

박막증착시 티타늄 표면의 마손저항도와 세포독성에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보철학교실

김형우 · 김창희 · 김영수

I. 서 론

티타늄은 비중이 낮고 내산성, 내부식성이 강하며 생체 적합성이 높아 임플란트 및 임플란트 상부 구조물, 금속의치상, 주조금속관,^{1,2)} 근관치료용 파 일 및 교정용 선재 등과 같은 치과 뿐 아니라 많은 산업 분야에서 점차 그 사용 빈도가 높아지고 있다. 그러나 경도가 낮고 마모에 약해 작은 충격과 마찰로도 손상되기 쉬운 경향이 있어 사용 범위를 넓히는데 제약이 많다.³⁾ 이와 같은 한계를 극복하기 위한 여러 방안이 개발되고 있는데 이 중 최근 주목 받고 있는 것 중 하나가 박막증착법이다. 이는 우수한 물성의 재료를 특정 대상에 미세 두께로 증착하여 원 재료의 성질을 유지하면서 표면성질을 원하는 물성으로 변화, 개선할 수 있다.⁴⁾ 증착 재료로는 내마모도를 증대할 수 있는 여러 합성물 중 최근 대표적인 것으로 다이아몬드상 카본(diamond-like carbon [DLC])과 티타늄 질화물(titanium nitride [TiN])이 있다. 국내에서는 내마모성 증대와 생체적합성의 개선을 위하여 티타늄 질화물을 박막증착한 다수의 연구가 있다.⁵⁻⁷⁾

다이아몬드상 카본 필름은 비정질 고상 카본 필름의 하나로 다이아몬드와 유사한 높은 경도, 내마모성, 윤활성, 전기 절연성, 화학적 안정성 그리고 광학적 특성이 있는 재료를 말한다.⁸⁾ 필름 내의 결합 형태는 카본의 경우 단일 결합 뿐 아니라 이중, 삼중 결합이 뒤섞여 있다. 다이아몬드상 카본 필름의 경도는 합성 조건에 따라 크게 차이가 있으나

탄화규소(SiC)와 비슷한 수준의 높은 값을 가지고 있다. 또한 습도가 낮은 조건에서의 윤활성도 뛰어나 특수 윤활 코팅으로 적합하다는 평가를 받고 있다. 광학과 전기적 특성은 흑연보다는 다이아몬드에 유사하며 적외선 광학 재료의 무반사 코팅용으로도 적절한 것으로 평가되고 있다. 이 특성들을 이용하는 응용 연구들도 여러 분야에서 진행되고 있는데, 최근 광학 코팅, 내마모 코팅 등 일부 분야에서 실용화 되어 있다.⁸⁾

티타늄 질화물은 미려한 황금색의 고경질 보호 피막으로서 내마모성, 내열성, 내식성 등이 뛰어난 것으로 보고되고 있으나, 증착 조건인 작업압력, 증착시간, 증착전압, 모재의 처리온도에 따라 박막의 조직, 결정구조, 재료의 특성에 큰 영향을 준다. 이는 기계적 강도는 다소 낮으나 공구류의 절삭성 향상을 위하여 적합하며 표면조도가 비교적 좋은 편이어서 내마모성 보호 피막으로 널리 사용하고 있다. 또한 비교적 고경도와 고융점의 특성이 있으며 화학적 안정성이 뛰어나고 마찰계수도 낮아 응착마모에 대한 저항성이 뛰어나고 또한 산화 저항성도 우수하여, 내마모, 내식용 박막으로 사용될 뿐만 아니라 장식용 피막, 반도체 소자에서의 적용도 확대되고 있는 추세이다.^{4,9)}

본 연구는 내마모성이 우수한 것으로 알려진 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 각기 순수 티타늄과 티타늄 합금 표면에 박막 증착한 후 마모 실험과 세포독성실험을 시행하여 모재인 순수 티타늄과 티타늄 합금의 마모도 개선 여부와 박막증

착된 시편의 세포독성을 알아보려고 하였다.

II. 연구 재료 및 방법

1. 실험 재료 및 시편 제작

현대티타늄사(Korea)에서 제작한 2 등급(grade II)의 순수(commmercially pure(C.P.)) 티타늄과 티타늄 합금(Ti-6Al-4V)인 직경 25mm의 봉 모양의 괴를 2mm 두께의 원판으로 절단한 후 이를 연마기(RotoPol-22, Struers, Denmark)에서 #320, 600, 1,000 탄화규소 연마지로 물을 뿌리면서 연마하였고 $1\mu\text{m}$ 의 diamond paste로 최종 연마하였다.

2. 박막증착

다이아몬드상 카본 박막증착은 라디오파 플라즈마 보조 화학적 기상 증착(radiofrequency plasma assisted chemical vapor deposition(r.f.-PACVD))법으로 하였는데 벤젠을 반응가스로 하여 $1\mu\text{m}$ 두께로 증착하였다. 시편은 13.56MHz 전원이 전달되는 수냉 음극에 장착하고 박막증착 전 -750V와 3.8mtorr의 압력으로 15분간 아르곤을 방전하여 스퍼터 세척(sputter cleaning)을 하였으며 이후 막은 -500V에서 증착시켰다. 증착압력은 주 밸브의 전류를 조절하여 10mtorr로 유지하였다.

티타늄 질화물 박막증착은 순수 티타늄과 티타늄 합금의 시편에 반응성 아크 이온 도금(reactive arc ion plating)법을 사용하여 $3\mu\text{m}$ 두께로 증착하였다. 챔버 내에 장착하기 전 아세톤에 담근 후 초음파 세척을 하였고 그 후 메탄올로 세척하였다. 증착 조건으로 초기 진공도는 2×10^{-5} torr였고 시편의 온도는 350°C 였다. 반응가스는 질소를 사용하였으며 진공도는 1×10^{-2} torr였다. 아크(arc)조건은 120V, 60A였고 증착시간은 1시간 10분이었다. 표적물(target)로는 순수 티타늄을 사용하였고 증착 밀착력을 높이기 위하여 이온총으로 800V에서 아르곤 이온 빔을 20분 간 주사하였다.

