공학석사 학위논문

알칼리 수용액에서 임프란트 소재 타이타늄의 전기화학적 거동

Electrochemical behavior of titanium for medical implant in alkaline solutions

지도교수 이 병 우

2006년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

정 찬 영

본 논문을 정찬영의 공학석사 학위논문으로 인준함

주 심　　김 윤 해 ㊞

위 원　　문 경 만 ㊞

위 원　　이 병 우 ㊞

2006년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

정 찬 영

목 차

Electrochemical behavior of titanium for medical implant in alkaline solutions

Chan - Young Jeong

Department of Materials Engineering,
Graduate School of Korea Maritime University,
Busan 606 - 791, Korea

ABSTRACT

Titanium and its alloy have been widely utilized for excellent corrosion - resistance, high melting point, high strength and biocompatibility. However, Ti and Ti alloys are non - bioactive after being implanted in bone. Thus, for further improvement in biocompatibility the various implant surface modifications have been investigated. These surface modifications have included deposition of Ti coating using plasma spraying, and deposition of calcium phosphate or hydroxy - apatite (HA) coating, sandblasting, acid ething, oxidation, ion implantation and alkaline treatment.

One of these surface modifications that alkaline solution is formed on Ti in 5 M NaOH solution at 60℃, and it can be

converted into an amorphous sodium titanate layer by heat treatment that induces a bone-like apatite formation on its surface in simulated body fluid. Although electrochemical and chemical treatments of Ti have been carried out in alkaline solutions to form surface oxide film for medical application, the detailed electrochemical behavior of titanium in various concentrations of sodium hydroxide has not been reported.

In this work, electrochemical behavior of commercially pure titanium in alkaline solution was investigated as a function of NaOH concentration by open-circuit potential transients, cyclic polarization curves, galvanostatic (constant current) method and surface morphological study using SEM and CLSM.

Commercially pure titanium specimen (99.6% ASTM grade1) of 1.77 cm^2 surface area was used as the working electrode. The specimen was ground successively with silicon carbide papers from 400 to 2000 grit for 30 seconds and then rinsed with ethanol for 30 minutes by using ultra sonic and distilled water. A platinum mesh and saturated calomel electrode (SCE) were used as the counter electrode and the reference electrode, respectively.

The open-circuit potential transients of Ti in different concentrations of NaOH were measured. The open-circuit potential showed an increase with time in the solutions lower than 0.1 M NaOH, while it showed a decrease with time in the solutions higher than 0.1 M, which are attributed to the growth and dissolution of surface oxide film, respectively. It is noted that the open-circuit potential value obtained at 2000 seconds of immersion time decreases with increasing concentration of NaOH. This indicates that the dissolution of surface oxide film is easier in more concentrated NaOH solutions.

Cyclic polarization curves of Ti were obtained at 5 mV/s in different concentrations of NaOH. Current peaks were clearly observed during the positive going scan of potential in concentrated NaOH solutions. The magnitude of the peak current was higher but peak potential became lower with increasing concentration of NaOH.

Galvanostatic potential transients obtained form Ti at 0.5 mA/cm^2 in different concentrations of NaOH. The potential under the anodic current increased with time in the initial stage and then reached a steady-state value in all the concentrations of NaOH. The rate of initial increase and steady-stated value of potential was lowered with increasing concentration of NaOH, which suggest that the dissolution of Ti metal through the anodic oxide film is easier in more concentrated NaOH solutions. Surface morphological observation revealed that the dissolution of Ti is enhanced by the increase of NaOH concentration.

1. 서 론

생체재료란 인체와 직접 또는 간접적으로 접촉하여 사용되는 것이 특징이며 그 때문에 사용상 안전을 확보하기 위하여 생체에 대한 무해성 내지 생체적합성이 요구된다. 생체적합성이란 각각 고유의 기능을 가진 생체와 인공재료가 그 계면에서 서로 공존하며 사용목적을 달성하는 것을 말한다.

치과용으로 주로 사용되는 금속 및 세라믹은 경조직 생체재료로서 다양한 재료를 사용하고 있는 추세로 스테인레스강, Co-Cr 합금, 타이타늄 합금, 타이타늄 등을 기계 가공하여 사용된다.

이들 생체재료 중 타이타늄은 산소와 탄소등과 잘 반응하고 높은 녹는점과 낮은 열팽창률, 백금과 같은 높은 부식저항을 가지고, 알루미늄보다 3배 강하고 높은 생체 적합성이 우수하여 임프란트 재료로 널리 쓰인다.[1]

치과용 임프란트란, 고정성 또는 가철성 보철물의 지지와 유지를 얻기 위하여 구강조직에 식립 되는 금속의 이물 성형재료 장치이다.

치과용 임프란트로 사용되는 타이타늄은 표면처리를 하지 않은 machined titanium 상태로 사용하였으나 요즘은 임프란트와 골 사이의 결합력을 증가시키기 위하여 타이타늄 표면에 변화를 주는 연구가 많이 진행되고 있다. 타이타늄의 표면구조나 미세 지지도의 변화가 임프란트에 대한 세포의 반응에 영향을 미친다.

표면구조를 변화시키는 대표적인 방법들로는 titanium plasma spray surface, hydroxyapatite coating, blasted & acid ething, oxidation, ion implantation, alkaline treatment등이 있다.[2,3]

이에 본 연구에서는 alkaline treatment 방법으로서 타이타늄 표면의 산화피막 형성기구에 대해 알아볼 것이다. 특히 OH^-의 농도에 의해 표면 산화물의 형태와 두께의 변화를 전기화학적 방법으로 조사해 보고자 하였다.

2. 연구 배경

2.1 임프란트 재료

2.1.1 금속

1) 스테인리스강

수술용 스테인리스강은 8%의 니켈과 부식방지를 위해 18%의 크롬을 함유한 철-탄소 합금이다. 니켈에 과민반응이 있는 환자에게 스테인레스는 사용될 수 없기 때문에 점점 감소되고 있다. 부동태화 된 표면을 유지하기 위해서는 주의를 기울여야 한다. 이 합금은 틈부식 또는 공부식과 응력부식에 의한 균열이 쉽게 일어난다. 부식을 촉진하는 갈바닉 전류(galvanic reaction) 때문에 문제를 일으키기도 한다. 예를 들어, 귀금속합금의 가공의치가 스테인리스강으로 된 임프란트 지대주상부와 접촉되면 조직을 통해 전기회로가 형성된다.

2) 코발트-크롬-몰리브덴 합금 (Co-Cr-Mo alloy)

이 합금은 63%의 코발트 30%의 크롬 및 5%의 몰리브덴에 소량의 탄소, 마그네슘, 알루미늄 및 니켈이 섞여 있는 것이다. 이들 합금은 뛰어난 부식저항과 높은 탄성계수를 가지면 성공적인 임프란트 적용의 오랜 역사를 가지고 있다. 그러나 이들은 합금체계에서 가장 연성이 적기 때문에 구부리는 조작은 피해야 한다. 하지만 우수한 생체친화성을 보인다.

3) 상용 순수 타이타늄과 (Commercially Pure Titanium) 타이타늄-알루미늄-바나디움 합금(Ti-6Al-4V)

뛰어난 부식저항과 생체적합성을 가진 타이타늄은 치과용 임프란트로 가장 많이 사용되는 금속이다. 이것은 공기나 조직액과 접촉하면 쉽게 산화되어 부동태를 형성한다. 이런 반응성은 임프란트 장치에 바람직하고 부식을 최소화시킨다. 깨끗한 표면에 얇은 산화막이 수천분의 일초 내에 형성되며, 산화막 코팅에 만들어진 어떤 긁힘이나 흠집도 기본적으로 자가 치료된다. 또한 타이타늄은 약 4.5g/cm^{2}으로 밀도가 낮아서 높은 강도-중량비를 가진다. 가장 흔하게 사용되는 합금 형태는 중량비 6%의 알루미늄과 4%의 바나듐을 포함한다. 타이타늄의 탄성계수는 스테인리스강이나 코발트-크롬 합금의 약 절반 정도이다. 이것은 골의 탄성계수보다 5~10배 정도 높다. 그러므로 응력의 전달을 정확하게 하기 위해서 임프란트 설계 또한 중요하다. 부동태 층은 혈액이나 타액과 같은 전해물질 내로 타이타늄 이온을 느린 속도로 유리한다. 임상 결과 임프란트 주위의 조직이나 인체 주요 장기에서 스테인리스강이나 코발트-크롬 합금에 존재하는 다른 조성 성분만큼 타이타늄의 함량이 증가된 것이 관찰되었다.[4]

여러 연구에 의하여 타이타늄이 가장 생체적합성(bio-compatibility)이 우수한 것으로 보고 되고 있다.

ASTM(American Society for Testing and Materials) standard F67에 따른 분류에서 4종류의 commercially pure titanium이 존재한다.

Table 1. Commercial of Titanium in ASTM

	Tensile strength	0.2% yield strength	Impurity limits, wt%(max)				
Designation	MPa	MPa	N	C	H	Fe	O
unalloyed grade							
ASTM grade1	240	170	0.03	0.08	0.0015	0.20	0.18
ASTM grade2	340	280	0.03	0.08	0.0015	0.30	0.28
ASTM grade3	450	380	0.05	0.08	0.0015	0.30	0.35
ASTM grade4	550	480	0.05	0.08	0.0015	0.50	0.40

Titanium, A Technical Guide, Second Edition, Mattew J. Donachie, Jr

2.1.2 세라믹

세라믹은 매우 우수한 생체친화성 때문에 치과용 임프란트에 적합한 재료이다. 수산화인회석(hydroxyapatite)은 생체 활성 능력을 가지고 있다. 이것은 원래 치조골 재 견술 이나 골 결손부의 충전용으로 사용되어 왔다. 이러한 사용을 위하여 골 내에 충전하도록 벌크나 과립형으로 제조된다. 이는 골 이식에서와 같이 매우 유사하게 신생 골 성장을 위한 일종의 골격을 제공한다.

구부러지거나 장력이 가해 질 때 이에 견디기에 부적절한 강도와 연성 때문에 세라믹의 사용은 응력이 없는 부위에만 국한 되어 왔다. 금속하부 구조물에 수산화인회석을 코팅하는 것은 생체친화성 장점이 있는 반면에 기계적인 성질의 결함을 보인다. 다른 생체활성 재료로는 CaO, Na_2O, P_2O_5, SiO_2 등으로 만들어지는 고밀도 세라믹인 바이오 글라스가 있다. 기계적인 성질이 개선된다면 바이오 글라스는 좋은 치과용 임프란트 재료가 될 것이다. 임상실험에서 좋은 결과를 보여 온 생체친화성 세라믹은 산화알루미늄으로 만든 다결정 알루미나나 단결정 사파이어이다. 비록 골 조직이 이 세라믹을 잘 견뎌내기는 하지만 인산칼슘 세라믹이나 유리에서처럼 골 성장을 유도하지는 않는다. 그러나 이것은 매우 높은 강도(strength)와 경도(hardness)를 갖는다.

