(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월07일
(11) 등록번호 10-1835623
(24) 등록일자 2018년02월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61C 13/00 (2017.01) *A61C 8/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
A61C 13/0012 (2013.01)
A61C 13/0007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0035313
(22) 출원일자 2017년03월21일
심사청구일자 2017년03월21일
(56) 선행기술조사문헌
CN103911644 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
최한철
광주광역시 동구 의재로 149-7
박선영
광주광역시 광산구 풍영로330번길 34 106동 801호
(74) 대리인
고영수

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 양성연

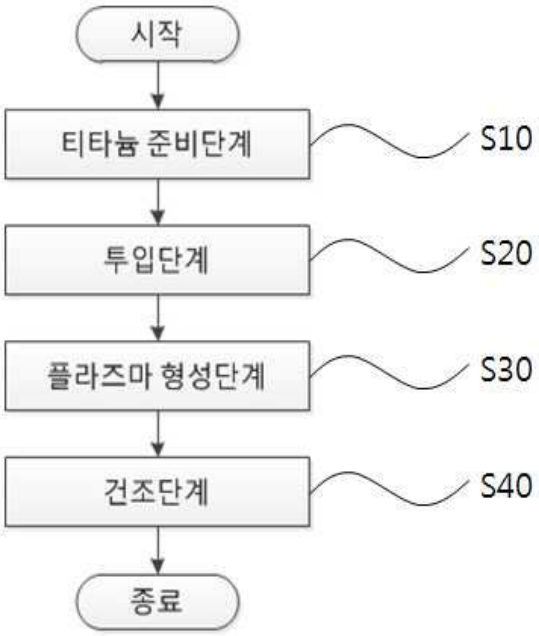
(54) 발명의 명칭 **플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 일반적으로 인체내 골에 삽입되어 사용되고 있는 금속재료인 티타늄계 합금 표면에 플라즈마 전해 산화법(Plasma Electrolytic Oxidation)을 이용하여 다공성의 산화 피막을 형성하는 것으로, 더욱 상세하게는 인체를 이루고 있는 많은 이온중에 세포부착과 골 형성으로부터 중요한 역할을 하는 마그네슘과 실리콘 이 함유된

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



전해질 용액을 사용하여 치과 임플란트 표면에 마그네슘 및 실리콘 이온과 칼슘 및 인이 포함된 다공성 산화 피막의 표면을 플라즈마 전해 산화법으로 형성하여 생체활성을 향상시키는 임플란트 제조방법이며, 그 과정은 치과용 티타늄합금을 순차적으로 연마, 미세연마 및 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계, 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금을 설치한 후 전해질 용액을 투입하는 투입단계, 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 형성단계 및 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 건조단계를 포함하는 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법이다.

상기 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법에 의한 효과는 티타늄계 생체합금에 플라즈마 전해 산화공정을 이용하여 치과용 임플란트 표면 처리함으로써 제조공정 과정이 간편하고, 임플란트 제조 시간 및 치료 기간을 저감시키는 효과가 있고, 플라즈마 전해 산화법으로 마그네슘과 실리콘 이온을 복합적인 치환을 통해 생체적합성을 지닌 다공성 산화막을 생성하였으며, 종래 금속 산호막보다 두껍고 치밀한 산화막을 제조하며, 마그네슘 및 실리콘 이온의 생체활성물질을 포함하여 생체적합성을 증가시켜 치과용 임플란트의 초기 고정력을 높인다.

(52) CPC특허분류
A61C 8/0015 (2013.01)
A61K 6/033 (2013.01)
A61K 6/04 (2013.01)
A61L 27/06 (2013.01)
A61L 27/32 (2013.01)
A61L 2400/18 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
CN103911644 B
CN106086993 A
CN101919741 B
CN103386148 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345247438
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신창의인력양성
연구과제명 플리즈마 전기화학적 산화법을 이용한 임플란트의 생체활성물질 코팅법 개발
기 여 율 1/1
주관기관 조선대학교 산학협력단
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

플라즈마 전해 산화 공정의 전해질 조성물에 있어서,

상기 전해질 조성물은

아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate), 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate) 및 증류수를 포함하여 전해질 용액을 이루고,

상기 전해질 용액은 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어지며,

상기 전해질 용액에 은나노 입자를 0.03mol L^{-1}를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

티타늄합금으로 이루어진 치과용 임플란트 제조방법에 있어서,

상기 치과용 임플란트 제조방법은,

a) 치과용 티타늄합금을 순차적으로 연마, 미세연마 및 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계;

b) 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금을 설치한 후 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 용액을 투입하는 투입단계;

c) 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 형성단계; 및

d) 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 건조단계;로 구성되되

상기 전해질 용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate) 및 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate)을 증류수에 혼합하여 제조되고,

상기 전해질 용액은 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12 mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어지며,

상기 전해질 용액에 은나노 입자를 0.03mol L^{-1}를 더 첨가하고,

상기 플라즈마 형성단계는 DC 전압을 이용하여 양극 또는 3전극을 사용하여 실시되나 AC전압을 대체하여 이용할 수 있으며, 이때 AC전압은 비대칭 펄스된 전압을 이용하고,

상기 건조단계를 마친 티타늄 합금 표면에 자외선-오존을 5분동안 조사하여 표면을 친수화 시키는 것을 특징으로 하는 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 연마는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법.

청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 미세연마는 0.3㎛ 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 초음파 세척시 상기 알루미나 분말이 남지 않도록 제거하는 것을 특징으로 하는 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제3 항에 있어서,

상기 전압과 전류밀도는 250V, 50~100mA/cm^{-2}으로 가용시간이 3분간 실시되는 것을 특징으로 하는 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 인체내 골에 삽입되어 사용되고 있는 금속재료인 티타늄계 합금 표면에 플라즈마 전해 산화법(Plasma Electrolytic Oxidation)을 이용하여 다공성의 산화 피막을 형성하는 것으로, 더욱 상세하게는 인체를 이루고 있는 많은 이온중에 세포부착과 골 형성으로부터 중요한 역할을 하는 마그네슘과 실리콘이 함유된 전해질 용액을 사용하여 치과 임플란트 표면에 마그네슘 및 실리콘 이온과 칼슘 및 인이 포함된 다공성 산화 피막의 표면을 플라즈마 전해 산화법으로 형성하여 생체활성을 향상시키는 임플란트 제조방법이며, 그 과정은 치과용 티타늄합금을 순차적으로 연마, 미세연마 및 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계, 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금을 설치한 후 전해질 용액을 투입하는 투입단계, 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 형성단계 및 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 건조단계를 포함하는 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 임플란트 분야에서 가장 큰 관심은 치료기간의 단축에 있고, 치료기간을 단축하는데 가장 중요한 요소는 골 유착을 조기에 발생시켜 유지하는 것이다. 최근 상용화된 대다수의 임플란트는 생체적합도가 높고, 골의 치유, 생성 및 유지에 적합한 표면을 가지고 있다고 여겨지고 있으나, 여전히 불리한 골 상태를 완전히 극복할 수 없다. 한편, 주 재료로 사용되는 티타늄계 합금은 낮은 탄성률과 생체 적합성이 뛰어난 내식성 등 기존에 사용되던 생체용 금속에 비해 우수한 것으로 보고되고 있다. 그러나 생체불활성하기 때문에 골형성을 직접적으로 유도하지 않으며, 골결합을 이루기 위해 상당한 치료시간이 오래 걸리고, 자연적으로 형성된 산화피막은 두께가 얇아 소실이 빨리 진행되어 인접한 골 조직의 재생을 이끌어내지 못하는 등의 문제점들을 가지고 있다.

[0003] 따라서, 상기의 문제점인 임플란트가 골과 직접적인 결합을 하지 못하는 것을 해결하고, 골 결합 기간을 단축시키기 위해서 이완되는 단점을 해결하기 위해 임플란트 표면처리를 통하여 생체활성도를 부여하고 있다. 임플란트의 주재료로 사용되는 티타늄의 표면에 물리, 화학적으로 표면처리를 실시하여 생체활성을 더욱 향상시킴으로써 임플란트를 인체에 식립 후 치유기간을 단축시키고 있으며, 더 효과적인 표면처리를 위한 연구는 지속적으로 진행되고 있는 실정이다. 상기 티타늄 표면처리 중 화학적 표면처리는 양극산화(Anodizing), 졸-겔법(Sol-gel), 플라즈마분사(Plasma spraying), 화학기상증착법(CVD) 및 플라즈마 전해 산화(PEO-Plasma Electrolytic Oxidation)가 있다.