3. 마모 실험

순수 티타늄과 티타늄 합금 원판에 각기 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 박막 증착하였

고 이 시편과 함께 박막증착하지 않은 시편을 대상으로 마모실험을 하였다. 실험은 마모 시험기(pin-on-disk type, TE67-8554, Plint Co, UK)를 사용하였다(그림(Fig.) 1). 하중은 32N으로 가하면서 시편의 회전속도는 150rpm, 0.13m/s로 하고 8mm의 회전반경으로 하였다. 상대 마모재는 직경 5mm의 루비볼(ruby ball)을 사용하였으며 매 회의 실험 후 같은 종류의 루비볼로 교체하였다. 마모도 측정은 박막이 파절되는 회전수와 마모 부피를 택하였다. 파절 회전수는 각각 증착된 박막이 파절, 소실될 때까지 시편을 회전하여 눈으로 확인하였고 마모부피는 시편을 각기 150회와 3,000회 회전한 후 각각에서 마모궤적(wear track)의 단면을 표면 조도기(surface profiler, P-10, Tencor Co, USA)에서 $10\mu\text{m/s}$ 의 scan speed와 5mg의 stylus force로 측정한 후 각 마모궤적에 대해 임의의 4부위를 선택하여 평균 단면적을 구하고 이를 궤적 둘레와 곱해서 마모 부피를 계산하였다. 통계는 박막증착을 한 시편과 하지않은 시편에 대하여, 다이아몬드상 카본 박막증착 시편과 티타늄 질화물 박막증착 시편에 대하여, 순수 티타늄 시편과 티타늄 합금 시편에 대하여 각기 paired t-test를 시행하였다. 또한 마모궤적을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

4. 세포독성 실험

3,4(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl-tetrazolium bromide(MTT)분석법으로 하였는데

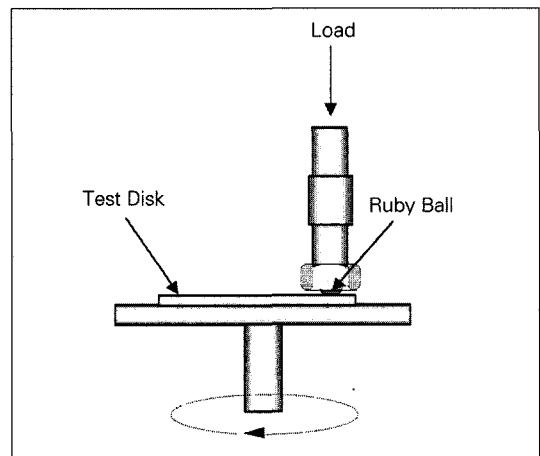


Fig. 1. Pin-on-disk type wear tester.

Table I. Number of cycles removing the coated layer of the surface

Substrate	DLC-CPT	DLC-TA	TiN-CPT	TiN-TA
Cycle	10250±2835	92250±1590	335±8	390±70

DLC: diamond-like carbon TiN: titanium nitride CPT: C.P. titanium TA: Ti-6Al-4V

시편 추출액 독성실험으로 각 실험군, 즉 순수 티타늄과 티타늄 합금 시편, 그리고 이 시편에 각기 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 박막증착한 총 6개의 실험군 당 3개씩의 시편들을 동시에 사용하였고 3회 반복 실험하였다. MTT 분석을 위하여 6well plate에 각각의 시편을 넣고 2ml의 Dulbecco's Modified Eagles Medium(D-MEM)에 10% fetal bovine serum(FBS)을 채워 37°C CO₂ 배양기에서 24시간 배양한 후 이 배양액을 세포독성실험에 사용하였다. 세포독성실험을 위하여 Chinese Hamster Ovary Fibroblast (CHO-K1)를 1×10⁵/ml의 농도로 만들어 각 well에 넣고 24시간 배양하였다. 배양액을 시편에 24시간 접촉한 배양액으로 교체하고 다시 48시간 배양하였다. 배양액을 제거하고 다시 2ml씩의 media를 채운 후 5mg/ml 농도의 MTT 용액을 각 well당 200μl 씩 투입하였다. 4시간 배양 후 배양액을 제거하고 침전되는 formazan salt를 1ml의 0.04M HCl-propan-2-ol로 용해한 후 분광광도계(UV-visible spectrophotometer, UV-1601, Shimadzu, Japan)로 570nm에서 흡광도를 측정하였다. 통계는 박막증착한 시편과 박막증착하지 않은 시편에 대해 각기 paired t-test를 시행하였다.

III. 연구 결과

순수 티타늄과 티타늄 합금의 마모도 개선 여부와 박막증착된 시편의 세포독성을 알아보기 위하여 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 각기 모재에 박막증착한 후 마모실험으로 파절 회전수와 마모부피를 측정하였고 세포독성실험으로 MTT 분석을 한 결과 파절 회전수는 순수 티타늄에 다이아몬드상 카본이 박막증착된 시편은 10,250회전, 티타늄 합금에 다이아몬드상 카본이 박막증착된 시편은 92,250회전, 순수 티타늄에 티타늄 질화물이 박막증착된 시편은 335회전, 티타

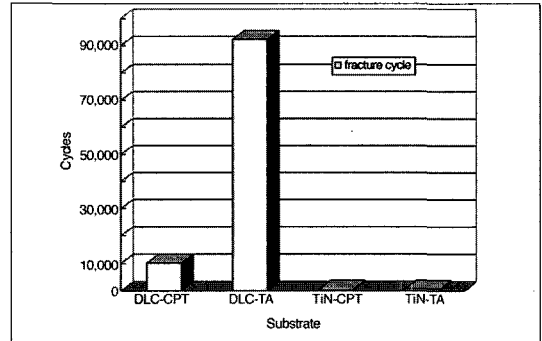


Fig. 2. Number of cycles removing the coated layer of the surface.

늄 합금에 티타늄 질화물이 박막증착된 시편은 390회전이였다(표[Table] I, 그림 2).

다이아몬드상 카본 박막증착시의 마모부피는 150회전 후 순수 티타늄에서는 0.011mm³이었고 티타늄 합금에서는 부피를 측정할 수 없을 정도로 미미하여 모재가 순수 티타늄인 경우 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다. 3,000회전 후 순수 티타늄에서는 0.026mm³이었고 티타늄 합금에서는 0.002mm³로 역시 모재가 순수 티타늄인 경우가 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다(표 II, 그림 3).

티타늄 질화물 박막증착 시의 마모부피는 150회전 후 순수 티타늄에서는 0.015mm³이었고 티타늄 합금에서는 0.011mm³로 모재가 순수 티타늄인 경우 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다. 3,000회전 후 순수 티타늄에서는 0.323mm³이었고 티타늄 합금에서는 0.251mm³로 모재가 순수 티타늄인 경우 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다(표 III, 그림 5).

