

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0121993

(43) 공개일자 2019년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25D 11/02 (2006.01) A61C 13/00 (2017.01)

A61F 2/30 (2006.01) A61L 27/06 (2006.01)

A61L 27/30 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25D 11/026 (2013.01)

A61C 13/0012 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0045572

(22) 출원일자 2018년04월19일

심사청구일자 2018년04월19일

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)

(72) 발명자

최한철

광주광역시 동구 의재로 149-7

(74) 대리인

고영수

전체 청구항 수 : 총 10 항

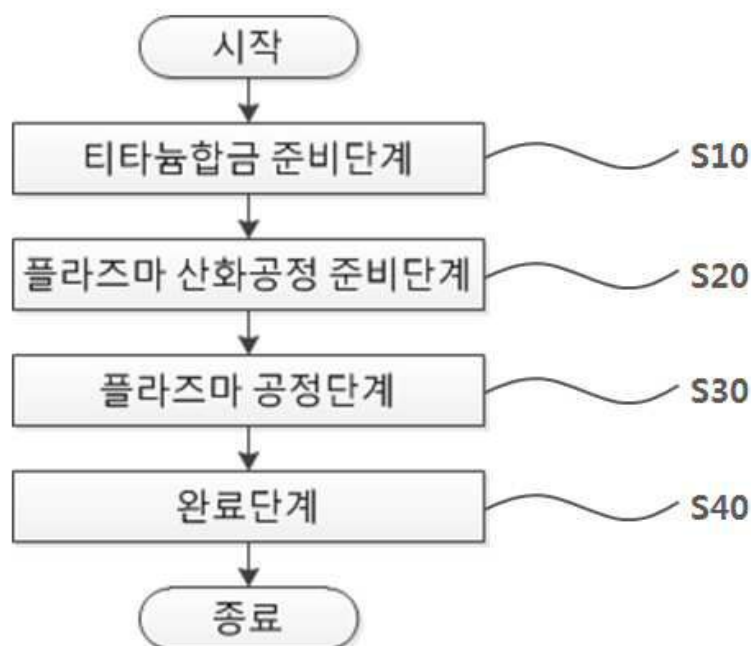
(54) 발명의 명칭 5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 전해 산화 공정이 포함된
임플란트 제조방법

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 임플란트의 주재료로 사용되는 티타늄계 합금의 표면을 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소 이온이 함유된 전해질 용액 내에서 플라즈마 전해 산화법(Plasma Electrolytic Oxidation)을 실시하여 다공성의 산화 피막을 형성하는 것으로, 더욱 상세하게는 아세트산 칼슘, 글리세로인산 칼슘, 아세트산 아연,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



아세트산 스트론튬, 아세트산 마그네슘, 아세트산 망가니즈(II), 메타규산나트륨 및 증류수로 이루어지는 전해질 용액을 이용하여, 상기 전해질 용액을 이용하여 플라즈마 산화 공정을 실시하여 임플란트가 제조되되 상세하게는 티타늄합금을 성형하고, 순차적으로 연마 및 미세연마 한 뒤 증류수로 세척 후 초음파 세척하는 티타늄합금 준비 단계, 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금 또는 탄소봉을 설치한 후 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소가 함유된 전해질 용액을 투입하는 플라즈마 산화공정 준비단계, 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 공정단계 및 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 완료 단계를 포함하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 산화 고정기 포함된 임플란트 제조방법에 관한 것이며, 그 효과는 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소 이온이 함유된 전해질 용액을 이용하여 임플란트로 사용되는 티타늄합금 표면에 생체 활성 산화막을 코팅시켜 생체 적합성을 향상시켰고, 플라즈마 전해 산화공정으로 티타늄합금 표면에 두꺼운 다공성 산화막을 형성시켜 임플란트의 생체 결합성 안정성 및 뼈 유착 정도를 높였으며, 5개 이온이 함유된 전해질 용액을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 제조된 티타늄합금 임플란트는 초기 고정력이 높고, 치료기간을 저감시키는 효과를 가진다.

(52) CPC특허분류

A61F 2/30767 (2019.05)

A61L 27/06 (2013.01)

A61L 27/306 (2013.01)

C25D 11/26 (2013.01)

A61F 2002/3093 (2013.01)

A61L 2400/18 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345265764

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신창의인력양성

연구과제명 플라즈마 전기화학적 산화법을 이용한 임플란트의 생체활성물질 코팅법 개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

플라즈마 전해 산화 공정에서 이용되는 5개이온이 함유된 전해질 조성물에 있어서,

상기 조성물은

아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어지는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘은 0.12 mol L^{-1} , 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L^{-1} , 아세트산 아연은 $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 스트론튬은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 마그네슘은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 망가니즈(II)는 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 메타규산나트륨은 0.001 mol L^{-1} 으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물.

청구항 3

플라즈마 전해 산화 공정이 포함된 임플란트 제조방법에 있어서,

상기 제조방법은

- 티타늄합금을 성형하고, 순차적으로 연마 및 미세연마 한 뒤 증류수로 세척 후 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계;
- 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금 또는 탄소봉을 설치한 후 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소가 함유된 전해질 용액을 투입하는 플라즈마 산화공정 준비단계;
- 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 공정단계; 및
- 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 완료단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 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 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 미세연마는 $0.3\mu\text{m}$ 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 미세연마 후 증류수로 티타늄합금 외면에 발생된 미세분말을 남지 않도록 세척 제거하는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마

마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 6

제3 항에 있어서,

상기 준비단계에서 초음파 세척은 증류수로 세척된 티타늄합금을 에틸알코올에 침지한 상태에서 10분간 초음파를 조사하는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 7

제3 항에 있어서,

상기 전해질 용액의 조성물은 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어지는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘은 0.12 mol L^{-1} , 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L^{-1} , 아세트산 아연은 $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 스트론튬은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 마그네슘은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 망가니즈(II)는 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 메타규산나트륨은 0.001 mol L^{-1} 으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 9

제3 항에 있어서,

상기 전압과 전류밀도는 $250 \sim 280\text{V}$, $50 \sim 100 \text{ mA/cm}^{-2}$ 으로 하고, 가용시간은 3분간 실시되는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

청구항 10

제3 항에 있어서,

상기 전해질 용액은 임플란트 제조시 냉각 시스템을 사용하여 온도를 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 로 유지되는 것을 특징으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 일반적으로 임플란트의 주재료로 사용되는 티타늄계 합금의 표면을 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소 이온이 함유된 전해질 용액 내에서 플라즈마 전해 산화법(Plasma Electrolytic Oxidation)을 실시하여 다공성의 산화 피막을 형성하는 것으로, 더욱 상세하게는 아세트산 칼슘, 글리세로인산 칼슘, 아세트산 아연, 아세트산 스트론튬, 아세트산 마그네슘, 아세트산 망가니즈(II), 메타규산나트륨 및 증류수로 이루어지는 전해질 용액을 이용하며, 상기 전해질 용액을 이용하여 플라즈마 산화 공정을 실시하여 임플란트가 제조되던 상세하게는 티타늄합금을 성형하고, 순차적으로 연마 및 미세연마 한 뒤 증류수로 세척 후 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계, 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금 또는 탄소봉을 설치한 후 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소이 함유된 전해질 용액을 투입하는 플라즈마 산화 공정 준비단계, 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 공정단계 및 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후

