(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0057369
(43) 공개일자 2025년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 8/00 (2006.01) *A61L 27/06* (2006.01)
A61L 27/50 (2006.01) *H05H 1/24* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61C 8/0013 (2013.01)
A61C 8/0015 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0141108
(22) 출원일자 2023년10월20일
심사청구일자 2023년10월20일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 조선대길 126(서석동, 산학협력단)
(72) 발명자
최한철
광주광역시 동구 의재로 149-7 (운림동, 라인2차아파트)
이종국
광주광역시 동구 남문로753번길 20 (학동, 무등산아이파크)
고재은
광주광역시 광산구 무진대로 279 (우산동)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

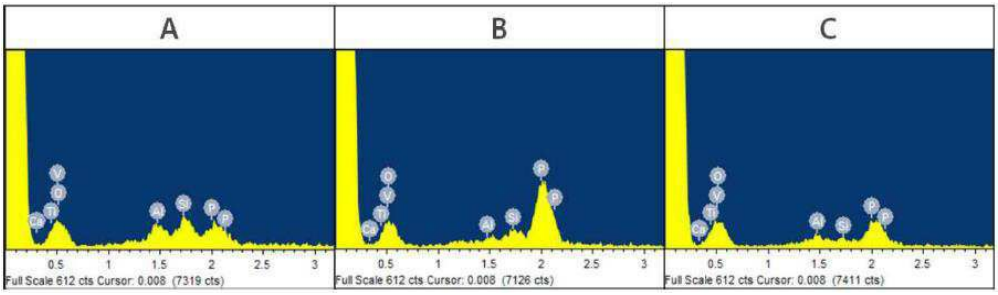
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **생체적합성이 개선된 임플란트 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 생체적합성이 개선된 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 개선된 생체적합성을 가짐에 따라 인체 내에서의 식립 후 골형성 및 골결합을 효과적으로 이끌어낼 수 있는 치과용 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 생체적합성이 개선된 임플란트는 티타늄계 기재 표면에 다공성 산화피막층 및 울라스토나이트 코팅층이 형성됨으로써 내식성 및 젖음성이 개선되고, 하이드록시아파타이트 입자의 빠른 생성과 표면 석출을 유도함에 따라, 결과적으로 뼈와 임플란트 간 골 결합력을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 특히, 인산(H_3PO_4) 전해질 상에서 플라즈마 전해산화 처리를 통해 형성된 다공성 산화피막층에 울라스토나이트 코팅층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 임플란트의 경우, 내식성이 두드러지게 증대되며 생체활성이 가장 우수한바, 치과용 임플란트 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도11



(52) CPC특허분류
A61C 8/0087 (2013.01)
A61L 27/06 (2013.01)
A61L 27/50 (2013.01)
H05H 1/24 (2023.08)
H05H 2245/30 (2023.08)
H05H 2245/40 (2021.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711184922
과제번호 2021R1A4A1030243
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 구강조직재생 표면제어 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 조선대학교
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

티타늄계 기재;

상기 티타늄계 기재 표면에 형성된 산화피막층; 및

상기 산화피막층 상에 형성된 울라스토나이트 코팅층을 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 티타늄계 기재는 티타늄 또는 티타늄 합금인 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화피막층은 플라즈마 전해산화(Plasma Electrolytic Oxidation) 처리를 통해 형성되는 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 플라즈마 전해산화는 인산 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트.

청구항 5

a) 티타늄계 기재 표면에 플라즈마 전해산화 처리를 통해 산화피막층을 형성하는 단계; 및

b) 산화피막층이 형성된 티타늄계 기재 표면에 울라스토나이트 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 티타늄계 기재는 티타늄 또는 티타늄 합금인 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 티타늄 합금은 Ti-6Al-4V인 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 플라즈마 전해산화는 인산 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 진행되는 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 혼합 전해질 용액은 아세트산칼슘 26 ~ 27 g/L 및 글리세로인산칼슘 4 ~ 5 g/L을 포함하는 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 울라스토나이트 코팅층은 900℃에서 1~3시간 열처리한 5 ~ 6 ㎛의 입자 크기를 갖는 울라스토나이트 분말을 상온분사공정을 통해 형성시키는 것을 특징으로 하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 생체적합성이 개선된 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 개선된 생체적합성을 가짐에 따라 인체 내에서의 식립 후 골형성 및 골결합을 효과적으로 이끌어낼 수 있는 치과용 임플란트 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 치과용 임플란트 재료로 널리 사용되고 있는 티타늄 합금은 우수한 생체적합성, 내식성, 화학적 안정성 등을 보유하고 있지만, 생체활성이 다소 낮기때문에 인체 내에서의 골결합특성을 높이기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 이러한 연구의 대표적인 예로는 임플란트 표면을 기계적으로 처리하거나 화학적으로 처리하여 높은 조도(surface roughness)를 갖도록 하는 방법, 표면을 PEO(plasma electrolytic oxidization) 처리하여 표면에 높은 조도의 다공성 구조를 생성시키는 방법이 있는데, 시판되는 대부분의 상용 임플란트에 현재 적용되고 있다. 임플란트 표면의 높은 조도는 인체삽입 시 기존 골조직과의 결합력을 향상시키는 면에서 우수한 방법이지만 물리적 결합을 기반으로 하기 때문에 골결합능 향상에는 한계가 있으며, 추가적인 공정과 비용이 증가한다는 문제점을 가지고 있다.

[0003] 한편, 생체불활성 소재 표면의 생체활성을 향상시키기 위한 또 다른 방법으로는 생체활성 물질로 불활성 소재의 표면을 코팅하는 방법이 있는데, 코팅 방법으로는 물리적인 코팅법과 화학적인 코팅법이 주로 사용되고 있다. 이 방법은 임플란트 표면의 생체활성을 크게 향상시킬 수 있지만, 기판과의 코팅층 간 결합력이 낮을 경우 인체 삽입 후 코팅층이 체내로 박리되거나 코팅층이 너무 얇게 형성될 경우 새로운 뼈가 형성되기 전에 녹아 없어질 수 있는데, 이러한 현상이 발생하게 되면 체내 식립된 임플란트가 기존 뼈에 고정되지 않고 외부로 빠져나올 수 있는 단점을 가지고 있다.