[0004] 상기 양극산화(Anodizing)는 외부전원을 이용하여 금속 표면에 산화물 및 금속염을 비교적 두껍게 형성시키는 방법으로 산화층을 형성시키고자 하는 금속을 양극에 설치하고, 다른 불용성 금속을 음극에 접촉시켜 전해액 내에 전류를 흐르게 하는 것으로 양극산화를 하기 위해 전류를 걸게 되면 아주 낮은 전압에서 금속의 수산화물이 미세한 막을 형성하며, 약 10V 의 전압이 걸리게 되면 금속 산화층이 형성된다. 그러나 일단 산화층이 형성되면 저항이 증가되어 금속 산화층에 내부 응력이 집중되고, 70V에서 산화층이 파괴되며, 다시 전압을 올려주면 제 2의 다공성 산화층이 형성되는데 이러한 공정중에 스파크가 발생하게 되며, 강제적으로 전기를 걸어 산화층을 형성하므로 전기효율이 나쁘고, 스파크가 난 국소부위는 열응력을 받아 티타늄 물성에 나쁜 영향을 줄뿐만 아니라 접착력이 떨어져 최종 물성을 떨어뜨리는 문제점이 있다.

[0005] 상기 졸-겔법(Sol-gel)은 코팅막을 제조하기 위해서 알코올, 물 및 산 등에 의해 가수분해, 중합반응에 의하여 겔(gel)로 되는 용액을 제조하는 것으로 균질한 용액을 비교적 낮은 점도의 상태로 기판에 코팅하여, 기판 위에서 겔화시켜 막으로 하는 것으로 졸-겔법을 응용하는 dip-coating 등과 같은 습식 코팅법은 저온 공정이며, 면적에 관계없이 코팅 할 수 있고, 막의 두께 및 미세구조를 제어할 수 있는 장점이 있으나 결정화를 위한 후열처리 공정이 부가되고, 평판 형상의 코팅형성이 제한되며, 코팅이 모재와의 충분한 결합력을 가지기 위해서 접착력을 강하게 하기 위한 접착제가 중간층에 삽입되어야 하는 단점이 있다.

[0006] 상기 플라즈마분사(Plasma spraying)는 열 분무 중의 한 분야로 모재(substrate) 위에 금속과 비금속 재료인 세라믹과 같은 녹는점이 높은 물질을 용융된 상태 혹은 반 용융된 상태로 용착하는 공정을 말한다. 모재의 재질 및 크기에 제한이 없으며 모재에 변형을 초래하지 않고, 현장 시공이 가능하며, 후막코팅이 가능하고, 코팅두께 조절이 용이하다는 점과 코팅재료의 종류가 다양하다는 점이 장점이나 조직에 기공률이 0.6~15%까지 나타나며 금속적 결합이 아니 기계적인 결합으로 티타늄의 세라믹 코팅 시 충격에 약하다는 단점이 있고, 모재와의 접합성이 약하기 때문에 임플란트 적용이 어려운 실정이다.

[0007] 상기 화학기상증착법(CVD)은 기체혼합물을 고온에서 시료에 노출시킴으로써 표면을 처리하는 방법으로 다양한 반응이 발생하여 기체혼합물의 한개 또는 그 이상의 성분들이 분해되고, 결과적으로 모재에 증착되도록 모재에 증착되는 방법이다. 일반적으로 생체재료들의 응용분야에 있어서 탄탈(tantalum), 몰리브덴(molybdenum), 레늄(rhenium) 또는 흑연(graphite)과 같은 기질에 대한 열분해 탄소코팅을 증착시키는데 이용되는 방법이다.

[0008] 상기 플라즈마 전해산화(Plasma Electrolytic Oxidation)는 원리상으로는 양극 산화(anodizing) 처리와 동일하되, 양극 산화는 음극(cathode)에 상대적으로 전기 화학적 안정성이 높은 금속(스케이니리스 스틸 또는 백금 합금 등)을, 양극(anode)에는 마그네슘 등의 산화 반응을 시키고자 하는 금속을 위치시킨다. 플라즈마 전해산화 공정의 경우, 기 형성된 양극 산화층 (또는 유전막)에 통전할 수 있는 전압(dielectric breakdown voltage) 이상의 전압을 가하면, 산화층 내부에서 반응된 가스 (수소 또는 산소 가스)에서는 국부적으로 형성된 강한 전류장에 의해 arc(또는 spark 또는 plasma)가 발생하게 된다. 이들 플라즈마 에너지가 순간 형성된 산화물을 융착시키는 역할을 수행하여, 양극에 위치한 금속의 표면은 양극산화 피막으로 형성된 산화물과는 전혀 다른 매우 치밀하고 단단한 산화물이 형성되는 기술로 전자, 자동차, 의료, 섬유, 해양, 석유화학산업에 이르기까지 광범위한 분야에 적용되고 있는 표면처리 기술이며, 전해질 내에 Ca 및 PO_4 이온의 첨가로 인체내 골에 삽입되는 금속 표면에 골과의 결합을 유도하는 산화피막을 형성하여 생체활성을 향상시킴으로써 경제적이면서도 생체 적합도를 높이고 있다. 하지만, 종래 기술에서 가지고 있는 인접한 골조직의 재생을 이끌어 내지 못하는 것과 산화피막의 빠른 소실등의 문제점으로 인한 치료시간 단축등의 문제점들이 일부 개선 되었을뿐 여전히 종래의 문제점들을 내포하고 있다.

[0009] 플라즈마 전해 산화공정으로 임플란트의 표면처리를 하는 선행기술은 한국등록특허 제10-1314073호(2013.10.07.) 베타 삼인산칼슘을 포함하는 산화막으로 코팅된 티타늄 임플란트의 제조방법 및 이에 따라 제조된 티타늄 임플란트로 생체친화물질인 베타 삼인산칼슘을 포함하는 산화막으로 코팅된 골내 임플란트용 티타늄 임플란트의 제조방법으로 인산이온을 포함하는 전해액을 제조하는 단계; 상기 전해액에 하이드록시아파타이트

입자를 분산시키는 단계; 및 상기 하이드록시아파타이트 입자가 분산된 전해액에 티타늄 임플란트를 양극으로 하여 플라즈마 전해산화 코팅을 수행하는 단계를 포함하며 상기 플라즈마 전해산화 코팅을 수행하는 과정에서 상기 전해액의 인산이온과 하이드록시 아파타이트가 반응하여 형성된 베타 삼인산칼슘이 산화막에 포함되는 제조방법 및 티타늄 임플란트를 제공하고 있고, 한국등록특허 제10-1419276호(2014.07.15.) 플라즈마 전해 산화에 의한 코팅 형성방법은 350V 내지600V 범위 전압으로 50mA/ 내지 100 mA/ 범위 전류밀도의 전류를 인가하되 플라즈마 전해 산화 과정 초기에는 이후의 과정 동안 인가되는 전압보다 큰 전압이 인가되며, 플라즈마 전해 산화조 내의 플러스 전극과 마이너스 전극에 대한 전압 인가 시 플러스 전압 펄스와 마이너스 전압 펄스 사이의 횟수 비율이, 플라즈마 전해산화 과정으로 초기에는 1:1 내지 2:1의 비율로 인가되며, 과정의 중반 이후 에는 30:1 내지 50:1의 비율로 인가되는 플라즈마 전해 산화에 의한 코팅 형성 방법을 제공하고 있으며, 한국등록특허 제10-1081687호(2011.11.09.) 바이오재료 제조방법은 임플란트용 재료 및 인공뼈용 재료에 관한 것으로, (a)전해조에 인산이수화포타슘(KH_2PO_4) 및 염화칼슘($CaCl_2$) 혼합수용액으로 전해질을 형성하는 단계; (b)상기 전해조에 애노드용 티타늄 또는 티타늄 합금 및 상기 티타늄 금속보다 환원전위가 높은 캐소드용 금속을 침지하는 단계; (c)상기 티타늄 금속 및 캐소드용 금속에 일정한 전류와 전압을 인가하여 상기 티타늄 금속에 아크방전을 일으켜서 플라즈마를 생성하는 단계; (d)상기 플라즈마를 이용하여 상기 전해조 내부의 이온물질들로 상기 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)을 형성하는 단계; (e)염화지르코늄($ZrCl_4$) 및 상기 (d)단계를 통하여 표면에 수산화인회석이 코팅된 티타늄 금속을 반응용기 내부에 배치하는 단계; 및 (f)상기 반응용기 내부를 가열하여 일정한 가스 분위기에서 상기 염화지르코늄을 기화시켜, 티타늄 금속의 표면에 수산화인회석/산화지르코늄 복합물을 형성하는 단계를 구비하는 바이오재료 제조방법을 제공하고 있다.

