



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0014307
(43) 공개일자 2012년02월17일

(51) Int. Cl.

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

B22F 3/12 (2006.01) B22F 3/105 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0076275

(22) 출원일자 2010년08월09일

심사청구일자 2010년08월09일

(71) 출원인

주식회사 바이오머테리얼즈코리아

서울특별시 구로구 디지털로34길 55, 코오롱사이언스2 5층 512호 (구로동)

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

(72) 발명자

이원희

경기도 용인시 기흥구 보라동 민속마을쌍용아파트 114동 1401호

조유정

서울특별시 동대문구 장안벚꽃로 107, 현대홈타운 아파트 120동 1203호 (장안동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이광연

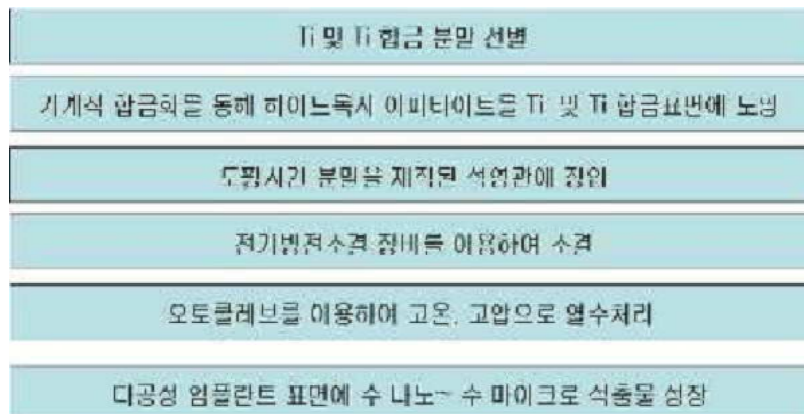
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 하이드록시 아파타이트가 코팅된 다공성 임플란트 픽스처 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 전기방전 소결하여 얻어진 소결체로서, 소결체의 중심부에 소결시 형성된 코어를 갖고 소결체의 표면에 하이드록시 아파타이트가 분포된 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처와, 표면에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 원하는 형상의 몰드에 장입하고; 전기 방전 소결을 수행하여 소결체 표면에 하이드록시 아파타이트를 분포시키는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김영훈

전라북도 익산시 무왕로26길 11-5, 우남콤비타운아파트 101동 810호 (부송동)

강태주

경기도 안양시 만안구 안양7동

장우혁

경기도 남양주시 진접읍 장현리 71-1 원일아파트 103동 603호

특허청구의 범위

청구항 1

하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 전기방전 소결하여 얻어진 소결체로서, 소결체의 중심부에 소결시 형성된 코어를 갖고 소결체의 표면에 하이드록시 아파타이트가 분포된 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처.

청구항 2

표면에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 원하는 형상의 몰드에 장입하고;

전기 방전 소결을 수행하여 소결체 표면에 하이드록시 아파타이트를 분포시키는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

티타늄 또는 티타늄 합금 분말과, 하이드록시 아파타이트 분말을 혼합하여 고에너지 밀링을 수행하여, 티타늄 또는 티타늄 합금 분말의 표면에 하이드록시 아파타이트를 도핑하는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

티타늄 또는 티타늄 합금 분말은 50 ~ 450 μ m의 크기를 갖는 분말이고, 고에너지 밀링 전에 크기별로 분류되고, 비슷한 크기의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 하이드록시 아파타이트 분말과 혼합하여 고에너지 밀링을 수행하는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

고에너지 밀링의 rpm의 범위는 혼합되는 티타늄 또는 티타늄 합금 분말의 크기 범위에 따라, 100 ~ 1200 rpm의 범위 내에서 조절되는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

도핑 된 분말을 석영 몰드에 장입하고, 전기 방전기로 소결을 진행하여 소결체의 내부에 코어를 형성하는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

전기 방전 소결 후에, 소결체에 열수 처리를 수행하며, 열수 처리는 소결체를 증류수와 함께 고온, 고압으로 일

정 시간 동안 유지시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

열수 처리시, 알칼리성 미네랄라이저가 추가로 투입되는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 임플란트 픽스처 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하이드록시 아파타이트가 코팅된 티타늄 혹은 티타늄 합금 분말로 성형된 다공성 임플란트 픽스처 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 임플란트에는 골막하 임플란트, 골관통 임플란트, 골내 임플란트 등이 있다. 1960년 중반 스웨덴의 정형외과 의사인 Branemark가 골내 혈액순환을 알아보기 위하여 토끼의 비골에 투과 현미경과 vital microscopy가 들어있는 티타늄 챔버를 매식한 후 나중에 제거하면서 티타늄 챔버가 토끼 뼈와 단단히 부착되어 있는 것을 발견하고 라틴어로 골조직을 의미하는 Osseo"와 결합을 의미하는 Integration"을 합쳐서 Osseointegration(골융합)"이라 명명하였는데 그 이후로 골내 임플란트에 대한 연구가 활발히 이루어지게 되었다.

[0003] 임플란트는 생체 내에 매식되어 소기의 기능을 발휘하는 생체 매식용 의료기구이다. 따라서 임플란트는 생체 조직에 대하여 매우 안정적인 생체 친화 재료를 사용하여 부작용이 없고 화학 및 생화학적 반응을 유발하지 않도록 제조되어야 하며, 생체 내에 매식된 후 골과 임플란트 사이에 연조직이 개입되지 않고 완전한 골로만 채워짐으로써 골과 결합하는 골 결합력이 높아야 한다. 이와 같은 이유로 임플란트에는 순수 티타늄 (cp Ti: commercially pure titanium)이 주로 사용되고 있지만, 인공관절 등 정형외과 분야에는 보다 강도가 우수한 Ti 합금이 사용되고 있다.

