

치과용 임플란트의 표면처리를 위한 나노튜브형성

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

부교수 고영무, 조교수 최한철

1. 서 론

생체매식재로 사용되는 Ti는 반응성이 높아 산소와 쉽게 결합하여 표면에 TiO , TiO_2 , 및 Ti_2O_3 와 같은 산화피막을 표면에 형성함으로써¹⁾ 뛰어난 부식저항성과 생체적합성을 가지며 생체에 독성이 없고 탄성계수가 골과 비슷하여²⁾ 골과 임플란트 경계면에서 응력분산에 유리한 성질 등 물리적, 기계적 성질이 뛰어나 외과용 임플란트 재료로 가장 좋은 재료이다. 금속 임플란트의 생체적합도는 임플란트 재료 자체보다는 생체 내 산화막이 화학적으로 불안정할 때 부식이 발생하게 되고 그 결과 금속이온이 주위로 유리되어 조직반응을 일으키므로 금속의 표면을 덮고 있는 산화막에 의해 좌우된다.

Ti는 생체불활성재료로서 매식재료로 사용할 경우 골유착은 나타나나 골과 화학적결합은 하지 않고 골형성을 적극적으로 유도하지 못함으로써 치유기간이 길어지게 된다³⁾. 이러한 이유로 골조직내 임플란트의 접합을 개선하기위한 연구가 이루어져 골과의 결합

을 높이기 위해 골유착을 일으키는 Ti에 골성장을 유도하는 HAP를 plasma coating법을^{3,4)} 사용하던가 아니면 Hanks' solution내에서 침적 후 HA도금을 하는 방법 등으로 처리하고 있다. 그러나 plasma coating법은 고온에서 처리를 행하고 Hanks' solution내에 침적할 경우 Ti표면에 밀착도가 저하되거나 합금의 상변화 등으로 인하여 표면처리 과정 중에서 내식성이 크게 감소될 수 있다. 이러한 여러 가지 코팅법을 통하여 골 유착을 증진시키기 위한 연구는 계속되고 있지만 임상적으로 사용 후 문제가 단시일에 발생하는 것도 아니고 수년이 지나야 나타나기 때문에 생체적합성이 우수한 표면처리가 필요하다.

따라서 이러한 문제를 최소화하는 방법이 나노구조를 표면에 형성시켜 골유착을 쉽게 함으로써 이를 개선할 수 있을 것으로 생각되어 본 보고에서는 임플란트의 표면처리의 필요성과 나노튜브의 기구 및 처리등 전반적인 내용을 고찰하였다.

2. 임플란트 합금의 표면처리 필요성과 종류

금속 임플란트가 1969년 스웨덴에서 최초로 시술된 이래, 지난 30년 이상 Ti합금이 가장 우수한 임상 결과를 보이고 있다⁵⁾. Ti합금의 특징은 내식성이나 생체적합성이 우수하고, 비중이 낮고, 표면에 치밀한 부동태피막을 형성하여 뛰어난 내식성을 나타낸다. 순수 Ti는 산소와 철 등의 불순물 원소의 함유량에 따라 grade 1에서 grade 4까지 분류되고 치과용 임플란트에는 Cp-Ti가 주로 사용되고 있지만, 인공관절 등 정형외과 분야에는 보다 강도가 우수한 Ti 합금이 사용되고 있다. 하지만 타이타늄에는 생체활성이 없기 때문에 골 생성반응이 느려 치유기간이 길고, 골과 임플란트 사이의 접착력이 약한 단점이 있다. 이러한 결점을 해결하기 위하여 임플란트의 표면적을 늘리고 표면형상을 변화시키거나 물리적, 화학적 표면처리를 통하여^{6,7)} 골결합력을 향상시키고자 하는 연구가 진행되고 있으나, 타이타늄이 지닌 물질적인 한계를 극복하지 못하고 있다. 따라서 1990년대 이후, 좀더 좋은 결과, 즉 골과의 유착율을 높이면서 임플란트 주위골의 흡수를 최소화하고 또 주변 연조직과의 친화성과 결합력을 더 좋게 하기 위한 방법으로 다양한 표면개질 시도가 꾸준히 이루어지고 있다⁸⁾.