[0010] 상기 선행기술들을 살펴보면 티타늄 합금 표면에 산화 피막을 형성하되 플라즈마 전해 산화 공정에서 사용되는 전해질 용액에 베타 삼인산칼슘과 인산이수화포타슘(KH_2PO_4)와 염화칼슘($CaCl_2$)등을 포함시키고, 전압 및 전류밀도등을 변화 시키는 구성으로 이루어져 종래 티타늄계 합금으로만 이루어진 임플란트 표면에 산화피막이 형성되는 다공성 표면을 형성하여 생체활성을 향상시켜 골세포 부착과 골 결합 성장을 유도를 더욱 빠르게 진행되도록 하고 있으나 신지대사 과정 및 뼈를 이루는 원소들로써 상기 전해질 용액에 포함되는 요소들은 생체 적합성이 부족한 현실이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1314073호(2013.10.07.)

(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1419276호(2014.07.15.)

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1081687호(2011.11.09.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 현재 시판중인 티타늄계 생체합금에 골 형성에 이로운 이온을 이용하여 산화막을 제공을 통해 임상에서 초기 고정을 높이고, 실패율을 줄이는 목적을 가지고 있으며, 그 목적을 달성하기 위한 수단으로 플라즈마 전해 산화법을 이용하되 전해질 내에 칼슘과 인 이온의 첨가로 골과 결합을 유도하고, 생체활성물질 이온 중 골세포 부착과 골 결합 성장을 유도하는 마그네슘과 실리콘이온을 상기 칼슘과 인이 포함된 전해질 용액에 첨가하여 플라즈마 산화 공정에 의해 복합적인 티타늄합금 표면처리를 제공하는 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하고 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate), 메타규산나트륨

(Sodium metasilicate nonahydrate) 및 증류수를 포함하여 전해질 용액을 이룬다.

[0014] 상기 전해질 용액은 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어지는 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 전해질 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법은 a) 치과용 티타늄합금을 순차적으로 연마, 미세연마 및 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계(S10); b) 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금을 설치한 후 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 용액을 투입하는 투입단계(S20); c) 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 형성단계(S30); 및 d) 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 건조단계(S40);를 포함한다.

[0016] 상기 연마는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마한다.

[0017] 상기 미세연마는 0.3㎛ 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 초음파 세척시 상기 알루미나 분말이 남지 않도록 제거한다.

[0018] 상기 전해질용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate) 및 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate)을 증류수에 혼합하여 제조된다.

[0019] 상기 전해질용액내 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어진다.

[0020] 상기 전압과 전류밀도 및 가용시간은 250~280V, 50~100 mA/cm^{-2} 및 3분간 실시되는 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0022] (1) 본 발명은 티타늄계 생체합금에 플라즈마 전해 산화공정을 이용하여 치과용 임플란트 표면 처리함으로써 제조공정 과정이 간편하고, 임플란트 제조 시간 및 치료 기간을 저감시키는 효과가 있다.

[0023] (2) 본 발명은 플라즈마 전해 산화법으로 마그네슘과 실리콘 이온을 복합적인 치환을 통해 생체적합성을 지닌 다공성 산화막을 생성하였으며, 종래 금속 산화막보다 두껍고 치밀한 산화막이 제조된다.

[0024] (3) 본 발명은 마그네슘 및 실리콘 이온의 생체활성물질을 포함하여 생체적합성을 빠르게 증가시킴으로써 치과용 임플란트의 초기 고정력을 높여 치료기간을 줄인다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 공정에 의해 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 표면처리의 기본 반응도이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 용액에서 플라즈마 전해 산화처리된 티타늄합금 표면의 실사도이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 용액에서 플라즈마 전해 산화처리된 치과용 임플란트 표면 실사도이다.

도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 EDS mapping 실사도이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과 그래프이다.

도 8은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금을 생체 유사 용액에 12시간 침지한 후 표면에 생성된 아파타이트 실사도이다.

도 9는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 치과 임플란트 합금 표면에서 세포 부착정도를 나타내는 실사도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 본 발명의 명칭은 "플라즈마 전해 산화 공정에서 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 조성물 및 그 조성물을 이용하여 마그네슘 및 실리콘 이온을 함유하는 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법"으로 통상의 기술자가 쉽게 알 수 있도록 구체적인 내용을 기재하고 충분히 유추 가능한 별도의 기재는 생략하며 필요 경우 실시예 및 도면을 기재한다. 또한, 본 명세서 및 특허청구범위에서 정의된 용어들은 한정 해석하지 아니하며, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있고, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[0027] 본 발명의 일면에 있어서,

[0028] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 공정에 의해 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조방법의 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 표면처리의 기본 반응도로, 상기 도 1 내지 도 2를 참고하여 하기에 더욱 상세하게 개진한다.

[0029] 플라즈마 전해 산화 공정의 전해질 조성물에 있어서,

[0030] 상기 전해질 조성물은

[0031] 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate), 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate) 및 증류수를 포함하여 전해질 용액을 이룬다.

[0032] 상기 전해질 용액은 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어진다.

[0033] 티타늄합금으로 이루어진 치과용 임플란트 제조방법에 있어서,

[0034] 상기 치과용 임플란트 제조방법은,

[0035] a) 치과용 티타늄합금을 순차적으로 연마, 미세연마 및 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계(S10);

[0036] b) 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금을 설치한 후 마그네슘 및 실리콘이 함유된 전해질 용액을 투입하는 투입단계(S20);

[0037] c) 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 형성단계(S30); 및

[0038] d) 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 건조단계(S40);를 포함한다.

[0039] 일반적으로 상용되고 있는 티타늄(Pure-titanium)은 Ti-6Al-4V와 Ti-6Al-4V extra low interstitial(ELI)로 구분되며, 티타늄은 지각을 구성하는 원소로 산소, 규소, 알루미늄, 철, 칼슘, 나트륨, 칼륨 및 마그네슘 원소에 이어서 9번째로 풍부한 원소이며, 비교적 비중이 작아 밀도가 4.5 g/㎤ 으로 스테인레스강(7.95 g/㎤)보다 40%

더 가벼우며 순수 티타늄은 현재 치과영역에서 임플란트 재료로 많이 사용되고 이고, 미세조직은 HCP(α상)으로만 이루어져 있으며, 냉간 가공 영향에 따라 결정립의 직경이 10~150㎛가 되고, 침투형(interstitial solid solution)를 이루어 재료를 강화시킨다.

[0040] 상기 Ti-6Al-4V 합금은 HCP(α상)와 BCC(β상)가 혼재되어 있으며, 미세조직은 열영향에 따라 크게 좌우되며 가공공정에도 영향을 받으며 이것을 β상이 균질상으로 형성되는 1000℃ 이상에서 유지 후 서냉하면, β의 결정내에 특정 방향으로 침상과 판상의 α상이 석출되며 이를 "Widmanstten" 조직이라하며 β상에서 급냉하면 마르텐사이트(martensite)의 형성도 이루어진다. 보통의 Ti-6Al-4V은 β상 변태온도(Transformation temperature)인 882℃ 가까이 가열하여 가공하며, 미세한 α상의 기지조직과 결정립계에 β상 입자를 석출하기 위해 소둔(annealing)하고, 티타늄은 높은 융점과 열전도율 및 도전율이 낮은 특징이 있어서 882℃의 온도에서 α-Ti이 β-Ti으로 상변태가 일어난다. 그러나 고온의 β-Ti는 급냉을 한다고 해서 β상을 상온에 가져올 수 없으며 침상의 α-Ti 조직이 된다.

