

치과 임플란트용 Hydroxyapatite 코팅 기술

이원준, 김대준, 한중식*

세종대학교 나노신소재공학부, *서울대학교 치과대학 보철학교실
wjlee@sejong.ac.kr

1. 서 언

인류의 평균수명이 지속적으로 연장되고 삶의 질을 향상시키려는 욕구가 증가함에 따라 고급 의료기술에 관한 관심이 크게 증가하고 있다. 기존에는 치아가 결손 되었을 때 브릿지라는 보철물이나 틀니를 사용하였으나 인접 치아 및 잇몸에 손상을 주는 부작용이 있었다. 최근 널리 보급되고 있는 임플란트 기술법은 결손된 치아 자리에 인공치아를 심는 방법으로서, 치아가 소실된 부분에 치아뿌리 모양의 임플란트를 매식하여 턱뼈에 고정시킨 후 여기에 크라운을 연결하여 보철을 완성한다.¹⁾ Fig. 1에 임플란트에 의한 인공치아의 모식도를 나타내었다. 현재 우리나라는 인구고령화가 급격하게 진행되어 본격적인 고령화 사회에 돌입하였고, 이에 따라 치과 보철 수요가 급격하게 증가하고 있는 실정이다. 특히 국

내 임플란트 시장은 전세계에서 가장 빠른 속도로 성장하고 있고 이에 따라 국민의료비 부담액도 크게 증가하는 추세이다(2002년 기준 약 600억원).²⁾ 스웨덴, 미국, 스위스, 독일, 일본 등에서 제조된 수십종의 임플란트가 수입 시판되고 있으며, 최근에는 국내에서도 미국 FDA 인증과정을 거친 임플란트가 제조되어 사용이 증가하는 추세이다.^{3,4)}

현재 치과용 임플란트에 사용되는 재료는 순수한 티타늄 (Ti) 또는 티타늄 합금 (Ti-6Al-4V) 이다. 티타늄은 우수한 생체친화성을 갖고 있기 때문에 티타늄으로 제조된 임플란트는 높은 임상성공률을 보이고 있다.⁵⁾ 그러나 티타늄에는 생체활성이 없기 때문에 골(骨) 생성반응이 느려 치유기간이 길고 골과 임플란트 사이의 접착력이 약한 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 임플란트 표면을 물리적, 화학적으로 처리하거나⁶⁾ 다공체로 제조하여⁷⁾ 표면적을 늘리고 표면조성 및 형상을 변화시킴으로써 골결합력을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있으나 티타늄이 지닌 물질적인 한계를 극복하지 못하고 있다. 따라서 골 생성반응을 촉진시켜 치유기간을 단축시키고 골과 임플란트 계면의 접착력을 증가시키기 위한 방법으로 티타늄 위에 생체활성을 지닌 수산화 아파타이트 (hydroxyapatite, HA)⁸⁾를 코팅하는 기술이 활발히 연구 개발되고 있다.⁹⁾ 1990년대 초부터 미국, 유럽, 일본, 중국 등에서 HA 코팅에 관한 연구결과가 꾸준히 발표되고 있다.

현재 가장 일반적인 HA 코팅 방법은 플라즈마 용사 (plasma spray) 방법이며 거의 모든 HA 코팅된 상용 임플란트의 제조에 사용되고 있다.⁸⁾ 그러나 코팅 과정에서 HA 코팅 성분이 변화하여 체내에서 쉽게 분해되고 금

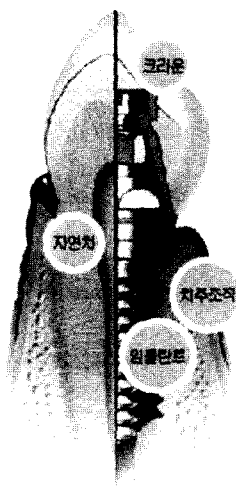


Fig. 1. Schematic of dental implant.

속인 티타늄과 세라믹스인 HA 사이의 결합력이 취약한 문제가 있어서 장기간 사용 시 실패율이 증가함이 보고되었다.¹⁰⁾ 따라서, 플라즈마 용사법보다 우수한 특성의 코팅을 형성하기 위하여 주로 반도체를 비롯한 전자산업에서 사용되고 있는 ion beam sputtering 방법,^{11,12)} rf sputtering 방법,^{13,14)} 그리고 pulsed laser deposition (PLD)¹⁵⁻²⁶⁾ 등의 진공증착법에 의한 HA 코팅이 연구되고 있다. 이들 진공 증착법들 중에서도 특히 PLD에 의해 제조된 HA 코팅의 특성이 가장 우수하여,⁹⁾ PLD에 의해 HA 코팅된 임플란트는 코팅하지 않은 임플란트 뿐만 아니라 플라즈마 용사법에 의해 HA 코팅된 임플란트에 비해서도 월등한 특성 및 안정성을 나타낸다.^{27,28)} 본 고에서는 pulsed laser deposition 방법을 중심으로 HA 코팅 기술 및 치과용 임플란트에의 응용에 관한 연구현황을 상세히 기술하고자 한다.