[0004] 즉, 티타늄과 티타늄 합금 등은 생체적합성이 뛰어나 주위 조직에 대해 양호한 생체 친화성을 보일 뿐 아니라 부식에 대한 저항이 크고, 생체에 대한 독성이 거의 없는 것으로 알려져 있다. 이러한 티타늄의 생체 적합성은 안정된 부동태 피막에 의한 것으로, 이러한 부동태 피막이 생체와 이루는 계면이 골 유착에 중요하다고 보고되고 있으며, 티타늄과 티타늄 합금은 넓은 면적을 갖는 임플란트에 가장 적합한 재료로 알려져 있다.

[0005] 티타늄과 티타늄 합금은 대표적인 금속재료인 철강재에 비해 아주 짧은 역사를 갖고 있지만, 최근 신 합금에 대한 기대가 매우 커지면서 활발한 연구 개발이 진행되고 있으며, 상당한 결과도 얻어지고 있다. 그에 따라 티타늄의 응용도 이전의 항공 우주 산업부터 다양한 분야로 옮겨가고 있는 추세이다. 이처럼 티타늄에 대한 관심이 고조되는 이유는 티타늄이 다른 금속 재료에 비해 비중이 낮고, 탄성계수가 높으며, 내 부식성이 우수하고, 생체적합성이 우수하기 때문이다.

[0006] 그러나 자연적으로 생성된 티타늄 산화막층은 뼈와 직접적인 결합을 형성하기에 부적합하다. 이는 자연 산화된 티타늄 산화막층과 뼈의 골 융합 정도가 약하여 임플란트 시술 후 지속적으로 파괴되기 때문이다. 그래서 골과의 강한 결합력을 유도하기 위해 표면처리에 관한 연구들이 많이 진행 중이다.

[0007] 즉, 티타늄에는 생체 활성이 없기 때문에 골 생성반응이 느려 치유기간이 길고, 골과 임플란트 사이의 접착력이 약한 단점이 있다. 이와 같은 단점을 해결하기 위하여 임플란트의 표면적을 늘리고 표면형상을 변화시키거나 물리적, 화학적 표면처리를 통하여 골결합력을 향상시키는 연구가 진행되고 있지만, 티타늄이 지닌 특성 한계를 극복하지 못하고 있는 실정이다.

[0008] 임플란트 표면은 주위 생체조직과 접촉한 상태로 장기간 반응하게 되므로, 기본적으로 생체적합성이 우수하여야 하며, 임플란트 식립 후 주위세포와 조직에 친화적인 환경을 제공할 수 있는 특성과 기능을 모두 갖추어야만 한다.

- [0009] 자연뼈는 유기물(주로 콜라겐으로 구성, type 1 collagen)과 무기물 미네랄(주로 하이드록시 아파타이트)로 구성되어있으며 나노 구조화되어있다. 콜라겐 네트워크 안에서 아파타이트 결정은 거의 20 ~ 40 nm의 길이와 독특한 패턴을 갖는다. 이는 몸 안에서 골세포가 마이크로 단위보다는 나노단위 무기물과의 결합에 적합함을 나타낸다.
- [0010] 세포의 부착과 증식, 분화는 골과 임플란트 계면의 고정을 위하여 중요한 과정이며, 이 과정이 임플란트 시술의 성공을 좌우하는 열쇠가 되기 때문에 임플란트 표면특성은 매우 중요하다. 상기와 같은 이유로 다양한 형태의 표면처리 방법들이 연구, 개발되고 있고, 이미 상당 수의 방법들은 실용화되어 있다.
- [0011] 뼈 결합을 증진시키기 위한 방법으로는 티타늄 임플란트에 하이드록시 아파타이트(하이드록시 아파타이트) 혹은 칼슘포스페이트를 코팅하는 방법이 있으며 이는 보통 플라즈마 스프레이법을 이용한다. 이는 하이드록시 아파타이트와 칼슘포스페이트가 뼈의 주 무기질성분이기 때문이다. 불행하게도 이런 코팅은 기지 금속과 결합이 약하여 지속적인 파괴가 일어나며 시술 후 빠른 속도로 용해될 수도 있다.
- [0012] 기계적인 유지력을 보장하기 위해 임플란트 표면에 나사선을 형성시키거나, 다양한 직경의 거친 입자들을 표면에 분사하여 표면을 변형시키는 샌드 블라스팅법, 이에 추가로 HCl, H₂SO₄ 강산 처리하는 SLA(sandblasted large grit and acid-etched), 양극 산화, 플라즈마 용사, 알카리 처리, 이온 주입 등이 행해지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-0746738호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 10-0755950호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 티타늄 또는 티타늄 합금 등의 분말을 이용하여 기존의 나사식 임플란트에 비해 표면적이 증가된 무수히 많은 기공을 갖는 다공성층으로 구성된 다양한 형태를 갖는 치과용 임플란트 픽스처에 수백 나노~수백 마이크로 크기의 아파타이트를 석출시킴으로써 임플란트 표면 주위에 연쇄적으로 골 성장을 촉진시켜 임플란트와 골조직의 강한 기계적 결합을 일으켜 치유기간 단축과 임플란트 시술에 안정성과 대중화를 이루고자 함이다.
- [0015] 최대의 표면적과 일률적인 기공을 형성함으로써 골과 뼈조직의 기계적 결합력을 증가시키고, 임플란트 픽스처 표면에 생체 활성 물질을 석출시킴으로써 임플란트 표면 주위에 연쇄적으로 골 성장을 촉진시켜 화학적 결합을 이루어 미세기공으로 골 조직 성장을 유도시키는 최상의 골 결합력을 창출할 수 있는, 바람직하게는 치과용 인공치근(Dental implant fixture)에 사용되는 다공성 임플란트 픽스처 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 전기방전 소결하여 얻어진 소결체로서, 소결체의 중심부에 소결시 형성된 코어를 갖고 소결체의 표면에 하이드록시 아파타이트가 분포된 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처를 제공한다.
- [0017] 아울러 본 발명은, 표면에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 원하는 형상의 몰드에 장입하고; 전기 방전 소결을 수행하여 소결체 표면에 하이드록시 아파타이트를 분포시키는 것을 특징으로 하는 다공성 임플란트 픽스처의 제조방법을 제공한다.
- [0018] 여기서, 티타늄 또는 티타늄 합금 분말과, 하이드록시 아파타이트 분말을 혼합하여 고에너지 밀링을 수행하여, 티타늄 또는 티타늄 합금 분말의 표면에 하이드록시 아파타이트를 도핑하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 티타늄 또는 티타늄 합금 분말은 50 ~ 450 μ m의 크기를 갖는 분말이고, 고에너지 밀링 전에 크기별로 분류되