[0041] 따라서 티타늄은 우수한 기계적 성질과 생체적합성 때문에 임플란트 재료로 현재 가장 널리 사용되어 지고 있고, 티타늄은 반응성이 매우 높고 공기 또는 체액에 접촉하면 산화되며, 이러한 산화반응이 인체 내에서 부식반응의 저항성을 높여 생체재료로써 바람직하며, 본 발명의 티타늄 합금의 재료로써 Ti-6Al-4V을 이용하는 것이 바람직하다.

[0042] 본 발명에 따른 플라즈마 전해 양극산화 공정 과정을 살펴보면 초기에 치밀한 산화막이 금속의 표면에 생겨 시간이 경과함에 따라 장벽층이 형성되고 인가전압에 비례하여 다공성 표면층이 생성되면서 계속 성장해 나가고, 이러한 산화막층이 형성된 후 플라즈마 방전에 의해 산화막의 생성과 파괴가 반복적으로 이루어질 때 국부적으로 고온의 열이 발생되어 표면에 용해작용이 일어나며 이와 같은 반응의 반복은 인가전압 정지 시 중지되면서 표면의 거칠기가 증가되며, 불균일한 다공성 표면을 가지게 되며, 플라즈마 전해 산화 공정 중 양극에서 일어나는 주용 반응은 하기와 같다.

[0044] 첫째, Ti/Ti 산화물 계면에서의 반응

[0045] $Ti \rightarrow Ti^{2+} + 4e^{-}$

[0047] 둘째, Ti Oxide/electrolyte 계면에서 두 가지 반응으로 나눌 수 있다. 산화물을 형성하기 위하여 산소 이온이 Ti와 반응을 나타내며, 전극표면에 형성된 산소 가스 반응이 나타난다.

[0048] $2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^{+}$

[0049] $2H_2O \rightarrow O_2(gas) + 4H^{+} + 4e^{-}$

[0051] 세번째, 최종 반응

[0052] $Ti^{2+} + 2O^{2-} \rightarrow TiO_2 + 2e^{-}$

[0054] 전기분해조내 전해질을 포함하는 수용액에 전압을 인가할 경우, 양극의 표면에서는 산소 기체가 발생하거나 금속의 산화반응이 일어나고, 음극에서는 수소기체가 발생하거나 환원 반응이 일어 난다.

[0055] 상기 마그네슘은 칼슘과 주요 치환 인자 중 하나로 법랑질(enamel), 상아질(dentine), 골(bone)에 함유하고 있어 골의 세포 외 기질에 있는 네 번째로 가장 풍부한 양이온다. 이에 마그네슘의 결핍은 골의 신진대사와 골세포의 성장을 감소시켜 골밀도와 골의 연성율에 영향을 미치며, 더욱 상세하게는 인체를 이루고 있는 이온 스트론튬(Sr-strontium), 마그네슘(Mg-magnesium), 아연(Zn-zinc), 나트륨(Na-sodium), 실리콘(Si-silicon), 은(Ag-silver) 및 이트륨(Y-yttrium)은 골밀도에 영향을 미치기 때문에 골형성에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 특히 최근에는 마그네슘이 치환된 아파타이트상의 제조와 HA 내에서의 결정 형성과 성장이 연구되고 있으며, 마그네슘은 HA의 양이온 격자구조가 다양한 원소와 쉽게 치환 될 수 있는 구조를 가지고 있어서 칼슘 대체품으로 알려져 있고, $Ca_{10-x}Mg_x(PO_4)_6(OH)_2$ 화학식으로 나타낼 수 있다. 이경우 분말의 입자형태, 격자크기, 결정화도, 열역학적 특성에 영향을 미치게 되고, 이러한 치환 인자로는 양이온(Mg^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+})과 음이온(SiO_4^{4-}, F^{-}, CO_3^{2-})이 주로 이용된다. 또한, 마그네슘은 칼슘과 주요 치환 인자 중의 하나로 법랑질(enamel), 상아질(dentine), 골(bone)에 함유된 양은 각각 0.2 wt.%, 1.1 wt.%, 0.6 wt.%이고 골의 세포 외 기질에 있는 네 번

째로 가장 풍부한 양이온이다. 마그네슘 결핍은 골의 신지대사와 골아 세포의 골 성장과 활동성을 감소시켜 골 밀도와 골의 연성율에 영향을 미치게 되어 골절의 가능성이 증가되며 이에 칼슘 결핍 HA[d-HA, $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$; 0=x=1] 격자 내에 마그네슘을 치환시키면 Mg-HA의 생체적합성이 우수하고 경조직과 비교할 수 있는 특성을 가진다. 따라서 마그네슘은 물리 화학적 성질을 조정하여 용해도, 결정화도, 입자형태, 나노입자 합성의 결과물로 생체적합성과 생물 활성을 제어하여 생체활성물질로써 좋은 효과를 나타내고 있고, 실리콘 또한 신지대사에 관여하며, 골 형성에 밀접한 관련이 있어 상기 마그네슘과 동일하게 생체활성물질로써 효과를 나타내고 있다.

[0056] 상기 연마는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마한다.

[0057] 상기 미세연마는 0.3㎛ 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 초음파 세척은 에틸알콜내에서 10분동안 실시하여 상기 알루미나 분말이 남지 않도록 제거하며, 상기 투입단계에서 전해질 용액은 양전극을 설치전에 투입하여 마그네틱 바를 이용하여 200 rpm으로 교반시키고, 양극과 음극의 두 전극간 거리는 20 ~ 40㎜로 이격시켜 설치하는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 전해질용액은 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate) 및 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate)을 증류수에 혼합하여 제조된다.

[0059] 상기 전해질용액내 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 아세트산칼슘을 0.12mol L^{-1}, 글리세로인산칼슘은 0.02mol L^{-1}, 아세트산 마그네슘 0.03mol L^{-1} 및 메타규산나트륨 0.001mol L^{-1}로 이루어진다.

[0060] 상기 전압과 전류밀도 및 가용시간은 250~280V, 50~100 mA/cm^{-2} 및 3분간 실시하되 별도의 냉각시스템을 설치하여 전기분해조 내부 온도를 25℃로 유지하여 플라즈마 전해 산화공정을 실시하고, 산화막 생성후 세척한 뒤 따뜻한 공기를 이용하여 건조하는 것이 바람직하다.

[0062] **실시예 : 플라즈마 전해 산화 공정에 의해 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 수산화아파타이트가 코팅된 치과용 임플란트 제조**

[0063] Ti-6Al-4V disc(grade 5, Timet Co.Ltd, japan diameter; 10㎜, thickness; 3㎜) 시편을 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마하고, 0.3㎛입자크기의 산화 알루미늄(Al_2O_3)으로 미세 연마한 뒤 초음파 세척을 실시한 후 전해질 용액(증류수 1L)내 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 5, 10, 20 mol%으로 하고, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%가 되도록 하기 표 1에 기재된 설계와 같이 아세트산칼슘(Calcium acetate monohydrate), 글리세로인산 칼슘(Calcium glycerophosphate), 아세트산 마그네슘(Magnesium acetate tetrahydrate) 및 메타규산나트륨(Sodium metasilicate nonahydrate)을 칭량하여 살균 소독된 비이커에 초순수 제조장치의 3차 증류수에 상기 설계된 시약을 넣은 후 교반기에서 마그네틱 바를 이용하여 200 rpm으로 30분이상 교반하여 균질한 용액이 되도록 제조하였다. 제조된 전해용액을 전기분해조 내 충진시키고, 상기 초음파 세척을 마친 상기 시편을 양극에 설치하며, 음극은 백금을 설치한 후 280V, 70mA/cm^{-2} 및 3분간 인가하여 플라즈마 전해 산화처리를 실시하였다.