건조시키는 완료단계를 포함하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 산화 고정 이 포함된 임플란트 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 티타늄 및 티타늄합금은 우수한 강도와 파괴인성(fracture toughness), 적절한 부식 저항성, 우수한 생체 적합성, 내마모성 및 내식성등 우수한 기계적 성질을 가지고 있어서 치과 및 정형외과 임플란트를 포함한 생의학 분야 뿐만아니라 다양한 응용 분야에서 사용되는 금속 재료이다. 그러나 인체의 골내 식립시 골과 화학적 결합 또는 외면에 적극적으로 뼈 형성을 유도하지 않는다는 문제점을 가지고 있고, 그에 따라서 생리 활성 물질을 이용한 티타늄 외면에 코팅층을 형성하는 표면 개질을 실시하여 뼈 등에 생체 적합성을 높이는 연구가 활발하게 진행되고 있는 실정이다.
- [0003] 상기 생체 적합성을 높이는 방법으로는 플라즈마 분사, 플라즈마 전해 산화(PEO), 음극 침착, 전기 영동 침착 및 모의 체내 침지등이 있으며, 상기 방법들로 티타늄 소재의 임플란트 표면 구조, 조성 및 화학적 특성을 변화시켜 결합 능력을 향상시킬 수 있다. 특히, 플라즈마 전해 산화(PEO)는 수용액 내에서 고전압으로 실시되어 스파크 방전을 일으켜 플라즈마 방출 및 가스 배출등으로 티타늄 표면에 다공질 층을 형성되고, 이와 같이 형성된 산화막은 내식성, 높은 경도 및 우수한 결합 강도를 나타내고, 실시되는 과정이 빠르고, 운영비용이 효율적임으로 경제성 측면에서도 높은 효과를 가지고 있다.
- [0004] 상기 플라즈마 전해 산화법(Plasma Electrolytic Oxidation)을 더욱 상세하게 알아보면 원리상으로는 양극 산화(anodizing) 처리와 동일하되, 양극 산화는 음극(cathode)에 상대적으로 전기 화학적 안정성이 높은 금속(스테인리스 스틸 또는 백금 합금 등)을, 양극(anode)에는 티타늄 및 티타늄합금 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 용착시키는 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 PO₄ 이온의 첨가로 인체내 골에 삽입되는 금속 표면에 골과의 결합을 유도하는 산화피막을 형성하여 생체활성을 향상시킴으로써 경제적이면서도 생체 적합도를 높이고 있다. 이와 같이 플라즈마 전해산화법은 종래 기술에서 가지고 있는 인접한 골조직의 적합성 향상으로 인한 치료시간 단축등을 개선하였으나 골조직과의 적합성에 한계가 있고, 산화피막의 빠른 소실등의 종래 기술의 문제점은 여전히 가지고 있다.
- [0005] 플라즈마 전해 산화법을 이용한 티타늄으로 이루어진 임플란트의 표면을 처리하는 선행기술들로는 한국등록특허 제10-1419276호(2014.07.15.) 전해액을 이용하여 금속 표면에 코팅을 형성하기 위한 플라즈마 전해 산화에 의한 코팅 형성 방법으로서, 350V 내지 600V 범위 전압으로 50mA/ 내지 100mA 범위 전류밀도의 전류를 인가하되, 플라즈마 전해 산화 과정 초기에는 이후의 과정 동안 인가되는 전압보다 큰 전압이 인가되며, 플라즈마 전해 산화 조 내의 플러스 전극과 마이너스 전극에 대한 전압 인가 시 플러스 전압 펄스와 마이너스 전압 펄스 사이의 횟수 비율이, 플라즈마 전해산화 과정의 초기에는 1:1 내지 2:1의 비율로 인가되며, 과정의 중반 이후에는 30:1 내지는 50:1의 비율로 인가되는 플라즈마 전해 산화에 의한 코팅 형성 방법을 제공하고, 한국공개특허 제10-2014-0091579호(2014.07.21.) 마그네슘 및 그의 합금 상에 세라믹 층을 생성시키는 방법으로 세라믹 층을 가진 마그네슘 임플란트 및 생체적합성 세라믹 층의 생체적합성을 훼손하는 젤라 실질적으로 없는 상기 생체적합성 세라믹 층을 갖는 마그네슘 임플란트에 관한것으로 (a) 임플란트 및 금속 시트를 수성 전해질 용액조 내에 침지시키며, 상기 수성 전해질 용액조는 암모니아, 다이아모늄 하이드로젠 포스페이트, 및 우레아로 구성되고, 여기서 임플란트는 마그네슘 또는 그의 합금으로 제조되는 단계 (b) 임플란트, 금속 시트 사이에 그리고 수성 전해질 용액조를 통해 전류를 통과시킴으로써 양극산화를 수행하며, 여기서 임플란트는 전류 공급원의 양극에 연결되고 금속 시트는 전류 공급원의 음극에 연결되는 단계 (c) 상기 임플란트 상에 스파크를 형성시키기 위해 선택된 전류 밀도를 인가함으로써 상기 임플란트 상에 세라믹 층을 형성시키는 마그네슘 임플란트 재료 상의 생체적합성 플라즈마 전해질 코팅을 위한 린 전해질을 제공하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1419276호(2014.07.15.)
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2014-0091579호(2014.07.21.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 임플란트의 주 소재로 사용되는 티타늄합금을 생리 활성 이온이 함유된 전해질 용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화를 실시하여 티타늄합금 외면에 생리 활성 산화층을 생성시켜 표면에 조골세포의 부착 정도를 향상시킴으로써 골 조직과의 결합성능을 높이고, 그에 따라서 골 유착이 증가되어 생체 활성이 잘 일어나고, 치료기간을 저감시키는 효과를 가지는 임플란트를 제조하는 것으로, 일반적으로 사용되는 티타늄합금이 가지고 있는 뼈와 화학적 결합 또는 외면에 적극적으로 뼈 형성을 유도하지 않는다는 문제점 해결하는 것을 목적으로 하는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 전해 산화 공정이 포함된 임플란트 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기와 같은 문제점을 해결하고, 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일실시예에 따른 플라즈마 전해 산화 공정에서 이용되는 5개이온이 함유된 전해질 조성물은 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어진다.
- [0009] 상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘은 0.12 mol L^{-1} , 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L^{-1} , 아세트산 아연은 $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 스트론튬은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 마그네슘은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 망가니즈(II)는 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 메타규산나트륨은 0.001 mol L^{-1} 으로 이루어지는 5개이온이 함유된 전해질 조성물을 제공한다.
- [0010] 또한, 상기 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법은 a) 티타늄합금을 성형하고, 순차적으로 연마 및 미세연마 한 뒤 증류수로 세척 후 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계;
- [0011] b) 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금 또는 탄소봉을 설치한 후 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소가 함유된 전해질 용액을 투입하는 플라즈마 산화공정 준비단계;
- [0012] c) 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 공정단계; 및
- [0013] d) 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 완료단계;를 포함한다.
- [0014] 상기 연마는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마한다.
- [0015] 상기 미세연마는 $0.3\mu\text{m}$ 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 미세연마 후 증류수로 티타늄합금 외면에 발생한 미세분말을 남지 않도록 세척 제거한다.
- [0016] 상기 준비단계에서 초음파 세척은 증류수로 세척된 티타늄합금을 에틸알코올에 침지한 상태에서 10분간 초음파를 조사한다.
- [0017] 상기 전해질 용액의 조성물은 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어진다.
- [0018] 상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘

은 0.12 mol L^{-1} , 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L^{-1} , 아세트산 아연은 $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 스트론튬은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 마그네슘은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 망가니즈(II)는 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 메타규산나트륨은 0.001 mol L^{-1} 으로 이루어진다.

[0019] 상기 전압과 전류밀도는 $250\sim 280\text{V}$, $50\sim 100 \text{ mA/cm}^{-2}$ 으로 하고, 가용시간은 3분간 실시된다.

[0020] 상기 전해질 용액은 임플란트 제조시 냉각 시스템을 사용하여 온도를 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 의한 5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 전해 산화 공정이 포함된 임플란트 제조방법은 다음과 같은 효과가 있다.