고, 비슷한 크기의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 하이드록시 아파타이트 분말과 혼합하여 고에너지 밀링을 수행할 수 있다. 가장 바람직하게는, 고에너지 밀링의 rpm의 범위는 혼합되는 티타늄 또는 티타늄 합금 분말의 크기 범위에 따라, 100 ~ 1200 rpm의 범위 내에서 조절될 수 있다.

[0019] 또한, 바람직하게는, 도핑된 분말을 석영 몰드에 장입하고, 전기 방전기로 소결을 진행하여 소결체의 내부에 코어를 형성할 수 있다.

[0020] 또한, 바람직하게는, 전기 방전 소결 후에, 소결체에 열수 처리를 수행하며, 열수 처리는 소결체를 증류수와 함께 고온, 고압으로 일정 시간 동안 유지시킴으로써 수행되는 것이 좋다. 더욱 바람직하게는, 열수 처리시, 알칼리성 미네랄라이저가 추가로 투입될 수 있다.

[0021] 즉, 본 발명에서는 일률적인 픽스처의 기공 형성을 위해 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 일정 크기를 갖도록 체 가름하고, 밀링/믹서(milling/mixer) 장비를 이용하여 하이드록시 아파타이트를 구형의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말에 도핑시키기 위하여 스테인레스 스틸 용기에 각각 측량하여 볼과 함께 넣어 혼합을 하고, 하이드록시 아파타이트를 도핑 시킨 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 준비된 석영관에 장입한 후 전기방전기를 이용하여 수백 μ sec 이내에 소결을 진행하고, 이러한 과정을 통해 일률적인 기공을 형성하면서 티타늄 및 티타늄 합금의 본래 특성을 지닌 다공성 임플란트 픽스처를 제조하는 것을 특징으로 한다. 이렇게 제조된 다공성 임플란트 픽스처는 악골에 형성된 hole에 큰 저항 없이 삽입이 가능하며 골 모세포가 흡착하기 유리한 표면 환경과 분화공간을 제공한다. 또한, 바람직하게는, 제조된 임플란트 픽스처는 열수처리를 진행하여 표면에 아파타이트를 석출시켜 골 조직 성장을 유도하여 치유기간을 단축시킬 수 있다.

[0022] 본 발명은 50 ~ 450 μ m 크기를 갖는 구형의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 50 ~ 100 μ m, 100 ~ 150 μ m, 150 ~ 200 μ m, 200 ~ 250 μ m, 250 ~ 300 μ m, 300 ~ 350 μ m, 350 ~ 400 μ m, 400 ~ 450 μ m의 크기로 각각 분급한 것과, 1 μ m 이하 크기의 하이드록시 아파타이트(0.14 v.%)를 스테인레스 스틸 용기에 분말과 볼을 1:5로 넣고 밀링/믹서(milling/mixer) 장비를 사용하여 100 ~ 1200 rpm으로 20시간 혼합하는 것이 바람직하다. 이때 너무 낮은 rpm으로는 밀링 효과를 볼 수 없고 너무 높은 rpm으로는 구형의 분말이 파괴될 우려가 있다. 바람직한 rpm의 범위는 분급된 분말의 크기에 따라 위 범위 내에서 조정될 수 있다.

[0023] 초음파세척을 통하여 불순물을 제거한 후 건조시킨, 표면에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말은 준비된 석영관에 장입한 후 전기방전기 이용하여 전기 방전 소결을 진행하여 임플란트 픽스처를 제작하는 것이 바람직하다. 이때 사용한 석영 몰드는 일회용이며 소결체와 분리해야 한다. 전기 방전 소결된 티타늄 혹은 티타늄 합금의 미세조직에는 변화가 없었으며, 소결체 가운데 코어(core)가 생성된다. 표면에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 전기 방전기로 소결하게 되면, 전극봉을 통해 저장되었던 전류가 한번에 방출되므로, 그 과정에서 분말 주변에 전류 밀도가 집중하게 되고 짧은 시간 동안 가운데 국소적으로 용융이 일어나게 되므로, 내부에 이러한 코어가 생성된다.