[0064] 추가로 동일 소재의 티타늄합금으로 이루어진 치과 임플란트를 상기 실시예에서 플라즈마 전해 산화 공정을 실시한 시편과 동일한 조건하에서 산화처리막의 생성을 실시하였다.

표 1

[0066]

Experimental Condition / Specimen	Composition of Electrolyte					
	Calcium Acetate (mol L^{-1})	Calcium Glycerophosphate (mol L^{-1})	Magnesium Acetate (mol L^{-1})	Sodium Metasilicate (mol L^{-1})	Current density (mA/cm^{-2})	Duration (min)
CaP	0.15	0.02	0	0	70	3
5Mg/5Si	0.1425	0.02	0.0075	0.001	70	3
10Mg/5Si	0.135	0.02	0.015	0.001	70	3
20Mg/5Si	0.12	0.02	0.03	0.001	70	3

[0068] **시험예 1: Ca(Mg)/P(Si) Mol% 비율에 따른 시편 표면 기공상태**

[0069] 상기 실시예에서 플라즈마 전해 산화시킨 시편 및 치과용 임플란트 표면을 전자 현미경으로 측정하되 마그네슘 이온이 칼슘 이온에 대비 5, 10, 20 mol%, 실리콘 이온이 인 이온에 대비하여 5 mol%으로 차이를 주어 처리된 표면의 각 기공상태를 살펴보았다.

[0070] 도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 용액에서 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금 표면의 실사도이고, 도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 마그네슘 및 실리콘 이온이 함유된 용액에서 플라즈마 전해 산화 처리된 치과용 임플란트 표면 실사도로 하기에 도 3 내지 도 4를 참고하여 상세하게 설명한다.

[0071] 도 3은 마그네슘과 실리콘 이온이 함유된 용액에서 플라즈마 전해 산화를 실시한 시편의 표면을 전자현미경 이미지 x 10,000배로 도시된 실사도로 마그네슘과 실리콘 이온의 산화막 표면에서는 마이크로미터 단위의 크기를 갖는 기공이 균일하게 형성된 것을 알수 있었으며, 마그네슘의 농도의 증가에 따라 더 작은 기공형태를 보여 주었다. 따라서 마그네슘 이온(20Mg/5Si)의 농도가 증가 함에 따라 작은 기공이 많이 생성되는 것을 알수 있었으며 그에 따라서 골접합에 유리한 상태를 만든다는 것을 알 수 있었다.

[0072] 도 4는 마그네슘 이온(20Mg/5Si)이 실시예에서 가장 높은 치과용 임플란트의 표면을 전자현미경으로 x 50배, x1000배로 도시된 실사도로 상기 도 3에서 나타난것과 동일하게 균일한 기공형태를 형성한것을 확인 할 수 있었다.

[0074] **시험예 2: 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금 시편의 EDS 및 EDS mapping**

[0075] 에너지분산형 분광분석법(EDS:Energy Dispersive X-ray Spectrscopy)은 주사전자현미경 장비에 부가적으로 달린 장비로 사용되는 것으로 주사전자현미경의 전자빔으로 발생되는 샘플의 특정 X선을 수집하여 성분을 분석하는 것이며, 더욱 상세하게는 샘플(실시예에서 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄계 합금 시편)에 전자빔을 주사하면 원자 내 전자가 에너지를 흡수하여 들뜬 상태가 되고 들뜬 전자가 다시 안정화 되면서 특정 X선을 방출하게 되는데, 이때 방출되는 X선은 물질마다 고유한 에너지 값을 가지므로 디텍터를 이용하여 X선을 수집하고, 수집된 X선을 세기 별로 분류하여 샘플에 대한 정성분석을 실시하였다.

[0076] 도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 결과를 나타내고, 도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 EDS mapping 실사도로써 도 5 내지 도 6을 참고하여 하기에 더욱 상세하게 개진한다.

[0077] 도 5는 티타늄 합금 산화피막이 형성된 표면에 칼슘, 마그네슘, 인 및 실리콘 이온의 성분을 분석한 EDS 결과로 전해 용액에 사용된 성분이 균등한게 분포되어 있음을 나타냈으며, 도 6은 티타늄계 합금인 시편의 표면에 칼슘, 마그네슘, 인 및 실리콘 이온의 분포를 관찰하기 이한 EDS mapping의 관찰 결과로 역시 플라즈마 전해 공정을 통한 티타늄 합금 표면 전체에 균등하게 분포되었다는 것을 확인하였다.

[0079] **시험예 3: 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금 시편의 XRD**

[0080] XRD(X-ray diffractometer)은 X-선회절계로 단결정(單結晶) 또는 분말시료에 의한 단색(單色) X선의 회절각을 바꾸면서 회절선의 세기를 계수관으로 측정하여, 세기와 각도를 자동으로 기록하는 장치로 디프랙토미터라고도 하며, 안정된 전원(電源)을 부착한 봉입관인 X 선관을 써서, 솔러 슬릿(soller slits) 등을 조합하여 적당한 벌림 각을 가지는 빔을 만든다. 시료와 계수관을 연동하는 고니오미터(각도측정기)는 분말시료의 경우는 보통 판 모양으로 성형한 것을 각속도 ω로 회전시킴과 동시에 계수관을 2ω로 회전시켜, 그 회전축과 평행한 선 초점을 써서 회 절선을 계수관 바로 앞에서 모으고, 계수관은 보통 가이거-뮐러계수관을 쓰며, 정밀성이 요구될 때에는 비례 계수관이나 섬광 계수관을 파고분석기와 조합하여 사용한다. 또한, 단결정전용으로 만들어진 것으로는 선형회절계 외에, 컴퓨터로 제어하고, 측정결과를 처리하여 판정을 내리고, 다음의 측정으로 옮기는 4축형 회절계도 있다.

[0081] 도 7은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과로 티타늄계 합금 시편 표면에 칼슘, 마그네슘, 인 및 실리콘 이온의 분포를 관찰한 결과 도 6과 같이 아파타이트 상과 아나타제 상을 얻을 수 있었고 마그네슘 이온의 농도를 높일수록 아파타이트상이 왼쪽으로 치우치는 것을 알 수 있었으며, 이는 마그네슘 이온이 아파타이트상에 영향을 미친것으로 간주된다.

[0083] **시험예 4: 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금을 생체 유사 용액에 침지한 후 표면에 생성된 아파타이트**

[0084] 도 8은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금을 생체 유사 용액에 12시간 침지한 후 표면에 생성된 아파타이트 실사도로 실시예 1에서 제조된 티타늄합금 시편을 SBF(simulated body fluid)용액에 침지후 형성되는 아파타이트를 통하여 골 형성에 대한 평가를 실시하였다.

[0085] 생체 유사 용액은 하기 표 2에 나타난 것처럼 Na^+ (142.0 mM), K^+ (5.0 mM), Ca^{2+} (2.5 mM), Cl^- (103.0 mM), HCO^{3-} (10.0 mM), HPO^{4-} (1.0 mM) 및 SO_4^{2-} (0.5 mM)의 농도를 갖는 용액을 제조하여 200㎖ 씩 비이커에 넣고 인큐베이터에서 구강 내 환경과 유사한 36.5℃±1℃, pH 7.4로 유지하여 시편을 12시간동안 침지한 후 관찰하였다.

[0086] 도 8과 같이 12시간 동안 침지 후 관찰한 결과 짧은 시간내에 티타늄 합금 표면에 생성된 산화피막의 마그네슘과 실리콘 이온이 함유된 표면에 아파타이트가 형성된 것을 알 수 있었다.

표 2

Concentration (mM) / Ions	Blood plasma	SBF
Na^+	142.0	142.0
K^+	5.0	5.0
Mg^{2+}	1.5	1.5
Ca^{2+}	2.5	2.5
Cl^-	103.0	103.0
HCO_3^-	27.0	10.0
HPO_4^{2-}	1.0	1.0
SO_4^{2-}	0.5	0.5

[0088]

[0090] **시험예 5: 플라즈마 전해 산화 처리된 치과 임플란트 합금 표면의 세포 부착정도**

[0091] 도 9는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 처리된 치과 임플란트 합금 표면에서 세포 부착정도를 나타내는 실사도로 도 9를 살펴보면 세포는 인간 배안 신장 세포293 (kidney cells 293)을 이용하며, 플라즈마 전해 산화공정으로 산화피막을 형성한 티타늄 합금(실시예) 표면에 칼슘, 인, 마그네슘 및 실리콘 이온을 24시간동안 배양하였고, 주사전자현미경을 통해 살펴본 바 골(아파타이트) 형성 평가 시 나타난 결과와 동일하게 좋은 세포 성장 및 부착 정도를 보여주고 있다.