[0004] 이러한 배경 하에, 본 발명자는 상기와 같은 문제점을 해결하고 개선된 생체적합성을 가짐에 따라 인체 내에서의 식립 후 골형성 및 골결합을 효과적으로 이끌어낼 수 있는 치과용 임플란트를 개발하고자 하였으며, 그 결과 티타늄 합금 표면에 우선적으로 PEO(plasma electrolytic oxidization) 처리를 행하여 높은 조도의 다공성 구조를 형성시킨 다음, 그 위에 생체활성 소재인 울라스토나이트 코팅층을 상온분사공정을 통해 형성시키는 경우 내식성 및 젖음성이 우수하며, 생체활성이 크게 향상되는 것을 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1737358호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명의 목적은, 생체적합성이 개선된 임플란트를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,

[0009] 본 발명은 티타늄계 기재; 상기 티타늄계 기재 표면에 형성된 산화피막층; 및 상기 산화피막층 상에 형성된 울라스토나이트 코팅층을 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄계 기재는 티타늄 또는 티타늄 합금일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 산화피막층은 플라즈마 전해산화(Plasma Electrolytic Oxidation) 처리를 통해 형성될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 플라즈마 전해산화는 인산 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 수행될 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 a) 티타늄계 기재 표면에 플라즈마 전해산화 처리를 통해 산화피막층을 형성하는 단계; 및 b) 산화피막층이 형성된 티타늄계 기재 표면에 울라스토나이트 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄계 기재는 티타늄 또는 티타늄 합금일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 티타늄 합금은 Ti-6Al-4V일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 플라즈마 전해산화는 인산 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 진행될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 혼합 전해질 용액은 아세트산칼슘 26 ~ 27 g/L 및 글리세로인산칼슘 4 ~ 5 g/L을 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 울라스토나이트 코팅층은 900℃에서 1~3시간 열처리한 5 ~ 6 μm의 입자 크기를 갖는 울라스토나이트 분말을 상온분사공정을 통해 형성시킬 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 생체적합성이 개선된 임플란트는 티타늄계 기재 표면에 다공성 산화피막층 및 울라스토나이트 코팅층이 형성됨으로써 내식성 및 젖음성이 개선되고, 하이드록시아파타이트 입자의 빠른 생성과 표면 석출을 유도함에 따라, 결과적으로 뼈와 임플란트 간 골 결합력을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 특히, 인산(H_3PO_4) 전해질 상에서 플라즈마 전해산화 처리를 통해 형성된 다공성 산화피막층에 울라스토나이트 코팅층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 임플란트의 경우, 내식성이 두드러지게 증대되며 생체활성이 가장 우수한바, 치과용 임플란트 소재로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 Ti-6Al-4V 기판에 울라스토나이트를 상온분사코팅하기 위한 실험 장비 및 공정을 간략하게 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 생체적합성이 개선된 티타늄 합금을 제조하는 과정을 간략하게 보여주는 흐름도이다.

도 3은 열처리 후 울라스토나이트 분말의 미세구조 및 상(phase) 조성을 분석한 결과이다.

도 4는 코팅에 사용된 3종류의 Ti-6Al-4V 기판의 미세구조 및 표면 형상을 전자현미경과 원자힘현미경으로 관찰한 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편).

도 5는 울라스토나이트 코팅을 수행한 Ti-6Al-4V 기판 위 코팅층의 표면 미세구조 및 형상을 전자현미경과 원자힘현미경으로 관찰한 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편).

도 6은 울라스토나이트 코팅을 수행한 Ti-6Al-4V 기판의 내식성을 측정한 결과이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편).

도 7은 울라스토나이트 코팅 전·후의 젖음 형상(Wetting morphology)을 보여주는 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편). 도면의 상단 (a)는 코팅 전 이미지이며, 하단 (b)는 코팅 후 이미지이다.

도 8은 울라스토나이트 코팅을 수행하기 전·후의 Ti-6Al-4V 기판을 생체유사용액(SBF)에 14일간 침적하여 표면 미세구조(x5.0k)를 전자현미경으로 관찰한 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편). 도면의 상단 (a)는 코팅 전 이미지이며, 하단 (b)는 코팅 후 이미지이다.

도 9는 울라스토나이트 코팅을 수행하기 전·후의 Ti-6Al-4V 기판을 생체유사용액(SBF)에 14일간 침적하여 표면 미세구조(x30.0k)를 전자현미경으로 관찰한 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편). 도면의 상단 (a)는 코팅 전 이미지이며, 하단 (b)는 코팅 후 이미지이다.

도 10은 울라스토나이트 코팅을 수행한 Ti-6Al-4V 기판을 생체유사용액(SBF)에 14일간 침적하여 표면 형상을 원자힘현미경으로 관찰한 이미지이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편).

도 11은 울라스토나이트 코팅을 수행한 Ti-6Al-4V 기판을 생체유사용액(SBF)에 14일간 침적 후 코팅층 위에 석출된 새로운 입자들의 조성을 EDS로 분석한 결과이다(A: 단순 연마 시편, B: 인산 전해질 용액에서 PEO 처리 시편, C: 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 PEO 처리 시편).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은 티타늄계 기재; 상기 티타늄계 기재 표면에 형성된 산화피막층; 및 상기 산화피막층 상에 형성된 울라스토나이트 코팅층을 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 생체적합성이 개선된 임플란트는 티타늄계 기재 표면에 산화피막층 및 울라스토나이트 코팅층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는다.

[0023] 본 발명에서 기재(substrate)라 함은 공정을 처리하고자 하는 대상 재료(피가공물) 또는 모재로서, 상기 티타늄계 기재는 티타늄 또는 티타늄 합금일 수 있으며, 바람직하게는 Ti-6Al-4V 일 수 있다.

[0024] 본 발명에서 티타늄계 기재 표면에 형성되는 산화피막층은 플라즈마 전해산화(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) 처리를 통해 이루어질 수 있으며, 플라즈마 전해산화는 비철금속인 알루미늄 및 마그네슘, 티타늄 등에 행하는 전기화학 표면처리 방법으로, 수용액 중 전력을 인가하여 미세 표면아크로 산화층을 형성시키는 기술이다.

[0025] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 플라즈마 전해산화는 인산(H_3PO_4) 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에서 수행될 수 있다.