2.2 임프란트 개요

2.2.1 임프란트 정의

고정성 또는 가철성 보철물의 지지와 유지를 얻기 위하여 점막 또는 골막측 하방 및 골 등의 구강조직에 식립 되는 금속의 이물 성형재료의 장치로서, 식립된 식립체 위에 상부 구조물을 제작하여 보철물로 사용한다. 즉, 임프란트란 고정성 또는 보철물 등을 지지하기 위하여 악골 위, 악골 속 혹은 근관내로 장치하는, 주로 금속을 사용하는 이물질(foreign body)로 정의된다. 치아가 상실된 부위의 턱뼈에 생체에 적합한 금속 기둥을 박아 이것을 토대로 하여 치과 보철물을 제작하는 것을 말한다.

2.2.2 임프란트의 역사

고대 이집트 혹은 고대 남미의 마야 문명시대로 거슬러 올라가나, 실제 명확히 문헌상으로 나타난 것은 1809년 Maggiolo가 금 임프란트를 제작하여 신선한 발치와에 식립 한 때부터이다.[5,6] 그 후 1845년 Roger가 pivot tooth 제작에 자연치근을 이용하였으며, 1886년 Edmunds, 1887년 Hauis, 1895년 Bonvell, 1898년 Payne, 1905년 Scholl, 1913년 Greenfiled 등이 은, 납 등을 입히거나 금, 도재 등을 이용한 임프란트를 제작하였으나 큰 성공을 거두지 못하고 사라져 갔다.[7]

그 이후, 현대 임프란트가 다시 나타나기 시작한 것은 vitallium으로 알려진 Co-Cr-Mo 합금을 개발하고 난 이후부터이다. 1937년 Strock이 Harvard에서 vitallium screw implant를 시술하였으며 그 결과는 성공적이었다고 보고 되고 있다.[8] 현대 치과 임프란트학의 아버지라고 불리는 Formiggini는 1947년 tantalum을 이용한 spiral implant를 개발하

였고, Chercheve는 Formiggini implant의 목 부위를 길게 하여 치 조정 부위 골 상실을 감소시키려고 노력하였다. 1960년대 초에는 임프란트에 많은 발전이 있었으며, 이 시기에 독특한 디자인 중 하나는 Sciaom에 의해 발명된 tripodial implant로서, tantalum으로 만든 세 개의 핀이 골속으로 들어가 삼발을 형성하는 것이며 그 당시 치과의사들이 많이 사용했다. 그와 비슷한 시기에 Tromomte는 bone spiral 이라는 독특한 나사형태의 임프란트를 개발하고, 자신은 drive screw라고 불렀다. 이후 많은 나사 형태의 임프란트가 개발되었으며, 전형적인 예는 sew implant로서 self-tapping의 vitallium 임프란트 이며 윗부분의 사각기둥을 렌치로 도려 식립 하였다.[9]

2.2.3. 기업체의 임프란트 제조 특징과 발전과정

현대의 치과 임프란트가 큰 전환점을 만난 것은 Branemark이 1952년부터 타이타늄을 이용한 생체 실험에서 골유착(osseointegration) 개념을 도입한 때부터이며, 이 임프란트는 17년간의 연구와 임상 실험을 거쳐 시판되기에 이르렀다. 스웨덴 정부의 막강한 후원에 힘입어 Branemark은 생물학적, 기계적, 생리학적, 생체재료학적인 모든 면을 포함하는 장기간의 연구를 심도 있게 해냄으로써 타의 추종을 불허하는 연구 업적을 남기게 되었다.[10]

유럽의 또 다른 곳에서는 새로운 개념의 골유착 임프란트를 개발하여 연구를 진행하고 있었는데, 그것이 바로 ITI 임프란트 시스템이며, 오늘날 Branemark과 함께 치과 임프란트 개념의 양대 산맥을 이루어 발전을 거듭해 온 독특한 임프란트이다. 1970년대 초 스위스 베른 대학의

치과 수복학 교실의 Schroeder와 스위스 Waldenburg의 사설 연구소인 Straumann이 구강 임프란트학과 관련된 요구사항과 문제점들을 연구하기 위하여 공동 연구체를 결성한 것이 현재의 ITI 연구팀의 모체가 된 것은 잘 알려진 사실이다. Straumann AG 연구소(스위스)는 기술, 생체재료, 공학 분야에 관한 전문성을 제공하였고, 임상가 들은 조직학적인 연구와 임상적 시도를 포함하여 많은 실험과 검사방법을 제시하였다. 어느 연구에서와 마찬가지로 초기에는 재료의 기초적인 면을 조사하기 시작하였고, 생물학적인 연구들을 통해 서로 다른 재료와 표면에 대하여 실험이 진행되었다.

그 후로 치과 임프란트학에 관심이 있는 여러 연구자들과 임상가들이 초기 소그룹에 참여하기에 이르렀고, 1980년에 이를 토대로 구강 임프란트학을 위한 국제적인 팀(ITI, International Team for Oral Implantology)이 결성되었다.[11]

당초 titanium plasma-coating의 공정은 금속과 도재를 위해 이용되었다. 이 공정의 결과 둥근 형태를 특징으로 하는 거칠면서, 연속적인 고도의 다공성 표면을 형성할 수 있었다. 결과적으로 표면적을 약 6~10배 정도 증가시켰으며, 그 층은 약 15㎛의 거칠기로 20~30㎛의 두께를 형성하였다. 임상적인 면에 있어서 titanium plasma-coating은 매끈한 면을 가진 타이타늄 표면에 비해 다음의 3가지 장점을 가진다.

·초기 치유기간에 골침착의 촉진

·임프란트와 골 계면의 접촉면적을 넓힘

·임프란트 anchorage의 증가(초기 고정성 증가)

ITI 임프란트가 거친 표면적에 의해 골유착을 일으키기에 다른 기본적인 임프란트 보다 짧다는 것(ITI 임프란트의 기본적인 길이는 8~12mm이다)을 임상적인 경험들은 제시하고 있다.

이미 몇 년 전에 먼저 임상에 적용되어 선발주자로 자리를 굳히고 있었던 Branemark계 임프란트가 갖고 있던 최대 단점은 지대주 및 보철 유지용 나사의 풀림현상이나 나사파절 등이었고, 따라서 10년 이상 그러한 임상적 현상과 위험으로부터 벗어나고자 하는 연구들이 끊임없이 요구되었다. 하지만 그러한 디자인의 결함을 거의 완전하게 극복한 ITI 임프란트는 같은 기간동안 임프란트 표면의 형태가 골유착에 미치는 영향을 평가하기 위하여 새로운 임프란트 표면 특징들을 전반적으로 연구하였다. 구강 임프란트 표면 형상과 디자인에 있어 더 많은 발전이 있을 것이라는 미래지향적인 예측은 그들 결과에서 비롯된 것들이다.

그 후로 여러 다른 임프란트 시스템들이 앞을 다투어 개발되었으며, 주로 순수 타이타늄이 이용되고 있고 그 이외에 ceramics, sapphire crystal, vitreous carbon, aluminum oxide등이 사용되어 왔다.

새로운 재료들이 그렇듯이 치과용 임프란트가 근래에 처음 개발되어 사용된 것은 아니며, Branemark이 타이타늄이란 새로운 생체적합성이 좋은 재료를 찾아내어 치과 임상에 적용함으로써 치과 임프란트계에 새로운 장을 열게 되었다. 90%에 이르는 높은 성공률을 나타내어 완전 무치악 및 부분 무치악 환자의 새로운 치료 술식으로 자리를 잡은 것은 분명하다. 그러나 100%의 성공을 어려운 이상향이라 할지라도 완전히 생체 적합한 재료의 개발이 뒷받침 되어야 할 것이다.[12]

2.3 타이타늄 표면처리 방법

2.3.1 타이타늄 전처리방법에 따른 종류

Machined surface 임프란트가 임상적으로 성공적인 결과를 나타냈지만 자연적으로 생성된 산화피막은 불균일하고 치밀하지 못하며 공식이 발생하기 쉬운 단점이 있다. 이후 골유착을 보다 더 향상시키기 위해 여러 가지 표면처리 방식이 개발되어왔다. 타이타늄 표면에 치밀한 부동태 피막을 형성함과 거칠기를 증가시킴으로 골과 임프란트의 결합을 촉진시키고 응력분산을 유도한다. 이러한 결과를 얻기 위해 다양한 표면처리 방법이 도입되고 있다.[13]

1) Machined smooth surface

일반적으로 타이타늄을 기계적 조작 즉, 선반 가공하여 매끈한 표면을 가지며, Branemark을 포함한 많은 시스템들이 여기에 속한다. 고배율로 관찰 시 규칙적인 구(groove)가 보이며 표면 거칠기는 Ra값이 약 0.5~0.8㎛ 정도이다.

2) Titanium plasma spray surface

아르곤 가스가 채워진 기계 내부에서 타이타늄 입자를 고온 하에서 빠른 속도로 타이타늄 원주에 코팅 처리하여 거친 표면을 얻는다. 이 과정은 표면적을 6배 증가시키며 임프란트 초기 고정이 우수하고, 골유착이 향상된다. 단점은 분사된 입자가 임프란트에서 탈락되어 주변 골에 잔존하며 너무 거친 표면에 의해 타이타늄 이온누출에 의해 골유착이 다른 거친 표면보다 감소한다.

3) 수산화 인회석 코팅 표면(hydroxyapatite coating surface)

뼈와 화학적 유사성으로 인해 뼈의 대체물질로 소개되어온 인산칼슘(calcium phosphate)은 뼈와 결합시간이 빠른 장점을 가지고 있어 다양한 인산칼슘이 도입되어 생체용 금속재료에 코팅하는 방식으로 생체 친화성을 부여하는 방법이 많이 시도되어 왔다.