[0093] 추가의 일면에 있어서,

[0094] 상기 전해질 용액에 은 나노 입자를 첨가하여 은이온을 추가하여 산화막에 항균성을 부여 할 수 있다. 임플란트 식립시 세균 감염등이 일어날 수 있으며, 그로 인해 식립된 임플란트 주위조직에 주위염등이 발생하는데 이는 식립된 임플란트에 골유착이 생성된 부위의 골유착 상실이 특징이고 과도한 교합력이나 감염이 원인으로 알려져 있다. 임플란트 주위조직에서 발생되는 증성 질환으로는 임플란트 점막염증(peri-implant mucositis)과 임플란트 주위염(peri-implantitis)로 크게 나눌 수 있으며 peri-implntitis는 부종, 발적과 탐치시 출혈 등의 특징으로 가지고 있고, peri-implntitis는 보다 광범위한 염증증상을 나타내며 화농과 함께 분화구 모양의 골의 소실이 발생한다.

[0095] 한편, 은 나노 입자의 첨가로 인한 은 이온의 항균메커니즘을 살펴보면 세포막은 인지질 이중층으로 구성되어 있고, 인지질에 결합된 산소가 음이온을 수용하고 있기 때문에 세포막은 전체적으로 음의 하전을 나타내는 특징을 지니고 있고 용출된 은이온은 확산에 의해 세포막에 도달하게 되며, 세포막과 같은 단백질에 흡착과 동시에 세포의 구조를 파괴한다. 세포막 및 효소 등의 단백질에 흡착된 은이온은 단백질 구성 아미노산인 시스틴(cystein)의 수황기(sulfhydrylgroup, -SH)에 결합하여 황화물로 전환 시키고, 단백질 효소의 변형에 의해 에너지 대사장애를 일으킨다. 또한, 미생물에 은 이온이 직접 섭취되어 DNA, RNA, celluara protein, resporatory enzyme등과 결합하여 이동, 성장 및 분열 등을 방해하거나 박테리아의 세포질내에서 대사장애를 일으켜 불활성화 시키며, 세포벽에 삼투압이 작용하여 세포벽을 파괴 시키거나, 세포막에 은이온이 흡착되어 세포질의 음이온의 인지질들이 한쪽으로 몰려드는 비 편재화 현상을 발생시켜 DNA의 복제능력을 상실시킴으로써 미생물을 불 활성화 시킨다.

[0096] 전해질 용액에 은나노 입자를 0.03mol L^{-1} 더 첨가하여 티타늄계 합금을 플라즈마 전해 산화처리하여 표면에 항균성을 가지고, 마그네슘 및 실리콘 이온에 의하여 골 유착의 효과를 높인다.

[0097] 추가로, 본 발명은 DC 전압을 이용하여 상기 기재된 양극 또는 3전극을 사용하여 플라즈마 전해 산화 공정을 실시되나 AC전압을 이용하여도 무방하며, 이때 AC전압은 비대칭 펄스된 전압을 이용할 수 있고, 이러한 비대칭 펄스된 전압을 인가하면 펄스의 포지티브 부분은 전화된 표면을 성정하게 해줄 수 있고, 산화피막이 형성되 층의 성장 공정의 초기 단계에서 전환된 표면은 조밀한 구조를 갖으며, 산화피막층 코팅의 두께가 증가할수록 코팅에는 점점 더 다공성을 띄어 골 접합 속도를 높여줄 수 있고, 양극과 음극에 주어지는 전류 밀도를 비율을 변화시켜 복수번 플라즈마 산화 공정을 실시하여 산화피막의 두께를 증가 시킬 수 있다.

[0098] 또한, 앞에서 살펴보았듯이 임플란트에 대한 골아세포의 부착은 임플란트의 표면 특성에 좌우되는데 화학적 조성, 표면에너지, 표면형태가 골아세포의 부착 형태뿐만 아니라 성숙에 중요한 영향을 미치고 있고, 아파타이트의 표면에너지의 증가는 초기 세포 부착과 확장을 증진시키며 그로 인하여 보다 넓은 범위의 골생성을 유도한다. 일반적으로 표면의 화학적 조성과 표면에너지에서의 차이는 친수성의 차이로 나타날 수있으며, 이 친수성은 초기 골아세포의 부착과 분화를 위한 중용한 요소로 작용된다. 따라서 임플란트 표면의 생체 친화성을 증가시키기 위해서 플라즈마 전해 산화 처리된 본 발명의 티타늄 합금의 표면에 자외선, 자외선-오존을 처리하거나, 레이져를 조사하여 임플란트 표면에 친수성을 가질 수 있는 공정을 추가할 수 있다.

[0099] 상기 자외선, 자외선-오존을 처리할 때는 본 발명에서 플라즈마 전해 산화공정 후 산화피막이 형성된 뒤 건조단계를 마친 티타늄 합금 표면에 자외선 또는 자외선-오존을 처리하되 5분동안 처리하여 티타늄 합금 표면을 친수화 시키거나, 상기와 동일하게 건조단계를 마친 뒤 CO_2 레이저 또는 Er-Cr.YSGG 레이저를 사용하여 생체 친화성을 증가시키되 최근 널리 사용되어지는 Er-Cr.YSGG 레이저를 이용하고 이때, 레이저는 10㎜거리에서 2분동안 100~120 mJ의 에너지와 20Hz 주파수로 설정하는 것이 바람직 하다.

[0101] 상기와 같이 플라즈마 전해 산화로 티타늄합금계 치과용 임플란트 표면에 마그네슘과 실리콘 이온이 함유된 산화피막을 형성시키되 나노구조의 다공성을 주어 나노구조가 넓은 표면적을 제공하여 골유착에 보다 유리하게 적용되고 표면에 형성된 다공성 공간은 단백질 수준에 달하는 다양한 화학물질, 약물, 생체분자 등을 전달하는 통로로 이용되어 특정 부위에만 한정하여 작용하므로 작은 용량의 약물로 큰 효과를 발휘되며, 약물의 독성에서 기인하는 전신적 부작용을 감소시킬 수 있다.

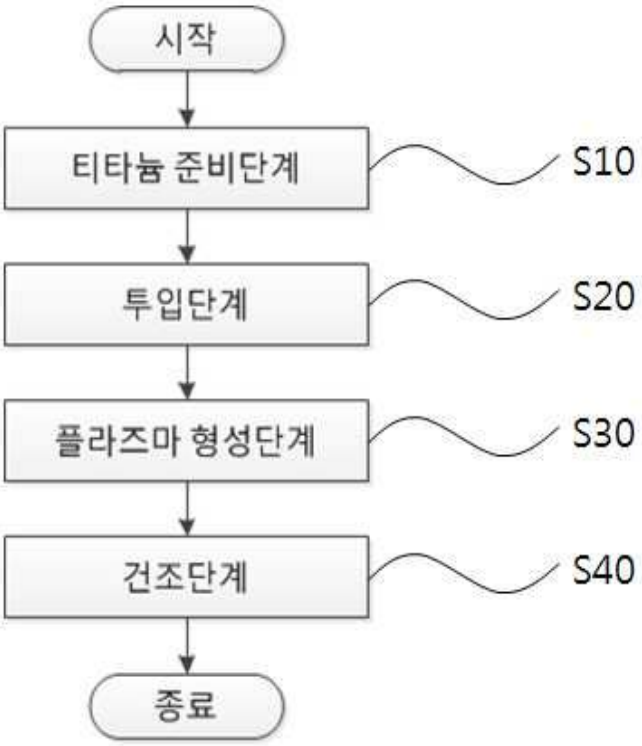
[0102] 또한, 티타늄계 생체합금에 플라즈마 전해 산화공정을 이용하여 치과용 임플란트 표면 처리함으로써 제조공정 과정이 간편하고, 임플란트 제조 시간 및 치료 기간을 저감시키는 효과가 있고, 플라즈마 전해 산화법으로 마그네슘과 실리콘 이온을 복합적인 치환을 통해 생체적합성을 지닌 다공성 산화막을 생성하였으며, 종래 금속 산호막보다 두껍고 치밀한 산화막을 제조하며, 마그네슘 및 실리콘 이온의 생체활성물질을 포함하여 생체적합성을

빠르게 증가시킴으로써 치과용 임플란트의 초기 고정력을 높여 치료기간을 줄인다.