재료의 표면은 세포와의 상호작용으로 단백질 흡착뿐 아니라 세포부착, 증식, 분화, 사멸 등 전반적인 세포활동에 중요한 역할을 하게 되며, 재료로부터 방출된 이온들은 세포의 활성화에 마찬가지로 영향을 미치게 된다. 따라서 생체재료의 표면성질은 재료표면-부착분자-세포막 수용체간의 일련의 반응을 일으키는 시작점으로서, 생체재료의 가장 중요한 성질이다. 지금까지 대부분의 생체재료에 관한 연구는 생체내의 안정성 유지와 관련된 것들이었으나, 앞으로는 인공재료의 생체활성을 조절함으로써 생체활성을 적극적으로 제어할 수 있는 방향으로 연구가 활발히 이루어질 것으로 전망되고 있다⁹⁾.

임플란트의 표면이 생물학적인 상호반응에 중요한 역할을 하는 것은 재료의 표면이 생체환경과 접촉하는 유일한 부위이기 때문이다. 임플란트 표면은 주위 생체조직과 접촉한 상태로 장기간 반응하게 되므로, 기본적으로 생체적합성이 우수하여야 하며, 임플란트 식립 후 주위세포와 조직에 친화적인 환경을 제공할 수 있는 특성과 기능을 모두 갖추어야만 한다. 세포의 부착과 증식, 분화는 골과 임플란트 계면의 고정을 위하여 중요한 과정이며, 이 과정이 임플란트 시술의 성공을 좌우하는 열쇠가 되기 때문에 임플란트 표면특성은 매우 중요하다. 이러한 이유로 다양한 형태의 표면처리 방법들이 연구개발되고 있고, 이미 상당수의 방법들은 실용화 되어 있다.

표면을 변화시키기 위한 표면개질 기술은 크게 표면처리 방법과 물질첨가 방법으로 분류할 수 있다¹⁰⁾. 표면처리 방법으로는 산부식, 알카리 처리, 산화피막형성법, 미세한 입자로 blasting 하는 방법이 있고, 물질첨가 방법에는 hydroxyapatite(HAp) 코팅, PVD(physical vapor deposition) 및 이온주입법 등이 있다. 본 절에서는 타이타늄 임플란트 표면의 물리적, 화학적 특성변화를 줄 목적으로 행해지고 있는 다양한 방법들이 있다.

산화피막을 형성시키는 방법으로 최근 양극산화처리법에 의한 타이타늄 표면에 산화피막을 형성¹¹⁾ 시키는 연구가 진행 중에 있다. 자연산화피막은 얇고 불안정하기 때문에 인위적으로 그 피막을 두껍게 형성시키면서, 조직과의 결합에 도움이 될 수 있는 인공 산화피막조직을 형성하는 것이 산화피막 공정 개발의 최종 목표라고 할 수 있다. 양극산화법은 대기 중에서의 열처리에 의한 산화피막 형성방법이나 화학산화법에 비해 산화피막의 두께와 형상의 조절이 용이하고 재현성이 우수한 장점을 가지고 있다.

물질첨가방법중 HA첨가방법은 보통 플라즈마 스프레이법을 이용한다. 이는 HA와 칼슘포스페이트가 뼈의 주 무기질성분이기 때문이다. 불행하게도 이런 코팅은 기존의 금속과 결합이 약하여 지속적인 파괴가

일어나며 시술 후 빠른 속도로 용해될 수도 있다. 그러므로 타이타늄 표면에 HA를 강하게 증착시켜 좋은 생물학적 활성을 갖게 표면을 개질화하는 방법이 정형 외과용 재료 개발에 있어 매우 중요하다. 이런 관점에서 많은 연구자들은 나노크기 표면 특징을 갖는 개질화 된 타이타늄 산화막에 관심을 보이고 있다. 자연적인 뼈는 유기물(주로 콜라겐으로 구성, type I collagen)과 무기물 미네랄 상으로 구성되어있으며 나노구조화 되어있다. 콜라겐(3중 나선의 길이 300 nm, 두께 0.5nm, 주기 67 nm)은 안정한 분자 간 교차결합을 갖는 반면 콜라겐 네트워크 안에서 아파타이트 결정은 거의 20~40nm의 길이와 독특한 패턴을 갖는다²⁹⁾. 이는 몸 안에서 골세포가 마이크로단위 보다는 나노단위 무기물과의 결합에 적합함을 뜻한다. 최근 연구에서 골아세포는 나노크기의 타이타늄 산화물 결정립계에서 표면결합이 강하다는 것이 밝혀졌다³⁰⁾. 하지만 현재 개발된 나노상을 갖는 타이타늄 산화물은 나노입자를 냉간 압축성형함으로써 제조하기 때문에 기계적 강도가 의료용 임플란트로 사용하기에는 부족하다.

