



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0066867
(43) 공개일자 2020년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 11/02 (2006.01) A61C 13/00 (2017.01)
A61C 8/00 (2006.01) C25D 11/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C25D 11/026 (2013.01)
A61C 13/0012 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0153509
(22) 출원일자 2018년12월03일
심사청구일자 2018년12월03일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
최한철
광주광역시 동구 의재로 149-7, 203동 1401호(운림동, 라인2차아파트)
(74) 대리인
특허법인아이엠

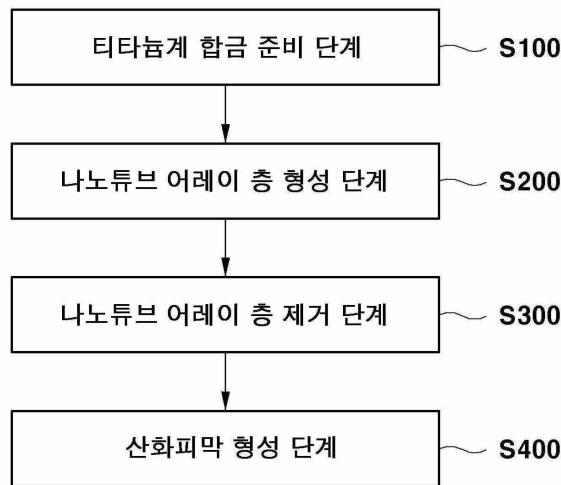
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법

(57) 요약

본 발명은 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 준비된 티타늄계 합금을 양극 산화처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성시키고, 형성된 나노튜브 어레이층을 제거하여, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 제조한 다음, 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 나트륨 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화처리함으로써, 표면 거칠기를 증대시키고, 기능성 원소 물질들이 형성되게 하여 생체적합성을 향상시키며, 다공성 산화피막의 접착력을 증대시킬 수 있는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61C 8/0015 (2013.01)

C25D 11/26 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 17GJ1006

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 연구개발특구진흥재단

연구사업명 연구개발특구육성

연구과제명 전기화학법으로 이중기능표면이 구현된 신개념 치과임플란트 개발

기 여 율 1/1

주관기관 (주)케이제이메디텍

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계;

준비된 상기 티타늄계 합금을 양극산화 처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성하는 나노튜브 어레이층 형성단계;

상기 티타늄계 합금의 표면에 형성된 상기 나노튜브 어레이 층을 제거하는 나노튜브 어레이층 제거단계; 및

상기 나노튜브 어레이 층이 제거되어, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 플라즈마 전해 산화용 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화처리하여 단면이 메쉬 형상인 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성단계;를 포함하고,

상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 규소 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은

아세트산 칼슘(Calcium acetate), 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate), 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate), 아세트산 아연(Zinc Acetate), 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate), 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은

아세트산 칼슘(Calcium acetate) 21.36g/L, 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate) 1.62g/L, 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate) 1.88g/L, 아세트산 아연(Zinc Acetate) 1.66g/L, 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate) 1.63g/L, 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 4.08g/L 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate) 0.29g/L을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 산화피막 형성단계에서,

플라즈마 전해 산화장치에 인가되는 전압은 260~290V이고, 전류밀도는 $50\sim 100 \text{ mA/cm}^{-2}$ 이며, 가용시간은 3분인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 티타늄계 합금은 Ti-6Al-4V가 이용되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 티타늄계 합금은 Ti-40Ta-xZr이고, 여기서, x는 3 내지 15인 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 나노튜브 어레이층 형성단계에서

상기 티타늄계 합금은 캐소드 전극에 연결되고, 플라티늄은 애노드 전극에 연결되며, H₃PO₄ 및 NaF를 포함하는 양극산화용 전해질을 이용하여 전기화학적 산화처리되어 나노튜브 어레이층이 형성되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 양극산화용 전해질은 1M H₃PO₄ 및 0.8 중량 %의 NaF를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 나노튜브 어레이층 제거단계에서,

상기 나노튜브 어레이층은 초음파처리를 통해 제거되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 치과용 임플란트의 표면에는 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인 및 규소를 포함하는 다공성의 산화피막이 형성되는 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 산화피막은 아나타제상 이산화 티타늄 및 수산화 아파타이트(HA)를 포함하는 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 준비된 티타늄계 합금을 양극 산화처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성시키고, 형성된 나노튜브 어레이층을 제거하여, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 제조한 다음, 갈슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인 및 규소 이온을 포함하는 전해용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화처리함으로써, 표면 거칠기를 증대시키고, 기능성 원소 물질들이 형성되게 하여 생체적합성을 향상시키며, 다공성 산화피막의 접착력을 증대시킬 수 있는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 일반적으로 치과용 임플란트는 티타늄 또는 티타늄 합금을 기계적으로 가공한 후, 임플란트의 골내 적합성을 향상시키기 위한 다양한 표면처리 공정을 수행한다.

[0004] 종래의 치과용 임플란트의 표면처리 방법에는 산을 이용한 에칭 방법, 플라즈마 스프레이법, 이온주입법, 가열 산화법, 졸-겔(sol-gel) 코팅법, 물리적 증착법(PVD) 및 전기 화학적 증착법등이 이용되고 있다.

[0005] 하지만, 산을 이용한 에칭 방법으로 표면처리된 임플란트의 경우, 표면에 잔류하는 산에 의하여 염증반응이 발생되게 되거나, 임플란트의 표면에 부식을 일으켜 임상적인 문제점이 발생하였다.

[0006] 또한, 플라즈마 스프레이법은 현재 상업적으로 바이오 세라믹을 임플란트에 코팅할 때 주로 이용되는 방법이나, 마이크로 크랙, 코팅층과 임플란트 표면의 낮은 결합력, 높은 온도에서의 노출에 의한 상변화, 불균질한 코팅 밀도, 불규칙적인 미세 구조 제어등의 단점을 지니고 있다.

[0007] 또한, 전기화학 증착법은 티타늄 또는 티타늄 합금에 갈슘-포스페이트, 하이드록 아파타이트 등을 코팅한 코팅층과 임플란트(티타늄 또는 티타늄 합금)와의 결합력이 약하여, 임플란트로부터 박리되거나, 임플란트와 코팅층과의 계면 또는 코팅층 내부에서 생물학적 작용에 의한 생분해, 흡수 등에 의하여 임플란트 주변 골조직에 만성 염증이 발생하는 문제점이 있었다.