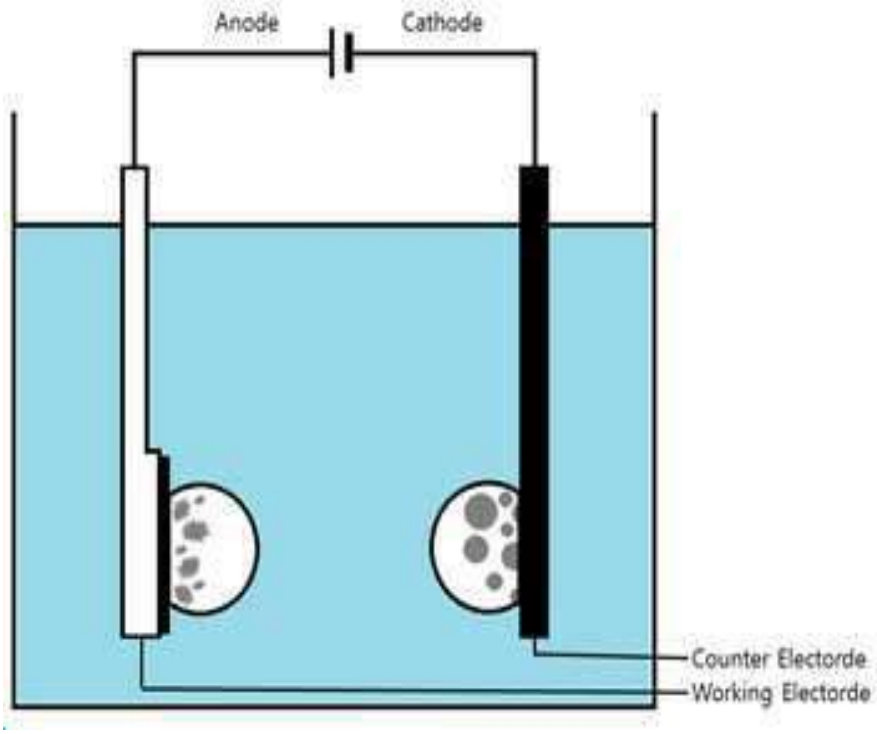
[0103] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었지만, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술은 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