2. HA 코팅

HA는 염기성 인산칼슘으로서 화학식은 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 이고 인체의 뼈나 치아의 무기질 성분과 매우 유사하여 생체적합성이 뛰어나고, 인체에 매식되었을 때 그 주위로 골생성이 일어나는 골유도성을 갖고 있어서 가장 우수한 경조직 대체용 생체재료로 평가받고 있다.⁸⁾ 그러나 HA 소결체의 압축강도는 500 MPa 이상으로 높지만 굽힘강도는 140 MPa 이하에 지나지 않으며, 특히 파괴인성은 $0.8-1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 으로 Al_2O_3 의 $5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 비해 1/5이고 티타늄 합금의 $40 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에 비해 1/40에 지나지 않아서 큰 하중이 걸리는 치과용 임플란트나 인공뼈의 재료로는 응용하기가 매우 어렵다.⁹⁾ 따라서 기계적 강도가 우수한 금속 또는 세라믹 표면에 HA를 코팅하여 기계적 성질과 골결합력이 모두 우수한 복합재료를 제조하는 연구들이 진행되고 있다. 치과용 임플란트 분야에서는 임플란트 주위에 골이 형성되는 속도를 증가시켜 임플란트와 인체와의 결합을 향상시키기 위한 목적으로 임플란트로 사용되는 생체금속재료에 HA 코팅을 적용하고 있는데, 많은 연구에서 HA가 코팅된 금속 임플란트에서 매식초기에 빠르고 강한 골반응이 보고되었고^{10,29)} 임상적으로는 골질이

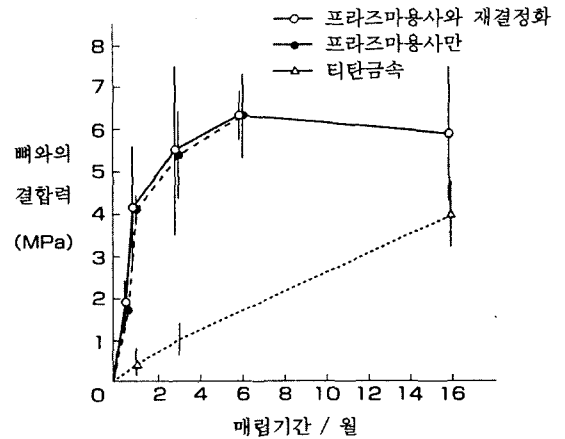


Fig. 2. Adhesion between implant and bone as a function of service time.⁸⁾

취약하거나 골손실이 있는 부위 및 초기고정이 어려운 경우에 특히 높은 성공률을 보이고 있다.³⁰⁾ HA를 코팅한 임플란트와 코팅하지 않은 임플란트에 대해서 뼈와의 결합력을 측정하면 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 코팅하지 않은 경우에는 매식 16개월 경과후 4 MPa의 결합력을 나타내지만 코팅한 경우에는 불과 1개월 만에 4 MPa의 결합력을 갖게 되고 6개월 후에는 6 MPa까지 증가한다.⁸⁾

3. 플라즈마 용사법에 의한 HA 코팅

현재 가장 일반적인 HA 코팅방법은 플라즈마 용사(plasma spray)법⁸⁾인데, 거의 모든 HA 코팅된 상용 임플란트의 제조에 사용되고 있다. Fig. 3에 플라즈마 용사법의 개략도를 나타내었다. 플라즈마 총(plasma gun)

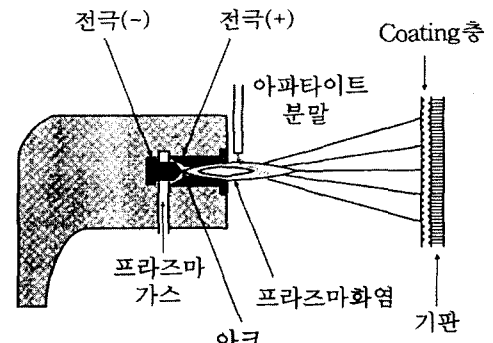


Fig. 3. Schematic of plasma spray process.⁸⁾

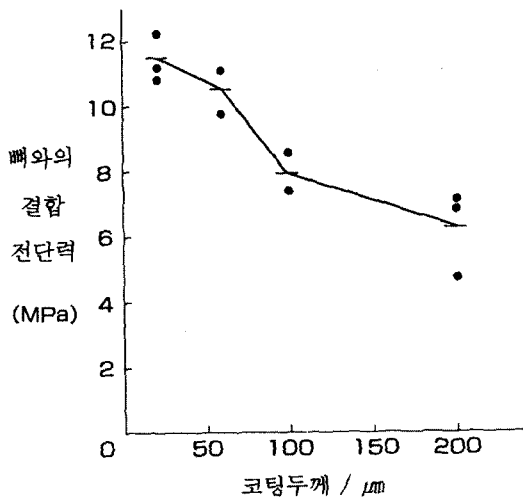


Fig. 4. Shear strength between HA coating and bone as a function of the thickness of HA coating.⁸⁾

내에서 플라즈마 기체 (예를 들면 N_2 , H_2 , Ar의 혼합기체)에 아크 방전을 일으키면 아크 방전에 의해 가열팽창한 기체는 좁은 노즐을 통해 $10,000^\circ\text{C}$ 의 초고온과 마하 1 이상의 초고속으로 분사된다. 분사되는 기체에 HA 분말을 넣어주면 HA 분말이 순간적으로 바깥부분이 녹은 상태로 날아가 금속표면에 부딪혀서 코팅층이 형성된다. 사용되는 HA 분말의 크기는 보통 $20\text{-}40\ \mu\text{m}$ 정도이다. 플라즈마 용사법으로 만든 코팅층은 원료의 종류, 원료분말의 크기, 플라즈마 가스의 조성 등에 따라 두께나 미세구조가 변화한다. 보통 $40\text{-}80\ \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하고, 두께를 균일하게 하기 위해서는 최소 $30\ \mu\text{m}$ 이상의 두께로 코팅하여야 한다.