[0022] (1) 본 발명은 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소 이온이 함유된 전해질 용액을 이용하여 임플란트로 사용되는 티타늄합금 표면에 생체 활성 산화막을 코팅시켜 생체 적합성을 향상시켰다.

[0023] (2) 본 발명은 플라즈마 전해 산화공정으로 티타늄합금 표면에 두꺼운 다공성 산화막을 형성시켜 임플란트의 생체 결합성 안정성 및 뼈 유착 정도를 높였다.

[0024] (3) 본 발명은 5개 이온이 함유된 전해질 용액을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 제조된 티타늄합금 임플란트는 초기 고정력이 높고, 치료기간을 저감시키는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법의 공정도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 표면을 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 나타낸 실사도이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 Ca/P 만 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 실사도이다.

도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 실사도이다.

도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 Ca/P 만 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 아파타이트 생성을 나타내는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도이다.

도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 아파타이트 생성을 나타내는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도이다.

도 7는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과 그래프이다.

도 8는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과 그래프 및 하이드록시 아파타이트(HA) 피크를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금에 세포의 성장을 보여주는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도이다.

도 11는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 TF-XRD 데이터를 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 양극 분극 곡선을 보여주는 그래프이다.

도 13는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 동전위분극 시험 후 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도이다.

도 14는 본 발명의 바람직한 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 부식 시험 후 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명의 명칭은 "5개 이온이 함유된 전해질 조성물과 그 조성물을 이용하는 플라즈마 전해 산화 공정이 포함된 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 개념을 해석되어야 한다.
- [0027] 본 발명의 일면에 있어서,
- [0028] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정이 포함된 임플란트 제조방법의 공정도로 상기 도 1을 참고하여 하기에 5개 이온이 함유된 조성물 및 그 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 임플란트를 제조하는 방법에 관하여 상세하게 개진한다.
- [0029] 플라즈마 전해 산화 공정에서 이용되는 5개이온이 함유된 전해질 조성물에 있어서,
- [0030] 상기 조성물은
- [0031] 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어진다.
- [0032] 상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘은 0.12 mol L^{-1} , 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L^{-1} , 아세트산 아연은 $0.0057 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 스트론튬은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 마그네슘은 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 아세트산 망가니즈(II)는 $0.0075 \text{ mol L}^{-1}$, 메타규산나트륨은 0.001 mol L^{-1} 으로 이루어진다.
- [0033] 상기 아연(Zn), 스트론튬(Sr), 마그네슘(Mg), 망가니즈(Mn) 및 규소(Si)는 인체 골격의 정상적인 뼈 성장과 대사에 필수적인 역할을 하는 것으로 하기에 상세하게 개진한다.
- [0034] 상기 아연(Zn)은 인간의 뼈에 있는 중요한 미량 원소 중 하나로 DNA 합성, 효소 활성화, 핵산대사, 단백질 합성 및 호르몬 활동과 면역성 기능에 영향을 주며, 특히, 골 형성에 밀접한 관련이 있고, 생체활성 물질로써 효과를 나타내고 있다.
- [0035] 상기 스트론튬(Sr)은지각에서 15번째로 많이 존재하고, 인체에도 뼈와 치아의 칼슘을 대체하여 상당량 들어 있고, 스트론튬은 뼈 성장을 촉진하며, 골밀도를 증가시키며, 인체에는 약 320mg(체중 70kg기준)의 스트론튬이 들어있으며, 뼈에는 36~140ppm 농도로 들어 있다.
- [0036] 또한, 골 밀도를 높이며, 골질을 줄이는 효과가 있어 골다공증 치료제로 사용됨으로 골 형성에 밀접한 관련이 있어 상기 스트론튬과 동일하게 생체활성물질로써 효과를 나타내고 있다.
- [0037] 상기 마그네슘(Mg)은 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 골 세포의 성장을 감소된다. 따라서, 마그네슘이 뼈의 취약성을 결정하는 중요한 요소로 적용되고 있다.
- [0038] 상기 망가니즈(Mn)은 인간의 필수 미량원소로서 동식물에서는 불가결한 원소로 정상적인 골격성장 및 발육에 필요하다. 특히, 망가니즈가 제3인산 칼슘(tricalcium phosphate) 생체세라믹에 첨가되어 충분한 세포적합성을 보이고, 티타늄 합금에 망가니즈를 첨가함으로써 세포부착특성을 향상시킨다.
- [0039] 상기 규소(Si)는 생물학적 과정에서 필수적인 미량 원소이며, 본질적으로 신진 대사, 뼈 미네랄 형성에 관여되어 있고, 그에 따라서 조골 세포의 증식 및 하이드록시 아파타이트 생성을 개선 시킨다.

- [0040] 플라즈마 전해 산화 공정이 포함된 임플란트 제조방법에 있어서,
- [0041] 상기 제조방법은
- [0042] a) 티타늄합금을 성형하고, 순차적으로 연마 및 미세연마 한 뒤 증류수로 세척 후 초음파 세척하는 티타늄합금 준비단계;
- [0043] b) 상기 준비단계에서 준비된 티타늄합금을 전기분해조 양극에 설치하고, 음극은 백금 또는 탄소봉을 설치한 후 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소가 함유된 전해질 용액을 투입하는 플라즈마 산화공정 준비단계;
- [0044] c) 일정한 전압과 전류밀도를 가하여 플라즈마를 생성시켜 티타늄합금에 산화 피막을 형성하는 플라즈마 공정단계; 및
- [0045] d) 상기 플라즈마 형성단계에서 티타늄합금에 산화피막이 형성된 후 에탄올 및 증류수 세척 후 건조시키는 완료단계;를 포함한다.
- [0046] 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, 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.
- [0047] 상기 연마는 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마한다.
- [0048] 상기 미세연마는 0.3 μ m 알루미나 분말을 이용하여 실시하며, 미세연마 후 증류수로 티타늄합금 외면에 발생한 미세분말을 남지 않도록 세척 제거한다.
- [0049] 상기 준비단계에서 초음파 세척은 증류수로 세척된 티타늄합금을 에틸알코올에 침지한 상태에서 10분간 초음파를 조사한다.
- [0050] 상기 전해질 용액의 조성물은 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 및 증류수로 이루어진다. 상기 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 망가니즈(II) 이온들의 함량은 5몰%으로 이루어지는 것으로, 아세트산 칼슘은 0.12 mol L⁻¹, 글리세로인산 칼슘은 0.19 mol L⁻¹, 아세트산 아연은 0.0057 mol L⁻¹, 아세트산 스트론튬은 0.0075 mol L⁻¹, 아세트산 마그네슘은 0.0075 mol L⁻¹, 아세트산 망가니즈(II)는 0.0075 mol L⁻¹, 메타규산나트륨은 0.001 mol L⁻¹으로 이루어진다.
- [0051] 상기 전압과 전류밀도는 250~280V, 50~100 mA/cm⁻²으로 하고, 가용시간은 3분간 실시된다.
- [0052] 상기 전해질 용액은 임플란트 제조시 냉각 시스템을 사용하여 온도를 15~25℃로 유지된다.
- [0054] **실시예 : 5개 이온(아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소)이 포함된 전해질 용액을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 임플란트 제조**
- [0055] Ti-6Al-4V disc(grade 5, Timet Co.Ltd, japan diameter; 10mm, thickness; 3mm) 시편을 실리콘 카바이드 연마지로 실시하되 100, 600, 800, 1200, 2000 grit로 이루어진 연마지로 단계적으로 연마하고, 0.3 μ m입자크기의 산화 알루미늄(Al_2O_3)으로 미세 연마한 뒤 초음파 세척을 실시한 후 전해질 용액(증류수 1L)내 하기 표 1에 기재된 설계와 같이 아세트산 칼슘($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 글리세로인산 칼슘($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$), 아세트산 아연($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 스트론튬($(\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$), 아세트산 마그네슘($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 아세트산 망가니즈(II)($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 메타규산나트륨($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 칭량하여 살균 소독된 비이커에 초순수 제조 장치의 3차 증류수에 상기 설계된 시약을 넣은 후 교반기에서 마그네틱 바를 이용하여 200 rpm으로 30분이상 교

반하여 균질한 용액이 되도록 제조하였다. 제조된 전해용액을 전기분해조 내 충전시키고, 상기 초음파 세척을 마친 상기 시편을 양극에 설치하며, 음극은 백금을 설치한 후 280V, 70mA/cm⁻² 및 3분간 인가하여 플라즈마 전해 산화처리를 실시하고, 증류수 세척 후 건조시켜 산화막 생성 임플란트를 제조하였다.