대조군으로 박막증착을 하지 않은 시편의 마모부피는 150회전 한 후 측정한 경우 순수 티타늄에서는 0.101mm³이었고 티타늄 합금에서는 0.034mm³로 모재가 순수 티타늄인 경우 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다. 3,000회전한 후 측정

Table II . Wear volume of diamond-like carbon film and substrates

Substrate	DLC-CPT	DLC-TA	CPT	TA
150 cycle	0.011±0.0004		0.101±0.057	0.034±0.049
3,000 cycle	0.026±0.003	0.002±0.0005	0.528±0.045	0.467±0.089

(unit: mm³)

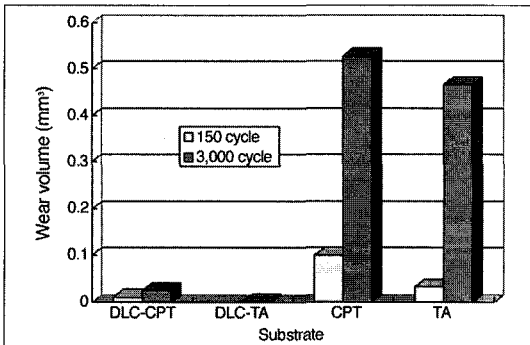


Fig. 3. Wear volume of diamond-like carbon film and substrates.

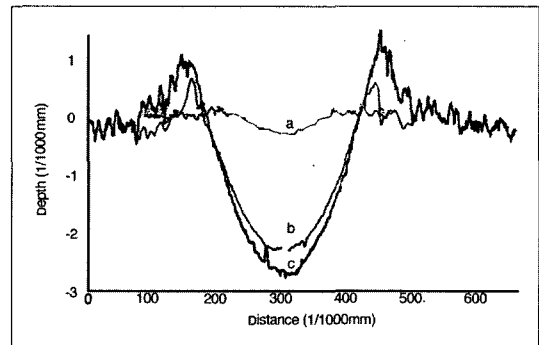


Fig. 4. Superimpositional wear track profile of diamond-like carbon coating.

a : Ti-6Al-4V at 3,000cycle

b : C.P.titanium at 150cycle

c : C.P.titanium at 3,000cycle

Table III . Wear volume of titanium nitride film and substrates

Substrate	TiN-CPT	TiN-TA	CPT	TA
150 cycle	0.015±0.0012	0.011±0.0009	0.101±0.057	0.034±0.049
3,000 cycle	0.323±0.054	0.251±0.037	0.528±0.045	0.467±0.089

(unit: mm³)

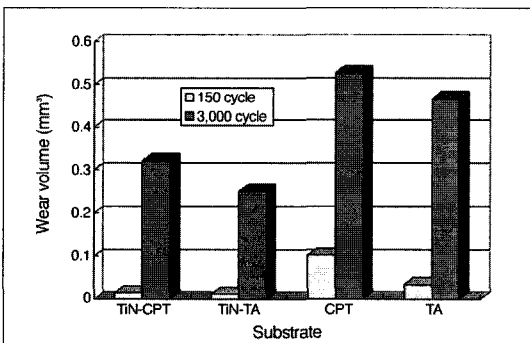


Fig. 5. Wear volume of titanium nitride film and substrates.

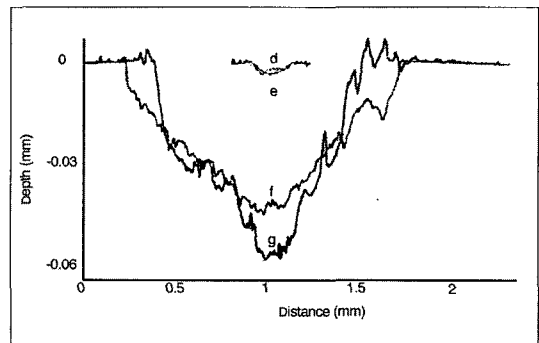


Fig. 6. Superimpositional wear track profile of titanium nitride coating.

d : Ti-6Al-4V at 150cycle

e : C.P.titanium at 150cycle

f : C.P.titanium at 3,000cycle

g : Ti-6Al-4V at 3,000cycle

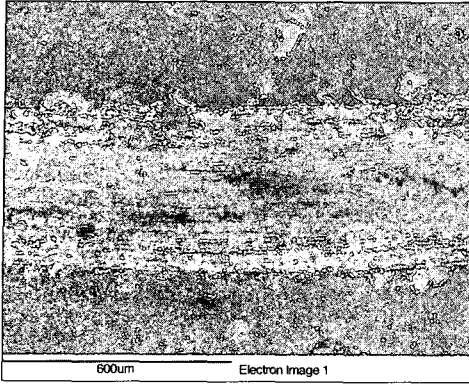


Fig. 7. SEM image showing wear track of Ti-6Al-4V coated by titanium nitride film ($\times 1,000$).

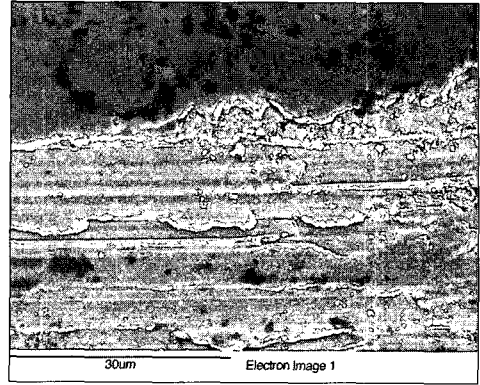


Fig. 8. SEM image showing wear track of Ti-6Al-4V coated by titanium nitride film ($\times 20,000$).

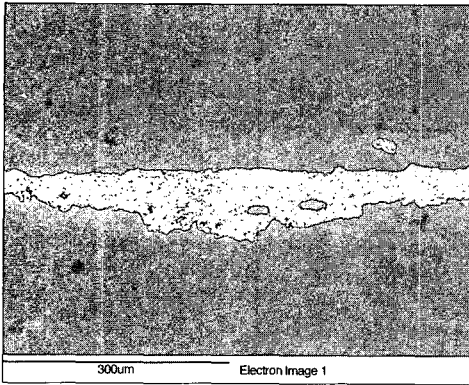


Fig. 9. SEM image showing wear track of Ti-6Al-4V coated by diamond-like carbon film ($\times 2,000$).

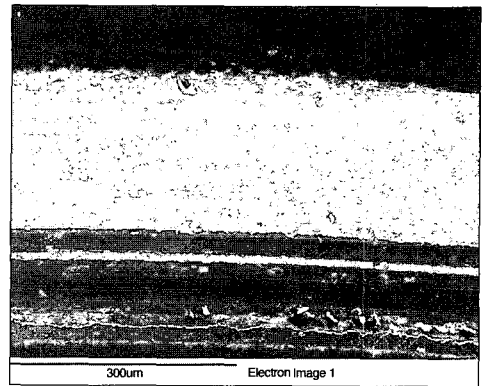


Fig. 10. SEM image of wear track showing C.P. titanium coated by diamond-like carbon film ($\times 2,000$).