그 대표적인 것으로는 HA(hydroxyapatite)와 OHA(oxyhydroxy apatite), DCP(dicalcium phosphates), TCP(tricalcium phosphates) 등의 인산칼슘계 화합물이 도입되어 왔다.

a. Plasma spray coating 은 HA powder를 고압의 가스 흐름 속에 도입하여 플라즈마와 같은 높은 온도의 열원을 통과하면서 금속재료위로 분사 되도록 설계된 장치이다. 다양한 연구에서 초기 1~2개월 골 형성 및 골 결합이 우수하고 결손이 큰 부위에서 골 형성이 촉진된다는 보고가 있다. 그러므로 상악 구치부와 같은 골질이 양호하지 못한 부위에 사용될 수 있으며 임상적으로 우수한 성공률을 보인다. 그러나 시간이 경과하면 HA의 흡수 및 파괴가 발생하여 골 접촉률이 감소하고 주위 골의 흡수가 관찰되는 등 장기간의 예후는 아직 좋지 않은 것으로 보인다.[14,15]

b. Ion sputter coating은 소결(sintering)을 통해 만들어진 HA target을 진공 챔버 내에 장착하고 고속의 가스이온에 의한 스퍼터링을 통해 코팅하는 방법이다. 유사한 방식으로 r.f.스퍼터링법(radio frequency sputtering)도 있으며 장점으로는 얇은 견고한 코팅이 가능

하지만 비정질상의 HA형성, 재부착의 문제나 값비싼 장치비등도 간과할 수 없어 현재는 거의 사용되지 않는다.[16]

4) Blasted surface

임프란트 고정체 표면에 특정재료의 입자(25~250㎛)를 분사하여 표면에 요철이 생기게 함으로써 표면적을 증가시킨다. 적정한 거칠기의 임프란트 표면은 골세포 반응을 활성화시키며 비틀림 제거력, 골 접촉률 등에서 machined 임프란트 보다 우수한 결과를 보였다. 초기에 사용했던 Al_2O_3는 그 잔사가 골 형성을 방해하므로 TiO_2입자를 사용하거나 Ca_3PO_4와 같은 흡수성 입자(resorbable blasting media, RBM)를 사용하기도 한다.[17,18]

5) 산 부식처리(Etched surface)

산 부식처리(acid etching) 표면처리 방법은 산 용액으로 표면을 산 부식 처리하여 표면의 peak나 valley가 현저히 두드러지는 표면 형상을 가지게 하면, blasting 방식과는 달리 잔사로 인한 골유착의 감소가 발생하지 않는다. 적절한 표면 거칠기는 Ra 수치가 약 1.3~1.7㎛이며 현재 시판중인 임프란트는 거칠기가 이러한 범위 내에 있도록 산 부식처리 방법을 조절한다. 용액으로 주로 H_2SO_4 / HNO_3의 산용액을 사용하여 이중산 부식을 시행하며 혈액의 섬유소(fibrin)이 잘 유도되도록 산 부식 온도 및 시간을 조절한다. 최근에는 HCl / H_2SO_4 및 HNO_3 / HF 등의 용액도 사용된다. ITI회사의 SLA (sandblated large grit and acid - etched) 표면은 분사입자 크기가 큰 입자로 blasting 한 후 산 부

식처리를 시행한 표면이다. 이 표면도 신생골의 혈관 분포가 임프란트 표면 주위에 잘 형성 되어 골 재생을 도와준다고 보고 되었다.[19]

6) Blasted and etched surface(SLA)

타이타늄 표면을 블라스팅한 다음 산 처리 한 것으로, 블라스팅시 잔존하는 입자들을 산으로 세척하여 표면의 오염도를 줄이고 아울러 산부식 효과로 인해 작은 함몰들도 형성된다.

7) 산화처리(Oxidation)

순수타이타늄은 3~5㎛의 자연 산화 피막으로 덮여 있다. 이러한 표면 산화막의 두께를 더 증가시키기 위하여 열처리산화법(thermal oxidation), 화학산화법(chemical oxidation), 양극산화법(anodic oxidation) 등을 적용 시킨다.

a. 열처리산화법은 공기 환경이나 순수 산소 환경에서 600~800□c의 온도에서 약 1~2시간 가열하여 산화막의 두께를 증가시키는 것이고, 화학 산화법은 0.1%이하의 황산이나 0.2%이하의 질산용액에서 끓이는 방법으로, 이들 방법이 경제적이지만 내식성이 떨어지고 균일한 피막을 얻는 것이 어려운 등의 한계를 보였기 때문에 임프란트의 표면처리에는 적용되지 못하였다.[13]

b. 양극 산화법은 생체내에 매입된 타이타늄 임프란트는 표면에 형성되어 있는 산화피막이 조직(tissue)과 접촉하게 되므로 이 산화피막이 생체적합성에 중요한 역할을 하게 된다. 표면에 형성된 산화피막(TiO_2)은

내식성과 화학물질에 대한 내구성이 우수하고, 유기-무기 화학반응에 촉매적 역할을 할 수 있으며, 큰 유전상수를 가지고 있으므로 다른 산화물에 비해 더욱 강한 van der waals 결합을 유도할 수 있다. 따라서, 인위적으로 산화피막을 임프란트의 표면에 성장시켰을 때 그 형상과 두께, 혼입원소들에 의하여 경조직과의 반응에 많은 영향을 주게 된다.

산화피막을 형성시키는 방법으로 최근 양극산화에 의한 타이타늄 표면에 산화피막을 형성 시키는 연구가 진행 중이다. 양극산화법(anodization)은 대기 중 에서의 열처리에 의한 산화피막 형성방법이나 화학산화법에 비해 산화피막의 두께와 형상의 조절이 용이하고 재현성이 우수한 장점이 있다. 그러나 타이타늄 기판과의 결합력이 낮고 인산칼슘 이외의 물질이 흡착되는 단점을 보인다.[20,21,22]

8) Ion implantation

Ion implantation은 금속의 표면특성을 개선하기 위한 유용한 방법으로서 임프란트 재료로 이용되는 타이타늄과 몇 가지 타이타늄 합금에서는 표면의 생체적합성, 경도, 내마모성 등의 기계적 성질 및 골 형성 특성 등의 개선을 위한 방법으로서 관심이 집중되고 있다. Buchanan, Rostlud 등은 타이타늄의 표면에 질소 또는 칼슘 이온을 주입함으로써 표면 개질층과 타이타늄 기판 사이의 계면이 명료하지 않은 이유에서 내식성과 내마모성을 개선할 수 있다고 하였다.

Ion implantation에 의한 막은 증발 물질이 이온화 되어 커다란 운동에너지를 가지고 증착되므로 일반 진공 증착 장치에 비하여 100~1000배의 강한 부착력을 얻을 수 있으며 후막 형성 효과가 우수하다. 부식

저항력(corrosion resistance)이나 마모 저항력(wear resistance)과 같은 표면 물성을 향상 시킬 수 있다.[23]

Hanawa 등은 calcium ion implanted 타이타늄 임프란트 주위에 초기 골 형성이 촉진됨을 보고 하였고, Hanawa 와 Ota는 타이타늄과 일부의 타이타늄 합금을 유사 체액 중에 침적하면 침적 직후로부터 인산칼슘이 일어난다고 하였고, 타이타늄의 표면에 칼슘이온을 주입할 경우 미처리 타이타늄보다 유사체액 중에서의 인산칼슘 석출이 급속하게 가속되며, 인산칼슘의 석출량과 [Ca]/[P]의 비는 Ca^{+2} 이온의 주입량이 많을수록 증가한다고 하였다. Tuboi는 타이타늄 표면에 얇은 HA 코팅을 ion implantation 방법으로 시도하여 우수한 생체 적합성이 있음을 보고 하였다. 하지만 칼슘 이온을 함유하는 균일한 산화피막을 형성하는 것에는 용이 하지 못하다.[17]

9) Alkaline treatment

알칼리 수용액 전해질에서 처리방법은 임프란트의 표면에 수화티타니아 겔 층을 형성하여 인산칼슘의 흡착을 유도하므로 골 조직과의 결합이 촉진 된다고 보고 되어지고 있다. 하지만 겔 층의 치밀화 및 겔 층과 하부 기판 상이에 높은 결합력을 얻기 위해서는 부가적인 열처리가 요구된다. 김현민 박사팀에서는 유사 체액에 침적하기 전에 60℃ 5M NaOH용액에서 24시간동안 전처리를 하면 더욱더 안정된 아파타이트 층이 형성되고 임프란트와 뼈의 초기 고정력이 좋다는 결과를 보고 하였다.[24,25] 하지만 고정된 실험변수에서 이루어진 실험으로 특정 몰농도를 선택한 명확한 원인 및 결과가 부족하다.

3. 실 험 방 법

3.1 실험재료

시편은 commercial pure titanium, 순도 99.6%, ASTM Grade 1 을 사용하였고 면적은 1.77cm^2 , 표면은 원형이다. (Fig.1)

Fig.1. Titanium Grade 1.

3.2 전처리 조건

SiC emery paper 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 grit까지 30초 동안 2번씩 연마한 후 에탄올에 30분간 ultra sonic cleaner에서 세척한 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 알칼리 수용액의 종류는 0.001M, 0.01M, 0.1M, 0.5M, 1M, 3M, 5M, 7M NaOH 용액이고 용액의 온도는 water bath를 이용해 20℃로 유지시켰다.

3.3 실험 장치

기준 전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, counter 전극으로는 백금전극을 사용하였다.(Fig.2) 용액의 온도는 water bath를 이용하여 20℃로 유지되었다.

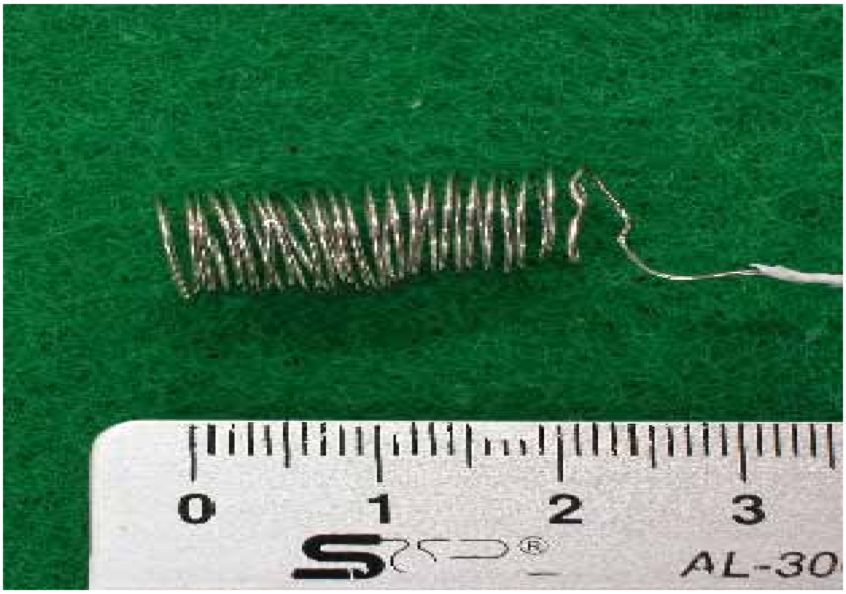


Fig. 2. Platinum Electrode.

