



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월22일  
(11) 등록번호 10-1780923  
(24) 등록일자 2017년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C25D 11/26 (2006.01) A61L 27/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-7025813  
(22) 출원일자(국제) 2010년03월29일  
심사청구일자 2015년03월27일  
(85) 번역문제출일자 2011년10월28일  
(65) 공개번호 10-2011-0139303  
(43) 공개일자 2011년12월28일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2010/050531  
(87) 국제공개번호 WO 2010/112908  
국제공개일자 2010년10월07일  
(30) 우선권주장  
0905354.7 2009년03월30일 영국(GB)  
0920314.2 2009년11월20일 영국(GB)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020070018879 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
엑센투스 메디컬 리미티드  
영국 옥스퍼드셔 오엑스11 0디에프 디드코트 하웰  
옥스퍼드 러더퍼드 애브뉴 유닛 2 528.10  
(72) 발명자  
쇼크로스 제임스 티모시  
영국 옥스포드셔 오엑스7 3티엔 찰베리 턱넬 퍼스  
로드 48  
루이스 데이비드 리차드  
영국 옥스포드셔 오엑스14 1엑스에이 어빙턴 알렉  
산더 클로스 26  
터너 앤드류 데렉  
영국 옥스퍼드셔 오엑스14 1엑스알 어빙턴 로이드  
클로스 17  
(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

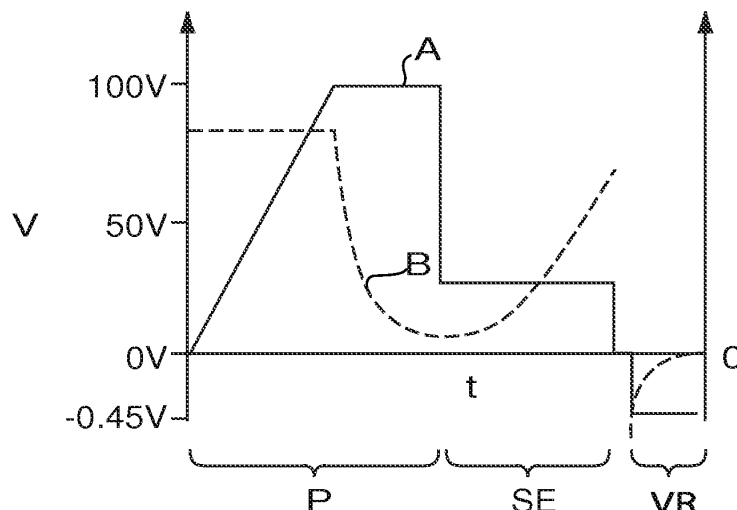
심사관 : 양성지

(54) 발명의 명칭 금속 처리 방법

(57) 요약

금속 물체는, 산성 용액과 접촉한 상기 금속 물체를 양극산화(P, SE)시킨 다음, 상기 양극산화된 금속 물체를 역전압(VR)하에 두어 처리한다. 상기 양극산화는 2단계로 수행하여, 우선 표면 층의 형성으로 패시베이팅(P)시키고, 두 번째로 상기 표면 층에 구멍이들을 형성(SE)한다. 양극산화의 제2 단계(SE)는 제1 단계(P)보다 낮은 전압에서 수행된다. 역전압 단계(VR) 후, 상기 금속 물체를 살생물성 금속 함유 용액과 접촉시킨다. 살생물성 금속은 상기 금속 물체의 표면 내로 흡수되어, 개선된 살생물 특성을 얻을 수 있다. 제2 단계 양극산화(SE)의 보다 낮은 전압으로, 가공 시간이 단축된다.

대표도 - 도2



(56) 선행기술조사문헌

JP2001523527 A\*

US20070187253 A1\*

US05160599 A\*

WO2009044203 A1

US5500106 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속 물체(metal object)에 표면 층을 형성하기 위한 금속 물체의 처리 방법으로서,

상기 표면층은 상기 금속 물체와 일체화되고, 또한 상기 표면층은 살생물성 물질을 포함하고,

상기 방법은,

(a) 상기 금속 물체(이는 상기 표면 층에 대한 기판을 제공하기 위한 것이다)를 양극산화용 전해질(anodising electrolyte)과 접촉시키고, 상기 금속 물체에 양극산화 전압을 인가하여 상기 금속 물체 위에 양극산화된 일체형 표면 층(anodised integral surface layer)을 형성함으로써 상기 금속을 패시베이팅(passivating)시키는 단계,

(b) 양극산화 전압의 인가를 지속하여 상기 일체형 표면 층을 거쳐 상기 기판 내로 구덩이(pit)들을 생성시키는 단계,

(c) 전해질 또는 용액과 접촉시키는 전기화학적 또는 화학적 환원에 의해 상기 표면 층에 수화 금속 산화물을 생성하는 단계,

(d) 단계(c)의 상기 전해질 또는 상기 용액으로부터, 단계(c)로부터 수득한 상기 양극산화된 금속 물체를 제거하거나 분리하는 단계, 및

(e) 상기 양극산화된 금속 물체를 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜, 상기 살생물성 물질을 상기 표면 층 내로 혼입시키는 단계를 포함하며,

상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 상기 패시베이팅 단계(a) 동안 인가된 최대 전압보다 작고, 상기 전압이 15 내지 85V이고,

단계(a) 및 단계(b)에서의 양극산화에 사용된 전하량이 0.5 내지 10coulomb/cm<sup>2</sup>의 범위인, 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 20 내지 75V인, 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 20 내지 60V인, 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 25 내지 50V인, 방법.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 30V인, 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 단계(a) 및 단계(b)에서의 양극산화가 60분 이하의 총 시간 내에 수행되는, 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 패시베이팅 단계(a)에서 인가되는 전압이 5V/s 이하로 증가되는, 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 패시베이팅 단계(a)에서 인가되는 전압이 단계적으로 증가되는, 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 다중 패시베이팅 단계들(a)을 포함하는, 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 패시베이팅 단계(a)에서 전압이, 최대 전압으로 상승하기 전에, 50V 미만의 값으로 1 내지 20분의 기간 동안 유지되는, 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전압이, 최대 전압으로 상승하기 전에, 3 내지 35V의 값으로 2 내지 5분의 기간 동안 유지되는, 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 패시베이팅 단계(a)에서 전압이 50V 미만의 값으로 상승되고, 이어서, 최대 전압으로 상승하기 전에, 0으로 강하되는, 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 최대 패시베이팅 전압이 30 내지 2000V의 범위로부터 선택되는, 방법.

#### 청구항 14

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 단계(c)에서 상기 수화 금속 산화물이, 전기화학적 환원에 의해, 상기 금속 물체로의 부전압의 인가에 의해, 생성되며, 상기 부전압을 300초 미만의 시간 동안 인가하는, 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 양극산화용 전해질을 상기 패시베이팅 단계(a) 동안 교반하고/하거나, 상기 금속 물체의 상기 표면에 대한 상기 전해질의 이동이 상기 구덩이 생성 단계(b) 동안에는 방지되는, 방법.