[0026] 자세하게는, 티타늄계 기재를 인산(H_3PO_4) 전해질; 또는 아세트산칼슘 및 글리세로인산칼슘 혼합 전해질 용액에 침지시키고, 플라즈마 전해산화 장치를 이용 전력을 인가함으로써 티타늄계 기재의 표면에 다공성 산화피막층을 형성할 수 있다.

[0027] 본 발명에서 상기 산화피막층 상에 형성되는 울라스토나이트 코팅층은 상온분사코팅을 통해 이루어질 수 있으며, 상온분사코팅은 세라믹 또는 금속의 미세분말을 상온 진공분위기에서 분사하여 코팅하는 방법으로, 대면적을 단시간에 코팅할 수 있으며 표면의 조도가 매우 거칠어 높은 반응면적을 얻을 수 있는 기술이다. 또한, 상온에서 공정이 이루어지므로 원료 분말의 조성이 코팅층에 완벽하게 재현되는 장점을 가진다.

[0028] 티타늄계 기재 표면에 산화피막층 및 울라스토나이트 코팅층이 순차적으로 적층된 구조를 갖는 본 발명의 임플란트는 티타늄계 기재의 표면조도(surface roughness)를 높이고, 내식성, 젖음성이 우수하여 생체활성이 우수하므로, 생체적합성이 개선된 효과를 갖는다.

[0029] 또한, 본 발명은 a) 티타늄계 기재 표면에 플라즈마 전해산화 처리를 통해 산화피막층을 형성하는 단계; 및 b) 산화피막층이 형성된 티타늄계 기재 표면에 울라스토나이트 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는, 생체적합성이 개선된 임플란트의 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 본 발명의 상기 a) 단계는 티타늄계 기재 표면에 산화피막층을 형성하는 단계로서, 자세하게는 티타늄계 기재를

인산(H_3PO_4) 전해질; 또는 아세트산칼슘(26 ~ 27 g/L) 및 글리세로인산칼슘(4 ~ 5 g/L) 혼합 전해질 용액에 침지시키고, 플라즈마 전해산화 장치를 이용하여 250V 내지 280V의 전압을 2분 30초 내지 3분 30초 동안 인가하는 공정을 통해 다공성 산화피막층을 티타늄계 기재 표면에 형성하는 단계이다.

[0031] 본 발명의 상기 b) 단계는 산화피막층 상(위)에 울라스토나이트 코팅층을 형성하는 단계로서, 자세하게는 상기 a) 단계를 통해 제조된 산화피막층이 형성된 티타늄계 기재 표면에 울라스토나이트 분말을 상온분사공정을 통해 형성시키는 단계이다.

[0032] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 울라스토나이트 분말은 900℃에서 1~3시간 열처리한 5 ~ 6 ㎛의 입자 크기를 갖는 분말일 수 있다. 일반적으로 상온분사코팅 시 분말의 입자크기는 분말의 비중에 따라 다소 다르지만 대체적으로 2~6 ㎛ 정도가 적합한 것으로 알려져 있는바, 본 발명의 열처리를 거친 울라스토나이트 분말은 상온분사공정에 적합한 범위를 갖는다.

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0036] **<실시예>**

[0038] **1. 재료 및 방법**

[0040] **시편 준비**

[0041] 시편은 직경 10 ㎜, 두께 2 ㎜의 디스크 형태였으며, 상용 Ti-6Al-4V 합금(5등급, Timet Co. Ltd., 일본)을 사용하여 제작되었다. 표면 균질화를 위해 모든 시편의 표면은 SiC(sand paper) 연마지를 사용, 220번 부터 2000번까지 순차적으로 연마시켰다.

[0043] **플라즈마 전해산화(PEO) 처리**

[0044] 티타늄 합금의 표면처리에 따른 생체활성도 및 물성을 비교하기 위하여 각기 다른 표면 특성을 갖는 세 종류의 기판을 준비하여 사용하였다. 우선 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 PEO(Plasma Electrolytic Oxidation) 처리를 수행하여 다공성 구조의 산화피막층을 형성시켰는데, 펄스 DC 전원 공급 장치(Keysight Co. Ltd., USA)를 애노드(anode)로 탄소 막대를 캐소드(cathode)으로 사용하여, 이온 도핑용 전해질(인산 전해질; 또는 아세트산칼슘과 글리세로인산칼슘의 혼합 전해질) 용액에 넣어 280V 및 3분 동안 PEO 처리를 수행하였다. 이온 도핑용 전해질은 표 1에 나타낸 조성을 3차 증류수에 용해하여 제조하였으며, 다공성 기판 내 이온의 도핑은 각 전해질 용액의 농도를 달리하여 처리하였다. 기판의 종류는 표 1에 표기한 것처럼 세 가지로 각각 구분하였으며, 표면처리 유무와 도핑이온의 종류에 따라 분류하여 각각 제작하여 실험에 사용하였다.

표 1

[0046] 전해질 조성 및 PEO 처리에 따른 Ti-6Al-4V 합금 기판의 종류

시료	표면 처리	전해질 구성			인가 전압 (V)	처리 시간 (min)
		아세트산칼슘 (g/L)	글리세로인산칼슘 (g/L)	인산 85.0% (mL/L)		
A	단순 연마	-	-	-	-	-
B	1M 인산	-	-	7.52	280	3
C	Ca/P	26.69	4.29	-	280	3

[0048] **울라스토나이트 코팅**

[0049] 먼저, 코팅용으로 사용된 생체활성 세라믹 분말은 상용 울라스토나이트(Wollastonite) 분말을 사용하였으며, 입자 크기가 상온분사공정(RTSP)에 적합하도록 소결로에서 900℃, 2시간 열처리를 승온속도 3 ℃/min로 하여 노냉 후 분말로 사용하였다.