따라서 현재 타이타늄 임플란트의 표면을 적당한 나노크기로 개질화하는 방법이 활발하게 연구 중이다. 특히 전기화학적 양극산화법은 비용이 저렴하고 쉽게 처리를 할 수 있다는 점에서 이를 임플란트표면에 적용하고 있으며 양극산화를 통한 타이타늄의 표면을 개질화하는 방법은 매우 잘 정립되어 왔으며, 최근 나노크기의 다공을 제어하는 기술이 필요하다.

3. 나노튜브 형성기구

타이타늄 양극산화 기술은 1930년대 초에 개발되었으며, 타이타늄 임플란트의 골유착을 증진시키기 위해 1960년대부터 본격적으로 연구되었다. 이를 위한 주요기술은 전해질 용액에서 타이타늄을 고전압으로 양극산화(ASD)하며 스파크를 유도하여 이때 발생

하는 고온으로 인하여 국부적으로 마이크로 크기의 다공을 형성하는 방법이다. 또한, 이때 전해질에 존재하는 이온들은 코팅 된 산화막으로 확산하여 산화막내에 이온으로 존재하게 된다³¹⁾. 이러한 ASD의 메커니즘은 avalanche이론으로 자세히 설명될 수 있다. avalanche이론에 의하면, 양극산화 중 금속기판의 Ti^{4+} 는 금속/산화막 계면을 통하여 이동하며 그 후 산화막/전해질 계면으로 방출되어 전해질에 용해된다. 한편으로 O_2 와 OH^- 는 표면에 산화막을 형성하기 위해 용액으로부터 표면으로 이동한다. 형성된 산화막은 전류의 이동에 대해 유전체 장벽으로 작동하며, 산화막의 유전체파괴한도에 도달할 때까지 계속 성장할 것이다. 양극산화 된 막은 막 자체결합 및 국부응력과 불균일한 산화막 두께로 인한 약한 막의 존재 때문에 완벽하게 균일하지는 않다. 인가된 전압이 증가될 때 이 약한 산화막에서 전압강하가 일어나며, 유전체 한도를 초과하면 스파킹이 발생한다. 이때, 온도가 국부적으로 수천 °K까지 올라가며 국부용융을 발생시킨다. 이 과정 중에, 타이타늄 산화막의 열응력이 증가되고 이 때문에 역한 부분이 증가하여 결과적으로는 전체 표면에 걸쳐 유전체 파괴가 일어난다. 이로 인하여 마이크로 크기를 갖는 다공성 타이타니아구조가 표면 전반에 걸쳐 균일하게 생성된다. 양극산화막 성장은 산화막의 생성과 전해질에 의한 산화막의 용해의 균형에 의해 결정된다. 한편 전해질의 성질은 전해질의 농도, 인가된 전압, 전류밀도, pH등과 같은 공정 변수와도 밀접한 상관이 있다.