### 발명의 설명

### 발명의 내용

- [0001] 본 발명은 금속 물체(metal object)에 살생물 특성을 제공하는, 금속 물체의 처리 방법에 관한 것이다. 특히, 배타적이지는 않지만, 본 발명은 금속 물체가 신체와 접촉하는 경우 자극 또는 감염 위험의 감소를 제공하는, 처리된 금속 물체에 관한 것이다.
- [0002] 금속 물체는 이식편(implant)이 사용되는 다수의 상황에서, 예를 들면 수술시에 신체와 접촉하며, 상기 이식편은 신체 조직으로 삽입되어, 이는 연질 또는 경질 조직이 된다. 예를 들면, 골 암 치료의 경우, 암 골 조직을 제거하고, 보철 금속 이식편을, 제거된 상기 골 부분의 대체에 사용된다. 이식편은 또한 관절(예: 고관절)의 골의 몇몇 또는 전체를 대체하는 데에 사용하며, 또한 치과 및 악골안면 수술과 같은 기타 분야에서도 사용한다. 이식편 및 의료 기구(medical device)는 또한 절단술 또는 외상의 경우에 사용할 수 있고, 이러한 장치는 경피성(percutaneous/transcutaneous)일 수 있다. 선행(및 기타) 용도들을 위한 이식편은 티탄 금속 또는 티탄 합금으로 제조될 수 있다. 티탄 금속 및 티탄 합금은 생체적합성이고, 비교적 강하고 비교적 경량이다.
- [0003] 추가로, 금속은 장신구의 경우 신체와 접촉한다. 많은 장신구는 금속 합금으로 제조되지만, 이는 발한시 수분

과 반응하는 성분을 함유할 수 있다. 또한, 발한시 클로라이드 이온의 존재로 인하여 상기 금속 합금의 구덩이 형성이 발생할 수 있고, 이는, 상기 금속 합금이 상처난 피부와 접촉하는 경우, 박테리아를 축적시키는, 박테리아를 위한 자리(seat)를 생성하여 이후 피부 감염을 발생시킬 수 있다. 신체를 천공한 장신구 뿐만 아니라 착용자가 민감성 피부인 경우 피부에 접한 장신구에 대해서도, 자극 및 감염이 발생할 수 있다.

[0004] 의료 및 장신구 분야 둘 다에서 알 수 있는 바와 같이, 신체 조직과 접촉하는 금속의 사용은, 감염이 도입되거나 감염이 발생할 위험이 있다. 두 분야 모두에서, 금속성 은이 상기 금속 위로 전기도금될 수 있는 것으로 제안되어 왔다. 은은 살생물 특성을 갖는 것으로 공지되어 있으며, 상기 은은 피검체에 독성 효과를 유발하지 않고 감염을 제어한다. 그러나, 이러한 피막은, 체액으로부터의 부식으로 인하여 언더컷(undercut)될 수 있어, 상기 피막이 상기 금속으로부터 분리되고, 이는 증가된 마모성을 유도할 수 있으며, 은을 함유하는 분리된 입자로부터 조직 손상을 유발할 수 있다.

[0005] 본 발명은, 감염의 위험을 감소시킬 수 있는, 내구성(hardwearing)이면서 살생물 특성을 갖는 양극산화된(anodised) 금속 물체를 제공함으로써 선행 기술과 관련된 문제점들을 극복하려는 것이다. 본 발명은 또한 생물막(biofilm) 형성의 방지에 사용될 수도 있다. 본 발명은 의료 분야, 장신구 및 금속이 신체와 접촉할 수 있는 기타 영역, 예를 들면, 개인이 펜, 핸들링 커트러리(handling cutlery) 또는 기타 가정용 또는 산업용 제품을 사용하거나 안경을 착용하고 있는 경우의 기타 영역들을 포함하는 다수의 기술 영역에서 적용성을 가지며, 본 발명은 감염 위험이 최소화될 필요가 있는 건강관리 산업에 대한 추가의 적용성을 가질 수 있다. 사실상 본 발명은 본 발명의 방법에 따라 양극산화된 금속 제품이 피부 또는 신체 조직과 접촉하는 모든 영역에서 적용성을 가지며; 특히 본 발명은 티탄과 같은 금속, 또는 기타 밸브 금속(valve metal), 예를 들면, 니오브, 탄탈 또는 지르코늄 또는 이들의 합금으로 형성된 금속 제품, 및 또한 이러한 금속 또는 이들의 합금으로 도금되거나 피복되는 것에 적용 가능하다. 본 발명은 또한 예를 들면, I형, II형 또는 III형 양극산화에 의해 이미 양극산화된 금속 제품에 대한 적용성을 갖는다.

[0006] 본 발명의 제1 측면에 따라, 금속 물체에 표면 층을 형성하기 위한 금속 물체의 처리 방법으로서, 상기 표면층은 상기 금속 물체와 일체화되고, 또한 상기 표면층은 살생물성 물질을 포함하고, 상기 방법은,

[0007] (a) 상기 금속 물체(이는 상기 표면 층에 대한 기판을 제공하기 위한 것이다)를 양극산화용 전해질(anodising electrolyte)과 접촉시키고, 상기 금속에 양극산화 전압을 인가하여 상기 금속 물체 위에 양극산화된 일체형 표면 층(anodised integral surface layer)을 형성함으로써 상기 금속을 패시베이팅(passivating)시키는 단계,

[0008] (b) 양극산화 전압의 인가를 지속하여 상기 일체형 표면 층을 거쳐 상기 기판 내로 구덩이(pit)들을 생성시키는 단계,

[0009] (c) 전해질 또는 용액과 접촉시키는 전기화학적 또는 화학적 환원에 의해 상기 표면 층에 수화 금속 산화물을 생성하는 단계,

[0010] (d) 단계(c)의 상기 전해질 또는 상기 용액으로부터, 단계(c)로부터 수득한 상기 양극산화된 금속 물체를 제거하거나 분리하는 단계, 및

[0011] (e) 상기 양극산화된 금속 물체를 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜, 상기 살생물성 물질을 상기 표면 층 내로 혼입시키는 단계를 포함하며,

[0012] 상기 구덩이 형성 단계(b)에서의 전압이 상기 패시베이팅 단계(a) 동안 인가된 최대 전압보다 작은, 방법을 제공한다.

[0013] 제1 선택으로서, 환원 단계인 단계(c)는, 단계(a) 및 (b) 동안 양극산화된 금속 물체에 부전압(negative voltage)을 인가하는 한편, 상기 금속 물체는 양극산화용 전해질과 접촉한 상태로 잔존시킴을 포함한다. 제2 선택으로서, 단계(a) 및 (b) 동안 양극산화된 금속 물체는 티탄 또는 기판 금속의 환원성 가용성 염을 함유하는 전해질 용액과 접촉시키고 부전압하에 처리하여 전기화학적 환원을 발생시킬 수 있다. 단계(c)에 대한 제3의 선택으로서, 전기화학적 환원을 수행하는 대신, 상기 금속 물체는 단계(a) 및 (b) 후에 화학적 환원제와 접촉시킬 수 있다.

[0014] 단계(a) 및 (b)에서의 양극산화 후, 표면 구덩이들 내에 함유된 용액이 기판 금속의 퍼옥시 양이온성 착체를 함유하는 것으로 사료된다. 상기 착체는 위에서 기재된 단계(c)에 대한 제1 선택으로서, 한정된 용해도를 갖는 수화 금속 산화물로 전기화학적으로 환원될 수 있다. 상기 착체는 단계(c)에 대한 제3 선택으로서, 유사하게 화학적으로 환원될 수 있다. 단계(c)에 대한 제2 선택에서, 구덩이들에 잔존하는 착체에 의존하기 보다는, 퍼

옥시 양이온성 착체, 바람직하게는 구덩이들 내에서 전기화학적으로 수화 티타니아로 환원될 수 있는, 퍼옥시티타닐을 함유하는 전해질 용액이 제공된다.