[0024] 아울러, 본 발명의 다른 바람직한 실시예에 따르면, 이렇게 제작된 임플란트 픽스처를 오토클레이브(autoclave) 안에 증류수와 함께 넣어 전기로에 250 ~ 300℃의 온도에서 1 ~ 10시간 유지시킨 후 노냉하는 열수처리를 진행하는 것이 바람직하다. 위와 동등한 고온, 고압의 분위기를 만들어 줄 수 있는 장비에서라면 위와 같은 열수처리가 동등하게 이루어질 수 있다. 또한, 증류수에 NaOH, NH₄OH등의 알칼리성 미네랄라이저(mineralizer)를 넣어 열수처리의 효과를 증진시킬 수 있으며, 열수처리로 석출된 석출물의 크기와 모양을 다양하게 조절할 수 있다. 본 발명자들은, 아래에서 살펴보는 실시예에서, 본 발명에서의 석출물은 TEM, SEM, XPS, EDS 등의 분석을 통하여 하이드록시 아파타이트임을 확인하였다.

[0025] 티타늄 및 티타늄 합금 표면에 분포하거나 석출된 하이드록시 아파타이트는 수 나노미터에서 수백 마이크로미터 크기로 성장하였으며, 이는 골아세포가 임플란트 표면과 강하게 결합할 수 있도록 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에서는 하이드록시 아파타이트에 의해 좋은 생물학적 활성을 갖도록 표면을 개질화한 임플란트는 그 크기를 나노미터로 줄일수록 콜라겐 등과 같은 유기물의 결합과 골융합(Osseointegration)에 유리하며, 무수히 많은 기공을 갖는 여러 형상을 갖는 임플란트 픽스처를 제공할 수 있다. 또한 본 발명은 최적의 표면적 생성 외에도 픽스처 내부에 하이드록시 아파타이트의 석출로 인한 빠른 신생골의 형성으로 인해 골조직과의 강한 기계적 결합을 일으키며, 치유 기간이 단축될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 본 발명과 본 발명의 바람직한 실시예를 포함하는 제조공정 개략도이다.

도 2는 다양한 형상을 갖는 임플란트 픽스처 성형에 사용되는 여러 석영관의 모식도이다.

도 3은 하이드록시 아파타이트가 도핑된 구형의 순수 티타늄(cp Ti) 또는 티타늄 합금(Ti alloy) 분말의 모식도이다.

도 4은 석영관에 하이드록시 아파타이트가 도핑된 Ti 또는 Ti 합금 분말을 삽입하고 분말을 장입하고 전기 방전 소결하는 공정의 모식도이다.

도 5는 도 4의 전기방전으로 소결되는 임플란트의 모식도이다.

도 6은 도 5에 보인 임플란트의 열수처리 공정을 나타낸 모식도이다.

도 7는 티타늄 또는 티타늄 합금과 하이드록시 아파타이트 고에너지 볼 밀링 이후 표면의 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscopy) 사진이다.

도 8은 도 7의 atomic mapping 사진이다.

도 9는 전기방전 이후 분말의 atomic mapping 사진이다.

도 10a 내지 10c는 250℃에서, 각각 4시간 (도 10a), 6시간 (도 10b), 10시간 (도 10c) 동안 열수처리한 시편의 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscopy) 사진이다.

도 11a 내지 11c는 250℃에서, 4시간 동안, 각각 pH를, 9 ~ 10 (도 11a), 10 ~ 11 (도 11b), 11 ~ 12 (도 11c)로 하여 열수처리한 시편의 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscopy) 사진이다.

도 12a 및 12b는 각각 비교예로서 고진공로를 이용하여 소결된 시편 (도 12a)과, 본 발명에 따라 전기방전에 의해 소결된 시편 (도 12b)의 주사전자현미경 (SEM: scanning electron microscopy) 사진이다.

도 13a 내지 13c는 각각 열수처리 이후 표면의 X-ray photoelectron spectroscopy의 peak를 보여준다.

도 14a 및 14b는 각각 열수처리 이후 표면의 transmission electro microscope 사진 (도 14a)과, energy dispersive x-ray spectrometry 성분표 (도 14b)를 보여준다.

도 15a 내지 15d는 유사체액(Earle's Balanced Salt Solution: EBSS)에, 각각 1일 (도 15a), 4일 (도 15b), 7일 (도 15c), 10일 (도 15d) 동안 침적한 다음 주사전자현미경으로 찍은 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

본 발명은 순수 티타늄(cp Ti) 또는 티타늄 합금(Ti alloy) 분말을 이용하여 제조된 다공성 임플란트 픽스처에 관한 것이다. 전술한 바와 같이, 구체적으로는 50 ~ 450 μ m의 지름을 갖는 구형 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 50 ~ 100 μ m, 100 ~ 150 μ m, 150 ~ 200 μ m, 200 ~ 250 μ m, 250 ~ 300 μ m, 300 ~ 350 μ m, 350 ~ 400 μ m, 400 ~ 450 μ m 크기로 체가름하여 건식 밀링을 통하여 하이드록시 아파타이트를 구형의 순수 티타늄(cp Ti) 또는 티타늄 합금(Ti alloy) 도핑시킨다. 하이드록시 아파타이트를 도핑시킨 순수 티타늄(cp Ti) 또는 티타늄 합금(Ti alloy) 분말을 여러 형상을 갖는 석영관 (일자형, 테이퍼형, 나사형 등등)에 장입하고 전기방전을 통하여 수백 μ sec 내에 소결을 하여 제조한다. 제조된 임플란트 픽스처는 바람직하게는 오토클레이브(autoclave)를 이용하여 고온, 고압의 상태에서 열수처리 실행한다. 이때 아래 실시예에서의 열수처리 조건은 4 시간 동안 250 ~ 300℃로 하였다. 오토클레이브 내부의 용액은 증류수를 사용하였고, 더욱 바람직하게는 증류수에 NaOH, NH₄OH를 첨가함으로써 pH를 조절하여 임플란트 픽스처 표면에 하이드록시 아파타이트의 석출을 촉진시켰다.