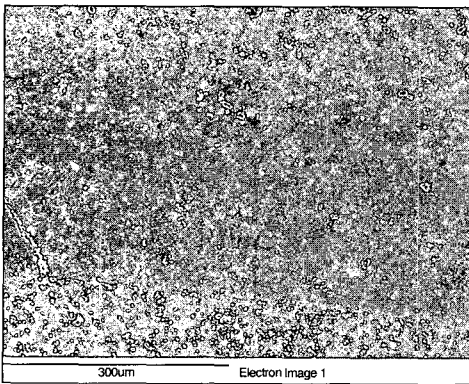


Fig. 11. SEM image showing wear track of Ti-6Al-4V coated by titanium nitride film ($\times 2,000$).

한 경우 순수 티타늄에서는 0.528mm^3 이었고 티타늄 합금에서는 0.467mm^3 로 모재가 순수 티타늄인 경우 티타늄 합금보다 마모부피가 컸다(표 II, III, 그림 3,5).

MTT 분석에서는 흡광도를 측정한 결과 순수 티타늄 시편 추출액에서는 0.932 O.D.(optical density), 티타늄 합금 시편 추출액에서는 0.963 O.D., 순수 티타늄에 티타늄 질화물을 증착한 시편 추출액에서는 1.013 O.D., 티타늄 합금에 티타늄 질화물을 박막증착한 시편 추출액에서는 0.921 O.D., 순수 티타늄에 다이아몬드상 카본을 증착한 시편 추출액에서는 0.919 O.D., 티타늄 합금에 다이아몬드상 카본을 증착한 시편에서는 0.945

Table IV. Absorbance in MTT assay

Substrate	CPT	TA	TiN-CPT	TiN-TA	DLC-CPT	DLC-TA
Average	0.923±0.144	0.963±0.103	1.013±0.130	0.921±0.126	0.919±0.061	0.945±0.141

(unit: O.D.(optical density))

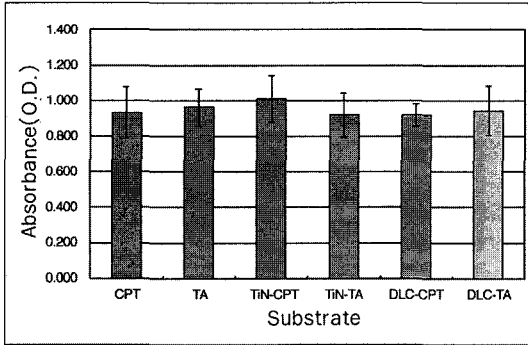


Fig. 12. Absorbance in MTT assay.

O.D.의 값을 보이었다(표 IV, 그림 12). 통계는 paired t-test 결과 박막증착한 시편과 박막증착하지 않은 시편 간에 각기 유의할 만한 차이를 보이지 않았다 ($P>0.05$).

IV. 총괄 및 고안

티타늄은 여러 우수한 성질로 치과 재료로 점차 많이 사용하고 있으나 낮은 표면 경도 때문에 사용범위를 넓히는데 제약이 있다. 본 연구는 이를 극복하기 위하여 박막증착을 통해 표면 경도를 높혀 내마모성을 증대시키고 한편으로 세포독성 여부를 확인하여 치과 재료로서 유용한 가능성을 알아보 고자 하였다.

다이아몬드상 카본의 박막증착 시 사용한 방법은 화학적 기상 증착법의 일종인데 이는 가스상들의 화학 반응에서 석출되는 물질에 의하여 박막이 성장하는 것으로 전자재료분야에서는 현대 기술의 초석이 되고 있으며, 최근 수 년 사이에 급격한 발전을 가져왔다. 이 방법은 활성화 에너지를 이용하며 가스 상태에서 화학 반응을 일으켜 재료 표면에 안정한 박막을 형성할 수 있어 고순도의 재현성이 뛰어난 수 많은 물질이나 화합물을 결정질 및 비정질 형태로 다양하게 석출할 수 있는데 금속은 물론, 세라믹에 이르기까지 다양한 박막층을 형성할

수 있으며 특히 과거의 방법으로는 불가능한 복잡한 형상을 가진 재료에도 우수한 박막층의 형성이 가능하다는 장점이 있다.⁴⁾

이 실험에서 다이아몬드상 카본 박막증착에 사용한 라디오파 플라즈마 보조 화학적 기상 증착법은 우선 메탄과 수소의 혼합 기체를 플라즈마로 활성화하여 라디칼, 이온, 수소 원자를 발생하게 하고 이를 재료 표면에 흡착한 후 탈 수소화, 핵 생성, 결정 성장을 거쳐 다이아몬드, 흑연, 비정질 탄소로 증착하는데 수소에 의해 흑연, 비정질 탄소를 선택적으로 에칭, 제거하여 다이아몬드상만 남아 성장된다.^{4,8)}

이의 응용으로는 높은 경도와 저습도에서의 높은 윤활성으로 우주 산업용 기계 부품의 윤활 코팅으로 사용되며, 가시광선, 적외선 영역의 투과성으로 적외선 광학재료의 코팅, 썬글라스, 시계유리, 레이저용 광학 거울, 항공기 창문에도 사용한다. 또한 상온에서도 박막 합성이 가능하여 기관의 제한이 거의 없고, 화학적 안정성과 80°C에서도 코팅 손상이 없어 실험 초차에도 사용된다. 또한 탄성 계수 대 밀도의 비가 커 스피커 다이아프램으로도 사용된다. 그 밖에 컴퓨터 하드 디스크면, 오디오, 복사기, 레이저 프린터용 드럼, 수술용 칼, 면도칼, 광섬유, 인공 관절, 이식용 장치에도 사용된다.⁸⁾

티타늄 질화물은 이온 도금의 일종인 반응성 아크 이온 도금법으로 증착하였는데 이온 도금은 일반적으로 고에너지 플라즈마 증착으로 증발 금속을 플라즈마를 이용하여 이온화 한 후 음극인 기관에 전착하는 방식으로 플라즈마 보조 기상 증착법, 이온 증기상 도금, 이온 보조 코팅, 이온 도금이라고도 한다.⁴⁾