[0050] 상온분사코팅은 도 1과 같은 장비와 공정를 이용하여 진행하였으며, 첫 번째 공정은 우선 울라스토나이트 분말을 에어로졸 챔버에 충전시킨 다음, 600 rpm의 회전으로 진동하면서 질소가스를 5 L/min 속도로 주입하여 분말 에어로졸을 형성시키는 단계인데, 적절한 조건의 분말 열처리로 에어로졸 형성이 양호하게 진행되었다. 두 번째 공정은 에어로졸 상태의 울라스토나이트 입자들을 챔버 간 압력 차를 이용, 빠른 속도로 코팅 챔버내 기판 위로 이동시키는 과정인데, 이를 위하여 코팅하는 동안 코팅 챔버내 압력은 2-3 torr로 유지하였다. 세 번째 공정은 빠른 속도로 코팅 챔버로 이동한 분말 입자가 기판과 충돌하면서 충돌 에너지에 의하여 기판에 집적되는 공정인데, 선행 실험 자료를 기반으로 노즐과 기판 간 분무거리를 5㎜로 제어하였다. 코팅층을 적절한 두께로 조절하기 위하여 코팅을 5회로 설정하여 반복적인 코팅을 실시하여 최종 시편을 제작하였다. 전반적인 실험 공정도 및 상온분사코팅에 대한 공정변수를 도 1 및 2에 나타내었다.

[0052] **내식성 분석**

[0053] 울라스토나이트 코팅층이 형성된 Ti-6Al-4V 합금의 내식성을 조사하기 위하여 정전위차계(FR/VCP, Biologic)를 이용하여 동전위분극곡선을 얻어 분석하였다. 이때 전해액은 ISO 생체실험 규정에 따라 0.9% NaCl용액에서 사용하였으며 주사속도를 1.667 mV/min로 하여, -1500 ~ 1500 mV 의 범위에서 실험을 진행하였으며 작업전극은 본 발명의 시편을, 보조전극은 고밀도탄소전극을, 기준전극은 포화칼로멜 전극을 각각 사용하였다.

[0055] **젖음성 분석**

[0056] 울라스토나이트 코팅층 표면의 젖음성을 알아보고자 코팅 전 시편의 접촉각과, 코팅 후 시편의 접촉각을 각각 측정하여 비교 분석하였다. 각각의 시편 표면에 2ml 주사기로 증류수 0.2ml를 떨어뜨린 후 접촉각 측정기를 이용하여 증류수와 임플란트 시편간의 접촉각을 측정하였다.

[0057] 참고로, 젖음성 평가는 표면의 활성정도를 알아보기 위한 방법으로 임플란트 표면과 물에 대한 접촉각(contact angle)을 측정하는 것이다. 일반적으로 접촉각이 작을수록 표면활성이 높으며 임플란트 표면이 적극적(positive)인 성질을 가짐으로써 임플란트 주위의 골 세포 부착 및 증식이 잘 일어나게 되는 특징이 있다.

[0059] **생체활성도 분석**

[0060] 울라스토나이트 코팅층의 생체활성도 향상을 확인하기 위하여 생체유사용액(stimulated body fluid, SBF) 내에 코팅 시편을 침지시켜 실험관 내(*in vitro*) 시험을 진행하였다. SBF 용액은 증류수에 141 mM NaCl, 4.0 mM KCl, 0.5 mM $MgSO_4$, 1.0 mM $MgCl_2$, 4.2 mM $NaHCO_3$, 5.0 mM $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 2.0 mM KH_2PO_4를 순서대로 용해시키고 25℃에서 pH 6.8로 적정하여 준비하였다. 침적 실험은 SBF 용액 속에 각각의 시편을 담근 후 항온조로 옮겨 진행하였으며, 온도는 36.5±1℃로 제어하였다. 침적은 항온기 내에서 1, 3, 5, 7, 14 일간으로 나누어 진행하였는데, 시험 후 시편을 증류수에 세척한 다음, 전자현미경 분석과 상 조성을 분석하였다. 또한 코팅한 시편과 코팅하지 않은 시편 간의 미세구조, 상 조성 분석을 통해 용해 및 석출에 의한 변화를 고찰하였으며, 이를 통하여 생체활성 향상도 및 SBF 용액 내에서의 용해와 석출도를 시편 상호 간에 비교를 진행하였다.

[0061] 형태학적 미세구조는 전계방사주사전자현미경으로 분석하였으며, 표면 형상(morphology)은 SEM을 이용하여 관찰하였다. 산화피막의 결정상은 X-Ray Diffractometer를 사용하였으며, 화학 조성은 EDS(Energy Dispersive Spectrometer를 이용하여 분석하였다. 시편에 대한 표면거칠기는 AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하여 측정하였다.

[0063] **2. 결과**

[0065] **울라스토나이트 분말의 미세구조, 입도 분포 및 상 분석**

[0066] 상용 울라스토나이트 분말을 구입한 후, 상온분사코팅에 적합한 입도를 갖도록 900℃에서 2시간 열처리를 실시하였으며, 열처리 후 울라스토나이트 분말의 미세구조, 입도 분포 및 상분석한 결과를 도 3에 나타내었다.

[0067] 열처리 과정 중 울라스토나이트 분말 내에서 입자 성장이 진행되어 평균 5.3 ㎛의 입자크기와 넓은 입도분포를 나타내었는데, 1 ㎛ 이하의 입자들도 일부 존재하였다(도 3(a) 참조). 일반적으로 상온분사코팅 시 분말의 입자크기는 분말의 비중에 따라 다소 다르지만 대체적으로 2~6 ㎛ 정도가 적합한 것으로 알려져 있으며, 열처리한 분말의 입자크기는 상온분사공정에 비교적 적합한 범위를 유지하는 것으로 판단되었다. 한편, XRD 회절 분석 결과, 열처리한 울라스토나이트 분말은 대부분 β상을 나타내었으며(도 3(b) 참조), 입자형상은 구입한 상용 분말이 볼밀로 분쇄된 상태인 관계로 불규칙한 괴상 상태가 많았으며, 일부는 막대상, 판상 및 미립자 형태로 존재하였다.