그러나 플라즈마 용사법에 의한 HA 코팅은 여러 가지 문제점을 갖고 있다. 코팅층의 밀도가 비교적 낮고 기관과의 결합력이 좋지 않으며 수십-수백 μm 나 되는 두꺼운 코팅 두께 때문에 임플란트 삽입 시술 중에 파괴가 일어나거나 금속과의 박리가 일어나기도 한다. 인체 내에 삽입한 후에도 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 코팅의 두께가 두꺼워질수록 코팅 내에서 균열이 발생할 가능성이 높아져서 오히려 임플란트와 뼈와의 결합력은 감소한다.⁸⁾ 또한, 아크에 의해 발생하는 $10,000^\circ\text{C}$ 이상의 고온에 의해 HA 입자의 외부층이 용융되었다가 급속히 냉각되어 비정질화하기 때문에 HA 코팅층은 $15\text{-}25\ \mu\text{m}$ 크기의 HA 결정이 비정질 지역으로 둘러싸인 구조를 갖는

다.³¹⁾ 비정질 지역은 HA의 [Ca]/[P] 비율인 1.67보다 낮은 [Ca]/[P] 비를 갖는 삼인산칼슘(TCP) [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]과 같은 상(phase)으로 이루어져 있는데, TCP 등은 체내에서의 분해속도가 HA에 비해 훨씬 높은 단점이 있다.³²⁾ 참고적으로 46%가 결정화된 HA 코팅은 체내에서 75%가 결정화된 HA 코팅에 비해서 3배 빠른 속도로 분해된다.⁹⁾ Fig. 2를 자세히 살펴보면 HA 코팅된 임플란트를 매식한 다음 6개월 경과한 후부터는 뼈와의 결합력이 감소하고 있는데, 이는 코팅층이 체내에서 분해됨에 따라 코팅층의 기계적 물성이 저하되기 때문인 것으로 판단된다.⁸⁾ 플라즈마 용사에 사용되는 HA 입자의 크기를 크게 하면 비정질 지역의 비율을 낮출 수 있으나 동시에 코팅이 두꺼워지는 단점이 있기 때문에 입자 크기에는 제한이 있다.

최근에는 플라즈마 용사법에 의한 HA 코팅의 문제점들을 개선하기 위한 새로운 코팅방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 전자산업에서 사용되고 있는 진공증착 방법들을 이용하여 제조된 HA 코팅은 통상적인 플라즈마 용사법에 의해 제조된 HA 코팅에 비해서 밀도가 높고 두께가 얇으며 기관과의 결합력 및 내마모성이 우수하고²⁷⁾ 체내분해속도가 낮다.²⁸⁾ 따라서 플라즈마 용사법으로 코팅한 경우에 비해서 임플란트 시술 중의 HA 코팅의 파절 현상이 훨씬 적고 인체 내에서 임플란트가 골과 잘 결합할 때까지 장기간 기계적 안정성을 유지하는 장점이 있다. 여러 진공증착 방법들 중에서 특히 Pulsed Laser Deposition (PLD) 방법에 의해 제조된 HA 코팅의 조성 및 미세구조가 가장 우수한 것으로 보고되고 있다.⁹⁾

4. PLD에 의한 HA 코팅

PLD는 박막 코팅 방법의 하나로써 고온초전도체를 비롯한 복잡한 구조를 갖는 물질의 박막 증착에 광범위하게 사용되어왔다.³³⁾ Fig. 5에 PLD 장비의 개략도를 나타내었다. 진공 중에서 펄스화된 고에너지의 레이저빔을 원료물질인 타겟(target)에 입사시키면 타겟 표면에 수직 한 방향으로 원료물질들이 초음속으로 방출되고, 방출된 입자들이 기관에 달라붙어 박막을 형성하게 된다. 레이저빔이 타겟 표면에서 흡수되면 레이저빔의 전자기적 에

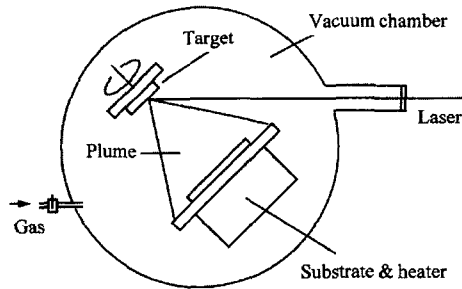


Fig. 5. Schematic of pulsed laser deposition (PLD).²⁵⁾

너지에 의해 타겟 물질 내의 전자들이 여기되고 전자의 에너지는 다시 열적, 화학적 에너지로 변환되어 타겟으로부터 원료물질이 기화되어 방출되는데 이를 plume이라고 한다. Plume은 타겟에서 떨어져 나온 원자, 분자, 전자, 이온, 분자클러스터, 고체입자들로 구성되어 있다. PLD 방법은 다른 박막증착 방법에 비해서 어느 물질이나 비교적 쉽게 증착할 수 있으며 증착된 박막은 타겟 물질과 화학조성이 거의 같은 장점이 있다. PLD의 일반적인 단점으로는 대면적화가 어려워 대량생산이 어렵다는 점을 들 수 있으나, 치과용 임플란트의 경우에는 비교적 크기가 작기 때문에 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.