- [0015] 전기화학적 환원용 외부 전원을 사용하는 대신, 상기 금속 물체는, 상기 금속 물체를 전기적으로 부식성 금속, 예를 들면, 철 또는 강의 전극에 전기적으로 연결시켜 네거티브(negative)로 만들 수 있으며; 상기 금속 물체는, 상기 금속 물체와 동일한 전해질, 또는 염다리 또는 이온 선택적 막을 통한 이온 연결을 갖는 개별적인 전해질에 침지시킬 수 있다. 상기 부식성 금속 전극은 바람직하게는 부식하여, 상기 금속 물체의 표면에서 전기화학적 환원을 발생시킨다.
- [0016] 역시 수화 금속 산화물이 생성되는, 화학적 환원(단계(c)에 대한 제3의 선택)의 경우, 상기 화학적 환원제는 아황산나트륨, (염화 또는 황산)제1철 염, 아질산나트륨, 브롬화칼륨 또는 요오드화칼륨, 또는 붕수소화나트륨 또는 하이드라진 중의 하나 이상으로부터 선택될 수 있다. 염화제1 주석 또는 황산제1 주석, 염화제1 크롬 또는 황산제1 크롬, 또는 황산바나듐(vanadous sulphate)이 적합한 조건하에 사용될 수 있지만, 이들은 생성된 수화 티타니아 상에 흡착될 수 있는 다가 잔류물들(polyvalent residues)로 인한 단점을 갖는다.
- [0017] 어떠한 선택이 상기 환원 단계, 단계(c)에 대해 선택될지라도, 표면적이 큰 수화 금속 산화물이 형성된다. 큰 표면적은, 살생물성 물질로서 사용될 수 있는 물질(예를 들면, 은)과의 이온 교환의 증가를 허용한다. 몇몇 환경하에, 사용된 전해질에 따라, 상기 수화 금속 산화물은 인산염과 결합할 수 있고, 이는 유사한 이온 교환 특성들을 갖는다.
- [0018] 상기 양극산화는 패시베이팅의 초기 공정, 즉 산화물의 표면 필름을 성장시킴을 포함하는 단계(a) 및, 이어서 상기 표면 필름을 통하여 상기 기판 금속으로 형성된 구덩이들을 형성하는 단계(b)를 갖는 2단계 공정이다.
- [0019] 양극산화 동안 인가된 최대 전압은 패시브 옥사이드 필름의 두께를 결정한다. 보다 낮은 전압이 인가되면 후속적으로 필름 두께에 영향을 미치지 않을 수 있다. 최대 전압은 2000V로 높을 수 있지만, 보다 통상적으로는 30 내지 150V, 예를 들면, 100V일 수 있다.
- [0020] 단계(a)의 패시베이팅 동안의 전압은, 시간의 경과에 따라 선형적으로 한계 값까지 증가하는 전압으로서, 또는 최대 한계치까지의 계단형 전압으로서 인가될 수 있다. 또한, 다중 패시베이팅이 사용될 수 있는 것으로도 파악되며, 여기서 전압은 반복적으로 인가되어, 구덩이 형성을 위한 금속 표면을 제조한다. 이러한 상이한 타입의 인가 전압은 모두 전압 인가의 정의 내에 속한다.
- [0021] 단계(b) 동안 인가되는 전압은 보다 낮은 값으로 감소된다. 놀랍게도, 이는 구덩이 발달 속도 및 발달 범위 둘 다를 증가시키는 효과를 갖는다. 바람직하게는, 구덩이 형성 단계(b) 동안 인가되는 전압은 15 내지 85V, 예를 들면, 15 내지 80V, 예를 들면, 20V, 30V 또는 75V이다. 바람직하게는, 상기 전압은 25 내지 60V, 예를 들면, 25V 또는 30V이다.
- [0022] 바람직하게는, 단계(d)에서, 상기 금속 물체는 린싱하여, 선행 단계 이후에 상기 표면에 잔존하는 임의의 전해질 또는 용액을 제거한다. 상기 린싱은 물 또는 임의의 적합한 용매를 사용할 수 있다. 이어서, 단계(e)에서, 바람직하게는 금속 이온 형태인, 상기 살생물성 물질 함유 용액과 접촉시켜, 상기 금속 물체 위의 표면 층 내로의 살생물성 물질의 혼입을 최대화시킨다.
- [0023] 단계(a) 및 (b)의 양극산화 공정 동안, 정전압(positive voltage)이 상기 금속에 인가된다. 단계(c)가 전기화학적 환원을 사용하는 경우, 단계(c) 동안 전압은 반대 의미에서 상기 금속에 인가, 즉 역전되며, 이는 본 명세서에서 단계(c)와 관련하여 언급된 부전압이다. 상기 전압 역전은, 상기 구덩이들을 생성하는 데 사용된 단계(b)의 종료 후에 발생한다. 상기 구덩이들은, 상기 살생물성 물질을 저장할 수 있는 웰(well) 또는 저장소를 구성한다. 양극산화 및 후속적인 단계의 결과, 상기 금속 물체는, 경질 외부 표면으로부터 성장한 양극산화된 층으로부터 형성되고, 상기 층 또는 필름에 걸쳐, 은 이온과 같은 살생물성 물질의 추가의 이온을 흡수할 수 있는 구덩이들이 존재하는 경질 외부 표면(이는 통상적으로 Ag ~0.3 내지  $1.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 를 흡수할 수 있음)을 갖는다. 상기 살생물성 물질을 수용하는 구덩이들 내에 함유된 매트릭스는, 보다 큰 이온 교환 수용량을 갖고, 상기 경질 양극산화된 표면에 비해 비교적 연질이고 다공성일 수 있어, 상기 금속 물체는 증대된 은 이온 저장 수용량과 보다 경질인 양극산화된 표면의 성질들을 조합할 수 있다.
- [0024] 상기 살생물성 물질은 살생물성 금속을 포함할 수 있으며, 특히, 상기 살생물성 금속은 은일 수 있거나 은을 포함할 수 있지만, 기타 금속, 예를 들면, 구리와 은의 조합이 은에 추가하여 사용되거나 또는 은에 대한 대체물로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 살생물성 물질(예: 금속, 예를 들면, 은)은 이온 형태로 단계(e)의 용액에 제공된다. 콜로이드형 살생물성 물질이 대안적으로 사용될 수 있으며, 예를 들면, 영양분을 신체의 부



위로 방출할 수도 있는 단백질 콜로이드가 수화 티타니아 표면에서 흡착될 수 있는 것으로 파악되며, 이는 상기 이식편이 위치한 신체의 치유를 조력할 수 있다.

[0025] 단계(a)에서의 정전압은 30 내지 200V의 범위일 수 있지만, 통상적으로 30 내지 150V의 범위이고; 이는 봉산리 틱과 같은 높은 항복 전위(breakdown potential)를 갖는 전해질 중에서는 750V 또는 2000V 이하일 수 있다. 유용한 것으로 고려되는 전압은, 예를 들면, 35V, 100V, 150V 또는 200V이고, 이는 이식편 분야에서 특히 유용하다. 목적하는 두께, 경도 및 색상을 갖는 패시브 층의 성장 후(단계(a)), 단계(b)에서 구덩이들은 개별적인 단계로서 보다 낮은 전위에서 동일하거나 상이한 전해질 중의, 예를 들면, 30V에서 2.1M  $\text{HPO}_4$  중의 표면에서 성장할 수 있으며, 이어서 동일 반응계 내에서 수화 티타니아를 형성하는 환원 단계(단계(c)), 린싱(단계(d)) 및 살생물성 물질의 혼입(단계(e))이 후속된다.

[0026] 전기화학적 환원 동안의 부전압의 크기는 바람직하게는, 상기 용매의 전기분해를 발생시키기에 불충분하도록 유지되거나 조절된다. 상기 부전압의 크기는 환원 전류의 세기에 영향을 미치므로, 상기 크기는 표면의 흡착 수용량에 영향을 미치고; 통과된 전기 전하는, 흡착제 매트릭스의 생성, 및 이에 따른 금속 물체의 표면에 후속적으로 혼입될 수 있는 살생물성 물질(예: 금속, 예를 들면, 은)의 양과 직접 연관된다. 상기 부전압의 세기가 지나치게 낮은 경우, 후속적으로 혼입된 살생물성 금속의 양은 살생물 특성의 목적하는 수준을 제공하기에 불충분할 수 있지만; 보다 장시간 동안 상기 공정을 수행하면, 통과된 환원 전하의 증가에 의해 낮은 전압이 보상될 수 있다. 이는, 살생물/정균 효과를 생성하는 데 필요한 상기 처리된 물체 중에 살생물성 물질의 수준을 생성하는 부전압을 제공하려는 의도이고, 이는 상업적으로 허용 가능한 시간 프레임 내에 있지 않다. 상기 용매의 전기분해를 발생시키지 않는 부전압의 세기를 측정하는 한편, 목적하는 양의 살생물성 금속을, 환원 전류의 모니터링에 의해 상기 금속 물체의 표면으로 후속적으로 혼입되도록 하는 것이 가능하다.