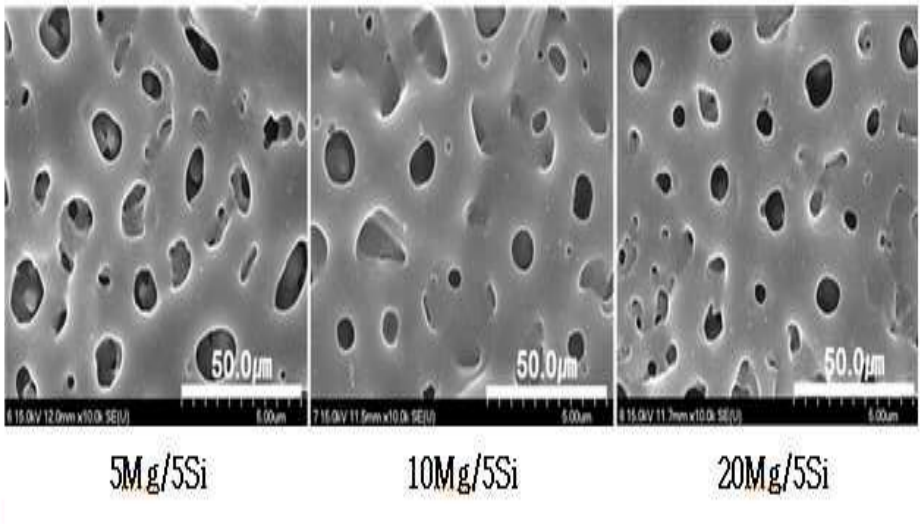
도면1



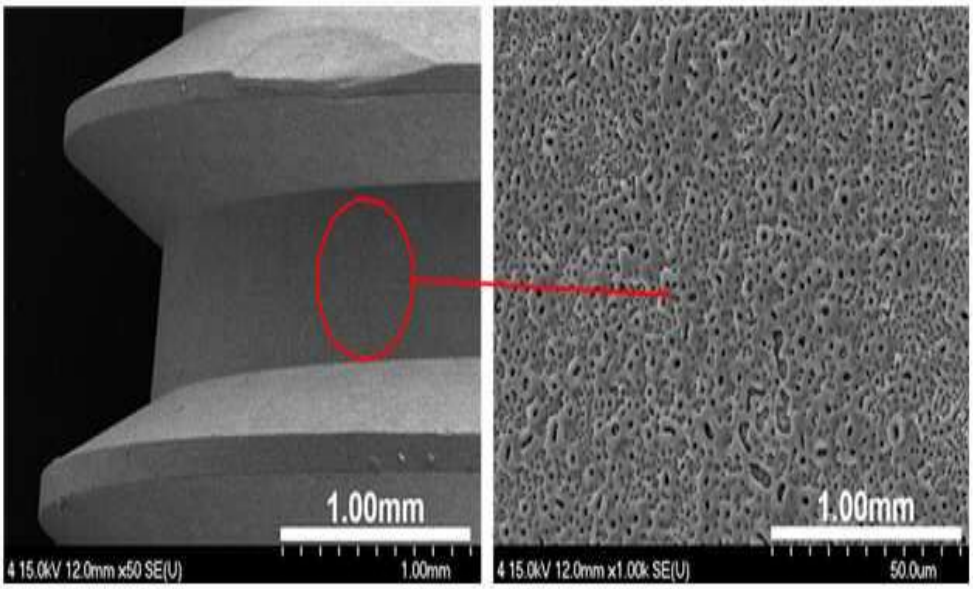
도면2


Anode
Cathode
Counter Electorde
Working Electorde

도면3

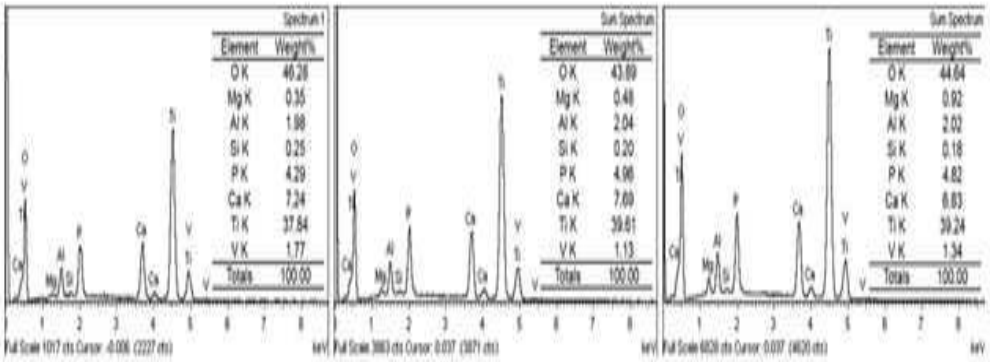

50.0μm
50.0μm
50.0μm
5Mg/5Si
10Mg/5Si
20Mg/5Si

도면4



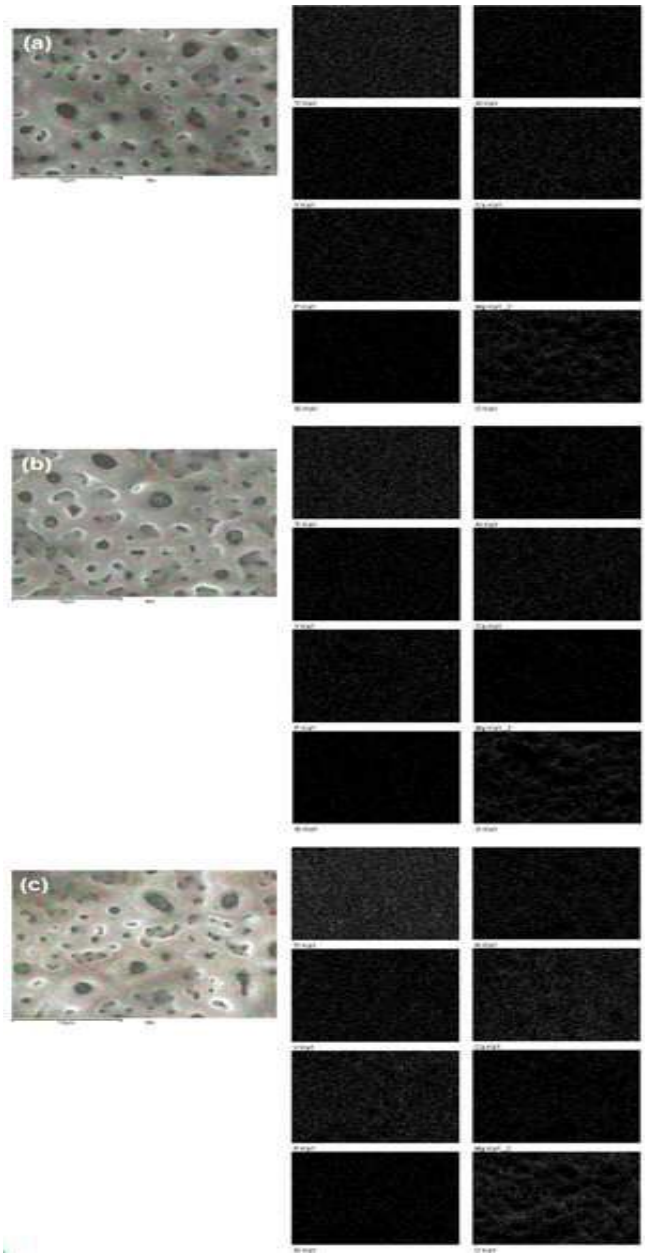
20Mg/5Si

도면5

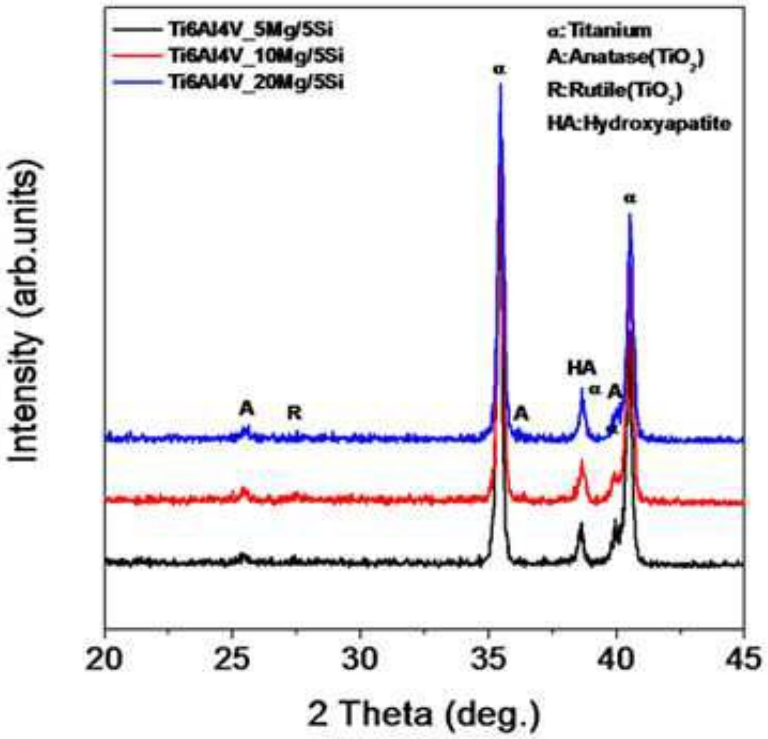


5Mg/5Si 10Mg/5Si 20Mg/5Si

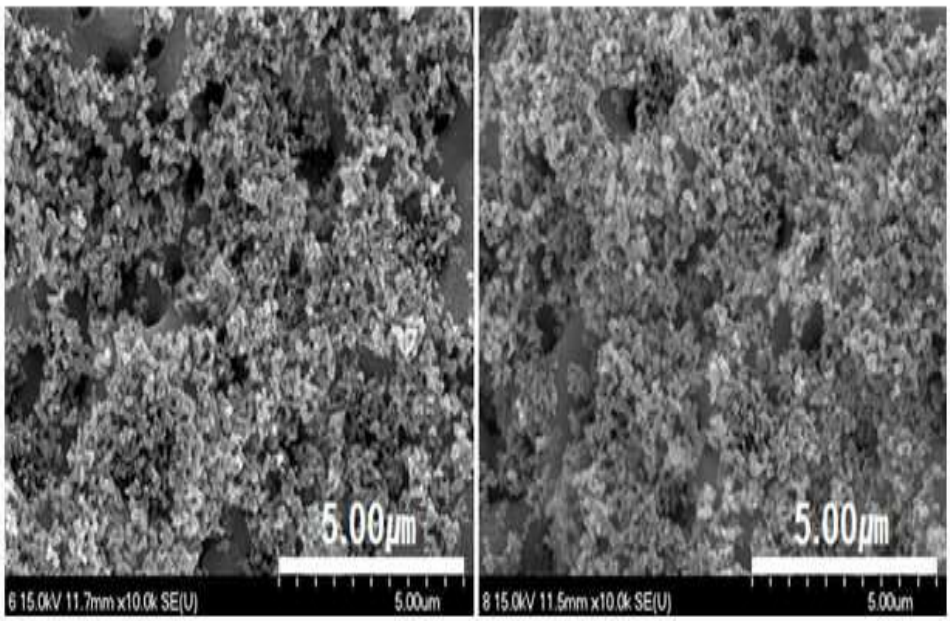
도면6



도면7

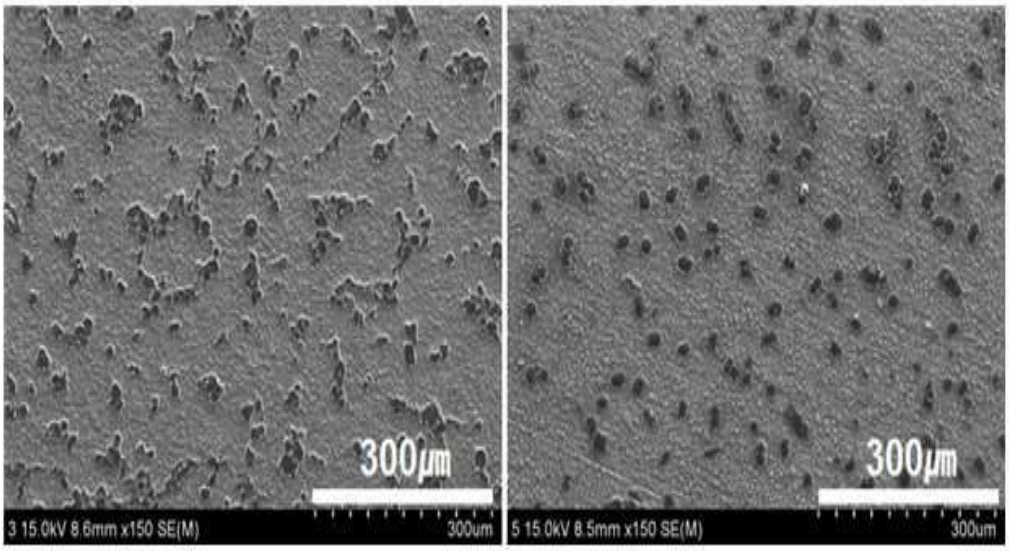


도면8



5Mg/5Si 20Mg/5Si

도면9



5Mg/5Si　　20Mg/5Si