[0008] 즉, 종래의 임플란트의 표면 처리방법들은 코팅층이 쉽게 박리되고, 생체적합성이 떨어지는 문제점들로 인해, 이식실패의 결과로 도출되게 되는 심각한 문제점을 지닌다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 티타늄계 합금을 양극 산화처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성시키고, 형성된 나노튜브 어레이층을 제거하여, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 제조한 다음, 기능성 원소 물질들을 포함하는 전해용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화처리함으로써, 다공성 산화 피막의 접착력을 증대시킬 수 있고, 생체 적합성을 향상시킬 수 있는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재

로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계; 준비된 상기 티타늄계 합금을 양극산화 처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성하는 나노튜브 어레이층 형성단계; 상기 티타늄계 합금의 표면에 형성된 상기 나노튜브 어레이 층을 제거하는 나노튜브 어레이층 제거단계; 및 상기 나노튜브 어레이 층이 제거되어, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 플라즈마 전해 산화용 전해용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화처리하여 단면이 메쉬 형상인 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성 단계를 포함하고, 상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 규소 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법을 제공한다.
- [0014] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate), 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate), 아세트산 아연(Zinc Acetate), 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate), 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate)을 포함한다.
- [0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 아세트산 칼슘(Calcium acetate) 21.36g/L, 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate) 1.62g/L, 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate) 1.88g/L, 아세트산 아연(Zinc Acetate) 1.66g/L, 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate) 1.63g/L, 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 4.08g/L 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate) 0.29g/L을 포함한다.
- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막 형성단계에서, 플라즈마 전해 산화장치에 인가되는 전압은 260-290V 이고, 전류밀도는 $50\sim 100\text{ mA/cm}^{-2}$ 이며, 가용시간은 3분이다.
- [0017] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 티타늄계 합금은 Ti-6Al-4V가 이용된다.
- [0018] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 티타늄계 합금은 Ti-40Ta-xZr이고, 여기서, x는 3 내지 15이다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 나노튜브 어레이층 형성단계에서, 상기 티타늄계 합금은 캐소드 전극에 연결되고, 플라티늄은 애노드 전극에 연결되며, H_3PO_4 및 NaF를 포함하는 양극산화용 전해질을 이용하여 전기화학적 산화처리되어 나노튜브 어레이층이 형성된다.
- [0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 양극산화용 전해질은 1M H_3PO_4 및 0.8 중량 %의 NaF를 포함한다.
- [0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 나노튜브 어레이층 제거단계에서, 상기 나노튜브 어레이층은 초음파처리를 통해 제거된다.
- [0022] 또한, 본 발명은 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트를 더 제공한다.
- [0023] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 치과용 임플란트의 표면에는 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인 및 규소를 포함하는 다공성의 산화피막이 형성된다.
- [0024] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 산화피막은 아나타제상 이산화 티타늄 및 수산화 아파타이트(HA)를 포함한다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은 다음과 같은 우수한 효과를 가진다.
- [0027] 본 발명의 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법에 의하면, 티타늄계 합금을 양극 산화처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성시키고, 형성된 나노튜브 어레이층을 제거하여, 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 제조한 다음, 기능성 원소 물질을 포함하는 전해용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화처리함으로써, 다공성 산화 피막의 표면 거칠기를 증대시키고, 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인 및 규소를 포함하는 기능성 원소 물질들이 형성되게 하며, 아나타제상의 형성을 극대화하여, 생체

적합성을 향상시킬 수 있고, 다공성 산화피막의 접착력을 증대시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법을 설명하기 위한 단계도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계 및 나노튜브 어레이층 제거단계를 설명하기 위한 개념도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성된 티타늄계 합금 표면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 10000배율, (b)는 30000배율, (c)는 50000배율, (d)는 100000배율이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금 상에 형성된 나노튜브 어레이층의 바닥면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 50000배율, (b)는 100000배율이다.

도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층을 분리해낸 박편 표면과, 나노튜브 어레이층의 바닥면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 박편 표면을 관찰한 이미지이고, (b)는 바닥면을 관찰한 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금 표면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 1000배율, (b)는 10000배율, (c)는 10000배율, (d)는 30000배율이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 ESD 피크와 조성을 확인한 결과를 보여주는 도면으로, (a)는 전체면적 (b)는 기공, (c) 표면 (d)는 침전물이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 EDS 맵핑 결과를 보여주는 도면이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 XRD 분석 결과로, (a)는 Ti-6Al-4V합금 (b)는 나노튜브 어레이층이 형성된 Ti-6Al-4V합금, (c)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금, (d)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 AFM 표면 구조의 3D 이미지로, (a)는 나노튜브 어레이층의 바닥면, (b)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금, (c)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 스크래치 실험 결과를 보여주는 그래프로, (a)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금, (c)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

본 발명에서 사용되는 용어는 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어를 선택하였으나, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있는데 이 경우에는 단순한 용어의 명칭이 아닌 발명의 상세한 설명 부분에 기재되거나 사용된 의미를 고려하여 그 의미가 파악되어야 할 것이다.

[0031]

이하, 첨부한 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.

[0032]

그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 명세서 전체에 걸쳐 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법을 설명하기 위한 단계도이고, 도 2는 본 발명에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계와 나노튜브 어레이층 제거단계를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0035] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법은, 티타늄계 합금에 나노튜브 어레이층을 형성한 후, 나노튜브 어레이층을 제거하여 단면이 메쉬 형상인 티타늄계 합금을 제조한 다음, 생체 활성 원소를 포함하는 전해용액을 이용하여 플라즈마 전해 산화처리하여 산화피막을 형성하는 생체활성 원소 코팅방법으로, 먼저, 티타늄계 합금을 준비하는 티타늄계 합금 준비단계(S100)가 수행된다.
- [0036] 여기서, 상기 티타늄계 합금은 Ti-6Al-4V 또는 Ti-40Ta-xZr(x는 3 내지 15) 합금이 이용되는 것이 바람직하다.
- [0037] 그 이유는 상기 Ti-6Al-4V 합금은 우수한 기계적 특성, 내 부식성이 우수한 장점을 지니며, 상기 Ti-40Ta-xZr(x는 3 내지 15) 합금은 탄성계수가 낮아져 골과 유사한 탄성계수를 지니므로, 골과의 응력차폐 효과를 감소시킬 수 있으며, 내 부식성, 생체 적합성 혈액 적합성을 향상시킬 수 있는 이점을 지니기 때문이다.
- [0038] 다음, 도 2에 도시된 바와 같이, 준비된 상기 티타늄계 합금을 양극 산화 처리하여 나노튜브 어레이 층을 형성시키는 나노튜브 어레이층 형성 단계(S200)가 수행된다.
- [0039] 이때, 상기 티타늄계 합금은 캐소드 전극(작동 전극)에 연결되고, 플라티늄 전극은 에노드 전극(카운터 전극)에 연결되며, 1M H₃PO₄ 및 0.8 중량 %의 NaF를 포함하는 양극산화용 전해질을 이용하여 전기화학적 산화처리되어 나노튜브 어레이층이 형성된다.
- [0040] 다음, 상기 티타늄계 합금의 표면에 형성된 상기 나노튜브 어레이층을 제거하는 나노튜브 어레이층 제거단계(S300)가 수행된다.
- [0041] 이때, 상기 나노튜브 어레이층은 초음파처리를 통해 제거되는 것이 바람직하다.
- [0042] 다음, 상기 나노튜브 어레이층이 제거되어, 단면 형상이 메쉬 형상이며, 다수의 홈이 어레이 타입으로 형성된 티타늄계 합금에 산화피막을 형성하는 산화피막 형성단계(S400)가 수행된다.
- [0043] 상기 산화피막 형성단계(S400)는 나노튜브 어레이층이 제거된 상기 티타늄계 합금을 플라즈마 전해 산화용 전해 용액에 침지시키고, 플라즈마 전해 산화장치에 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막이 형성되게 하는 것이다.
- [0044] 이때, 상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 규소 이온을 포함하는 용액인 것이 바람직하다.
- [0045] 이는 상기 티타늄계 합금의 표면에 형성되는 산화피막에 기능성 원소 물질들이 함유되게 함으로써, 골과의 결합, 골세포 부착과 골 결합 성장을 유도할 수 있게 하며, 수산화 아파타이트(HA)가 형성되어 생체적합성을 증가시키기 위함이다.
- [0046] 보다 구체적으로, 상기 플라즈마 전해 산화용 전해용액은 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate), 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate), 아세트산 아연(Zinc Acetate), 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate), 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate)을 포함하는 용액일 수 있으며, 상기 아세트산 칼슘(Calcium acetate) 21.36g/L, 상기 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate) 1.62g/L, 상기 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate) 1.88g/L, 상기 아세트산 아연(Zinc Acetate) 1.66g/L, 상기 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate) 1.63g/L, 상기 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 4.08g/L 및 상기 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate) 0.29g/L으로 조성되는 것이 바람직하다.
- [0047] 또한, 상기 산화피막 형성단계(S400)에서, 상기 플라즈마 전해 산화장치에 인가되는 전압은 260~290V이고, 전류 밀도는 50~100 mA/cm²이며, 가용시간은 3분인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 산화피막 형성단계(S400) 이후에, 산화피막이 형성된 티타늄계 합금을 에탄올 및 증류수로 세척한 다음 건조시키는 건조단계가 더 수행될 수 있다.