나노다공 구조의 타이타늄 산화막은 타이타늄을 크롬산에서 10~40V 전압을 인가하여 양극산화 함으로써 제조할 수 있다. 또한, 최근에 타이타늄 양극산화를 통해서 자기정렬된 나노-튜브를 제조 할 수 있다³²⁾. 이들 연구에서는 자기정렬 된 타이타니아 나노튜브를 제조하기 위해 불소전해질 용액을 사용하였으며, 전극 사이에 인가된 전압은 유전체 파괴전압 이하에서 실험하였다. Grimes그룹에서는 묽은 불산용액에서 10~40V로 타이타늄을 양극산화하여 자기정렬 된 나

노튜브 배열을 성공적으로 제조하였다⁵⁾. 그 후 0.5 M HF용액에서 인가전압을 10~23V로 변화시킴으로서 경사식(tapered), 원뿔(conical)형태의 타이타늄 나노튜브를 제조하는 방법을 고안하였다⁶⁾. 또한 Schmuki 등은 HF/H₂SO₄, CH₃COOH/ NH₄F의 전해질 용액에서 자기정렬된 나노다공성 타이타늄산화막 제조공정을 발견하였다. 뿐만 아니라 나노튜브(나노다공)구조는 유기질의 전해질에서도 얻어졌다. Choi 등은 타이타늄 표면을 나노톱니 모양의 스탬프로 찍어 패턴을 낸 후 연속적으로 양극산화하여 나노-톱니모양의 타이타늄산화물을 얻었으며, 이 때 다공간 거리가 500nm를 갖는 다공격자를 제조하였다⁷⁾. Schmuki 그룹은 임프린팅(imprinting)처리 없이 물이 들어가지 않은 에탄올과 암모늄플로라이드(NH₄F)의 혼합용액을 이용하여 나노튜브구조를 제조하였다¹⁸⁾.

하지만 이들 연구에서 제조된 타이타늄 나노튜브의 깊이는 수백나노미터로 제한되었다. 최근 두께 수 마이크로미터의 높은 장단축비를 갖는 타이타늄 나노튜브를 Grime와 Schmuki 그룹에서 각각 성공적으로 제조하였다. Grime그룹은 pH4.5의 NaF, KF용액에서 타이타늄을 양극산화하여 4.4 μ m 길이의 타이타늄 산화물 나노튜브를 제조하였다¹⁹⁾. 또한 DMSO/ethanol/HF 전해질을 사용하여 2.3 μ m의 두께를 갖는 나노튜브구조도 보였다²⁰⁾. 한편 Schmuki 그룹은 중성의 불화물용액을 사용하여 2.5 μ m의 깊이를 갖는 나노튜브구조를 제조하는데 성공하였다²¹⁾. 이들이 500nm 이상의 장단축비를 갖는 나노튜브를 제조할 수 있었던 이유는 표면에서의 용출을 억제하기 위해서 산성의 용액이 아니라 중성 및 유기물 전해질을 기반으로 양극산화를 하였기 때문이다. 또한 나노튜브의 밑면의 부분 산산화도를 촉진하여 전기화학적 반응이 계속 진행되도록 전해질이 설계되었다. 나노튜브의 생성 메카니즘은 계속 연구 중이며, 화학적용해, field-assisted dissolution과 양극산화공정에 의한 산화과정이 주요 반응으로 예상된다. 이들 중

field-assisted dissolution은 많은 연구자들에 의해 타이타니아 튜브구조형성에 대한 유력한 메카니즘으로 고려되어지고 있다¹⁵⁾. Grimes그룹은 점결함을 기본으로 하는 메카니즘과¹⁶⁾ 초기 다공 생성은 국부화된 용해에 의한 것이며 다공사이에 양극산화되지 않은 금속의 일부가 존재한다고 가정하였다. 그 후 공극은 field-enhanced 산화/용해에 의해 생성된다고 주장하였다. 최근 Raja와 동료들은 산화물막의 불안정성과 자기정렬된 구조는 섭동론(perturbation theory)에 의해 설명될 수 있음을 제시하였다²²⁾.