반응성 아크 이온 도금법은 고전류 방전인 아크를 재료 증발의 가열원으로 사용하는데 이때 증착 재료를 전극 재료로 하며 발생하는 플릭스로 아크가 유도된다. 아크는 저전압, 고전류 방전이며 아크원을 여러개 설치하여 증착율을 높이고 균일한

증착층을 형성할 수 있다.⁴⁾ 한편 티타늄 질화물의 응용으로는 고경도 금색 코팅으로 절단 기계, 기어의 마찰면, 반도체 소자, 시계밴드, 안경테, 보석류 등에 이르기까지 다양하다.⁴⁾

마모는 각종 보철물의 수명을 좌우하는 중요한 요인이 될 수 있다. 정형 외과에서는 인공 관절의 연결 부위에서 발생하는 마모를 지연하기 위한 연구가 오래 전부터 진행되었는데 이 부위에 마모저항성을 높이는 시도로 티타늄 질화물 박막증착을 이용하기도 하였으며¹⁰⁾ 인공심장에서 생체적합물 질로 전극의 박막증착에도 사용하는¹¹⁾ 한편 치과기구와 임플란트 표면에 티타늄 질화물 박막증착을 한 경우도 있었다.^{12,13)} 다이아몬드상 카본 박막증착은 비교적 근래에 각광받기 시작한 기술로 높은 경도와 윤활성으로 인공 심장의 혈액 접촉면에 박막증착함으로써 혈전유발 가능성을 낮추려는 연구가 있었다.¹⁴⁾

치과 분야에서는 최근 우수한 생체적합성과 금보다 낮은 비중, 또한 합금으로 제작 시 우수한 기계적 물성 때문에 티타늄의 이용이 증가하고 있는데 의치상이나 정밀 부착 장치의 재질로 응용을 고려할 수 있다. 이 경우 티타늄 질화물이나 다이아몬드상 카본 박막증착시 표면경도를 높혀 장기간 마찰에 견딜 수 있는 내구성 증진 효과를 얻을 수 있을 것이다.

치과 임플란트에서는 장기간 사용시 각 부품의 접촉 부분간에 필연적으로 발생하는 마모로 인한 여러 문제가 있는데 그 중 대표적인 것이 나사 풀림(screw loosening)^{15,16)}이다. 이의 요인으로는 첫째 나사 연결부(screw joint)에 과도한 굽힘 작용을 받으면 나사가 영구 변형되는데 나사의 인장력이 감소되어 접촉면에 대한 고정력이 감소되는 경우가 있고, 둘째 정밀가공을 해도 표면의 미세 거칠기 때문에 인접한 두면이 완전한 접촉을 할 수 없는데 여기에 반복된 외력을 받으면 미세 움직임에 의해 마모가 발생하며 두 면이 보다 가까워지는 정착(settling) 효과가 일어나 고정력 감소가 일어나는 경우가 있다.¹⁶⁾ 후자의 경우인 인접한 두면, 즉 지대주(abutment)와 매식체(fixture)의 수평면간 마모로 발생하는 정착 효과를 줄이려는 해결책으로 표면 경도를 증대하는 시도를 고려할 수 있다. 또한 임플란트와 지대주의 접촉면인 육변형

(hexagon)간의 정밀적합정도 즉 돌출형 육변형과 오목형 육변형이 정밀하게 잘 적합될수록 나사 풀림이 잘 일어나지 않지만 장기간 사용시에는 육변형의 모서리가 마모되어 미세 움직임이 많아져 나사 풀림이 촉진될 수 있어¹⁷⁾ 여기에도 박막증착을 고려할 수 있다.

위에서 예시한 정밀 부착 장치의 마모나 나사 풀림의 정착 효과에 해당되는 마모의 양태는 adhesive, abrasive, impact, corrosive, surface fatigue 등 몇 가지로 분류될 수 있는 마모의 유형들 중에서 adhesive 마모에 속한다.¹⁸⁾ 이는 두 접촉면 사이에서 표층 조면의 전단(shearing)으로 발생하는데 한 고체가 다른 재료의 표면 위를 미끄러지거나 그에 압박을 받아 접촉면으로부터 작은 입자가 떨어져 나가고 이 입자는 두 면 사이에 마모 과정이 지속적으로 일어나게 하는데 기여한다.^{18,19)} 이 실험에서는 pin-on-disk형 마모시험기를^{20,21)} 사용하였는데 32N의 하중으로 루비볼을 상대 마모재로 하여 시편을 회전하면서 마모를 유발하였다. 이는 음식물이나 치약과 같은 제3의 마모 물질이 개재되지 않기 때문에 2-bodied wear^{22,23)}라고 할 수 있으며 또한 일종의 adhesive wear를 재현하였다고 할 수 있다. 하중은 32N을 사용하였는데 선현들의 여러 마모 실험들을 살펴 보면 1.74N에서 39.2N까지 다양하였다.^{5,21,23-25)} 본 실험에서는 비교적 큰 하중을 사용하였는데 다이아몬드상 카본의 경우 작은 하중에서는 좀처럼 박막의 마모나 파절이 잘 일어나지 않았기 때문이다. 한편 마모 양태는 하중, 속도, 실험 시간 등의 변수에 영향을^{18,26)} 많이 받는다. 특히 박막증착의 경우는 증착되는 매질의 물성에도 많은 영향을 받기 때문에 매질에 따라 박막증착이 마모에 미치는 영향은 크게 다르다. 마모실험에서 상대 마모재에 해당하는 재료는 루비를 사용하였는데 이의 주성분은 산화알루미늄(Al_2O_3)으로 구성되어 있으며 모스(Mohs) 경도가 9로 금강석 다음으로 강한 물질로 알려져 있다.²⁶⁾

본 실험에서 다이아몬드상 카본의 박막 두께는 $1\mu m$ 로 하였고 티타늄 질화물의 박막 두께는 $3\mu m$ 로 하였는데 이 두께는 각기 실용적으로 사용되는 두께로서 다이아몬드상 카본 박막은 두께가 두꺼워지면 박막의 물성은 증가하나 반면 매질과 박막

이 서로 쉽게 분리되는 경향이 있다.⁸⁾

박막증착의 효과를 보면 다이아몬드상 카본 박막에서는 순수 티타늄보다 티타늄 합금에서 높은 파절 회전수, 즉 보다 많은 회전 수까지 박막이 박리되지 않았다. 실험에서 박막증착의 매질로 사용한 순수 티타늄과 티타늄 합금은 각기 비커스(Vickers) 경도가 166.5(Hv, MPa)와 358.3(Hv, MPa)으로²⁷⁾ 티타늄 합금이 훨씬 경도가 높다. 매질의 경도가 낮을 수록 또한 박막의 두께가 얇을 수록 박막 층에 압흔이 발생하면서 마모 외에 파절과 박리가 일어날 확률이 높다. 따라서 1 μ m 두께의 박막인 다이아몬드상 카본은 경도가 낮은 순수 티타늄보다 경도가 높은 티타늄 합금 매질에서 마모에 대한 저항이 크다고 할 수 있다.