[0029]

이하, 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0030]

실시예

[0031] **실시예 1: 크기별 티타늄 또는 티타늄 합금의 분말 준비**

[0032] 성형되는 티타늄 또는 티타늄 합금 분말의 크기 범위가 크게 되면 상대적으로 큰 입자 사이의 공간을 작은 입자들이 채우게 되므로 일률적인 공간을 확보하기 어렵다. 이에 본 발명에서는 다공성 임플란트 제조에 앞서 분말의 크기 범위를 제한할 수 있도록 체가름법을 이용하여 일정 크기(50 ~ 100 μ m, 100 ~ 150 μ m, 150 ~ 200 μ m, 200 ~ 250 μ m, 250 ~ 300 μ m, 300 ~ 350 μ m, 350 ~ 400 μ m, 400 ~ 450 μ m)로 분급하였다.

[0033] **실시예 2: 티타늄 또는 티타늄 합금과 하이드록시 아파타이트의 기계적 합금화**

[0034] 구형의 티타늄 또는 티타늄 합금표면에 고에너지 밀링을 통하여 하이드록시 아파타이트를 도핑시켰다. 즉, 밀링/믹서(milling/mixer) 장비를 이용하여 하이드록시 아파타이트를 구형의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말에 도핑시키기 위하여 스테인레스 스틸 용기에 각각 측량하여 볼과 함께 넣어 혼합하여, 티타늄 또는 티타늄 합금 분말 표면에 하이드록시 아파타이트를 도핑하는 기계적 합금화를 수행하였다.

[0035] **실시예 3: 성형 몰드 제작**

[0036] 도 2에 모식도로 보인 바와 같이 제조하고자 하는 다공성 임플란트 픽스처의 형상은 성형 몰드 역할을 하는 석영관 내부를 기계 가공하여 원하고자 하는 형상으로 제조한다. 이러한 석영관은 전술한 바와 같이, 일자형, 테이퍼형, 나사형 등등의 원하는 형상이 될 수 있다.

[0037] **실시예 4: 전기방전 소결**

[0038] 준비된 석영관에 도 3에 모식도로 나타낸 바와 같이, 하이드록시 아파타이트가 도핑된 구형의 티타늄 또는 티타늄 합금 분말을 도 4와 같이 장입한다. 이때 바람직하게는 vibrator를 이용하여 분말을 석영관 내부에 고르게 충전시켰다. 전기방전기를 이용하여 150 ~ 450 μ F의 전기를 통전시켜 소결한다.

[0039] **실시예 5: 열수처리**

[0040] 도 5에 소결 단계를 거친 후 석영관을 본체로부터 제거한 임플란트 픽스처의 모식도를 나타내었는데, 이렇게 전기방전으로 제작된 임플란트 픽스처를 증류수 또는 증류수에 알칼리성 mineralizer(NaOH, NH₄OH)를 넣고 고온, 고압으로 열수처리를 수행하였다.

[0041] **실시예 2에서의 하이드록시 아파타이트와 Ti과 Ti합금 복합분말의 미세구조**

[0042] 도 7은 티타늄 혹은 티타늄 합금 분말과 하이드록시 아파타이트 분말이 복합화된 SEM image이다. Ti 혹은 Ti합금 분말은 지름이 250 ~ 300 μ m의 구형입자이며, 하이드록시 아파타이트분말의 평균입자 크기는 100 μ m 이하이고 판상모양이었다. 모양과 크기가 서로 다른 분말들을 고에너지 밀링하기 위해 밀링/믹서(milling/mixer) 장비의 rpm을 100부터 1200까지 실험을 수행하였다. 도 8은 고에너지 밀링을 20시간 한 분말의 atomic mapping image이다. 구형의 Ti 혹은 Ti 합금 분말 표면에 Ca와 P 성분이 전체적으로 분포했으며 이는 고에너지 밀링으로 인하여 Ti 혹은 Ti합금 분말에 하이드록시 아파타이트 분말이 도핑 되었음을 보여준다.

[0043] **실시예 4에서의 하이드록시 아파타이트와 Ti과 Ti합금 복합분말을 이용한 전기방전 소결**

[0044] 도 9은 전기방전으로 제작된 다공성 임플란트의 mapping image이다. 구형의 Ti 혹은 Ti합금 분말 표면에 Ca와 P 성분이 전체적으로 분포했으며 이는 전기방전으로 인한 영향을 받지 않았음을 보여준다고 사료된다.

[0045] **실시예 5에서의 하이드록시 아파타이트와 Ti과 Ti합금 소결체의 열수처리 아파타이트 석출사진**

[0046] 본 발명의 열수처리 결과 온도, 시간, pH, 압력 등의 영향을 받으며 합성 시간이 길어질수록 석출물의 크기가 가늘고 얇아진다. 도 10a 내지 10c는 열수처리 시간을 증가함에 따라 석출물의 크기가 증가하는 것을 보여주는 FE SEM이다. 도 11a 내지 11c는 pH가 증가함에 따라 석출물의 크기가 가늘어지는 것을 보여준다.