- [0049] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 치과용 임플란트를 더 제공한다.
- [0050] 본 발명에 따른 치과용 임플란트의 표면에는 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인 및 규소를 포함하는 다공성의 산화피막이 형성되고, 상기 산화피막은 아나타제상 이산화 티타늄 및 수산화 아파타이트(HA)를 포함한다.
- [0051] 즉, 본 발명에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법과 상기 코팅 방법으로 제조된 치과용 임플란트는, 티타늄계 합금에 나노튜브 어레이층을 형성하여, 이 나노튜브 어레이층을 제거하여, 기능성 원소물질을 포함하는 다공성의 산화피막이 형성되게 하는 기술이다.
- [0052] 이는 표면의 거칠기가 증대되고, 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 나트륨을 포함하는 기능성 원소 물질들이 형성되어, 생체적합성을 극대화시킬 수 있으면서, 동시에 코팅층의 결합력을 증대시킬 수 있는 이 점을 지니게 한다.
- [0054] 비교예 1(티타늄계 합금)
- [0055] 지름 10mm, 두께 4mm의 Ti-6Al-4V합금을 준비하였다.
- [0057] 비교예 2(나노튜브 어레이층이 형성된 티타늄계 합금)
- [0058] 지름 10mm, 두께 4mm의 Ti-6Al-4V합금을 캐소드 전극에 연결시키고, 플라티늄 전극은 애노드 전극에 연결시켰으며, 1M H₃PO₄ 및 0.8 중량%의 NaF를 포함하는 전해질을 이용하여, 30V의 일정 전압에서 1시간 동안 양극 산화처리를 수행하여, 티타늄계 합금의 표면에 나노튜브 어레이층을 형성하였다.
- [0060] 비교예 3(나노튜브 어레이층이 제거된 티타늄계 합금)
- [0061] 비교예 2를 이용하여, 티타늄계 합금의 표면에 형성된 나노튜브 어레이층을 10분 동안 초음파 처리하여 제거하였다.
- [0063] 비교예 4(나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 티타늄계 합금)
- [0064] 비교예 3을 전해용액에 침지되게 하고, 양극에 설치하였으며, 음극은 백금에 설치한 후, 전압은 280V이고, 전류 밀도는 70mA/cm²이며, 3분간 플라즈마 전해 산화장치를 통해 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하였다.
- [0065] 이때, 상기 전해용액은 아세트산 칼슘(Calcium acetate) 및 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate)을 3차 증류수에 넣은 후, 충분히 교반하여 균질한 용액이 되도록 제조하였으며, 전해용액의 조성은 아래 표1에 나타내었다.

표 1

전해용액	아세트산 칼슘(Calcium acetate)	아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate)	아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate)	아세트산 아연(Zinc Acetate)	아세트산 스트론튬(Strontium Acetate)	글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate)	메타규산나트륨(Sodium Metasilicate)
비교예3	26.69g/L	-	-	-	-	4.29g/L	-
실시예1	21.36g/L	1.62g/L	1.88g/L	1.66g/L	1.63g/L	4.08g/L	0.29g/L

- [0069] 실시예 1(나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 티타늄계 합금)
- [0070] 비교예 3을 전해용액에 침지되게 하고, 양극에 설치하였으며, 음극은 백금에 설치한 후, 전압은 280V이고, 전류 밀도는 $70\text{mA}/\text{cm}^{-2}$ 이며, 3분간 플라즈마 전해 산화장치를 통해 펄스 전류를 인가하여, 상기 티타늄계 합금의 표면에 산화피막을 형성하였다.
- [0071] 이때, 상기 전해용액은 아세트산 칼슘(Calcium acetate), 아세트산 마그네슘(Magnesium Acetate), 아세트산 망가니즈(Manganese (II) Acetate), 아세트산 아연(Zinc Acetate), 아세트산 스트론튬(Strontium Acetate), 글리세로인산칼슘(Calcium Glycerophosphate) 및 메타규산나트륨(Sodium Metasilicate)을 3차 증류수에 넣은 후, 충분히 교반하여 균질한 용액이 되도록 제조하였으며, 전해용액의 조성은 상기 표1에 나타내었다.
- [0073] 실험예 1(FE-SEM 관찰)
- [0074] 취득된 비교예 2와 실시예 1의 표면을 FE-SEM으로 관찰하였으며, 그 이미지를 도 3 내지 도 6에 도시하였다.
- [0075] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성된 티타늄계 합금(비교예 2)의 표면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 10000배율, (b)는 30000배율, (c)는 50000배율, (d)는 100000배율이다.
- [0076] 도 3을 참조하면, 나노튜브 어레이층은 알파 상이 잘 형성되고, 베타 상이 잘 형성되지 않았으며, 나노 튜브의 직경이 113nm, 87nm의 크기를 지니는 것으로 확인되었다.
- [0077] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 티타늄계 합금 상에 형성된 나노튜브 어레이층의 바닥면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 50000배율, (b)는 100000배율이다.
- [0078] 도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층을 분리해낸 박편 표면과, 나노튜브 어레이층의 바닥면을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 박편 표면 상부를 관찰한 이미지이고, (b)는 바닥면을 관찰한 이미지이다.
- [0079] 도 4 및 도 5를 참조하면, 나노튜브 어레이층의 바닥면은 메쉬 형상으로 이루어진 것을 확인할 수 있었으며, 티타늄계 합금에는 이와 대응되는 형상으로 전사된 것으로 보여지며, 메쉬 형상은 세포의 증식과 성장에 중요한 역할을 하며, 특히 나노 직경의 매우 작은 나노 메쉬 표면은 빠르게 이식된 후, 치유 기간을 단축시킬 수 있게 한다.
- [0080] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금 표면(실시예 1)을 관찰한 FE-SEM 이미지로, (a)는 1000배율, (b)는 10000배율, (c)는 10000배율, (d)는 30000배율이다.
- [0081] 도 6을 참조하면, 티타늄계 합금의 표면에, 약 1미크론 크기를 갖는 다공성의 불규칙한 형상의 산화 피막층이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0082] 이러한 기공의 형성은 산화막의 순간적인 고전압에 의해 산화막층의 파괴 속도 및 불꽃 방전 현상으로 형성된 것으로 사료된다.
- [0084] 실험예 2(EDS 분석)
- [0085] 실시예 1을 이용하여 EDS 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 7 및 도 8에 도시하였다.
- [0086] 도 7은 실시예 1을 이용하여 EDS 피크와 조성을 확인한 결과를 보여주는 도면으로, (a)는 전체면적, (b)는 기공, (c) 표면 (d)는 침전물이고, 도 8은 도 7의 EDS 맵핑 결과를 보여주는 도면이다.
- [0087] 도 7 및 도 8을 참조하면, 실시예 1에 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 규소 이온이 표면에 균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있었다.