[0027] 상기 부전압은 상기 금속 물체를 통과하는 전류가 목적하는 흡착 수용량의 발생에 충분한 전하의 통로를 발생시킬 때까지 적어도 인가될 수 있다. 통상적으로, 부전압의 인가 동안 전류는 강해지고, 전압은 바람직하게는, 이러한 전류가 현저히, 예를 들면 피크 전류의 20% 아래로 떨어질 때까지 인가한다. 통상적으로 이는 단지 2분이 소요될 수 있다. 또한, 전류는 실질적으로 0으로 강해질 수 있다. 통상적으로, 환원 전류 밀도의 초기 값은 0.05 내지 2.0mA/cm<sup>2</sup>의 범위이다. 전류가 적합하게 낮은 값으로 떨어질 때까지 부전압이 인가되는 데 걸리는 시간은 300초 미만일 수 있고, 120초에 불과할 수 있다. 예를 들면, 티탄을 포함하는 의료용 이식편의 경우, 인산의 몰농도가 2.1M이면, 부전압은 Ag/AgCl 표준 기준 전극에 대해 -0.2 내지 -0.7V의 범위일 수 있다. 이러한 전압 범위는 수 용매(water solvent)의 전기분해를 피하는 것이고, 이는 -0.7V 미만의 전압에서 발생한다.

[0028] 상기 금속 물체의 금속은 티탄을 포함할 수 있거나, 니오브, 탄탈 또는 지르코늄, 또는 이러한 금속을 포함하는 합금을 포함할 수 있다. 상기 금속 물체의 금속은 기타 금속들을 포함할 수 있고, 예를 들면, 상기 물체는 티탄 또는 기타 밸브 금속 또는 이들의 합금과 같은 금속으로 도금되거나 피복된 스테인리스 스틸일 수 있다. 본 발명은 또한, 예를 들면 I형, II형 또는 III형 양극산화에 의해 이미 양극산화된 금속 제품에 대한 용도를 갖는다. 상기 금속 물체의 금속은 레이저 소결을 사용하여 제조된 것과 같은 다공성 구조 형태일 수 있다. 본 발명은 또한 소결 비드 구조물, 및 티탄 또는 기타 밸브 금속의 기타 다공성 형태에도 적용 가능하다.

[0029] 상기 금속 물체는 초기에 연마하여 매우 평활한 표면을 제공할 수 있다. 티탄 합금은 아세트산 또는 질산과 불산의 혼합물을 사용하여 전기 연마시킬 수 있다. 또는, 상기 물질은 일렉트로리니싱(electrofinishing)이라고 할 수 있는, 애노드성 패시베이팅과 기계적 연마의 조합으로 처리하며, 상기 공정은 표면 조도를 보호하는 산화물을 제거하며, 이 시점에서 상기 표면은 이어서 전기화학적으로 재-패시베이팅되어, 경면-평활성 피니쉬를 생성한다. 황산과 혼합된 질산, 수산화나트륨, 인산나트륨, 아세트산, 또는 질산나트륨과 혼합된 수산화나트륨을 포함하는, 다양한 전해질이 이러한 목적에 적합하다. 그릿 블라스팅(grit blasting) 또는 쇼트 블라스팅(shot blasting) 또는 쇼트 피닝(shot peening)과 같은 기술이 또한 상기 표면의 제조에 사용될 수 있다(예를 들면, 살생물성 이온 부하 후 플라스마 분무에 의한 수산화인회석의 후속적인 적용을 위해, 국소화된 골 부착을 자극하기 위해). 또한, 상기 표면은 티탄으로 분무 피복되어 거친 표면이 제공될 수 있다.

[0030] 상기 금속 물체의 표면의 연마 또는 기타 처리 후에, 위에서 기재한 바와 같이 표면 개질 또는 전환이 수행될 수 있다. (예를 들면, 인산 전해질 사용시) 몇몇 인산염을 포함할 수 있는 금속 산화물 물질의 층이, 양극산화 및 이후의 적합한 전해질 중에서의 환원에 의해 형성된다. 살생물성 금속 화학종, 예를 들면, 이온은 이어서 후속적인 단계에서, 양극산화 금속 표면을 살생물성 물질 함유 용액으로 처리함으로써, 산화물 및/또는 인산염 층으로 흡수되거나 흡착될 수 있다. 상기 용액 중의 상기 살생물성 금속 화학종은 이온, 예를 들면, 은 이온 (또는  $\text{Cu}^{++}$ )의 형태일 수 있고, 상기 이온은 이온 교환에 의해 산화물 및/또는 인산염 층으로 흡수/흡착될 수 있

다. 팔라듐, 백금 또는 루테튬의 양이온도 유사한 방법으로 흡수될 수 있었다. 필요한 경우, 산화물 또는 인산염 층 내에서, 침착된 은, 백금 또는 팔라듐 이온은 이어서 금속으로 전환될 수 있거나, 침착된 루테튬 이온은 불용성  $\text{RuO}_2$ 로 전환될 수 있으며, 이러한 반응은 화학적으로 또는 전기화학적으로 또는 광에 의해 수행된다.

[0031] 상기 양극산화용 전해질은 바람직하게는 용매 중의 목적하는 pH의 희석 용액으로서 인산을 포함한다. 상기 용매는 물을 포함할 수 있다. 황산, 인산 염 용액 또는 아세트산과 같은 기타 전해질이 사용될 수 있다. 수산화나트륨과 같은 알칼리성 전해질도 사용될 수 있다. 상기 전해질은 희석된 형태, 예를 들면, 2.1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  또는 0.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 인 것이 바람직하다.

[0032] 국소적 가열 효과를 최소화시키기 위해, 고전류가 유동하는 경우, 패시베이팅 단계(a) 동안 약한 교반이 바람직할 수 있다. 이는 단일 품목 뿐만 아니라 동시에 처리되는 유닛들의 그룹에 걸쳐서도 공정 균일성을 개선시키는 데 유리하다. 바람직하게는, 상기 금속 물체의 표면에 대한 전해질의 이동 또는 순환은, 미시적 구멍이들인 상기 표면 층(b)을 거쳐 형성되는 기간 동안(단계(b))에는 억제되거나 방지된다. 따라서 구멍이 성장 단계(b) 동안은, 상기 전해질의 교반이 수행되지 않는 것이 바람직하고/하거나, 전해질 이동을 방지하거나 감소시키는 데 배플 또는 첨가제(예를 들면, 전해질의 점도를 증가시키는 겔화제)와 같은 수단이 사용될 수 있다. 단계(b) 동안 상기 전해질이 상기 금속 물체의 표면에 대해 이동되거나 순환되지 않는 경우, 증가된 수준의 수화 금속 산화물(예: 수화 산화티탄)이 후속적으로 형성되고, 상기 금속 물체가 사용되는 경우, 독성 효과를 발생시키지 않고도 더 높은 수준의 살생물성 금속이 수득된 양극산화된 표면 내로 혼입될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0033] 상기 인산은 농도가 0.01 내지 5.0M, 통상적으로 0.1 내지 3.0M의 범위, 특히 2.0M일 수 있다. 바람직하게는, 상기 산성 전해질의 pH는  $0.5 < \text{pH} < 2.0$ , 보다 이상적으로는  $0.75 < \text{pH} < 1.75$ 의 범위 내로 유지되어야 한다.

[0034] 알칼리성 전해질이 사용되는 경우, pH는 바람직하게는 9 초과, 보다 통상적으로 pH는 10 내지 14의 범위이다. 상기 알칼리성 전해질은  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 와 같은 인산염일 수 있거나, 수산화나트륨  $\text{NaOH}$ 일 수 있다.

[0035] 인산, 황산 또는 아세트산 대신 기타 금속 기관 또는 양극산화용 전해질이 사용되는 예에서, 부(역)전압의 세기는 pH의 변화 또는 심지어 온도의 변화와 같은 인자로 인하여 목적하는 효과를 제공하기 위해 조절될 필요가 있을 수 있다.