[0047] 도 12a와 12b를 비교하여 볼 때, 고진공로에서 제작된 임플란트의 표면에는 산화막이 두껍게 형성되어 열수처리 시 석출물이 산화막을 뚫고 나오지 못한 것으로 생각된다. 그러므로 전기방전으로 제작한 다공성 임플란트가 열수처리 후 석출물이 자라기에 적당한 산화막을 가지고 있는 것으로 생각된다. 일반적으로 Ti계 금속은 공기중에서 소결을 하게 되면 산화가 빠르게 진행되어 검게 타버리므로, 진공상태에서 소결을 진행하게 되는데, 최소한의 산화막을 형성하기 위하여 10^{-5} Torr의 고진공도를 갖는 고진공로에서 소결을 하더라도, 도 12a에서 보인 바와 같이 임플란트 표면에 두꺼운 산화막이 형성됨을 확인하였다. 반면에, 본 발명에 따라 제작한 다공성 임플란트의 경우는 위에서와 같이 열수처리 후, 석출물이 자라기에 적당한 산화막을 갖고 있음을 확인하였다.

[0048] XPS 분석

[0049] 도 13은 실시 예 5 이후에 표면의 구성 성분을 알아보기 위해 찍은 XPS peak 그래프이다. 전형적인 하이드록시 아파타이트의 binding energy는 Ca $2p_{3/2}$ peak에서 347.5 eV 와 P $2p_{3/2}$ peak에서 133.6 eV로 알려져 있다.

[0050] 도 13a는 TiO_2 의 Ti $2p_{3/2}$ peak인 약 459.1 eV에서 나타난다. 도 13b는 실험에 사용된 하이드록시 아파타이트와 열수처리된 다공성 임플란트 표면 Ca $2p_{3/2}$ peak 의 binding energy가 346.7 eV, 347.8 eV이다. 도 13c는 P $2p_{3/2}$ peak 영역이 132.5 eV, 133.8eV로서 하이드록시 아파타이트의 peak을 나타낸다.

[0051] 석출물의 TEM 분석

[0052] 도 14a는 실시 예 5 이후의 표면에 석출된 물질을 정확히 알아보기 위하여 찍은 TEM image와 SAD pattern이다. 하이드록시 아파타이트의 crystalline hexagonal pattern을 관찰할 수 있었으며, 도면 14b에서는 EDS(energy dispersive x-ray spectrometry)의 결과 하이드록시 아파타이트에서 Ca/P의 화학 양론적 비(1.67)와 비슷한 것을 관찰하였다.

[0053] 유사체액 잠입에 의한 석출물의 변화

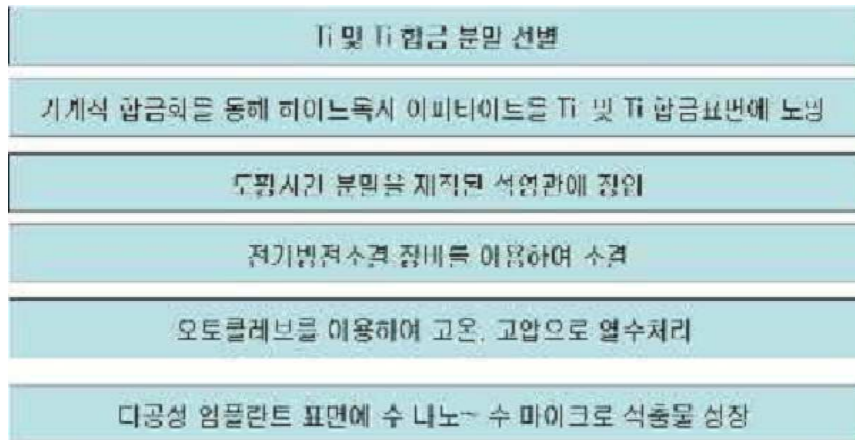
[0054] 도 15a 내지 15d는 실시 예 5 이후 유사체액(Earle's Balanced Salt Solution; EBSS)에 1일에서 10일 동안 침적한 다음 주사현미경으로 찍은 사진을 차례로 나타내었다. 사진으로부터 확인할 수 있는 바와 같이, 열수처리에 의해 형성된 하이드록시 아파타이트 석출물에 큰 변화는 없었다.

산업상 이용가능성

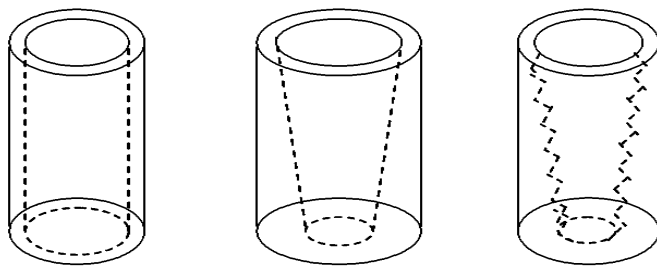
[0055] 본 발명에 따르면, 하이드록시 아파타이트에 의해 좋은 생물학적 활성을 갖도록 표면을 개질화한 임플란트는 그 크기를 나노미터로 줄일수록 콜라겐 등과 같은 유기물의 결합과 골융합(Osseointegration)에 유리하며, 무수히 많은 기공을 갖는 여러 형상을 갖는 임플란트 픽스처를 제공할 수 있다. 또한 본 발명은 최적의 표면적 생성 외에도 픽스처 내부에 하이드록시 아파타이트의 석출로 인한 빠른 신생골의 형성으로 인해 골조직과의 강한 기계적 결합을 일으키며, 치유 기간이 단축될 것으로 기대된다.