- [0089] 실험예 3(XRD 분석)
- [0090] 비교예 1, 비교예 2, 비교예 4 및 실시예 1을 이용하여 XRD 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 9에 도시하였다.
- [0091] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 XRD 분석 결과로, (a)는 Ti-6Al-4V합금(비교예 1) (b)는 나노튜브 어레이층이 형성된 Ti-6Al-4V합금(비교예 2), (c)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(비교예 4), (d)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(실시예 1)이다.
- [0092] 도 9에 도시된 바와 같이, 비교예 1 및 비교예 2의 경우, 알파-Ti 피크, HA 피크 만이 검출되었으나, 비교예 4 및 실시예 1은 아나타제 피크가 추가로 검출되었다.
- [0093] 아나타제 상은 피로 현상에 유리하며, 취성 산화물의 코팅에 대한 부정적인 영향을 감소시키고, HA의 형성을 가속화함으로써, 골 유착을 증대시킬 수 있게 한다.

[0095] 실험예 4(원자력 현미경 분석)

- [0096] 비교예 3, 비교예 4 및 실시예 1을 이용하여, 원자력 현미경 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 10에 도시하였다.
- [0097] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 AFM 표면 구조의 3D 이미지로, (a)는 나노튜브 어레이층이 제거된 Ti-6Al-4V합금(비교예 3), (b)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(비교예 4), (c)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(실시예 1)이다.
- [0098] 도 10을 참조하면, 비교예 3의 경우, 날카로운 표면이 형성된 것으로 확인되었으며, 비교예 4 및 실시예 1의 경우, 나노튜브 어레이층의 바닥면과 비교하여 보다 둥근 형상으로 형성된 것을 확인할 수 있었다.
- [0099] 이는 PEO 처리 공정 중 미세 기공이 형성되었기 때문으로 사료된다.

[0101] 실험예 5(표면 거칠기 분석)

- [0102] 비교예 3, 비교예 4 및 실시예 1을 이용하여 표면 거칠기를 분석하였으며, 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

	비교예 3	비교예 4	실시예 1
[0103] Ra(nm)	143.45	163.19	177

- [0104] 표면 거칠기를 확인한 결과, 비교예 3의 경우 143.45Ra, 비교예 4는 163.19Ra, 실시예 1은 177Ra인 것으로 확인되었다.
- [0105] 즉, 실시예 1은 가장 높은 표면 거칠기를 지니고 있는 것으로 확인되었으며, 이는 세포의 부착 효율을 증대시킬 수 있는 이점을 지닌다.

[0107] 실험예 6(스크래치 실험)

- [0108] 비교예 4 및 실시예 1을 이용하여, 스크래치 실험을 수행하였으며, 그 결과를 아래 표 3 및 도 11에 도시하였다.
- [0109] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노튜브 어레이층 형성단계, 나노튜브 어레이층 제거단계 및 산화피막 형성단계 이후의 티타늄계 합금의 스크래치 실험 결과를 보여주는 그래프로, (a)는 나노튜브 어레이층이 제거되고, Ca, P를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(비교예 4), (c)는 나노튜브

어레이층이 제거되고, Ca, Mg, Mn, Zn, Sr, P 및 Si를 포함하는 전해용액을 이용하여 산화피막이 형성된 Ti-6Al-4V합금(실시예 1)이다.

표 3

	비교예 4	실시예 1
Lc1(mN)	1423.32	761.32
Lc2(mN)	6329.42	11181.69

[0110]

[0112]

[0113]

[0114]

[0115]

[0116]

[0117]

도 11 및 표 3을 참조하면, 하중이 가해진 후 코팅층의 스크래치가 시작되는 지점(Lc1)에서의 접착 강도는 비교예 4의 경우 1423.32mN이고, 실시예 1의 경우 761.32mN으로 확인되었다.

또한, 코팅층이 박리되는 지점(Lc2)에서의 접착 강도는 비교예 4의 경우 6329.42mN이고, 실시예 1의 경우 11181.69mN으로 확인되었다.

즉, 실시예 1의 경우 비교예 4와 비교하여, 높은 접착 강도를 지니고 있는 것으로 확인되었다.

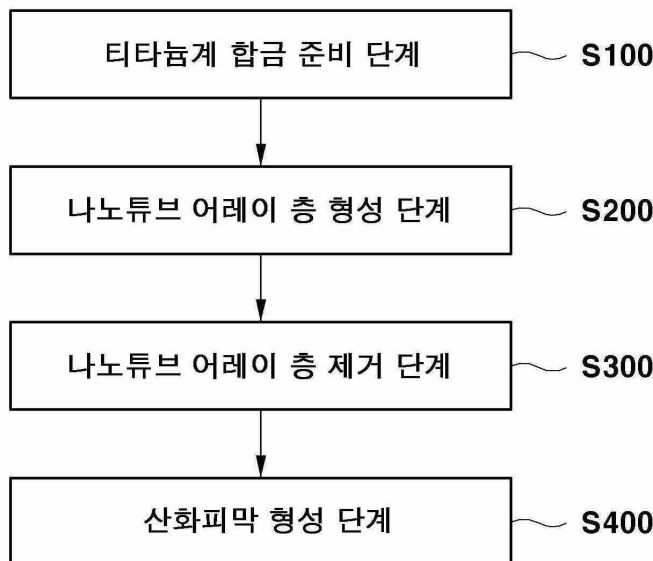
상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 플라즈마 전해 산화법을 이용한 나노 메쉬 형 티타늄계 합금의 생체 활성 원소 코팅방법은, 다공성 산화 피막의 표면 거칠기를 증대시키고, 칼슘, 마그네슘, 망간, 아연, 스트론튬, 인, 및 규소를 포함하는 기능성 원소 물질들이 형성되게 하며, 아타나제 상의 형성을 극대화하여, 생체적합성을 향상시킬 수 있다.

동시에, 표면에 형성된 다공성 산화피막의 접착력을 증대시킬 수 있는 효과가 있다.