4-1. HA 코팅의 구조와 골 결합력

전술한 바와 같이 HA 코팅에 있어서 코팅층의 조성 및 결정구조를 조절하는 것은 임상적으로 매우 중요하다. 특히, PLD에 의해 증착된 코팅은 증착조건 및 후속 열처리조건에 따라서 결정질의 HA 또는 비정질의 인산칼슘 (calcium phosphate) 코팅이 될 수도 있으며 삼인산칼슘 (TCP)이나 사인산칼슘 (TTCP) 등의 여러 가지 상 (phase) 이 섞여 있는 상태가 될 수도 있다. 인산칼슘에는 HA 이

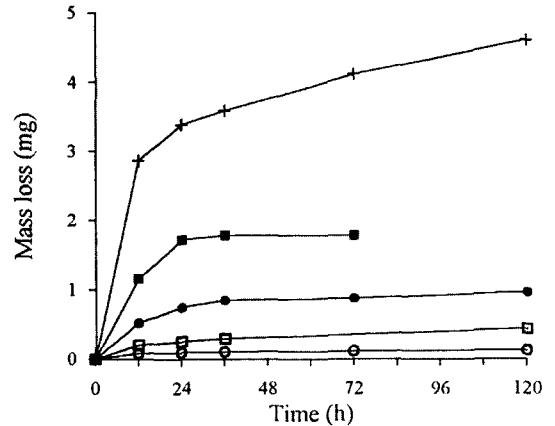


Fig. 6. Cumulative mass loss for coatings of (○) HA, (□) HA + TTCP, (●) β -TCP+ α -TCP, (■) amorphous calcium phosphate, and (+) the plasma-sprayed coating in Ca-free Hank's balanced salt solution.²⁸⁾

외에도 수많은 화합물이 있는데, 대표적인 인산칼슘 화합물들의 화학식과 약어를 Table 1에 정리하였다.

플라스마 용사법과는 달리 PLD를 이용하면 코팅층의 결정성 및 상의 종류를 조절할 수 있기 때문에 코팅층의 결정성 및 상에 따른 체내 분해속도 및 생체활성도를 연구할 수 있다. Cleries 등^{28,34)}에 의하면 PLD에 의해 증착된 인산칼슘 코팅은 결정성 및 상의 종류에 따라 매우 다른 분해 양상을 보인다. Ca-free Hank's balanced salt solution에 5일 동안 담가두었을 때 Fig. 6에서 볼 수 있는 것과 같이 결정성이 매우 우수한 HA 코팅은 거의 용해되지 않으나 비정질의 코팅은 1.5일 만에 완전히 녹아서 없어졌다. 플라스마 용사법으로 만든 코팅은 PLD로 만든 비정질 코팅보다도 빨리 용해되었으며, 여러 상이 공존하는 코팅에서는 TTCP와 α -TCP는 완전히 녹지만 HA와 β -TCP는 잘 용해되지 않아 미세 기공성을 갖는 코팅이 되기도 하였다. 이러한 결과들은 buffered saline 용

Table 1. Calcium Phosphate Compounds

Formula	Name	Abbreviation	[Ca]/[P] ratio
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	monocalcium phosphate monohydrate	MCPM	0.50
$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	calcium metaphosphate ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)	CMP	0.50
CaHPO_4	dicalcium phosphate	DCP	1.00
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	dicalcium phosphate dihydrate	DCPD	1.00
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	calcium pyrophosphate (α, β, γ)	CPP	1.00
$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	tetracalcium dihydrogen phosphate	TDHP	1.33
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	tricalcium phosphate (α, β, γ)	TCP	1.50
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hydroxyapatite	HA	1.67
$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	tetracalcium phosphate	TTCP	2.00

액에서 여러 가지 인산칼슘 상들의 용해도 데이터와 잘 일치한다.³⁵⁾ 결정화된 HA는 여러 가지 인산칼슘 화합물들 중에서 체내에서의 분해속도가 가장 낮으므로 임플란트의 체내 안정성을 장기간 보장할 수 있을 것으로 판단된다.

한편, HA의 분해속도가 낮은 것이 골유도성 측면에서는 유리한 점이 아니라는 주장도 있다.³⁶⁾ 인산칼슘이 골결합을 향상시키는 기구는 지금까지 밝혀진 바에 의하면 인산칼슘 표면의 분해 및 아파타이트의 침적, 그리고 조직과의 이온 교환 반응을 통해서 생체와 동일하게 Ca가 결핍되고 탄산염(carbonate)를 포함하는 HA가 임플란트 표면에 형성되기 때문으로 알려져 있다.³⁷⁾ 그러나, 실제 체액과 유사한 포화용액인 SBF(Simulated Body Fluid)³⁸⁾ 내에서의 HA 침적특성을 조사한 결과 β -TCP와 α -TCP가 섞여있는 코팅 ($\beta+\alpha$ -TCP)에서 아파타이트의 침적이 가장 활발했고 그 다음 침적이 활발한 것이 결정화된 HA이었다. 티타늄 합금은 이보다 훨씬 침적이 적었고 비정질의 인산칼슘 코팅에서는 침적이 관찰되지 않았다.³⁹⁾ $\beta+\alpha$ -TCP 코팅의 경우에는 α -TCP의 분해에 의해 침적이 활발한 것으로 판단되나 HA와 티타늄 합금의 차이는 분해에 의해 설명될 수 없으며 침적물과 유사한 구조를 갖는 HA 위에서의 침적이 빠른 것으로 판단된다. 한편, 비정질의 인산칼슘은 가장 분해속도가 빠른데도 불구하고 침적은 가장 적었다. 또한, 여러 가지 코팅층 위에서 쥐 골수세포를 배양했을 때 치밀한 HA 코팅과 α -TCP가 분해되어 다공질이 된 β -TCP 코팅 위에서는 뼈기질 (bone matrix)이 단단하게 붙어있었으나 비정질의 인산칼슘 코팅 위의 뼈기질은 쉽게 떨어져 나갔다.³⁹⁾ 한편, 비정질 상태의 코팅을 575°C, 10-2Pa에서 1시간동안 열처리해서 결정화하면 비정질 상태에 비해서