4. 나노튜브제조 및 결정구조

탄소 나노튜브의 발견 이래로, Ti 나노튜브형성에 사용되는 titanium dioxide는 촉매, gas sensing 그리고 부식저항성 물질로 폭넓은 적용 때문에 가장 널리 연구되고 있는 산화막중의 하나이다. 티타니아 나노튜브는 hydrothermal treatment, template-assistant deposition, 그리고 electro-spinning과 같은 다양한 방법으로 제조될 수 있으며 양극산화에 의한 티타니아 나노튜브 제조에 가장 효과적인 방법으로 연구되고 있다. H₃PO₄와 HF용액에서 길이 1.1 μ m의 티타니아 나노튜브 배열을 정전압 실험을 통해 제조한 결과를 보면 티타니아의 표면, 결정성, 결정 크기 그리고 결정구조에 의하여 의존하기 때문에 광촉매분야에서 비정질 티타니아의 광촉매 활성은 크지 않고, rutile 보다는 anatase가 더 높은 광촉매 활성을 보인다고 보고하였다. 일반적으로 높은 결정성과 크고 뚜렷한 표면을 가지는 anatase 티타니아가 광촉매 반응에 적합하다고 알려져 있다.

광촉매에 대한 연구는 결정에 따라 의존하지만 생체 적합성을 개선하기 위해서는 나노튜브의 크기가 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 나노튜브의 크기는 합금원소나 인가전위 및 인가전류에 의하여 조절이 가능할 수 있으며 나노튜브 형성기구는 다음과 같다.

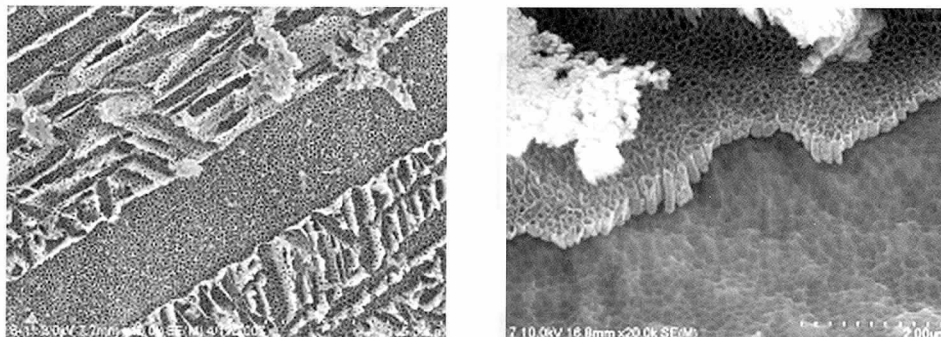


Fig. 1. The morphology and depth of nanotube on the beta Ti-xNb alloy surface.

첫 단계로 $\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + 4\text{e}^-$, 2단계로 $\text{Ti}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{H}^+$, 3단계로 $\text{Ti}^{4+} + 2\text{H}^+ + 6\text{F}^- \rightarrow \text{H}_2\text{TiF}_6$ 으로 나노튜브를 형성²³⁾한다.

본 연구자가 선행연구에서 합금원소 Nb의 영향에 따라 나노튜브형성에 미치는 영향에 관하여 예비 실험한 결과에서 보면 20V, 1M H_3PO_4 + 0.15M NaF 전해액에서 120분 동안 양극산화 한 결과 순수 Ti는 직경 100nm, 두께가 400nm 정도의 nanotube가 형성되었다. Ti-xNb합금의 경우 부분적으로 용해된 oxide layer가 덮여 있었고 Ti-10Nb는 150분 동안 양극산화처리 한 결과 직경 100nm의 nanotube가 형성되었다. Nb함량이 증가할수록 oxide layer가 nanopore 형태로 존재하여 합금원소에 따라 나노튜브의 크기를 조절할 수 있음을 알 수 있었고 형성되는 상의 종류에 따라 나노튜브의 형성 조건이 다르게 나타남을 발견하였다(Fig. 1). 또한 20V에서 60분 동안 1M H_3PO_4 + 0.15M NaF 전해액에서 TiO_2 에 나노튜브를 형성한 결과, 양극산화시간에 따라서 나노튜브의 크기가 증가됨을 발견했으며 튜브의 깊이는 500nm, 직경은 80nm를 보였다.

이러한 선행연구를 통하여 볼 때 Ti-35Nb와 Ti합금에 여러가지 합금원소를 첨가하여 나노튜브를 형성하였을 때 각원소가 형성하는 산화막이 나노튜브의 형성기구에 미치는 영향을 조사함으로써 임상에서 원하

는 최적의 조건을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 그 기구는 아래 Fig. 2와 같이 설명할 수 있다.