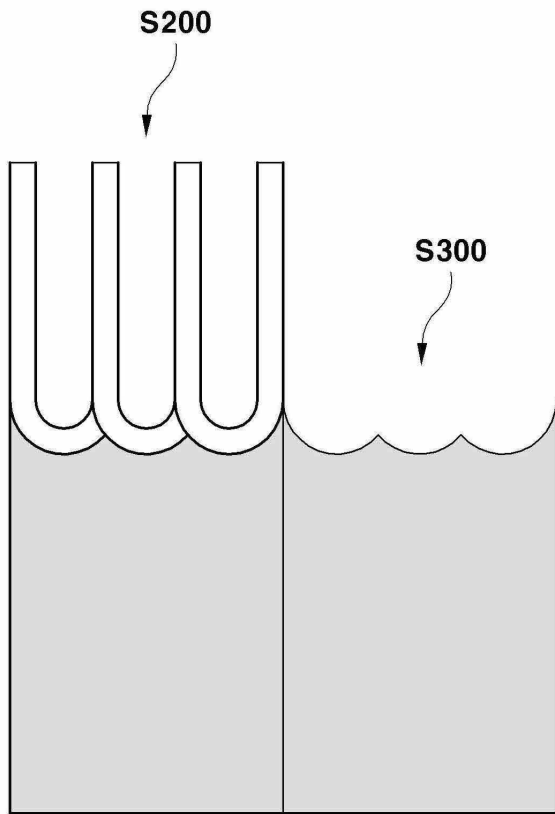
이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명은 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

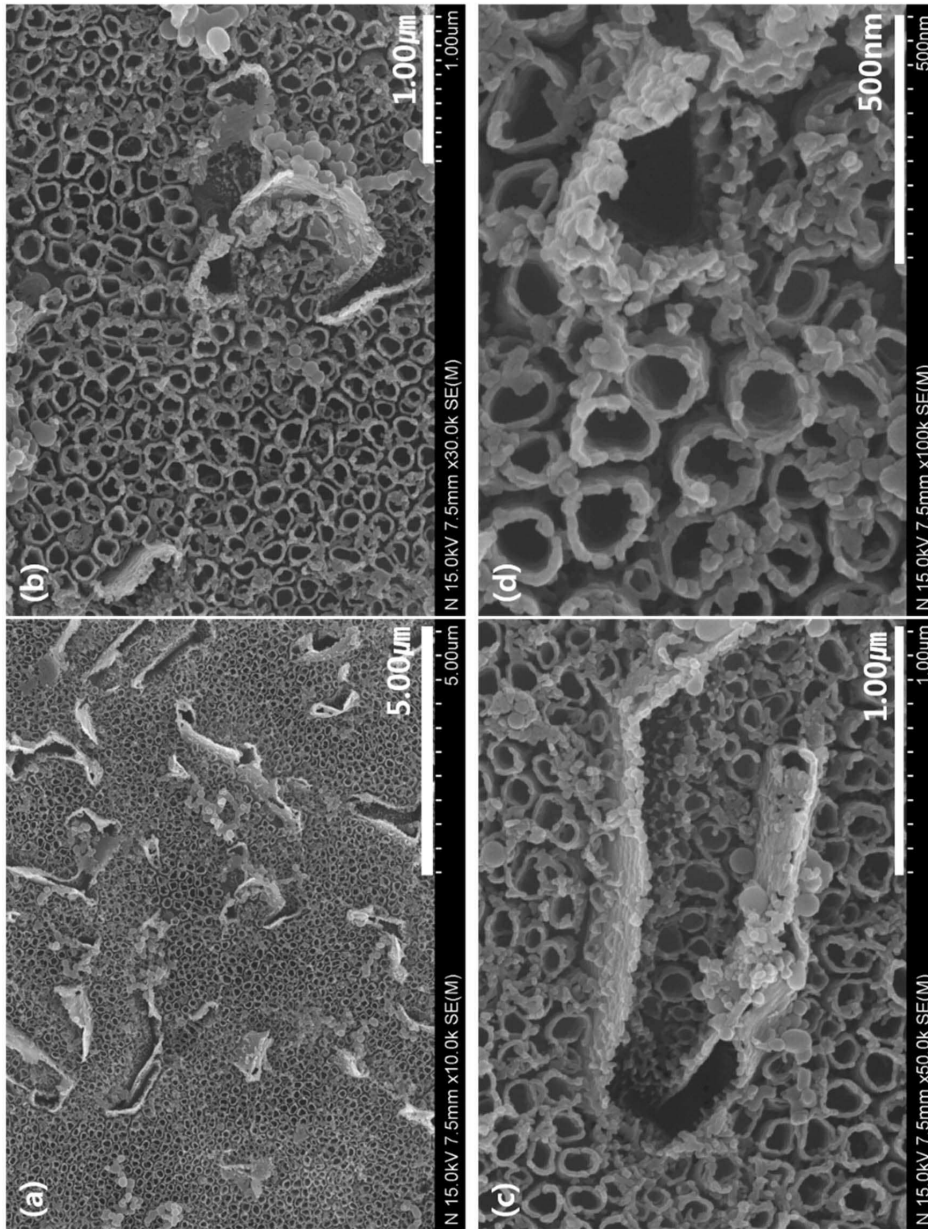
도면1



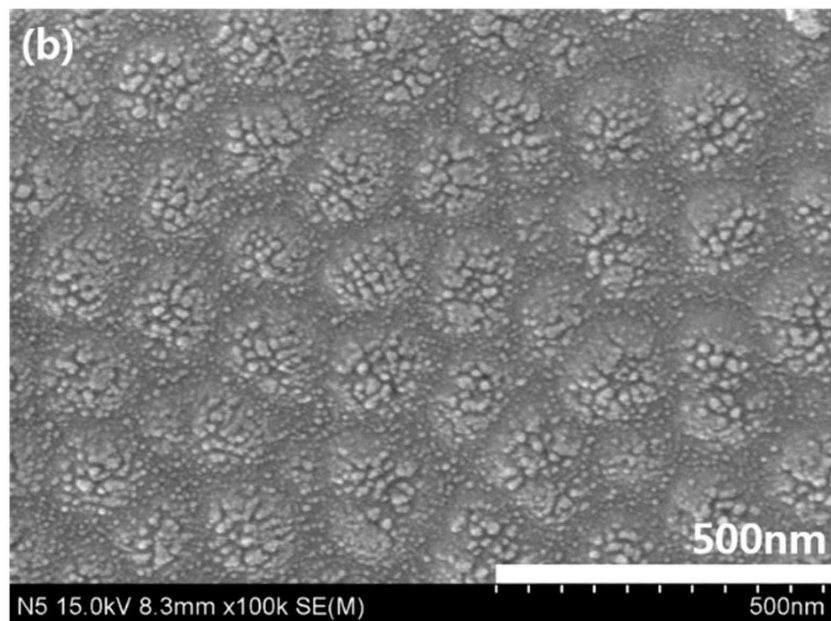
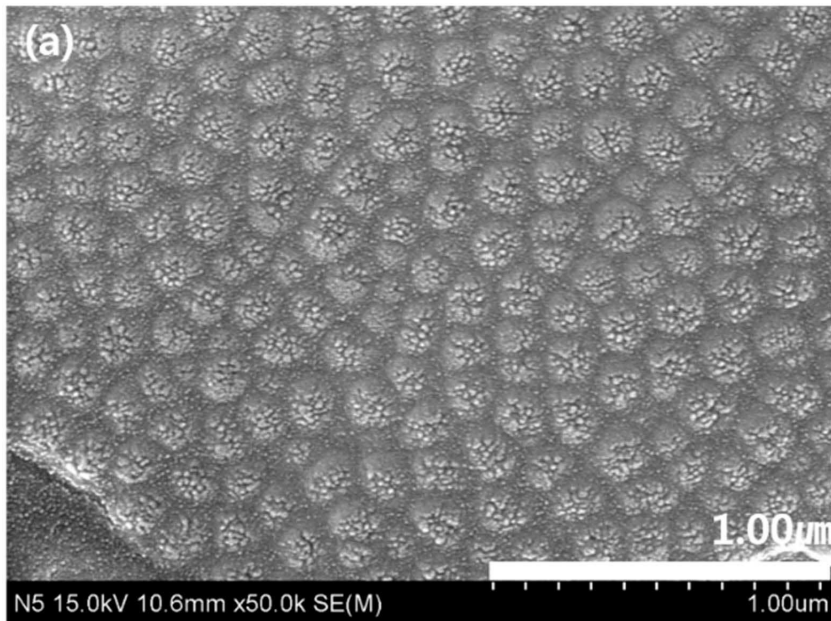
도면2



