4는 Mg금속으로 충전된 Ti 복합재 임플란트 제조를 위해 사용된 다공성 구조체 외관이다.

[0048] 상기한 Ti 다공성 구조체의 기공에 마그네슘을 함침시키기 위해서 다음의 과정을 거쳤다. 시중에 판매되는 고순도 마그네슘을 스테레스 강(SUS 410)으로 제작된 내부 직경 50mm의 도가니(Crucible)에 장입하였다. 이어서, 도가니 속의 마그네슘이 공기와 접촉하지 않도록 도가니 주위에 아르곤(Ar) 가스를 흘려주면서 저항 가열로를 이용하여 도가니 온도를 약 700℃에서 750℃ 범위로 올려 마그네슘을 용융하였다. 용융된 마그네슘과 불순물이 서로 잘 섞일 수 있도록 도가니를 흔들어 교반시켰다. 용융된 마그네슘에 섭씨 200℃ 정도로 예열된 다공성 구조체를 침지하여 약 5분간 침지상태를 유지한 후 도가니를 꺼내어 수냉시켰다. 도 5는 완전히 식은 도가니로부터 다공성 구조체가 포함된 시편을 꺼내어 다공성 구조체가 위치한 부위를 전달 및 연마한 후 관찰한 단면사진이다. 짙은 회색 부분이 다공성 구조체의 Ti이며, 상대적으로 옅은 회색 부분이 기공을 충전한 마그네슘이다. 도 5에 나타난 바와 같이, 용융된 Mg합금에 다공성 구조체를 침지하는 방법에 의해서도 용이하게 마그네슘으로 기공이 충전된 복합재 임플란트 소재가 제조될 수 있음을 알 수 있다.

[0049] **Mg합금이 함침된 알루미늄 복합재 임플란트의 강도측정실험**

[0050] 본 발명에 따른 마그네슘계 합금이 충전된 복합재 임플란트의 강도변화를 평가하기 위해 실시예 1에서 제조된 Mg충진 알루미늄 복합재 소재의 표면을 1000회동안 에머리 페이퍼(emery paper)로 연마한 후 압축/인장시험기 하판에 위치하였다. 다음에 직경 3mm, 팁 경사가 45도인 팁(tip)을 인장/압축시험기의 이동 헤드에 붙인 후 1mm/분의 속도로 하강시켜 시편의 표면을 눌렀다. 이 때 팁의 이동 거리는 최대 2mm로 한정하였다. 도 6은 본 발명에서 제조한 알루미늄 폼 표면을 상기 기술한 압축시험용 팁으로 누르는 장면과 팁의 개략도이다.

[0051] 도 7은 상기한 방법으로 마그네슘계 합금을 충전하지 않은 알루미늄 다공성 구조체의 압축 강도를 측정한 결과 그래프이다. 최대 2.2N 정도의 힘이 테스트 시편에 인가되었으며, 압축시험용 팁이 전진할 때 다공성 구조체가 파손되면서 시편이 받는 강도가 불규칙적으로 변하는 것을 알 수 있다.

[0052] 도 8은 마그네슘계 합금을 충전한 알루미늄 복합재 임플란트의 압축 강도를 측정한 결과 그래프이다. 압축시험용 팁이 테스트 시편 표면에 깊이 침투함에 따라 테스트 시편에 부과되는 힘은 1500N으로 상승하였다. 이는 마그네슘계 합금으로 기공을 충전하지 않은 알루미늄 폼 소재의 강도에 비해 680배 정도 향상된 값이다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 알루미늄 다공성 구조체의 외관 사진이다.

[0054] 도 2는 Mg으로 기공을 함침한 알루미늄 복합재 임플란트의 외관 사진이다.

[0055] 도 3은 Mg으로 기공이 충전된 알루미늄 복합재 임플란트의 단면 사진 사진이다.

[0056] 도 4는 Ti 분말을 소결하여 제조된 Ti 다공성 구조체의 외관사진이다.