나노튜브의 성분, 결정 및 구조를 보면 보통 전해질에 포함되어 있는 이온은 표면막에 존재하며, 다공성 ASD 막에 존재하는 이온의 농도는 전해질/다공막 계면으로부터 가까이 있을수록 높고 다공막/금속계면과 가까울수록 낮아진다. 예를 들어 인(P)은 인산 전해질로 양극산화 된 타이타늄 산화물에 존재하는 것으로 알려져 있다. Ca와 P를 함유한 calcium glycerophosphate(Ca-GP)와 calcium acetate (CA)를 사용하였을 때 Ca와 P는 HA과 유사한 Ca/P비율을 산화막층에 함유하게 된다. 추가적인 수열처리공정은 HA 결정이 양극 산화막 표면에 존재하게 만든다. 이 HA 결정은 주상(columnar) 혹은 비늘과 같은 모양이다.

일반적으로 산화막과괴전압 이하에서 생성되는 다공성 타이타니아는 무정형이나, 산화막과괴전압 이상에서는 anatase상 또는 rutile상으로 존재한다. 또한, 열처리과정을 통해 무정형을 아나타제 또는 루타일상으로 변환시킬 수 있음이 보고되고 있다. 아나타제 및 루타일과 같은 결정질 산화막은 simulated body fluid(SBF) 용액 안에서 HA를 형성시킬수 있다. Yang등¹⁴⁾은 H_2SO_4 에서 타이타늄을 양극산화한 후 시료를 SBF에 6일 동안 담지하였을 때, 균일한 아

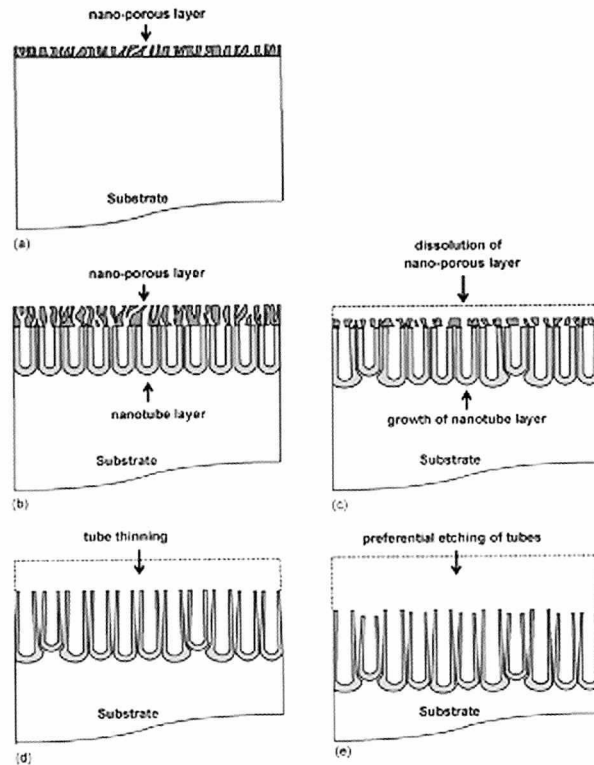


Fig. 2. Schematic representation of the growth stages of self-organized nanotubes on the Ti alloy²³⁾.

파타이트 형성을 관찰하였다. 논문에 의하면, 이렇게 생성된 아파타이트는 자연 뼈와 매우 유사한 조성과 표면구조를 가지고 있다.

하지만 콜라겐과 같은 유기물과 접착력은 관찰하지 못하였다. ASD 방법으로 제조된 필름의 구조와 특징은 Kurze등에 의해 광범위하게 연구되었다²⁴⁾. ASD로 제조된 타이타늄 산화막의 전형적인 형태는 균열을 갖는 다공성 구조이다. 다공의 크기는 사용된 공정변수에 의존하여 수 백 나노크기에서 수 마이크로크기로 다양하며 같이 양극산화 된 표면에서도 균일하지 않다. 뿐만 아니라 이 다공은 내부에서 연결되어 있으며 층상구조를 갖는다. 다공의 형태는 주로 둥글거나 불균일하다. 다공의 직경과 필름의 거칠기는 전류밀도, 인가된 전압, 용액의 농도의 증가와 함께 증가하는 것