Open - circuit potential 과 Cyclic voltammetry 측정에는 CH instrument(Fig.3)를 이용하였으며 Galvanstatic experiment에는 AUTOLAB(Fig.4) Potentiostat / Galvanostat 장치가 사용되었다. 실험 시 사용된 용액량은 300mℓ 로 준비하였다.

Fig. 3. CH instrument.

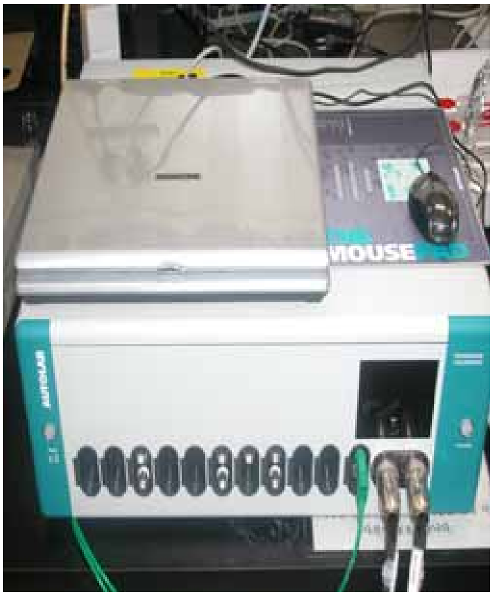


Fig. 4. AUTO LAB.

3.4 전기화학적 실험

각 용액에서 open circuit potential은 0초 ~ 2300초 까지 10^{-1}까지 측정되었으며, cyclic voltammetry은 5㎷/s 의 속도로 -1.5V ~ 0.5V의 범위에서 5회 반복 되었다. 정전류 실험에서는 0.5㎃의 전류밀도를 1000초 동안 가하며 시간에 따른 전위의 변화를 기록하였다.(Fig.5)

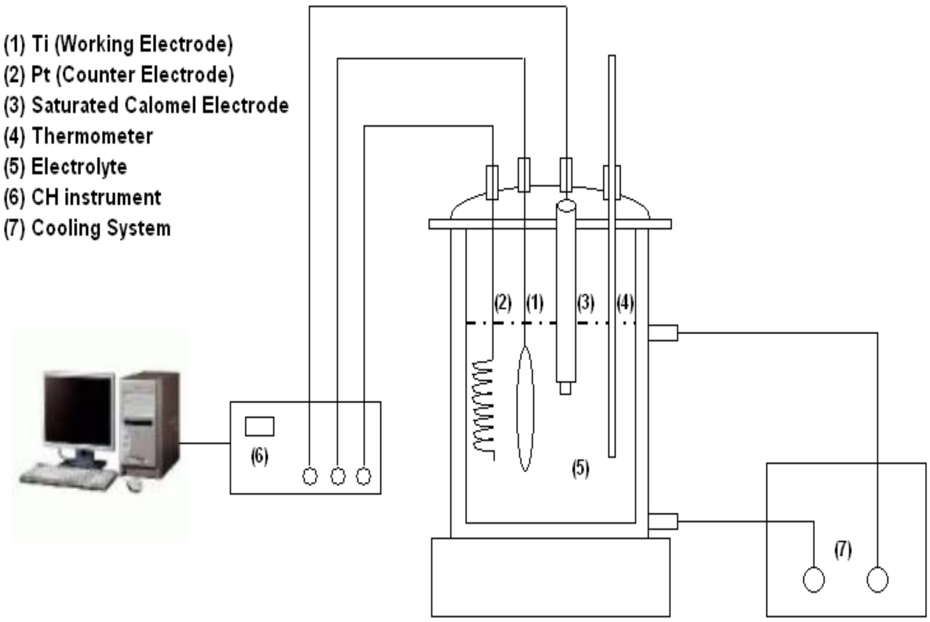


Fig. 5. Experimental equipment.

3.5 표면형태 관찰 실험

1) LM(Laser microsocopy)

정전류 실험을 한 각 시편을 배율 20으로 LM을 이용하여 표면과 조도를 관찰하였다.(Fig.6)

Fig. 6. Laser microscope.

2) SEM(scanning electron microscopy)을 이용하여 조밀한 조직을 보기 위한 실험을 하였다. 먼저 JFC-1100E Ion sputtering device를 이용하여 8mA 로 2분 동안 금 코팅을 하였다. 배율은 500으로 관찰했다.(Fig.7)

Fig. 7. Scanning electron microscope.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 전기화학실험 결과

4.1.1 Open - Circuit Potential Test

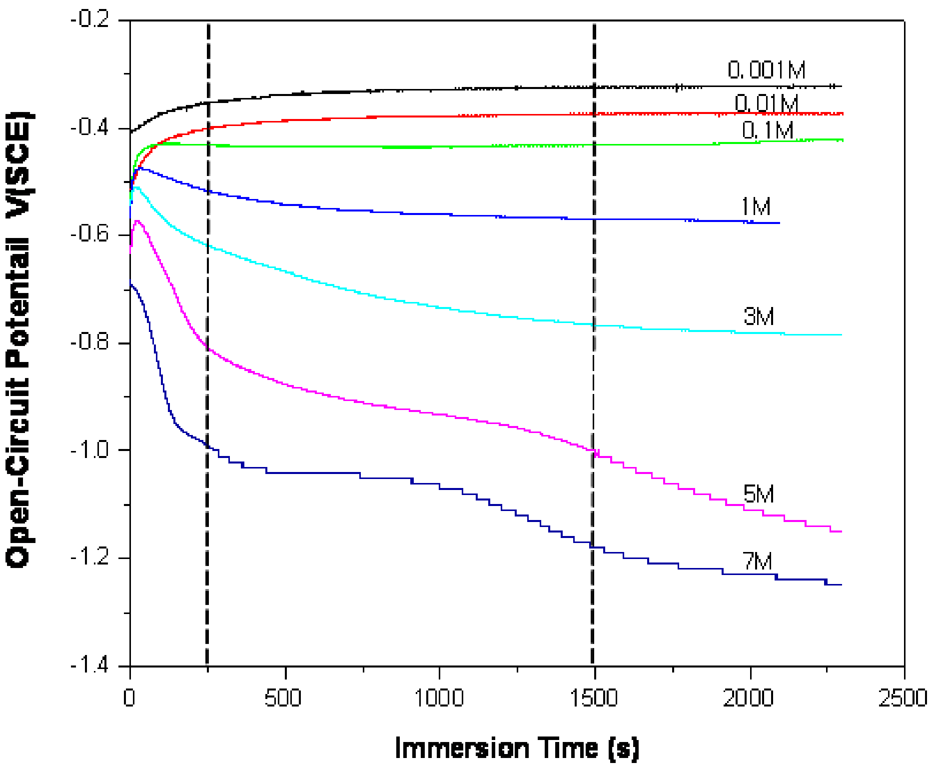


Fig. 8. Relationship between Open - Circuit Potential and immersion time(s) with various concentrations of NaOH solution.

0.001M NaOH부터 7M NaOH 용액에서 Ti의 OCP(Open - Circuit Potential) 변화를 보여주는 실험결과를 Figure 8과 같이 도식화 하였

다. 시간에 따른 OCP의 변화양상을 보면, 0.001M 과 0.01M 용액에서는 침수 초기에 빠른 증가현상을 보이다가 시간의 경과에 따라 증가되는 양상이 둔화되며 약 1000초에 이르면 정상 상태에 도달하고 있음을 알 수 있다. 표면에 산화피막이 형성되는 금속을 용액 중에 침지시킨 경우 OCP의 증가현상은 일반적으로 안정된 산회피막의 형성에 기인된 것임을 고려해 볼 때, 0.01M 이하의 NaOH 농도에서는 침수 시 Ti의 표면에서 안정된 산화피막이 형성됨을 알 수 있다. 침수시간이 증가함에 따라 OCP 값의 증가가 둔화되는 현상은 산화피막의 두께가 증가함에 따라 점차 산화피막의 형성속도가 느려지기 때문으로 사료된다.

NaOH 용액의 농도가 0.1M 이 되면 OCP의 변화양상이 달라진다. 침수 초기에는 빠른 증가가 나타나는 현상은 동일하나, 약 100초 후에는 OCP의 증가가 더 이상 일어나지 않고 일정한 값을 보이고 있다. 이는 침수 초기에는 산화피막의 형성이 빠르게 일어나지만, 시간이 지남에 따라 산화피막의 성장속도가 빠르게 둔화되고 있음을 보여준다. 산화피막의 성장속도가 느려지는 것은 피막의 두께 증가에 의해서 가능하며, 또한 산화피막의 용해가 일어나는 경우에도 일어난다. 0.01M 이하의 농도에서 OCP가 침수시간에 따라 점차 느려지는 것은 산화피막의 용해보다는 두께 증가에 기인된 것으로 판단되며, 0.1M NaOH 이상에서 빠른 시간 내에 OCP의 증가가 억제되는 현상은 OH^- 이온에 의한 산화피막의 용해속도가 산화피막의 형성 속도에 비할 만큼 빠르게 일어나고 있음을 알려준다.

Ti 의 Potential-pH Diagram을 살펴보면 Ti은 pH 13이하에서는 산화피막이 안정하지만 pH 13이상에서는 안정하지 못함을 알 수 있다. 따

라서 NaOH의 농도가 높아질수록 산화피막이 안정하지 못하고 형성된 산화피막도 OH^- 이온에 의해서 용해됨을 알 수 있다. OH^- 이온에 의한 산화피막의 용해는 NaOH 의 농도가 높아질수록 더욱 빠르게 일어날 것이다. Figure 8에서 0.1M 이상에서 NaOH 의 농도가 증가할수록 OCP 값이 더 빠르게 감소되고 있는 현상은 OH^- 농도가 높아질수록 산화피막의 용해가 조장되고 있음을 보여주고 있다.

Figure 8에서 보면, NaOH 농도가 5M 이상이 되면 OCP 값은 침수 수 십초 후 급격한 감소 후 200 ~ 1500초 사이에서 일정한 값을 보이다가 침수시간이 더 길어지면 다시 감소하는 현상이 관찰된다. 침수 수 십초 후 일어나는 OCP의 감소 현상은 산화피막의 용해에 기인한 두께 감소 때문으로 해석되며, 1500초 후 에 나타난 OCP의 감소현상은 Ti의 표면피막에 새로운 반응에 기인된 것으로 유추된다.