도면

도면1



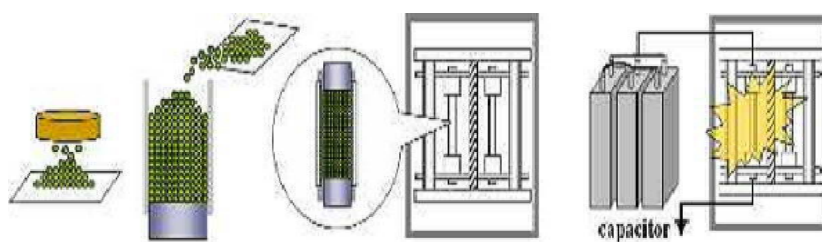
도면2



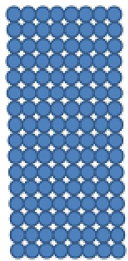
도면3



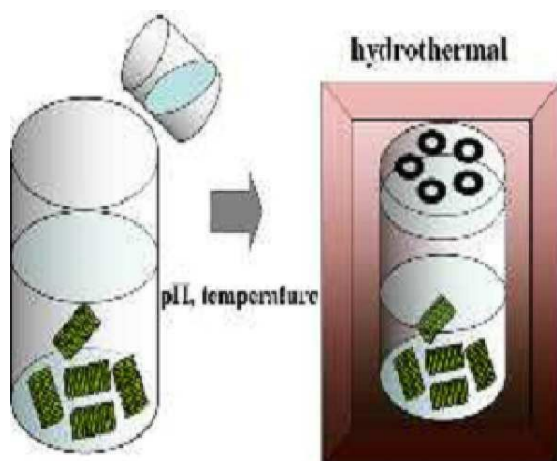
도면4



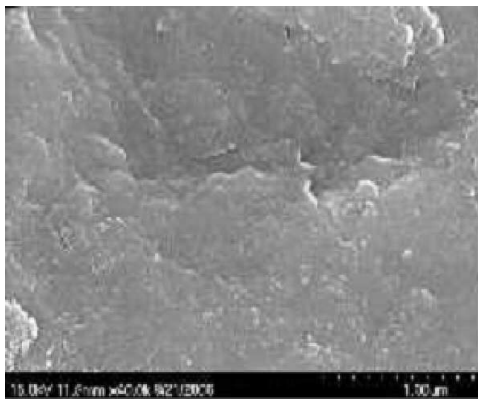
도면5



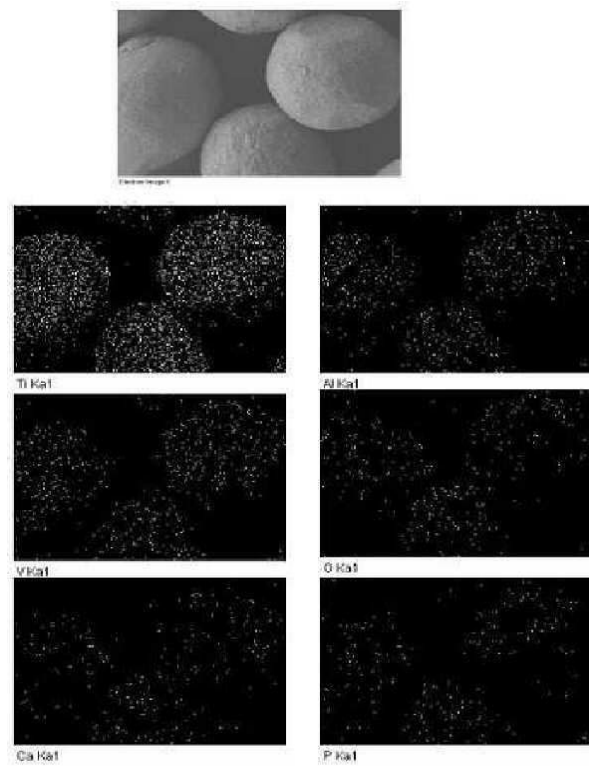
도면6



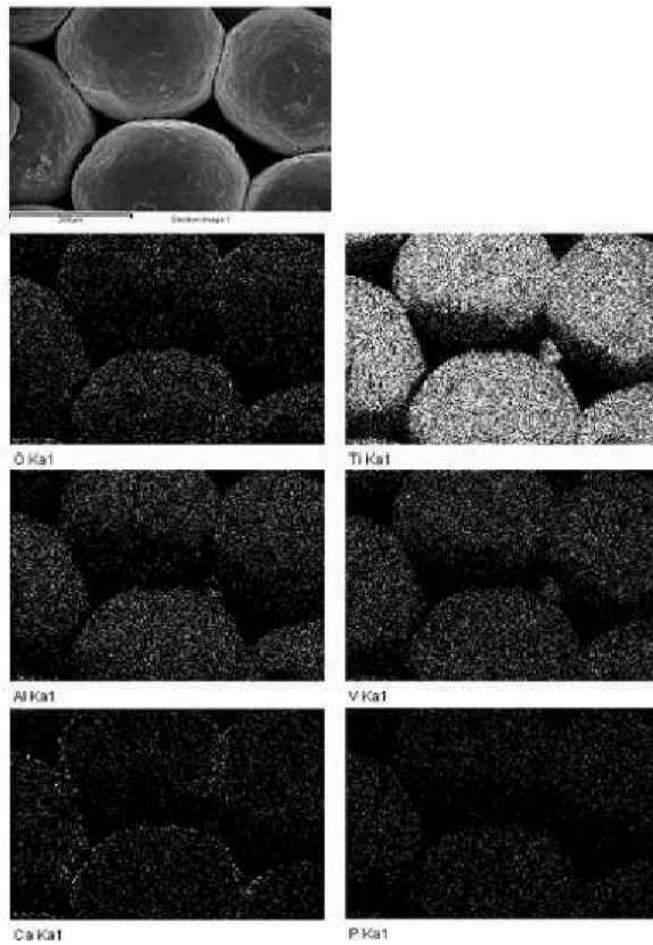
도면7



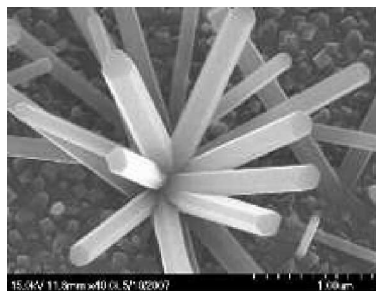
도면8



도면9



도면10a



도면10b



도면10c



도면11a



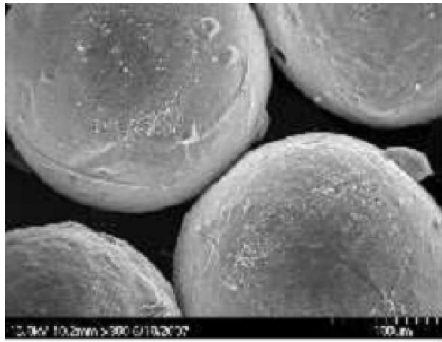
도면11b



도면11c