한편 티타늄 질화물 박막의 경우는 파절될 때까지의 회전 수가 다이아몬드상 카본보다 훨씬 적게 나타났으며 매질의 경도 차에 따른 영향은 크지 않았는데 이는 티타늄 질화물 박막이 다이아몬드상 카본 박막에 비해 마모 저항성이 크게 낮고 또한 박막 두께가 3 μ m로 박막이 다이아몬드상 카본에 비해 두꺼웠으며 비교적 빨리 깎여 나가 매질의 경도가 큰 영향을 미치지 못한 때문으로 보인다.

150회전과 3,000회전 실험 모두 마모 부피가 순수 티타늄이 티타늄 합금보다 많은 것도 매질의 경도차 때문이라고 생각된다. 특히 150회전 마모 실험 가운데 티타늄 합금에 다이아몬드상 카본을 박막증착한 시편에서 마모부피를 측정할 수 없었던 것은 타 시편에 비해 경도 높은 매질과 박막증착 그리고 적은 회전수 때문에 마모 흔적을 찾을 수 없었기 때문으로 보인다.

그림 4는 다이아몬드상 카본 박막증착의 시편을 표면 조도기를 사용하여 측정한 대표적인 마모 단면들로 위에서부터 차례로 3,000회전한 티타늄 합금 시편, 150회전한 순수 티타늄 시편, 3,000회전한 순수 티타늄 시편이다. 여기에서 티타늄 합금 시편을 3,000회전한 마모 부피보다 순수 티타늄 시편을 150회전한 마모 부피가 더 크게 나타난 결과도 연한 매질의 경우는 실제 마모된 부피라기 보다는 박막이 얇을 경우 초기 회전 수부터 압흔이 발생하기 때문으로 보인다.

티타늄 질화물의 경우는 그림 5와 그림 6에서 150회전 마모부피가 매질의 영향을 크게 받지 않

은 것으로 나타났는데 박막 두께가 3 μ m로 다이아몬드상 카본 박막에 비해 상대적으로 두꺼웠기 때문인 것으로 여겨진다. 3,000회전시의 마모부피는 이미 박막이 벗겨진 상태에서 측정된 것으로 역시 매질의 경도가 낮을 수록 마모부피가 컸다.

그림 7부터 그림 11까지는 다이아몬드상 카본과 티타늄 질화물이 박막증착된 시편의 마모궤적을 주사전자현미경으로 본 모습으로 그림 7과 그림 8은 티타늄 합금에 티타늄 질화물을 박막증착한 시편을 1,000배와 20,000배로 확대한 모습인데 완전히 박막이 벗겨진 부위에서는 티타늄이 층층이 깎여나간 모습을 관찰할 수 있었다. 그림 9는 티타늄 합금에 다이아몬드상 카본을 박막증착한 시편이고 그림 10은 순수 티타늄에 다이아몬드상 카본을 박막증착한 시편으로 각기 2,000배 확대한 모습인데 부분적으로 벗겨지기 시작한 부위에서는 마모 궤적에 약간의 박막층을 관찰할 수 있었다. 또한 그림 11은 티타늄 합금에 티타늄 질화물을 박막증착한 모습으로 아직 박막은 벗겨지지 않았고 박막의 마모만 일어난 부위에서는 희미한 마모 궤적을 관찰할 수 있었다.

위의 파절 회전수와 마모 부피의 실험 결과를 살펴볼 때 다이아몬드상 카본이 티타늄 질화물보다 마모에 대한 저항이 높았으며 (P<0.05) 박막증착한 두가지 시편들은 모두 박막증착하지 않은 시편들과 비교할 때 높은 표면보호기능을 나타내었다 (P<0.05). 또한 매질의 특성에 따라 마모저항성이 다르게 나타났는데 매질의 경도 및 마모저항성이 클수록 박막의 내구성 즉 마모저항성이 크게 나타났다 (P<0.05).

세포독성실험은 세포를 어떤 물질에 노출한 후 세포에 그 물질이 얼마나 해로운 영향을 미치는지 감별하는 실험으로 그 유형에 따라 크게 4가지로 분류할 수 있는데 미지의 물질과의 접촉 후 세포막의 건전성을 평가하는 투과성 분석, 세포 에너지 생산 능력이나, 세포 구성물의 합성 능력을 평가하는 기능성 분석, 세포막의 수포나 삼투압에 따른 부피 변화, 또는 세포골격(cytoskeletal)의 변화를 평가하는 형태학적 분석, 세포 분열 능력이나 세포 성장율을 측정하는 재생력 분석으로 나뉜다. 이 중에서 본 실험에서 사용한 MTT 분석은 기능성 분석에 속하는데 ATP 생산에 연관된 효소인 호박산

염 탈수소효소(succinate dehydrogenase)의 활성을 tetrazolium 염료를 이용하여 측정한다.^{28,29)}

이는 살아있는 세포에서 미토콘드리아 탈수소효소가 노란 수용성의 tetrazolium 염인 MTT를 짙은 청색인 formazan 결정으로 변환하는 능력으로 측정하는데, 물에 불수용성인 산물인 formazan은 살아 있는 측정 세포의 세포질에 저장된다. 이 측정되는 양은 미토콘드리아 효소의 활성에 직접적으로 비례한다. 즉 MTT 내의 tetrazolium 염료는 수소 수용체로 작용하여 tetrazolium ring이 미토콘드리아에 존재하는 탈수소효소에 의하여 환원되어 끊어져 불수용성의 MTT formazan 산물이 형성되는데 생존력을 상실한 세포는 환원성이 떨어져 그렇지 않은 세포에 비해 formazan 생성이 적다. 통상적으로 실험 물질과 접촉한 세포와 접촉하지 않은 세포로 나누어 각기 수 일간 성장시킨 후 염료를 투여하여 생성된 formazan의 양의 광학적 농도를 565nm에서 측정한다.