Table 2. Pulsed KrF-laser Deposition Conditions and Phases of the Deposited Films

Atmosphere Deposition temperature	Vacuum	O ₂	H ₂ O or Ar/H ₂ O
<400°C	Amorphous ¹⁸⁾	Amorphous ¹⁸⁾	Amorphous ^{17,18)}
400-700°C	TCP ¹⁶⁾	TCP+HA ¹⁶⁾	HA ¹⁵⁻¹⁹⁾ HA+TTCP ^{17,19)} HA+ α -TCP ¹⁹⁾
>700°C	-	-	HA+TTCP ¹⁵⁾

Table 3. Pulsed Nd:YAG-Laser Deposition Conditions and Phases of the Deposited Films

Atmosphere Deposition temperature	Vacuum	H ₂ O or Ar/H ₂ O
<400°C	Amorphous ²⁶⁾	Amorphous ²⁶⁾
400-700°C	-	HA ²⁴⁻²⁶⁾ HA+TTCP ²⁴⁾ HA+ α -TCP ^{23,25)}

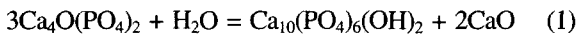
조골(造骨)세포의 배양이 빨라진다.⁴¹⁾ 따라서, 이상의 결과를 종합할 때 임플란트의 장기간 안정성뿐만 아니라 골결합력 측면에서도 결정질의 HA 코팅이 가장 우수한 특성을 가짐을 알 수 있으나 최종적으로는 *in vivo* 평가를 통한 확인이 필요하다.

4-2. PLD 증착 조건과 HA 코팅의 구조

PLD에서 가장 중요한 공정 변수로는 레이저, 기판온도, 분위기 기체 등을 들 수 있다. 일반적으로 PLD에서는 타겟 물질이 레이저를 잘 흡수하도록 보통 200-400 nm의 자외선 영역의 파장을 갖는 레이저를 사용하는데, HA의 경우에도 KrF (248 nm),¹⁵⁻¹⁹⁾ ArF (193 nm)¹⁹⁻²²⁾와 같은 엑시머 레이저와 Nd:YAG 레이저의 제 3 또는 제 4 하모닉스 (355 nm, 266 nm)²³⁻²⁶⁾가 사용되고 있다. 그 중 KrF를 이용한 결과가 가장 많이 발표되었는데 증착온도 및 분위기 기체에 따른 코팅층의 결정구조를 Table 2에 정리하였다.

우선 증착온도 측면에서 살펴보면 상온 또는 400°C 이하의 기판온도에서 증착된 코팅층은 모두 비정질이었다. 증착온도를 400°C 이상, 대개는 500-650°C 정도로 하면 결정질의 코팅이 얻어지나, 진공분위기나 O₂ 분위기에서 증착하면 TCP 혹은 TCP와 HA가 공존하는 코팅이 얻어진다. 기판을 500-600°C로 가열해줌과 동시에 챔버 내부를 수증기 분위기로 만들어 OH 기를 공급해 주면 결정질의 HA 코팅을 얻을 수 있다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 증착온도가 증가할수록 코팅 내의 [Ca]/[P] 비율은 높아지는 경향이 있으며,^{17,22)} 이 때문에 700°C 이상의 온도가 되면 [Ca]/[P]의 비율이 HA ([Ca]/[P] = 1.67)보다 높은 TTCP ([Ca]/[P]=2.0)가 나타난다.¹⁵⁾ 한편, 수증기 압력이 작으면 코팅층 내에 TTCP가 HA와 함께 존재하나 수증기

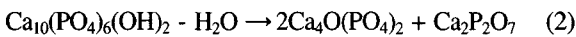
압력이 높아지면 없어지는데^{17,19)} 이는 식 (1)의 반응에서 H₂O가 적으면 반응이 왼쪽으로 진행되어 TTCP를 형성하나 H₂O가 많으면 반응이 오른쪽으로 진행되어 HA가 되기 때문에 판단된다.¹⁶⁾ Table 3에는 Nd:YAG 레이저를 이용한 결과를 정리하였는데, KrF의 경우와 일치하는 경향을 보였다.



ArF를 사용한 결과는 많이 발표되지 않았으나, KrF와 비교했을 때 훨씬 더 표면이 균질하면서도 치밀한 결정질의 HA 코팅을 쉽게 얻을 수 있었다.^{19,20)} 한편, PLD 기술은 무기질의 HA 뿐만이 아니라 폴리머나 유기질의 생체재료의 증착에도 적용이 시도되고 있다.⁴²⁾

4-3. HA 코팅과 임플란트 사이의 계면현상

이상에서 살펴본 바와 같이 PLD 방법을 이용하여 결정화된 HA를 얻기 위해서는 고온 (500-650°C), H₂O 분위기에서 코팅층을 증착하여야 한다. 그런데, 이러한 분위기에서 순수한 티타늄 또는 티타늄 합금의 표면은 HA가 성장하기 전에 산화되어 TiO₂ 층을 형성하여 티타늄 임플란트와 HA 코팅층의 결합력을 감소시킨다.⁴³⁾ 따라서 낮은 수증기 압력과 낮은 증착온도에서 코팅하면 TiO₂ 층의 형성을 억제할 수 있고, 티타늄 임플란트와 코팅의 결합력이 가장 높은 결과를 보였으나²⁴⁾ 결정화된 HA 코팅을 얻을 수가 없다. 물론, 저온에서 증착된 코팅은 고온에서 열처리하면 결정화할 수 있다.⁴⁴⁾ 그러나, 티타늄 임플란트 위에 HA 코팅을 입힌 상태에서도 고온에 노출되면 티타늄/HA 계면에서 식 (2)-(3)의 반응⁴³⁾에 의해 TiO₂가 성장하게 되어 티타늄 임플란트와 HA 코팅 간의 결합력이 점차 약화된다.⁴⁵⁾