[0069] **PEO 처리 유무 및 도핑 이온의 종류에 따른 시편의 표면 특성**

[0070] 코팅에 사용된 3종류의 Ti-6Al-4V 합금의 미세구조 및 표면 형상을 도 4에 나타내었다. 표면처리 방법에 따라 미세구조 및 표면 형상을 달리하여 나타내었고, 단순 연마 공정만 행한 A 시편 기판의 경우에는 연마에 의한 스크래치가 다수 관찰되었으며, 비교적 표면조도가 낮은 평탄면을 보유하였다. 반면에 인산 전해질 내에서 PEO 처리한 B 시편은 기판 표면 위에 다공성 구조가 발달하여 형성되었고, 미세한 입자들이 둘러싸 형성한 기공의 크기는 약 0.5~1 ㎛ 크기를 나타내었다. 아세트산 칼슘 및 글리세로 칼슘 혼합 전해질 내에서 PEO 처리한 C 시편의 경우, B 시편과 같이 다공성 구조가 형성되었으나 표면이 매끄러우면서도 기공을 둘러싼 물질이 입자 간 구분이 없는 일체화된 상태로 존재하였으며, 형성된 기공의 크기는 약 0.5~1.2 ㎛ 크기를 가지고 있었다.

[0071] A, B, C 시편의 표면거칠기를 AFM 사진으로부터 분석한 결과, Ra 값은 각각 0.07 ㎛, 0.32 ㎛, 0.24 ㎛로 나타났는데, PEO 처리한 시편에서 표면거칠기가 PEO 처리를 하지 않은 시편에 비해 약 3~5배 증가하였다.

[0073] **울라스토나이트 코팅에 따른 시편의 표면 특성**

[0074] 상온분사공정으로 울라스토나이트 코팅을 수행한 후, 기판 위 코팅층의 표면 미세구조 및 형상을 전자현미경과 원자현미경으로 관찰하여 도 5에 나타내었다. 세 종류의 기판 모두에서 울라스토나이트 코팅층이 균질하게 잘 형성되었고, 상층 표면에서는 그물 형태의 구조를 이루면서 입자들이 증착되었다. 각 기판에 형성된 코팅층의 표면거칠기 값을 분석한 결과, 코팅 전 시편 표면과 비교하여 단순 연마한 A 시편에서는 2배 정도 증가하였고, 반면에 PEO 처리한 B 시편에서는 절반 정도로 감소하였고, C 시편에서는 약간 감소하였다. 아마도 B 시편에서는 PEO 처리로 형성된 많은 미세기공이 울라스토나이트 분말의 코팅으로 사라지고, 기판의 요철이 적은 상태에서 상대적으로 평탄한 코팅층이 형성되었기 때문에 표면조도가 크게 감소한 것으로 판단된다.

[0076] **울라스토나이트 코팅에 따른 시편의 내식성 분석**

[0077] 울라스토나이트 코팅층이 형성된 시편의 내식성을 분석하기 위하여 부식실험을 실시하였는데, 그 결과를 도 6에 나타내었다. PEO 처리한 시편에서는 산화물층이 형성되면서 전체적으로 부식전위가 높아졌으며, 이에 따라 부식속도는 느려지는 것을 확인하였다. 또한 부동태화 영역을 분석한 결과, 전위가 증가함에 따라 전류밀도가 일정하게 유지되었는데, 이는 티타늄 표면의 산화막이 안정한 상태로 유지되기 때문이었다. 세 가지 시편에서 나타난 부식 거동을 종합적으로 분석한 결과, B 그래프가 가장 왼쪽에 위치하여 내식성은 B 시편이 가장 우수한 것으로 판단되었다.

[0079] **울라스토나이트 코팅에 따른 시편의 접촉각 분석**

[0080] 3종류의 시편에서 측정한 접촉각의 변화를 도 7에 나타내었다. 울라스토나이트 코팅층을 형성한 결과 세 기판 모두에서 접촉각이 크게 감소하였다. 좀더 구체적으로 살펴보면, 표 2와 같이 단순 연마한 A 시편 기판의 코팅 전 접촉각은 58.48±1.90°였으나 울라스토나이트 코팅층을 형성한 후에는 접촉각이 30.04±2.59°로 크게 감소하였고, 인산에서 PEO 처리한 B 시편은 코팅 전 접촉각이 52.41±3.63°에서 코팅 후 28.22±1.07°로 역시 크게 감소하였다. Ca와 P를 동시에 도핑하여 PEO 처리한 C 시편에서도 접촉각이 코팅 전 44.91±2.84°에서 울라스토나이트 코팅 후에는 24.04±1.16°로 크게 감소하였다.

[0081] 일반적으로 표면거칠기가 증가하면 젖음성이 감소하는 경향이 있는데, 울라스토나이트 코팅층을 형성한 세 시편에서도 표면거칠기가 증가할수록 접촉각이 감소함을 나타내었다. 전체적으로 Ti-6Al-4V 기판 위에 울라스토나이트 코팅층을 형성시킬 경우, 표면거칠기가 대체로 감소하였음에도 불구하고 젖음성은 증가하였는데, 이는 울라스토나이트 소재 자체의 높은 친수성과 젖음성, 그리고 물에 대한 높은 용해도 때문에 나타난 것으로 판단되었다.

표 2

[0083] 울라스토나이트 코팅 전·후의 시편별 접촉각

시료	접촉각(°)	
	코팅 전	코팅 후
A	58.48±1.90	30.04±2.59
B	52.41±3.63	28.22±1.07
C	44.91±2.84	24.04±1.16

[0085] **울라스토나이트 코팅에 따른 시편의 생체활성도 분석**

[0086] 울라스토나이트 코팅층을 갖는 Ti-6Al-4V 기판의 생체활성도를 분석하기 위하여 SBF 용액 내에서 실험관 내(*in vitro*) 시험을 14일간 진행하였다. 코팅공정을 수행하기 전 표면처리 기판과 울라스토나이트 코팅층을 형성한 기판을 동시에 SBF 용액에 침적하여 표면 미세구조 변화를 전자현미경으로 비교하여 관찰하였는데, 침적기간 경과 후 각 기판의 미세구조를 도 8 및 9에 각각 나타내었다. 그 결과 울라스토나이트 코팅을 진행하지 않은 시편의 경우, A 시편에서는 새로운 입자의 석출이 전혀 나타나지 않았다. 다만, B 와 C 시편에서는 부분적으로 하이드록시아파타이트로 추정되는 미립자들이 소량 석출하는 것으로 나타났으나(도 8(a)의 둥근 원안 표시 부분), 석출된 입자들은 수 나노크기의 아주 작은 입자들로 구성되어 있었으며, 그 양도 극히 미미한 것으로 나타났다. 반면에 울라스토나이트 코팅을 진행한 시편에서는 14일 동안 SBF 용액 내 침적에 의하여 모든 시편의 표면 위에 새로운 입자의 석출이 다량 관찰되었다(도 8(b) 및 도 9(b) 참조). 전체적으로 실험관 내(*in vitro*) 시험 동안 새로운 입자의 석출물을 비교하였을 때, 울라스토나이트 코팅층을 갖는 시편에서 석출물의 양과 입자크기가 크게 증가하였다.