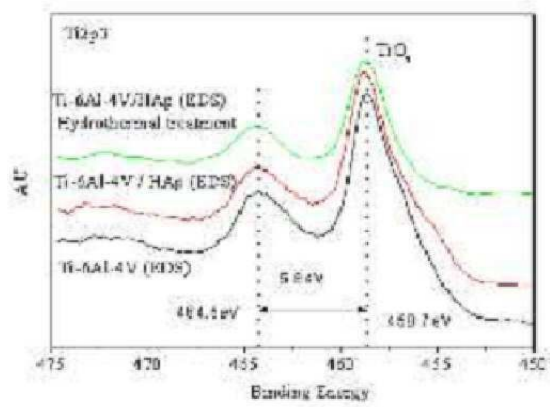
도면12a



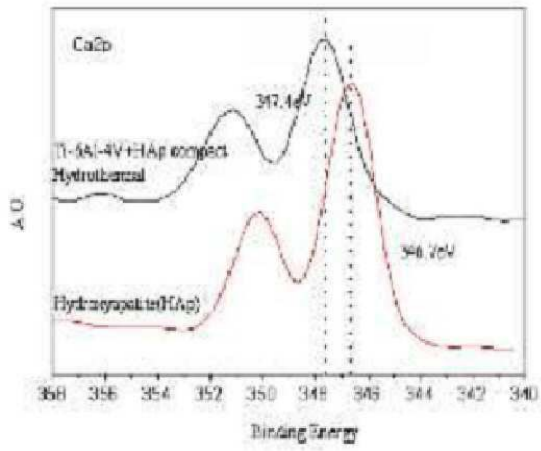
도면12b



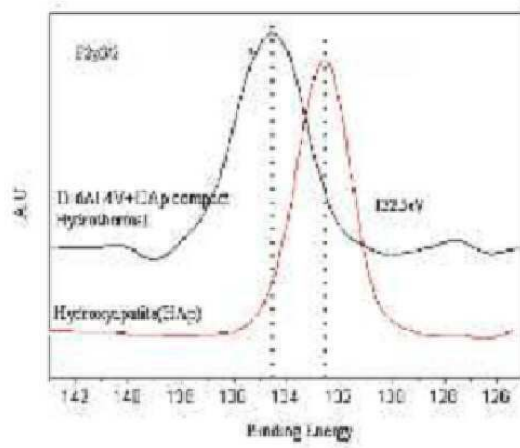
도면13a



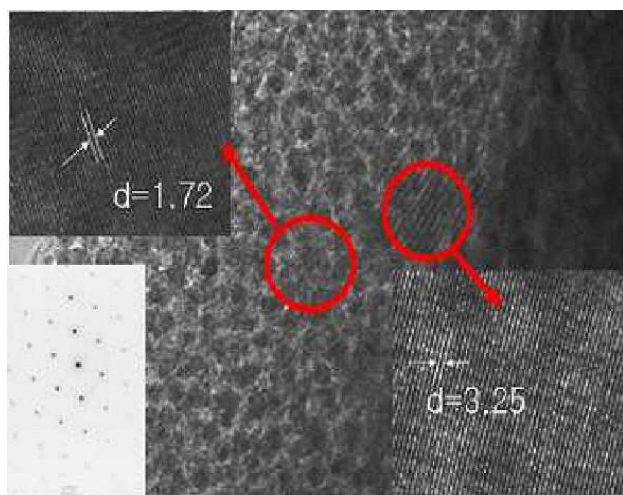
도면13b



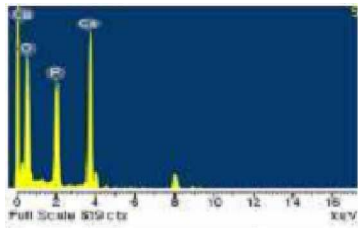
도면13c



도면14a

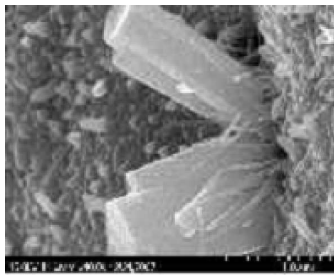


도면14b



	wt. %	at. %
O	25.44	43.85
P	24.04	21.40
Ca	50.51	34.75
Ca/P		1.62
Total	100	

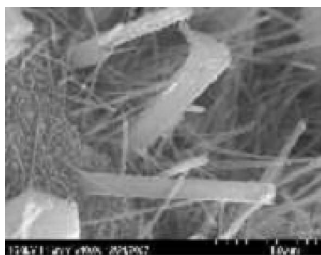
도면15a



도면15b



도면15c



도면15d