이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 HA를 코팅하기 전 티타늄 표면에 TiN, ZrO₂, Al₂O₃ 등의 buffer 층을 형성하고 그 위에 HA를 상온에서 코팅함으로써 원하지 않

는 TiO₂ 층의 형성을 억제할 수 있었다.⁴³⁾

이와 비슷한 결과가 플라즈마 용사법에 의한 HA 코팅에서도 연구된 바 있는데, 플라즈마 용사법에 사용되는 HA 분말에 지르코니아를 첨가하면 HA 코팅의 강도가 향상되며 코팅 내 불순물인 CaO 및 TCP의 형성이 억제될 뿐만 아니라 티타늄 기판과의 결합강도가 향상되는 것으로 보고되고 있다.^{46,47)} 또한 티타늄과 HA 사이에 ZrO₂을 코팅하여 세라믹스 중간층을 형성할 경우 중간층이 없는 경우에 비해서 결합강도가 2배 이상 향상되었고^{48,49)} Al₂O₃ 기판에 코팅한 HA가 티타늄 합금에 코팅한 HA보다 4배 이상의 결합강도를 나타내었다.⁵⁰⁾ 따라서 세라믹스를 고강도화 및 고인성화하여 임플란트를 제조하고 그 위에 역시 세라믹스인 HA를 코팅하면 전술한 티타늄 임플란트와 HA 코팅 간의 박리문제를 쉽게 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 언

생체활성의 임플란트 재료에 생체활성을 부여하여 매식 후 조기 골결합을 유도하는 HA 코팅은 현재 체내 안정성 부족으로 인해 임상에서 문제가 발생하고 있으나 향후 HA 코팅기술의 발전에 의해 일반화될 것으로 기대된다. 여러 가지 HA 코팅기술들 중에서 특히 PLD 기술은 표면이 균질하면서도 치밀한 결정질의 HA 코팅층을 쉽게 얻을 수 있는 가장 유망한 코팅기술로 평가된다. 이러한 PLD에 의한 HA 코팅기술은 치과용 임플란트 분야뿐만 아니라 정형외과에서의 임플란트와 고분자나 유기질의 생체재료의 증착에도 유용하게 적용될 것이다. 한편, 티타늄 대신에 고강도 및 고인성의 세라믹스를 치과용 임플란트로 응용한다면 현재의 임플란트와 HA 코팅 간의 결합력에 관련된 문제점들을 쉽게 극복할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10565-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