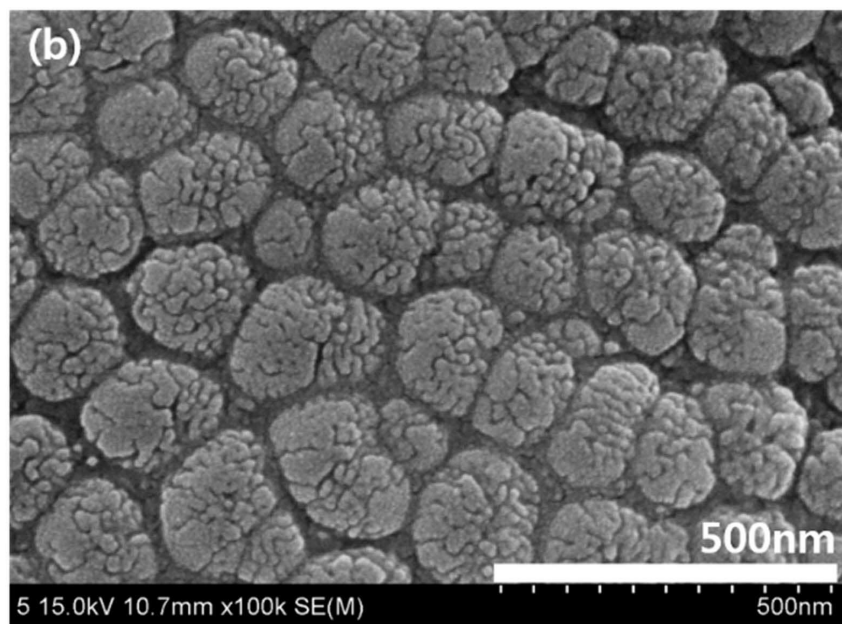
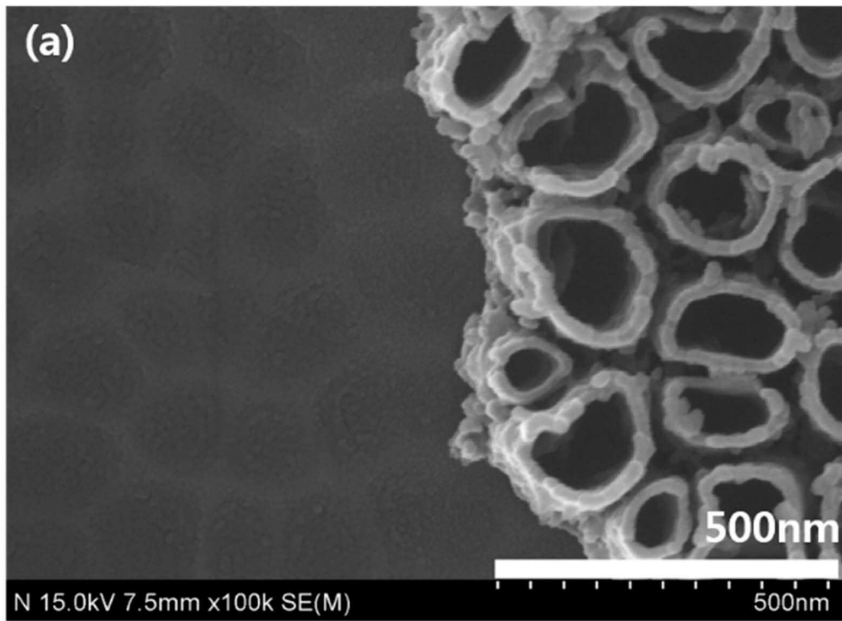
도면3