[0087] 한편, 코팅층의 표면 형상 변화를 관찰하기 위해 실험관 내(*in vitro*) 시험 후 침적기간 경과 후 AFM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 도 10에서 보이는 바와 같이, B 시편의 경우 코팅층 내 큰 입자들이 침적기간 중 용해되어 크게 감소하였고, 이로 인하여 표면 평탄화가 일부 진행된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 새로운 입자들의 석출에 의한 작은 크기의 입자 형상이 모든 표면에 걸쳐 관찰되었다. C 시편의 경우에는 침적기간 경과 후, 기판의 미세구조와 동일한 다공성 구조가 표면에 다시 나타남을 확인하였다. 이는 용해로 인하여 코팅 전 기판의 형태가 일부 드러난 것으로 판단되었다. 각 시편에서 표면거칠기 변화를 측정한 결과, 입자들의 표면용해에 의해 A 시편에서는 크게 감소한 반면에, B와 C 시편에서는 용해와 재석출로 인하여 거칠기가 증가하는 경향을 나타내었다.

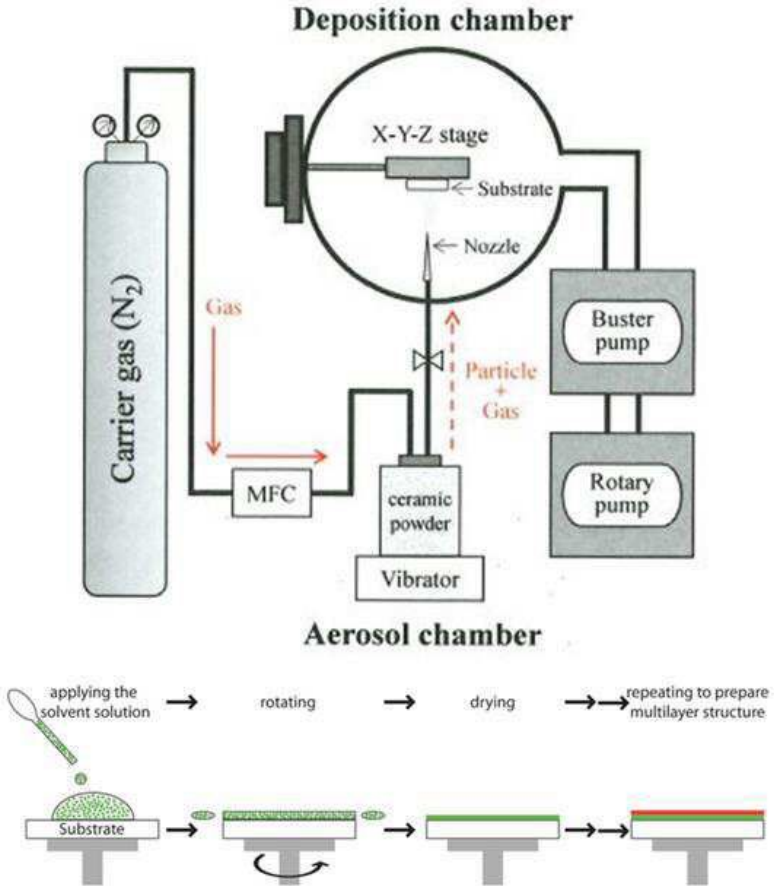
[0088] SBF 용액 내에서 14일간 침적 후, 코팅층 위에 석출된 새로운 입자들의 조성을 분석하기 위하여 EDS로 조성 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 세 가지 기판의 코팅층 표면에서 침적기간 경과 후, 기판 및 코팅층 조성에 없는 P 성분의 피크가 관찰되었는데, 이는 실험관 내(*in vitro*) 시험 동안 울라스토나이트 코팅층 표면에 새로운 하이드록시아파타이트 입자가 다량 석출되기 때문인 것으로 판단되었다. 석출물 입자의 성장이 가장 컸던 B 시편의 표면에서 P의 피크가 가장 크게 증가하였으며, 전체적으로 울라스토나이트 코팅에 의

해 Ti-6Al-4V 합금 기판의 생체활성이 크게 향상된 것으로 판단되었다.

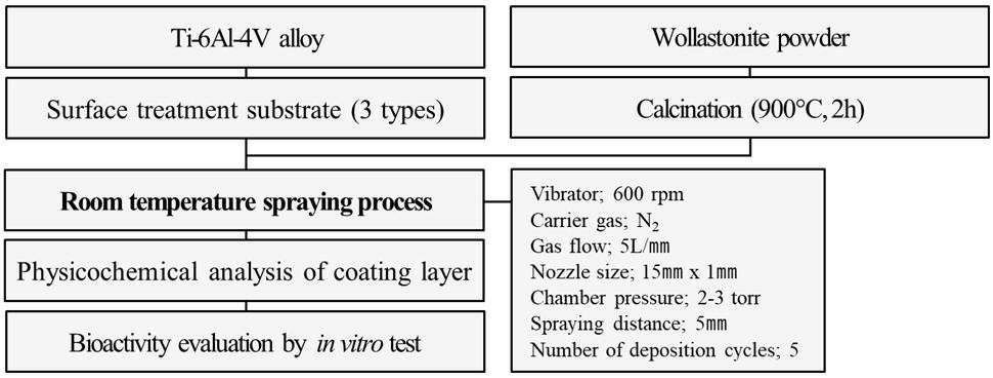
[0090] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