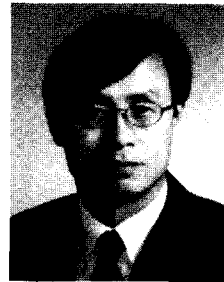
1. C.E. Misch, Contemporary Implant Dentistry, 2nd ed., Mosby, Philadelphia, USA, 1999.
2. 보건복지부 통계, 2003.
3. <http://www.edent.co.kr/yonsei/chairside/implant.asp>
4. <http://www.dongascience.com/news/viewhotrend.asp?no=8582>
5. B. Kasemo, "Biocompatibility of Titanium Implants", *J. Pros. Dent.*, **49** 832 (1983).
6. D. L. Cochran, R. K. Schenk, A. Lussi, F. L. Higginbottom, and D. Buser, "Bone response to Unloaded and Loaded Titanium Implants with a SandBlasted and Acid-Etched Surface: A Histometric Study in the Canine Mandible", *J. Biomed. Mater. Sci.*, **40** 1 (1998).
7. K. Okazaki, W.H. Lee, D. K. Kim, and R.A. Kocczyk, *J. Biomed. Mater. Res.*, **25** 1417 (1991).
8. H. Aoki, "Apatite(in Kor.)", Sejong Press, Seoul, 2002.
9. S. A. Catledge, M. D. Fries, Y. K. Vohra, W. R. Lacefield, J. E. Lemons, S. Woodard, and R. Venugopalan, "Nanostructured Ceramics for Biomedical Implants", *J. Nanosci. Nanotech.*, **2** 293 (2002).
10. K. Ito, K. Nanba, T. Nishida, H. Sato, and S. Murai, "Comparison of Osseointegration Between Hydroxyapatite Coated and Uncoated Threaded Titanium Dental Implants Placed into Surgically Created Bone Defect in Rabbit Tibia", *J. Oral Sci.*, **40** 37 (1998).
11. L.C. Lucas, W.R. Lacefield, J.L. Ong, and R.Y. Whitehead, "Calcium Phosphate Coatings for Medical and Dental Implants", *Colloids Surf. A* **77** 141 (1993).
12. F.Z. Cui, Z.S. Luo, and Q.L. Feng, "Highly Adhesive Hydroxyapatite Coatings on Titanium Alloy Formed by Ion Beam Assisted Deposition", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8** 403 (1997).
13. K. Ozeki, T. Yuhta, Y. Fukui, and H. Aoki, "Phase Composition of Sputtered Films from a Hydroxyapatite Target", *Surf. Coat. Tech.*, **160** 54 (2002).
14. J.L. Ong, K. Bessho, and D.L. Carnes, "Bone Response to Plasma-Sprayed Hydroxyapatite and Radiofrequency-Sputtered Calcium Phosphate Implants in vivo", *Int. J. Oral Maxillofac. Implants* **17** 581 (2002).
15. C.M. Cotell, "Pulsed Laser Deposition and Processing of Biocompatible Hydroxylapatite Thin Films", *Appl. Surf. Sci.*, **69** 140 (1993).
16. R.K. Singh, F. Qian, V. Nagabushnam, R. Damodaran, and B.M. Moudgil, "Excimer Laser Deposition of Hydroxyapatite Thin Films", *Biomaterials* **15** 522 (1994).
17. M. Jelinek, V. Olsan, L. Jastrabik, V. Studnicka, V. Hnatowicz, J. Kvitik, V. Havranek, T. Dostalova, I. Zergioti, A. Petrakis, E. Hontzopoulos, and C. Fotakis, "Effect of Processing Parameters on the Properties of Hydroxylapatite Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *Thin Solid Films*, **257** 125 (1995).
18. B.E. Tucker, C.M. Cottell, R.C.Y. Auyeung, M. Spector, and G.H. Nancollas, "Pre-Conditioning and Dual Constant Composition Dissolution Kinticid of Pulsed Laser Deposited Hydroxyapatite Thin Films on Silicon Substrates", *Biomaterials* **17** 631 (1996).
19. J.M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, L. Cleries, P. Serra, C. Ferrater, and J.L. Morenza, "Deposition of Hydroxyapatite Thin Films by Excimer Laser Ablation", *Thin Solid Films* **317** 393 (1998).
20. P. Serra, L. Cleries, J.L. Morenza, "Analysis of the Expansion of Hydroxyapatite Laser Ablation Plumes", *Appl. Surf. Sci.*, **96-98** 216 (1996).
21. J.L. Arias, M.B. Mayor, F.J. Garcia-Sanz, J. Pou, B. Leon, M. Perez-Amor, and J.C. Knowles, "Structural Analysis of Calcium Phosphate Coatings Produced by Pulsed Laser Deposition at Different Water-vapor Pressures", *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8** 873 (1997).
22. B. Mayor, J. Arias, S. Chiussi, F. Garcia, J. Pou, B. L. Fong, and M. Perez-Amor, "Calcium Phosphate Coatings Grown at Different Substrate Temperatures by Pulsed ArF-Laser Deposition", *Thin Solid Films* **317** 363 (1998).
23. J.M. Fernandez-Pradas, L. Cleries, G. Sardin, and J.L. Morenza, "Hydroxyapatite Coatings Grown by Pulsed Laser Deposition with a Bealm of 355nm Wavelength", *J. Mater. Res.*, **14** 4715 (1999).
24. J.M. Fernandez-Pradas, L. Cleries, E. Martinez, G. Sardin, J. Esteve, and J.L. Morenza, "Calcium Phosphate Coatings Deposited by Laser Ablation at 355 nm under Different Substrate Temperatures and Water Vapor Pressures", *Appl. Phys.*, **A 71** 37 (2000).
25. H. Zeng, W.R. Lacefield, and S. Mirov, "Structural and Morphological Study of Pulsed Laser Deposited Calcium Phosphate Bioceramic Coatings: Influence of Deposition Conditions, Laser Parameters, and Target Properties", *J. Biomed. Mater. Res.*, **50** 248 (2000).
26. H. Zeng and W.R. Lacefield, "XPS, EDX and FTIR Analysis of Pulsed Laser Deposited Calcium Phosphate Bioceramic Coatings: the Effects of Various Process Parameters", *Biomaterials* **21** 23 (2000).
27. F.J. Garcia-Sanz, M.B. Mayor, J.L. Arias, J. Pou, B. Leon, and M. Perez-Amor, "Hydroxyapatite Coatings: A Comparative Study Between Plasma-Spray and Pulsed Laser Deposition Techniques", *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **8** 861 (1997).