[0036] 상기 금속 물체의 기하 표면적은 통상적인 수단에 의해, 예를 들면, 처리되는 품목의 기하 모델과 조합된 표준 측정 장치, 예를 들면, 캘리퍼, 마이크로미터 및 자(ruler)를 사용하여, 예를 들면, 컴퓨터 이용 설계(CAD)를 사용하여, 또는 보다 진보된 광학법, 예를 들면, 레이저 주사에 의해 측정될 수 있다. 그러나, 이러한 측정은 상기 금속의 미시적 표면 특징 또는 표면 조도를 고려하지 않는다. 이러한 미시적 표면적은, 상기 양극산화 단계 동안 통과되는 전하의 양의 측정 및 조절에 있어서 중요한 인자이다. 상기 미시적 표면적은, 예를 들면 상기 금속 물체(예: 정형외과용 이식편)를 전해질에 침지시키고, 이중 층 정전용량을 측정하고, 이를 온도 및 전해질 농도의 동일한 조건하에 눈금보정된 표준물과 비교함으로써 측정할 수 있다. 따라서, 미시적 표면적당 전하 또는 전류, 예를 들면,  $\text{coulomb}/\text{cm}^2$  또는  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 는 양극산화 공정의 조절에 통상적으로 사용된다. 본원의 단계(a) 및 단계(b)에서의 양극산화에 사용된 전하량은 0.5 내지  $10\text{coulomb}/\text{cm}^2$ 의 범위이다. 미시적 면적 대 기하 면적의 비는 표면 조도 인자로서 공지되어 있고, 하나의 면적을 다른 면적으로 전환시키는 데 사용될 수 있다. 예를 들면, 기하 면적 기준(area basis)에 대한 은 부하량  $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 는 조도 인자 2에 대한 미시적 면적 기준에 대한 은 부하량  $5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 에 상응할 것이다. 기하 면적당 은 부하량은 정형외과 이식편을 설명하는 데 통상적으로 사용되는 파라미터이다.

[0037] 패시베이팅 단계(a) 동안, 전류가 조절될 수 있거나, 전압이 조절될 수 있다. 상기 양극산화는 0.1 내지  $100\text{mA}/\text{cm}^2$ , 바람직하게는 0.1 내지  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , 또는 보다 통상적으로 1 내지  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ , 예를 들면,  $5\text{mA}/\text{cm}^2$  또는 그 정도의 범위의 최대 전류 밀도로 수행될 수 있다. 또는, 바람직하게는 0.1 내지  $10\text{V}/\text{s}$ , 예를 들면,  $1\text{V}/\text{s}$  또는  $0.5\text{V}/\text{s}$ 로 시간에 따라 선형적으로 증가하거나, 단계적으로 증가하는 인가되는 전압을 인가하여 패시베이팅 공정을 조절할 수 있다. 어느 경우든 인가된 전위는 최대 값(예를 들면,  $100\text{V}$ )까지 상승한다. 목적하는 최대 전압에 이르는 경우, 전압은 일정하게 유지되고, 패시베이팅이 완료에 이르면서, 전류는 현저히 낮은 값으로 강하한다. 바람직하게는, 단계(a) 및 단계(b)에서의 양극산화가 60분 이하의 총 시간 내에 수행된다.

[0038] 상기 패시베이팅 단계(a)는 전류가 낮은 값으로 감소시 완료된 것으로 고려될 수 있다. 본 발명에 따라, 인가되는 전압은 이어서 더 낮은 값으로 감소되어 구멍이 형성 단계(b)를 수행한다. 놀랍게도, 더 낮은 전압에서 구동함으로써 전기 전류는 현저히 보다 높고, 구멍이들을 생성하는 데 소요된 시간은 결과적으로 현저히 감소된



다.

- [0039] 본 발명은 또한 다음의 이러한 설명 중의 하나 이상에 명시된 바와 같은 금속 물체의 처리 방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명의 추가의 측면에 따라, 위에서 및 이하에 기재된 방법에 의해 수득된 금속 물체가 제공된다.
- [0041] 상기 금속 물체는 이식편, 의료용 이식편 또는 기구(device) 또는 장신구 형태일 수 있다. 특히, 의료용 이식편 또는 기구의 경우, 이는 신체와 접촉하는 임의의 타입의 기구 또는 도구(tool), 예를 들면, 심박조율기(pace-maker), 스텐트, 스킨 스테이플(skin staple), 메스(scalpel), 투관침(trocar), 골용 핀(pin for bone)을 포함하거나, 또는 수술 과정에서 사용되는 메스 또는 조직 클램프와 같은 의료용 이식편을 포함할 수 있을 것이다.
- [0042] 상기 금속 물체는 동물이든 사람이든 관계 없이, 상기 물질과 접촉하는 개인에 대한 독성 효과 없이 감염을 억제 및/또는 제어하는 바람직한 살생물 특성을 갖는다.
- [0043] 본 발명에 따르는 이식편은 고관절 전치환술 또는 부분치환술, 상악안면, 외상, 치과교정 및 정형외과적 적용에 유용한 이식편, 치과 이식편, 심혈관 및 일반 외과 수술에 사용되는 신경학적 장치 및 부품(예: 스테이플, 네일 및 핀)을 포함하는, 다수의 의료적 및 외과적 목적을 위해 사용될 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따르는 금속 물체로부터 제조할 수 있는 장신구는 모든 타입의 장신구를 포함할 수 있다. 상기 장신구는 반지, 목걸이 및 팔찌와 같은 통상의 장신구이거나, 신체에 공극 내에서 유지하는 타입, 예를 들면, 신체의 다른 살 부분, 예를 들면, 입술, 뺨 등을 관통하여 삽입되는 신체를 천공하는 장신구, 예를 들면, 귀고리, 네이벌 링(navel ring), 고리일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따르는 이식편 또는 장신구를 제조하는 데 사용될 수 있는 금속은 티탄 또는 티탄 합금일 수 있다. 이러한 목적을 위한 한 가지 표준 합금은, 알루미늄 6%와 바나듐 4%를 갖는 티탄 90%(영국 표준 7252)이다. 또는, 상기 금속은 니오브, 탄탈 또는 지르코늄, 또는 이들 금속의 합금을 포함할 수 있다.
- [0046] 신체를 천공하기 위한 이식편 또는 장신구에 있어서, 양극산화에 의해 상기 표면 층을 제조하기 전에 상기 물질의 표면을 고도로 연마하는 것이 바람직할 수 있다. 이식편의 경우, 고도로 연마된 표면은, 상기 이식편이 골과 접촉하는 경우 임의의 국소적 석회화 경향성을 감소시킨다. 연마된 표면은 또한 최소의 프레팅(fretting) 또는 마모를 갖는 표면 위에서의 근육 및 조직의 평활한 이동을 가능하게 한다. 적합한 연마는 공지된 기술, 예를 들면, 기계적 연마 및/또는 전해연마에 의해 달성할 수 있다.
- [0047] 본 발명은 이제 단지 예로서만, 첨부한 도면들을 참조로 하여, 추가로 보다 구체적으로 설명하며, 이들 도면에서,
- [0048] 도 1은 표면 처리 동안 사용되는 전압 및 전류의 도식적 표현이고; 도 2는 본 발명의 양태에 따르는 표면 처리 동안 사용되는 전압 및 전류의 도식적 표현이며; 도 3은 상이한 표면 처리들의 범위에 의해 달성된 은 부하량을 그래프로 나타낸 것이다.
- [0049] 상기 공정을 이제, 수술 과정에서 사용하기 위한 금속 이식편의 처리와 관련하여 설명한다. 상기 이식편을 우선 수성 또는 비수성 공정에 의해 세정한다(제조 과정에서 충분히 세정되지 않는 한). 상기 세정 공정은 우선 액체 상(또는 기타 탈기 용매)으로서 아세톤을 사용하는 초음파 세정에 의해 수행하고, 이어서 새로운 아세톤(또는 기타 용매), 그 다음 탈이온수 또는 기타 적합한 린싱 용액으로 린싱할 수 있다. 상기 금속 이식편은 이어서 수산화나트륨(또는 기타 알칼리성 세정제)의 1M 수용액 중에서 세정한 다음, 탈이온수 중에서 린싱할 수 있다. 수득한 세정된 금속 이식편은 이어서 양극산화용 전해질로서의 인산 수용액(상기 예에서는 2.1M)과 접촉시켜 양극산화시킨다. 상기 예에서, 상기 이식편은, 100V의 최대 전압을 사용하여 양극산화하여, 내구성 양극산화 산화물 표면 층을 생성한다.
- [0050] 도 1 및 2는 의료용 이식편 또는 장신구 품목과 같은 티탄 금속 물체의 양극산화에 사용되는 전류 및 전압 수준의 도식적 그래프를 나타낸다. 도 1에 예시된 처리 공정은 실질적으로 제WO 2009/044203호(Accentus)에 기재된 것이다. 각각의 경우, 전압은 실선(A)으로 나타내고 전류는 점선(B)으로서 나타낸다. 상기 그래프는 시간(t) 경과에 따라 인가되는 전류(I) 및 전압(V)을 나타내고; 상기 그래프는 도식적 표현이고 일정 비례는 아니다. 전압의 초기 인가 동안 전위는, 상기 예에서, 2.5 내지 10mA/cm<sup>2</sup> 범위일 수 있는 전류 제한기를 사용하여 조절되지만 기타 수준도 사용될 수 있다. 티탄 합금을 처리하기에 바람직한 전류 강도 한계는 5mA/cm<sup>2</sup>인 반면, 순수한 티탄으로는 바람직한 범위는 7.5 내지 25mA/cm<sup>2</sup>, 보다 특히 7.5 내지 10mA/cm<sup>2</sup>이다. 상기 양극산화 전류는, 표면을 패시베이트팅하고, 티탄 금속 기판에 일체화된 산화물 층을 형성시킨다. 전류 한정된 기간 동안, 전원 장치로