한편, 대조군으로 상기와 동일과정으로 플라즈마 전해산화법으로 제조하되, 5개이온이 함유되지 않고, 아세트산 칼슘(Ca(CH₃COO)₂ · H₂O) 및 글리세로인산 칼슘(C₃H₇CaO₆P)이 함유된 전해질 용액을 이용하여 산화막이 생성된 임플란트를 제조하였다.

표 1

Experimental Condition Specimens	Composition of Electrolyte (mol L ⁻¹)						
	Calcium Acetate	Calcium Glycerophosphate	Manganese (II) Acetate Tetrahydrate	Magnesium Acetate Tetrahydrate	Strontium Acetate Hemihydrate	Zinc Acetate Dihydrate, 99.0%	Sodium Metasilicate
CaP	0.15	0.02	0	0	0	0	0
5 ions	0.12	0.19	0.0075	0.0075	0.0075	0.0075	0.001

시험예 1: 5 이온(아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 구소)의 첨가 유무에 따른 임플란트 표면 기공상태

도 2는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 표면을 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM)으로 나타낸 실사도로 도 2를 참고하여 살펴보면 (a) 내지 (c)는 CaP 이온이 함유한 전해액이고, (d) 내지 (e)는 5개이온 및 CaP이온을 함유한 전해액으로 제조된 임플란트 시편으로 (a)와 (d)는 ×1000 배율, (b)와 (e)는 ×5,000 배율, (c)와 (f)는 ×10,000 배율에서 얻은 FE-SEM 이미지이다.

CaP 이온만을 함유 한 전해질에서 플라즈마 전해산화공정으로 처리한 표면의 형태는 2μm 미만의 기공 크기를 가진 어떠한 침전 및 기공 형성없이 깨끗한 표면을 보여 주었다. 5 이온을 함유 한 전해질에서 플라즈마 전해산화공정으로 처리 된 표면의 경우, 표면은 링 패턴과 같이 기공 주위에 산화막을 이루는 침전물이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 생체활성물질을 이루는 산화막이 형성된 5 이온이 함유된 전해액을 이용하여 제조되는 임플란트가 뼈 식립시 부착성을 향상할 수 있다는 것을 알수 있다.

시험예 2: 플라즈마 전해 산화 처리된 임플란트 표면 EDS mapping

도 3은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 Ca/P 만 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 실사도이고, 도 4는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) mapping 실사도로 하기에 상세하게 개진한다.

도 3은 Ca와 P 이온을 함유 한 전해질에서 플라즈마 전해 산화공정 처리 후 FE-SEM 영상과 EDS- 맵핑으로 각 원소의 분포가 전체적으로 균일하게 분포되어 있고, 하이드록시 아파타이트(HA)를 구성하는 Ca 및 P가 전체 표면에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

도 4는 CaP 이온과 5 개의 이온을 함유 한 전해질에서 플라즈마 전해 산화공정 처리 후 FE-SEM 영상과 EDS- 맵핑으로 각 원소의 분포는 전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 미량의 Mg, Zn, Sr 및 Si가 검출되었고, Mn은 도 4에서 보듯이 표면보다 세공에서 검출되었다.

따라서, 상기 시험예 1과 동일하게 5 이온이 함유된 전해액을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 실시된 임플란트 표면에 산화막이 잘 형성된 것을 알수 있었다.

- [0070] **시험예 3: 5 이온(아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소)의 첨가 유무에 따른 생체 유사 용액에 침지한 후 표면에 생성된 아파타이트**
- [0071] 도 5는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 Ca/P 만 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 아파타이트 생성을 나타내는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도이고, 도 6은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 5개 이온이 함유된 전해질 조성물을 이용한 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 아파타이트 생성을 나타내는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.
- [0072] Ca/P 만 함유된 전해질 조성물 및 5 이온이 함유된 전해질 조성물을 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금을 SBF(simulated body fluid)용액에 12시간 침지후 형성되는 아파타이트를 통하여 골 형성에 대한 평가를 실시하였다.
- [0073] 하기 도 5와 도 6을 살펴보면 Ca/P 이온로만 함유된 전해질 조성물을 이용한 경우 임플란트 표면에 균질한 하이드록시 아파타이트가 생성되지 않았고, 5 이온이 함유된 전해질 조성물을 사용하여 플라즈마 전해 산화처리한 임플란트의 기공을 중심으로 하이드록시 아파타이트 생성량이 균질하고, 더 많이 생성된 것을 알 수 있었다.
- [0075] **시험예 4: 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금 시편의 XRD**
- [0076] 도 7는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화공정을 실시한 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과 그래프로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.
- [0077] 도 7을 살펴보면 (a)는 Ti-6Al-4V 벌크, (b)는 CaP 이온을 함유 한 전해질에서 PEO 처리, (c)는 CaP 이온과 5 이온을 함유 한 전해질에서 PEO 처리, (d)는 CaP 이온을 함유 한 전해질에서 PEO 처리 후 24 시간 동안의 SBF 테스트, (e)는 CaP 이온 및 5 이온을 함유 한 전해질에서 PEO 처리 후 24 시간 동안의 SBF 테스트이다.
- [0078] 플라즈마 전해산화로 처리 된 샘플에 대해, Ti-6Al-4V 벌크 합금 샘플에 존재하지 않는 아나타제 피크 ($2\theta = 25.3^\circ$)가 발견되었다. 또한, $2\theta = 35.3^\circ$ 에서의 α 상은 감소 하였다. SBF 처리 된 시편의 경우, 표면에 뼈와 같은 인회석 형성 때문에 인회석의 피크가 크게 증가하였고, 특히 5 이온 및 Ca/P가 함량된 것에서 높은 것으로 나타났다.
- [0080] **시험예 6: 플라즈마 전해 산화 처리된 임플란트 표면 EDS 분석결과**
- [0081] 도 8는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 나타내는 그래프로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.
- [0082] 도 8은 원소와의 Ca / P 비 및 원소가없는 Ca / P 비를 나타낸것으로 원소를 첨가하지 않은 Ca와 P의 Ca / P 비는 1.56이고, Ca / P 비율은 5Zn에 대해 1.29, 5Sr에 대해 1.54, 5Mn에 대해 1.38, 5Mg에 대해 1.37, 5Si에 대해 1.58 및 5Zn / 5Sr / 5Mn / 5Mg / 5Si에 대해 0.91이다.
- [0083] 상기 결과를 보면 Mn^{2+} 의 경우 석출 억제 효과가 훨씬 명확하여 인회석의 석출을 완전히 억제하고 상대적으로 망간 함량이 높은 무정형 인산염을 생성 되었으나 5 이온이 함유된 것과 Mn^{2+} 의 경우와 큰 차이를 나타나지 않으며 효과도 높을 것으로 판단된다.
- [0085] **시험예 7: 플라즈마 전해 산화 처리된 임플란트 표면 XRD 결과그래프 및 하이드록시 아파타이트 피크 그래프**
- [0086] 도 9은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 XRD(X-ray Diffractometer) 결과 그래프 및 하이드록시 아파타이트(HA) 피크를 나타내는 그래프로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.
- [0087] 도 7은 PEO 코팅 된 표면의 X-선 회절 패턴 (XRD) 분석을 도시한것으로 (a)는 벌크, (b)는 CaP, (c)는 5Zn, (d)는 5Sr, (e)는 5Mn, (f)는 5Mg, (g)는 5Si이고 (h)는 5Sn / 5Sr / 5Mn / 5Mg / 5Si이고, (B)는 좁은 범위의 (A)의 (b)와 (h)의 HA 피크를 나타낸다.