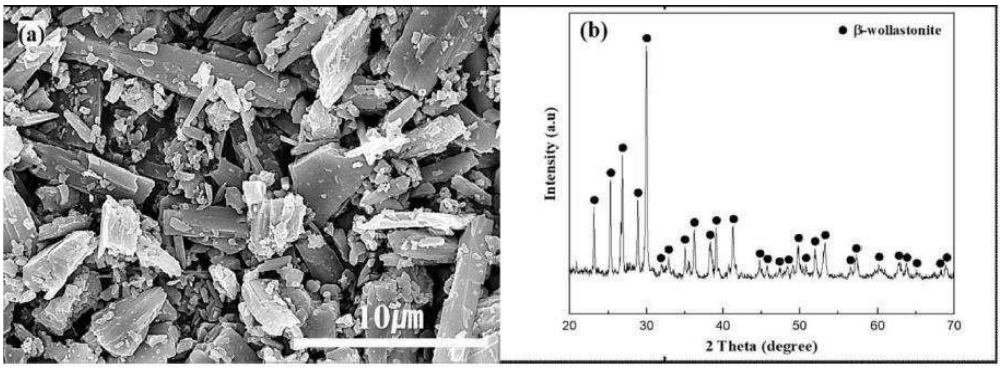
도면1



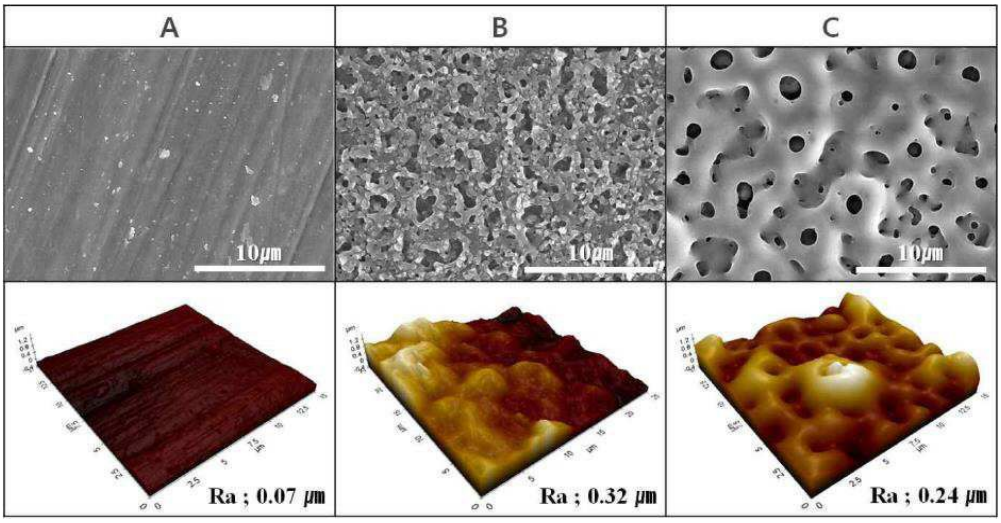
도면2



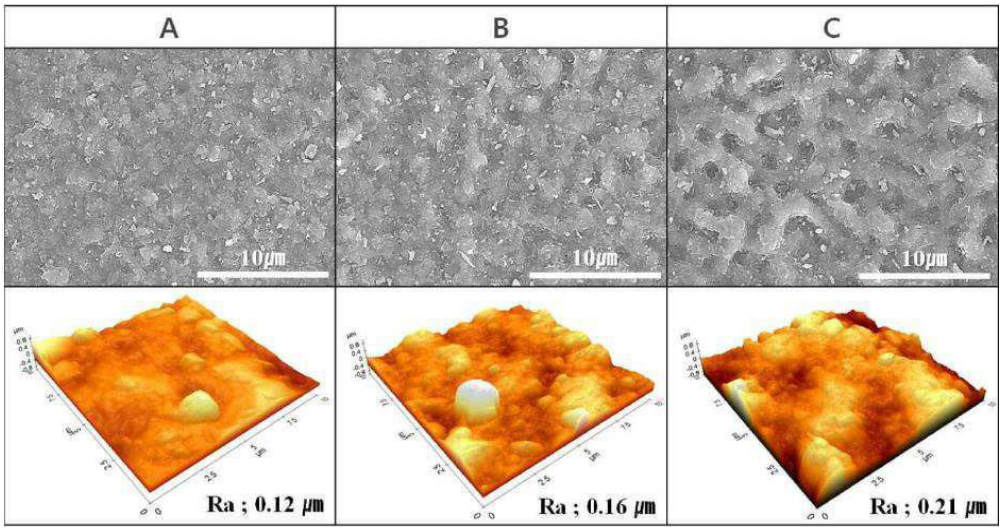
도면3


(a)
10μm
(b)
β-wollastonite
Intensity (a.u)
20
30
40
50
60
70
2 Theta (degree)