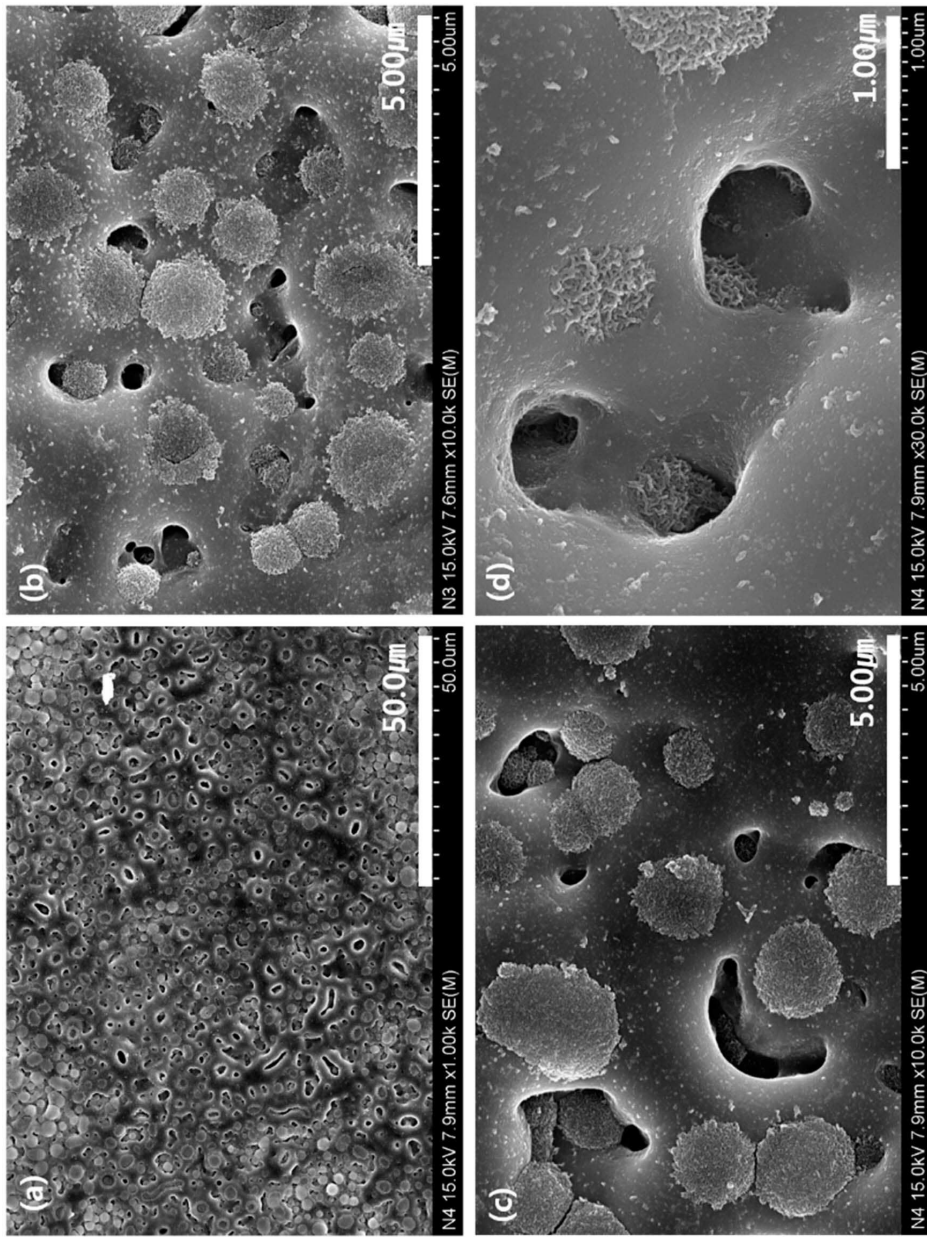
도면4



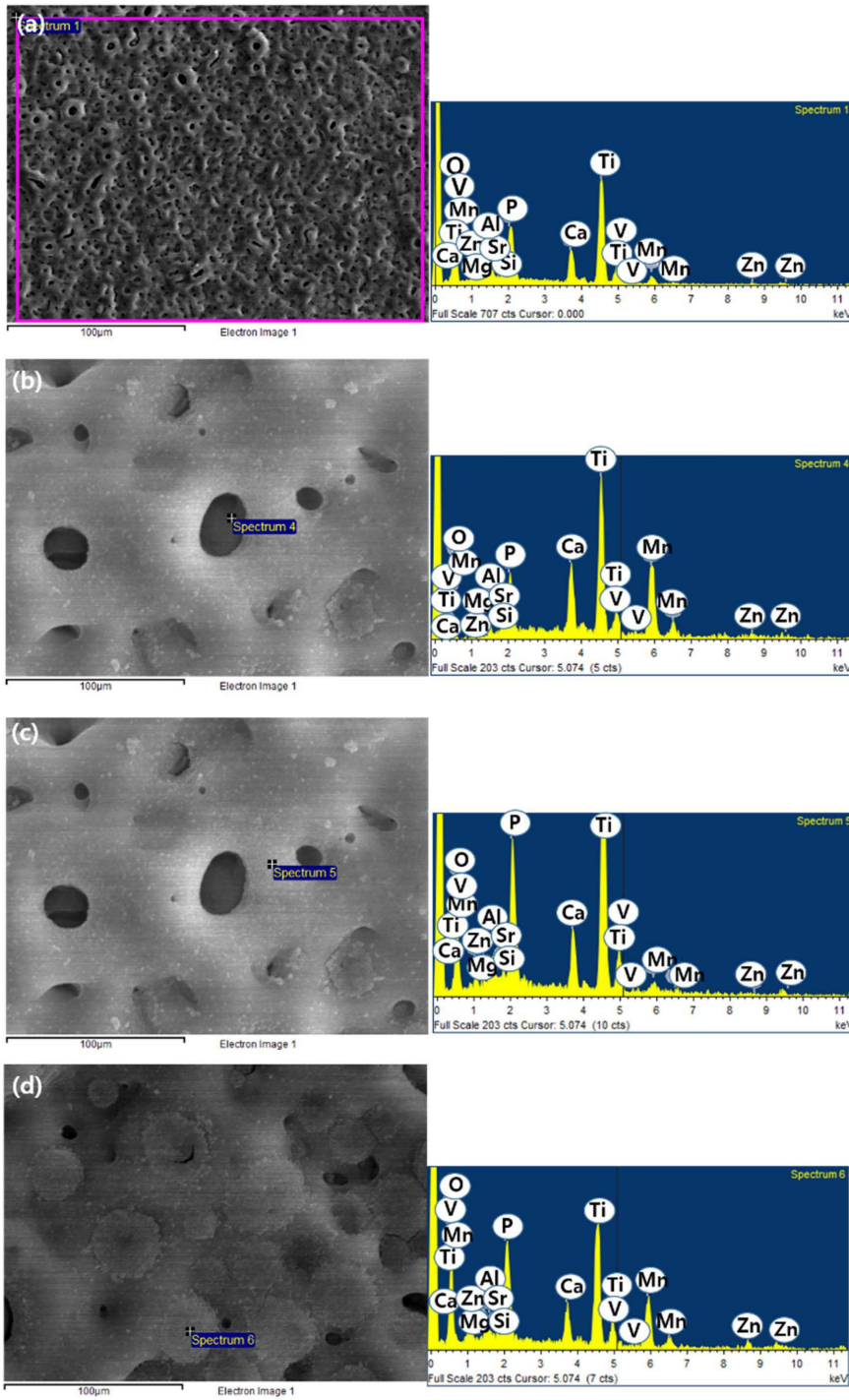
도면5



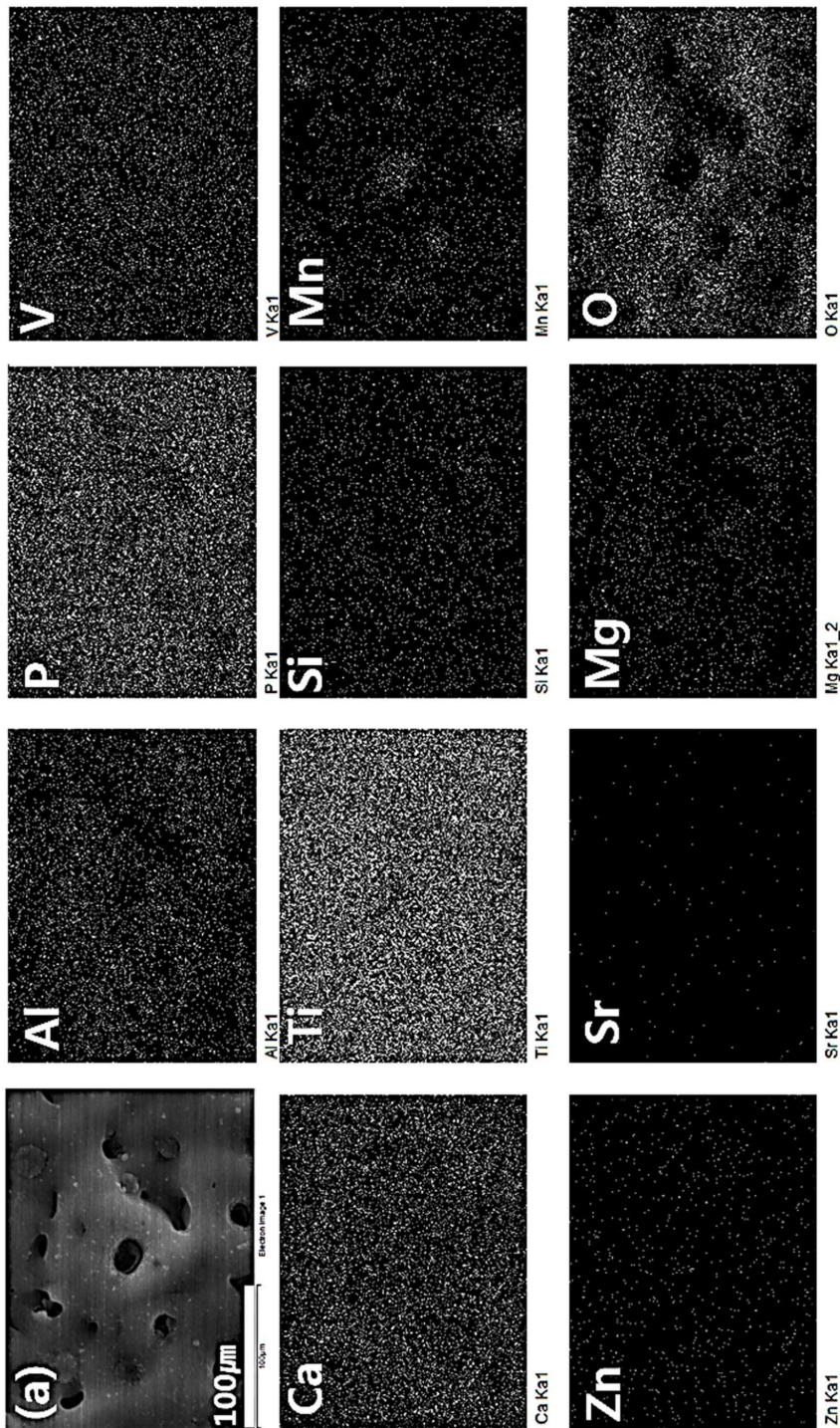
도면6



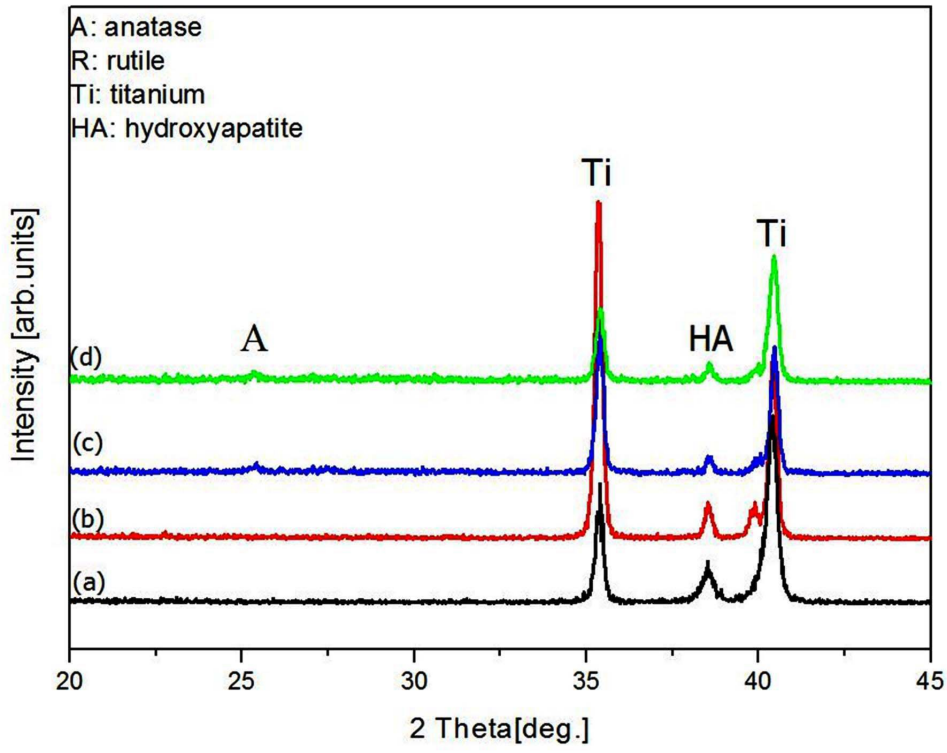