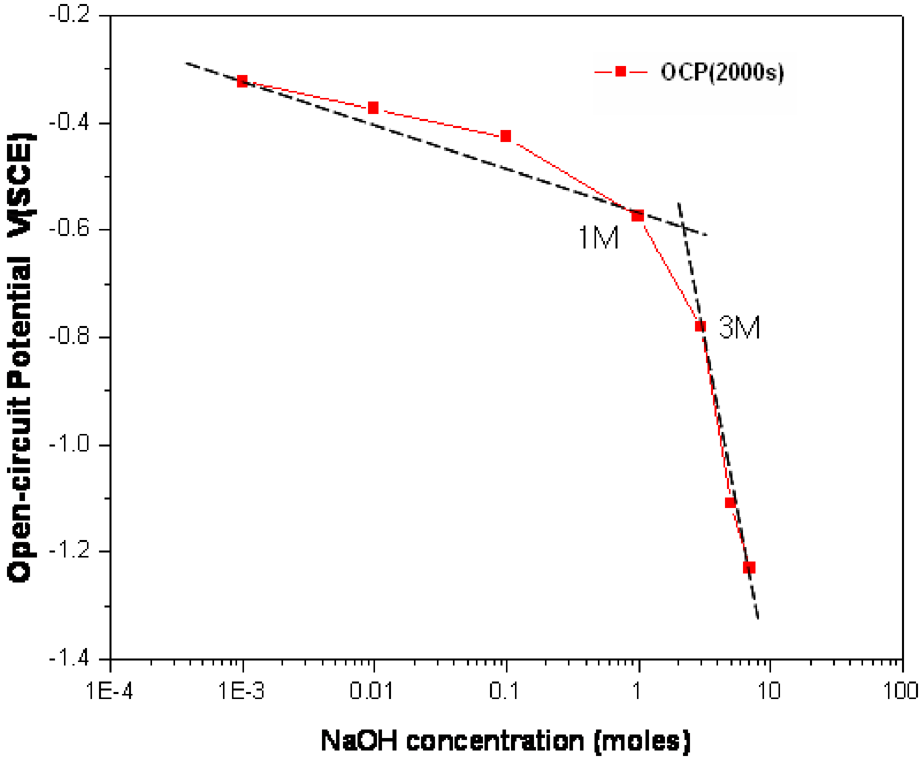


Fig. 9. Variation of OCP potentials with concentration of NaOH after immersion 2000 seconds.

Figure 9에서 2000s 일때 OCP 값을 도식화 해 보았다. 3M NaOH 이상에서 OCP값이 급격히 낮아지는 양상을 보인다.

4.1.2 Cyclic Votalmmtery Test

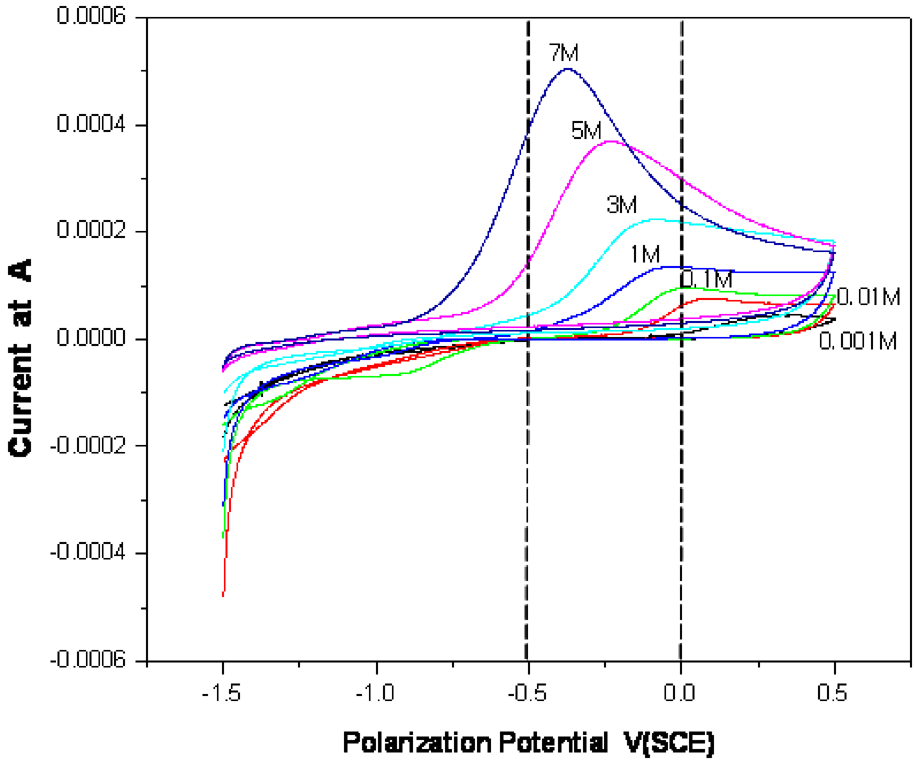


Fig. 10. Cyclic Voltammogramms of Ti in various concentrations of NaOH.

0.001M NaOH부터 7M NaOH 용액에서 얻어진 Ti의 첫 번째 순환분극곡선들을 Figure 10과 같이 도식화 하였다. 모든 농도에서 양극산화 전류의 값은 가해준 전위의 증가에 따라 지수함수적인 증가현상을 보이다가 용액에 따라 -0.5V ~ 0V(SCE) 이상이 되면 전위의 증가에 따라

오히려 감소되는 현상이 관찰된다. 전위의 증가에 따른 양극산화전류의 지수함수적인 증가현상은 일반적인 활성화 과정을 나타낸다. 즉, 저농도 NaOH용액에서는 지속적으로 치밀한 부동태 산화피막이 형성되지만 농도가 증가 될수록 침수초기에 치밀하지 못한 산화피막이 형성되고 분극전위가 높아질수록 산화피막 용해가 잘된다. 그리고 -0.5V ~ 0V(SCE) 이상에서 전위의 증가에 따라 산화전류가 감소되는 현상은 Ti 표면에 또 다른 반응이 일어남을 예측할 수 있다. 따라서 Ti 소재에서 저농도 일 때에는 전류의 급격한 증가가 없이 일정함으로 단단한 부동태 피막이 생기고 고농도 일수록 표면의 용해가 잘 일어남을 알 수가 있다.

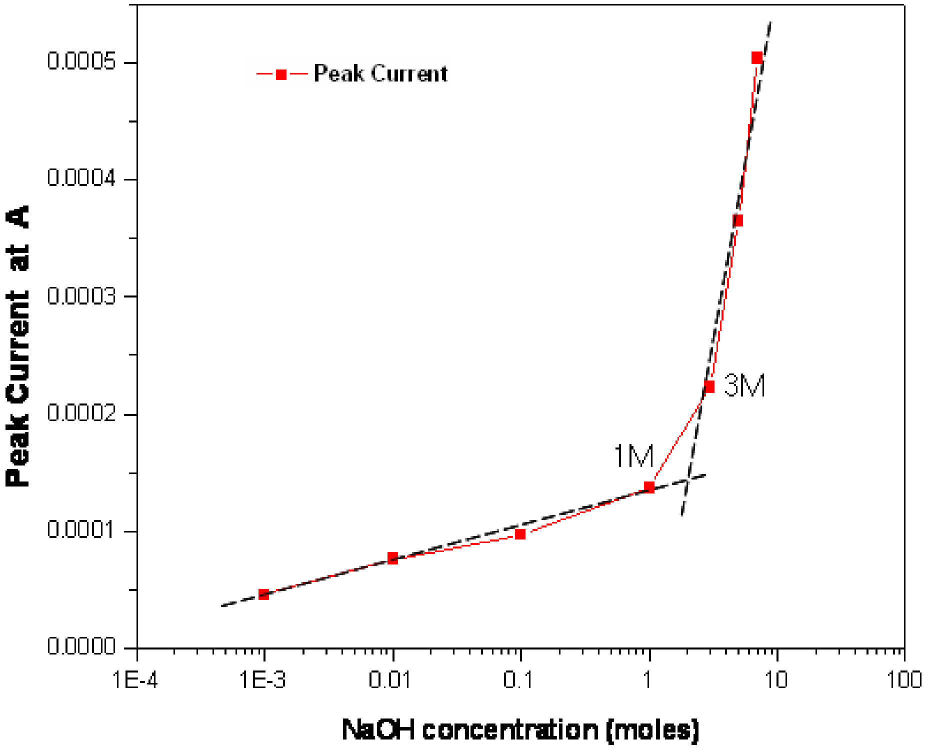


Fig. 11. Variation of Peak Current on the cyclic voltammogram with concentration of NaOH.

Figure 11에서 양극산화전류는 특정전위에서 최고점을 보이며 용액 내 NaOH 농도가 증가 할수록 높은 값을 보인다. Figure 12는 Figure 11에서 최고점을 나타내는 양극산화전류의 값을 NaOH 의 몰 농도에 따라 나타낸 그림들이다. 양극산화전류의 최고값은 pH 증가에 따라 1M NaOH까지 선형적으로 증가하다가 3M NaOH 이상에서는 급격하게 증

가하고 있음을 볼 수 있다. Figure 9에서 OCP 는 3M NaOH 이상에서 급격히 낮아지는 양상을 보인다. 따라서 3M NaOH 이상의 용액에서는 NaOH 농도의 증가에 따라 Ti 의 용해반응이 급격하게 증가되고 있음을 알 수 있다.

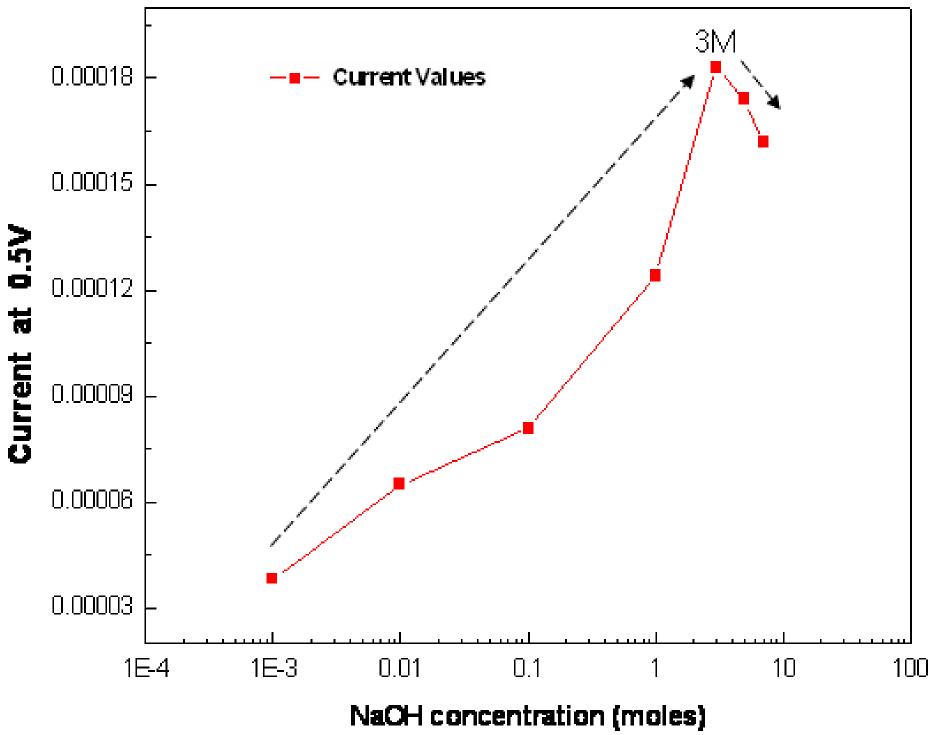


Fig. 12. Variation of applied current corresponding to 0.5V on the cyclic voltammogram with concentration of NaOH.