이 방법의 특징은 많은 표본들을 적당한 기간 내에 반자동적으로 처리 분석할 수 있어 간단하고 빠르며 정확하다. 또한 방사선 동위 원소도 사용하지 않으므로 여러 약품이나 재료의 예비 세포 독성 실험에 유용하다.²⁸⁻³⁰⁾ 이와 같은 장점으로 이미 종양 세포의 화학감수성이나 방사능감수성의 측정^{31,33)}에 응용되어 왔고, NIH drug screening program에서는 빠르게 독성 유무를 판별하는 첫 번째 방안으로 사용한다.²⁸⁾

이 방법은 또한 많은 세포독성약품이나 방사선에 대해 10%의 세포 생존 수준까지 집락 형성능 분석(colony formation assay)과 상호 연관성이 있다. 그러나 문제점으로는 세포 유형에 따라 각기 다른 염색 기간이 필요하고 10% 세포 생존 이하에서는 상대적으로 민감성이 감소한다는 점이다. 또한 세포에 초기 손상이 측정되기 까지 시간이 걸리기 때문에 즉각적인 손상이 산출될 정도로 독성 물질의 농도를 올릴 위험이 있다.^{28,31,32)}

세포는 대개 배양하기 용이하고 증식이 잘 되어 반복 실험이 가능해야 하는데 이에 섬유아세포가 적합하며 특히 매 24시간마다 단층의 세포들이 형성되어 편리하다. 한편 인간이 아닌 다른 동물 세포나 인간 종양 세포에서만 확립된 세포주로 배양되어 무한대로 성장할 수 있어 실험 및 상업적으로

도 용이하다.³³⁾

세포독성실험에서 박막증착한 시편들과 박막증착하지 않은 시편들을 비교한 결과 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 박막증착한 시편 모두 순수 티타늄이나 티타늄 합금 시편과 마찬가지로 세포독성이 거의 없었다. 이는 티타늄 질화물^{11,13,34)}과 다이아몬드상 카본^{14,35-38)}에 대해 생체적합성 실험을 한 많은 선학들의 연구 결과와 일치한다.

본 실험은 최근 여러 분야에서 실용화 되기 시작한 우수한 물성의 물질을 박막 증착하였을 경우 이에 대한 마모 저항성과 세포독성에 관한 연구로 앞으로 생체에 이용 가능한 우수한 물질이나 증착방법이 개발될 것으로 사료된다.

본 실험을 실제 응용하기 위하여는 구강 환경에서 실제 적용하려는 보철물과 유사하게 재현하는 실험 방법을 강구하여야 할 것이다. 한편 증착재료나 증착방법을 다양화한 후 다각도의 측정 방법으로 비교 실험하는 연구를 계속하여야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

티타늄은 우수한 물성과 생체적합성으로 치과의 여러 분야에서 사용되고 있으나 낮은 경도와 내 마모성으로 그 응용 범위를 넓히는데 제약이 있다. 이를 해결할 수 있는 방법으로 고 경도 물질인 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 티타늄 표면에 박막증착하는 방안을 고려하였다.

본 연구는 순수 티타늄과 티타늄 합금으로 만든 시편에 라디오파 플라즈마 보조 화학적 기상 증착법으로 다이아몬드상 카본을, 또는 반응성 아크 이온 도금법으로 티타늄 질화물을 박막 증착하여 마모 시험기로 주 실험을 하였으며 MTT 분석법으로 세포독성실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 마모부피의 실험 결과 다이아몬드상 카본 또는 티타늄 질화물을 박막증착한 경우 모두 증착하지 않은 시편들보다 마모저항성이 높았다 ($P < 0.05$).
2. 파절 회전수와 마모부피 실험에서 다이아몬드상 카본 박막증착은 티타늄 질화물 박막증착보다 마모저항성이 높았다 ($P < 0.05$).
3. 다이아몬드상 카본과 티타늄 질화물 박막증

착에서 모두 순수 티타늄보다 표면 경도가 높은 티타늄 합금에서 박막의 내구성인 마모저항성이 크게 나타났다 ($P < 0.05$).

4. 세포독성실험에서 다이아몬드상 카본 박막층 착이나 타이타늄 질화물 박막층착 모두 순수 티타늄이나 티타늄 합금과 같이 세포독성을 보이지 않았다 ($P > 0.05$).

REFERENCES

1. Andersson M, Bergman B, Bessing C, Ericson G, Lundquist P, Nilson H. Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. *Acta Odontol Scand* 1989;47:279-86.
2. Rupp NW, Waterstrat RM. Clinical study using pure titanium cast crowns. *J Dent Res* 1986;65:561, Abst No.202.
3. Bergman B. Evaluation of the results of treatment with osseointegrated implants by the Swedish National Board of Health and Welfare. *J Prosthet Dent* 1983;50:114-5.
4. Kim HJ. Surface treatment engineering. *Bong myung* 1998:123,134,148,194.
5. Choi SY, Lee SH, Chang IT, Yang JH, Chung HY. A study of ion beam assisted deposition (IBAD) of TiN on Ni-Cr Be alloy for surface characteristic. *Journal Korean Academy Prosthodontics* 1999;37:212-34.
6. Choe HC, Ko YM, Back DH, Park YR, Park JY. Ti/TiN Multilayer film deposition on stainless steel surface for application as dental implants. *J Korean Res Soc Dent Mater* 1999;26:65-73.
7. Song JS, Kim SY, Lee JH, Lee IS. Improvements in biocompatibility of Ti-6Al-4V by ion beam assisted deposition. *J Kor Inst Met & Mater* 1999;37:225-31.
8. Lee KR, Eun KY. Diamond-like carbon film. *Bull of the Korean Inst of Mat & mater* 1993;6:345-61.
9. Bromark M, Larsson M, Hedenqvist P, Hogmark S. Wear of PVD Ti/TiN Multilayer coatings. *Surface and coatings technology* 1997;90:217-23.
10. Peterson CD, Hillberry BM, Heck DA. Component wear of total knee prostheses using Ti-6Al-4V, titanium nitride coated Ti-6Al-4V, and cobalt-chromium-molybdenum femoral components. *J Biomed Mater Res* 1988;22: 887-903.
11. Schaldach M. Sputter-deposited TiN electrode coatings for superior sensing and pacing performance. *Pacing Clin Electrophysiol* 1990;13:1891-5.
12. Steele JG. Properties of a titanium nitride coating for dental instruments. *J Dent* 1991;19: 226-9.
13. Wisbey A. Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implants. *Biomaterials* 1987;8:477-80.
14. Monties JR. Cora rotary pump for implantable left ventricular assist device: biomaterial aspects. *Artif Organs* 1997;21:730-4.
15. Bickford JH. An introduction to the design and behavior of bolted joints. New York: Marcel Dekker 1995: 515-64.
16. Jörneus L, Eng M, Jemt T, Carlsson L, Eng E. Loads and designs of screw joints for single crowns supported by osseointegrated implants. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1992;7:353-9.
17. Binon PP. The effect of implant/abutment hexagonal misfit on screw joint stability. *Int J Prosthodont* 1996;9:149-60.
18. Dahl BL, Carlsson GE, Ekfeldt A. Occlusal wear of teeth and restorative materials. A review of classification, etiology, mechanisms of wear, and some aspects of restorative procedures. *Acta Odontol Scand* 1993;51:299-311.
19. Mahalick JA, Knap FJ, Weiter EJ. Occlusal wear in prosthodontics. *J Am Dent Assoc* 1971;82:154-9.