[0088] (B)를 살펴보면 CaP일때 피크가 가장 두드러졌고, 5 이온일 경우 생체 모방 강수가 촉진된 것을 알 수 있었다.

[0090] **시험예 8: 플라즈마 전해 산화 처리된 임플란트 표면 세포성장**

[0091] 도 10은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금에 세포의 성장을 보여주는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.

[0092] 도 10은 5Zn / 5Sr / 5Mn / 5Mg / 5Si 시편을 도식한 것으로 도시 된 바와 같이, 세포가 기공을 덮었으며, 측부 가지가 기공 내부로 연장되어있는 것을 관찰 할 수 있었다. 침전물이 세포에 악영향을 미친다면, 세포는 공극 주위를 피할 것으로 예상되며, (e) 및 (f)는 망가니즈의 효과에 기인하는 세공 주변의 침전물에 세포의 필라텔 피아가 잘 확장됨을 보여준다. 5 이온을 함유 한 전해질에서 PEO로 처리 된 표면의 경우, 도 9 (e) 및 (f)에 나타난 바와 같이 세공 주위에 방사형 필로디 디아가 발견되며, 그 밖에 상기 망가니즈의 효과와 더불어 아연, 스트론튬, 마그네슘 및 실리콘등과 상호 작용하여 효과를 세포성장 작용을 향상시키는 것을 알수 있다.

[0094] **시험예 9: 플라즈마 전해 산화 처리된 티타늄합금 시편의 XRD 및 양극 분극 곡선**

[0095] 도 11는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 TF-XRD 데이터를 나타내는 그래프이고, 도 12은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 양극 분극 곡선을 보여주는 그래프로 도 11 및 도 12를 참고하여 하기에 상세하게 개진한다.

[0096] 도 11을 살펴보면 아나타제상은 TF-XRD 패턴에서 약 25.27 ° 27.40 ° 에서 루틸 상으로 검출되었다. 티타늄 상은 35.27 ° 에서 검출되었고, 티타늄 및 하이드록시 아파타이트상은 각각 38.54 ° 및 40.31 ° 에서 검출되었다. 루틸과 아나타제상은 PEO 처리가없는 경우 XRD 결과에서 관찰되지 않지만, 이들상은 PEO 처리시 현저히 관찰된다. 특히, 생리 활성 이온을 갖는 플라즈마 전해 산화 처리 된 표면은 티타늄 피크 강도가 감소하는 동안 아나타제 및 하이드록시 아파타이트 상이 증가하는 것을 나타내었다.

[0097] 도 12를 살펴보면 검은 색은 대조군, CaP 이온은 빨간색 및 생체 활성 이온 요소가 포함된 것은 파란색으로 Ecorr 값은 Ti-6Al-4V의 경우 -539.240, Ca / P의 경우 -762.058, 생리 활성 요소의 경우 -845.678입니다. 전류밀도 값은 Ti-6Al-4V의 경우 1.672×10^{-7} , Ca / P의 경우 1.043×10^{-7} , 생리 활성 요소의 경우 5.647×10^{-7} 이고, 부식전위 값은 Ti-6Al-4V의 경우 4.818×10^{-6} , Ca / P의 경우 2.568×10^{-6} , 생리 활성 요소의 경우 1.912×10^{-6} 으로 나타났으며, 5 이온으로 처리 한 시험편은 대조군보다 낮은 전류 밀도를 보였다. 이는 표면에 두꺼운 산화 피막이 형성되기 때문이다. 따라서 5 이온이 함유된 전해질 용액을 사용할 경우 더 높은 효과를 나타낸다.

[0099] **시험예 10: 동전위 분극 테스트 후 SEM 이미지**

[0100] 도 13는 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 동전위분극 시험 후 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM) 실사도로 하기에 더욱 상세하게 개진한다.

[0101] 플라즈마 전해 산화처리후 부식 형태를 나타내는 것으로 (a) 내지 (c)는 CaP 이온을 함유하는 전해질에서의 플라즈마 전해 산화처리 된 표면의 부식 형태를 도시하고, (d) 내지 (f)는 생리 활성 이온(5 이온)을 함유하는 전해질에서 PEO 처리 된 표면의 부식 형태를 도시한 것이다.

[0103] **시험예 11: 부식 시험 후 EDS 분석결과**

[0104] 도 14는 본 발명의 바람직한 플라즈마 산화공정을 실시한 티타늄합금의 부식 시험 후 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석결과를 나타내는 그래프이로 도 14를 참고 하여 하기에 더욱 상세하게 개진한다.

[0105] 도 (a)는 CaP 이온에서의 플라즈마 전해 산화처리 된 것이고, (b)는 생체 활성 이온(5이온)에서의 플라즈마 전해 산화처리 된 것으로 부식 테스트 후의 EDS 분석을 도시한 것으로 (a)는 Ca / P 비에서 0.52 및 0.78이다. (b)에서는 1.02 및 0.94이다. 생체 활성 이온(5이온)에서 플라즈마 전해 산화처리 된 경우 Ca / P 비율이 증가했으며, 생리 활성 물질은 주로 표면보다 모공에서 검출되었습니다. 플라즈마 전해 산화처리 과정에서 스파크가

발생하는 동안 기공이 발생하면 이온이 기공으로 들어갔다.

[0106] 추가의 일면에 있어서,

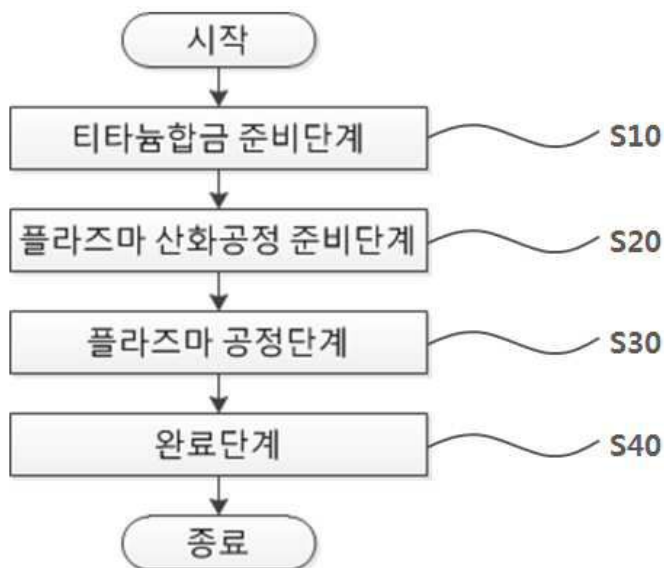
[0107] 상기 완료단계를 마친 후 티타늄 합금 표면을 친수화 시켜 생체 친화성을 증가 시킬 수 있으며, 친수화 방법으로는 유기실란을 이용하여 실시하는 것으로 완료단계를 마친 임플란트를 반응조에서 유기실란(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 및 에탄올과 40℃로 반응시킨 뒤 그래핀 산화물 수용액(graphene oxide aqueous solution)에 침지한 후 50℃로 건조시키는 것으로 유기실란을 매개로하여 친수성을 높이는 친수화 단계를 더 추가할 수 있다.