Figure 12는 0.5V(SCE)에서 얻어진 양극산화 전류가의 값을 NaOH 농도에 따라 나타낸 그림이다. 양극산화 전류의 값은 3M NaOH 까지는 NaOH 농도의 증가에 따라 증가하는 양상을 보인다. 하지만 3M NaOH 이후에 감소되는 현상은 새로운 산화피막반응에 기인된 것으로 예측된다. 이 부분에 대해서는 앞으로 연구가 진행될 것이다.

4.1.3 Galvanostatic Test

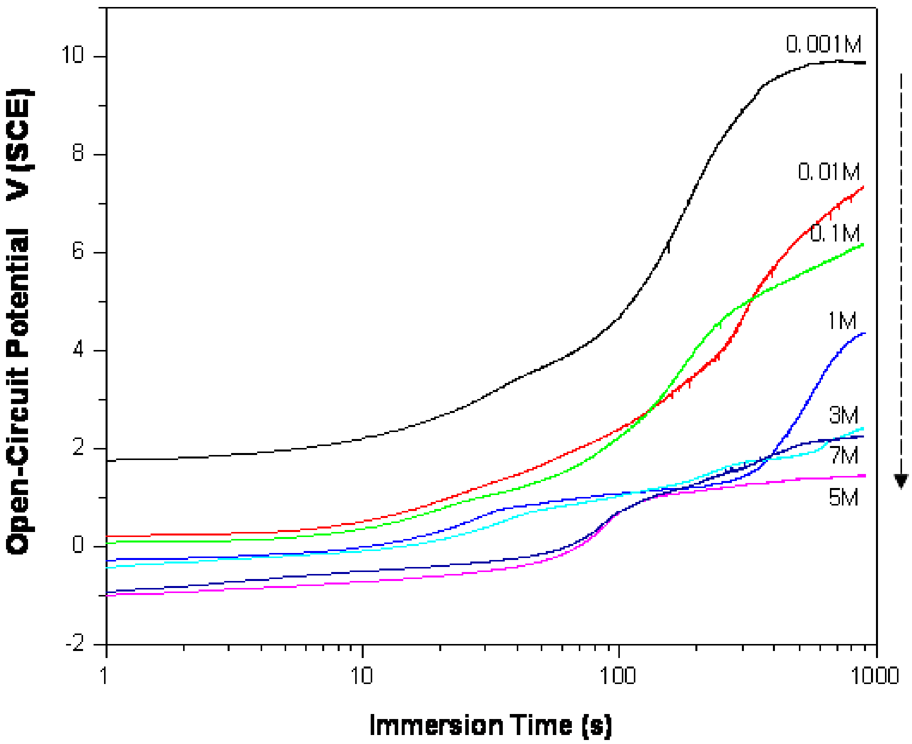


Fig. 13. Polarization Potential - Time behavior of Ti at 0.5㎃/㎠ in various NaOH solutions

알칼리 용액에서 Ti 의 양극산화 거동을 살펴보기 위하여 정전류 실험을 행하였으며, 그 결과를 Figure 13에 나타내었다. 모든 농도의 용액에서 초기 약 10초 동안은 전위의 값이 느리게 증가하는 경향을 나타내고 있으며 10 ~ 40초 후에 시간에 따라 급격하게 증가하는 양상을 보

인다. 시편을 침지시키고 장치를 작동시키는데 소요된 초기 수 십초 동안의 데이터가 결여 된 관계로 정전류 실험 결과에 대한 자세한 해석은 불가능하였다.

1000초 후에 얻어진 전위의 값을 비교 해보면 NaOH 농도가 증가할수록 분극 전위값은 낮아지는 것을 볼 수가 있다. 정전류 실험을 하였을때에도 고농도일수록 Ti 표면의 용해가 조장되는 것으로 생각된다. 그러나 7M NaOH 에서는 오히려 높아진 전위 값을 보이는 것은 앞으로 더 연구해야할 부분이다.

4.2 표면 형태관찰 실험결과

4.2.1 Laser Microscopy (LM)

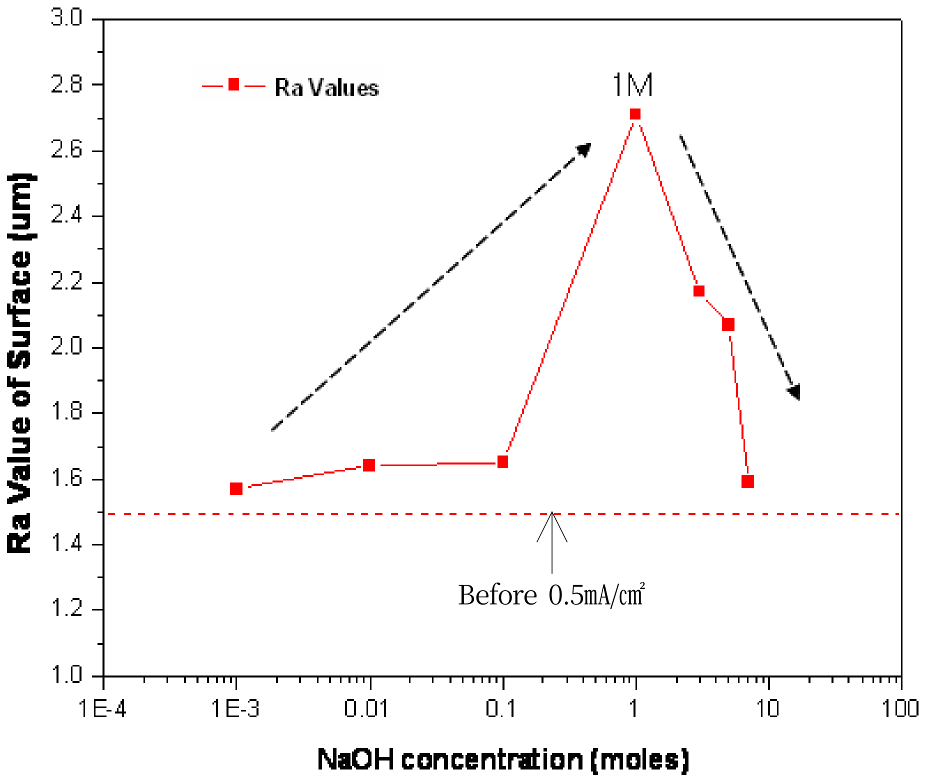


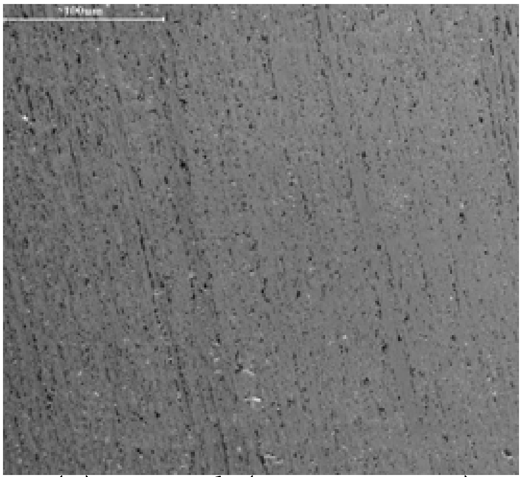
Fig 14. Ra value of Ti surface at 0.5mA/㎠ for 1000 seconds in different NaOH solutions.

NaOH pH 변화에 각각 0.5mA/㎠ 의 정전류를 가했을 경우 표면 조도의 변화를 보기 위해 Figure 14을 도식화 해보았다. pH가 높아질수록

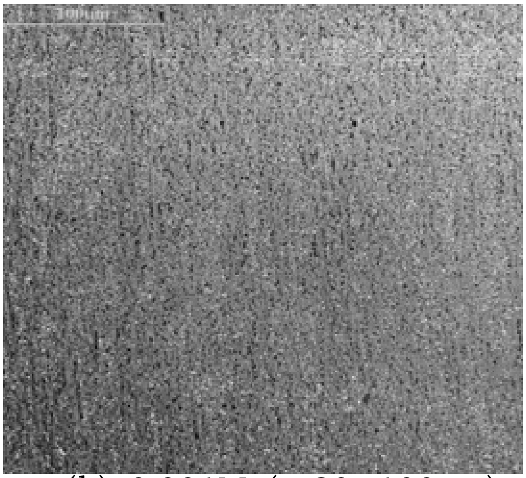
표면의 조도값(Ra)이 조금씩 높아지고 1M 에서 가장 높은 값을 나타내었고 1M 이상부터는 다시 감소한다. 이 같은 사실은 앞에서도 보였듯이 1M 이후에 더욱 심한 용해가 일어나는 것으로 사료된다.

Table 2. Ra value of Ti surface at 0.5㎃/㎠ for 1000 seconds in different NaOH solutions for 1000 seconds.