28. L. Cleries, J.M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, and J.L. Morenza, "Dissolution Behavior of Calcium Phosphate Coatings Obtained by Laser Ablation", *Biomaterials* **19** 1483 (1998).
29. H. Schliephake, D. Scharnweber, M. Dard, and S. Robetaler, "Biological Performance of Biomimetic Calcium Phosphate Coating of Titanium Implants in the Dog Mandible", *J. Biomed. Mater. Res. A* **64** 225 (2003).
30. R.S. Truhlar, H.F. Morris, and S. Ochi, "Implant Surface Coating and Bone Quality-Related Survival Outcomes Through 36 Months Post Placement of Root Form Endosseous Dental Implant", *Ann. Periodontol.*, **5** 109 (2000).
31. J. L. Ong, L. A. Harris, L. C. Lucas, W. R. Lacefield, and E.D. Rigney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** 230 (1991).
32. J. L. Ong, L. C. Lucas, W. R. Lacefield, and E.D. Rigney, "Structure, Solubility and Bond Strength of Thin Calcium Phosphate Coatings Produced by Ion Beam Sputter Deposition", *Biomaterials*, **13** 249 (1992).
33. J.T. Cheung, "History and Fundamentals of Pulsed Laser Deposition", in Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Ed. by D.B. Chrisey and G.K. Hubler, John Wiley & Sons, New York, 1994, ch. 1.
34. L. Cleries, J.M. Fernandez-Pradas, G. Sardin, and J.L. Morenza, "Application of Dissolution Experiments to Characterise the Structure of Pulsed Laser-Deposited Calcium Phosphate Coatings", *Biomaterials* **20** 1401 (1999).
35. P. Ducheyne, S.R. Radin, L. King, "The Effect of Calcium Phosphate Ceramic Composition and Structure on in vitro Behavior. I. Dissolution", *J. Biomed. Mater. Res.*, **27** 25 (1993).
36. H. Zeng and W.R. Lacefield, "The Study of Surface Transformation of Pulsed Laser Deposited Hydroxyapatite Coatings", *J. Biomed. Mater. Res.*, **50** 239 (2000).
37. P. Ducheyne and Q. Qui, "Bioactive Ceramics: the Effect of Surface Reactivity on Bone Formation and Bone Cell Function", *Biomaterials*, **20** 2287 (1999).
38. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, "Solutions able to Reproduce in vivo Surface Changes in Bioactive Glass-Ceramic A-W³", *J. Biomed. Mater. Res.*, **24** 721 (1990).
39. L. Cleries, J.M. Fernandez-Pradas, and J.L. Morenza, "Behavior in Simulated Body Fluid of Calcium Phosphate Coatings Obtained by Laser Ablation", *Biomaterials*, **21** 1861 (2000).
40. L. Cleries, J.M. Fernandez-Pradas, and J.L. Morenza, "Bone Growth on and Resorption of Calcium Phosphate Coatings Obtained by Pulsed Laser Deposition", *J. Biomed. Mater. Res.*, **49** 43 (2001).
41. M.D. Ball, S. Downes, C.A. Scotchford, E.N. Antonov, V.N. Bagratashvili, V.K. Popov, W.-J. Lo, D.M. Grant, and S.M. Howdle, "Osteoblast Growth on Titanium Foils Coated with Hydroxyapatite by Pulsed Laser Ablation", *Biomaterials*, **22** 337 (2001).
42. D.B. Chrisey, A. Pique, R.A. McGill, J.S. Horwitz, and B.R. Ringeisen, "Laser Deposition of Polymer and Biomaterial Films", *Chem. Rev.*, **103** 553 (2003).
43. V. Nelea, C. Ristoscu, C. Chiritescu, C. Ghica, I.N. Mihailescu, H. Pelletier, P. Mille, and A. Cornet, "Pulsed Laser Deposition of Hydroxyapatite Thin Films on Ti-5Al-2.5Fe Substrates with and Without Buffer Layers", *Appl. Surf. Sci.*, **168** 127 (2000).
44. W.J. Lo, D.M. Grant, M.D. Ball, B.S. Welsh, S.M. Howdle, E.N. Antonov, V.N. Bagratashvili, and V.K. Popov, "Physical, Chemical and Biological Characterization on Pulsed Laser Deposited and Plasma Sputtered HA Thin Films on Tialloy", *J. Biomed. Mater. Res.*, **50** 536 (2000).
45. J.M. Fernandez-Pradas, M.V. Garcia-Cuenca, L. Cleries, G. Sardin, and J.L. Morenza, "Influence of the Interface Layer on the Adhesion of Pulsed Laser Deposited Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy", *Appl. Surf. Sci.*, **195** 31 (2002).
46. L. Fu, K.A. Khor, and V.J.P. Lim, "The Evaluation of Powder Processing of Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite(HA)/Yttria Stabilized Zirconia(YSZ) Composite Coatings", *Surf. Coat. Tech.* **140** 263 (2001).
47. K.A. Khor, L. Fu, V.J.P. Lim, P. Cheong, "The Effect of ZrO₂ on the Phase Compositions of Plasma Sprayed HA/YSZ Composite Coating", *Mat. Sci. Eng. A*, **276** 160 (2000).
48. B. Y. Chen and E. Chang, "Interface Investigation of Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy with ZrO₂ Intermediate Layer as Bond Coat", *Script. Mater.*, **45** 487 (2001).
49. H. Kurzweg, R. B. Heimann, T. Troczynski, and M. L. Wayman, "Development of Plasma-Sprayed Bioceramic Coatings with Bond Coats Based on Titania and Zirconia", *Biomaterials*, **19** 1507 (1998).
50. T. N. Kim, Q. L. Feng, Z. S. Luo, F. Z. Cui, and J. O. Kim, "Highly Adhesive Hydroxyapatite Coatings on Alumina Substrates Prepared by Ion-Beam Assisted Deposition", *Surf. Coat. Tech.*, **99** 20 (1998).



이원준

- 1991년 KAIST 재료공학과 공학사
- 1993년 KAIST 재료공학과 공학석사
- 1996년 KAIST 재료공학과 공학박사
- 1996년 미 Stanford University 전기공학과
- 1997년 방문과학자
- 1996년 LG반도체 중앙연구소 선임연구원
- 1999년
- 1999년 현대전자 메모리연구소 선임연구원
- 2001년
- 2001년 세종대학교 나노신소재공학부
- ~현재 조교수



김대준

- 1975년 연세대학교 요업공학과 공학사
- 1983년 미 University of Florida
- 재료공학과 공학석사
- 1988년 미 University of Michigan
- 재료공학과 공학박사
- 1989년 미 Oak Ridge National Lab
- 1990년 연구원
- 1991년 한국과학기술연구원 선임,
- 2003년 책임연구원
- 2003년 세종대학교 나노신소재공학부
- ~현재 교수



한중식

- 1983년 서울대학교 치과대학 졸업
- 1989년 미 University of Michigan
- 치과대학 보철과 수련 및 석사
- 1993년 서울대학교 대학원 치의학박사
- 1993년 이화여자대학교 의과대학
- 2000년 치과학교실 보철과 조교수, 부교수
- 2000년 서울대학교 치과대학 보철학교실
- ~현재 부교수