[0108] 상기의 본 발명의 효과는 아연, 스트론튬, 마그네슘, 망가니즈 및 규소 이온이 함유된 전해질 용액을 이용하여 임플란트로 사용되는 티타늄합금 표면에 생체 활성 산화막을 코팅시켜 생체 적합성을 향상시켰고, 플라즈마 전해 산화공정으로 티타늄합금 표면에 두꺼운 다공성 산화막을 형성시켜 임플란트의 생체 결합성 안정성 및 뼈 유착 정도를 높였으며, 5개 이온이 함유된 전해질 용액을 이용한 플라즈마 전해 산화공정으로 제조된 티타늄합금 임플란트는 초기 고정력이 높고, 치료기간을 저감시키는 효과를 가진다.

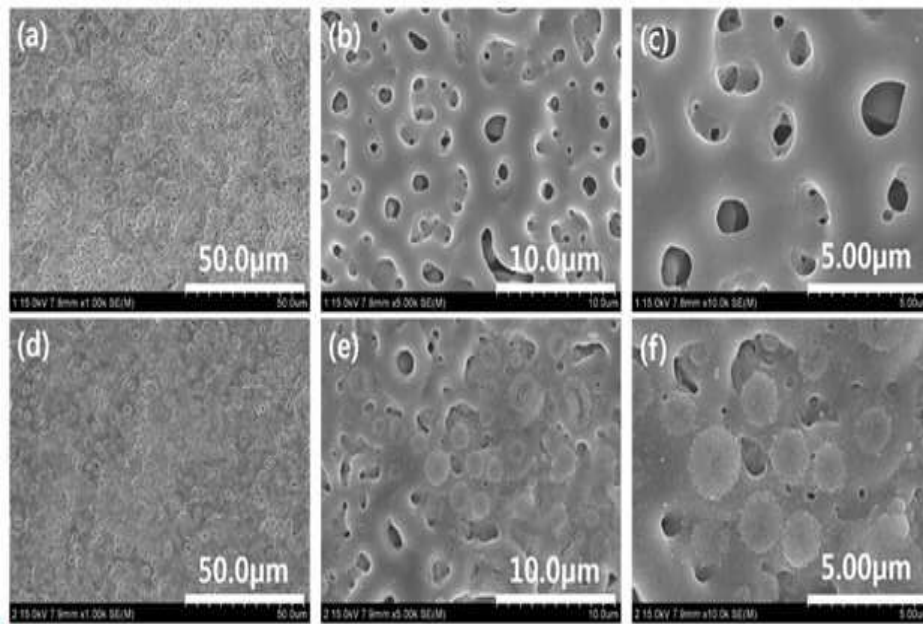
[0109] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었지만, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술은 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