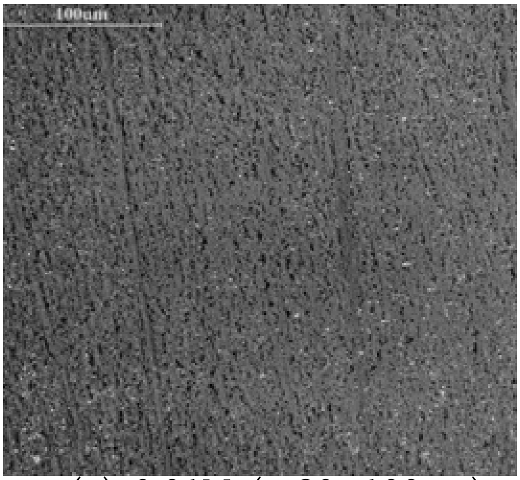
Mole	Control	10^{-3}M	10^{-2}M	10^{-1}M	1M	3M	5M	7M
Ra(um)	1.49	1.57	1.64	1.65	2.71	2.17	2.07	1.59



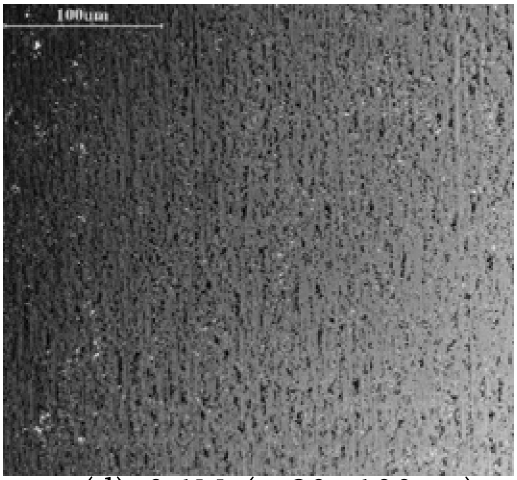
(a) control (×20, 100 ㎛)



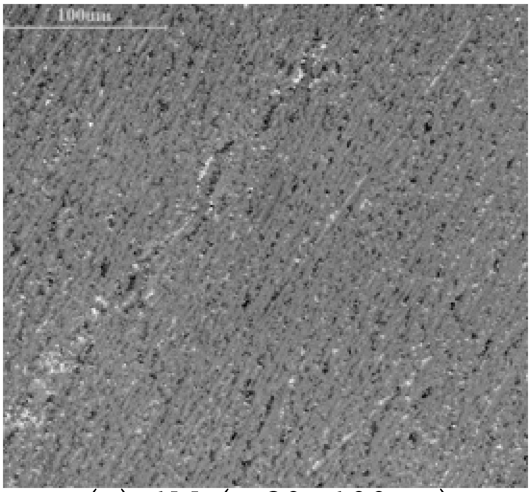
(b) 0.001M (×20, 100 ㎛)



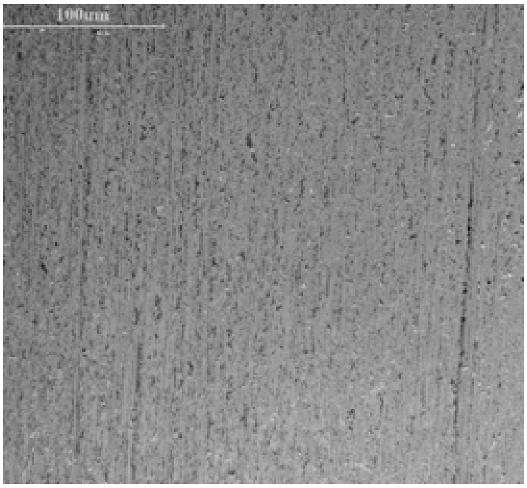
(c) 0.01M (×20, 100 ㎛)



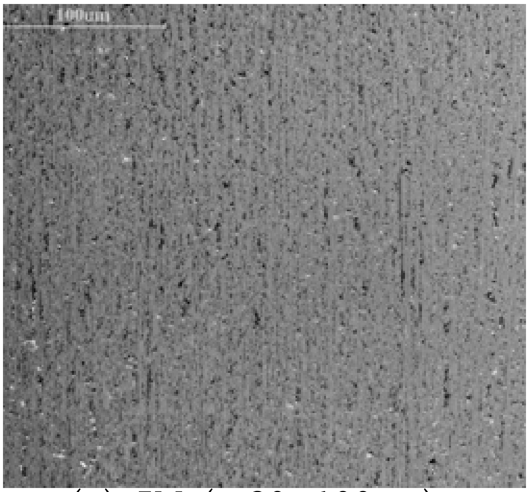
(d) 0.1M (×20, 100 ㎛)



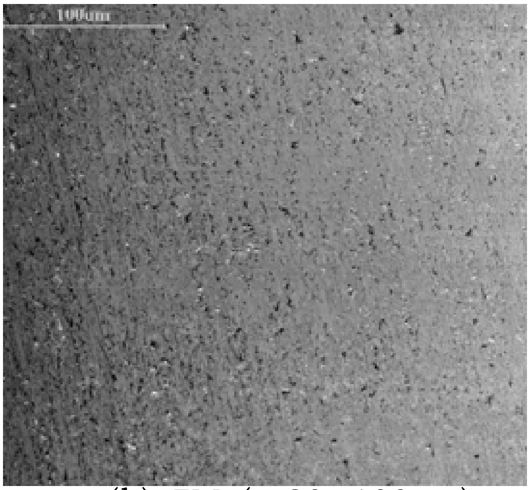
(e) 1M (×20, 100 ㎛)



(f) 3M (×20, 100 ㎛)



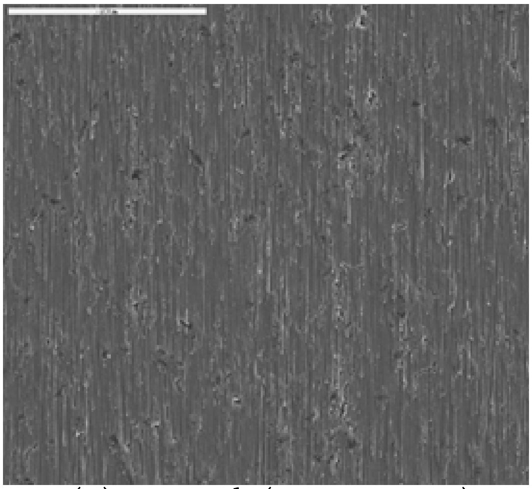
(g) 5M (×20, 100 ㎛)



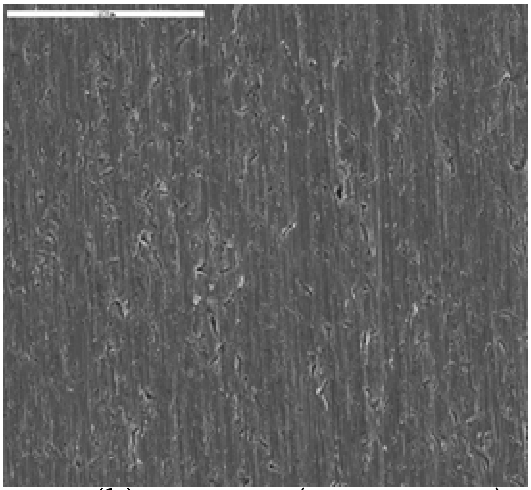
(h) 7M (×20, 100 ㎛)

Fig. 15. Laser microscopy of Ti surface obtained $0.5 mA/cm^2$ in different NaOH solutions for 1000 seconds.

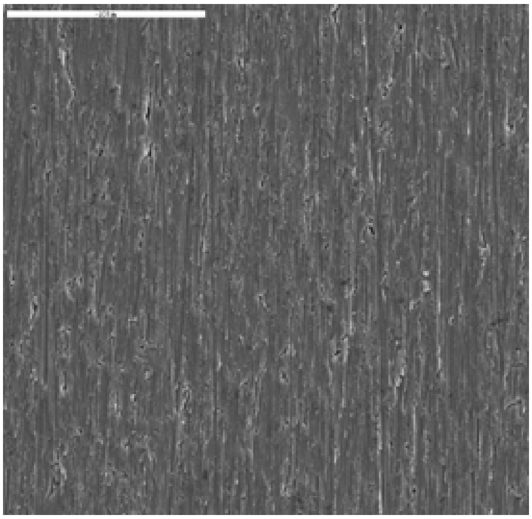
4.2.2 Scanning Eelectron Microscopy (SEM)



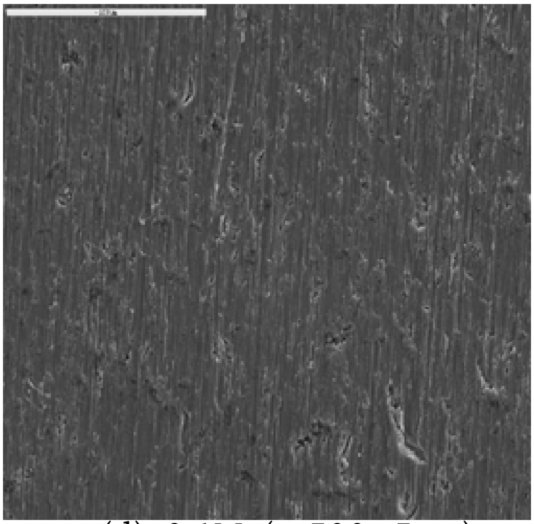
(a) control (×500, 5 ㎛)



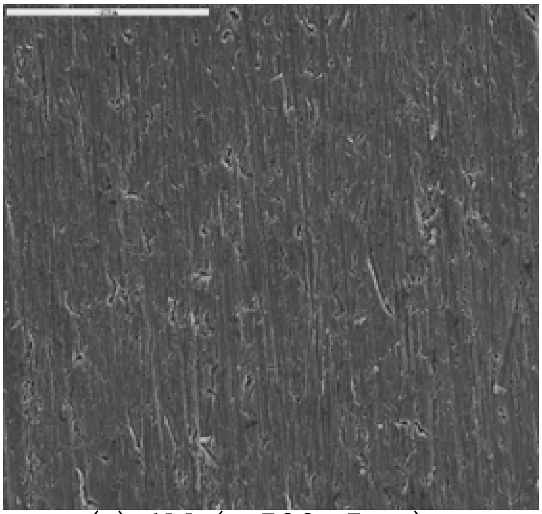
(b) 0.001M (×500, 5 ㎛)



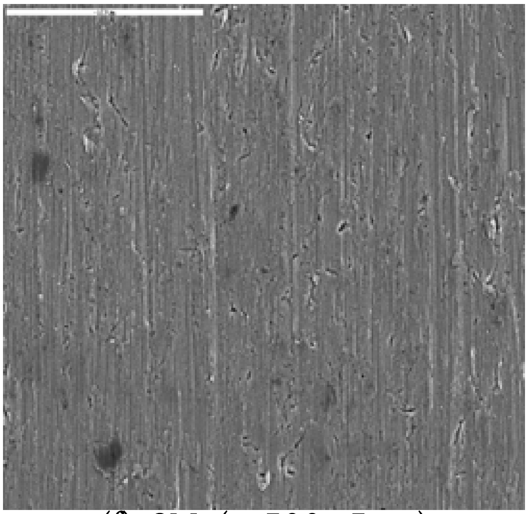
(c) 0.01M (×500, 5 ㎛)