으로 알려져 있다²⁵⁾. 산화막 두께는 1 μm 이하에서 수십 μm 이다. 대체적으로 생물학적으로 유용한 나노튜브 구조는 양극산화의 조건을 다양하게 함으로서 정확히 제어할 수 있다. 다공의 크기는 전압에 의해 결정되어지고 수 십 nm에서 거의 100 nm까지 다양화될 수 있다. 튜브구조의 산화막의 두께는 pH, 전해질의 종류와 농도를 제어함으로써 수 백 nm에서 수 μm 까지 제어될 수 있다. 임플란트의 부식저항성은 양극산화 후 보호산화막의 두께가 nm에서 μm 로 증가될 때 향상된다.

이는 두꺼운 막일수록 금속이온이 인체 내로 확산하여 용출되는 것을 막을 수 있기 때문이다. 그러므로 두꺼운 다공성 산화막은 부식 저항성을 증진시켰다고 여겨진다. 하지만 임플란트의 기계적 성질은 코팅층 두께가 증가함으로서 약화 될 수 있다. 양극의 산화막과

타이타늄 사이의 접착력은 25 MPa로²⁶⁾ 알려져 있으며 산화막/HA코팅과 기존 기판사이의 접착력은 낮은 농도의 전해질을 사용하였을 때 40 MPa까지 향상될 수 있다고 보고 되어있다²⁷⁾.

이런 수치들은 타이타늄 위에 플라즈마 스프레이법에 의해 코팅된 HA의 수치보다 높거나 같다. 게다가 양극산화 후 수열처리 된 HA는 플라즈마 스프레이 된 HA보다 더 안정하다. SBF에서 생성된 HA의 전단응력은 4주 후 28.1 MPa~20.4 MPa로 감소했다²⁸⁾. 한편 Ishizawa 등은 HA가 SBF안에서 300일 후에도 높은 내구성을 유지한다는 것을 밝혀내었다. 기계적 관점으로 볼 때 수열처리 후 양극산화 된 타이타늄 위에 형성된 HA는 플라즈마 스프레이로 제조된 타이타늄의 HA보다 더 우수하다.

5. 결 론

치과용 임플란트의 표면처리는 위에서 설명한 바와 같이 여러 가지 방법이 있으며 특히 HA코팅의 경우 표면에서 spalling에 의한 접착력의 약화로 임상적인 문제가 많이 발생되면서 양극산화에 의한 표면처리를 통하여 골세포의 활성화를 촉진시키는 방법이 널리 응용되고 있다. 이러한 방법을 응용하여 표면에 나노 튜브를 형성하는 조건을 설정함으로 임플란트의 표면에서 세포의 활성화를 촉진시켜 임플란트 매식후 치유 시간을 단축시킬 수 있음과 동시에 HA코팅과 같은 문제를 해소 할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. Pourbaix, M.: "Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous solutions", Pergamon Press, New York, 1966;193.
2. 서활, 민병구: 생체재료학 입문, 지성출판사, 1992;11.
3. Choe H.C, Ko Y.M, and Kim B.O: The Surface Characteristics of Ti/TiN Film Coated Sintered Stainless Steels for Dental Materials Use, J. of Dental Research, Conference, 2002;81:261.
4. Choe H.C, Ko Y.M, Kim B.O, and Park J.C: The Biocompatibility and Electrochemical Characteristics of HA, Ti, Ti/TiN and Ti/TiN/HA Film Coated Sintered Stainless Steels for Dental Implant Materials Use, J. of Dental Research, Conference, 2003;82:61.
5. Lausma J and Kasemo B, "Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials", ppl. Surf. Sci. 44, P. 133 (1990).
6. S. Szmukler-Moncler, T. Testori and JP. Bernard, "Etched implants: a comparative surface analysis of four implant systems", J. Biomed. Mater. Res., 15:69B, p. 46 (2004).
7. H.-M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo and T. Nakamura, "Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment", J. Biomed. Mater. Res., 32 (3) p. 409 (1996).
8. J. A. Jansen, S. Swann et al., "Application of magnetron sputtering for producing ceramics coatings on implant materials", Clin. Oral Impl. Res., 4 p. 28 (1993).
9. 변응선, 정용수, 금속임플란트의 생체활성 표면기술현황, 기계와 재료, 10, p37-52 (2004).
10. BD. Boyan, TW. Hummert, DD. Dean and Z Schwartz, "Role of material surfaces in regulating and cartilage cell response", Biomaterials 17, p. 137 (1996).