부터 공급된 인가된 퍼텐셜은 산화물 필름 두께가 성장함에 따라 점진적으로 증가한다. 전압은 표면 층에 필요한 특성에 따라 선택된, 소정의 한계까지 증가한다. 전압 한계, 상기 예에서는 100V에 이르면, 전압을 이 수준으로 유지시키고, 전류는 낮은 수준, 예를 들면,  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  미만으로 강하시키고, 이러한 전류 강하는 패시베이팅(P로 표시)이 완료됨을 나타낸다.

[0051] 상기 패시베이팅 공정은 광학적 간섭 효과로 인한 상이한 착색 외관을 가질 수 있는 경질 표면을 형성한다. 양극산화의 초기 단계 동안, 표면 색상은 금색으로부터 자색, 청색을 거쳐 무색, 녹색, 황색, 오렌지색 및 최종적으로 적색/자색으로 변화한다. 100V에서의 양극산화로 약 140nm 두께의 자색 필름이 생성되고, 상기 필름은 내구성이 있다. 상기 산화물 두께는 약  $1.4\text{nm}/\text{V}$ 이고, 최대 전압은 경질 산화물 층의 두께를 결정하며, 이는 차례로 형성된 색상에 영향을 미친다. 예를 들면, 2.1M 인산 중에서 약 30V의 최대 전압으로 청색의 두께 약 42nm의 층이 생성된다. 상이한 색상을 제공하는 것은 미적인 근거로 바람직할 수 있거나 상이한 제품 타입(예: 이식편)을 즉시 식별 가능하도록 할 수 있다.

[0052] 패시베이팅(P)이 완료되면, 구덩이들이 표면에서 형성되면서, 양극산화 전압이 유지되어 패시베이팅된 금속 표면의 표면 가공(SE라고 나타냄)이 허용된다. 전압을 인가하는 데 대해 선택된 전압 수준 및 시간은, 상기 표면에 필요한 구덩이들의 적용 범위 및 치수에 따라 선택될 수 있다.

[0053] 티탄을 기재로 하며 이렇게 양극산화된 이식편의 표면은 구덩이들 또는 구덩이 형성된 영역들이 존재하는, 산화 티탄을 포함하는 경질 표면 층을 포함한다. 상기 구덩이들 및/또는 구덩이 형성된 영역들은 산화티탄을 함유하는 것으로 사료되며, 또한 가용성 티탄 화합물을 함유할 수 있다. 상기 구덩이들은 통상적으로 외부 패시브 경질 산화물 층(이는 100V에서 두께가  $0.14\mu\text{m}$ 임)을 통하여 기관으로 투과하는 1 내지  $3\mu\text{m}$  범위의 깊이를 갖고, 통상적인 직경이 1 내지  $5\mu\text{m}$ 이다. 상기 구덩이는 표면적의 5 내지 20%를 점유할 수 있지만, 바람직하게는 10% 미만이어서, 경질 표면 층의 내구성 특성에 현저한 영향을 미치지 않는다. 그러나, 도 2에 나타낸 바와 같이, 단계(b) 동안 보다 낮은 전압을 사용함으로써, 50% 이하의 구덩이 밀도로 보다 높은 은 부하량이 달성될 수 있다.

[0054] 요구되는 포맷으로 패시베이팅 및 구덩이의 생성이 완료되면, 금속 물체를 전압 역전(VR로 나타냄)시켜 관찰된 음전류를 발생시킨다. (예를 들면) 2.1M 인산 수용액으로 처리하는 동안, 역전압이 -0.2 내지 -0.7V, 예를 들면, -0.3 내지 -0.6V, 보다 구체적으로 -0.40 내지 -0.55V 범위, 예를 들면, -0.45V의 전압(Ag/AgCl 표준 기준 전극에 대해 측정된 바와 같음)으로 인가되어, 용매인 물이 전기분해되지 않고, 환원 공정이 발생할 수 있음을 보장한다. 역전압, VR의 기간 동안, 특정한 티탄 화학종은 큰 표면적, 낮은 용해도의 수화 산화티탄 화학종으로 전기화학적으로 환원되어, 구덩이들은 표면적이 큰 무기 매질로 충전된다. 역전압이 인가됨에 따라, 이식편을 통한 전류는 초기 값으로부터 강해지고, 궁극적으로 0 또는 실질적으로 0으로 떨어진다. 전류 강하는, 환원성 티탄 화학종이 구덩이들의 저용해도 수화 티타니아 화학종을 형성함에 따른 이의 고갈로 인한 것으로 여겨진다. 실질적으로 수화 티타니아로의 완전한 환원은 통상적으로  $0.005$  내지  $0.2\text{coulomb}/\text{cm}^2$ , 예를 들면,  $0.01$  내지  $0.05\text{coulomb}/\text{cm}^2$  범위의 캐소드 전하 이후에 도달한다. 역전류가 충분히, 예를 들면, 초기 값의 20% 미만, 바람직하게는 0 또는 그 정도로 강해졌을 때, 역전위가 중지된다. 역전압 단계, VR은 60 내지 180초 소요될 수 있다.

[0055] 양극산화 동안, 단계 SE 동안, 퍼옥시티타닐( $\text{TiO}_2^{2+}$ )이 구덩이에서 애노드 조건하의 티탄 용해를 통하여 국소적으로(인산염으로서) 발생하는 것으로 사료된다. 후속적인 전압 역전시, 이는  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (수화 티타니아)로 환원되고, 이는 pH 약 0.5를 초과하는 전해질에 본질적으로 불용성이어서, 상기 물질은 고체로서 구덩이/기관에 보유된다. 수화 티타니아는 후속적으로 질산은,  $\text{AgNO}_3$  용액과 접촉시 은 양이온과 같은 양이온으로 포화될 수 있는 무기 이온-교환 매질이다.