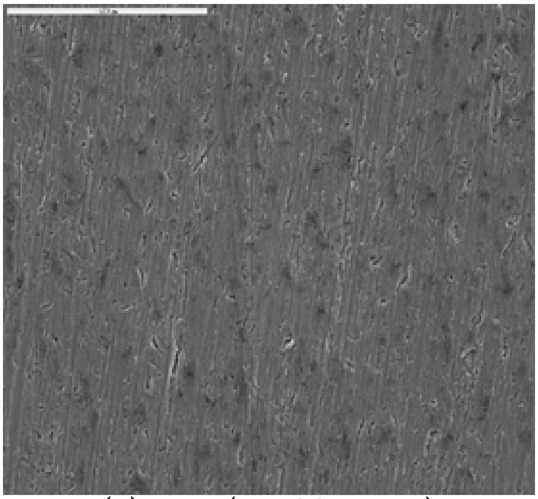
(d) 0.1M (×500, 5 ㎛)



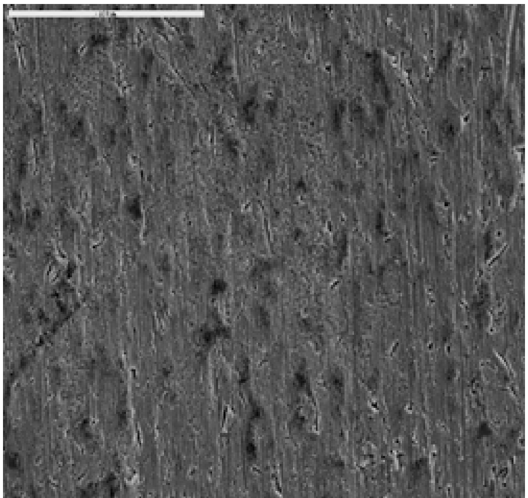
(e) 1M (×500, 5 ㎛)



(f) 3M (×500, 5 ㎛)



(g) 5M (×500, 5 ㎛)



(h) 7M (×500, 5 ㎛)

Fig. 16. Scannig Electron Microscopy of Ti surface at 0.5㎃/㎠ for 1000 seconds in different NaOH solutions.

NaOH pH 변화에 각각 0.5㎃/㎠ 의 정전류를 가했을때 표면의 변화를 SEM으로 관찰하였다. 0.001M 부터 3M 까지는 표면의 변화를 명확히 구분 할 수 없었지만 5M 이후부터 타이타늄의 표면이 거칠어지는 것을 볼 수가 있었다. 이는 5M NaOH 이상부터 급격히 용해가 조장되는 것으로 생각되어진다.

5. 결 론

본 연구에서는 알칼리 용액의 농도 변화에 따라 Ti 표면의 산화피막의 치밀성에 대해 Open-Circuit Potential 측정, Cyclic Voltammogram 및 Galvanostatic 실험 등을 통하여 전기화학적인 관점에서 비교 고찰하였으며, 이를 기초로 하여 고농도의 NaOH 용액에서 처리한 Ti이 아파타이트 생성이 잘되는지에 대해서도 함께 규명하고자 하였다. 연구결과 얻어진 결과들은 다음과 같다.

(1) Ti 소재를 알칼리 수용액에 침지시킨 경우 용액의 농도가 증가할수록 OCP값이 비(卑)한 방향으로 이행 하였음을 알 수 있었다.

(2) Cyclic Voltammogram 측정에서 용액의 농도가 증가할수록 활성태 피크 전류가 크게 나타났으며 용액의 농도가 낮을수록 피크전류가 적은 값을 나타내었다.

(3) Cyclic Voltammogram상의 0.5V에 대응하는 공급전류는 용액의 농도가 증가할수록 증가하였다.

(4) 0.5㎃/㎠ 의 일정 전류를 공급하였을 경우 분극전위는 용액의 ls농도가 낮을수록 귀(貴)한 값을 유지하였다.

(5) 결과적으로 Ti 소재를 알칼리 용액에 침지하였을 경우 용액의 농도가 증가할수록 치밀한 산화막을 형성하지 않으며 오히려 용액의 농도가 낮을수록 치밀한 산화막을 형성하는 것으로 사료된다.

(6) 본 실험의 결과에 의하면 고농도의 NaOH 용액에서 처리된 Ti이 아파타이트 생성이 용이한 것은 Ti 표면의 산화막이 저농도에 비해서 오히려 치밀하지 못하고 용해되기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] Young-Taeg. Sul, Carina B. Johansson, Yougsoo Jeong, and Tomas Albrektsson, Medical engineering & Physics, 2001:23:329.

[2] Hyun-Min Kim, Hiroaki Takadama, Tadashi Kokubo and Shigeru Nishiguchi, Biomaterials, 2000:21:353.

[3] Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Shunsuke Fujibayashi, Shigeru Nishiguchi and Takashi Nakamura, J. Biomed. Mater.Es., 2000:52:553.

[4] Helsen JA, Breme HJ. Matals as biomaterials. Chichester: Wiley; 1998:266.

[5] Long M, Rack HJ. Biomaterials 1998;19;1621.

[6] Abrahamsson I, Zitzmann NU, Berglundh T, Wennerberg A, Lindhe J. Int J Oral Maxillofac Implants 2001;16;323.

[7] Olmedo D, Fernandez MM, Guglielmotti MB, Cabrini RL. Implant Dent 2003;12:75.

[8] Rosa AL, Beloti MM. Clin Oral Implants Res 2003;14:43.

[9] Chiapasco M, Gatti C. Clin Implant Dent Relat Res 2003;5:29.

[10]Albrektsson T, Lekhom U. Osseointegration: current state of the art. Dent Clin of North Am 1989;33:537-554.

[11] Asikainen P, Sutter F. The new distance system for the

sub-mergible use of ITI Bonefit implants. Oral Implantology 1990;16:23-28.

[12] Babbush CA Titanium plasma spray screw implant. System for reconstruction of the edentulous mandible. Dent Clin of North Am 1986;30:117-131.

[13] Kasemo, Lausamaa J Metal selection and surface characteristics. In : Branemark PI, Zard GA, Albrektsson T(eds), Tissue-integrated prostheses, Osseointergration in clinical dentistry. Quintessence, Chicago, 1985:99-116.

[14] BC Wang, TM Lee, E Chang, CY Yand. The shear strength and failure mode of plasma-sprayed hydroxyapatite coating to bone: the effects of coating thickness. J Biomed Mater Res 1993:27:1315-1327.

[15] Eungsun Byon, Sungmo Moon, Sung-Baek Cho, Chanyoung Jeong, Yongsoo Jeong, Young-Taeg Sul. Electrochemical property and apatite formation of metal ion implanted titanium for medical implants : Surface & Coatings Technology 2005:200:1018-1021.

[16] W.R. Lacefied, "Hydroxyapatitecoatings. In : Bioceramics: Materials characteristics versus in vitro behavior", NewYork academy of science, 1988:72-80.

[17] Hanawa T. Characterization of surface films formed on titanium in electrolyte solutions. J Jpn Soc Dent Mater Dev

1989:8:832 - 844.

[18] Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K, Ohta M. Development of titanium alloys with high corrosion resistance in fluoride containing solution. Processings of the 5th ISTD, 2001:16.

[19] Bragger U, Wermuth W, Torok E. Heat generated during prepartion of titanium implants of the ITI DENTAL IMPLANT SYSTEM: an in vitro study. Clin Oral Implants Res 1995;6: 254 - 259.

[20] Yamaguchi H, Miki K, Satoch H, Shimogori K. Characteristics of anodized titanium and it's application, 6th World Conference on Titanium 1998:4:1817 - 1822.

[21] Lee MH, Chu YH, Bae TS, Jin YC. A study on the biocompatibility of anodized titanium. J of KOSOMBE 1993:14:333 - 339.

[22] Sul YT. On the bone tissue response to oxidized titanium implant. PhD thesis.2002.

[23] Byon ES, Moon SM, Cho SB, Jeong CY, Jeong YS, Chang BS, Sul YT. Electrochemical property and apatite formation of metal ion implanted titanium for medical implant. Surface & coating Technology.

[24] Huang HH, Pan SJ, Lai YL, Lee TH, Chen CC, Lu FH. Osteoblast - like cell initial adhension onto a network - structured titanium oxide layer. Scripta Materialia 2004:51:1017 - 1021.

[25] Kim HM, Kokubo T, Fujibayashi S, Nishiguchi S, Nakamura T. Bioactive macroporous titanium surface layer on titanium substrate. J. Biomed. Mater. Res., 2000:52[3],553 - 557.

감사의 글

먼저 석사 2년 동안 저를 지도해 주신 지도교수님 이병우 교수님께 말로는 다 표현할 수 없는 감사의 마음을 전합니다.

많은 분들의 도움으로 이 논문이 무사히 완성되었습니다. 그 중에서도 특히, 저의 논문 지도위원이시자 주례를 맡아주신 문경만 교수님과 학과장이시자 지도이원이신 김윤해 교수님, 전공지식을 가르쳐주신 김영식, 최일동, 이성열 교수님께 감사드립니다.

대학원 기간 중 연구란 무엇이며 실험에 눈을 뜨게 해 준 한국기계연구원 정용수 박사님, 실험계획을 논리적으로 구성하는 것부터 끝마무리까지 세심하게 가르쳐주신 문성모 박사님, 앞으로 나가야 할 방향을 항상 고민해 주시고 해결책을 주신 변응선 박사님께도 깊은 감사의 마음을 전합니다.

인생에 대해서 좋은 말씀을 해주시고, 언제나 웃음으로 저를 격려해주신 표면제어그룹 실장님이신 장도연 박사님, 밤늦은 시간까지 실험에 지쳐 있을 때면 쉬어가라며 술 한 잔 권해주시던 이규환 박사님, 어떤 질문이든 최선을 다해 설명해주시고 책까지 선물해 주신 이창래 박사님, 같은 방에서 인생에 대해 자주 말씀해주시고 동생처럼 챙겨주신 이주열 박사님, 낯선 연구소 생활에 쉽게 적응하도록 도와주신 이상열 선생님께도 진심으로 감사드립니다.

학교 실험실에선 자주 뵙지 못했지만 각별한 고마움을 느끼고 있는 김경태 선배님, 김제경 박사님, 박경화 박사님, 동기 이무중, 후배 김도완, 고등학교 동창이자 실험실 동료였던 김세경, 같은 팀원 이었던 홍유성 에게도 감사드립니다.

그리고 똑똑한 여동생, 듬직한 남동생에게도 감사하다는 말을 하고 싶습니다. 또한 끝까지 저를 믿어주시는 든든한 후원자이시자 존경하는 아버님, 어머님 그리고 사랑하는 아내 한정미에게 이 논문을 바칩니다.