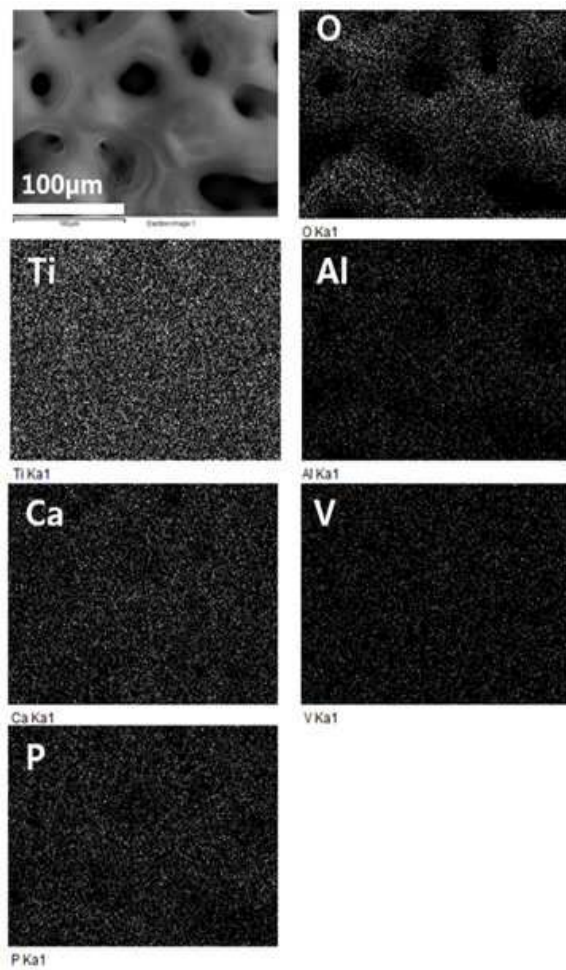
도면1



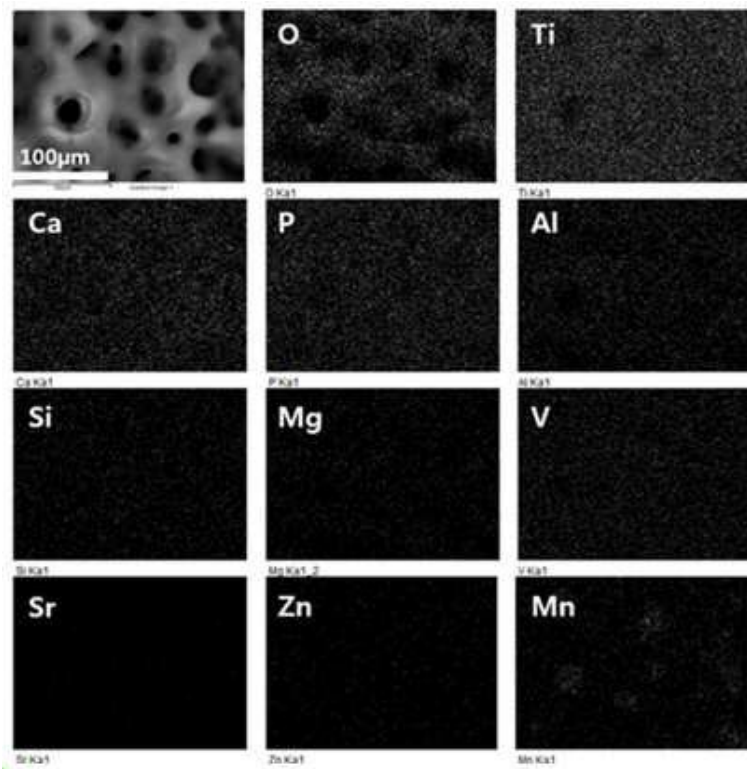
도면2



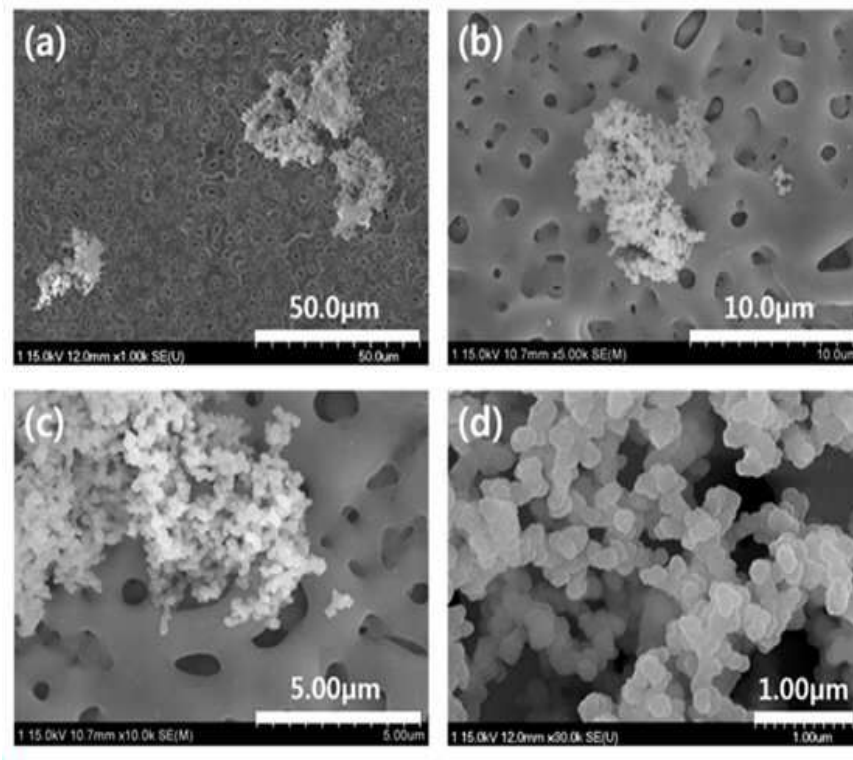
도면3



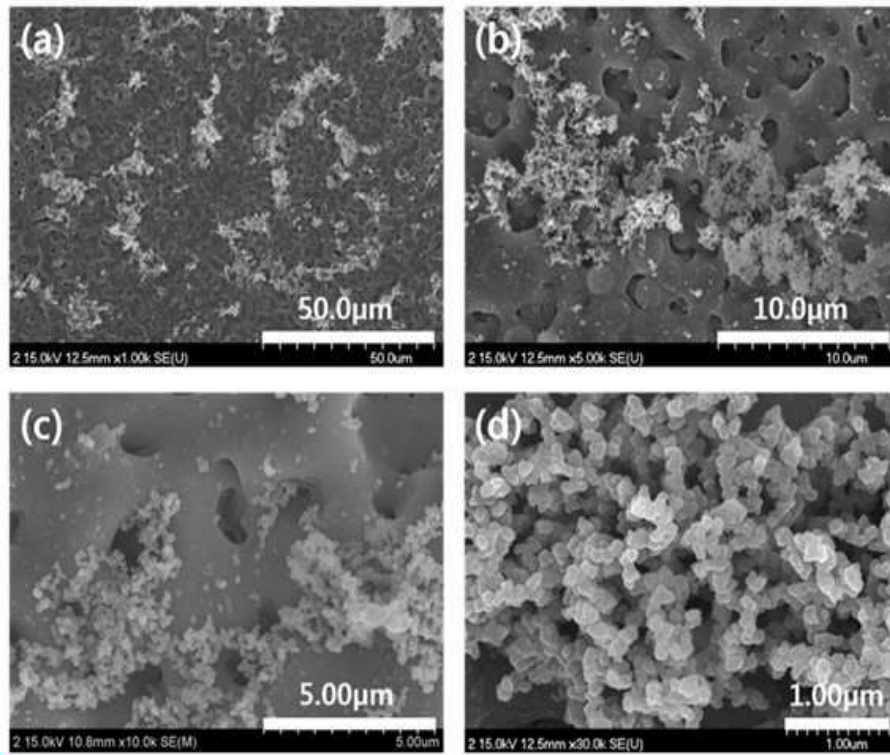
도면4



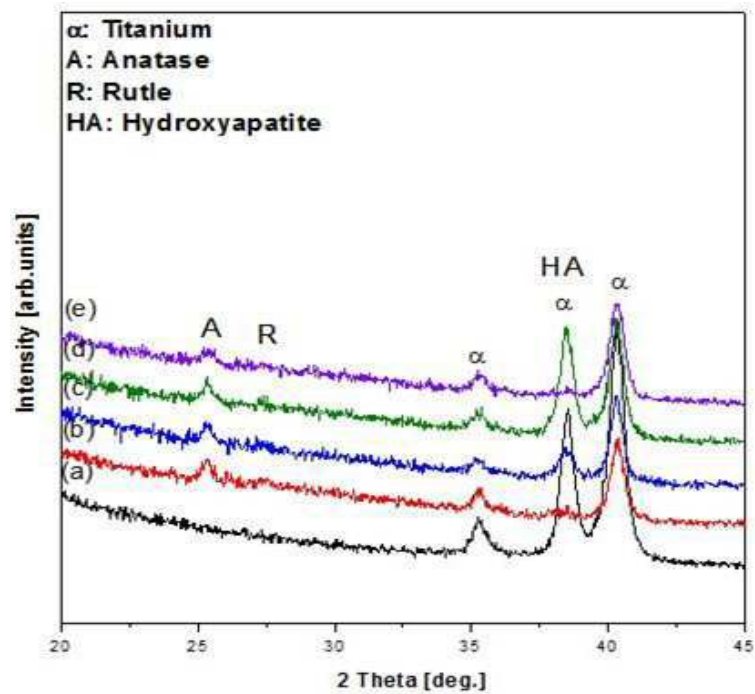
도면5



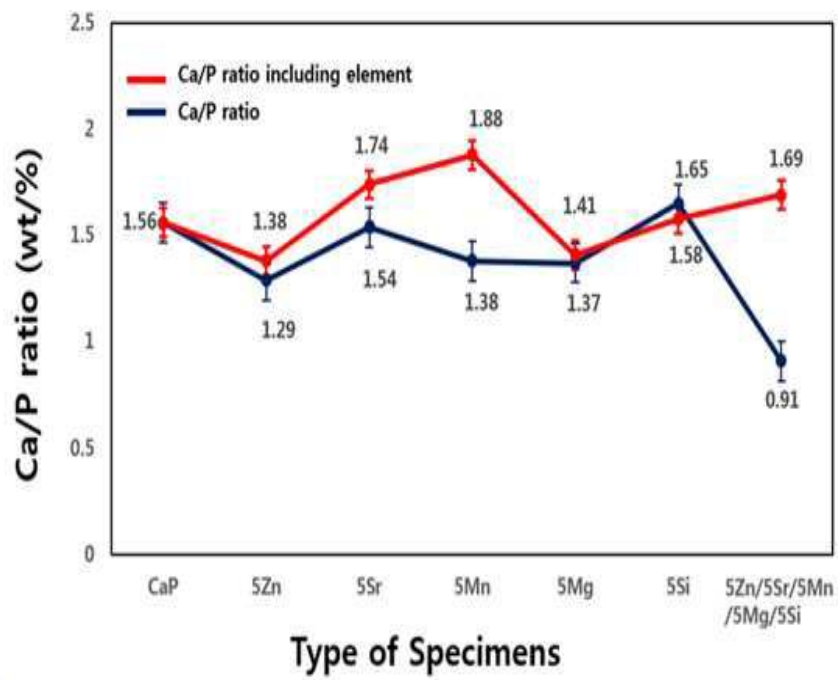