도면7



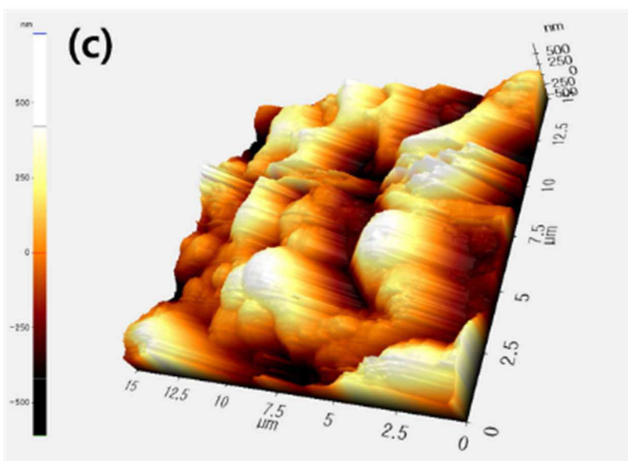
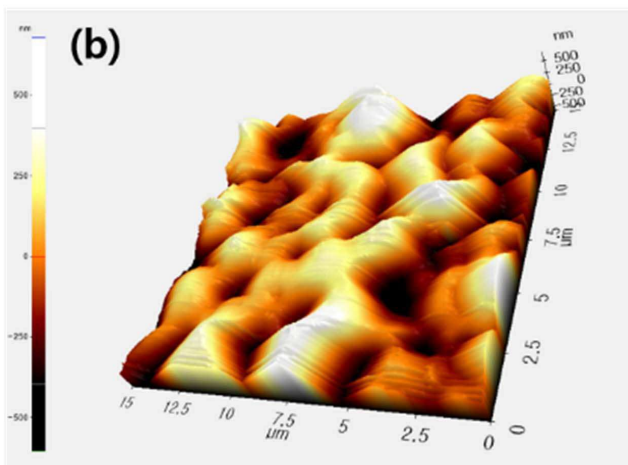
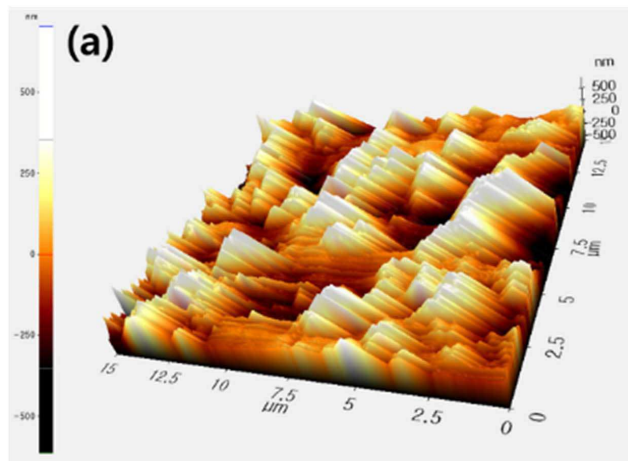
도면8



도면9



도면10



도면11