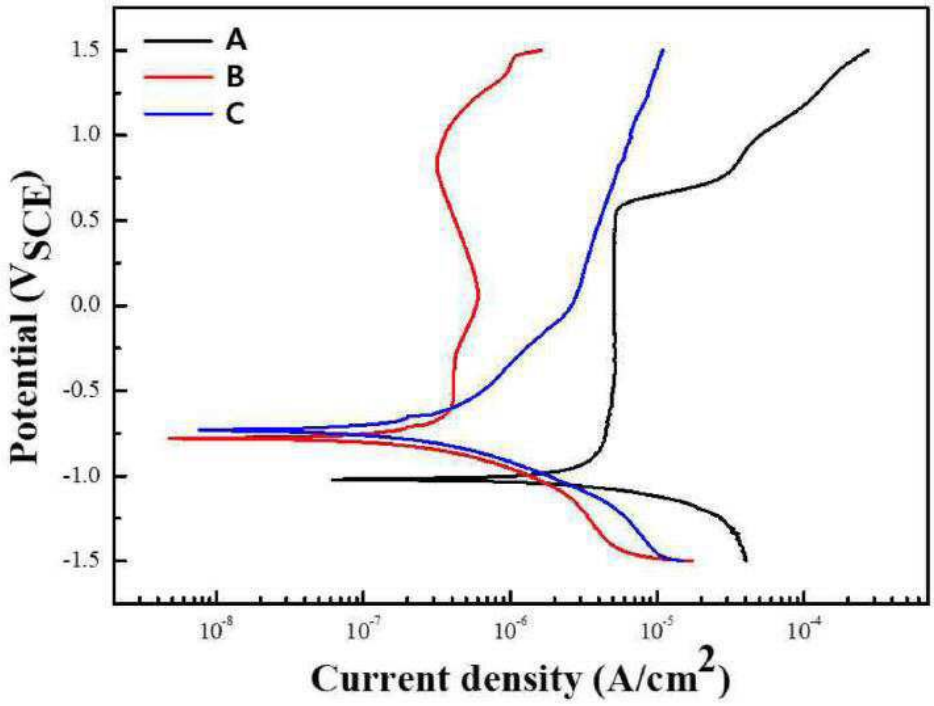
도면4


A
B
C
10μm
10μm
10μm
Ra ; 0.07 μm
Ra ; 0.32 μm
Ra ; 0.24 μm

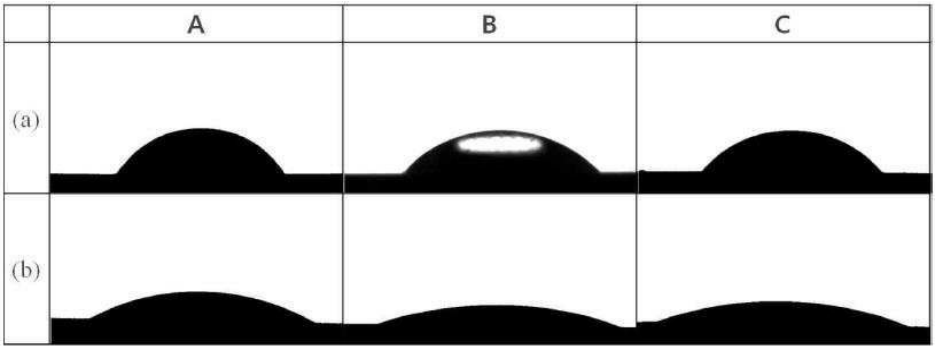
도면5


A
B
C
10μm
10μm
10μm
Ra ; 0.12 μm
Ra ; 0.16 μm
Ra ; 0.21 μm

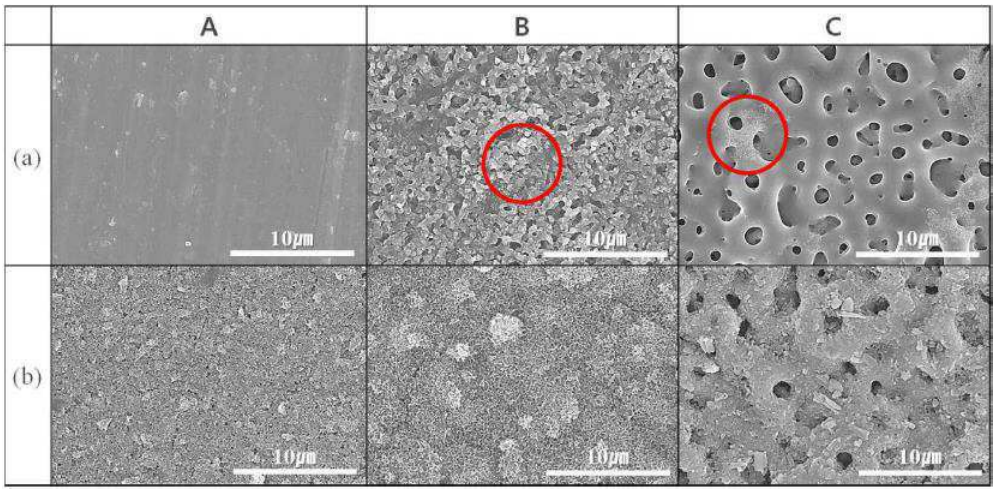
도면6


A
B
C
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
Potential (V_{SCE})
10^{-8}
10^{-7}
10^{-6}
10^{-5}
10^{-4}
Current density (A/cm^2)

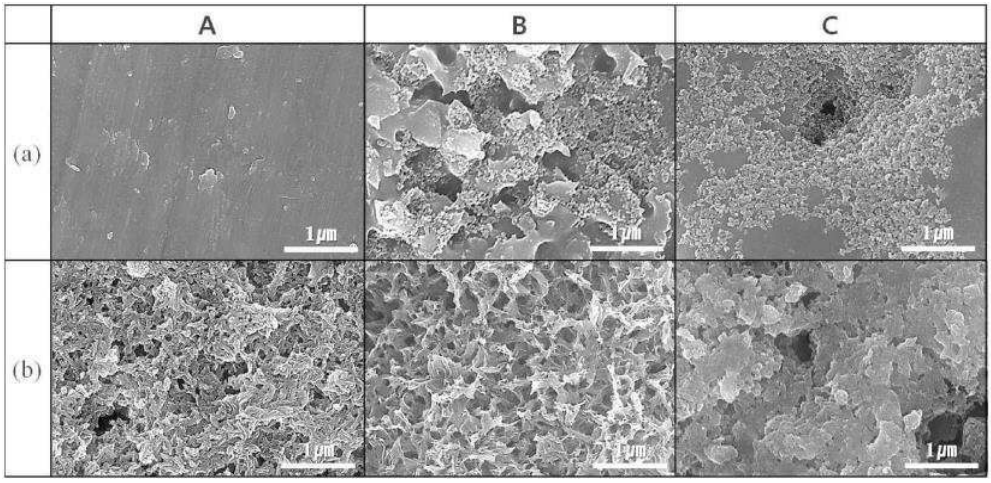
도면7


A
B
C
(a)
(b)

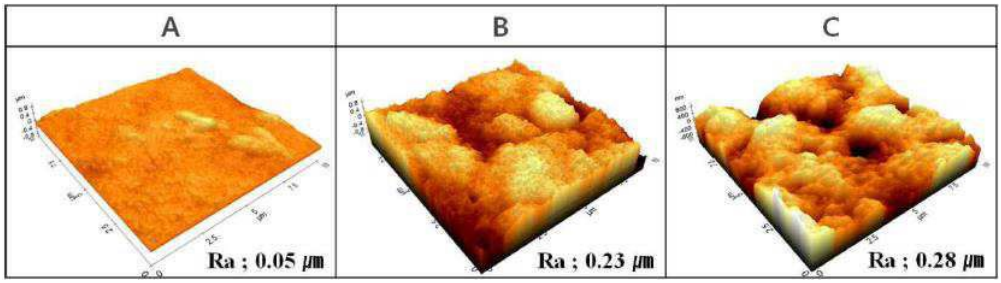
도면8


A
B
C
(a)
(b)
10μm

도면9



도면10



도면11