도면6



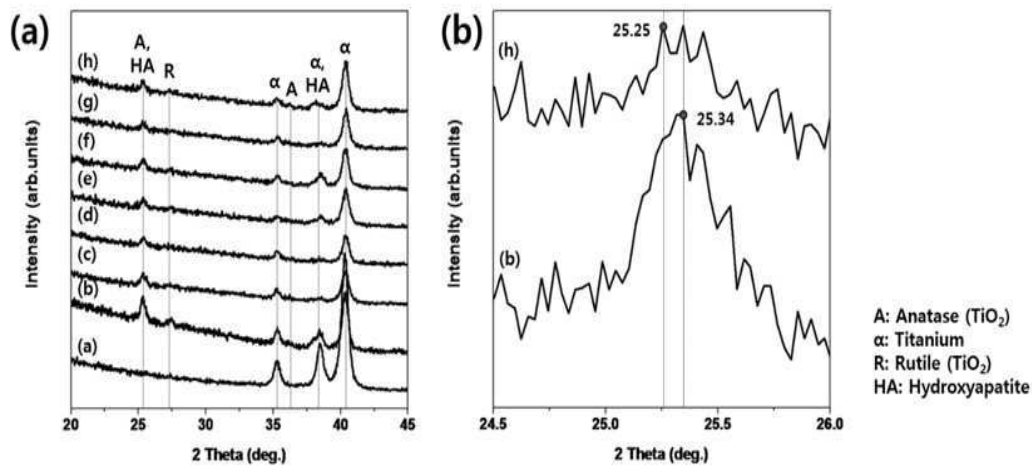
도면7



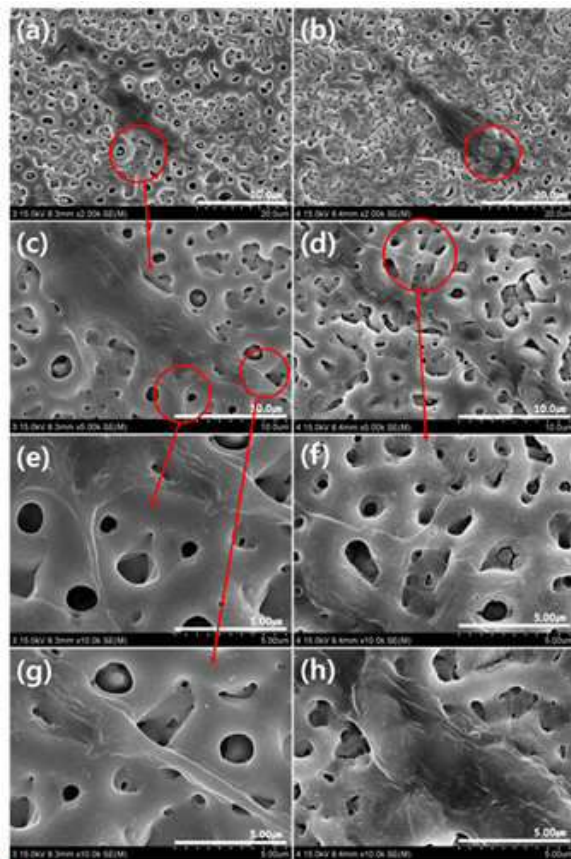
도면8



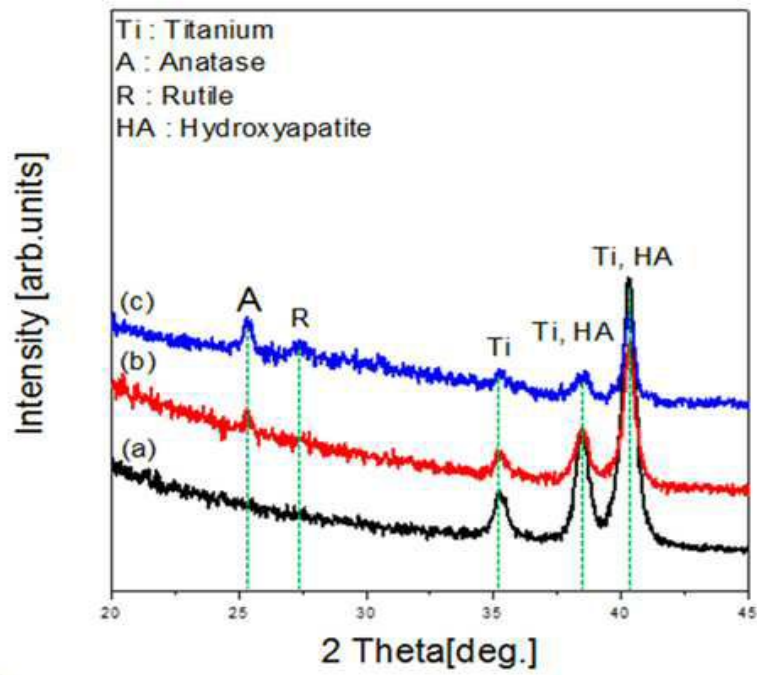
도면9



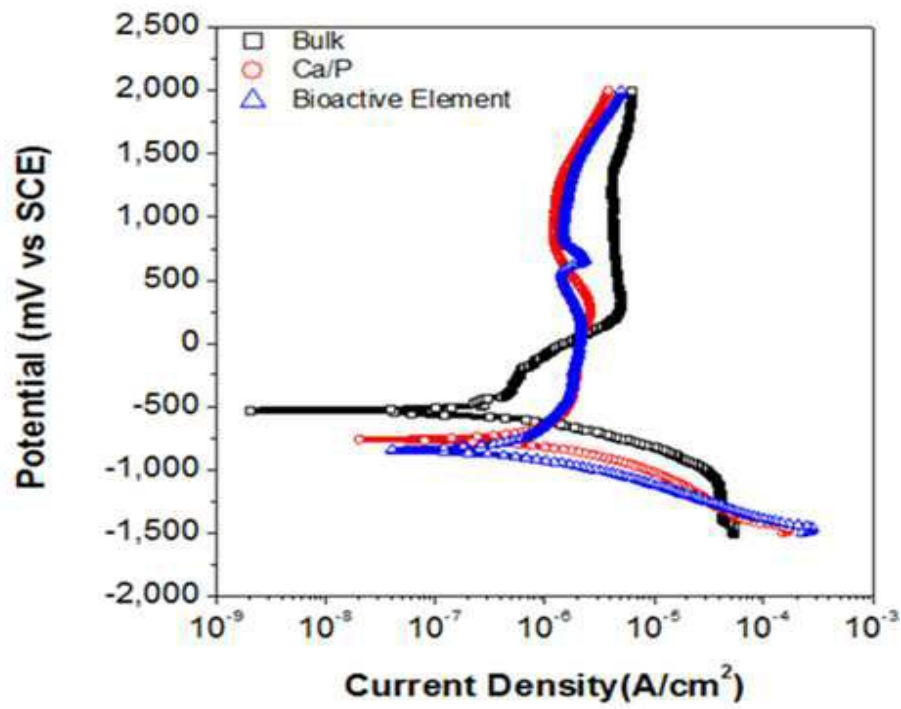
도면10



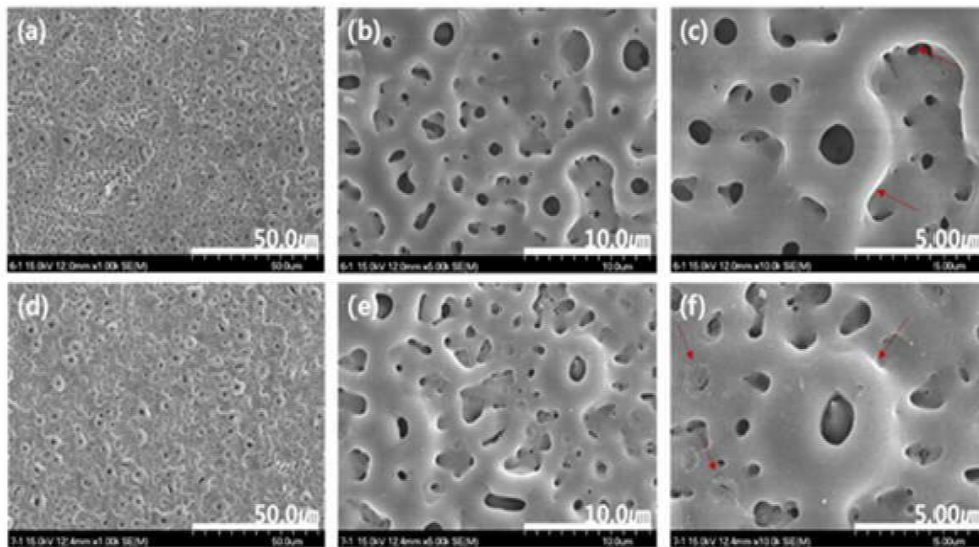
도면11



도면12



도면13



도면14