[0056] 전압 역전 단계, VR은 전해질로서 화학적으로(예를 들면, 과산화수소를 함유하는 산성 전해질 용액에  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 를 용해시켜) 합성된 용해된 퍼옥시티타닐 염을 함유하는 용액을 사용하는 것이 또한 가능하다. (동등한 공정이 알칼리성 전해질을 사용하여 수행될 수 있다) 산화물 필름의 반도체 특성으로 인하여 양극산화 품목의 패시베이팅된 표면에서는 환원 반응이 발생하지 않지만, 전기환원이 구덩이 내에서 국소적으로 발생한다. 금속 기관에 대해, 특히 비티탄계 물질, 예를 들면, Nb, Ta, Zr 및 이들의 합금의 기관에 대해, 이는 후속적인 살생물성 흡착 전에, 수화 티타니아 흡착제 매질을 표면으로 도입하는 유용한 방법일 수 있다. 상기 흡착제는 이로부터 이식편이 제조되는 금속, 예를 들면, 니오브 또는 지르코늄을 기재로 하는 대신, 비용 효율성을 위해 티타니아가 바람직하게 사용된다.

- [0057] 양극산화 단계, P 및 SE, 및 환원 단계, VR이 완료되면, 양극산화 이식편의 표면을 탈이온수로 린싱하여 인산 잔기 및 기타 가용성 물질을 제거한다. 이렇게 세정된 이식편은 그 다음 살생물성 물질(상기 예에서는 은)을 포함하는 용액에 통상적으로 0.5 내지 2시간 동안, 예를 들면, 1시간 동안 침지시킨다. 상기 용액은 은 농도가 0.001 내지 10M, 예를 들면, 0.01 내지 1.0M, 예를 들면, 0.1M 정도 범위의 은 농도를 갖는 질산은의 수용액이다. 은 이온은 아마도 이온 교환에 의해 표면 내에서 흡수되고, 가장 큰 농도는 구덩이 내의 물질 중의 농도이다.
- [0058] 처리된 이식편은 은 함량이 0.5 내지  $40\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 보다 통상적으로 2 내지  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 상기 은은 주로 초기에는 이온 형태로 존재하지만, 광-환원의 결과 수화 티타니아 흡착 매트릭스 내에 분산된 금속의 원자 클러스터로 적어도 부분적으로 전환될 수 있다. 통상적으로,  $\sim 0.3$  내지  $1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이 경질 패시브 층에 흡착되며, 잔여분은 수화 티타니아 충전된 구덩이 내에 저장된다.
- [0059] 다시 양극산화 단계 P 및 SE를 참조하면, 목적하는 양극산화도는 통상적으로 이식편의 표면적 2 내지 5coulomb/ $\text{cm}^2$ 의 전하가 통과한 후, 수득된다. 적합한 전하는 약 3.5coulomb/ $\text{cm}^2$ 일 것이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 양극산화 전압이 표면 가공 단계, SE 동안 이의 최대 값으로 유지되는 경우, 양극산화 공정은 통상적으로 2 내지 4시간 소요된다.
- [0060] 이제 도 2를 참조하면, 본 발명의 공정은 표면 가공 단계 SE, 즉 구덩이가 형성되는 동안의 단계가 현저히 낮은 전압에서 수행됨을 제외하고는, 위에서 기재한 바와 같다. 도 2에 나타난 바와 같이, 패시베이팅이 달성되면 (단계 P의 종료는 낮은 전류 값에 의해 나타낸다), 전압은 20 내지 80V, 예를 들면, 30V, 35V 또는 75V로 감소된다. 이는 놀라운 효과를 가지며, 전류는 100V의 전압을 유지시키는 경우 관찰된 것보다 현저히 크다. 이의 결과는 동일한 구덩이 형성도가 훨씬 신속하게 달성될 수 있고, 보다 큰 구덩이 형성도가 100V에서 요구되는 것보다 현저하게 적은 시간 내에 달성될 수 있다는 것이다. 처리된 품목에서의 후속적인 은 부하량은 구덩이 형성도에 직접 연관되어, 유사하게 강화될 수 있다.
- [0061] 예를 들면, 패시베이팅 단계 P는 1 내지 10분 소요될 수 있다. 패시베이팅 단계 P는 종료될 수 있고, 전류의 관찰을 기초로, 예를 들면, 전류 또는 전류 밀도가 역치 미만으로 강화되거나, 전류 감소 속도가 역치 미만으로 강화되는 경우, 단계 SE가 개시될 수 있다. 공정의 총 지속 기간이 3시간이 되도록 전압이 구덩이 형성 단계 SE 동안 100V로 유지되는 경우(도 1에서와 같이), 은 부하량은 미시적 기준에서,  $3.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , 또는 기하학적 기준에서 4.5 내지  $5.5\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 일 수 있다. 대조적으로, 미시적 기준에서  $4.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$  및 기하학적 기준에서 5.0 내지  $6.0\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 의 은 부하량이 구덩이 형성 단계 SE 동안(도 2에서와 같이) 20V에서 13분 동안 전압을 유지시켜 달성될 수 있다. 따라서, 총 처리 시간은 매우 현저히 감소된다.
- [0062] 추가로, 전압이 보다 낮은 값으로 유지되는 기간이 길면, 구덩이의 형성도가 커지고, 처리된 생성물의 수득한 은 부하량이 더 커진다. 예를 들면, 26분 동안 20V는 은 부하량을 약 2배로 만든다. 경질 양극산화 산화물 층의 내마모성이 유지되어야 하는 경우, 허용 가능한 구덩이 형성도에 대한 제한이 존재할 것으로 인식된다.
- [0063] 실험적 측정은 어떻게 최종 은 부하량이 구덩이 형성 단계 SE 동안 인가되는 전압에 의해 영향받는지를 연구하기 위해 수행되었다. 9개의 상이한 티탄 샘플을 패시베이팅시켜(P), 전압을 0.5V/s로 최대 100V까지 상승시킨 다음, 전위를 100V에서 10분 동안 유지시켰다. 이어서, 상기 샘플들을 15 내지 100V의 상이한 전압 범위에서 추가로 20분 동안 구덩이-형성 SE로 처리하였다. 이어서, 각각의 샘플을 전압 역전, VR로 약 2분 동안 처리하였다. 이어서, 상승 후, 각각을 질산은 용액과 1시간 동안 이온 교환시켰다. 비교로서, 제10 샘플을 100V에서 구덩이 형성 SE를 수행하지만 동일한 방법으로 이온 교환을 수행하기 전에 전체 애노드 시간 3시간 동안 지속하여, 도 1에 나타난 바와 같이 처리하였다.
- [0064] 샘플의 기하적 기준에서 은 부하량, Q는 표 1에 나타내고 도 3에 그래프로 나타난 바와 같았다. 도 1에서와 같이 처리된 비교용 샘플은 마지막 열에 나타내고 별표로 표시한다. 표 1은 또한 양극산화에 소요되는 총 시간을 나타낸다(즉, P 및 SE).

표 1

[0065]

SE 전압	양극산화 시간/분	$Q/\mu\text{g}/\text{cm}^2$
15	30	8.56
20	30	14.52
25	30	6.24
30	30	4.96