- [0057] 도 5는 Mg으로 기공이 충전된 Ti 다공성 복합재 임플란트 소재의 단면사진이다.
- [0058] 도 6는 다공성 구조체 및 Mg으로 기공이 충전된 다공성 복합재 임플란트의 표면 강도를 조사하기 위한 실험 장면 및 사용한 팁의 형상이다.
- [0059] 도 7은 부가되는 하중에 따른 알루미나 다공성 구조체의 표면 침투깊이의 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0060] 도 8은 부가되는 하중에 따른 Mg으로 기공이 충전된 알루미나 복합재 임플란트의 표면 침투 깊이의 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

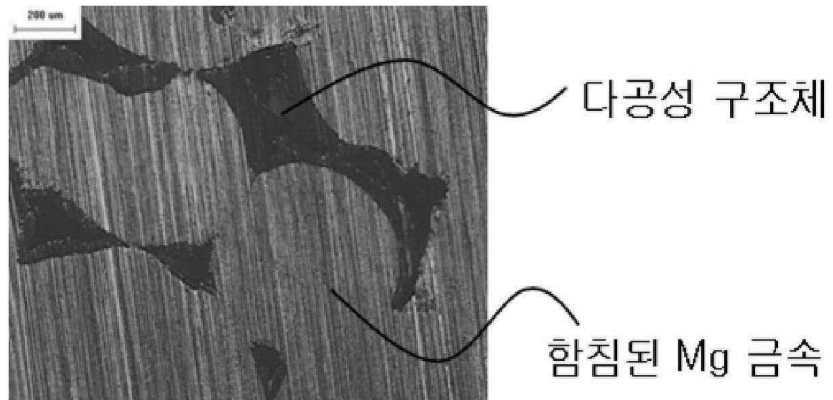
도면1



도면2



도면3



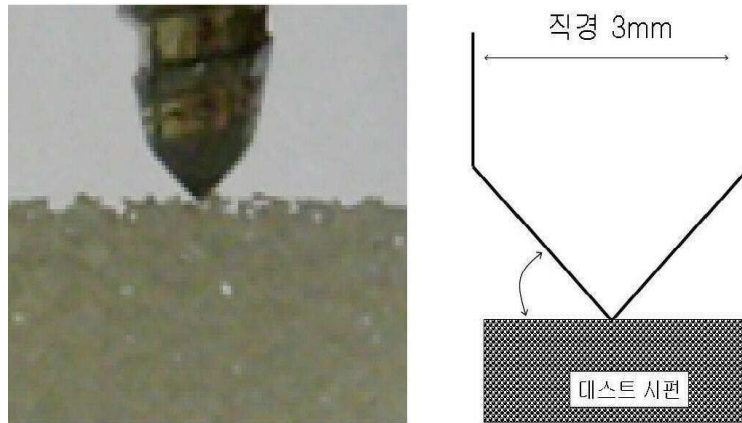
도면4



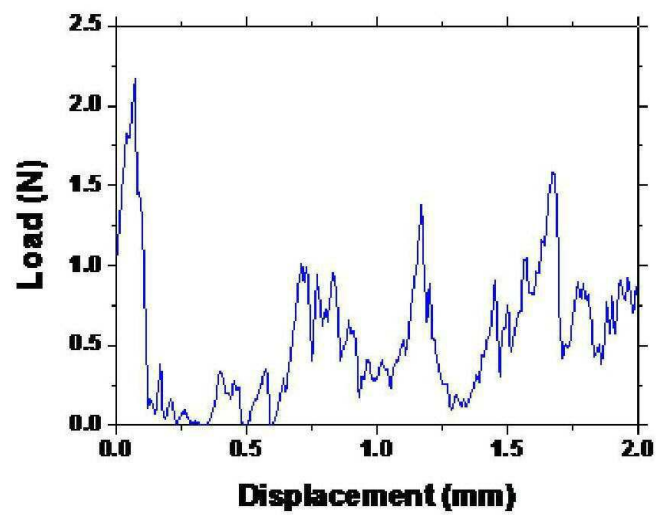
도면5



도면6



도면7



도면8