참 고 문 헌

11. Y. Sul, C. Johnsson, S. Petronis, A. Kroxer, Y. Jeong, A. Wennerburg and T. Albrektsson, "Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: The oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition", *Biomaterials*, Vol.23-2, p491-501 (2002).
12. 김성중, 최진섭, 양극산화를 이용한 다공성 타이타니아 제조 및 임플란트 적용기술, 세라미스트, 10, p18-27 (2007)
13. T. J. Webster and J. U. Ejiogor, "Increased Osteoblast Adhesion on Nanophase Metals: Ti, Ti6Al14V, and CoCrMo", *Biomaterials*, 25 4731 (2004).
14. B. Yang, M. Uchida, H.-M. Kim, X. Zhang, and T. Kokubo, "Preparation of Bioactive Titanium Metal Via Anodic Oxidation Treatment", *Biomaterials*, 25 1003 (2004).
15. D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, and E. C. Dickey, "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation", *J. Mater. Res.*, 16 3331 (2001).
16. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, and C. A. Grimes, "Fabrication of Tapered, Conical-Shaped Titanium Nanotubes", *J. Mater. Res.*, 18 2588 (2003).
17. J. Choi, R. B. Wehrspohn, J. Lee, and U. Gosele, "Anodization of Nanoimprinted Titanium: a Comparison with Formation of Porous Alumina", *Electrochimica Acta*, 49 2645 (2004).
18. H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, and P. Schmuki, "Self-organized TiO₂ Nanotube Prepared in Ammonium Fluoride Containing Acetic Acid Electrolytes", *Electrochem. Commun.*, 7 576 (2005).
19. Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, "The Effect of Electrolyte Composition on the Fabrication of Self-organized Titanium Oxide Nanotube arrays by Anodic Oxidation", *J. Mater. Res.*, 20 230 (2005).
20. C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, G. K. Mor, and C. A. Grimes, "Fabrication of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays using an Organic Electrolyte", *J. Phys. Chem.*, B109 15754 (2005).
21. J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, "High-Aspect-ratio TiO₂ Nanotubes by Anodization of Titanium", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 2100 (2005).
22. K. S. Raja, M. Misra, and K. Paramgura, "Formation of Self-ordered Nano-tubular Structure of Anodic Oxide Layer on Titanium", *Electrochimica Acta*, 51 154 (2005).
23. Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macaka, Andrei Ghicov, Yee Chin Tang, Shinji Fujimoto, Mitsuo Niinomi, Toshiharu Nodad, Patrik Schmuki, Nanotube oxide coating on Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy prepared by self-organizing anodization, *Electrochimica Acta* 52 94-101(2006)
24. P. Kurze, W. Krysmann, and H. G. Schneider, "Application Fields of Anodic Layers and Composites", *Cryst. Res. Technol.*, 21 1603 (1986).
25. J. L. Delplancke, and R. Winand, "Galvanostatic Anodization of Titanium Structures and Compositions of the Anodic Films", *Electrochim. Acta*, 33 1539 (1988).
26. J. P. Schreckenback, G. Marx, F. Schlottig, M. Textor, and N. D. Spencer, "Characterization of Anodic Spark-Converted Titanium Surfaces for Biomedical Application", *J. Surf. Sci. Mater. Med.*, 10 453 (1999).
27. H. Ishizawa, and M. Ogino, "Formation and Characterization of Anodic Titanium-oxide Films Containing Ca and P", *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 65 (1995).
28. Y. C. Yang, E. Chang, and S. Y. Lee, "Mechanical Properties and Young's Modulus of Plasmasprayed Hydroxyapatite Coating on Ti Substrate in Simulated Body Fluid", *J. Biomed. Mater. Res.*, A67 886 (2003).