35	30	4.24
50	30	3.70
65	30	1.49
80	30	2.18
100	30	1.00
100	180	3.38*

- [0066] 은 부하량 Q의 측정치는 +/-20%까지 정확하고, 각각의 경우, 단일 샘플만이 존재하였다. 그럼에도 불구하고, 측정치는 매우 분명한 경향성을 나타낸다. 구덩이 형성 단계 SE 동안의 65V 미만으로의 전압 감소는 3시간의 양극산화 기간 동안 전압을 100V로 유지시키는 것과 비교하여, 동등하거나 보다 우수한 은 부하량이 단지 30분 만에 달성될 수 있도록 한다. 그리고, 구덩이 형성 단계 SE 동안의 전압 감소는 시간이 동일한 경우, 전압을 유지시키는 것과 비교하여 증가된 은 부하량을 유도한다.
- [0067] 은 부하량이 SE 전압이 감소됨에 따라 증가하고, SE 전압이 15V 또는 20V인 경우 최고인 것으로 밝혀졌다. 그러나, 구덩이들이 함께 뭉치는 경향이 있어, 수득한 표면 피니쉬가 덜 만족스럽고, 산화물 표면이 부분적으로 부스러지는 점도 관찰되었다. 다른 한편으로, 약 25V를 초과하는 SE 전압에서 구덩이는 표면에 걸쳐 잘 분포되어 있었고, 표면은 우수한 무결성을 가졌다.
- [0068] 최적 처리법은 금속 물체의 필요 특성에 좌우된다. 예를 들면, 물체가 높은 은 수준을 가질 필요가 있지만 표면 외관은 중요하지 않거나, 물체가 내구성일 필요는 없는 경우, 구덩이 형성 단계 SE를 15V 또는 20V로 낮은 전압에서 수행하는 것이 허용 가능할 수 있다. 부스러지는 표면 피니쉬는 구덩이 형성 SE에 대해 소요되는 시간을 예를 들면, 10분으로 단축시켜 감소시키거나; 보다 높은 전압에서 패시베이팅을 수행하여 감소시킬 수 있다.
- [0069] 대조적으로, 물체가 흥미를 끄는 표면 외관을 가질 필요가 있거나 내구성일 필요가 있으면서, 여전히 적당한 살생물 특성을 갖는 경우, 20V를 초과하는 전압에서 구덩이 형성 단계 SE를 수행하는 것이 바람직할 것이다. SE 전압은 바람직하게는 25 내지 60V, 보다 바람직하게는 25 내지 50V, 예를 들면, 30V이며, 이는 우수한 은 부하량을 제공하면서, 우수한 품질의 표면 피니쉬 및 무결성을 유지하기 때문이다. 현저히 보다 높은 전압에서, 예를 들면, 90V 초과에서, 본 발명의 이점은 수득되지 않는다.
- [0070] 패시베이팅 단계 P가 수행되는 방법은 또한 구덩이 형성도 및 이에 따른 은 부하량에 영향을 미친다. 위에서 기재한 바와 같이, 초기 증가 전압은 전류 조절하에 인가될 수 있다. 통상적으로 이는 약 2.5V/s의 전압 증가 속도를 제공하는 것으로 관찰된다. 또는, 위에서 기재한 예에서와 같이, 전위는 시간에 따라 최대 값 이하로 선형적으로 증가될 수 있다. 일반적으로, 패시베이팅 전압이 더 느리게 증가하면, 최종 은 부하량은 높아져서, 구덩이 밀도 증가와 상호 관련된다. 이는, 구덩이가 패시베이팅 단계 P 동안 개시된 다음, 구덩이 형성 단계 SE 동안 성장함을 시사한다.
- [0071] 패시베이팅 동안의 전압 P는 선형적으로 증가될 수 있거나 전압 단계, 예를 들면, 2V, 5V 또는 10V의 단계가 존재할 수 있다. 또 다른 예로서 전압은 초기에는 5V로 상승하고, 수 분, 예를 들면, 5분 동안 유지시킨 다음, 최대 전압(예: 100V)까지 단계적으로 또는 선형적으로 다시 상승시킬 수 있다.
- [0072] 또 다른 예로서, Ti6Al4V 합금 디스크를 세정한 다음, 20°C에서 2.1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 중에서, 0.5V/s에서 15V까지 전압을 증가시키고; 재개하고, 전압을 0.5V/s로 100V까지 상승시키고; 전압을 100V로 10분 동안 유지시킨 다음, 전압을 20V로 강하시키고, 20분 동안 유지시켜 양극산화시켰다. 이는 초기 15V 양극산화 단계로 위에서 기재된 공정과 상이하다. 이어서, 디스크를 환원시킨다: 하나의 디스크를 위에서 기재한 바와 같이 전기화학적 환원시키고; 하나의 디스크를 전해질에 침지된 약한 강 전극에 4분 동안 연결시키고(-0.66V AgCl/Ag에 상응함); 또 다른 디스크를 질산나트륨 용액을 사용하여 화학적으로 환원시켰다. 이어서, 모든 디스크를 교반된 0.1M AgNO<sub>3</sub> 중에서 1시간 동안 침지시키기 전에 탈이온수로 린싱하였다. 기하학적 기준에서 이들 세 디스크에 대해 수득한 은 부하량, Q는 다음과 같았다: 전기화학적, 4.41μg/cm<sup>2</sup>; 스틸 전극, 5.72μg/cm<sup>2</sup>; 및 질산나트륨, 7.05μg/cm<sup>2</sup>.
- [0073] 처리된 금속 물체의 사용시, 체액에 노출 동안 양극산화된 층으로부터의 은 화학종의 느린 침출이 존재하는 것으로 사료되며, 금속 물체에 근접한 미생물, 예를 들면, 박테리아, 효모 또는 진균의 성장이 억제된다. 상기 침출은, 금속 물체와 접촉하는 체액 중의 금속 물체상 은의 나트륨과의 이온 교환에 의해 수행되는 것으로 여겨진다. 국소화 산소 수준에 의한 금속성 은의 이온 화학종으로의 산화와 같은 기타 메커니즘이 발생하여 미생물

의 성장 또는 생물막 형성을 사멸시키거나 억제하는 방향으로 나갈 수 있는 방출 은 이온을 생성할 수 있다.

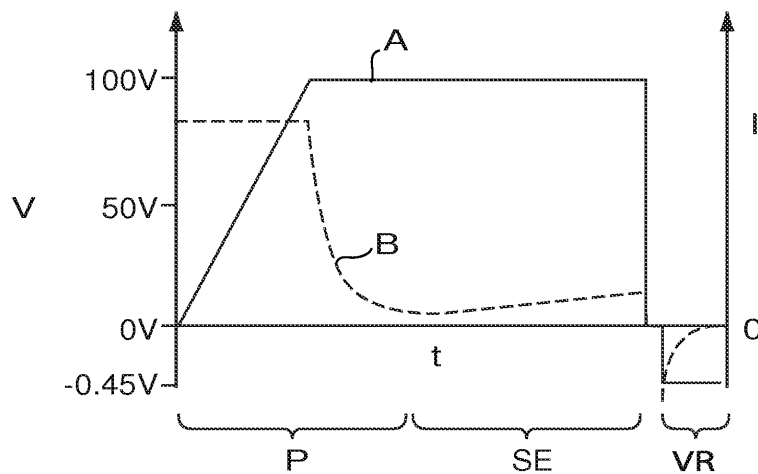
[0074] 살생물성 금속으로서의 은에 대한 본 명세서에서의 언급은 기타 살생물성 금속들, 예를 들면, 구리, 금, 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물에도 단독으로 적용하거나 또는 기타 살생물성 금속(들)과 함께 적용할 수 있는 것으로 이해해야 한다.

[0075] 또한, 상기 살생물성 물질이 도입되면, 골 증진 물질, 예를 들면, 수산화인회석은 상기 금속 이식편 위에 피복 될 수 있는 것으로 파악된다.

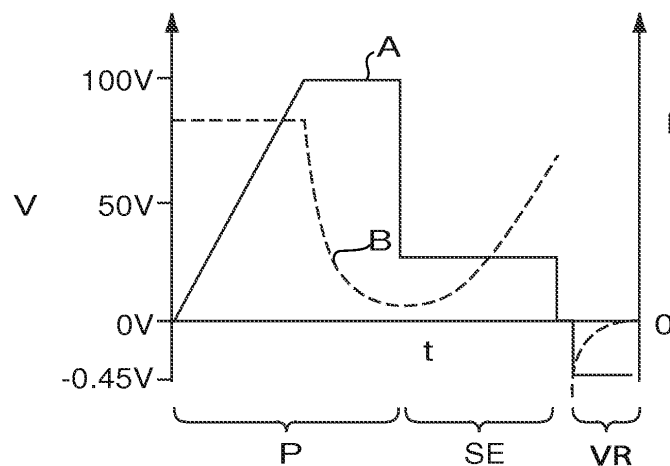
[0076] 본 발명의 개별적인 양태가 논의되어 있지만, 개별적인 양태의 조합이 청구되고 설명된 본 발명의 영역 내에 속 함을 이해하여야 한다.

## 도면

### 도면1



### 도면2





도면3