20. Hirano S, May KB, Wagner WC, Hacker CH. In vitro wear of resin denture teeth. *J Prosthet Dent* 1998;79:152-5.
21. Whitman DJ, McKinney JE, Hinman RW, Hesby RA, Pelleu GB. In vitro wear rates of three types of commercial denture tooth materials. *J Prosthet Dent* 1987;57:243-6.
22. Harrison A. Wear of combinations of acrylic resin and porcelain on an abrasion testing machines. *J Oral Rehab* 1978;4:111-15.
23. Eom SH, Oh SC, Dong JK. A study on the wear of dental restorative materials. *J Korean Acad Prosthodontics* 1998;36:514-23.
24. Coffey JP, Goodkind RJ, DeLong R, Douglas WH. In vitro study of the wear characteristics of natural and artificial teeth. *J Prosthet Dent* 1985;54:273-9.
25. Lee YK, Lee SH, Yang JH, Chung HY. An in vitro wear study of dental porcelains and human enamel. *J Korean Acad Prosthodontics* 1999;37:51-70.
26. Sulong M, Aziz R. Wear of materials used in dentistry: A review of the literature. *J Prosthet Dent* 1990;63:342-9.
27. Kim TI, Han JH, Lee IS, LeeKH, Shin MC, Choi BB. New titanium alloys for biomaterials: A study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity. *Bio-Med Mat Eng* 1997; 7: 253-63.
28. Cook JA, Mitchell JB. Viability measurements in mammalian cell systems. *Analytical Biochemistry* 1989;179:1-7.
29. Osorio M, Hefti A, DrMe, Vertucci FJ, Shawley AL. Cytotoxicity of endodontic materials. *J Endodontics* 1998;24:91-6.
30. Mosmann T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival : application to proliferation and cytotoxicity assays. *J Immunol Methods* 1983;65:55-63.
31. Carmichael J, Degraff WG, Gazdar AF, Minna JD, Mitchell JB. Evaluation of a tetrazolium-based semiautomated colorimetric assay: assessment of chemosensitivity of testing. *Cancer Res* 1987a;47:936-42.
32. Carmichael J, Degraff WG, Gazdar AF, Minna JD, Mitchell JB. Evaluation of a tetrazolium-based semiautomated colorimetric assay: assessment of radiosensitivity of testing. *Cancer Res* 1987b;47:943-6.
33. Arvidson K, Fox MC, Hammarlund E, Friberg U. Cytotoxic effects of cobalt-chromium alloys on fibroblasts derived from human gingiva. *Scan J Dent Res* 1986;95:356-63.
34. Sovak G, Weiss A, Gotman I. Osseointegration of Ti-6Al-4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method. *J Bone Jont Surg* 2000;82:290-6.
35. Dion I, Roques X, Baquey C. Hemocompatibility of diamond-like carbon coating. *Bimed Mate Eng* 1993;3:51-5.
36. Du C, Su XW, Cui FZ, Zhu XD. Morphological behavior of osteoblasts of diamond-like carbon coating and amorphous C-N film in organ culture. *Biomaterials* 1998;19:651-8.
37. Tang L, Tsai C, Gerberich WW, Kruckeberg L, Kania DR. Biocompatibility of chemical-vapour-deposited diamond. *Biomaterials* 1995;16:483-8.
38. Thomson LA, Law FC, Rushton N. Biocompatibility of diamond-like carbon coating. *Biomaterials* 1991;12:37-40.

Reprint request to:

Chang-Whe Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
 Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University
 28, Yeongeon-Dong, Chongro-Gu, Seoul, 110-768, Korea
 Tel. 82-2-760-2661, 2666 Fax. 82-2-760-3860

ABSTRACT

A STUDY ON THE RESISTANCE OF WEAR AND CYTOTOXICITY OF THE TITANIUM SURFACE AFTER FILM DEPOSITIONS

Hyung-Woo Kim, Chang-Whe Kim, Yung-Soo Kim

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University.

Titanium is widely used in dentistry for its low density, high strength, fatigue resistance, corrosion resistance, and biocompatibility. But it has a tendency of surface damage under circumstance of friction and impact for its low hardness of the surface. Coating is one of methods for increasing surface hardness. Its effect is to improve surface physical characteristics without change of titanium. Diamond-like carbon and titanium nitride are known for its high hardness of the surface. So that this study was aimed at the wear test and the cytotoxicity test of the commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy which were deposited by diamond-like carbon film or titanium nitride film to ascertain improvement of the surface hardness and the biocompatibility.

A disk (25mm diameter, 2mm thickness) was made of commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy and these substrates were deposited by diamond-like carbon film or titanium nitride film. Diamond-like carbon film was deposited by the method of radiofrequency plasma assisted chemical vapor deposition and titanium nitride film was deposited by the method of reactive arc ion plating. Then these substrates were tested about wear characteristics by the pin-on-disk type wear tester in which ruby ball was used as a wear causer under the load of 32N. The fracture cycles were measured by rotating the substrates until their films were fractured. The wear volume was measured after 150 cycles and 3,000 cycles using surface profiler. The cytotoxicity test was performed by the method of the MTT assay.

The results were as follows:

1. In the results of the wear volume test, commercially pure titanium and titanium alloy which were coated by diamond-like carbon film or titanium nitride film had higher resistance against wear than the substrates which were not coated by any films ($P < 0.05$).
2. In the results of the fracture cycle test and the wear volume test, diamond-like carbon film had higher resistance against wear than titanium nitride film ($P < 0.05$).
3. In both coatings of diamond-like carbon film and titanium nitride film, Ti-6Al-4V alloy had higher resistance against wear than commercially pure titanium ($P < 0.05$).
4. In the results of the cytotoxicity test, diamond-like carbon film and titanium nitride film had little cytotoxicity as like commercially pure titanium or Ti-6Al-4V alloy ($P > 0.05$).

Key Words : Titanium, Coating, Diamond-like carbon, Titanium nitride, Wear, Cytotoxicity